

Vergleich der Aufbereitungsleistungen verschiedener aktiver, passiver und in-situ Verfahren zur Behandlung bergbauversauerter Wässer (AMD)

Ralph Schöpke

Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau, Postfach 10 13 44, 03013 Cottbus, E-Mail: schoepke@tu-cottbus.de

Ausgehend vom Aciditätsbegriff wird eine Darstellungsweise vorgestellt, die die beschaffenheitsverändernden Prozesse bei der Genese und Behandlung von AMD veranschaulicht. Darüber lassen sich sehr unterschiedliche Verfahren in ihrer Wirkung miteinander vergleichen und die Ergebnisse für die Prozesskontrolle oder die Planung neuer Anlagen nutzen.

On the basis of acidity a way of illustration is presented which shows the processes during genesis and treatment of AMD which change the composition. In doing so, different procedures can be compared regarding their efficiency and the results can be used for process control or the planning of new plants.

1 Einleitung

Durch die Grubenwasserbehandlung sollen die sauren, bzw. potenziell sauren bergbaubeeinflussten Wässer (AMD) neutralisiert und deren Konzentration an toxischen Inhaltsstoffen gesenkt werden. Die Neutralisation ist meist mit der Fällung von Eisen und Aluminium verbunden. In Einzelfällen wird auch die Senkung der Sulfatkonzentration angestrebt (Vermeidung von Betonkorrosion). Durch die in Pkt.2 beschriebene Parameterreduktion lassen sich die wesentlichen beschaffenheitsbestimmenden Prozesse erkennen und die Wirkung verschiedener Behandlungsverfahren grafisch veranschaulichen.

Eigene Ergebnisse wurden mit dieser Methodik bereits in SCHÖPKE (2004) und SCHÖPKE et al. (2006) diskutiert. Im Folgenden werden von KOCH & SCHÖPKE (2006) recherchierte Daten spezieller Verfahren vorgestellt und bewertet.

2 Grundlagen

Die Wirkung von Behandlungsverfahren lässt sich durch Darstellung folgender drei Zielkomponenten veranschaulichen:

- Acidität, angegeben als negatives Neutralisationspotenzial $-NP$ nach Gl.(1),
- Sulfatkonzentration und
- pH-Wert.

Für das Neutralisationspotenzial definierte SCHÖPKE (1999):

$$NP \approx K_{S_{4,3}} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Fe^{2+}} - 2c_{Mn^{2+}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Da die zweiwertigen Eisen- und Manganionen, sowie Aluminium nicht mit der Säurekapazität $K_{S_{4,3}}$ erfasst werden, müssen sie hinzugerechnet werden. Fallweise sind weitere, bis $pH \approx 7$ hydrolysierende Schwermetalle, wie z.B. Zn, zu berücksichtigen. Da in geringen Konzentrationen vorliegende Hydroxokomplexe der Kationensäuren in ihren pH-abhängigen Beiträgen zum Neutralisationspotenzial hier nicht berücksichtigt werden, gilt Gl.(1) nicht exakt.

Die Genese der AMD lässt sich über die drei Grundreaktionen Sulfidoxidation, Neutralisation und Gipsfällung/-lösung darstellen. Diese lassen sich als Vektoren in der Diagrammebene des negativen Neutralisationspotenzials ($-NP$, Aci) gegen die Sulfatkonzentration (Abbildung 1) darstellen. Das gilt auch für die Behandlungsreaktionen, von denen die Neutralisation und Sulfatreduktion in (Abbildung 1) eingezeichnet sind. Dabei beeinflussen eine Reihe von Nebenreaktionen, wie z. B. die Lösung/Fällung von Eisenhydroxid, Siderit oder die Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II), nicht das Neutralisationspotenzial.

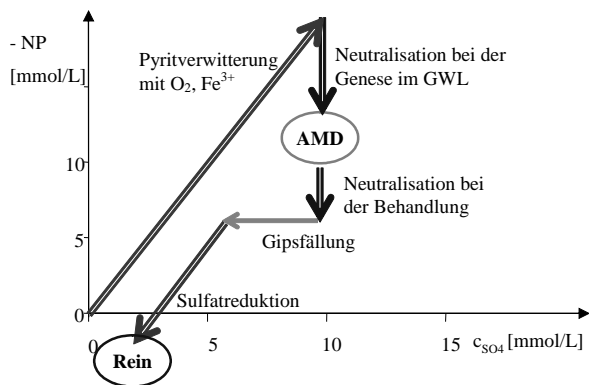


Abb. 1: Darstellung beschaffenheitsbestimmender Reaktionen bei der Genese von AMD und der Behandlung (Rein) als Vektoren in einer NP-cSO₄-Ebene.

Unter Berücksichtigung des Redoxzustandes werden die AMD in oxische acid rock drainage (pH<3) und anoxische bulk-Wässer (hydrogencarbonatgepuffert, pH > 4,5) eingeteilt. Damit ist der pH-Wert indirekt mit dem Redoxzustand verknüpft. Der Übergang zwischen diesen Zuständen ist meist mit einem pH-Sprung vom Hydrogencarbonatpuffer (Maximalpufferung um pH=6,4) über den Aluminiumpuffer zum Eisen(III)/Hydrogensulfatpuffer (Maximalpufferung um pH=2 ... 3) verbunden. Damit charakterisiert die Darstellung des negativen Neutralisationspotenzials gegen den pH-Wert sowohl den Säure-Base-Status als auch die Redoxverhältnisse. Die Darstellung verschiedener Prozesse in der -NP-pH-Ebene kann, sofern keine Messwerte vorliegen, über Simulationsrechnungen (z.B. PhreeqC nach PARKHURST & APPELO 2006) erfolgen. Dabei sind alle Puffersysteme, ggf. mit der Gesteinsmatrix, zu berücksichtigen. Das durch diese Parameter bestimmte chemische Milieu determiniert auch die Mobilität der Spurenelemente. Deren Entfernung über einen Milieuwechsel ist deshalb meistens mit einem erheblichen Eingriff in den Wasserchemismus verbunden.

3 Veranschaulichung von speziellen Sanierungsreaktionen

3.1 Verfahren mit reduzierenden und neutralisierenden Materialien

JAGE et al. (2001) untersuchten die Wirkung von acht passiven Behandlungsanlagen (SAPS successive alkalinity-producing systems) im Süden von West Virginia und im Südwesten von Virgi-

nia. Das AMD passiert dabei zuerst anaerob organisches Material und anschließend eine Kalksteinschicht. Die Beschaffenheitsänderungen zwischen Zu- und Ablauf sind in Abbildung 2 als Vektoren dargestellt.

Aus Abbildung 2 lassen sich die wesentlichen Wirkprinzipien der Anlagen ableiten. Die deutliche pH-Anhebung resultiert aus der Reduktion von gelöstem Eisen und anschließender Sideritfällung (nach DIC-Erhöhung durch Abbau organischer Stoffe und Calcitlösung). Mangan wurde nicht entfernt. Die Sulfatreduktion lief nur in einer Anlage (M7) ab. Nur zwei Anlagen (M2, M7) lieferten ein gepuffertes Wasser im Ablauf.

3.2 Einsatz von elementarem Eisen (Fe⁰) in reaktiven Wänden

Metallisches Eisen wird häufig in reaktiven Wänden, z.B. als Pulver, zur Altlastensanierung eingesetzt. Aus AMD werden wegen des hohen Reduktionspotenzials vor allem Spurenelemente, wie z.B. Uran(VI) entfernt (US 5,514,279 1996). Unabhängig von der pH-Erhöhung durch Protonenverbrauch verändert die Bildung von reduzierendem Wasserstoff nach Gl. (2) das Neutralisationspotenzial nicht.

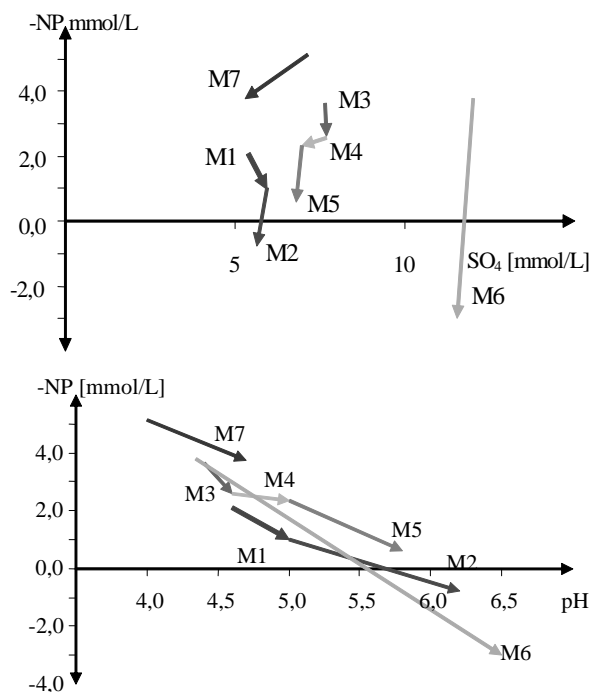
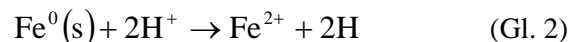


Abb. 2: Behandlungsvektoren der von JAGE et al. (2001) als M1 bis M8 angegebenen Zu- und Abläufe von SAPS.

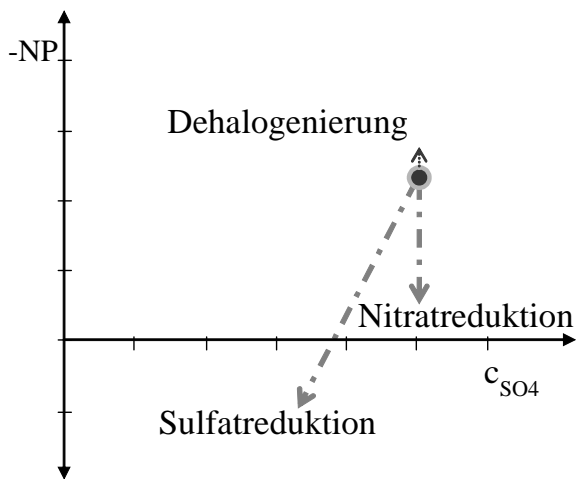
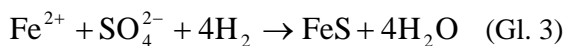
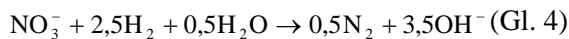


Abb. 3: Darstellung der Reaktionen mit Fe⁰ als Vektoren in einer -NP-c_{SO4}-Ebene.

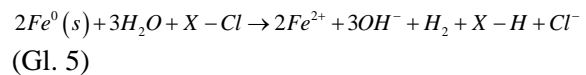
Der gebildete Wasserstoff kann darüber hinaus Sulfatreduzierern als Substrat dienen.



Dabei wird auch die Acidität gesenkt, bzw. das Neutralisationspotenzial erhöht. Bei der Reduktion von Nitrat werden Säureäquivalente verbraucht und es erfolgt eine Pufferung des Wassers nach Gl. (4).



Beim Kontakt von chlorierten Kohlenwasserstoffen kommt es unmittelbar auf der Oberfläche des Eisens zu einer abiotischen Redoxreaktion entsprechend Gl.(5), wobei Eisen oxidiert und die LCKW reduziert werden (Dehalogenierung, nach EBERT *et al.* 2003).



Bei der Dehalogenierung wird pro entstehendem Chlor ein Säureäquivalent freigesetzt. Die Beschaffenheitsveränderungen durch die verschiedenen Teilreaktionen lassen sich als Vektoren darstellen.

Die Veränderungen des pH-Wertes lassen sich nicht als Vektoren darstellen (Abbildung 4). Allein durch die pH-Erhöhung und die Bildung von Sulfidschwefel werden verschiedene Fällungsreaktionen ausgelöst. Die Oberflächen der gefällten Hydroxide und Sulfide wirken sorptiv.

Metallisches Eisen ist für die Entsäuerung des AMD über Sulfatreduktion zu teuer. Deshalb werden die reaktiven Wände entsprechend ihrer Sanierungsaufgabe mit weiteren Stoffen, wie organischen Substraten, Sorptionsmitteln und ggf. weiteren Metallen ausgerüstet. Über die Darstellungen in Abbildung 3 und Abbildung 4 lassen sich die milieubestimmenden Prozesse, ggf. mit Konsequenzen für die Prozessführung, veranschaulichen.

3.3 Temporäre Aciditätsspeicherung in Sekundärmineralien

Saure Eisen- und Aluminiumhydroxosulfate können Sulfat und Protonen binden. Da diese nur bei niedrigen pH-Werten stabil sind, ist deren Säure- und Sulfatentzug bei vollständiger Neutralisation meist nur temporär.

Die NP-Sulfatstöchiometrie gleicht bei folgenden Mineralen der der Sulfidoxidation und ist allein

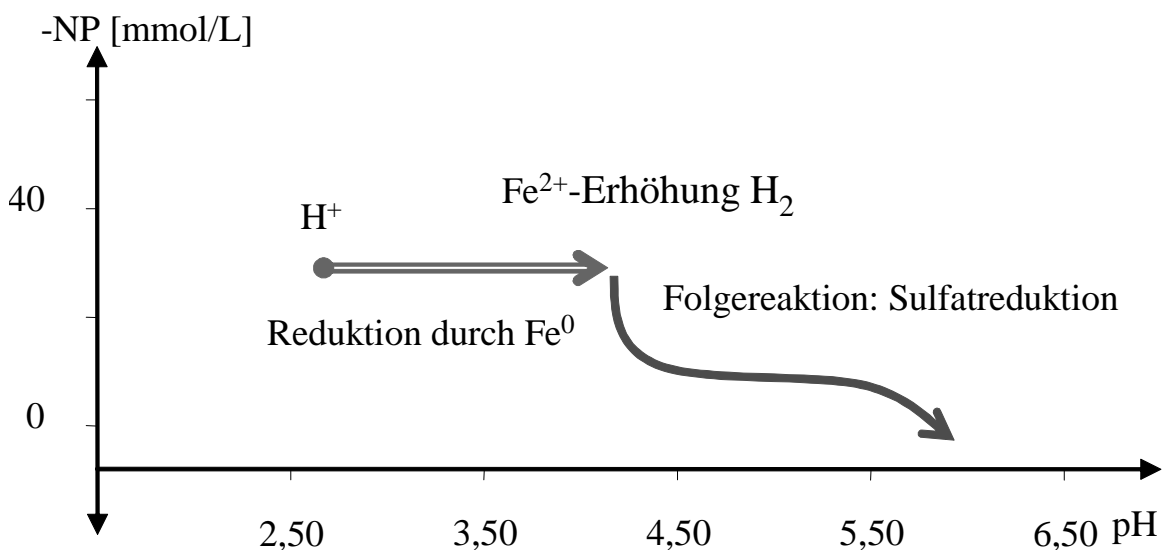
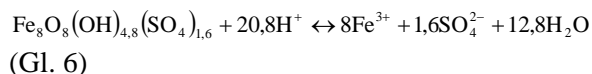


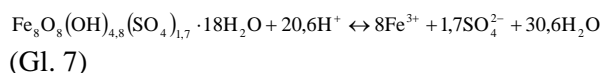
Abb. 4: Schematische Darstellung der Reaktionen von AMD mit Fe⁰ in der -NP-pH-Ebene.

über Wasseranalysen schwer von dieser zu unterscheiden:

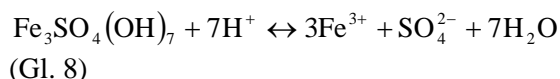
Schwertmannit nach BIGHAM *et al.* (1996) mit $\log K = 18,5 \pm 2,5$



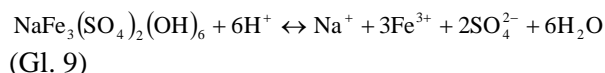
Schwertmannit nach UHLMANN & ARNOLD (2003) mit $\log K = 18,2 \pm 1,1$



Königsteinmineral nach JAKUBICK *et al.* (2002)



Bei anderen, wie z.B. Na-Jarosit im Basisdatensatz WATEQ4f von PhreeqC nach PARKHURST & APPELO (2006) weicht diese Stöchiometrie davon ab (Abbildung 5).



Die Fällung und Entfernung von Schwertmannit wurde von UHLMANN & ARNOLD (2003) zur Teilentsäuerung extrem saurer Grubenwässer vorgeschlagen. Temporäre Mineralbildungen können bei der Prognose der Beschaffenheitsentwicklung von AMD eine Rolle spielen.

3.4 Anwendung von Dithionit zur Sanierung von Chromatschäden

Saure Chromatgrundwasserkontaminationen lassen sich nach REPORT (2000) durch Injektion von Natriumdithionit ($\text{NaO}_2\text{SSO}_2\text{Na}$, $M=174,11$) in den Grundwasserleiter sanieren. Dabei wird zunächst Eisen(III) zu Eisen(II) reduziert,

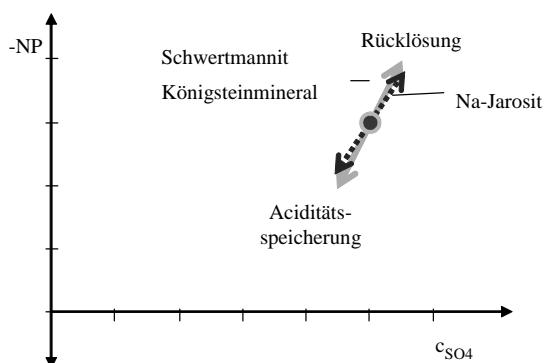


Abb. 5: Speicherung von -NP und Sulfat in Sekundärmineralen.

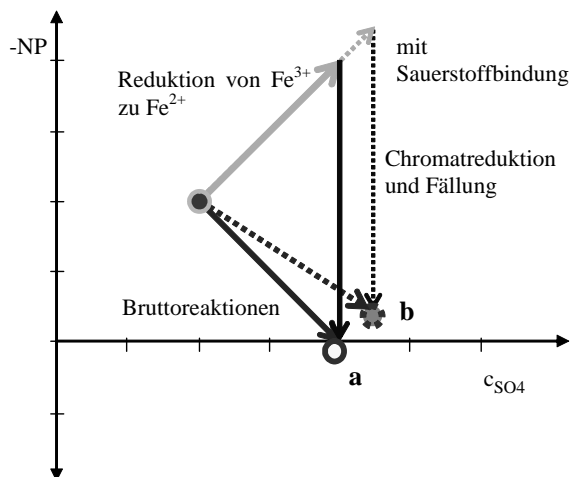
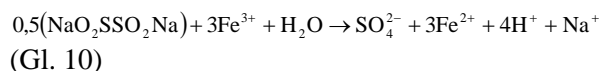
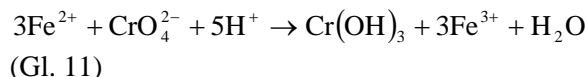


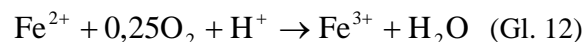
Abb. 6: Reduktion und Fällung von Chromat durch Dithionit im Grundwasserleiter, ohne (a) und mit Sauerstoffbindung (b)



das in Folge das Chromat reduziert und als Chromhydroxid ausfällt.



Dabei entsteht wieder Eisen(III). Auch gelöster Sauerstoff wird durch das gebildete Eisen(II) gebunden.



Die Reaktionen lassen sich in Abbildung 6 als Vektoren darstellen.

Die Reduktion des Eisen(III) erhöht die Acidität, während die Chromateliminierung das Grundwasser neutralisiert. Gelöster Sauerstoff, der mit Eisen(II) gebunden wird, erhöht die Acidität. Das sanierte Grundwasser lässt sich aus der Kombination dieser Reaktionsvektoren darstellen.

4 Folgerungen

Durch die vereinfachte Darstellung von Behandlungsprozessen in der -NP-SO₄-Ebene und der -NP-pH-Ebene lassen sich deren Wirkungsmechanismen schnell erkennen. Beim Vergleich verschiedener Behandlungsverfahren für ein vorgegebenes AMD lassen sich deren Unterschiede und Gemeinsamkeiten übersichtlich erfassen und für die Planung von Behandlungsmaßnahmen nutzen.

5 Literaturhinweise

- BIGHAM, J.M.; SCHWERTMANN, U.; TRAINA, S.J.; WINLAND, R.L.; WOLF, M. (1996): Schwertmannite and the chemical modelling of iron in acid sulfate waters *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol.60, No 12, pp. 2111-2121
- EBERT, M.; WEGNER, M.; PARBS, A.; PLAGENTZ, V.; SCHÄFER, D.; KÖBER, R.; DAHMKE, A. (2003): Prognostizierte und tatsächliche Langzeitstabilität von Fe(0)-Reaktionswänden - Am Beispiel der Reaktionswand am Standort Rheine nach 5-jähriger Betriebszeit; *Grundwasser* 8 (2003) 3, S.157-156
- JAGE, C.R.; ZIPPER, C. E.; NOBLE, R. (2001): Factors Affecting Alkalinity Generation by Successive Alkalinity-Producing Systems: Regression Analysis; *Journal of Environment Quality*., VOL. 30, pp. 1015-1022
- JAKUBICK, A.T.; JENK, U.; KAHNT, R. (2002): Modelling of mine flooding and consequences in the mine hydro-geological environment: flooding of the Koenigstein mine, Germany; *Environmental Geology* (2002) 42: 222–23
- KOCH, R.; SCHÖPKE, R. (2006): Recherche zu innovativen Entwicklungen und Verfahren zur in-situ-Grundwassersanierung; Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch, Bad Muskau für die Wismut AG, Chemnitz - unveröffentlicht-
- PARKHURST, D. L.; APPELO, C.A.J. (2006): User's guide to PHREEQC (Version 2)— A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations; *Water-Resources Investigations Report* 99-4259
- REPORT (2000): U.S. Department of Energy Office of Environmental Management Office of Science and Technology (2000): In Situ Redox Manipulation OST/TMS ID 15; Subsurface Contaminants Focus Area; Summary report DOE/EM-0499
- SCHÖPKE, R. (1999): Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern; Dissertation BTU Cottbus LS Wassertechnik, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 2
- SCHÖPKE, R. (2004): Gefährdungsminderung durch Untergrundbehandlung; TU Bergakademie Freiberg -Tagungsband; 55. Hüttenmännischer Tag
- SCHÖPKE, R.; PREUB, V.; KOCH, R.; BAHL, T. (2006): Einsatzmöglichkeiten passiver reaktiver Wände zur Entsäuerung potenziell saurer Kippengrundwasserströme und deren Nutzung in aktiven Untergrundbehandlungsverfahren; In: Merkel, Schaeben, Wolkersdorfer, Berger (Hrsg.) *Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer*; TU Bergakademie Freiberg -Tagungsband; 57. Hüttenmännischer Tag
- US 5,514,279; System for treating contaminated groundwater; United States Patent (07.03.1996)
- YOUNGER, P.L.; JARVIS, A.LAINE, D. (2003): Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters; Version 1.0 Sept 2003; PIRAMID Consortium, University of Newcastle Upon Tyne

