

Eberhard Janneck

**Untersuchungen zur passiven Behandlung saurer Sickerwässer aus dem
Schieferbergbau**

Vortrag zum

Workshop

"Wasserbehandlung und Rückstandsentsorgung - Konventionelle und innovative
Lösungen"

vom 24. bis 26.09.1997 in Chemnitz
veranstaltet von der WISMUT GmbH



WISMUT

Untersuchungen zur passiven Behandlung saurer Sickerwässer aus dem Schieferbergbau
E. Janneck, G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH

Einleitung

Der Bergbau zur Gewinnung von Dachschiefer hat im thüringisch-oberfränkischen Schiefergebirge eine sehr lange Tradition. Seine Anfänge lassen sich bis ins 13. Jahrhundert zurückverfolgen. Zur Blütezeit des Schieferbergbaus Ende des 19. / Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelten sich der Oertelsbruch und der Staatsbruch bei Lehesten zu Großtagebauen mit einer flächenmäßigen Ausdehnung von jeweils > 1 km². Später, d.h. in den 20er Jahren dieses Jahrhunderts wurde mit dem Tiefbau begonnen. Die Schieferindustrie stellte zu jener Zeit einen bedeutenden Wirtschaftsfaktor in der Region dar. Bis heute ist der Lehestener Dachschiefer aufgrund seiner ausgezeichneten Witterungsbeständigkeit, Farbbeständigkeit, Spaltbarkeit und anderer günstiger gesteintechnischer Eigenschaften ein gefragter Dachbaustoff (KREMB-WAGNER et al., 1991; LIEBESKIND & LEHRIEDER, 1992).

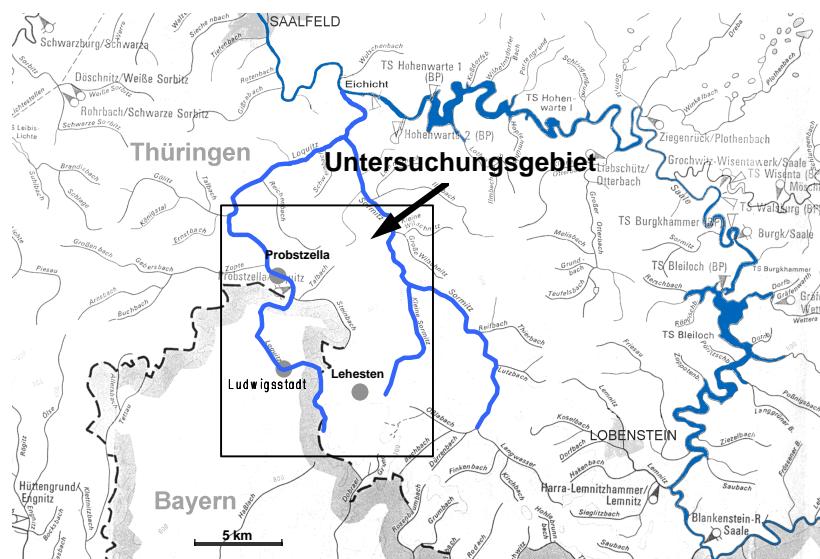


Abb. 1: Schieferabbaugebiet an der bayerisch-thüringischen Grenze. Im gekennzeichneten Untersuchungsgebiet wurden ca. 30 Bergbauobjekte (Halden, Schieferbrüche, Restlöcher) erfaßt und an 50 Meßpunkten hydrochemische Untersuchungen in den Fließgewässern durchgeführt.

Der Schieferbergbau im Untersuchungsgebiet (Abb. 1) hat zahlreiche Halden z. T. beachtlicher Größe zurückgelassen. Die Halden entstanden dadurch, weil nur 5 - 8 % des geförderten Rohgestein zu Dachschiefer oder Dekorationsstein verarbeitet werden konnten und der aus schlecht spaltbarem sowie pyrithaltigem Material bestehende, nicht verwertbare Hauptanteil auf Halde ging. Durch die langsame Verwitterung des Pyrits wird Schwefelsäure gebildet, die wiederum sekundäre Laugungsreaktionen im Tonschiefer hervorruft, wobei sich sehr gut

wasserlösliche Verwitterungsprodukte bilden, die mit dem Niederschlagswasser aus den Schieferhalden ausgewaschen werden und zur Belastung der unmittelbar mit den Halden in Berührung kommenden Vorfluter, vornehmlich mit aus dem Tonschiefer herausgelöstem Aluminium, führt. Die Verwitterungsprozesse in den Schieferhalden, die Freisetzung- und Transportmechanismen sowie die Auswirkungen auf die Qualität der Fließgewässer wurden im Rahmen eines Gemeinschaftsprojektes (Abb. 2) untersucht.

Innerhalb dieses Projektes sollte unter anderem geprüft werden, ob eine Verbesserung der Sickerwasserqualität durch den Einsatz von sogenannten passiven Verfahren möglich ist. Die passive Behandlung von sauren Bergbauwässern wird seit einigen Jahren vor allem in den führenden Bergbaunationen intensiv untersucht (HEDIN et al. 1996; PERRY & KLEINMANN, 1991), weil man sich damit eine kostengünstige und wartungsarme Behandlung von bergbaulich beeinflussten Wässern erhofft. Das ist insbesondere dann wichtig, wenn es sich um Altbergbauobjekte handelt, für die kein Grubenbetreiber mehr zuständig ist.

Für die passive Behandlung werden verschiedene Typen von Kalksteindränen in offenen bzw. geschlossenen Gräben und künstliche Feuchtgebiete (constructed wetlands) mit aeroben bzw. anaeroben Substratzonen eingesetzt. Obwohl die grundlegenden Reaktionen und Mechanismen, die für eine passive Behandlung zur Verfügung stehen, bekannt sind (KLUSMAN et al., 1991; WILDEMAN et al., 1993), ist die richtige Bemessung und bauliche Gestaltung aufgrund der Vielzahl und der Komplexität der die Reinigungsleistung beeinflussenden Faktoren ein schwieriges Problem und die Ursache dafür, daß allgemein anerkannte Bemessungsrichtlinien bisher fehlen.

Innerhalb des in Abb. 2 dargestellten Projektes war zu prüfen, ob passive Behandlungsmethoden für die Verbesserung der Sickerwasserqualität in Frage kommen und aus welchen Stufen ein passives Behandlungssystem für die aus den Schieferhalden austretenden Sickerwässer aufgebaut sein müßte.

Charakteristik der Haldensickerwässer

Eine für das Sickerwasser der Schieferhalden typische Zusammensetzung ist in Abb. 3 dargestellt. Der pH-Wert in den Sickerwässern liegt aufgrund von Pufferreaktionen mit dem Gestein nahe pH = 4, d. h. die Wässer befinden sich im Aluminiumpufferbereich und fast die gesamte Acidität von ca. 1,5 bis 2 mmol/l wird durch Al³⁺-Ionen verursacht. Die Sauerstoffsättigung der Wässer ist sehr hoch, weil die Halden gut durchlüftet sind und keine organische Belastung vorliegt, die zu einem Sauerstoffverbrauch führen könnte. Die Haldensickerwässer sind dem Ca-Mg-Sulfat-Typ zuzuordnen, d.h. die Sulfationen sind die dominierenden anionischen Species und zugleich aufgrund ihres konservativen Verhaltens der beste Indikator für die Pyritverwitterung. Eisen tritt nur in sehr niedrigen Konzentrationen auf, weil es aufgrund des hohen Sauerstoffangebotes zum Fe(III) oxidiert wird, welches bei pH-Werten um 4 nicht in Lösung bleibt, sondern ausfällt. Auf diese Weise wird nahezu das gesamte Eisen in Form von Festphasen in der Schieferhalde zurückgehalten.

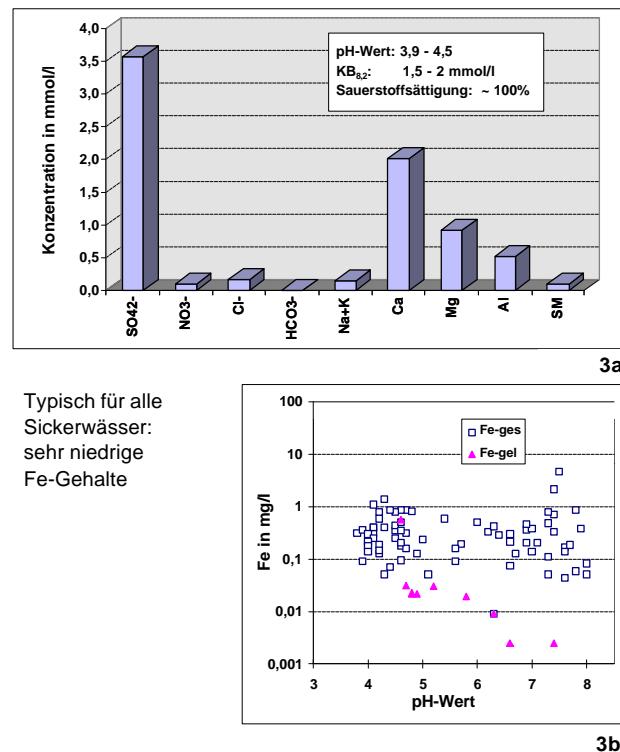


Abb. 3: Typische Zusammensetzung des Haldensickerwassers

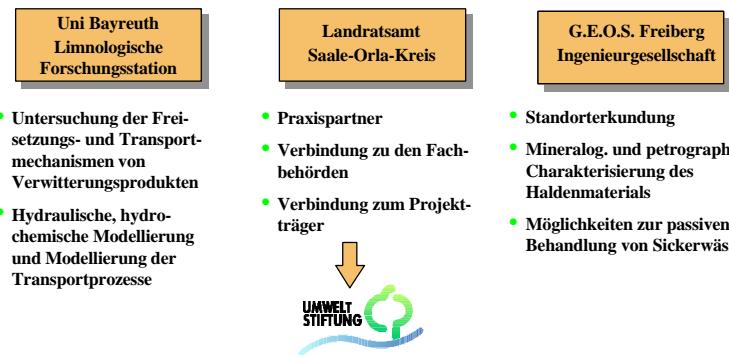


Abb. 2: Projektpartner bei der Untersuchung der Verwitterungsprozesse in Schieferhalden und deren Auswirkungen auf die Qualität betroffener Fließgewässer

Bei den Felduntersuchungen haben wir festgestellt, daß die natürlichen Standortbedingungen einen großen Einfluß auf den Transport der Verwitterungsprodukte haben. Dort, wo hydrogencarbonatreiche Quellwässer vorkommen (z.B. Bocksberg und Kolditz) bei Probstzella, ist die Neutralisierungskapazität der natürlichen Wässer so groß, daß eine vollständige Neutralisierung der Säure am Entstehungsort oder in unmittelbarer Nähe erfolgt. Die intensivsten Belastungen der Vorfluter mit Verwitterungsprodukten sind mit den größten Haldenmassiven um Lehesten (Staatsbruch) und Schmiedebach (Oertelsbruch) verbunden. Die Neutralisierungskapazität der natürlichen Wässer wird hier weit überschritten und das gelöste Aluminium in den Vorflutern Rauschebach, Loquitz und Kleine Sormitz über mehrere Kilometer bachabwärts transportiert. Durch Zufluß anderer, z. T. mit häuslichen Abwässern beeinflußter Bäche wird die Ausfällung des gelösten Aluminiums induziert und durch Belagbildung der Fällungsprodukte im Bachbett eine biologische Verödung des Gewässers bewirkt.

Versuche mit Kalkstein

Da es nicht möglich ist, den Anfall der Sickerwässer vollständig zu vermeiden, wurde ein Konzept für eine passive, weitestgehend naturnahe Behandlung gesucht. Im Sickerwasser muß eine Anhebung des pH-Wertes und die Entfernung der Acidität erfolgen, wobei gleichzeitig Aluminiumhydroxid ausfällt. Als sehr preiswertes Neutralisationsmittel bietet sich Kalkstein an, bei dem durch die Einstellung des natürlichen Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes eine Überdosierung nicht möglich ist und der Kalkstein deshalb in großer Menge als Schüttung (Dränage) direkt in den Fließweg des Sickerwassers eingebracht werden kann. Probleme können allerdings daraus resultieren, daß der Kalkstein zu reaktionsträge ist und daß eine Passivierung durch Deckschichtbildung (z.B. bei Gegenwart von Fe^{3+} -Ionen) bzw. eine Verstopfung der Dränage durch Reaktionsprodukte (Aluminiumhydroxid) erfolgt. Der Auswahl eines geeigneten Kalksteins und der hydraulischen Auslegung der Kalksteindränage ist deshalb besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

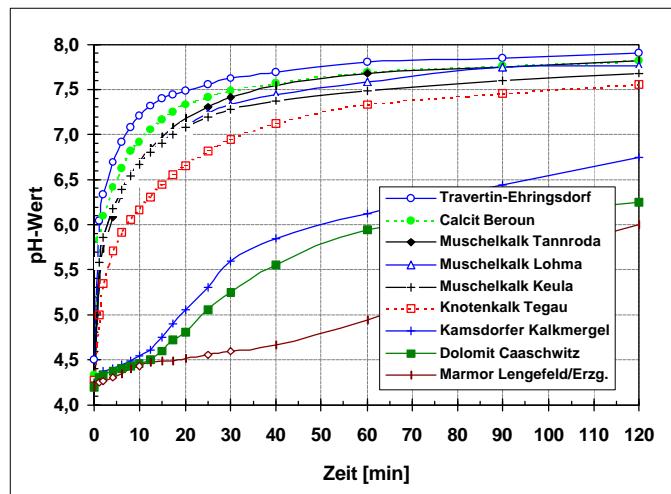


Abb. 4: Rührversuche mit verschiedenen Kalksteinen (Versuchsbedingungen: 5 g Kalkstein der Körnung 0,5-2mm mit 250 ml Sickerwasser $\text{pH}_0 = 4,25$, Al: 14 mg/l, $\text{KB}_{8,2} = 2 \text{ mmol/l}$ gerührt)

Tabelle 1: CaCO_3 -Gehalt der verwendeten Kalksteine

Bezeichnung	CaCO_3 in %	MgCO_3 in %
Calcit Beroun	98,4	0,8
Travertin Ehringsdorf	95,2	0,4
Muschelkalk Lohma	94,8	1,7
Muschelkalk Tannroda	94,3	2,0
Travertin Burgtonna	93,7	1,3
Muschelkalk Keula	82,8	1,7
Knotenkalk Tegau	81,4	2,3
Kamsdorfer Kalkmergel	58,1	39,2
Caaschitzer Dolomit	53,5	43,1
Marmor Lengefeld	52,5	44,5

Die Ergebnisse der Rührversuche zeigen, dass Travertin und Muschelkalk die besten Reaktivitäten aufweisen. Diese wurden daher für die weiteren Versuche ausgewählt.

Zur Eignungsprüfung der Kalksteine wurden einfache Rührversuche mit Haldensickerwasser nach einer von FORD (1974) empfohlenen Methode durchgeführt und pH-Zeit-Kurven aufgenommen (Abb. 4). Erwartungsgemäß zeigten die Travertine und Muschelkalke die besten Reaktivitäten.

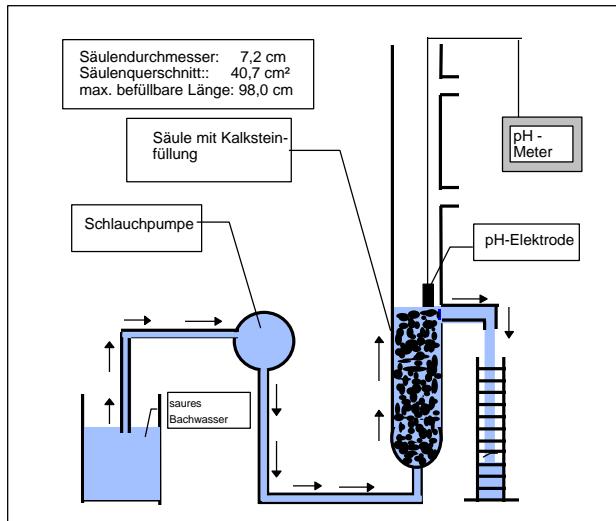


Abb. 5: Versuchsaufbau zur Neutralisation des Haldensickerwassers an einer Kalksteinschüttung. Die Säule mit Kalksteinfüllung wurde anfänglich (während der ersten 7 Versuchstage) in vertikaler und dann nur noch in horizontaler Anordnung betrieben.

tragen, wobei sich zeigte, daß der Austrag des zunehmender Filtergeschwindigkeit steigt (Abb. 7).

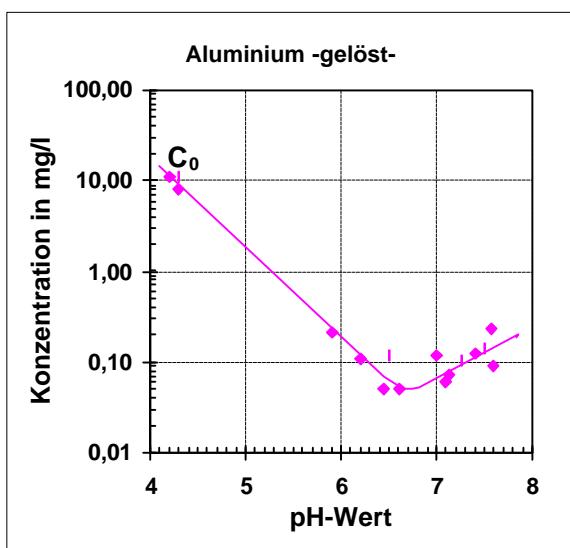


Abb. 6: Konzentration des Al (gelöst) am Ende der Kalksteinschüttung in Abhängigkeit vom pH-Wert

Der pH-Anstieg und damit die Auflösung der verschiedenen Kalksteine verlief um so schneller, je höher der CaCO_3 -Gehalt war. Dolomite und Marmor mit hohen MgCO_3 -Anteilen sind für die Neutralisation der Sickerwässer nicht geeignet, weil sie zu langsam reagieren.

Im nächsten Versuchsschritt wurde die Entsäuerung des Haldensickerwassers in einer Kalksteinschüttung vorgenommen und das Verhalten über annähernd zwei Monate getestet (Versuchsaufbau in Abb. 5). Anfänglich stellt sich je nach Verweildauer des Wassers in der Kalksteinschüttung ein bestimmter pH-Wert ein, wobei die niedrigsten Gehalte an gelöstem Aluminium im Bereich $6 < \text{pH} < 7$ erreicht werden (Abb. 6). Das ausgefällt Aluminiumhydroxid wurde unter den gewählten Versuchsbedingungen teilweise in der Kalksteinschüttung zurückgehalten und teilweise in partikularer Form ausgefällt. Aluminiumhydroxides mit zu-

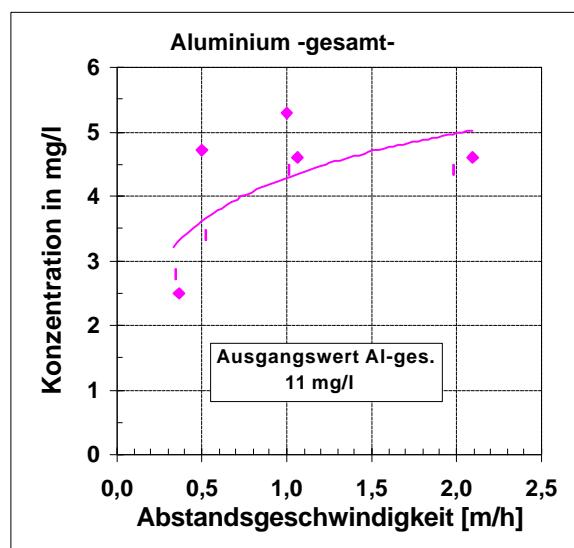


Abb. 7: Konzentration des Al (gesamt) am Ende der Kalksteinschüttung in Abhängigkeit von der Abstandsgeschwindigkeit

Durch den in der Kalksteinschüttung verbleibenden Anteil an Aluminiumhydroxid bildet sich im Verlaufe von einigen Tagen ein flockiger Belag auf der Kalksteinoberfläche (Abb. 8), was zu einer deutlichen Verringerung der Lösegeschwindigkeit des Kalksteins führt, weil der Zutritt des sauren Sickerwassers erschwert wird. Bei gleichbleibender Verweilzeit des Sickerwassers in der Kalksteinschüttung macht sich dies an einem Absinken des pH-Wertes am Auslauf der Kalksteinschüttung bemerkbar. Wenn nichts gegen die Belagbildung auf der Kalksteinoberfläche unternommen wird, sinkt der pH-Wert weiter ab und die Reaktion zwischen Kalkstein und Sickerwasser wird immer uneffektiver. Die Verringerung der Filter-



Abb. 8: Ausfällungen von Aluminiumhydroxid auf der Oberfläche der Kalksteine nach 6 Tagen

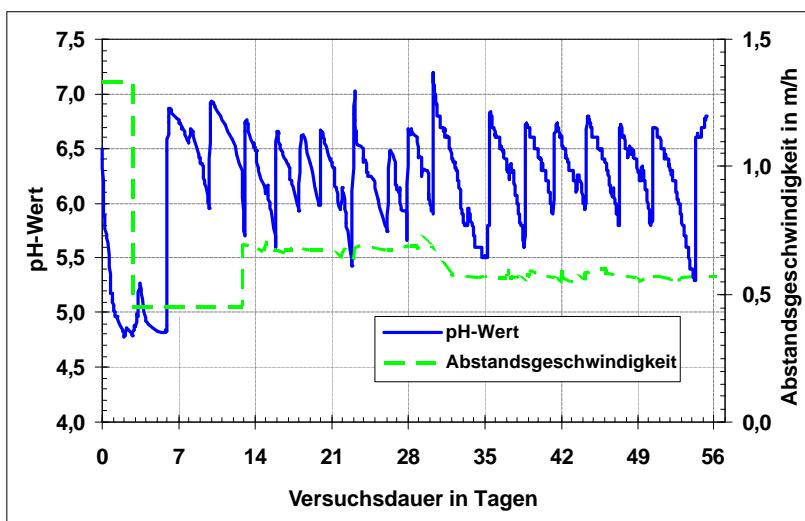


Abb. 9: pH-Zeit-Verhalten der Kalksteinschüttung bei diskontinuierlicher Spülung aller 3 bis 4 Tage (Kalksteinschüttung: Travertin Ehringsdorf, Körnung: 8-16 mm, L=40 cm, D=7 cm, $V_{Spül}=30 \text{ m/h}$)

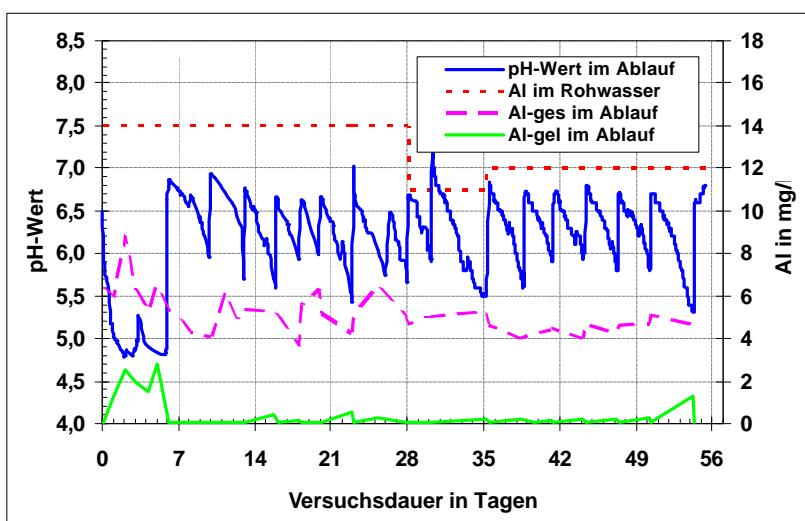


Abb. 10: Al-Konzentrationen im Ablauf der Kalksteinschüttung

geschwindigkeit (und damit die Vergrößerung der Kontaktzeit zwischen Kalkstein und Sickerwasser) bewirkt nur einen kurzzeitigen und unbedeutenden pH-Anstieg (Abb. 9). Wenn aber die Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung kurzzeitig um ein Vielfaches erhöht wird, ist es möglich einen Großteil des sich angesammelten Aluminiumhydroxides aus der Schüttung auszuspülen und damit einen Regenerierungseffekt zu erreichen. Der pH-Wert steigt nach dem Spülprozeß sprungartig annähernd auf das Ausgangsniveau an. Durch periodisches Wiederholen des Spülvorganges wird eine sägezahnförmige Kurve für den pH-Zeit-Verlauf erhalten (Abb. 9 u. 10). Der Spülvorgang ist immer dann einzuleiten, wenn der pH-Wert auf Werte < 6,0 sinkt, weil dann die Ausfällung des Aluminiumhydroxides unvollständig wird und zu hohe Konzentrationen an gelöstem Aluminium im Sickerwasser verbleiben (Abb. 10).

Bei den Laborversuchen haben wir festgestellt, daß neben Aluminium, auch Kupfer zu etwa 80 % aus dem Sickerwasser eliminiert wird. Nickel und Zink, die im Sickerwasser im Konzentrationsbereich < 1 mg/l auftreten, passieren die Kalksteinschüttung ohne wesentliche Veränderung.

Konzept für eine Versuchsanlage

Die positiven Ergebnisse zur Aluminiumeliminierung aus dem Haldensickerwasser im Laibomaßstab bildeten die Grundlage für den Entwurf einer Freiland-Versuchsanlage zur Behandlung von ca. 1 m³/h Haldensickerwasser. Die Pilotanlage wurde mit folgenden Teilstufen konzipiert: Kalksteindränage, Rauhbetrinne, Absetzbecken und Makrophytenanlage (Sumpfbeet). In der Kalksteindränge erfolgt die Entsäuerung des Wassers und die bereits ausführlich diskutierte Ausfällung von Aluminiumhydroxid. In der sich anschließenden Rauhbetrinne wird durch turbulente Strömungsverhältnisse eine Gleichgewichtseinstellung mit der Atmosphäre angestrebt, um ein Ausgasen des in der Kalksteinschüttung gebildeten CO₂ (siehe Gasbläschen in Abb. 8) zu erreichen. Im Absetzbecken erfolgt dann die Sedimentation der während des Spülprozesses aus der Kalksteinschüttung ausgetragenen Feststoffe. Zur Endreinigung durchläuft das Wasser ein künstlich gestaltetes und mit Makrophyten bepflanztes Feuchtgebiet.

Über den Aufbau und die Funktion der Gesamtanlage soll zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich berichtet werden. Deshalb wird an dieser Stelle nur kurz auf die Auslegung und die bauliche Gestaltung der ersten Stufe der Versuchsanlage eingegangen. Die Auslegung der Kalksteindränage erfolgte nach drei Kriterien: 1. Gewährleistung der notwendigen Verweildauer, 2. Bevorratung einer für die gesamte Betriebsdauer ausreichenden Menge an Kalkstein und 3. Gestaltung der hydraulischen Bedingungen, die einen Austrag der Fällungsprodukte gestatten. Die erforderliche Masse an Kalkstein wurde entsprechend eines Vorschlags von HEDIN & WATZLAF (1994) nach den Gleichungen (1) und (2) berechnet, wobei M₁ die Masse ist, die für die Realisierung der Verweilzeit des Sickerwassers in der Dränage benötigt wird. M₂ stellt den Verbrauch an Kalkstein durch Auflösung im sauren Sickerwasser dar. Für die geplante Betriebsdauer der Anlage von 5 Jahren und einem Abfluß von durchschnittlich 1 m³/h wurde eine Masse von ca. 10 t Kalkstein ermittelt.

Die hydraulische Auslegung der Dränage erfolgte mit Hilfe der Darcy-Gleichung (3). Zunächst muß eine Optimierung von Querschnitt und Länge durchgeführt werden, um einerseits die Mindestverweilzeit des Wassers von 0,5 - 1 h zu garantieren und um andererseits die für den Spülprozeß notwendige Abstandsgeschwindigkeit zu realisieren. Danach wird das hydraulische Gefälle ermittelt, welches notwendig ist, um den Spülabfluß (Q_{spül}) zu erreichen. Für die Dränage der Versuchsanlage wurden folgende Daten ermittelt: Querschnitt: 0,3 m², Länge: 30 m, hydraulisches Gefälle: 3%.

Für die Versuchsanlage ist eine geschlossene Bauweise der Dränage vorgesehen, dazu wird der Kalkstein in einen mit Folie ausgelegten Graben gefüllt, mit Folie umschlossen und darüber 50 - 80 cm Erdreich aufgebracht, so daß die Schüttung im Graben einem künstlichen Grundwasserleiter vergleichbar ist. Am Ende des Grabens ist ein Betonfertigteilsschacht vorgesehen, der Ventile und Meßtechnik aufnehmen kann. Über ein mit Zeitsteuerung ausgerüstetes pneumatisches Ventil wird der Spülprozeß gesteuert. Durch die geschlossene Bauweise kann sich in der Drainage ein hydrostatischer Druck aufbauen, der für den Spülprozeß genutzt wird.

Im Herbst 1997 wurde mit dem Bau der Versuchsanlage in der Nähe von Lehesten begonnen.

$$M_1 = (Q \times r_R \times t_{th}) / n_e \quad (1)$$

$$M_2 = (Q \times C \times T) / X \quad (2)$$

$$Q = k_f \times A \times i \quad (3)$$

Q Abfluß in m³/h

r_R Rohdichte Kalkstein

t_{th} Verweilzeit

n_e Porosität der Kalksteinschüttung

C spezifischer Kalksteinverbrauch je m³ Sickerwasser

T Betriebsdauer der Anlage in Jahren

X CaCO₃-Gehalt im Kalkstein

k_f Durchlässigkeitsbeiwert

A Querschnitt

i hydraulisches Gefälle

Der Autor dankt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück, die das Projekt unter dem Kennzeichen 04600 fördert.

Literatur:

- FORD, C.H.T. (1974): Selection of limestones as neutralizing agents for coal-mine water.- Misc. Rep. - Ohio, Div. Geol. Surv. (1974), 1, S. 30-42
- HEDIN, R.S.; WATZLAF, G.R. (1994): The effects of anoxic limestone drains on mine water chemistry.- Proceedings: International land reclamation and mine drainage conference and Third international conference on the abatement of acidic drainage. - Pittsburgh, April 24-29, 1994.- Vol. 1 of 4: Mine Drainage, S. 185-194
- HEDIN, R.S.; WILLIAMS, F.M.; STARK, L.R.; WALSKI, TH.M. (1996): Environmental engineering forum: Long-term effects of wetland treatment of mine drainage; discussion and closure.- Journal of Environmental Engineering. 122 (1), S. 83-85
- KLUSMAN, R.W.; MACHEMER, S.D. (1991): Review of processes operating in constructed wetlands to attenuate acid mine drainage.- In: Geology in coal resource utilization. Peters-Douglas-C (editor) S. 513-540.
- KREMB-WAGNER, F.; KRONEN, M.; SCHUMACHER, K.-H. (1991): Zur Umweltverträglichkeit und zur Lebensdauer von Dachbaustoffen unter Berücksichtigung ihrer historischen Entwicklung und räumlichen Verteilung in West- und Ostdeutschland.- Geoökodynamik 12 (3), S. 163-185.
- LIEBESKIND, W.; LEHRIEDER, E. (1992): Der Lehestener Schieferbergbau - Geschichte, Geologie und Mineralogie. - Aufschluß, Heidelberg 43, S. 139-153
- PERRY,A.; KLEINMANN,R.L.P. (1991): The use of constructed wetlands in the treatment of acid mine drainage.- Natural resources forum (USA), 15 (3), S. 178-184
- SCHUBERT, R., STEINER, W. (1971): Der Thüringische Dachschiefer, seine gesteins-technischen Eigenschaften und seine Verwendung als Werk- und Dekorationsstein. - Z. angew. Geol., Berlin 17, S. 47-56
- WILDEMAN, TH.R.; DUGGAN, L.A.; UPDEGRAFF, D.M.; EMERICK, J.C. (1993): The role of macrophytes and algae in the removal of metal contaminants in wetland processes.- Proc., Annu. Meet. - Air Waste Manage. Assoc. (1993), 86TH (VOL. 16A), 93WA 89.03, 16pp; ISSN: 1052-6102

Anschrift des Verfassers:

Dr. Eberhard Janneck
 G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH, 09581 Freiberg, PF 1162
 Tel.: ++49 3731 369129, Fax: ++49 3731 369200
 E-Mail: geos_freiberg@t-online.de