

# Probleme der Wasserbehandlung am Sanierungsstandort Ronneburg

## Abstract

The East Thuringian mining district is one of the major uranium deposits in Europe. Water treatment issues play an important role in the course of mine flooding, open pit backfilling and the remediation of the dumps. The mine and seepage waters cover a broad spectrum with respect to their pH and mineralization, but are characterized in general by high magnesium sulphate concentrations. The paper outlines present day and planned water treatment measures at the Ronneburg site including the following complexes:

- Inhibition/minimization of ground and surface water contamination,
- treatment of dump seepage waters,
- in-situ treatment of mine waters prior to and after flooding of the Ronneburg mine,
- planned treatment of ground waters expected to be contaminated after finishing the flooding process.

As the most important technology the lime precipitation is discussed in detail.

## 1 Einführung

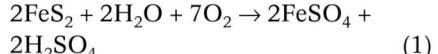
Hinweise auf die Uranvererzung im ostthüringisch-vogtländischen Raum liefern schwachradioaktive Mineral-

quellen. Bedeutende Quellen waren die bereits 1666 entdeckte Urquelle, die Eulenhofer Quelle und die Schwefelquelle. Die eisen- und schwefelwasserstoffhaltigen Quellen wurden zu Trink- und Badekuren genutzt. 1766 wurden mehr als 1500 Kurgäste in Ronneburg registriert [1].

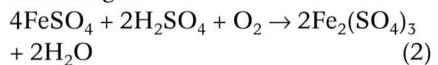
Gegenüber diesem ursprünglichen Zustand hat sich der Chemismus der Wässer am Standort Ronneburg stark verändert. Zurückzuführen ist dies auf die Bergbauaktivität im Zeitraum 1952 bis 1990. Die Gruben- und Haldensickerwässer sind insbesondere gekennzeichnet durch hohe Sulfatkonzentrationen und Gesamthärten. Die Spannbreite im Chemismus wird am Beispiel typischer Wässer ersichtlich (Tabelle 1). Trotz eines durchschnittlichen Urangehalts von weniger als 0,1% war die Ostthüringer Uranlagerstätte mit über 50 % des in der WISMUT gewonnenen Urans die bedeutendste Lagerstätte der WISMUT [2]. Bis zur Einstellung der Urangewinnung 1990 wurden insgesamt 2926 km Grubenbaue aufgefahrene. Das Grubengebäude umfaßte zu diesem Zeit-

punkt eine Fläche von 74 km<sup>2</sup> und einen Gesamthohlraum von 26,7 Mio m<sup>3</sup> im Teufenbereich von 30 m bis 940 m. Im übertägigen Bereich wurden 16 Halden mit insgesamt circa 200 Mio m<sup>3</sup> Bergmaterial aufgefahrene, das sowohl dem Tiefbau als auch einem Tagebau entstammt.

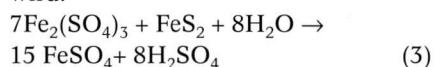
Die paläozoischen Gesteine des Ronneburger Horstes enthalten beträchtliche Mengen Sulfide, vor allem Pyrit und Markasit. In Oberflächennähe und bedingt durch die Bergbauaktivität kommt es durch Luftzutritt zur Sulfidoxidation und zur Entstehung von Schwefelsäure. Die erste Stufe der Umwandlung von Pyrit und Markasit in lösliches Eisen und Schwefelsäure wird durch folgende Summenreaktion beschrieben [3]:



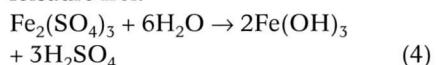
Die Sulfidoxidation kann durch die bakterielle Oxidation durch *Thiobacillus ferrooxidans* und *Th. thiooxidans* unterstützt werden. Die Oxidation wird in Verbindung mit der nach Gleichung (1) erzeugten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beschleunigt:



Ionen von dreiwertigem Eisen reagieren wiederum mit Eisensulfid, wodurch die Säureerzeugung verstärkt wird:



Durch Hydrolyse wird ebenfalls unter bestimmten Bedingungen Schwefelsäure frei:



Das als Folge der obigen Reaktionen entstandene Wasser mit niedrigem pH-Wert erhöht die Löslichkeit weiterer Metalle. Typische Beispiele hierfür sind die Grubenwässer im Zentralteil der ehemaligen Lagerstätte sowie die Sickerwässer der dort aufgefahrener Halden (Tabelle 1). Für diese sauren

**Tabelle 1.** Beschaffenheit charakteristischer Gruben- und Haldensickerwässer des Ronneburger Reviers mit Angabe der Meßstellen.

Bezeichnung	pH	U mg/l	<sup>226</sup> Ra mBq/l	GH °dH	SO <sub>4</sub> mg/l	Fe <sub>ges</sub> mg/l
Grubenwasser Zentralteil (Meßpunkt e-567)	3,8	0,1	150	123	2 272	69
Grubenwasser Zentralteil, durch Tagebau und Halden beeinflußt (Meßpunkt e-480)	2,9	4,4	384	587	10 290	218
Grubenwasser SE-Teil der Lagerstätte (Meßpunkt MW 435/2)	7	1,7	192	297	4 865	6
Sickerwasser Absetzerhalde (Meßpunkt e-440)	2,8	7,2	< 10	500	16 000	1 300
Sickerwasser Halde Beerwalde (Meßpunkt s-611)	7,6	5,2	136	1840	32 000	1

Wässer sind neben den genannten erhöhten Schwermetall-, insbesondere Eisenkonzentrationen, auch hohe Magnesium- und Sulfatgehalte bei niedrigen Radiumkonzentrationen charakteristisch.

In Abhängigkeit vom Gehalt an säurebildenden und säureverbrauchenden Mineralen unterscheiden sich die Wässer hinsichtlich ihrer Acidität und Schwermetallkonzentration. So zeichnen sich beispielsweise die Sickerwässer der Halde Beerwalde durch pH-Werte im Neutralbereich, niedrige Schwermetallkonzentrationen, aber sehr hohe Gehalte an Magnesium und Sulfat aus.

Die Einleitung von bergbaubeeinflussten Wässern in die Vorfluter erfolgt auf der Grundlage von Genehmigungen, die sowohl Grenz- und Richtwerte für die abgeleiteten Wässer als auch Überwachungswerte für die beeinflussten Fließgewässer beinhalten. Die Ableitung der südlich der Bundesautobahn A 4 anfallenden Grubenwässer des Ronneburger Reviers erfolgt gegenwärtig über die Fließgewässer Wippe/ Weiße Elster. Die nördlich der Bundesautobahn A 4 anfallenden Grubenwässer werden in das Fließgewässersystem Sprotte/Pleiße eingeleitet.

Mit der für 1997 vorgesehenen Flutung des Grubengebäudes wird die Grubenwasserabgabe bis zur Wiederauffüllung des Depressionstrichters eingestellt.

## 2 Vermeidung oder Reduzierung von Schadstoffausträgen

Die Konzeption der Wasserbehandlung erfordert die Berücksichtigung wasserrechtlicher, strahlenschutzrechtlicher und abfallrechtlicher Gesichtspunkte. Als Folge der Wasserbehandlung entstehen Rückstände, die lokal ein Gefährdungspotential darstellen und oftmals nur mit erheblichen Aufwendungen umweltgerecht zu verwahren sind. Zwecks Minimierung dieser Rückstände ist die Prüfung von Strategien zur Vermeidung oder Reduzierung von Schadstoffausträgen integraler Bestandteil der Behandlungsstrategie. Zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung kontaminiierter Wässer wurden verschiedene Verfahren untersucht [4] und fall- sowie objektspezifisch optimiert eingesetzt:

- Einschränkung des Sauerstoffzutritts,
- Einschränkung des Wasserzutritts,

- Stofftrennung/Sonderbehandlung sulfidreicher Haldenmaterialien,
- Regulierung/Minimierung der bakteriellen Tätigkeit,
- Erhöhung der Alkalität/Pufferkapazität des Haldenmaterials.

## 4 In-situ-Behandlung von Grubenwässern

Infolge der noch ausstehenden Genehmigung zur Flutung müssen die südlich der Bundesautobahn A 4 anfallenden Grubenwässer des Ronneburger Reviers weiterhin gehoben und unter Einhaltung der Rechtsvorschriften über die Fließgewässer Wippe/ Weiße Elster abgegeben werden.

Bereits 1992 wurde prognostiziert, daß sich im Verlaufe des Jahres 1993 die Eisenkonzentration im abgegebenen Grubenwasser auf über 50 mg/l erhöhen würde und damit der Überwachungswert für Gesamteisen von 10 mg/l im Ablauf des Absetzbeckens Rußdorf überschritten wird. Deshalb wurden Möglichkeiten zur Einhaltung des o.g. Überwachungswertes für Gesamteisen bis zur ursprünglich für Anfang 1994 vorgesehenen Flutung der Grube untersucht.

Als Vorzugstechnologie wurde die In-situ-Behandlung eines hochbelasteten, stark sauren, eisenhaltigen Teilstromes durch Neutralisation und Fällung mittels Kalkmilch (10prozentige  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension) ermittelt. Die Eisenfracht dieses Teilstromes überschreitet den genehmigten Wert im abgegebenen Grubenwasser um das Vielfache. Seit März 1993 wird deshalb die In-situ-

Behandlung großtechnisch durchgeführt. Im Ergebnis der Behandlung wird der Eisengehalt im Ablauf des untertägigen Fällungs- und Sedimentationsraumes gesenkt. Die Eisenkonzentrationen vor und nach der Behandlung sind in Abbildung 1 dargestellt.

Nach dem Passieren der Fällungs- und Sedimentationszone finden weitere Fällungsreaktionen in der Grube statt. Im Ergebnis der Behandlung konnte der Überwachungswert für Eisen in der Grubenwasserabgabe eingehalten werden.

Bei der Neutralisation bis in den wasserwirtschaftlich zulässigen pH-Bereich wird die Sulfatkonzentration aufgrund der hohen Magnesiumkonzentration der Wässer nicht so deutlich reduziert. Gleiches trifft für die Gesamthärte zu.

Wesentlich für eine effektive Behandlung ist die Anpassung der In-situ-Kalkdosierung an die aktuelle Entwicklung von Menge und Qualität der zu behandelnden Wässer und die Verfügbarkeit der erforderlichen Reaktions- und Sedimentationszone unter Tage. Durch den erhöhten Anfall stark saurer, eisenhaltiger Wässer mußte die Kalkdosierung Ende 1994 erhöht werden. Der damit verbundene erhöhte Schlammanfall führte dazu, daß der verfügbare Reaktions- und Sedimentationsraum nicht mehr ausreichte. Der Einsatz dieser Technologie auch während der vorgesehenen Flutung des Grubengebäudes zwecks Entlastung der künftigen Wasserbehandlung wird gegenwärtig untersucht.

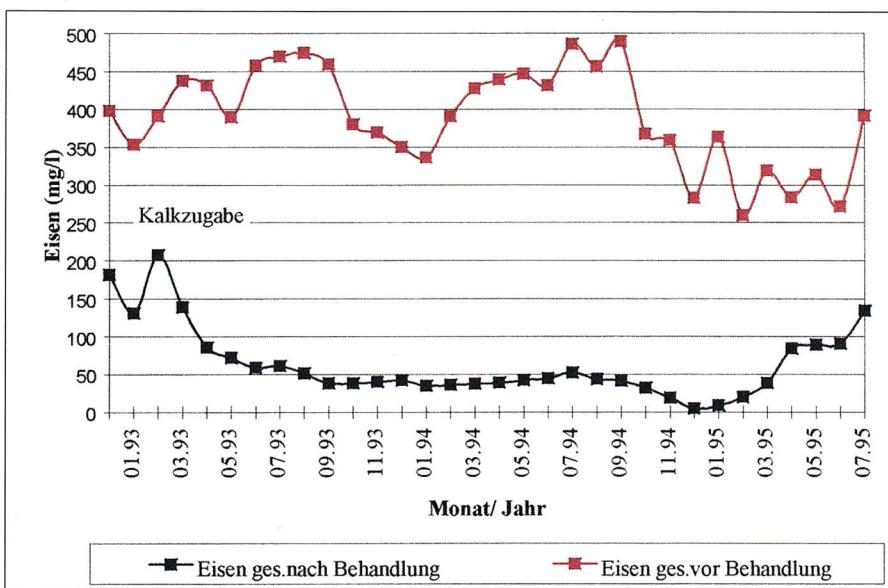


Abb. 1. Eisenkonzentrationen im Zu- und Ablauf des untertägigen Reaktions- und Sedimentationsraumes der Kalkfällung eines hochbelasteten Teilstromes.

**Tabelle 2.** Ergebnisse der Behandlung von Haldensickerwässern und hochbelasteten Teilströmen von Grubenwässern durch Verrieselung über Aschen (Medianwerte 1995).

Parameter	Einheit	Zulauf	Ablauf	Reinigungsgrad
pH		2,87	7,07	
SO <sub>4</sub>	mg/l	13 929	2 654	80,9 %
Ca	mg/l	357	500	
Mg	mg/l	2 082	297	
GH	°dH	538	139	74,2 %
Fe ges.	mg/l	977	0,4	99,9 %
Mn	mg/l	90	2	97,8 %
Al	mg/l	534	0,29	99,9 %
U	mg/l	5,1	0,18	96,5 %
Cu	µg/l	21 500	41	99,8 %
Ni	µg/l	22 000	190	99,1 %
Cd	µg/l	161	0,5	99,7 %

## 5 Behandlung von Haldensickerwässern

Die wasserrechtlichen Bestimmungen lassen weder für die sauren, sulfat- und schwermetallhaltigen Wässer, noch für neutrale, sulfatreiche Sickerwässer eine Ableitung in die Vorflut zu. Eine Ableitung in die Vorflut ist auch in der Mischung mit dem gehobenen Grubenwasser nicht möglich.

Von den untersuchten technologischen Varianten erwies sich die Behandlung der Wässer unter Nutzung von Kraftwerksasche als praktikabel und effektiv. Andere Verfahren schieden aus technologischen, ökonomischen und/oder ökologischen Gründen aus. Deshalb werden die übertage austretenden, hochbelasteten Sickerwässer gefäßt und einer zentralen chemisch-physikalischen Behandlung unter Nutzung von Aschen unterzogen. Die hier anfallende Drainage wird als Brauchwasser genutzt oder dem Absetzbecken Rußdorf zugeführt.

Diese Behandlung ist auch erforderlich, falls im Zuge des Haldenabtrages und der Einlagerung von Haldenmaterial in den Tagebau Lichtenberg ver-

stärkt Wässer anfallen, die aus wasserrechtlichen Gründen nicht als Brauchwasser im Zuge der Haldenumlagerung genutzt oder direkt zum Absetzbecken Rußdorf geführt werden können.

Gegenwärtig werden zusätzlich zu den Haldensickerwässern über 30 m<sup>3</sup>/h Wässer von Untertage mit hohen Gesamthärten zur Entlastung der Grubenwässer mit dieser Technologie behandelt.

In Tabelle 2 sind die Konzentrationen einiger Parameter (Medianwerte von 1995) vor und nach der Behandlung sowie die Reinigungsgrade für relevante Parameter dargestellt. Im Vergleich zu anderen, insbesondere Fällungsverfahren, sind die hohen Reinigungsgrade bereits im Neutralbereich der Wässer charakteristisch. Für den Fall, daß keine geeigneten Aschen in den erforderlichen Umfängen zur Verfügung stehen, werden Alternativtechnologien vorbereitet.

Wesentliche Einflußfaktoren auf die Variantenauswahl sind Menge und Chemismus der Wässer, die erforderlichen Behandlungsziele sowie die Möglichkeiten der Reststoffverbringung.

## 6 Behandlung der nach Beendigung der Flutung austretenden Wässer

Die Flutung der Gruben des Ronneburger Reviers wird nach bisherigen Erkenntnissen mindestens 12 Jahre betragen. Dieser Zeitraum bezieht sich auf den natürlichen Grubenwasseraustritt im Bereich des Gessenbaches westlich der Ortslage Ronneburg.

Bis dahin ist zu gewährleisten, daß die nötigen Sicherungsmaßnahmen, wie die Installation von Wasserfassungen und der Bau von Aufbereitungsanlagen, rechtzeitig erfolgen.

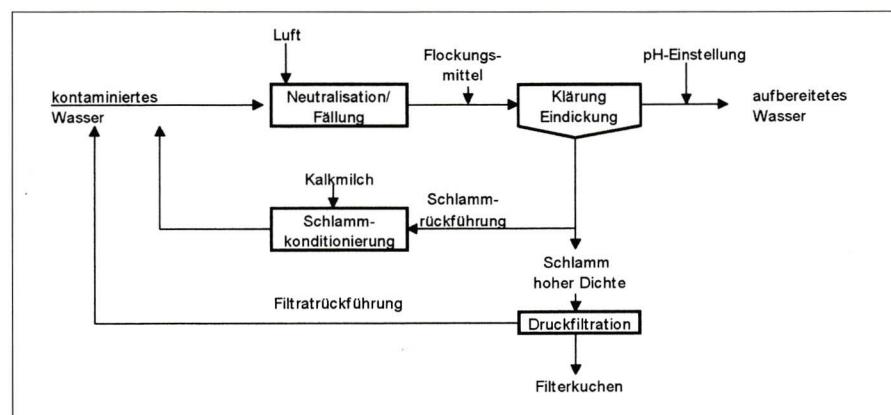
Für die übertätig austretenden Flutungswässer im Austrittsgebiet des Gessentales werden für die ersten Jahre nach der Flutung Uran-Konzentrationen von circa 6 mg/l erwartet. Der intensive Austrag wird mindestens 10 Jahre andauern. Berechnungen von WISMUT [5], BRENK [6] und GEOCONTROL [7] ergeben in einem Zeitraum von 20 Jahren einen langsamen zeitlichen Rückgang der Schadstoffkonzentrationen.

Weitere Austrittspunkte werden im Bereich des hydrographischen Systems Sprotte/Pleiße prognostiziert. Diese Wässer werden im Vergleich zum Gessental eine wesentlich geringere Belastung aufweisen.

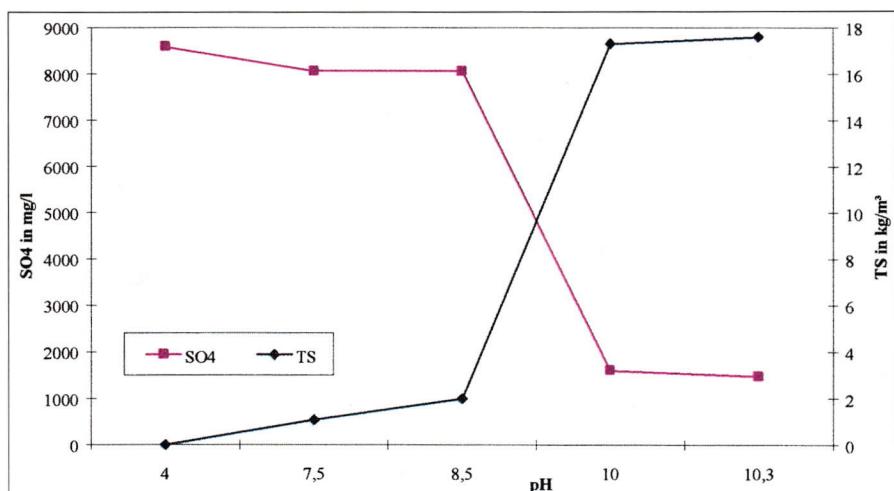
Die zu behandelnden Wässer des Sanierungsbetriebes Ronneburg unterscheiden sich von anderen, insbesondere sauren Grubenwässern anderer Standorte dadurch, daß in ihrer Gesamtmineralisation das Magnesiumsulfat überwiegt. Größte Verbreitung hat für derartige Wässer die Neutralisation, während andere Verfahren bislang nur im halbtechnischen Maßstab eingesetzt werden. Deshalb hat WISMUT bereits seit 1986 umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur Behandlung saurer Wässer mittels Neutralisation/Fällung durchgeführt [8]. Die Ergebnisse wurden durch ANSTO und URT im Rahmen von Machbarkeitsstudien zur Aufbereitung des nach Beendigung nach der Flutung austretenden Wassers bestätigt [9,10].

Folgende unterschiedliche technologische Verfahren wurden untersucht:

- Sulfat-Magnesium- und Schwermetallfällung mit Kalk bzw. Kalk- und Kalziumaluminat,
- Separate Uran/Radium- und Schwermetallabtrennung mit Ionenaustauschern, kombiniert mit Mg- und SO<sub>4</sub>-Fällung,
- Separate Uran/Radiumabtrennung



488 Abb. 2. Grundfließbild einer HDS-Kalkanlage.



**Abb. 3.** Sulfatkonzentration und spezifische Reststoffmenge (Trockensubstanz = TS) in Abhängigkeit vom Fällungs-pH-Wert bei der Kalkfällung.

- mit Ionenaustauschern, kombiniert mit Schwermetall-, Mg- und SO<sub>4</sub>-Fällung,
- Bakterielle Sulfatreduktion,
  - HDS-Kalkverfahren,
  - Ionenaustauschverfahren (HDS/Kalk/GYP-CIX-Verfahren),
  - Membranverfahren (HDS/Kalk-Verfahren + Enthärtung + Umkehr- osmose).

Im Ergebnis der Untersuchungen wird das mit „Schlamm hoher Dichte“ arbeitende HDS-Kalkverfahren als Vorzugsvariante für die Behandlung der nach der Flutung austretenden Wässer ausgewiesen. Das Grundfließbild des HDS-Kalkverfahrens ist in Abbildung 2 dargestellt.

Für die Festlegung der Behandlungsziele für Sulfat, Chlorid und Gesamthärte ist eine Optimierung zwischen der Konzentration im behandelten Wasser und der dabei anfallenden Reststoffmenge erforderlich. Dies resultiert daraus, daß mit zunehmender Entfernung von Sulfaten und Härtebildnern, die toxikologisch unbedenklich sind, wesentlich mehr Reststoffe anfallen, deren umweltgerechte Verwahrung sowohl erheblichen Flächenbedarf, als auch erhebliche Kosten verursacht.

Die Fortschreibung der bisher geltenden Überwachungswerte für Sulfate, Chloride und für die Gesamthärte ermöglicht es, die HDS-Kalkfällung

bei einem pH-Wert von 9 anstatt bei pH 10,3 durchzuführen (Abbildung 3). Im Vergleich zur Fällung bei pH > 10,3 beträgt die Reststoffmenge bei der Fällung bis pH 9 nur maximal 15 %. Damit verbunden sind erhebliche Vorteile hinsichtlich der Bereitstellung von Verwahrungskapazitäten. Deshalb wird die Auffassung vertreten, daß am Abgang der Wasserbehandlungsanlage prioritär die Aktivitätskonzentrationen der Radionuklide und die Schwermetallkonzentrationen durch Grenzwerte limitiert werden sollten.

Die Hauptbestandteile des Filterkuchens sind Gips (CaSO<sub>4</sub> × 2H<sub>2</sub>O) und Bruzit (Mg(OH)<sub>2</sub>). Berechnungen zum Rücklösungsvermögen des Filterkuchens unter verwahrten Bedingungen ergaben, daß aufgrund einer großen Langzeitstabilität die Auswirkungen auf die Umwelt sehr gering sind [9].

Vergleichsweise geringe Aktivitätskonzentrationen an Radionukliden, Schwermetallkonzentrationen und Belastungen durch Neutralsalze weisen die im Einzugsgebiet der Sprotte/Pleiße austretenden Grubenwässer auf. Die für diese Wässer prognostizierten Urankonzentrationen von < 0,5 mg/l und Aktivitätskonzentrationen an <sup>226</sup>Ra von < 0,2 Bq/l erfordern keine Behandlung. Der über lange Zeiträume kontrollierbare Anstieg des Grubenwassers während der Flutung bietet zusätzlich die Möglich-

keit, bei Bedarf, d. h., falls die Urankonzentrationen über den in den behördlichen Mindestanforderungen genannten Grenzwert von 0,3 mg/l hinaus ansteigen sollten, entsprechende Wasserfassungs- und Wasserbehandlungsmaßnahmen vorzusehen.

## Literatur

- [1] H. Reusch: Zur Geschichte der Ronneburger Quellen, Teil 1 bis 6, Ronneburger Anzeiger 17/1993.
- [2] WISMUT: Schwerpunkte der Sanierung in der Ostthüringer WISMUT-Region. WISMUT GmbH 1995.
- [3] H. Meyer, L. Hartmann: Geotechnologische Verfahren der Rohstoffgewinnung – Wertstoffgewinnung durch Auflösung und Auslaugung. Freiberger Forschungsheft Nr. A 573, 1977.
- [4] WISMUT: Abschlußbericht Senkung Salzlast Weiße Elster. 25.10.1989.
- [5] WISMUT: Ingenieurtechnische Vorbereitung der Flutung im Ronneburger Bergbaugebiet – Flutungskonzeption. IV. Quartal 1993.
- [6] BRENK SYSTEMPLANUNG: Gutachten über den Abtrag, Transport und Einbau der Laugungshalde Gessen in den Tagebau Lichtenberg, Aachen. Juli 1993.
- [7] GEOCONTROL: Abschlußbericht zum Verfüllungskonzept Tagebau Lichtenberg, 1995.
- [8] K. Schaarschmidt, D. Vogel: Dekontamination saurer Abwässer des Uranbergbaus durch chemische Fällung; Neue Bergbautechnik 20 (1991) 123–128.
- [9] ANSTO: Machbarkeitsstudie zur Reinigungsanlage der im SB Ronneburg nach Beendigung der Flutung austretenden kontaminierten Wässer, August 1993.
- [10] URT: Machbarkeitsstudie Wasserreinigung im Sanierungsbetrieb Ronneburg der WISMUT GmbH. Hürth, Dezember 1993.
- [11] Thüringer Ministerium Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt, Abt. Wasserwirtschaft: Beratung zu Problemen der Gewässerreinhaltung bei der WISMUT-Sanierung vom 28.02.1995, Anlage: „Mindestanforderungen an die Abwasserbehandlung“.

## Anschrift der Verfasser:

Dr.-Ing. Dietmar Vogel, Dr. Michael Paul, Hans-Jürgen Sänger, Silvia Jahn, WISMUT GmbH, Postfach 52, D-09034 Chemnitz.