

# FOG



## Freiberg Online Geoscience

FOG is an electronic journal registered under ISSN 1434-7512

2015, Volume 40



Broder Merkel & Mandy Hoyer (Eds.)

## Innovative methods in mine water treatment, geothermal energy utilization and in-situ leaching

Proceedings of the Mine Water Symposium 2015, Freiberg, Germany

35 contributions, 231 pages

# List of contents

## Session 1 (German):

### Methoden und Anwendung

---

Stanulla, R.	In-situ-Methoden der Untersuchung bergbaulich beeinflusster Stehgewässer – Möglichkeiten und Einsatzgebiete wissenschaftlicher Taucher	1
Eckart, M.	Nutzung von statistischen Methoden bei der Flutungsprognose von Steinkohlebergwerken – speziell: Flutungsprognose der Steinkohlebergwerke im Saarland“	11
Preuß, V.	Zu den Ursachen verminderter Leistungsfähigkeit von Infiltrationsbrunnen und den Möglichkeiten einer nachträglichen Korrektur	19
Aubel, T.	Gefahrenabwehr am Rotschlammrestloch Heide V und Verbesserung der Ablaufwasserqualität durch temporäre Wasserüberleitung in das Restloch Heide VI	27

## Session 2 (German):

### Braunkohlebergbau und dessen Auswirkungen auf die Wasserqualität

---

Willscher, S.	Bio- und hydrogeochemische Charakterisierung von Kippen-bereichen des ehemaligen Braunkohlentagebaus Witznitz	36
Uhlmann, W.	Bergbauverursachte Fließgewässerverockerung im Einzugsgebiet der Spree - Teil 1: Ursachen und aktuelle Belastungssituation	45
Totsche, O.	Bergbauverursachte Fließgewässerverockerung im Einzugsgebiet der Spree - Teil 2: Gegenmaßnahmen	57
Blankenburg, R.	Untersuchungen zum Eintragsverhalten von Fluorid in das Grundwasser auf Braunkohlentagebaukippen mittels Simulationsprogramm PCSiWaPro	65

## Session 3 (German and English):

### Chemische Wasserbehandlungsmethoden + new developments

---

Ulrich, K.-U.	Untersuchungen zur Wirkung von Eisenhydroxidrückständen aus der Grubenwasserbehandlung auf Stoffumsetzungsprozesse in versauerungsempfindlichen Kippensubstraten	74
Schöpke, R.	Praxistest zur Untergrundsulfatreduktion am Standort Ruhlmühle zur Vermeidung von Eiseneinträgen in die Vorflut (Braune Spree)	82
He, X.	New Technology and Development Tendency of Coal-mine wastewater treatment and reclamation in China	87

#### **Session 4 (English): Chemical and microbial mine water treatment methods**

---

Sapsford, D.	Manipulation of iron geochemistry for the remediation of metal mine drainage	95
Sulimova, M.	Applying of iron-manganese nodules in industrial phenol wastewater treatment	103
Yu, C.	Treatment of Iron and Copper in Wastewater by Immobilized Sulfate Reducing Bacteria and the indirect method of H <sub>2</sub> S	109
Braun, L.	Treatment of chemically reduced Mine Water (Wismut Mine Pöhla) – Advanced Oxidation Technology for Arsenic	116

#### **Session 5 (English): Membranes and filtration**

---

Prehn, V.	Ceramic membranes for the treatment of challenging process streams and industrial effluents	117
Kinčl, J.	Application of electrodialysis for mine water treatment	122
Wang, C.	China University of Mining and Technology (Beijing), School of Chemical and Environmental Engineering	128
Werner, A.	pH-dependent retention measurements of indium and germanium with nanofiltration membranes	136

#### **Session 6 (English): In-situ leaching**

---

Märten, H.	Advanced In-situ Leaching Technology for Uranium – From Innovative Exploration to Optimized Recovery	138
Merkel, B.	Fracking with supercritical CO <sub>2</sub>	140
Lutckii, D.	Extraction of rare-earth metals from leaching solutions of polymineral raw materials	152
Litvinova, T.	Separation of the heavy and light rare earth metals concentrate after sulfuric acid eudialyte concentrate treatment	159

## **Session 7 (English): Heat mining**

---

Eichinger, F.	Long term preservation and enhancement of flow paths in deep geothermal reservoirs	167
Arab, A.	First simulation results of CO <sub>2</sub> enriched water injection and its impact on geothermal project enhancement in the Malm reservoir	169
Szucs, P.	Results of the WELLaHEAD Project connected to Water and Mining. Geothermal potential of the Tokaj-Mountains. Pilot test of passive acid mine drainage water management.	170
Degering, D.	Natural radionuclides in deep geothermal heat and power plants of Germany	178

## **Session 8 (English and German): Heat mining / Geothermie**

---

Meixner, J.	GeoLaB: a perspective geo-scientific infrastructure project	186
Amro, M.	Hydraulische und chemische Stimulation von Tiefen Geothermie-Sonden im Bayerischen Malm	188

## **Poster presentations: Miscellaneous topics**

---

Brichkin, V.	Reduzierung der Alkalinität des Rotschlamm Aluminiumoxidherstellung, basierend auf hydrochemische Behandlung	189
Bud, I.	North University Centre of Baia Mare (Baia Mare, Romania)	195
Müller, C.	Bergbaufolgenutzung – Projekte der RAG AG im Bereich der Geothermie	202
Vasileiou, E.	Using leaching tests to investigate mine water contamination. The case study of Open South Lignite Field, Western Macedonia, Greece	208
Zhang, C.	Applicability of a manganese ore constructed wetland in the treatment of coal mine water	217
Zhang, L.	Research on Present Situation and experiment of Acid Mine Drainage processing Technology	224



---

# In-situ-Methoden der Untersuchung bergbaulich beeinflusster Stehgewässer – Möglichkeiten und Einsatzgebiete Wissenschaftlicher Taucher

---

Stanulla, Richard	GeoWiD GmbH, Morseweg 44, 01129 Dresden; <a href="mailto:info@geowid.de">info@geowid.de</a>
Engel, Jacqueline	CMAS Scientific Diving Center Freiberg, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09599 Freiberg; <a href="mailto:info@sdc.tu-freiberg.de">info@sdc.tu-freiberg.de</a>
Ganß, Robert	GeoWiD GmbH, Morseweg 44, 01129 Dresden; <a href="mailto:info@geowid.de">info@geowid.de</a>
Stanulla, Christiane	GeoWiD GmbH, Morseweg 44, 01129 Dresden; <a href="mailto:info@geowid.de">info@geowid.de</a>
Vinmans, Alfred	GTBM GmbH Umwelt Geotechnik Bodenmanagement, Wagnerweg 16, 58313 Herdecke; <a href="mailto:a.vinmans@gtbm.de">a.vinmans@gtbm.de</a>
Pohl, Thomas	GeoDive, Sachsenhofstr. 10, 09599 Freiberg; <a href="mailto:pohl@geo-dive.de">pohl@geo-dive.de</a>

---

**Zusammenfassung:** Wissenschaftliche Untersuchungen im Unterwasserbereich bringen erschwerte Bedingungen für Datenerhebung und Probenahme mit sich. Besonders im Zusammenhang mit bergbaulich beeinflussten Gewässern sind kontinuierliche Untersuchungen und eine intensive Überwachung geologischer, biologischer und hydrologischer Parameter essentiell notwendig. Hierfür ist der Einsatz wissenschaftlich geschulter Tauchpersonals ein innovativer Ansatz, der eine effektive und umfassende Bearbeitung solcher Maßnahmen sicherstellt. Das Aufgabenspektrum reicht dabei von Standsicherheitsuntersuchungen an subaquatischen Böschungen über Wasserqualitätsanalysen bis hin zur Erstellung fachspezifischen Kartenmaterials und Überprüfung oder Dokumentation technischer Anlagen. Der Wissenschaftliche Taucher kann die tatsächliche Situation direkt vor Ort operativ einschätzen, angemessen auf diese reagieren und aussagekräftige Umgebungsbeobachtungen direkt während des Tauchganges festhalten. Der vorliegende Beitrag zielt darauf ab, entsprechende Einsatzgebiete und Untersuchungsmöglichkeiten vorzustellen und deren Vor- und Nachteile zu beleuchten. Mit diesen kann eine integrierte, effiziente und umfassende wissenschaftliche Analyse der sensiblen und dynamischen Ökosysteme bergbaulich beeinflusster Stehgewässer vorgenommen und damit der Kenntnisstand zu diesen Themen verbessert werden.

---

## 1 Einleitung

### 1.1 Hintergrund

Tagebaurestseen bedürfen auf Grund ihrer speziellen Entstehungsgeschichte einer intensiven wissenschaftlichen Betreuung und Überwachung. Problemstellungen aus den Bereichen der Bio-, Geo- und Umweltwissenschaften müssen interdisziplinär untersucht und bearbeitet werden. Naturgemäß liegen dabei weite Teile des Untersuchungsgebietes unterhalb der Wasseroberfläche. Da vorhandene Daten durch die rapide und diverse Entwicklung der Gesamtsysteme häufig unscharf oder wenig aussagekräftig sind, bedarf es einer möglichst umfassenden und genauen Herangehensweise zur wissenschaftlichen Untersuchung solcher Gewässer. Oft ist es nicht ausreichend, indirekte Methoden von der Was-

seroberfläche aus anzuwenden, da ihnen für bestimmte Fragestellungen die notwendige Genauigkeit und Aussagekraft fehlt. Der Einsatz wissenschaftlich geschulten Tauchpersonals für Probenahme und Messwerterhebung stellt eine effektive und kostengünstige Alternative dar. Dem wissenschaftlichen Taucher ist es möglich, die geforderten Untersuchungen direkt am Untersuchungsobjekt unter Wasser durchzuführen. Dies gewährleistet zum einen eine deutlich erhöhte Datenqualität, da der Wissenschaftler konkret sieht, was er misst oder beprobt, was von der Wasseroberfläche oft nicht möglich ist. Zum anderen können während der Untersuchung wichtige Umgebungsbedingungen, wie zum Beispiel das lokale Auftreten spezieller Biomarker, dokumentiert werden. Im Vergleich zu den herkömmlichen Überwassermethoden lässt sich so eine deutlich höhere Datenquantität erreichen, welche für die Gesamtbetrachtung des Ökosystems (Tagebaurest-) See von großer Bedeutung ist.

Die vorliegende Abhandlung präsentiert die etablierten Techniken und Einsatzgebiete eines Wissenschaftlichen Tauchers vor dem Hintergrund eines kontinuierlichen Monitoringprozesses an einem Tagebaurestsee und beleuchtet deren Vor- und Nachteile im Vergleich zu herkömmlichen Methoden der Gewässeruntersuchung. Sie soll den zuständigen Behörden Anreize und Verbesserungsvorschläge im Rahmen der Gewässeruntersuchung und Renaturierung der Bergbaufolgegewässer nahe bringen und einen interdisziplinären Dialog zu diesem Thema initiieren.

## 1.2 Herkömmliche Methoden

Bisher eingesetzte Methoden zur Untersuchung von bergbaulich beeinflussten Stehgewässern liefern häufig eine Fülle an Daten mit geringem Arbeitsaufwand im Gelände, welche insbesondere für allgemeine Überblickserhebungen gut geeignet sind. Ungeachtet dessen haben die unterschiedlichen Ansätze einen sehr fokussierten Einsatzbereich.

### *Einsatz von Tauchrobotern*

Der Einsatz von Tauchrobotern ist für Fragestellungen in Betracht zu ziehen, bei denen akute Lebensgefahr droht, sei es durch technische Anlagen, besondere Gegebenheiten im Gewässer oder schlicht durch die Einsatztiefe an sich. Durch den hochspeziellen Anwendungsbereich und auftragsspezifische Sonderfunktionen, welche über eine Videofunktion hinausgehen, sind diese Roboter äußerst kostenintensiv und erfordern zusätzliches, hochqualifiziertes Personal für Wartung und Bedienung.

### *Einsatz von Berufstauchern*

Berufstaucher arbeiten ausschließlich im technischen Bereich (Schweißen, Betonieren, Trennschneiden, usw.) und stellen somit für wissenschaftliche Bearbeitungen keine zielführende Alternative dar. (Geo-) chemische Probenahmen oder Dokumentationen geo- und biowissenschaftlicher Sachverhalte erfordern ein großes Maß an Fachkompetenz. Neben dieser sind sowohl die Kenntnis als auch die gewissenhafte Umsetzung wissenschaftlicher Arbeitsmethoden von allergrößter Bedeutung.

### *Einsatz von Booten*

Der Einsatz von Fachpersonal auf Booten ist häufig eine sinnvolle Option, besitzt aber einen erheblichen Nachteil: der Bearbeiter kann keine Umgebungsdetails unter Wasser erkennen und dokumentieren – er sieht schlichtweg nicht, was er beprobt oder misst. Die Entnahme einer großen Anzahl von Wasserproben im Flachwasserbereich und in der freien Wassersäule sowie das Einbringen einer Multiparameter-Sonde werden sehr effektiv vom Boot aus realisiert. Das Gros dieser Probenahmen und Messungen wird jedoch „blind“ durchgeführt und kann nur an Hand der Tiefe korreliert werden. Selten werden auch seilgeführte Kameras eingesetzt, welche jedoch starken Limitierungen unterliegen und im Vergleich zu deren Nutzen sehr kostenintensiv sind. Besonders vom Boot aus durchgeführte (Wasser-) Probenahmen und Messungen direkt über dem Gewässergrund bergen der Erfahrung nach ein erhöhtes Fehlerpotenzial bzw. weisen auf Grund fehlender Umgebungsinformationen eine zu geringe Datendichte auf und können daher leicht fehlinterpretiert werden. Ist dies Grundlage für Folge-

maßnahmen und mangelt es an fehlenden Referenzmessungen, entstehen dadurch unnötige Kosten und Arbeitsaufwand.

## 2 Methoden Wissenschaftlicher Taucher

Das Aufgabenspektrum eines Wissenschaftlichen Tauchers kann in drei wesentliche Hauptbereiche untergliedert werden: Kartierung, Dokumentation und Probenahme. Nahezu alle wissenschaftlichen Fragestellungen im Unterwasserbereich lassen sich auf diese Hauptaufgaben zurückführen.

### 2.1 Kartierung

Kartierungen umfassen aktive Datenerhebungen der Geo-, Bio- und Umweltwissenschaften. Einen wichtigen Aufgabenbereich stellen dabei die geowissenschaftlichen Kartierungen dar. Hierzu gehören topographische und morphologische Kartierungen, welche Auskunft über die „Geländesituation“ unter Wasser geben. Kartierungen zu Lithologie, Petrographie und Sedimentologie liefern Daten zu vorkommenden Gesteinen bzw. Sedimenten und deren Zusammensetzung. Ergänzt durch paläontologische Untersuchungen können damit Rückschlüsse auf die Entstehungsgeschichte und die vorherrschenden Ablagerungsbedingungen getroffen werden. Ein wichtiger Themenbereich sind in diesem Zusammenhang außerdem die Böschungs- und Stoßkartierungen, welche die Einschätzung der Standicherheit von subaquatischen Böschungen erlauben (vgl. 3.1). Einen weiteren großen Themenkomplex bilden die biologischen und ökologischen Kartierungen. Anhand verschiedener Verfahren wie der Makrophytenkartierung lassen sich Aussagen hinsichtlich des ökologischen Gewässerzustandes ableiten (vgl. EG-WRRL). Die Dokumentation von Biozöosen, deren Diversität und Verbreitung sowie die Identifizierung spezieller Biotope dienen dabei als messbare Parameter. Durch den Einsatz von qualifiziertem Tauchpersonal werden klar definierte Transekte durch das Gewässer gelegt und dokumentiert. Somit können auch vereinzelt auftretende Arten aufgefunden und die Makrophytengrenzen deutlich genauer festgelegt werden. Die physikalische und chemische Kartierung liefert Informationen über physiko-chemische Parameter als Grundlage für eine Quantifizierung der vorherrschenden Umweltbedingungen. Die Messung von Temperatur und Wärmemengen in Sediment-, Wasser- oder Gasphasen sowie die Erfassung thermischer Gradienten (flächig oder profilhaft) ermöglichen eine thermodynamische Einschätzung (Müller 2011). So lassen sich Rückschlüsse auf biologische Prozesse ziehen, welche wiederum als markante Anzeiger für konkrete Anomalien genutzt werden können (z. B. Massenvorkommen bestimmter Arten oder deren vollständige Abwesenheit). Darüber hinaus werden auch hydrochemische Parameter wie die elektrische Leitfähigkeit, der pH-Wert oder das Redoxpotential erfasst und in die Gesamtbewertung eingebunden. Diese Kombination erlaubt eine umfassende Charakterisierung des Gesamtsystems.

### 2.2 Dokumentation

Der Themenkomplex der Dokumentation ist ein essentielles Bindeglied zwischen den tauchenden Forschern und den Bearbeitern über Wasser. Eine hochqualitative und fachlich fundierte Foto- und Videodokumentation gewährt Einblicke in die Vor-Ort-Situation und dient zur Beweissicherung gegenüber Dritten. Hierbei kommen unterschiedliche Problemstellungen in Frage. Archäologische Dokumentationen werden für Ausgrabungen oder die Vermessung von Wracks sowie bei Kartierungen oder der Bergung von Fundstücken genutzt. Üblich sind auch technische Dokumentationen an Unterwassergebäuden und -geräten. Daneben werden individuelle Dokumentarfilme produziert.

## 2.3 Probenahme

Die umfassende Durchführung einer wissenschaftlichen Kartierung beinhaltet stets auch die Entnahme von entsprechendem Probenmaterial. Im Unterwasserbereich ist dies auf Grund des umgebenden Wassers in der Regel deutlich schwieriger als an Land. Um eine fundierte Aussage und sachliche Beweislage schaffen zu können, ist dennoch eine hohe Probenqualität unter Berücksichtigung einschlägiger Arbeitsvorschriften zu gewährleisten. Daher muss speziell geschultes Fachpersonal eingesetzt werden, um eine sachgerechte Probenahme und deren Dokumentation sicherzustellen. Üblicherweise wird dies in den Bereichen Geologie, Hydrologie, Biologie und Archäologie durchgeführt.

Die geologische Probenahme umfasst die Entnahme von Locker- und Festgesteinen in gestörter oder ungestörter Lagerung für petrographische, geochemische oder geotechnische Laboruntersuchungen (vgl. Stanulla et al. 2015, Prautsch et al. 2013). Es kommen je nach Gesteinsart unterschiedliche Probenahmegeräte zum Einsatz, welche die Entnahme von Misch- oder Referenzproben erlauben. Für schichtbezogene Untersuchungen werden oberflächennah Bohr- oder Sedimentkerne entnommen. In diesem Kontext werden auch austretende Fluide (Pichler et al. 2005) und Gase (Merkel et al. 2011), Schwebstoffe oder charakteristische Biota (z. B. Biomatten) beprobt.

Die Entnahme von Wasserproben dient der hydrochemischen Charakterisierung. Je nach Fragestellung können repräsentative Mischproben des Umgebungswassers entnommen oder mittels spezieller Probenahmetechniken einzelne Wasserphasen getrennt voneinander beprobt werden. Anwendungsbeispiele sind die Beprobung von Grundwasserzutritten oder Hydrothermalquellen (z. B. Schipek und Merkel 2011). Ein gut geplanter Tauchgang liefert darüber hinaus tiefenreferenzierte Zusatzinformationen beispielsweise über Stratifizierungen, Trübungslagen, die Lebewelt im Allgemeinen oder biologische Anomalien und bildet eine gute Ergänzung zu Messdaten und Probenmaterial.

## 3 Einsatzbereiche Wissenschaftlicher Taucher

Im Folgenden werden typische Einsatzbereiche Wissenschaftlicher Taucher vorgestellt. Es handelt sich keinesfalls um eine abschließende Aufstellung des theoretisch Machbaren, sondern um eine Übersicht etablierter Methoden (Abb. 1). Das Wissenschaftliche Tauchen hat seinen Ursprung im Wesentlichen in der universitären Grundlagenforschung, welche aquatische Systeme, meist unabhängig von wirtschaftlichen Fragestellungen, in Hinblick auf unterschiedlichste Forschungsschwerpunkte analysiert. Dennoch bietet dieser Untersuchungsansatz auch im gewerblichen Sinn sinnvolle und gewinnbringende Möglichkeiten, eine Vielzahl neuer Erkenntnisse zu generieren und dadurch (Sanierungs-) Maßnahmen zu effektiveren.

### 3.1 Geowissenschaften

Der Fachbereich Geowissenschaften befasst sich mit den Gegebenheiten im und am Grund des Sees. Eine fundierte Analyse und Charakterisierung der abgelagerten Materialien schafft eine wichtige Planungsgrundlage, z. B. für die Zuordnung von Deponieklassen im Rahmen von Deklarationsanalysen vor dem Aushub von Seen oder Talsperren, und ermöglicht im Problemfall die Einleitung notwendiger (bodenverbessernder) Gegenmaßnahmen. Weiterhin beeinflusst der Gesteinschemismus die vorkommende Lebewelt und in bestimmtem Ausmaß die Hydrochemie, welche sich wiederum auf das Gestein auswirkt, was sich in verschiedenen Erosionsmechanismen widerspiegelt (z. B. Lösungs- / Laugungserscheinungen, siehe Abb. 1 - h). Die umfassende Analyse der geowissenschaftlichen Parameter hilft also, die Gesamtheit der ablaufenden Prozesse zu erfassen und dient als Grundlage für eine Vielzahl an weiterführenden Untersuchungen, Einschätzungen und Maßnahmen.

*Standsicherheit subaquatischer Böschungen*

Eine der aktuellsten Fragestellungen in diesem Bereich sind die Standsicherheiten subaquatischer Böschungen (Abb. 1 – c). Besonders im Zusammenhang mit Kippensedimenten und tagebaulicher Aktivität stellt dieser Bereich ein wichtiges Betätigungsfeld mit großem Untersuchungsbedarf dar. Aufbauend auf Kartierungen und der Probenahmen in Verbindung mit bodenmechanischen Laborversuchen kann die Standsicherheit von Unterwasserböschungen beurteilt werden. Die Herangehensweise unterscheidet sich grundsätzlich nach Art der Böschung (Lockergestein: z. B. Tagebaurestseen; Fels: z. B. Steinbruchseen).

Bei Lockergesteinsböschungen stellt sich natürlicher Weise ein eher flacher Böschungswinkel (~1-45°) ein. Dennoch ist die Standsicherheit der Böschung wichtig für die Uferzone, die durch Rutschungen potenziell gefährdet ist. Die klassische Herangehensweise an die Beurteilung von Standsicherheiten bei Lockergesteinsböschungen ist die geotechnische Einschätzung der anstehenden Böden im Uferbereich. Dort werden mittels Ramm- bzw. Drucksondierungen die Bodenkennwerte und die Tragfähigkeit der Böden ermittelt. Ausgehend von diesen Werten wird die Böschungsstandsicherheit der Unterwasserböschung abgeleitet. Diese Beurteilung der Böden außerhalb des Gewässers sollte durch den Einsatz Wissenschaftlicher Taucher und deren Methoden der Kartierung und Probenahme in-situ überprüft werden. Nur so kann durch geeignete Vor-Ort-Untersuchungen sichergestellt werden, dass die Annahmen aus der Analyse des unbeeinflussten Uferbereiches zutreffend sind.

Die Herangehensweise an Felsböschungen unter Wasser ist angepasst an die Materialeigenschaften der jeweiligen Lithologie. Daher werden die Methoden der geologischen Kartierung über Wasser mittels Geologenkompass und statistischer Auswertung der Messwerte in stereographischen Projektionen angewendet. Vor Beurteilung der Unterwasserböschung ist eine Kartierung der Schicht- und Trennflächen sowie deren Raumlage unumgänglich. Die unter Wasser erkannten Trennflächen werden analog ausgewertet und in das bereits über Wasser gemessene Kluftsystem eingeordnet. Der Einsatz von Unterwasserkompanen und die Abschätzung der Raumlage von Klüften und Trennflächen erfordern ausgebildete Wissenschaftliche Taucher.

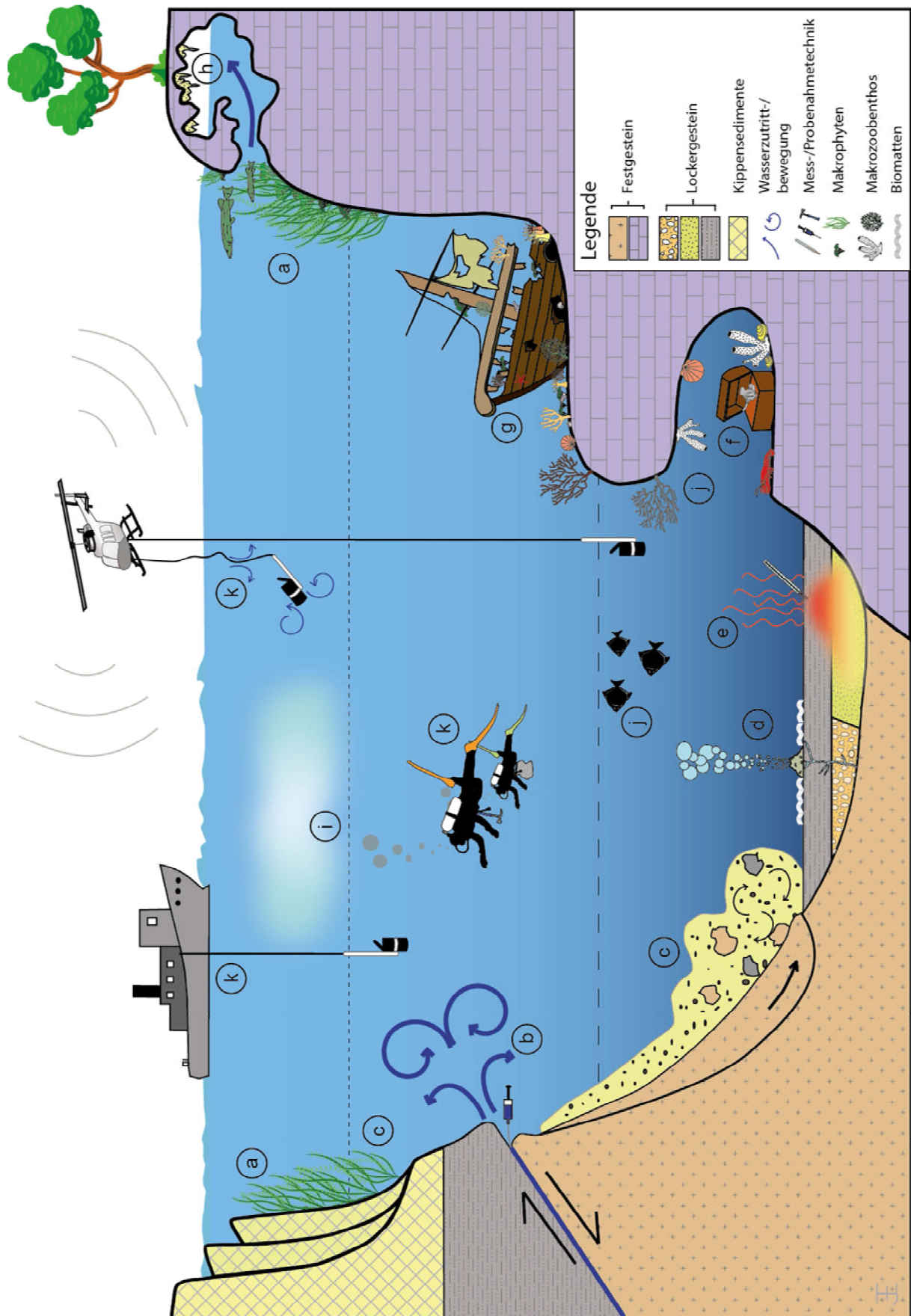


Abb. 1: Schematische Darstellung typischer Einsatzgebiete und Methoden Wissenschaftlicher Taucher. *a* - Gewässerökologische Untersuchung mittels verschiedener Proxies (z. B. Kartierung submerser Makrophyten). *b* - Subaquatische Grundwasserzutritte (oft diffus verteilt); detaillierte Bewertung und Beprobung mittels zielgerichteter in-situ Aufnahme und Parameterbestimmung (pH, elektri-

sche Leitfähigkeit, Temperatur, etc.). *c* - Einschätzung der Standsicherheit von subaquatischen Böschungen einschließlich Gefährdungsanalyse: Ausbildung von tektonisch aktiven Flächen, sichtbar an Verteilung von Sediment und Bewuchs sowie kleintektonischen Elementen, lokalen Sedimentanomalien und Grundwasserzutritten. Subaquatische Rutschung: UW-Dokumentation der Ablagerungen inklusive differenzierter Beprobung in der Fläche. *d* - Subaquatische Gasaustritte mit typischen Bakterienkolonien/-matten; Quantifizierung des Gasvolumenstromes und Entnahme von Probenmaterial (Gas, Mikroorganismen); *e* - Thermische Anomalien; Messung und Bewertung thermodynamischer Charakteristika inkl. Ursachenanalyse. *f* - Dokumentation von morphologischen, lithologischen oder ökologischen Besonderheiten (paläo - rezent); Dokumentation der von der Oberfläche schwer oder nicht erreichbaren Strukturen und zugehöriger sekundärer Entwicklungen. *g* - Anthropogen verursachte Strukturen; Detailanalyse von (industrie-) archäologischen Strukturen (Altbergbau, Wracks). *h* - Lösungsgebundene Reliefstrukturen; Subrosion/Laugung, Paläo- und Rezentkarst, Grundwasserinteraktionen mit zugehörigen Präzipitaten (Travertin, Sinter, Verockerung), spezifische Pflanzenzonierung sowie Standsicherheiten von Uferzonen (flutungsbezogene Instabilitäten). *i* - Diffuse Wasserkörper und Suspensionsverteilungen; nur in-situ in Straten oder diffusen Wolken sichtbar und beprobungsfähig (durch Taucher ohne schädliche Verwirbelung von „außen“ lösbar). *j* - Biomonitoring: Artenvielfalt und -verteilung; Einschätzung von Umwelteinflüssen auf die Lebewelt. *k* - Stratifizierte Wasser-Biota-Beprobung durch Wissenschaftliche Taucher mit Ausrüstung (Messgeräte, Probenahmeausrüstung, Foto/Video; symbolhaft: ein Einsatzteam); die beiden horizontalen Linien (gestrichelt) deuten die unterschiedlichen Straten an. Externe Beprobungen (Boot, Helikopter) sind auf indirekte Messkontrollen angewiesen; Grenzbetrachtungen sind kaum kontrollierbar; Verwirbelungen der oberen Wasserschichten bedingen eine zusätzliche Durchmischung des Wasserkörpers.

### *Risikobewertung*

Die Beurteilung der Standsicherheit von Unterwasserböschungen ist in Form einer Gefährdungsabschätzung vorzulegen, in welcher das Risiko von Böschungsrutschungen bzw. Felsstürzen diskutiert und Empfehlungen ausgesprochen werden. Die Empfehlungen können in Form von Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen oder als Sanierung und Beseitigung von Gefährdungen formuliert werden. Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen werden als Verbote und Absperrungen für gefährdete Bereiche umgesetzt. Mögliche Sanierungsmaßnahmen von rutschungsgefährdeten Lockergesteinsböschungen sind beispielsweise Vorschüttungen von standsicherem Material zur Abflachung der Böschungen.

## 3.2 Öko- und Biowissenschaften

Die EG-Wasserrahmenrichtlinie setzt auch für Bergbaufolgelandschaften das Ziel, ein gutes ökologisches Potenzial zu erreichen und devastierte Gebiete zu rekultivieren. Um diese Entwicklung zu ermöglichen, werden erhebliche gewässerstrukturelle Veränderungen getätigt. Die Gewässer liegen zunächst deutlich unter dem angestrebten Zustand. Um den daran anschließenden Prozess zu verfolgen und die Einhaltung der Richtlinie zu gewährleisten, sind regelmäßige Untersuchungen notwendig.

### *Sofortparameter*

Zur Analyse der Wasserqualität werden primär physiko-chemische Parameter erhoben (Abb. 1 – b, d, k). Dies geschieht einerseits in-situ unter Verwendung digitaler Messsonden, die in das Gewässer eingebracht werden und andererseits durch Laboranalysen entnommener Wasserproben. Im Folgenden soll jedoch nur auf in-situ Messungen eingegangen werden, weil hierfür der Einsatz Wissenschaftlicher Taucher als sinnvolle Erweiterung der konservativen Ansätze angesehen wird. Wichtige Sofortparameter sind Temperatur, pH-Wert, Sauerstoffsättigung, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit, Chlorophyll-a und die Sichttiefe. Dabei ist darauf zu achten, die Messwerte immer der jeweiligen Wassertiefe zuzuordnen.

Wie bereits erläutert, werden diese Messungen zumeist von oberhalb der Wasseroberfläche aus durchgeführt (vgl. 1.2, Abb. 1 - k). Üblicherweise wird dazu ein Punkt gewählt, der sich über der tiefsten Stelle des Gewässers befindet. Neben den Messwerten und der Wassertiefe sind ansatzbedingt keine weiteren Umgebungsdaten verfügbar. Anomalien oder Grundwasserzutritte, welche häufig an Hand

von Bioindikatoren charakterisiert werden, bleiben dabei unentdeckt oder können nicht differenziert bewertet werden (Abb. 1 –i). Der Einsatz von Wissenschaftlichen Tauchern bietet den Vorteil, den Grundbereich des Gewässers lateral dokumentieren zu können und somit eine Vielzahl zusätzlicher Informationen bereitzustellen.

Die Sichttiefe wird über eine Secchi-Scheibe von der Wasseroberfläche aus bestimmt. In Kombination mit wissenschaftlichem Tauchpersonal sind hier deutlich genauere Angaben zur vertikalen und lateralen Schichtung von Wasserstraten möglich. Auch räumlich begrenzte Schwebstoffwolken können so identifiziert und eingegrenzt werden.

### *Lebewelt*

Zur ganzheitlichen Bewertung eines Gewässers ist neben der Bestimmung der physiko-chemischen Parameter auch die Betrachtung der Lebewelt von großer Bedeutung (z. B. Pohl et al. 2014, Wucherer und Michelis 2012; Abb.1 – a, j). Neben makroskopischen und mikroskopischen Pflanzen und Tieren sind Bakterien und Protisten (z. B. Algen; Abb. 1 -d) wichtige Indikatoren für den Zustand des Gewässers (Fritz et al. 2013) oder lokale Anomalien.

Eine besondere Rolle nehmen Makrophyten ein, deren Vorkommen bestimmte ökologische Verhältnisse voraussetzt. Als klassisches Beispiel ist die Makrophytenkartierung zu nennen, die das flachste (obere Makrophytengrenze) und das tiefste Vorkommen (untere Makrophytengrenze) jeder Spezies erfasst und eine taxonomische Bestimmung der verschiedenen Arten liefert (Abb. 1 –a). Konventionell wird dabei vom Boot aus gearbeitet, indem man die Makrophyten mit einem Rechen an die Oberfläche holt und dort bestimmt. Neben der ökologischen Beeinflussung durch das Herausreißen des Materials ist das Fehlerpotenzial durch die fehlende Sichtverbindung zum Grund groß. Ein Umdenken hat insoweit eingesetzt, dass bei der Makrophytenkartierung bereits vermehrt auf Taucher zurückgegriffen wird. Neben den fachlichen Anforderungen sind allerdings auch gesonderte arbeitsschutztechnische Rahmenbedingungen auf Grund der Einsatztiefen der Taucher und den damit verbundenen Druckbedingungen zu beachten, sodass grundsätzlich nur speziell geschultes Fachpersonal eingesetzt werden sollte (vgl. Merkel et al. 2009).

## **3.3 Sonstige Methoden**

Die Qualifikationen eines Wissenschaftlichen Tauchers beschränken sich nicht nur auf die Anwendung geo-, bio- oder ökowissenschaftlicher Arbeitsmethoden. Heutzutage ist für jede wissenschaftliche oder technische Dienstleistung eine fundierte, lückenlose und aussagekräftige Dokumentation unerlässlich. Dabei ist zu beachten, dass zum Beispiel der Umgang mit Unterwasserkameras auf Grund des dreidimensionalen Raumes, in dem man sich bewegt, eine qualifizierte Ausbildung sowie vertiefte Fachkenntnis erfordert, um reproduzierbare und erfolgsversprechende Ergebnisse zu erhalten.

Wissenschaftliche Taucher können Videodokumentationen technischer Anlagen unter Wasser wie z.B. Talsperren erstellen, welche die nötige Arbeitsgrundlage für den nicht-tauchenden Bearbeiter schaffen. Professionell dokumentierte Video- und Audioaufnahmen dienen außerdem der wissenschaftlichen Auswertung, der Erstellung von Dokumentarfilmen für Präsentationszwecke usw. (Abb. 1 –g).

Die technische Dokumentation von (z.T.) subaquatisch errichteten Anlagen bietet die Möglichkeit, Produkt- und Prozessbeobachtungen durchzuführen, um anschließend die gewonnenen Informationen systematisch aufzubereiten (Arbeitsanweisungen, Lehrmaterial). Es kann eine Dokumentation aller Produktphasen von der Entwicklung bis zur Entsorgung oder dem Abriss erfolgen.

Weiterhin ist es möglich qualitätssichernde Arbeiten sowie Maßnahmen für eine subaquatische Bauüberwachung durchzuführen, in denen z.B. nach Installation eines technischen Bauwerkes überprüfende Beprobungen sowie Videonachweise oder auch Kontrollversuche für den Auftraggeber in-situ erbracht werden. Die umfangreichen Einsatzmöglichkeiten wissenschaftlicher Taucher stellen die festgelegten Qualitätsanforderungen für die jeweilige technische Einrichtung unter Wasser sicher und gewährleisten so eine konstant hohe Produktqualität.



## 4 Synthese

Die umfassende Überwachung und Behandlung nicht natürlich entstandener, aquatischer Ökosysteme ist sowohl europarechtlich als auch wirtschaftlich von großer Bedeutung. So ist das Ziel der EG-Wasserrahmenrichtlinie, erheblich veränderte und künstliche Oberflächengewässer in den bestmöglichen Zustand zu versetzen. Diesen zu erlangen erfordert einen tiefgründigen Wissensstand sowie eine genaue Kenntnis der entsprechenden Systeme, um daran angepasst Entscheidungen über Art und Anzahl der notwendigen Maßnahmen zu treffen. Je größer der Erfolg dieser Maßnahmen ausfällt, desto besser sind die Ausgangsbedingungen zur Erschließung dieser Gebiete für Wirtschaft und Tourismus.

Tagebaurestseen als dynamische und sehr anfällige Systeme bedürfen eines regelmäßigen Monitorings, um die Einhaltung der Richtwerte und die öffentliche Sicherheit zu gewährleisten.

Unter den verschiedenen sinnvollen Herangehensweisen für die erforderliche Datenerhebung ist das Wissenschaftliche Tauchen eine innovative Methode, um etablierte Arbeitstechniken in den Unterwasserbereich zu übertragen und dadurch neue Möglichkeiten in der Erkundung, Beprobung und Bewertung von Gewässern zu ermöglichen. Da es sich bei Tagebaurestseen um potenziell besonders risikobehaftete Gewässer handelt, sind außerdem entsprechende Sicherheitskonzepte erforderlich. Der Einsatz Wissenschaftlicher Taucher versteht sich als Ergänzung und Weiterentwicklung etablierter Methoden. Beispielsweise ist die repetitive und großflächige Entnahme von Proben aus der Wassersäule konventionell schnell und kosteneffizient zu lösen und sorgt für einen großmaßstäblichen Datensatz, auf dem inhaltlich aufgebaut und mögliche Anomalien oder Besonderheiten eingegrenzt werden können. Daran anschließend folgt die gezielte Erkundung, Dokumentation und Untersuchung durch das Wissenschaftliche Tauchpersonal. Mit der umfassenden foto- und videografischen Dokumentation erhält der Auftraggeber eine Vorstellung der örtlichen Gegebenheiten unter Wasser und kann diesen Erkenntnisgewinn zur Erstellung problemorientierter Maßnahmen verwenden. Darüber hinaus ist die medienwirksame Nutzung solcher Materials ein attraktiver Ansatz, um positive Akzente in der Öffentlichkeitsarbeit zu setzen.

## 5 Literaturverzeichnis

- Fritz G.B., Pfannkuchen M., Struck U., Hengherr S., Strohmeier S., Brümmer F. (2013): Characterizing an anoxic habitat: sulphur bacteria in a meromitic alpine lake. In: J., Seckbach (Ed.) *Anoxia: Fossils, Anaerobic and Microaerophiles. Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology*, Springer Verlag. S. 449-461
- Merkel B., Planer-Friedrich B., Pohl T., Schipek M. (2011): Development of a Gas Sampling Technique for Determining Trace Elements in Submarine Volcanic Gas Exhalations. *Procedia Earth and Planetary Science*, Volume 4, 50-56.
- Merkel B., Schipek M. & Pohl T. (2009): Work Instruction for Scientific Diving at TU Bergakademie Freiberg. International Workshop: Research in shallow marine and fresh water systems. *FOG - Freiberg Online Geoscience*, 22, 142-144.
- Müller C. (2011): Geothermal state of shallow submarine geothermal systems and isotopic signatures of Panarea, Aeolian Islands (Italy). *FOG 2011*, Vol 30.
- Pichler T. (2005): Application of Stable and radiogenic isotopes as tracers for the origin, mixing and subsurface history of fluids in shallow-water hydrothermal systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. V. 139, no. 3-4, p. 211-226.
- Pohl T., Al-Muqdad S. W., Ali M. H., Al-Mudaffar F.N., Ehrlich H., Merkel B. (2014): Discovery of a living coral reef in the coastal waters of Iraq. *Sci. Rep.* 4, 4250; DOI:10.1038/srep04250 (2014)
- Prautsch A., Stanulla R., Pohl T., Merkel B. (2013): Geochemical and mineralogical investigation of degassing structures caused by recent volcanic Hydrothermalism, La Calcara, Panarea (Italy). 3rd International Workshop "Research in Shallow Marine and Fresh Water Systems", Bremen, February 2013
- Schipek M., Merkel B. (2011): Continuous monitoring of dissolved CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S: Technical application in the submarine hydrothermal system of Panarea, Italy. *Procedia Earth and Planetary Science*, Volume 4, 74-79.
- Stanulla R., Pohl T., Ganß R., Merkel B. (2015): Geological sampling techniques for underwater research - an overview. 1st European Conference on Scientific Diving, Stuttgart, 03/2015
- Wucherer M.F., Michiels N.K. (2012): A fluorescent chromatophore changes the level of fluorescence in a reef fish. *PLoS ONE* 7(6): e37913

---

# Nutzung von statistischen Methoden bei der Flutungsprognose von Steinkohlebergwerken – speziell: Flutungsprognose der Steinkohlebergwerke im Saarland

---

Eckart, Michael	DMT GmbH@Co. KG, 45307 Essen, Am Technologiepark 1, <a href="mailto:michael.eckart@dmf-group.com">michael.eckart@dmf-group.com</a>
Klinger, Christoph	DMT GmbH@Co. KG, 45307 Essen, Am Technologiepark 1, <a href="mailto:christoph.klinger@dmf-group.com">christoph.klinger@dmf-group.com</a>
Frankenhoff, Hagen	RAG Deutsche Steinkohle AG, 44649 Herne, Shamrockring 1, <a href="mailto:hagen.frankenhoff@rag.de">hagen.frankenhoff@rag.de</a>

---

**Zusammenfassung:** Für die Flutungsprognosen in untertägigen Bergbaurevieren haben sich in den letzten Jahren Boxmodellkonzepte durchgesetzt, welche dem Umstand Rechnung tragen, dass die Strömung in diesen Revieren maßgeblich auf offenen Streckensystemen stattfindet. Diese Verfahren zeichnen sich durch eine hohe Flexibilität des Diskretisierungsverfahrens aus, ermöglichen die Berücksichtigung von turbulenten Strömungsgesetzen und erlauben qualitativ hochwertige Stoffprognosen. Der korrekten Beschreibung des Wasserdurchleitungsvermögens kommt somit eine wesentliche Bedeutung für die Beschreibung/Prognose der Flutungsentwicklung und auch der Verteilung von Zuflüssen unterschiedlicher Qualität zu. Bereits zur Prognose der Flutung der französischen Steinkohlegruben in Lothringen im Jahre 2006 wurden Verfahren entwickelt, welche die unterschiedlichen Durchleitvermögen von Querschlägen und Richtstrecken mit statistischen Methoden beachteten. Dabei wurden statistische Verteilungsfunktionen für die Verschlechterung der Durchlässigkeit erarbeitet. Innerhalb von vielen Modellläufen (üblich 1000) wird per Zufallszahlengenerator ermittelt, welche Strecken funktionieren und welche nicht und damit eine Bandbreite von Anstiegsszenarien ermittelt. Weiterhin wurden turbulente Strömungsgesetze für Bohrlöcher und Zeitfunktionen für die bekannte Abnahme der Wasserleitfähigkeit durch Abbaue implementiert. Für das Saarland wurde diese Methode deutlich weiterentwickelt und auch auf die zahlreichen Stollensysteme zur Tagesoberfläche ausgeweitet. Die stoffliche Prognose der Flutung beruht auf einer gründlichen Analyse des Wasserstammbaumes in Zeiten aktiven Bergbaus und der Nachkalibrierung bereits erfolgter Flutungen. Darauf aufbauend erfolgte die Prognose der zu erwartenden Stoffausträge in die Vorfluter für alle derzeit relevanten Komponenten. Die statistische Analyse der Flutungsprognose hat sich als Verfahren zur objektiven Bewertung der Unsicherheiten bewährt.

---

## 1 Nutzung von statistischen Methoden bei der Flutungsprognose von Steinkohlebergwerken – speziell: Flutungsprognose der Steinkohlebergwerke im Saarland

### 1.1 Einleitung

Mit den Beschlüssen zur Stilllegung des Deutschen Steinkohlebergbaus war von einer Einstellung der Kohleförderung in Deutschland auszugehen. Durch ein Gebirgsschlagereignis in der Primsmulde wurde dieser Prozess beschleunigt, so dass seit dem Jahre 2012 die Kohleproduktion im Saarland ruht. Die Vorbereitung der Flutung oder Teilflutung eines solch großen bergbaulichen Verbundsystems stellt

eine enorme ingenieurtechnische Herausforderung dar. Dies bezieht sich einerseits auf die Flutung der Grubenbaue selbst als auch auf die Prognose der Beeinflussung des oberflächennahen Grundwasserhaushaltes.

Durch die bergbaulichen Wasserhaltungsmaßnahmen wurden bis zu 40 m<sup>3</sup>/min Grubenwasser in den Hauptwasserhaltungen Reden, Camphausen, Viktoria und Luisenthal zutage gefördert, wodurch sich ein sehr tiefer Wasserspiegel im Gebirge bzw. in den Grubenbauen einstellte. Mit der Flutung werden zusätzlich zur geogen bedingten Mineralisation des Grubenwassers Stoffe freigesetzt, die aus dem Sauerstoffzutritt zur Grube und der daraus resultierenden Pyritoxidation, wie z. B. Eisen und Sulfat, resultieren. Für die Flutung dieses Steinkohlereviere müssen belastbare Prognosen bzgl. der Stoffentwicklung und der Strömungsverhältnisse während der Flutung und im Endzustand erstellt werden. Hierfür wurde das Boxmodell der Fa. DMT eingesetzt.

## 1.2 Grundlagen des angewendeten Werkzeuges „Boxmodell“

Das Boxmodell-Programm BOX3D dient zur Berechnung der instationären dreidimensionalen Mengenströmung und des reaktiven Stofftransportes. Es setzt sich zusammen aus einem frei strukturierbaren Modell nach der Volumenbilanzmethode, welches definierte regellose Geometrien berücksichtigen kann (BOX) und einem daran direkt angekoppelten reaktiven Stofftransportmodell. Beide Modelle werden simultan gelöst. Das Modell kann laminare und turbulente Strömungsgesetze berücksichtigen. Die folgende Tabelle zeigt die implementierten Strömungsgesetze und -typen:

Tab. 1: Verbindungstypen im Boxmodell

TypNr	Objekt	Besonderheiten im Modell
1	Strecke*	Laminare Strömung, hoher <b>zeitlich konstanter</b> Leitwert, exakt definierte Überlaufpunkte
2	Abbau oder Konvergenzbeeinflusste Strecke	Laminare Strömung, Leitwert stark von Konvergenz abhängig Immer mit Zeitfunktion
3	Rohr (oder Strecke*)	Strömung turbulent
4	Bohrung	Strömung turbulent
5	Abbaue (-annäherung) mit definiertem Überlaufpunkt	Laminare Strömung, Leitwert konstant, Leitwertberechnung nach Schema Typ 6 (ohne Zeitfunktion)
6	Vielzahl von möglichen Verbindungen (relativ undefiniert) oder Abbaue (-annäherung)	Laminare Strömung, Strömung beginnt bereits am tiefsten Niveau, unabhängig von welcher Seite dieses erreicht wird. Leitwert erhöht sich mit Einstauhöhe linear, bis oberes Niveau erreicht ist
7	Versinkung aus Deckgrundwasserleiter	Ersetzt q_c_rand.str, ansonsten wird in höchste Box eingebunden, deren Sohle tiefer als GWL liegt.
8	Vertikale Verbindung	Laminare Strömung
9	Strecke*	Wie 1) zeitl. Konstanter LW jedoch größtenteils im Flöz
10	Geologische Verbindung	Laminare Strömung, konstanter Leitwert oder Leitwert direkt proportional abhängig von der Größe der durchströmten Fläche bzw. Einstauhöhe des Grubenwassers; im Bereich der Grube für besondere geologische Verbindungen wie Störungen verwendet
11	Damm in Strecke	Konstanter Leitwert, begrenzte Druckhöhe

Der Modellteil "BOX" dient insbesondere der Berücksichtigung von verschiedenartigsten hydraulischen Elementen wie z.B. Grundwasserleiter, bergmännische Strecken, Störungen und Entwässerungsleitungen. Entsprechend der Vielfalt der Strömungsformen werden laminare und turbulente Strömung sowie die zeitliche Veränderlichkeit von hydraulischen Eigenschaften gleichermaßen behandelt. Für dieses Projekt ist festzuhalten, dass eine Integration der möglichen hangenden Grundwasserleiter vereinbarungsgemäß noch nicht erfolgt. Der berechnete Wasserspiegel entspricht dem Spiegel im offenen Streckensystem der Grubenfelder. Da bei wird angenommen, dass innerhalb der Grubenfelder/Boxen im Teufenbereich des tatsächlichen stattgefundenen Abbaus aufgrund der zahlreichen Aufahrungen/Bohrungen annähernd hydraulischer Kurzschluss herrscht.

Die Aufbereitung der Daten geschieht mit einem Präprozessor und mit dem für das Boxmodell entwickelten CAD-Programm BOXCAD bzw. AutoCAD.

Die originären Modelldaten, aus welchen das Modell stets neu generiert wird, sind CAD-Daten wie Grubenfeldgrenzen (Polygone), Verbindungen (Linien) und Punkte (z.B. boxzentrierte Informationen wie Speichervolumen, chemische Kenngrößen). Alle Änderungen – auch wenn es der Anwender durch die Nutzung der speziellen Programmoberfläche nicht direkt merkt – beziehen sich auf diese CAD-Daten. Das Basisdatenformat von BOXCAD ist das international weit verbreitete SURPAC-Format.

Das Stofftransportmodell beschreibt die Konzentrationsentwicklung im Flutungswasser unter Beachtung der Freisetzung von Stoffen während der Flutung (z.B. SO<sub>4</sub>, Fe) und der Mischung mit geologischen Zuläufen, welche oftmals z.B. höhere Salzkonzentrationen aufweisen. Das Stofftransportmodell besitzt Reaktionsterme, welche die verschiedene Sorptions- und Desorptionsmechanismen sowie chemische Reaktionen zwischen und innerhalb von Phasen berücksichtigen können.

Aufbauend auf dem berechneten Geschwindigkeitsfeld wird die Stofftransportgleichung (Konvektionsgleichung) zeitparallel für die flüssige Phase gelöst. Für die feste Phase wurden Mineralphasen implementiert. Es werden verschiedene Spezies einer Mineralphase zur Beschreibung des geochemischen Milieus beachtet. Zwischen den Migranten innerhalb der flüssigen, aber auch zwischen flüssiger und fester Phase können Wechselwirkungen bestehen.

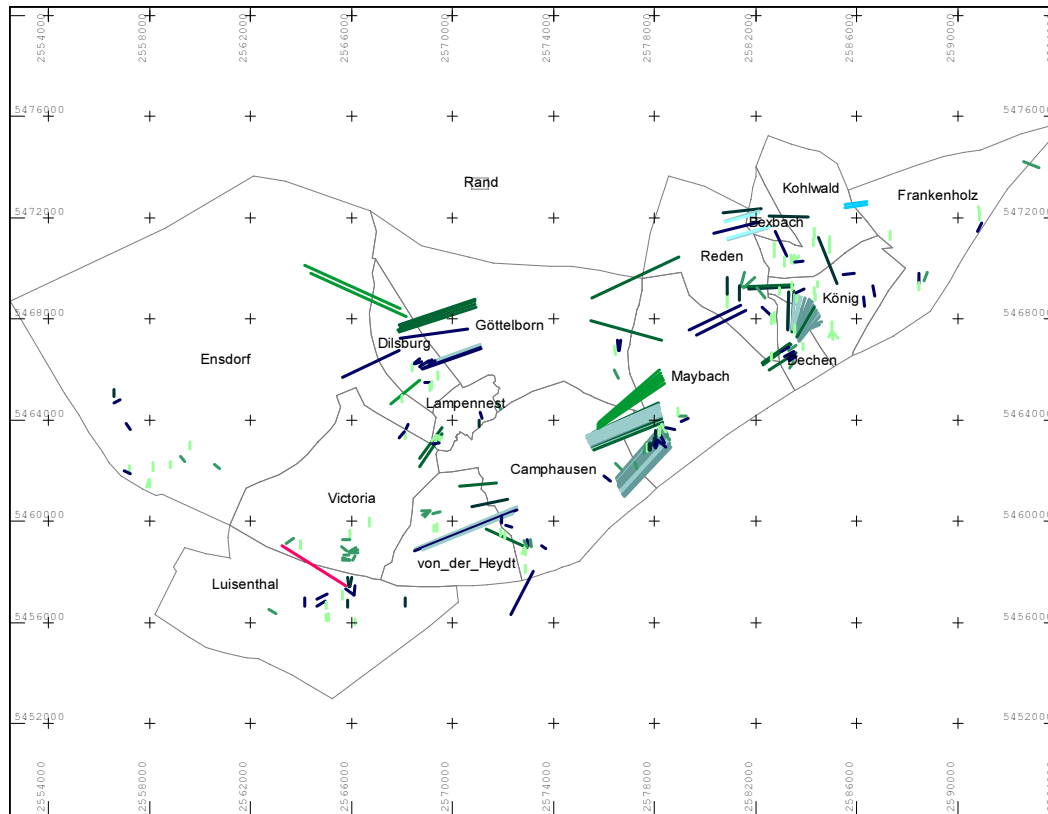
Die stoffliche Prognose der Flutung beruht auf einer gründlichen Analyse des Wasserstammbaumes in Zeiten aktiven Bergbaus und der Nachkalibrierung bereits erfolgter Flutungen. Darauf aufbauend erfolgte die Prognose der zu erwartenden Stoffausträge in die Vorfluter für alle Komponenten der Wasserrahmenrichtlinie. Die folgende Tabelle zeigt einen Auszug aus dem Mengen- und Qualitätsstammbaum des Saarlandes:

Tab. 2: Auszug aus dem Gewässerstammbaum (Menge und Qualität)

Herkunft		Wasserhebung Luisenthal					Provinz Reden incl. Göttelborn					Wasserhebung Viktoria	
Herkunftsniveau	mNN	-467	-109	GWL	Berechnung	Analyse	-600	-300	GWL	Berechnung	Analyse	GWL	
Beschreibung				Grundwasser		Luisenthal			Grundwasser		Reden		
Zulauf	L/min	250	100	210		560					21.600	21.600	3.410
Anteil Gesamt		44,6%	17,9%	37,5%					88,0%				
pH		6,20	6,50	7,20	6,44	7,56	6,70	6,20	7,00	6,81	7,60		6,70
EH	mV	150	170	130			130	150	150				16
T	°C	28,0	20,0	16,0	22,1	16,8	35,0	28,0	16,0	17,6	31,6		18,6
Elektr. Leitfähigkeit	µS/cm	20.000	6.500	1.607	10.692	10.869	11.700	5.000	1.850	2.367	2.378		2.133
Natrium	mg/L	3.550	864	197	1.813	1.838	2.400	738	198	297	305		258
Kalium	mg/L	70	43	11,9	43,4	55	150	24	11	15,2	17		24
Calcium	mg/L	650	300	80	374	374	150	118	80	85	83		81
Magnesium	mg/L	500	200	44	275	273	230	150	60	72	74		118
Eisen	mg/L	2	0,00	0,77	1,2	0,64	3,00	2,00	0,77	0,9	0,4		0,90
Mangan	mg/L	1,4	0,60	0,9	1,07	1,1	1,00	0,50	0,4	0,42	0,45		0,80
Barium	mg/L	1	1,8	0,13	0,81	0,83	10,0	1,0	0,13	0,42	0,5		0,2
Strontium	mg/L	12	6,0	0,73	6,70	7	5,0	2,0	0,73	0,94	0,8		0,6
Ammonium	mg/L	8	6,0	0,07	4,67	4,8	20,0	8,0	0,3	1,47	1,6		1,0
Chlorid	mg/L	6.700	1.154	120	3.242	3.224	3.992	550	94	220	237		212
Schwefel als Sulfat	mg/L	600	700	250	487	499	0	700	180	228	235		316
Sulfid	mg/L				0	1,6	0,0			0	0,00		1,5
Nitrat	mg/L	0	0	0	0,0	0	2	1	1	1,0	1,2		0
Nitrit	mg/L	0	0	0,02	0,01	0,07			0,02	0,02	0,1		0
Bromid	mg/L	50	20	8	29	49	45	10	2	3,7	4,2		3,8
HCO <sub>3</sub>	mg/L	1400	1.153	481	1011	1062	1.400	1.300	700	774	790		800
Summe	mg/L	13.494	4.429	1.187	7.260	7.339	8.363	3.595	1.326	1.698	1.746		1.812

### 1.3 Boxmodell des Saarlandes

Die folgende Abbildung zeigt die Diskretisierung des Strömungsraumes und die hydraulischen Verbindungen. Die vielen kleinen Striche innerhalb von Boxen stellen größtenteils Stollen/Tagesöffnungen dar. Speziell zur Berücksichtigung dieser Tagesöffnungen wurde das Boxmodell Saar weiterentwickelt.



**Abb. 1: Hydraulische Verbindungen und Tagesöffnungen**

Bevor in den folgenden Kapiteln ein spezielles Verfahren zur Bewertung des Wasserdurchleitvermögens gezeigt wird, soll die Kalibrierung des Stofftransportmodelles am Beispiel der Sulfatentwicklung in den Grubenfeldern Camphausen und Victoria gezeigt werden:

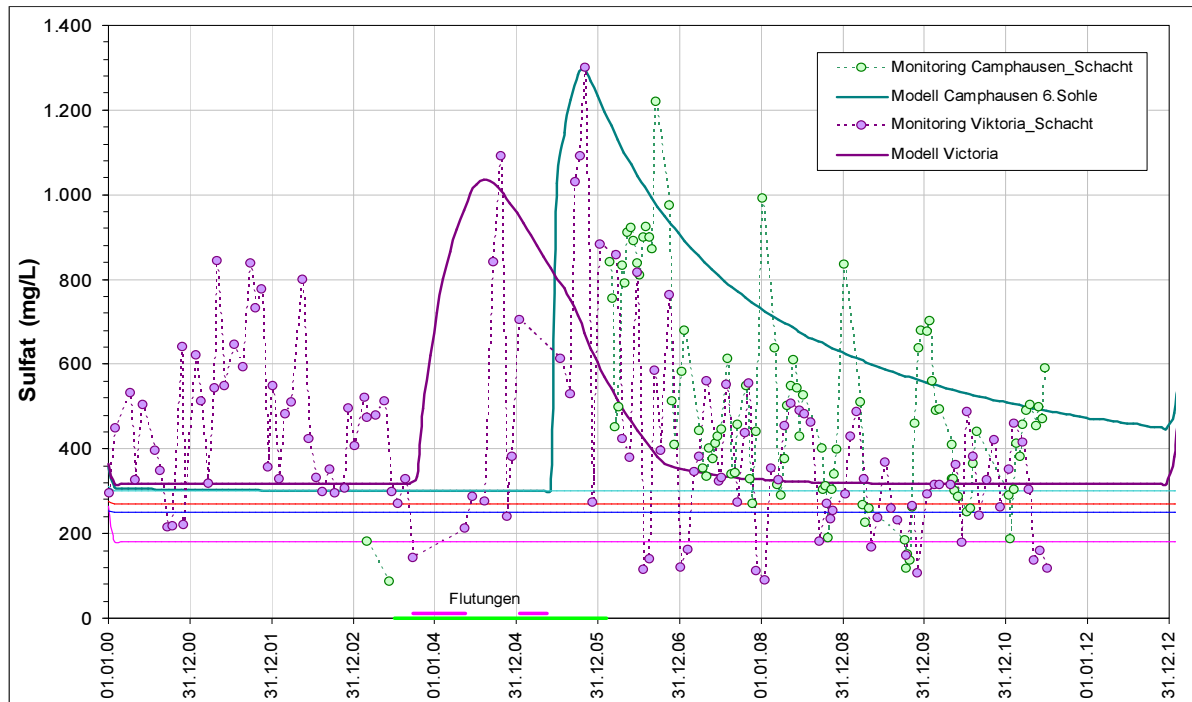


Abb. 2: Kalibrierung der Sulfatauswaschung in Camphausen und Victoria

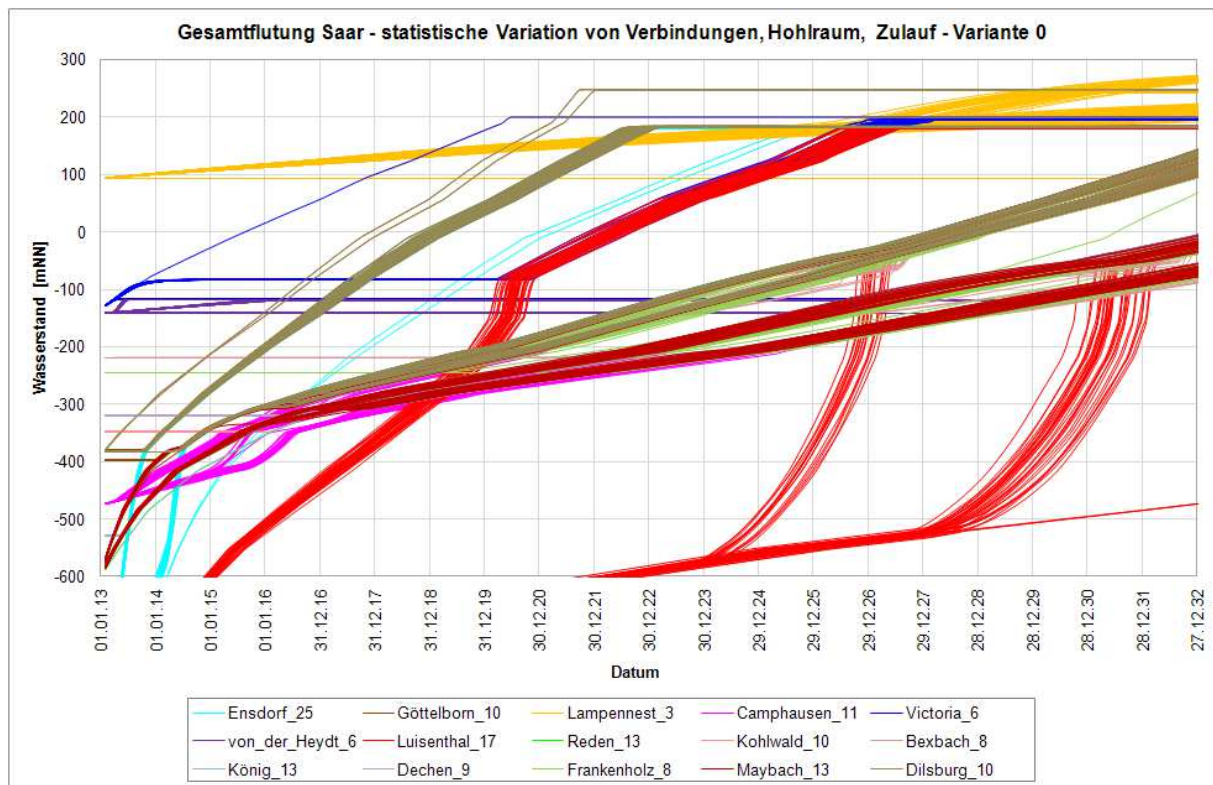
## 1.4 Statistische Betrachtungen des Wasserdurchleitvermögens

Bereits zur Prognose der Flutung der französischen Steinkohlegruben in Lothringen im Jahre 2006 wurden Verfahren entwickelt, welche die unterschiedliche Standfestigkeit von Querschlägen und Richtstrecken mit statistischen Methoden beachteten. Dabei wurden statistische Verteilungsfunktionen für die Wahrscheinlichkeit des Eintrittes eines hydraulischen Verschlusses erarbeitet. Innerhalb von vielen Modellläufen (üblich 1000) wird per Zufallszahlengenerator ermittelt, welche Strecken funktionieren und welche nicht und damit eine Bandbreite von Anstiegsszenarien ermittelt. Im Boxmodell des Saarlandes wurde dieses Verfahren auf die Bewertung des stationären Endzustandes ausgeweitet, mit der Fragestellung, bis zu welcher Höhe die Wasserspiegel in den einzelnen Grubenfeldern steigen können.

## 1.5 Berechnungsergebnisse

Das erste Beispiel zeigt die Bandbreite möglicher Anstiegsszenarien (instationäre Flutungsverläufe) und auch die Unsicherheiten im zeitlichen Verlauf der Gesamtflutung, die sich im asymptotischen Verlauf des Endstadiums schnell auf 3 Jahre für den ersten Überlauf des Flutungswassers in die Vorfluter aufsummieren können.





**Abb. 3: instat. Flutungsberechnung: statistische Variation Verbindungen, Hohlraum, Zulauf (Var. 0).**

Weiterführende Betrachtungen beziehen sich auf die Wahrscheinlichkeit, mit der sich ein bestimmter hydraulischer Endzustand bzgl. des erreichbaren Spiegelneaus einstellt. Dabei wurden stets 1000 Rechenläufe (Realisierungen) absolviert. Dabei erkennt man, dass bei vielen Szenarien trotz der Variation der Durchlässigkeiten ein bestimmter Bereich der möglichen Wasserspiegel nicht verlassen wird (Idealfall Gausverteilung mit einem eindeutigen Maximum als dem wahrscheinlichsten Szenario). Dies ist meistens dann der Fall, wenn parallele Wasserwege oder bekanntermaßen sehr stabile hydraulische Verbindungen vorliegen. Gibt es dagegen eine zweite Bündelung von Anstiegsszenarien mit einem höheren Flutungsneaus im Endzustand, muss davon ausgegangen werden, dass bestimmte sensible Verbindungen bei deren Ausfall größere Gebiete hydraulisch isolieren. Damit steigen diese Grubenfelder dann bis zum nächsten Entlastungsneaus an.

Die nach diesen Berechnungen offensichtlichen sensiblen Bereiche werden anschließend einer nochmaligen fachlichen bergtechnischen Detailbetrachtung unterzogen, z.B. durch die Besicherung von sensiblen Streckenteilen. Dabei klären sich oftmals Fehler in der Deklaration der hydraulischen Eigenschaften der Verbindungen auf, in einigen Fällen wird aber auch offensichtlich, dass es sich tatsächlich um sensible Punkte des Gesamtsystems handelt und es werden praktische Schlussfolgerungen/Maßnahmen abgeleitet

## 2 Literaturverzeichnis

- CdF (2004): Mitteilung der CdF im Rahmen des Projektes „Boxmodell Lothringen“ über Ergebnisse INERIS, DSK BW Warndt
- DMT (2005): Saarenergie - Berechnung der Grubenzuflüsse Luisenthal BW Saar - GF Warndt-Luisenthal, Gutachten 40 S.
- Eckart, M., Kories, H., Rengers, R. & Unland, W. (2004): Application of a numerical model to facilitate mine water management in large coal fields in Germany. / *Mine Water 2004 - Process, Policy and progress*, Newcastle upon Tyne, vol. 2, 209-218.
- Eckart, Langosch, u.a. (2004): Verfahren zur Ermittlung des Resthohlraumvolumens, Gutachten, 110 S., DMT GmbH
- Eckart, Klinger, Kories (2005): Boxmodell Saar, Numerisches Grobmodell für das Grubenwasser im Saarländischen Steinkohlebergbau, 52 S., DMT GmbH
- Eckart, M., Klinger, C., Rengers, R., Unland, W., Metz, M., Blachere, A. (2006): Formation Prognose der Flutungsauswirkungen im Steinkohlenbergbau, Altberbaukolloquium, Clausthal-Zellerfeld, 2005
- Geologisches Landesamt des Saarlandes: Geologische Beihefte Br. 2 und 4.
- Heizmann: Geologisches Landesamt des Saarlandes (1977): Wasserdargebot, 6986/77 GLA,.
- Hydrogeologische Karte des Saarlandes, Maßstab 1 : 100.000 (1987): Blatt 1 "Wasserleitvermögen des Untergrundes", Saarbrücken, Geologisches Landesamt des Saarlandes.
- Juch, D., Roos, W.-F. & Wolff, M. (1994): Kohleninhaltsfassung in den westdeutschen Steinkohlenlagerstätten. Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen, 38. 189-307; Krefeld.
- Klinger, C. (2003): Chemische Prozesse und Monitoring bei der Flutung von pyrithaltigen Lagerstätten. / Workshop Wismut: Flutungsbedingte Beschaffenheit von Grubenwässern, Chemnitz.
- Kories, H., & Rüterkamp, P. & Sippel, M. (2004): Field and numerical studies of water stratification in flooded shafts. – In: Jarvis, A.P., & Dudgeon, B.A., & Younger, P.L. [eds.]: *Mine Water 2004 – Process, Policy and Progress*. International Mine Water Association, Proceedings of the Symposium, Vol. 1: 149-159; University of Newcastle, Newcastle upon Tyne, UK, 19-23 September 2004
- Schneider, H. & Jung, D. (1991): Sammlung geologischer Führer, Bd. 84: Saarland, Borntraeger, 271 S.
- Semmler, W. (1940): Quellen und Grundwasser im Deckgebirge des Saarbrücker Steinkohlenvorkommens. – *Z. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen*, Bd. 88, H. 9: 247-271; Berlin
- WBK (heute DMT, 1986): Untersuchungen über die Auswirkungen des Bergbaus im Saarland auf das Grundwasservorkommen im Buntsandstein. – Gutachten, erstellt i.A. des Landesamtes für Umweltschutz, Naturschutz und Wasserwirtschaft Saarbrücken (111 S.)
- Wettmann (2004): Betrachtungen zur Grundwasserneubildungsrate und zu Einträgen in die Grubengebäude der Bergwerke Saar, Gutachten, 54 S.
- Younger, P.L. (2000): Deep mine hydrogeology after closure: insights from the UK. / *Uranium Mining and Hydrogeology III - Uranium in the Aquatic Environment*, Freiberg, 25-40.
- Younger, P.L. & Blachere, A. (2003): First-flush, Reverse First-flush and Partial First-flush: Dynamics of Short- and Long-term Changes in the Quality of Water Flowing from Abandoned Deep Mine Systems. / *Annual British Columbia ML/ARD Workshop*, Vancouver.

---

# Zu den Ursachen verminderter Leistungsfähigkeit von Infiltrationsbrunnen und den Möglichkeiten einer nachträglichen Korrektur

---

Preuß, Volker	Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau, Siemens-Halske-Ring 8, 03048 Cottbus, <a href="mailto:preuss@b-tu.de">preuss@b-tu.de</a>
Koch, Thomas	Vattenfall Europe Mining AG, Geohydrologie und Wasserwirtschaft, Vom-Stein-Straße 39, 03050 Cottbus, <a href="mailto:thomas2.koch@vattenfall.de">thomas2.koch@vattenfall.de</a>
Konrad, Thürmer	Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau, Siemens-Halske-Ring 8, 03048 Cottbus, <a href="mailto:wassertechnik@tu-cottbus.de">wassertechnik@tu-cottbus.de</a>

---

**Zusammenfassung:** Zum Schutz eines FFH-Gebietes im Beeinflussungsbereich eines Braunkohleletagebaus wurde ein Infiltrationssystem zur Anhebung des Grundwasserspiegels gebaut. Ein Element des Systems bilden 20 Infiltrationsbrunnen. Bereits nach kurzer Betriebszeit reduzierte sich die Infiltrationsleistung aller Brunnen und lag deutlich unterhalb der Zielwerte.

Die Minderung der Infiltrationsleistung wurde durch eine fortschreitende Kolmation der Filterrohre verursacht. Verschiedenen Maßnahmen zur Rehabilitation der Brunnen konnten nur eine kurzzeitige Verbesserung erbringen. Das Infiltrationswasser wies Trinkwasserqualität auf. Deshalb gab es bislang keine Erklärung für die Kolmationseffekte.

Die durchgeführten Berechnungen zeigen, dass die Kolmation der Filterrohre durch einströmendes Grundwasser aus dem Umfeld der Brunnen verursacht wird. Die Ursache liegt in einer Wechselwirkung zwischen dem Brunnenausbau und der konstruktiven Ausführung der Wassereinspeisung. Ein Feldtest mit einer modifizierten Einspeiseleitung zeigte eine deutlich gesteigerte Infiltrationsleistung.

**Abstract:** An infiltration system for increasing the groundwater level was built to protect a FFH area, which is situated in the sphere of influence of a lignite mine. The infiltration capacity of all wells declined after a short time and was significantly below the set point.

The reduction of hydraulic capacity was caused by progressive clogging of the well screen. Various measures for well rehabilitation showed only a short-term success. The used water was of drinking water quality. Therefore was no explanation for the observed clogging so far.

The calculations carried out prove that the clogging of the well screen is caused by an influx of ground water from the surrounding of the well. The reason for this effect is an interaction between the well construction and the design of the feed pipe. A field trial with a modified feed pipe showed a significantly increased infiltration performance.

---

# 1 Einleitung

Der Aufschluss von Tagebauen setzt die Absenkung des Grundwasserspiegels im Bereich der Grube voraus. Im Lausitzer Braunkohlerevier werden durch Filterbrunnenentwässerung Absenkungsbeträge vom ca.70 m erreicht. Die laterale Reichweite des durch die Grundwasserabsenkung beeinflussten Gebietes erreicht in Abhängigkeit der hydrogeologischen Verhältnisse einige Kilometer.

Im Beeinflussungsgebiet des Tagebaus Jänschwalde liegt das Flora-Fauna-Habitat (FFH) „Laßzinswiesen Jänschwalde“, dessen ökologische Charakteristik durch flurnahe Grundwasserstände geprägt ist. Im Rahmen des Genehmigungsverfahrens zum Betreiben des Tagebaus wurde der Erhalt des FFH-Gebietes beauftragt.

Eine Möglichkeit zur Begrenzung der Reichweite der Entwässerungsmaßnahmen stellt die Errichtung von Dichtwänden dar. Der Einsatz dieser Technologie ist an geologische Voraussetzungen gebunden, z.B. muss die Einbindung der Dichtwand in einen Liegendstauer gewährleistet sein. Für den relevanten Bereich des Tagebaus Jänschwalde ist diese Voraussetzung nicht gegeben, so dass der Schutz des FFH-Gebietes durch eine Dichtwand nicht realisiert werden konnte.

Im Ergebnis langjähriger Voruntersuchungen wurde die Entkopplung des lokalen Grundwasserstandes im FFH-Gebiet von dem Absenkungstrichter des Tagebaus durch die Infiltration von Sumpfungswasser auf der Abstromflanke zum Tagebau und damit einer anteiligen Kreislaufführung des Grundwassers als Problemlösung entwickelt. Die prinzipielle Wirkungsweise veranschaulicht Abb. 1. Die Infiltration erfolgt über ein Grabensystem sowie eigens dafür errichtete Schluckbrunnen.

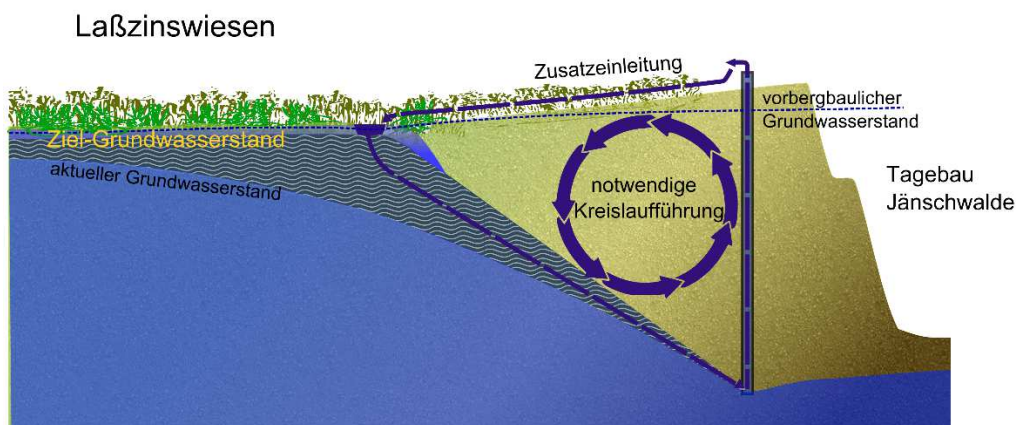


Abb. 1: Schematische Darstellung der Wirkungsweise der Grundwasseranreicherungsmaßnahmen zum Schutz des FFH-Gebietes „Laßzinswiesen Jänschwalde“ (Quelle: Vattenfall Europe Mining AG)

## 2 Problemstellung

### 2.1 Aufbau und Wirkungsweise der Infiltrationsbrunnen

Allgemein kann die Wirkungsweise eines Infiltrationsbrunnens (Abb. 2) mit den Gesetzmäßigkeiten am Entnahmebrunnen beschrieben werden. Die Ergiebigkeit für ungespanntes Grundwasser berechnet sich nach Gleichung (1).

$$Q = \frac{\pi \cdot k_f \cdot (H^2 - h^2)}{\ln R - \ln r} \quad (1)$$

Für den Volumenstrom des Infiltrationsbrunnens ergibt sich dabei ein negatives Vorzeichen.

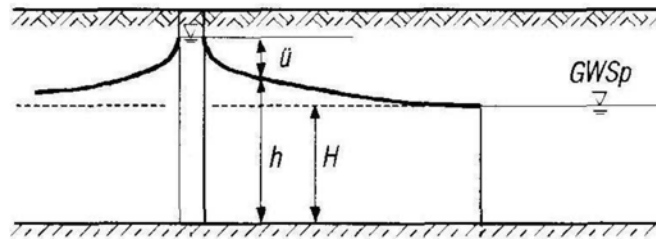


Abb. 2: Funktionsprinzip von Infiltrationsbrunnen

Entsprechend der Prinzipdarstellung in Abb. 2 wird allgemein davon ausgegangen, dass der Infiltrationsvolumenstrom gleichmäßig über die gesamte Mantelfläche der Filterrohre in das Gebirge abströmt. Im Interesse einer maximalen Mantelfläche wurden die Infiltrationsbrunnen so ausgebaut, dass die Strecke der Filterrohre über den Ruhewasserspiegel hinaus in den erwarteten Bereich der Überstauhöhe geführt wurde. Als Ausbaumaterial wurden Edelstahl-Wickeldrahtfilter der Nennweite 400 mm verwendet. Die Längen der Filterstrecke beträgt jeweils 20 m.



Abb. 3: Lageplan der Brunnengalerien und der Grundwassermessstellen (Quelle: Vattenfall Europe Mining AG)

Es wurden 20 Infiltrationsbrunnen errichtet, die in eine südliche und eine östliche Brunnengalerie aufgeteilt sind (Abb. 3). Die Beaufschlagung sollte mit  $20 \text{ m}^3/\text{h}$  je Brunnen vorgenommen werden. Die Wasserzuführung erfolgt vom Verteilerbauwerk in die beiden Brunnengalerien. Das Infiltrationswasser wird zuvor einer Enteisung und Entmanganung unterzogen und weist dadurch Trinkwasserqualität auf (LAG 2009).

Die Beschickung der Brunnen erfolgte über vertikale Fallrohre der Nennweite DN 80, deren Mündung etwa 1,5 m unterhalb des Ruhewasserspiegels lag. Da an den vom Verteilerbauwerk entferntesten Brunnen Probleme durch Unterdruckbildung in der Zuführungsleitung auftraten, wurden die Mündungsquerschnitte dieser Fallrohre durch Drosselblenden auf die Nennweite 21 mm verjüngt.

## 2.2 Infiltrationsleistung der Brunnen

Mit der schrittweisen Inbetriebnahme der Infiltrationsbrunnen musste festgestellt werden, dass sich die infiltrierte Wassermenge relativ schnell verringerte und unter den Soll-Wert von  $20 \text{ m}^3/\text{h}$  fiel. Gleichzeitig stieg der Wasserspiegel im Brunnen an und erreichte den konstruktiv begrenzten Maximalwert. Über ein schwimmerbetätigtes Ventil wurde die Beschickung des Brunnens gedrosselt. Beispielhaft für dieses Verhalten zeigt Abb. 4 einen Ausschnitt der zeitlichen Entwicklung der Infiltrationsmenge und des Brunnenwasserspiegels von Brunnen 2 (DGC 2009). Darin ist ebenfalls ersichtlich, dass durch



Maßnahmen der Brunnenrehabilitation nur kurzzeitig die Symptome beseitigt werden konnten, die eigentliche Ursache für dieses Verhalten aber unverändert fortbestand.

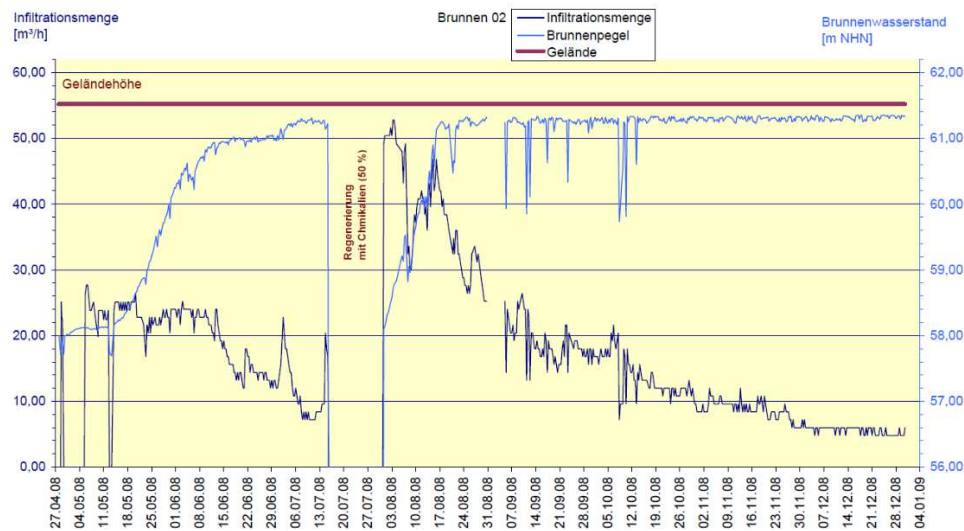


Abb. 4: Infiltrationsleistung im zeitlichen Verlauf (Quelle: DGC 2009)

Seit 2008 wurden an den Brunnen verschiedenste Verfahren der Brunnenregenerierung einzeln oder in Kombination durchgeführt. Es kamen die folgenden Verfahren zum Einsatz (DGC 2009):

- Mechanische Reinigung
- Chemische Regenerierung
- Niederdruckspülung
- Hochdruckspülung
- Intensiventnahme
- Jetten mittels E+M-Verfahren
- fluidpuls®-Verfahren

Unmittelbar nach der Regenerierung war eine Verbesserung der Infiltrationsleistung zu verzeichnen. Allerdings stellten sich die Leistungsverluste der Infiltrationsbrunnen immer wieder in unveränderter Form ein.

Im Zuge der Maßnahmen zur Regenerierung wurden auch Kamerabefahrungen der Brunnen durchgeführt. Beispielhaft veranschaulicht Abb. 5 die Ausbildung von Belägen auf dem Ausbaumaterial, welche auf die Anlagerung von Eisenhydroxiden schließen lassen.



Abb. 5: Beläge auf dem Filterrohr (links) und Ablagerungen im Sumpfrohr (rechts) geben Hinweise auf partikuläre Eisenhydroxide (Quelle: DGC 2009)

Aus den Brunnen entnommenes Material lässt visuell auf Eisenhydroxidschlamm schließen. Die Untersuchung der Proben mittels Fluoreszenzmikroskopie zeigt zudem einen hohen Gehalt an Biomasse. Die lebende Biomasse ist im Bildausschnitt oben links in Abb. 6 grün angefärbt. In den REM-Aufnahmen (Abb. 6 unten) kann eine Umhüllung von Bakterien mit partikulärer Substanz vermutet werden. Die stoffliche Zusammensetzung der Beläge wurde mittels Mikrostrahlanalyse bei der REM-Untersuchung bestimmt. Die dominierenden Anteile der Beläge werden durch Kohlenstoff, Aluminium und Eisen gebildet (Abb. 6 oben rechts) (BTU 2009).

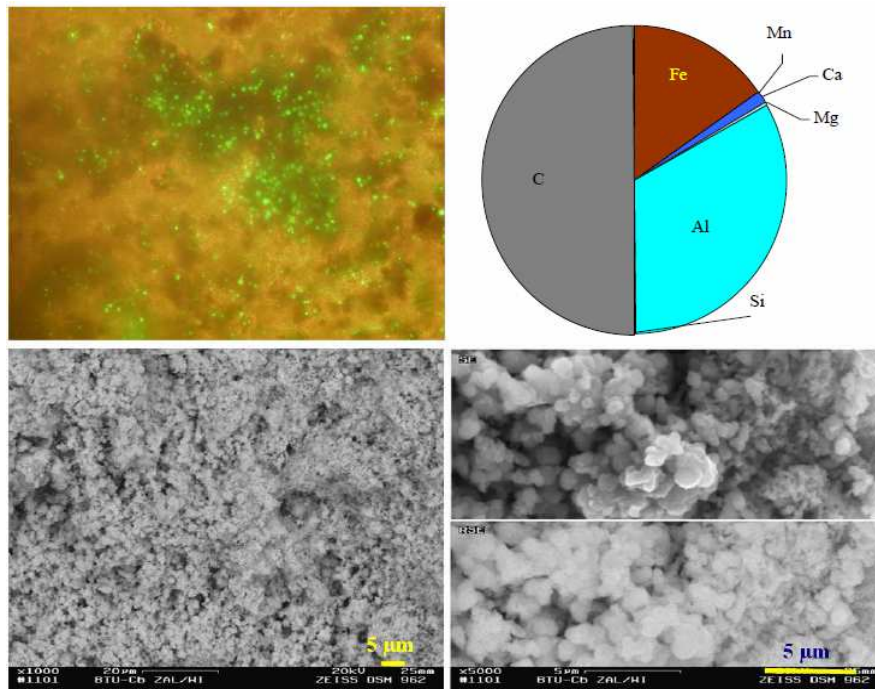


Abb. 6: Fluoreszenzmikroskopische Ansicht (oben links), rasterelektronenmikroskopische Ansicht (unten) und Elementzusammensetzung (oben rechts) des Wandbelages aus den Infiltrationsbrunnen (Quelle: BTU 2009)

Die Kolmation der Brunnen wird demnach durch Eisen- und Aluminiumhydroxide hervorgerufen, die durch mikrobiell katalysierte Oxidation gebildet werden. Diese Feststellung steht allerdings im Widerspruch zur Beschaffenheit des Infiltrationswassers, welches praktisch frei von Eisen-, Mangan- und Aluminiumionen bereitgestellt wird. Die zentrale Fragestellung zum Prozessverständnis zielt auf die Herkunft von gelösten Eisenionen im Inneren der Brunnen ab.

### 3 Lösungsentwicklung

#### 3.1 Herkunft der kolmationsursächlichen Stoffe

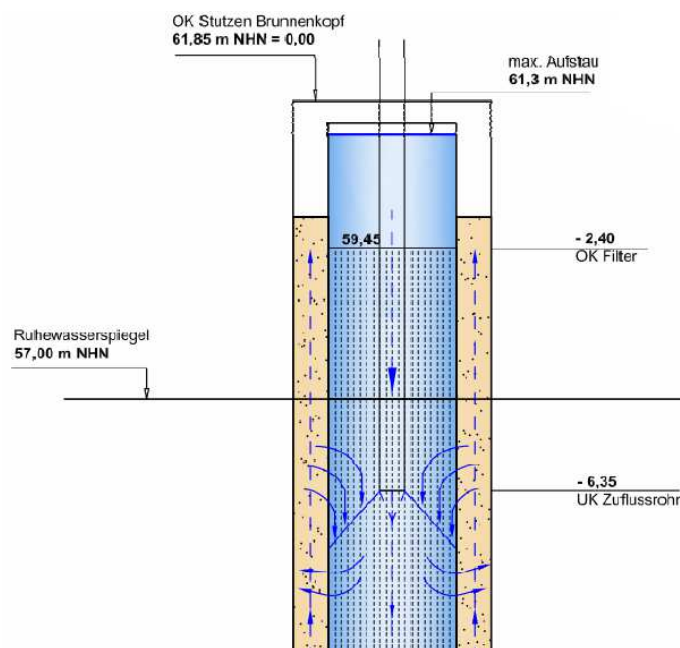
Die Beschaffenheit des Infiltrationswassers liefert keine plausible Erklärung für die Abscheidung der die Kolmation verursachenden Eisen- und Aluminiumhydroxide. Die einzig sinnvolle Erklärung ergibt sich, wenn ein Zustrom von Grundwasser aus dem Umfeld der Brunnen erfolgen würde. Analysen des Grundwassers am Standort weisen eine typische Beschaffenheit mit einigen Milligramm pro Liter zweiwertigem Eisen aus (LWU 2009). Allerdings widerspricht diese These der allgemeinen Vorstellung zur Wirkungsweise von Schluckbrunnen (Abb. 2), die auf Grund der höheren Wasserspiegellage im Inneren des Brunnens nur eine allseitige Abströmung des Infiltrationswassers zulässt.

Eine genaue Betrachtung der hydraulischen Verhältnisse im Bereich der Brunnenbeschickung liefert einen Ansatzpunkt zur Erklärung des beobachteten Phänomens.

Die Beschickung des Brunnens erfolgt über ein Fallrohr DN 80 (teilweise mit Drosselblende) mit vertikaler Achse (Abb. 7). Bei einem Durchfluss von 20 m<sup>3</sup>/h beträgt die Fließgeschwindigkeit im Mündungsquerschnitt 1,1 m/s (mit Drosselblende sogar 16 m/s). Diese Geschwindigkeit stellt die Anfangsgeschwindigkeit eines turbulenten Freistrahls dar. Der Zufluss ist mit einem Impulsfluss verbunden, der die Dimension einer Kraft trägt (Gleichung (2)). Diese Kraft kann umgelenkt oder durch Widerstände in Teilkräfte aufgeteilt werden, wobei die Geschwindigkeit beibehalten wird.

$$\frac{dI}{dt} = F = \frac{\rho \cdot Q^2}{A} \quad (2)$$

Eine Verringerung der Fließgeschwindigkeit ist nur durch Übertragung des Impulses auf ein größeres Wasservolumen möglich. Der sich ausbildende kreisrunde Freistrahл mischt aus seiner Umgebung Wasser ein, wodurch sein Volumenstrom zu- und die Fließgeschwindigkeit abnimmt.



**Abb. 7: Zulaufmimik des Infiltrationsbrunnens**

Für die Entwicklung des Freistrahls sind zwei Extremfälle denkbar. Wird die Brunnenverrohrung als geschlossene Wand aufgefasst, erweitert sich der abwärts gerichtete Strahl in der Brunnenachse soweit, bis eine gleichgroße Fließfläche für eine aufwärts gerichtete Strömung im Ringraum bis zur Wand entsteht. Es bildet sich eine Sekundärströmung als Toroid aus.

Nach den Auswertungen von Kraatz (Bollrich et al. 1989) kann die Abnahme der Zentralgeschwindigkeit des Freistrahls mit Gleichung (3)

$$\frac{v_{max}}{v_0} = \frac{6,2}{\frac{x}{D_0}} \quad (3)$$

angegeben werden und die Zunahme der Strahlbreite mit Gleichung (4).

$$r = 0,172 \cdot x \quad (4)$$

Durch die Einmischung des Umgebungswassers in den Freistrahл erhöht sich dessen Volumenstrom gemäß Gleichung (5).

$$\frac{Q}{Q_0} = 0,32 \frac{x}{D_0} \quad (5)$$



Für die hier betrachteten Verhältnisse erweitert sich der Strahl vom Anfangsdurchmesser  $D_0 = 80$  mm auf  $D = 280$  mm, wobei der Volumenstrom von  $Q_0 = 20$  m<sup>3</sup>/h auf  $Q = 65$  m<sup>3</sup>/h anwächst.

Für den zweiten Fall, dass ein ungehinderter Zustrom von Grundwasser aus dem Umfeld des Brunnens möglich wäre, erweitert sich der Strahl, bis er an der Wand des Filterrohres DN 400 anliegt (Abb. 7). Der Volumenstrom erreicht dann  $Q = 93$  m<sup>3</sup>/h. Der in den Brunnen transportierte Grundwasserstrom wäre 3,7-fach größer als der eigentliche Zufluss des Infiltrationswassers.

Da die Fließwiderstände beim Zustrom von Grundwasser in den Brunnen nicht bekannt sind, kann die tatsächlich eingemischte Wassermenge aus dem Brunnenumfeld nicht quantifiziert werden. Für die reale Situation kann davon ausgegangen werden, dass sich durch den Freistrahle ein rotierender Wirbelring (Toroid) innerhalb des Brunnens ausbildet, der anteilig auch einen Zustrom von Grundwasser aus dem Umfeld erfährt. Da durch den abwärts gerichteten Freistrahle der Wasserspiegel im Vergleich zum hydrostatischen Niveau geringfügig abgesenkt wird, ist auch eine geringe Druckdifferenz zwischen der Wassersäule im Brunnen und dem unmittelbaren Umfeld vorhanden.

Damit ergibt sich eine plausible Erklärung indem durch den Freistrahle der Zufluss-Strömung reduziertes Grundwasser aus dem Brunnenumfeld eingemischt wird. Dessen Gehalt an Fe(II) wird durch den im Zugabewasser vorhandenen Sauerstoff oxidiert. Mit dem Grundwasserzustrom werden auch hinreichende Mengen an organischen Kohlenstoff sowie weiterer Nährelementen eingetragen (LWU 2009). Durch die Fließbewegung innerhalb des Brunnens werden somit günstige Voraussetzungen für die Massenentwicklung von Mikroorganismen geschaffen, welche die Oxidationsreaktionen katalysieren.

### 3.2 Möglichkeiten der nachträglichen Korrektur

Der Schluckbrunnen mit einer strahlbedingten Zufluss-Strömung weist ein grundsätzlich anderes Fließverhalten als ein Entnahmebrunnen mit seiner Potentialströmung auf. Eine gleichmäßige Verteilung des Zuflusses auf die gesamte Höhe des Filterrohres ist ohne zusätzliche Maßnahmen, die dies erzwingen würden, ausgeschlossen. Insofern ist der Brunnenausbau mit einer Filterstrecke oberhalb des Ruhewasserspiegels als kontraproduktiv anzusehen. Ein Wechsel der obersten Filterrohre gegen Vollrohre, die eine Interaktion mit dem Grundwasser im Bereich des Freistrahls ausschließen würden, ist als nachträgliche Maßnahme zu aufwändig, da die gesamten Brunnenstuben für die Baumaßnahme entfernt werden müssten.

Die hauptsächliche Zielstellung muss auf einer gleichmäßigen Verteilung des Zuflusses auf die gesamte Länge der Filterstrecke und einer deutlichen Verringerung der Zulaufgeschwindigkeit gerichtet sein.

Zu diesem Zweck wurde ein Multiportdiffusor entworfen. Das Zuflussrohr DN 80 wird dabei bis zum Ende der Filterstrecke geführt und ist unten verschlossen. Über die Höhe von 20 m sind in zwei gegenüberliegenden Reihen jeweils 390 Bohrungen á 2 mm gleichmäßig verteilt. Dadurch entstehen Strahlen, welche auf zwei Viertelrohre DN 350 geleitet werden (Abb. 8). Diese Prallbleche lenken die runden Primärstrahlen radial um und werden gegeneinander gerichtet. Damit wird eine Reduzierung des Zuflussimpulses auf die Hälfte erreicht. Die Wirkung der einzelnen Strahlen kann als Ausbildung von vier gegeneinander rotierenden Wirbeln mit einem fiktiven Radius von 85 mm und einer Höhe von 20 m angesehen werden. Unter Berücksichtigung der Impulsreduzierung ergeben sich bei  $Q = 20$  m<sup>3</sup>/h Geschwindigkeiten am Rand der Wirbel von nur noch 0,052 m/s von ursprünglich 1,1 m/s im Zuflussrohr.

## 4 Feldversuch mit modifizierten Brunnen

Im Sommer 2012 wurden zwei Infiltrationsbrunnen nach einer erneuten Regeneration mit den entwickelten Multiportdiffusoren ausgerüstet (Abb. 8). Die Wirksamkeit dieser Maßnahme wurde mit einem 6 monatigem Feldversuch nachgewiesen.



**Abb. 8: Einbau des Multiportdiffusors mit Detaildarstellung der Austrittsöffnungen**

Die beiden umgebauten Brunnen 10 und 12 erreichten eine deutlich höhere Infiltrationsleistung auf dem Niveau der Zielwerte. Ein parallel untersuchter Infiltrationsbrunnen ohne Umbau zeigte erneut den bekannten Rückgang der Infiltrationsleistung. Im Ergebnis dieser Maßnahme wurden alle Infiltrationsbrunnen sukzessive mit den Multiportdiffusoren ausgestattet.

## 5 Zusammenfassung

Wenn wasserwirtschaftliche Anlagen ihre projektierte Leistungsfähigkeit nicht erreichen, sind häufig konstruktive Details ursächlich, die auf die konkrete hydraulische Situation Einfluss nehmen. Allgemeine Bemessungskriterien lösen Detailfragen, z.B. die Zulaufgestaltung, nicht immer hinreichend auf. Insbesondere wenn eine Zulaufströmung gleichmäßig auf ein großes Wasservolumen verteilt werden soll, ist das ohne spezielle Einbauten kaum möglich.

Für den hier betrachteten Fall der Infiltrationsbrunnen ist eine ungünstige Kombination konstruktiver Details des Brunnenausbaus und der Gestaltung der Zulaufmimik als Ursache für die Einmischung von Grundwasser aus der Umgebung in den Zufluss der Infiltrationsbrunnen identifiziert worden. Als Folge trat eine mikrobiell katalysierte Oxidation von gelöstem Eisen auf, die zur Kolmation der Brunnenwand und damit zum Verlust der Infiltrationsleistung führte. Maßnahmen der Brunnenregenerierung konnten zwar die Beläge kurzzeitig beseitigen, eine dauerhafte Lösung blieb durch den Fortbestand der eigentlichen Ursache damit aber verwehrt. Unter Berücksichtigung der baulichen Beschränkungen wurde eine modifizierte Zulaufmimik erprobt, welche zumindest eine hinreichende Verbesserung des Betriebsverhaltens der Infiltrationsbrunnen erreichen konnte.

## 6 Literaturverzeichnis

- Bollrich G. und Autorenkollektiv (1989) Technische Hydromechanik Band 2, Spezielle Probleme. Verlag für Bauwesen, Berlin
- BTU Cottbus – Brandenburgische Technische Universität Cottbus (2009) Untersuchung Infiltrationsbrunnen Laßzinswiesen.
- DGC – Dresdener Grundwasser Consulting GmbH (2009) Arbeitsbericht über Maßnahmen zur nachhaltigen Gewährleistung der erforderlichen Infiltrationsleistung der Infiltrationsbrunnen Laßzinswiesen.
- LAG – Lausitzer Analytik GmbH (2009) Prüfbericht 09/00215 Wasserproben Infiltrationsanlage
- LWU – Labor für Wasser und Umwelt GmbH (2009) Prüfbericht 1400/03/09 Untersuchung von Grundwasserproben – Objekt Laßzinswiesen

---

# Gefahrenabwehr am Rotschlammrestloch Heide V und Verbesserung der Ablaufwasserqualität durch temporäre Wasserüberleitung in das Restloch Heide VI im Gebiet Lauta / Hosena

---

Aubel, Tim	G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH, Schwarze Kiefern 2, 09633 Halsbrücke, <a href="mailto:t.aubel@geosfreiberg">t.aubel@geosfreiberg</a>
Janneck, Eberhard	G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH, Schwarze Kiefern 2, 09633 Halsbrücke
Zimmermann, Andreas	GESA Gesellschaft zur Entwicklung und Sanierung von Altstandorten; Karl Liebknecht-Straße 33; 10176 Berlin
Schwandtke, Eckhard	GESA Gesellschaft zur Entwicklung und Sanierung von Altstandorten; Karl Liebknecht-Straße 33; 10176 Berlin
Rüster, Manfred	Projektmanagement ÖAGP Lautawerk, Str. d. Freundschaft 92, 02991 Lauta
Ebersbach, Falk	Sächsisches Oberbergamt, Kirchgasse 11, 09599 Freiberg

---

**Zusammenfassung:** Auf dem Gebiet des ehemaligen Tagebaus Heide befinden sich die beiden Tagebaurestlöcher Heide V und Heide VI, die heute wassergefüllt und durch einen Damm getrennt sind. Das Restloch Heide V wurde mehr als zwanzig Jahre als Absetzbecken für den Rotschlamm aus dem Aluminiumwerk Lauta verwendet. Das Oberflächenwasser im Restloch Heide V weist dadurch einen pH-Wert von ca. 11 und einen Arsengehalt von etwa 1 mg/L auf. Das Restloch Heide VI ist ein typischer saurer Bergbaufolgesee. Ein natürlicher Wasseraustausch zwischen beiden Restlöchern findet nur in geringem Maße statt. Zur Beseitigung einer akuten geotechnischen Gefährdungssituation für den Trenndamm mussten 2013/2014 mehr als 400.000 m<sup>3</sup> Wasser von Heide V nach Heide VI übergeleitet werden, um den Wasserspiegel in Heide V um mehr als 70 cm abzusenken. Es wird gezeigt, dass die im Zusammenhang mit der Überleitung aufgetretenen Bedenken einer ökologischen Beeinträchtigung des Oberflächenwassers in Heide VI durch die Vermischung mit arsenhaltigem Wasser aus Heide V unberechtigt waren, indem mit dieser Maßnahme unter Beachtung der hydrochemischen Besonderheiten des Standortes sogar eine Verbesserung der Wasserqualität in Heide VI erreicht werden konnte. Entscheidend für dieses Ergebnis war die qualifizierte ingenieurtechnische Maßnahmenplanung und -begleitung, welche die zuständige Ordnungsbehörde in die Lage versetzte, im Rahmen des Verhältnismäßigkeitsgrundsatzes angemessene Entscheidungen zu treffen und diese während der Überleitung gezielt zu kontrollieren.

**Abstract:** The two open mining pit lakes Heide V and Heide VI are located on the territory of the former opencast mine Heide only separated by a dam. For more than 20 years Heide V was used as a tailing disposal for red mud from the aluminum plant Lauta. The pit lake water has a pH value of 11 and an arsenic concentration of approximately 1 mg/L. Heide VI is a typical acidic pit lake. A natural water exchange between both lakes occurs only at a very small scale. To eliminate an urgent geotechnical risk situation for the dam more than 400,000 m<sup>3</sup> water had to be pumped from Heide V to Heide VI to lower the water level in Heide V for about 70 cm. It is shown that the concerns related to the mixture of arsenic Heide V water with water from Heide VI and the negative impact on the surface discharge were unfounded. On the contrary, even an improvement of the surface water quality could be achieved with consideration of the special hydrochemical aspects of

this territory. It has to be highlighted that the qualified engineering planning and implementation of the measure were crucial for that result. This enabled the regulatory agency to reasonably decide in line with the proportionality principle and to selectively control these decisions during the pumping.

---

## 1 Einleitung

Auf dem Gebiet des ehemaligen Tagebaus Heide befinden sich die beiden Tagebaurestlöcher Heide V und Heide VI, die durch einen Damm aus Material einer Absetzerkippe (Trenndamm) getrennt sind. Das Rotschlamm-Restloch Heide V (RSRL Heide V) mit einer Größe von rd. 40 ha wurde mehr als zwanzig Jahre als industrielle Absetzanlage für den Rotschlamm aus dem Aluminiumwerk Lauta verwendet und befindet sich im Besitz der GESA Berlin.

Das Oberflächenwasser im RSRL Heide V weist dadurch zum Zeitpunkt der Maßnahme einen pH-Wert von ca. 11 und einen Arsengehalt von ca. 1 mg/L auf.

Das Restloch Heide VI (RL Heide VI) befindet sich im Besitz der LMBV und ist mit ca. 108 ha fast dreimal so groß wie das Restloch Heide V. Es zeigt den typischen Charakter eines sauren Tagebaurestsees mit pH-Werten um 2,5 und hohen Eisengehalten (rd. 100-300 mg/L). Durch eine frühere Landbrücke wird es in ein nördliches und südliches Teilbecken geteilt, wobei der Wasseraustausch über einen schmalen Flachwasserbereich stattfindet. Der oberirdische Abfluss aus dem RL Heide VI befindet sich im flachen nördlichen Teilbecken.

Im abflusslosen RSRL Heide V kam es aufgrund der extremen Niederschlagsereignisse der letzten Jahre zu steigenden Wasserständen, die zu einer erhöhten hydraulischen Differenz zwischen beiden Restlöchern führte (Wasserstand RSRL Heide V 128,82 cm NHN, RL Heide VI 126,73 cm NHN/ Juli 2013). In Kombination mit der festgestellten Setzungsfleißgefährdung des Trenndammes zwischen beiden Restlöchern veranlasste dies das Sächsische Oberbergamt zur Anordnung einer temporären Überleitung von Oberflächenwasser aus Heide V nach Heide VI als Maßnahme der akuten Gefahrenabwehr. Damit sollte der Oberflächenwasserspiegel im RSRL Heide V auf einen Stand von < 128 m NHN abgesenkt werden, um mögliche Schäden im Umfeld des RL Heide VI zu verhindern, falls es zu einem Versagen der Trenndammfunktion käme. Die Wasserüberleitung wurde temporär bis zur Errichtung und Fertigstellung zusätzlicher Sicherungsmaßnahmen am und um den Trenndamm begrenzt.

Der Entscheidung des Sächsischen Oberbergamtes zur Wasserüberleitung gingen umfangreiche Fachdiskussionen voraus, in denen die aus der Wasserüberleitung resultierenden ökologischen Risiken für das Oberflächenwasser im RL Heide VI und dessen Abstrom gegenüber den Risiken bei Versagen des Trenndammes abgewogen wurden. In diesem Rahmen konnte die G.E.O.S. als Fachplaner der GESA u. a. auf der Grundlage von früheren Studien ([IWB]/[G.E.O.S.]) zur Vermischung der beiden Wässer im Labor- und Technikumsmaßstab Eisenausfällungen prognostizieren, die zu einer adsorptiven Mitfällung von Arsenkomponenten führen. Damit würden Arsen-Anreicherungen des Oberflächenwassers im RL Heide VI bzw. die Ableitung arsenhaltiger Wässer in andere Oberflächengewässer der Umgebung erfolgreich verhindert. Im Ergebnis der nachvollziehbaren ingenieurtechnischen Überlegungen und Schlussfolgerungen aus den vorangegangenen Versuchen ist von den Verantwortlichen die Überleitung entschieden worden.

Zur Vorbereitung der temporären Überleitung wurde eine unterirdische Rohrleitung (PE, Durchmesser 160 mm) über 2,6 km Länge verlegt und eine Pumpstation (max. 100 m<sup>3</sup>/h) am Ufer des RSRL Heide V errichtet (Abbildung 1).

Nach mehrtägigen Probeläufen erfolgte der Dauerbetrieb der Überleitung bei einer Pumpennennleistung von kontinuierlich 100 m<sup>3</sup>/h.



Abbildung 1: Trassenführung Wasserüberleitung

## 2 Betrieb der Überleitung

Die Wasserüberleitung wurde mit Beginn des Probebetriebes von Mitte August 2013 bis zur angeordneten Einstellung Mitte Februar 2014 betrieben. Dabei sind in 4.265 h Pumpenlaufzeit insgesamt rd. 424 Tm<sup>3</sup> Wasser aus dem RSRL Heide V nach RL Heide VI übergeleitet worden.

Die Entwicklung der Wasserstände während der Überleitung ist in Abbildung. 2 dargestellt.

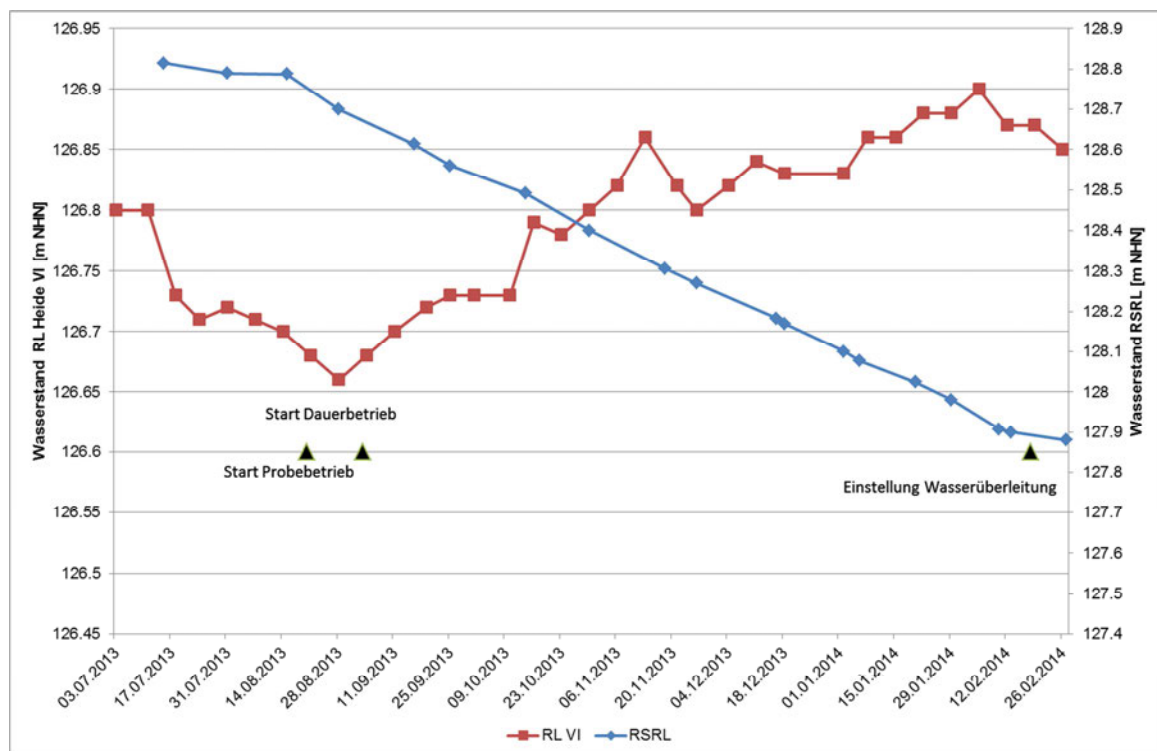


Abbildung. 2: Wasserstandsentwicklung RSRL Heide V und RL Heide VI

Die Einstellung der temporären Wasserüberleitung erfolgte nach dem Unterschreiten des in der Anordnung vorgegebenen Wasserstandes von 128,00 m NHN im RSRL Heide V.

Aufgrund der geringen Niederschlagsmengen stieg der Wasserstand im RSRL Heide V zwischen der Einstellung der Überleitung und der Verankerung des Stützdammes als erste Maßnahme zur Sicherung des Trenndamms Ende Februar 2015 nur vergleichsweise geringfügig bis auf maximal 128,08 m NHN, so dass bis zur endgültigen Trenndammsicherung keine weitere Überleitungsphase nötig ist.

### 3 Monitoringkonzept

Die Zusammensetzung der Wässer in den beiden Restlöchern ist in **Tab. 1** zusammengefasst.

**Tabelle 1: Zusammensetzung der Wässer vor der Überleitung (teilweise Mittelwerte)**

	RSRL Heide V	RL Heide VI
pH-Wert	10,2	2,6
KB 4,3	< 0,01 mmol/l	6,3 mmol/l
Fe (gesamt)	0,35 mg/L	88 – 293 mg/L
Na	41 mg/L (im Auslauf)	2.700 mg/L
As	< 0,001 mg/L	1,16 mg/L
V	< 0,001 mg/L	3,78 mg/L

Aufgrund der stark unterschiedlichen pH-Werte und Zusammensetzungen der beiden Restloch-Wässer sowie der o. g. ökologischen Risiken aufgrund der im Wasser von Heide V enthaltenen Arsengehalte wurde ein mit den zuständigen Ordnungsbehörden abgestimmtes aufwändiges Monitoringprogramm während der gesamten Überleitung betrieben.

Insgesamt neun Messstellen im RL Heide VI (M1-9) sowie eine Messstelle (M10) im Auslauf und zwei weitere Messstellen (M11/12) im weiteren Verlauf bis zum Gewässer Laubusch wurden für die gesamte Dauer der Überleitung in 1 bis 3 Tiefenstufen regelmäßig beprobt.

Ergänzt wurde das Monitoringprogramm durch insgesamt fünf installierte Onlinemessstellen (O1-O5), welche permanent Temperatur, pH, Leitfähigkeit, Redox sowie die Auslaufmenge aus dem RL Heide VI überwachten (Abbildung 3)



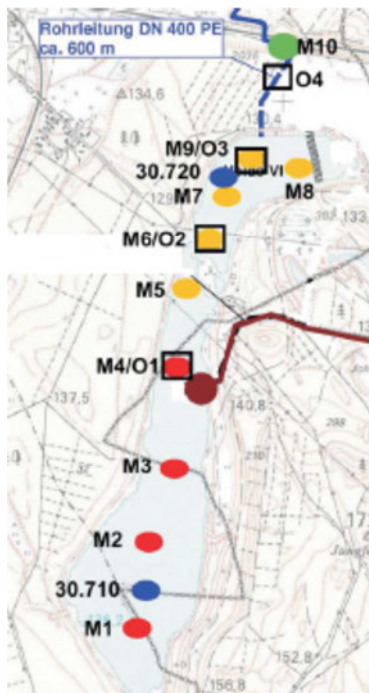


Abbildung 3: Monitoringstellen im Restloch Heide VI (30.710/30.720 LMBV-Messpunkte)

Nach dem Nullmonitoring vor Beginn der Überleitung wurden bis zur Einstellung der Überleitung insgesamt elf Monitoringtermine wahrgenommen, wobei der Zeitraum zwischen den Beprobungen sukzessive verlängert wurde.

### 4 Monitoringergebnisse

Während der Überleitung kam es aufgrund des im RL Heide VI vorhandenen Eisen-Puffer-Systems nur zu einer geringfügigen Verschiebung des pH-Wertes (Abbildung 4).

(\* Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden nur die Messstellen M4 für das südliche Teilbecken, M7 für das nördliche Teilbecken und M10 für den Auslauf dargestellt. Die Suffixe -1, -2, -3 kennzeichnen von oben nach unten die jeweilige Tiefenstufe der Messstelle)

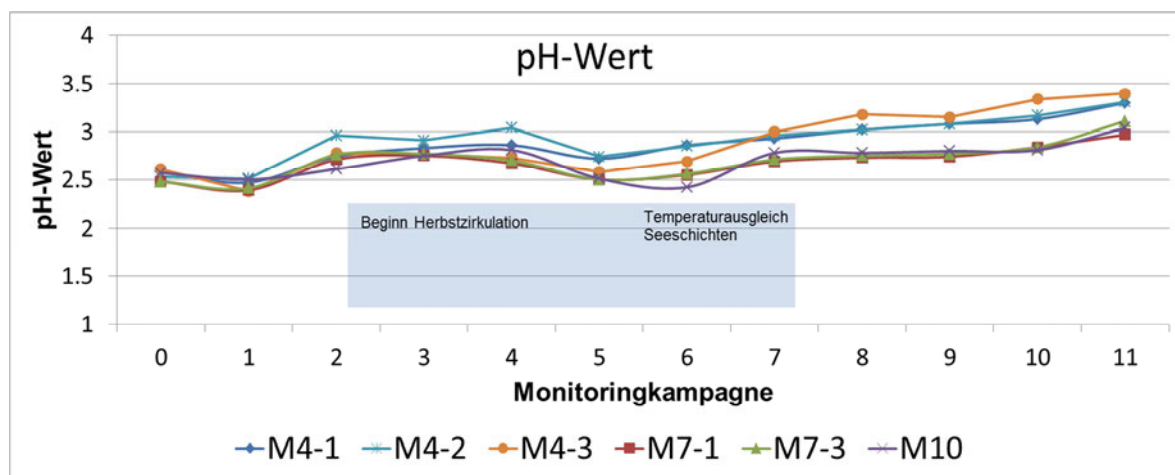


Abbildung 4: pH-Wert-Entwicklung im RL Heide VI

Stark verringert im gesamten Seekörper hat sich hingegen die Basenkapazität (Abbildung 5).

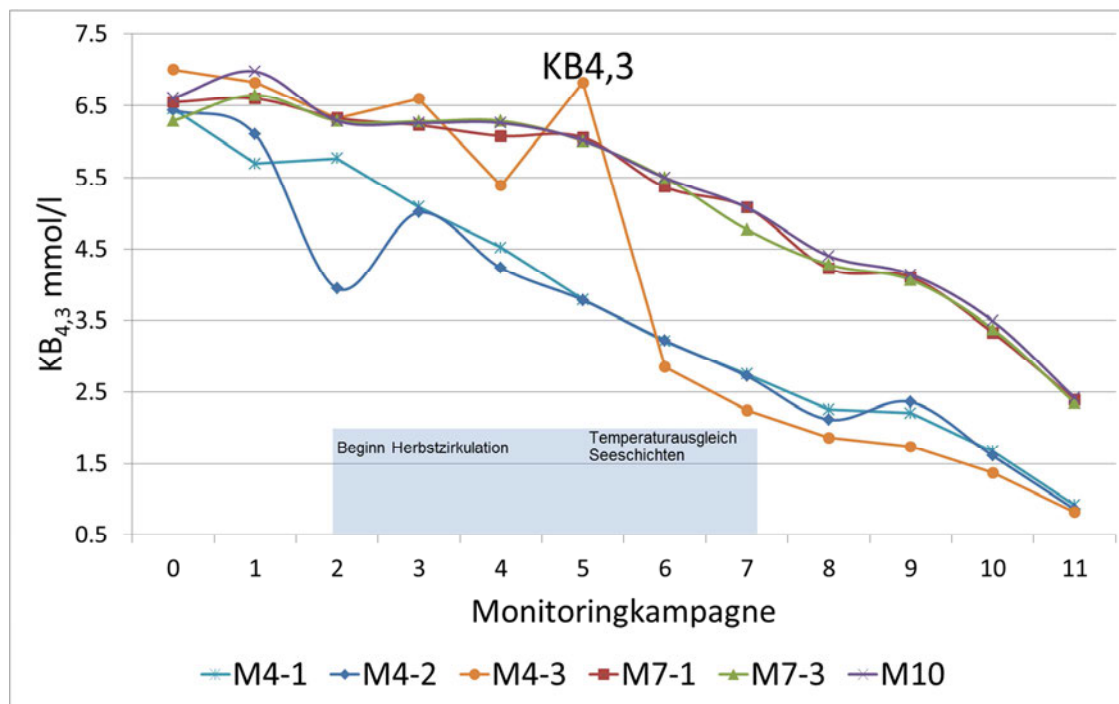


Abbildung 5: Entwicklung Basenkapazität im RL Heide VI

Ursache hierfür ist hauptsächlich die Fällung des Eisens aufgrund der Einleitung des alkalischen Wassers aus dem RSRL Heide V. In der Folge sind die Eisenkonzentrationen im RL Heide VI über die gesamte Dauer der Überleitung kontinuierlich gesunken (Abbildung 6).

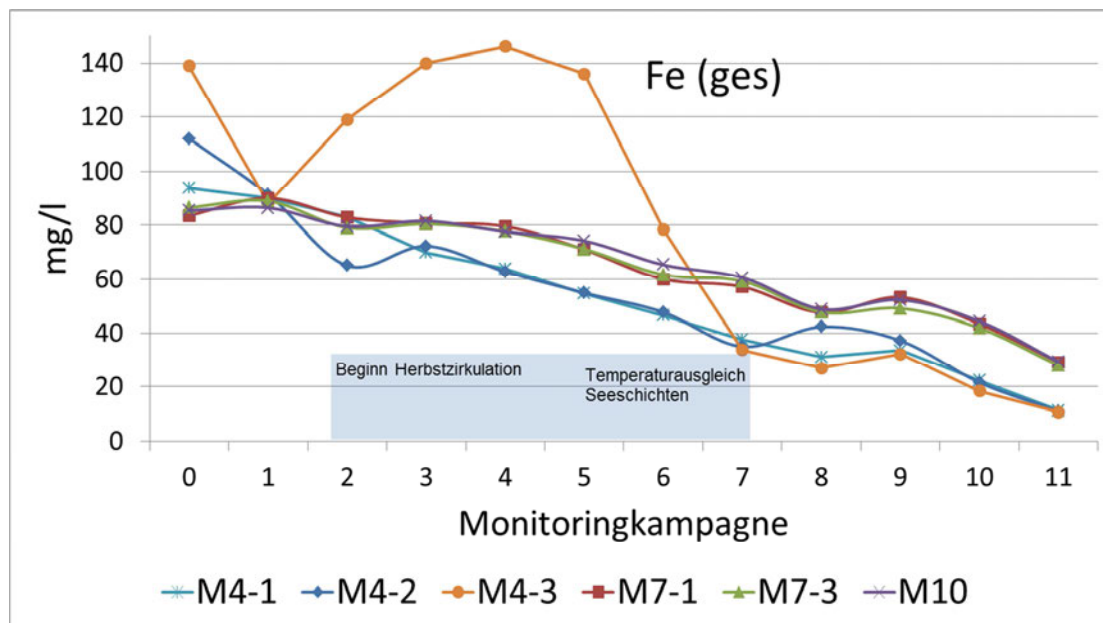


Abbildung 6: Entwicklung Eisengehalt im RL Heide VI

An der Messstelle M4-3 auf Höhe der Einleitstelle des übergeleiteten Wassers stieg der Eisengehalt zunächst an, da hier ein Großteil der Ausfällung stattfand und sich so aufgrund der langsamen Sedimentationsgeschwindigkeit das Eisen an der tiefen Messebene zunächst aufkonzentrierte.



Eine Verfrachtung von Arsen in den Auslauf des RL Heide VI bzw. bis in die Vorflut ist belegbar nicht eingetreten. Die in Abbildung 7 dargestellten Arsengehalte des Oberflächenwassers im RL Heide VI lassen deutlich erkennen, dass diese teilweise geäußerte Befürchtung zu keinem Zeitpunkt der Überleitung berechtigt war.

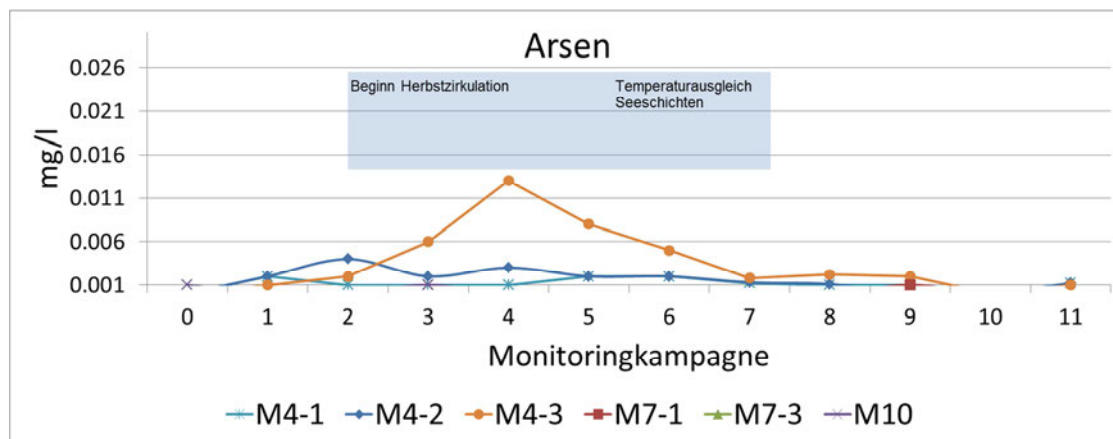


Abbildung 7: Entwicklung Arsengehalt im RL Heide VI

Insbesondere die für die Verfrachtung von Arsen in die Vorflut maßgebliche Messstelle M10 wies stabil über die gesamte Überleitungsphase einen As-Gehalt an bzw. größtenteils unter der Nachweisgrenze von 1 µg/L auf.

### 5 Auswertung

In den Vorversuchen (IWB/GEOS) wurden bei der Vermischung von saurem Wasser in Richtung alkalisches Milieu in pH-Bereichen unterhalb von 7 Arsen-Ausfällraten von ca. 50% ermittelt.

Allerdings waren zum damaligen Versuchszeitpunkt (1999) die Eisengehalte im RL Heide VI mit 45 mg/L wesentlich geringer als zu Beginn der Überleitungsphase. Abweichend zum Laborversuch wirkten die Mengenverhältnisse (rd. vierfache Größe des RL Heide VI gegenüber dem RSRL Heide V) der beiden vermischten Wässer sowie die wesentlich längere Verweilzeit und damit der intensivere Kontakt des basischen arsenhaltigen Wassers mit dem sauren eisenhaltigen Wasser positiv auf die Ausfällungsraten von Arsen.

Während der Überwachung der Überleitung wurden Arsen-Ausfällungsraten von > 75% zu Beginn der Überleitung bis auf über 95% nach der im Herbst beginnenden natürlichen Wasserumwälzung im RL Heide VI ermittelt.

Neben der Verfrachtung von Arsen und Vanadium in das Ausfällungsprodukt konnte mit der Wasserüberleitung die Acidität und der Eisengehalt im gesamten RL Heide VI signifikant vermindert und damit die Wasserqualität insb. in Bezug auf das Verockerungspotenzial verbessert werden.

Tabelle 2: Eisengehalt (gesamt) vor und nach der Überleitung

	Südliches Teilbecken RL Heide VI	Nördliches Teilbecken RL Heide VI
Eisen vor WÜ [mg/L]	138,5	85,2
Eisen nach WÜ [mg/L]	53,5	28,9

Eisen vor WÜ [t]	942	85
Eisen nach WÜ [t]	364	29
Ausgefällte Menge [t]	578	56

In Summe wurden insoweit während der Überleitung mehr als 600 Tonnen Eisen im RL Heide VI ausgefällt.

Der sich nur sehr langsam vollziehende Austausch des Wasservolumens zwischen südlichem und nördlichem Teilbecken ließ sich anhand der Natrium-Analyse im Auslauf (M 10) von Heide VI gut nachvollziehen (Abbildung 8).

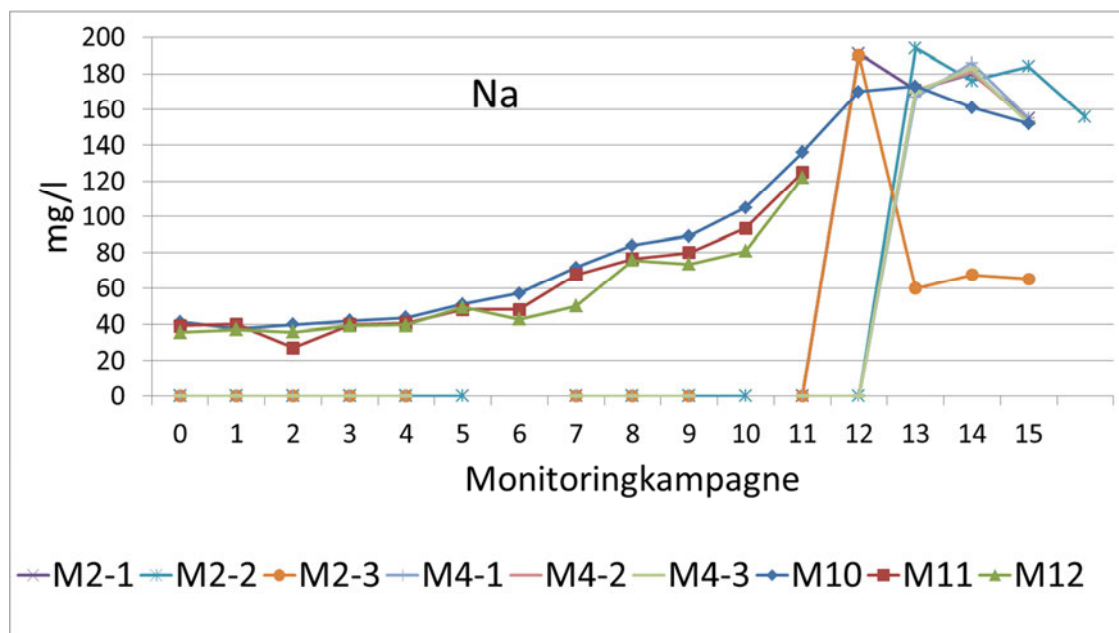


Abbildung 8: Natrium-Konzentration im RL Heide VI (M2/M4 wurden erst nach Einstellung der Überleitung auf Na beprobt)

Dabei wurde der hohe Natriumgehalt des Überleitungswassers aus dem RSRL Heide V als natürlicher Tracer verwendet. Es ist zu erkennen, dass erst nach der vierten Monitoringkampagne (1,5 Monate nach Beginn der Überleitung) natriumhaltiges Wasser am natürlichen Ablauf des Oberflächenwassers im RL VI ankommt und in die Vorflut gelangt. Dies erklärt auch nochmals, warum die Arsenfällung im Rahmen der Wasserüberleitung im Vergleich zu den Laborversuchen mit ihren wesentlich kürzeren Verweilzeiten deutlich verbesserte Ergebnisse bringt.

Das Vorhaben ist ein gelungenes Beispiel dafür, wie

- eine unabdingbare Maßnahme zur Gefahrenabwehr unter Beachtung der hydrochemischen Besonderheiten des Standortes gleichzeitig zur Verbesserung der Wasserqualität genutzt werden konnte und
- eine qualifizierte ingenieurtechnische Maßnahmenplanung und -begleitung die Ordnungsbehörden in die Lage versetzt, im Rahmen des Verhältnismäßigkeitsgrundsatzes angemessene Entscheidungen zu treffen.

## **6 Literaturverzeichnis**

[G.E.O.S.] „Halbtechnischer Versuch zur Wasserüberleitung“ Freiberg, 2009, interner Bericht

[IWB] „Machbarkeitsstudie zur kontrollierten Überleitung von Wässern aus dem Restloch Heide V in das Restloch Heide VI“, Possendorf, 1999, interner Bericht

---

# Bio- und hydrogeochemische Charakterisierung von Kippenbereichen des ehemaligen Braunkohletagebaus Witznitz

---

Willscher, S.	TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pratzschwitzer Str. 15, D-01796 Pirna E-Mail: <a href="mailto:sabine@willschers.de">sabine@willschers.de</a>
Schaum, M.	TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pratzschwitzer Str. 15, D-01796 Pirna
Goldammer, J.	TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pratzschwitzer Str. 15, D-01796 Pirna
Franke, M.	TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pratzschwitzer Str. 15, D-01796 Pirna
Kühn, D.	TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pratzschwitzer Str. 15, D-01796 Pirna
Ihling, H.	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Referat 44, Dresden; E-Mail: <a href="mailto:Heiko.Ihling@smul.sachsen.de">Heiko.Ihling@smul.sachsen.de</a>
Schaarschmidt, T.	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Referat 44, Dresden

---

**Zusammenfassung:** In den vergangenen Jahren wurden v.a. die Gebiete des Braunkohletagebaus in der Lausitz hinsichtlich ihres Zustandes verstärkt geochemisch und auch mikrobiologisch charakterisiert.

Neben der Lausitz zählt das Braunkohlenrevier Leipzig-Süd ebenfalls zu den in den letzten 100 Jahren bedeutenden Abbaugebieten der Braunkohle, welches einen wesentlichen Beitrag zur Industrialisierung Mitteldeutschlands leistete. Im Südraum Leipzig gibt es heute zahlreiche Braunkohle-Kippenbereiche, die auf Grund der Verwitterungs- und Versauerungsprozesse in den Kippenkörpern das Grund- und Oberflächenwasser der umliegenden Gebiete z.T. sehr nachteilig beeinflussen. In der jüngeren Vergangenheit bis heute wurden hier Maßnahmen zur Sanierung und Rekultivierung durchgeführt, um diese Landschaften der Braunkohlefolge einer entsprechenden Nachnutzung zuzuführen. Auf Grund der guten Bodeneigenschaften der Oberflächensubstrate (Bindigkeit, Vorhandensein einer Kulturschicht) wird hier v.a. eine landwirtschaftliche Nachnutzung angestrebt.

Von großem Interesse waren in dieser Arbeit biogeochemische und hydrogeologische Untersuchungen in ehemaligen Gebieten des Braunkohletagebaus im Südraum Leipzig, die sich v.a. auf Grund der Eigenschaften der Oberflächen- und Kippsubstrate von den in der Lausitz typischen Substraten (v.a. Sande) unterscheiden. Zielstellung dieser interdisziplinären Untersuchungen waren ein verbessertes Prozessverständnis der im Kippenkörper (ungesättigte und gesättigte Zone) ablaufenden biogeochemischen Umsetzungen, sowie am Ende eine Ableitung von Lösungsansätzen zur Verbesserung v.a. der hydrogeochemischen Parameter des Kippengrundwasserleiters (KGWL) und für eine nachfolgende Sanierung des Kippenkörpers bzw. Grundwasserleiters.

**Abstract:** In the last years, especially the former lignite coal mining sites of the Lusatia were geochemically and microbial characterized. The former lignite coal mining area in Leipzig-Süd represents besides the Lusatian sites also one of the very important lignite coal mining districts in Germany, which gave in the last > 100 years a substantial contribution to the industrialization of Middle Germany. Numerous lignite coal spoil and overburden dumps today do exist in the South of Leipzig; due to the weathering and acidification processes in their spoil substrate zones they have a high environmental impact onto the surrounding ground and surface waters. In the recent time up today measures for remediation and recultivation were carried out with the aim to enable these landscapes of former lignite coal mining for a further utilization. Due to the good soil characteristics of the top soil substrates (cohesion, existence of a cultivation topsoil layer) a further agricultural utilization is planned.

In this work, biogeochemical and hydrogeological investigations of a former lignite coal mining area of Leipzig-Süd were of high interest. The differences of the substrate characteristics here compared to the Lusatia are especially particle sizes (sandy or more cohesive materials). Aim of these interdisciplinary investigations were an enhanced understanding of the running biogeochemical processes, as well, finally, concluding approaches to improve especially the hydrogeochemical parameters of the coal spoil aquifer, and for a subsequent remediation of the overburden material and to minimize the impact onto ground- and surface waters.

## 1 Einführung

Auf Grund seiner reichen Braunkohlevorkommen war Deutschland in der Vergangenheit das größte Braunkohlen- Förderland der Welt. Drei wesentliche Braunkohlereviere sind in Deutschland vorzufinden: Das rheinische Revier, das Lausitzer und das Mitteldeutsche Braunkohlenrevier. Seit Ende des 19. Jahrhunderts gewann die Braunkohle neben der Steinkohle ebenfalls eine große Bedeutung für die Entwicklung der Industrie in Deutschland, für Energieerzeugung sowie die Versorgung der Bevölkerung. Sie diente zur Dampf-erzeugung und später zur Produktion von Elektroenergie, als universelles Heizmittel für die Bevölkerung (Stadtgas und Brennstoff), und führte u.a. in Mitteldeutschland seit Beginn des 20. Jahrhunderts zu einer bahnbrechenden Entwicklung in der chemischen Industrie. Aus der chemischen Verarbeitung der Braunkohle wurde ein ganzer Industriezweig der Kohlechemie erschaffen, auf dem viele unserer heutigen Produkte der modernen Zivilisation (z.B. Polymere, Tenside) beruhen, auch wenn seit den 50-er Jahren des 20. Jahrhunderts eine Wendung der Industrie von der Kohle zum Erdöl erfolgte. Zu denken sei hier an Verfahren der Kohlevergasung, das Bergius- Verfahren, das Fischer- Tropsch- Verfahren zur alternativen Benzinherstellung, die Produktion von Synthetikgummi, PVC, Methanol u.a. Lösungsmittel, die Aromatenchemie, Tenside und Waschmittel, die verschiedenen Verfahren der Polymerherstellung (z.B. Polyethylen und -propylen), sowie Klebstoffe, synthetische Farbstoffe oder auch Grundstoffe der Pharmaindustrie. Für die Erfindung bzw. Entwicklung dieser Verfahren wurden u.a. mehrere Nobelpreise verliehen, und einige dieser Verfahren werden auch zukunftsweisend für eine Chemie auf der Basis der Kreislaufwirtschaft sein, und zur Substitution fossiler Rohstoffe führen.

Heute wird immer noch Braunkohle gefördert, die hauptsächlich zur Energieerzeugung dient. Eine Herausforderung stellt die Sanierung ausgekohler Kippenbereiche dar; sowohl in der Lausitz als auch in Mitteldeutschland bestehen heute große Flächen des ehemaligen Braunkohletagebaus als Kippenflächen bzw. als Bergbaurestseen.

Auf Grund der Prozesse der Pyritverwitterung sind die Kippenflächen von einer starken Versauerung betroffen; die entsprechenden Produkte, v.a. Sulfat, gelöstes Eisen und Säure ( $H_3O^+$ ) beeinträchtigen auch in starkem Maße die umliegenden Grund- und Oberflächengewässer. Heute spielen nach der Beendigung vieler Bergbauaktivitäten auch die Prozesse des Grundwasser- Wiederanstiegs eine wichtige Rolle, der zu einem verstärkten Stofftransport der Verwitterungsprodukte aus den Kippenbereichen in die benachbarten Grund- und Oberflächengewässer führt, mit den entsprechenden heute allgemein bekannten Folgen u.a. der weitläufigen Verockerung der Oberflächengewässer, z.B. der Spree, aber auch der Pleiße.

## 2 Aufgabenstellung der Untersuchungen

In den vergangenen Jahren wurden durch unsere Arbeitsgruppe biogeochemische Untersuchungen in der Lausitz mit sandigen Substraten durchgeführt (WILLSCHER et al. 2013). Dabei ging es v.a. um eine Aufklärung der biogeochemischen Prozesse im Kippsubstrat sowie die Klärung der Frage der Herkunft erhöhter  $\text{NH}_4^+$ -Belastungen im Grundwasser. Dabei wurde nachgewiesen, dass das Ammonium aus biogeochemischen Abbauprozessen der kohligen Substrate in den Kippsubstraten stammt (WILLSCHER et al. 2012), (IHLING et al. 2013).

Im Mitteldeutschen Revier (Raum Leipzig- Süd) sollten nun analoge Untersuchungen mit folgenden Fragestellungen durchgeführt werden:

- (1) Im Raum Leipzig- Süd waren Sanierungsarbeiten der Kippenbereiche z.T. bereits vor über 40 Jahren durchgeführt worden. Nach einer Rekultivierung und Melioration erfolgt auf vielen dieser Flächen eine landwirtschaftliche Bewirtschaftung mit entsprechendem Langzeit- Monitoring. In den hier durchgeführten Arbeiten sollten Aussagen zum Einfluss von landwirtschaftlicher Bewirtschaftung und Melioration auf die Flächen bzw. den Kippenuntergrund getroffen werden.
- (2) Innerhalb der landwirtschaftlichen Bewirtschaftung waren verschiedene Arten der Düngung erfolgt (rein mineralisch mit Kalkzugabe, organische Düngung z.B. mit Gärresten aus der Biogaserzeugung mit Pflanzen vom Kippenbereich; Depotdüngung mit Klärschlamm). In diesen Arbeiten sollte untersucht werden, inwieweit ein Einfluss dieser Zuschläge auf den Kippenuntergrund stattfindet.
- (3) Im Rahmen von Arbeiten zur Minderung der Sickerwasserbildung im Kippenkörper wurden seit 2007 auf ausgewählten Kippenflächen Pflanzen (Knautgras, Luzerne) im Rahmen eines Forschungsprojektes angebaut (BEIMS 2012). Der mögliche Einfluss dieser verschiedenen Kulturen auf die biogeochemischen Prozesse im Kippenuntergrund sollten hier ebenfalls geklärt werden.
- (4) Im Unterschied zur Lausitz mit sandigen Substraten bestehen die Substrate im Gebiet Leipzig-Süd eher aus bindigem Material mit Anteilen von Geschiebemergel. Hier sollten mögliche Unterschiede zwischen Lausitz und Leipzig-Süd bezüglich der biogeochemischen Prozesse im Kippenkörper aufgezeigt werden.
- (5) In dem hier untersuchten Kippenbereich wurde ein Ende des Grundwasseranstiegs bereits vor 13 Jahren erreicht (Flurabstände von z.T. 2 – 4 m). Hier sollte untersucht werden, welche biogeochemischen Einflüsse dieses bereits längerfristige Grundwasser- Endniveau auf die Prozesse im Kippsubstrat bzw. im Grundwasserkörper besitzt.

Dazu sollten sowohl physikalisch- chemische Parameter, zahlreiche geochemische Kenndaten sowie verschiedene mikrobiologische Untersuchungen herangezogen werden. Von besonderer Bedeutung waren hier die Einflüsse der o.g. Bedingungen auf die Versauerungsprozesse im Kippenmaterial, sowie auf die Abbauprozesse des huminstoffhaltigen Kippsubstrates unter Freisetzung von  $\text{NH}_4^+$ .

## 3 Beprobung des Untersuchungsgebietes

Die Untersuchungen wurden auf der Kippe Witznitz im Bereich Leipzig-Süd durchgeführt.

Um Informationen über die mikrobiologischen und geochemischen Parameter im Untergrund zu erhalten, wurden Rammkernsondierungen an 9 verschiedenen Stellen des Kippenbereiches (Lysimeter, Testflächen I und II) durchgeführt. Die Probenahmen erfolgten dabei jeweils parallel aerob und anaerob. Aus den einzelnen Rammkernen wurden Proben aus verschiedenen Teufen entnommen (ungesättigte und gesättigte Zone). Insgesamt wurden 101 Proben auf die verschiedenen einzelnen Parameter untersucht.

In Abb. 1 ist das Untersuchungsgebiet der Braunkohlenkippe Witznitz mit den entsprechenden Untersuchungsflächen dargestellt. Die mehrfach beprobte Fläche an den Lysimetern (in der Karte mit



einem Stern markiert) hatte nur eine einfache Kulturschicht von maximal 1 m Mächtigkeit (Wiederurbarmachungsschicht), darunter befinden sich bereits tertiäre Kippsubstrate. Eine Bewirtschaftung erfolgte hier bereits seit Jahrzehnten, zur Zeit der Beprobung war auf dieser Fläche Luzerne angepflanzt und mit Gärresten organisch gedüngt worden.

Auch die Versuchsfläche 1 wies nur eine Kulturschicht von 1m mit darunterliegenden tertiären Kippsubstraten auf; hier waren eine Kalkung mit Tiefenmelioration und eine anschließende mineralische Düngung erfolgt (s. Abb. 1). Die Bepflanzung erfolgte jeweils mit Luzerne oder Knaulgras. Alle beiden Flächen wiesen nur geringe Grundwasser- Flurabstände (2-3m) auf. Die Versuchsfläche 2 besaß eine zusätzliche Deckschicht aus bindigen Substraten und Geschiebemergel mit einer Mächtigkeit von 2-5m. Die Oberfläche war mit Klärschlammkompost organisch gedüngt und mit Luzerne bzw. Knaulgras bepflanzt worden (s. Abb. 1). Hier bestand ein größerer Grundwasser-Flurabstand von bis zu 18m.

Von allen entnommenen Substratproben wurden die physikalisch- chemischen (pH, elektrolytische Leitfähigkeit, Redoxpotential) bzw. ausgewählte geochemische Parameter (Eluatkonzentrationen an gelöstem Eisen<sub>gesamt</sub>, gelöstes Eisen(II), Sulfat, Ammonium, Nitrat und Nitrit) ermittelt.

Weiterhin wurde in den verschiedenen Substratproben das Vorkommen verschiedener Mikromengengruppen sowie von verschiedenen Enzymen teufenabhängig quantifiziert, um Hinweise auf die verschiedenen ablaufenden biogeochemischen Umsatzprozesse zu erhalten. Dabei erfolgte eine Quantifizierung von allgemeinen aeroben heterotrophen Mikroorganismen (KBE) bzw. von Pilzen, von sulfat- und eisenreduzierenden Mikroorganismen (MPN- Methodik), von heterotrophen Denitrifikanten und *Thiobacillus denitrificans* (MPN), der Enzyme Phosphatase, Urease und Amidase, sowie eine quantitative Bestimmung der Raten der Nitrifikation und der anaeroben Ammonifikation.

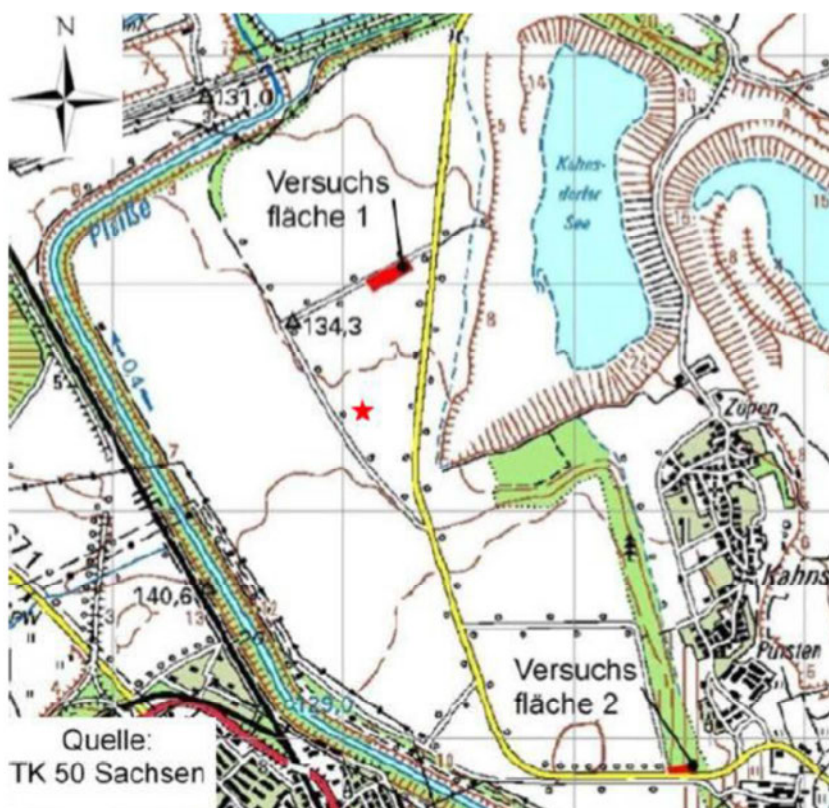


Abb. 1: Überblick über die Versuchsflächen (HAFERKORN 2011)

## 4 Ergebnisse der Untersuchungen des Kippsubstrates

### 4.1 Bewertung des Verwitterungszustandes des Kippsubstrates

Die Bewertung des Verwitterungszustandes des Kippsubstrates, das bindige Substrate und Geschiebemergel enthält, im Unterschied zu den überwiegend sandigen Substraten der Lausitz, war ein wichtiges Anliegen dieser Untersuchungen.

Entsprechend der Ergebnisse der geochemischen und mikrobiologischen Untersuchungen des Kippsubstrates an den verschiedenen Probenahmestellen konnte ein unterschiedlicher Verwitterungszustand der beprobten Substrate v.a. in Abhängigkeit von den vorhandenen Deckschichten festgestellt werden. Dies zeigt z.B. Abb. 2.

In Abb. 2 sind die pH- Messdaten von zwei parallele teufenorientierte Beprobungen von Flächen mit nur geringer Kulturschicht (Wiederurbarmachungsschicht) dargestellt (Lys I, Lys II), die an der Oberfläche melioriert und langjährig landwirtschaftlich bewirtschaftet wurden. Angebaut wurde hier in den letzten Jahren Luzerne; eine Düngung erfolgte u.a. durch Gärreste. Deutlich ist hier die Versauerung mit dem Beginn der tertiären Kippsubstrate ab 0.5 – 0.75m Teufe erkennbar. Die stärker sauren pH- Werte sind hier bis in eine Teufe von ca. 7.50m messbar, was die Oxidationszone markiert.

Die obere Grundwasserzone (vertikale Linie in Abb. 2) befindet sich seit etwa 13 Jahren bei ca. 3m Teufe, was verdeutlicht, dass auch nach längerer Zeit des erhöhten Grundwasserstandes immer noch stärker oxidierende und säuregenerierende Prozesse im oberen tertiären Kippsubstrat vorliegen. Diese Ergebnisse werden durch langjährige Lysimetermeßdaten mit diesem Kippsubstrat noch einmal bestätigt (HAFERKORN 2011). Erst ab einer Teufe von 8 m erfolgt ein Anstieg der pH- Werte des Kippsubstrates; stärker neutrale Werte kennzeichnen hier v.a. Schichten mit schluffig- tonigen Substraten, erneut niedrige pH- Werte (s. Abb. 2) liegen in Zwischenschichten mit Substraten eher aus kohligem Sanden vor.

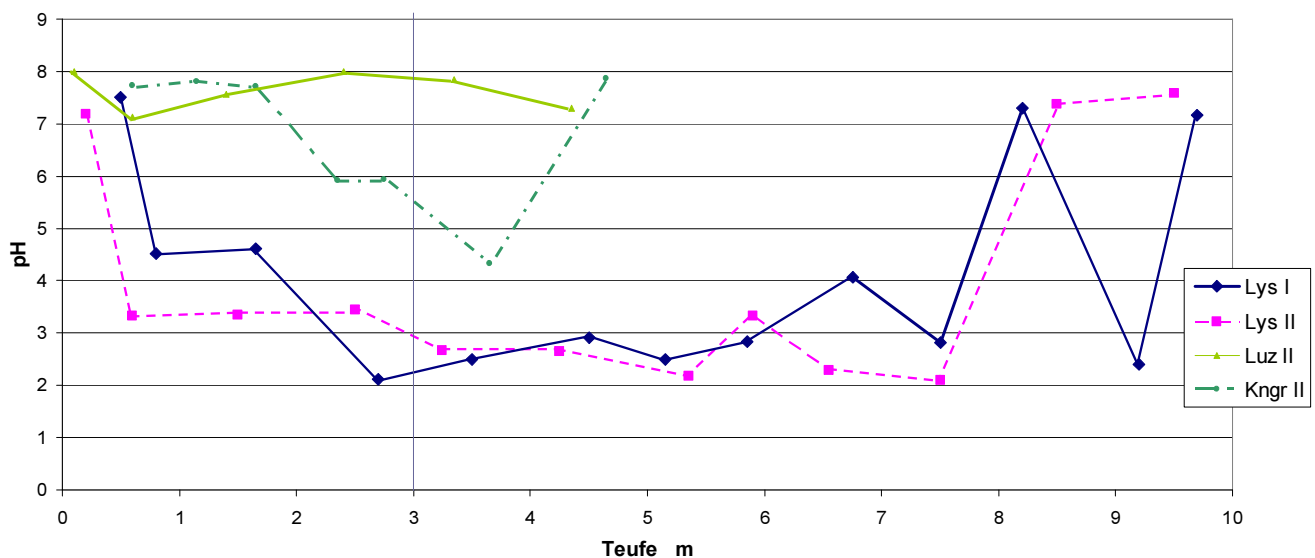


Abb. 2: pH- Werte der Proben von den Flächen neben den Lysimetern (Kalkung, Melioration, Lys I + II) sowie von Proben vom Testfeld II (Deckschicht, Klärschlammkompost, Luzerne, Knaulgras)

Bei der Aufbringung von Deckschichten (Versuchsfläche 2; in Abb. 2 LuzII und KngrII) von 2.0 – 5.0 m sind deutlich die neutraleren pH- Werte in diesen Substraten erkennbar. Auch die darunterliegenden tertiären Schichten zeigen keine so starke Versauerung im Vergleich zu den Flächen mit nur 0.5 – 1m Kulturschicht an der Oberfläche (Lys. I und Lys II in Abb. 2).



Die anderen Messdaten wie Redoxpotential, elektrolytische Leitfähigkeit, gelöstes Eisen und gelöstes Sulfat zeigen auf Grund der Zusammenhänge der biogeochemischen Verwitterungsprozesse analoge Ergebnisse wie die pH- Werte in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung der Kippsubstrate.

Generell kann aus den Ergebnissen abgeleitet werden, dass alle Substrate mit tertiärem Material, unabhängig von der Stelle der Probenahme, einen höheren Grad der Verwitterung und Versauerung aufwiesen. Unterschiede im Verwitterungsgrad bestehen dabei u.a. in der Art der Deckschichten. An den Probenahmestellen der ursprünglichen Verkippung mit nur 1m Wiederurbarmachungsschicht (WUM) und tertiären Substraten in Oberflächennähe (Probenahmestellen am Lysimeter bzw. Testfläche I) ist trotz langjähriger Bewirtschaftung von bis zu 40 Jahren ein hoher Grad der Verwitterung und Versauerung in den Kippsubstraten erkennbar. Hier werden die niedrigsten pH-Werte von < 3.0 detektiert, die höchsten Redoxpotentiale als Maß des Oxidationsgrades des in der Oxidationszone, die höchsten elektrolytischen Leitfähigkeiten von bis zu 7500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  in der gesättigten Zone, sowie Sulfatkonzentrationen von bis zu 6.6 g/l. In den Verwitterungsschichten wurden gelöste Fe- Konzentrationen (gesamt) von bis zu 1.7 g/l gemessen, von denen 1.35 g/l in stark versauerten und oxidierten Zonen als gelöstes Fe(III) auftreten können, das als reaktive Spezies weitere geochemische Reaktionen auslösen kann (geochemische Oxidation von Pyrit, Funktion als Elektronen- Akzeptor und Komplexbildner beim Abbau der kohligen Huminsubstanz).

Alle diese Parameter weisen v.a. auf den hohen Verwitterungsgrad des ursprünglichen gekippten Substrates hin. Die hier gemessenen Werte korrelieren sehr gut mit den Grundwasserdaten des Kippenkörpers, die hohe gelöste Stoffkonzentrationen sowie eine starke Versauerung anzeigen. Diese Stofffrachten werden z.T. auch in die Oberflächen-gewässer (Pleißer, Wyhra, Kahnsdorfer und Hainer See) transportiert und führen dort zu starken Kontaminationen bzw. zu deren Versauerung, Versalzung und Verockerung.

Die Versauerungsprozesse in den tertiären Kippsubstraten behindern auch die mikrobielle Sulfatreduktion als natürlichen Remediationsprozess des Kippenmaterials. Eine Quantifizierung der sulfatreduzierenden Bakterien ergab auf Grund der sehr widrigen Umweltbedingungen (sehr niedriger pH- Wert, Salz- und Oxidationsstress) nur sehr niedrige Zahlen an Sulfatreduzierern, die für einen natürlichen Selbstreinigungsprozess nicht ausreichend sind. Die Sulfatreduzierer zeigen von allen hier quantitativ bestimmten Mikroorganismen- Gruppen die niedrigsten Populationszahlen.

## 4.2 Quellen der Freisetzung von $\text{NH}_4^+$ aus Düngung, Bewirtschaftung und Prozessen im Kippsubstrat

$\text{NH}_4^+$  im Kippenkörper bzw. im Grundwasser kann aus der Zugabe von mineralischen oder organischen Düngemitteln auf der Oberfläche für die landwirtschaftliche Bewirtschaftung enthalten sein, aber auch durch biogeochemische Abbauprozesse des kohligen Kippsubstrates im Untergrund akkumuliert werden. Hier besteht ein Zusammenhang zwischen den biogeo-chemischen Kreisläufen von S und Fe, C und N im Kippenkörper (WILLSCHER 2013).

Untersuchungen in den Aktivitäten im N- Kreislauf erfolgten durch Quantifizierungen von Denitrifikanten, die Bestimmung von Raten der Nitrifikation und verschiedener Prozesse der Freisetzung von  $\text{NH}_4^+$ , sowie durch enzymatische Untersuchungen (s. Abschn. 3). Als Ergebnis sind im Bereich des Oberbodens relativ hohe Raten für alle Umsatzprozesse (N- Kreislauf unter „Normalbedingungen“) zu beobachten. Auf Grund v.a. der organischen Düngung (Komposte, Gärreste) kommt es zu erhöhten Aktivitäten z.B. der Urease, selbst in größeren Teufen des Untersuchungsgebietes. An der Oberfläche können hier Umsatzraten zur Freisetzung von  $\text{NH}_4^+$  von bis zu 1 g/kg\*d erreicht werden, während in einer Teufe von 10m noch Freisetzungsgeschwindigkeiten von 20 mg/kg\*d zu beobachten sind.

Bei der teufenorientierten Untersuchung der Kippsubstrate konnte eine Korrelation des sorptiv gebundenen  $\text{NH}_4^+$  mit den kohligen Substratschichten (tertiäres Substrat) festgestellt werden.  $\text{NH}_4^+$  kann sorptiv an Tonschichten oder am huminstoffhaltigen Kippsubstrat gebunden und darin gespeichert werden. Durch die Freisetzung und Perkolation von Säure aus dem Verwitterungsprozess mit dem Sickerwasser kann  $\text{NH}_4^+$  aus den tonigen oder kohligen Substraten durch Ionenaustausch in das Grundwasser freigesetzt werden.

Im Gegensatz dazu bleibt die Aktivität der Nitrifikation auf Werte bis zu maximal 5.3 mg/ kg\*d beschränkt. Das durch die Versauerung des Kippsubstrates freigesetzte  $\text{NH}_4^+$  kann mit dem Sicker- und Grundwasser weiter transportiert werden und führt zu dessen Kontamination.

Damit kommt es auch in diesem Untersuchungsgebiet zu einer Akkumulation von  $\text{NH}_4^+$  im Kippsubstrat sowie in den Sicker- und Grundwässern. In den betroffenen GWL sind Konzentrationen von  $\text{NH}_4^+$  bis über 20 mg/l messbar. Ähnliche  $\text{NH}_4^+$ - Konzentrationen sind auch in anderen Grundwasser- Messstellen des Untersuchungsgebietes registrierbar; häufig liegen sie bei Werten über 10 mg/l. Diese Konzentrationen bedeuten eine Überschreitung der Schwellenwerte um ein Vielfaches. Für Wasserorganismen kann bei Eintritt des  $\text{NH}_4^+$  in Oberflächengewässer und dessen teilweise Dissoziation zu  $\text{NH}_3$  eine erhöhte Gefährdung / Toxizität v.a. bei Kiemenatmern bestehen.

Als Ergebnis kann also eine verstärkte Düngung (z.B. Depotdüngung) zu erhöhten  $\text{NH}_4^+$ - Konzentrationen im Untergrund beitragen, weiterhin auch die biogeochemischen Abbau- und Verwitterungsprozesse im kohligen Kippsubstrat.

Eine zusätzliche N- Akkumulation kann auch durch einen verstärkten Anbau von Luzerne erfolgen, die zu den Leguminosen zählt. Da das hier untersuchte Kippengebiet bereits einen  $\text{NH}_4^+$ - Überschuss im Kippen- und Grundwasserbereich aufweist, wurde hier ein Anbau auch anderer Pflanzenarten neben der Luzerne (z.B. Knautgras ohne zusätzliche N- Akkumulation) empfohlen.

### **4.3 Einflüsse der Verkippungstechnologie sowie des Vorhandenseins bindiger Substrate**

Als Ergebnis ist eine Kulturschicht von nur 1m Mächtigkeit nicht ausreichend, um die Verwitterung und Versauerung der Kippsubstrate im Untergrund zu verhindern. Durch die technische Verkippung können tertiäre Substrate in Oberflächennähe abgelagert sein, die dann einer verstärkten Verwitterung und Versauerung unterliegen, was zur Kontamination des Kippen- Grundwasserleiters führt. Eine Verstärkung der Deckschichten durch bindiges Material (Tone, Geschiebemergel, 2-5m Mächtigkeit, Testfläche II) führt zu einer Verbesserung des geochemischen Zustandes des Kippsubstrates, das dadurch geringere Verwitterungs- und Versauerungswerte aufweist.

### **4.4 Auswirkungen der Anhebung des Grundwasserstandes nach Beendigung der bergbaulichen Wasserhaltung**

Die Anhebung des Grundwasserstandes bringt, in Übereinstimmung mit vorherigen Messergebnissen der Lysimeter auf dem Kippengelände Witznitz sowie in Brandis (HAFERKORN 2011), keine wesentliche Minderung der oxischen Zustände im Kippsubstrat, trotz bereits 12 Jahren hoher Grundwasserstände (Endzustand der Flutung) im Kippenbereich. Als Auswirkung der starken Versauerung des Kippsubstrates wird die mikrobielle Sulfatreduktion als nachhaltiger Prozess zur Immobilisierung der Stofffrachten inhibiert, während eine allmähliche biogeochemische Eisenreduktion stattfindet, die zu den jetzt beobachteten hohen Eisenfrachten im Kippengrundwasserleiter und in den benachbarten Oberflächengewässern führt.

## **5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen**

Der Kippenbereich des ehemaligen Braunkohletagebaus Witznitz wurde hinsichtlich seines Zustandes mit Hilfe von biogeochemischen Untersuchungsmethoden charakterisiert. Von Interesse war dabei der Verwitterungs- und Versauerungszustand hinsichtlich des Vorkommens anderer (Deck-) Substrate als in der Lausitz (bindige Substrate und Geschiebemergel), sowie hinsichtlich des Einflusses einer bereits langjährigen landwirtschaftlichen Bewirtschaftung.

Aus den verschiedenen Probenahmestandorten wurden teufenorientiert verschiedene Proben aus der ungesättigten und gesättigten Zone sowie aus Grundwasserproben entnommen und geochemisch sowie mikrobiologisch und enzymatisch untersucht.

Aus den hier gewonnenen experimentellen Ergebnissen können folgende Schlussfolgerungen entsprechend der Aufgabenstellung (s. Abschn. 2) gezogen werden:

- (1) Eine selbst jahrzehntelange landwirtschaftliche Bewirtschaftung von Kippenoberflächen nach erfolgreicher Melioration, Kalkung und Düngung übt keinen neutralisierenden Einfluss auf die darunterliegenden tertiären Kippsubstratschichten aus. Während die Kippenoberfläche neutral ist, sind die darunter liegenden Substratschichten entsprechend ihrer Zusammensetzung aus tertiären oder stärker quartären (bindigen) Substraten mehr oder weniger stark verwittert und versauert und beeinflussen in negativer Weise den Kippen- Grundwasserleiter.
- (2) Durch eine unterschiedliche landwirtschaftliche Düngung (mineralisch, organisch) ist bei erhöhten Düngergaben eine tiefere Beeinflussung des Kippsubstrates erkennbar, dies erfolgt v.a. bei einer sog. Depotdüngung. Erhöhte Gaben von Gärresten oder Klärschlamm können bis in größere Teufen enzymatisch nachgewiesen werden und führen zu einer Akkumulation von  $\text{NH}_4^+$  im Kippsubstrat.

Auch der verstärkte Anbau von Leguminosen (z.B. Luzerne) führt zu erhöhten N- Einträgen in den Kippenkörper und sollte daher mit einer Limitierung durchgeführt und durch andere, nicht N-akkumulierende Pflanzenarten (z.B. Knaulgras) ergänzt werden.

- (3) Analog wie in den Kippsubstraten der Lausitz konnten auch hier biogeochemische Abbauprozesse des kohligen Kippsubstrates mit einer Freisetzung von  $\text{NH}_4^+$  im Untergrund nachgewiesen werden. Die  $\text{NH}_4^+$ - Konzentrationen im Grundwasser liegen um ein Vielfaches über den Trinkwasser-Grenzwerten bzw. über dem Schwellenwert für Grundwässer gemäß Grundwasserverordnung (GrwV 2010). Für Wasserorganismen können diese erhöhten Konzentrationen bei Eintritt in die Oberflächengewässer toxisch sein (Dissoziation zu  $\text{NH}_3$ ).
- (4) Eine Verstärkung der Deckschichten durch bindiges Material (Tone, Geschiebemergel, 2-5m Mächtigkeit, Testfläche II) führt zu einer Verbesserung des geochemischen Zustandes des Kippsubstrates, das dadurch geringere Verwitterungs- und Versauerungswerte aufweist.

In der Oxidationszone der tertiären Kippsubstrate tritt bei nur geringer Mächtigkeit der Kulturschicht ( $\leq 1\text{m}$ ) unabhängig vom Vorhandensein von Tonen oder Geschiebemergel eine verstärkte Versauerung und Verwitterung mit entsprechender Auswirkung auf Grund- und Oberflächenwasser ein. Erst in größeren Teufen wirken Schichten von Tonen oder Geschiebemergel puffernd auf den pH- Wert der Kippsubstrate.

- (5) Auch 13 Jahre nach Erreichen des Grundwasserendstandes im Kippenbereich ist noch keine wesentliche Minderung der Versauerung und Verwitterung des Kippsubstrates in der Oxidationszone selbst bei langjähriger Lokalisierung im gesättigten Grundwasserbereich zu beobachten.

Die hier durchgeführten biogeochemischen und geohydrologischen Untersuchungen führten zu neuen Erkenntnissen über die ablaufenden Prozessen in derartigen Kippsubstraten, da die hier untersuchten Substrate z.T. eine andere Beschaffenheit (bindige Substrate, Tone, Geschiebemergel) aufweisen als die rein sandigen Kippsubstrate der Lausitz. Andererseits wurden bereits in der Lausitz gewonnene Erkenntnisse bestätigt und vertieft.

Die weitere landwirtschaftliche Bewirtschaftung und ein flächendeckender Anbau von Leguminosen und Gräsern soll in Zukunft zu einer Minderung der Sickerwassern- Neubildung im Kippenbereich und damit zu einer Minderung der Grundwasser- und Oberflächengewässerbelastung führen. Dabei ist jedoch auf eine Optimierung der N- Einträge (Düngung, Bepflanzung) in den Kippenuntergrund zu achten.

Weitere zusätzliche Maßnahmen werden in Zukunft notwendig sein, um den hohen Oxidationsgrad des oberen Kippsubstrates zu senken, und damit auch den Quellterm des Stoffaustrages in das benachbarte Grund- und Oberflächenwasser weiter nachhaltig zu mindern, so dass die starken Verockerungsprozesse in den Oberflächengewässern (z.B. der Pleiße) in Zukunft auch besser an der Quelle gemindert werden können.

## 6 Literaturverzeichnis

- BEIMS, U., UHLIG, U., RAIMANN, S. (2012): Durchführung eines Pilotversuches zur Reduzierung der Exfiltration von eisenbelastetem Grundwasser aus den Kippen des ehemaligen Tagebaues Witznitz in die Fließgewässer Pleiße und Wyhra, GFI GmbH Dresden
- HAFERKORN U., et al. (2011): Lysimetermessungen und pflanzenbauliches Monitoring zum Nachweis der bodenverbessernden Wirkung von Klärschlammkompost am Beispiel der Braunkohlekippe Witznitz II [Bericht].
- IHLING H., HOFFMANN, R., WILLSCHER, S., KNIPPERT, D., KÜHN, D., SCHUSTER, P., UMOH, D., KNÖLLER, K., JESCHKE, C., SCHLÖNVOIGT, H. (2013): Methoden zur Bestimmung der Aquifer- und Kippsubstrateigenschaften in einer Bergbauregion – Fallbeispiel Braunkohletagebau Nochten. Grundwasser - Altlasten aktuell. - Dresden Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie. Heft 30. - S. 68 - 86.
- WILLSCHER, S.; KNIPPERT, D., KÜHN, D., IHLING, H. (2012): Weiterführung der mikrobiologischen Untersuchungen zur Klärung der Ursachen der hohen Ammoniumbelastung im Grundwasser auf der rekultivierten Kippe des ehemaligen Tagebaus Nochten. Grundwasser – Altlasten aktuell, Schriftenreihe des LfULG Sachsen 41, 34-41.
- WILLSCHER, S., KNIPPERT, D., IHLING, H., KÜHN, D., STARKE, S. (2013): Underground degradation of lignite coal spoil material by a mixed microbial community under acid mine drainage conditions. Adv. Mat. Res., 825, 46 - 49

## Danksagung

Die Autoren danken für die Förderung des Projektes aus Mitteln des LfULG (Projektnummer 13 – 045.40/8/9).

Für die fachliche Unterstützung des Projektes bedanken wir uns bei Dr. L. Weber von der LMBV, Abt. Grundsätze Geotechnik/ Wasserwirtschaft Leipzig.

---

# Bergbauverursachte Fließgewässerverockerung im Einzugsgebiet der Spree – Teil 1: Ursachen und aktuelle Belastung

---

Uhlmann, Wilfried	Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann Lungkwitzer Str. 12, D-01259 Dresden <a href="mailto:wilfried.uhlmann@iwb-dresden.de">wilfried.uhlmann@iwb-dresden.de</a>
Theiss, Susanne	Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann Lungkwitzer Str. 12, D-01259 Dresden <a href="mailto:susanne.theiss@iwb-dresden.de">susanne.theiss@iwb-dresden.de</a>
Totsche, Oliver	Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau- Verwaltungsgesellschaft mbH, Knappenstr. 1, D-01968 Senftenberg <a href="mailto:Oliver.Totsche@LMBV.de">Oliver.Totsche@LMBV.de</a>
Benthaus, Friedrich-Carl	Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau- Verwaltungsgesellschaft mbH, Knappenstr. 1, D-01968 Senftenberg <a href="mailto:FC.Benthaus@LMBV.de">FC.Benthaus@LMBV.de</a>

---

**Zusammenfassung:** Durch jahrzehntelange Tagebausümpfung im Lausitzer Braunkohlenrevier wurden in den großräumigen Absenkungstrichtern tertiäre, pleistozäne und holozäne Sedimente belüftet. Dabei wurde Pyrit verwittert und es entstanden saure, sulfat- und eisenreiche Grundwässer.

Mit dem Grundwasserwiederanstieg werden die Verwitterungsprodukte Eisen und Sulfat als diffuse Belastung in die Fließgewässer eingetragen. Davon sind besonders die Spree und die Kleine Spree südlich von Spremberg sowie die südlichen Zuflüsse zum Spreewald betroffen. Hauptquellen der Eisenbelastung sind pleistozäne Grundwasserleiter und holozäne Niedermoore. In kleinen Fließgewässern werden über 100 mg/L Eisen erfasst. In der Spree südlich von Spremberg werden durchflussabhängig zwischen 3 und 8 mg/L Eisen gemessen. Von der bergbauverursachten Verockerung sind in der Lausitz derzeit über 100 Kilometer Fließgewässer I. und II. Ordnung betroffen.

Das Eisen dringt als reduziertes gelöstes Eisen(II) in die Fließgewässer ein und wird dort zu Eisen(III) oxidiert und zu Eisen(III)hydroxid hydrolysiert. Das Eisen ist als Eisen(II) unsichtbar. Die subjektive Sichtbarkeitsschwelle für suspendiertes Eisen(III)hydroxid liegt bei 2 mg/L. Die Eisenkonzentrationen und –frachten in den Fließgewässern variieren innerjährlich sehr stark.

**Abstract:** The groundwater lowering in the Lusatian lignite mining district caused the aeration of Tertiary, Pleistocene and Holocene sediments in the cone of depression for decades. Thereby the pyrite was oxidized. This formed acidic, sulphate and iron rich ground waters.

The ground water rising brings the weathering products iron and sulfate into the watercourses as diffuse sources. Especially, the rivers Spree and Kleine Spree south of the town Spremberg as well as the southerly tributaries to the Spreewald are affected. The main sources of the iron contamination are Pleistocene aquifers and Holocene low-level moors. In small watercourses the iron concentration can be more than 100 mg/L. In the river Spree south of Spremberg the iron concentration is between 3 and 8 mg/L depending on the flow rate. In the Lusatia more than 100 km of the main watercourses are affected by the sedimentation of iron hydroxides.



The iron enters the watercourses as dissolved ferrous iron. The ferrous iron is invisible. There it is oxidized to ferric iron and hydrolysed. Thus the iron becomes visible. The subjective limit of visibility for suspended iron hydroxide is at an iron concentration of about 2 mg/L. The iron concentrations and loads in the watercourses vary significantly over the year.

## 1 Einleitung

Im Sanierungsbergbau der LMBV tritt im Zuge des fortgeschrittenen Grundwasserwiederanstiegs vermehrt Eisen in die Fließgewässer ein und verursacht eine sichtbare Verockerung (Abb. 1). In einigen Fällen ist die grundwasserbürtige Eisenbelastung so hoch, dass sie zur Versauerung mit entsprechenden nachteiligen ökologischen Folgen führt. Von den Krieschower Teichen im Nebenschluss zum Greifenhainer Fließ wurden in den Jahren 2009 und 2012 Fischsterben gemeldet.



**Abb. 1:** Erscheinungsbild eisenbelasteter Fließgewässer im Nordraum der LMBV (links: Eichower Fließ in Eichow; rechts: Greifenhainer Fließ nördlich des Gräbendorfer Sees bei Wüstenhain)

Verockerte Fließgewässer in Niederungsgebieten sind keine ungewöhnliche Erscheinung und insbesondere für die Niederlausitz typisch. Der historische Abbau von Raseneisenerz und Torf, die Teichwirtschaft sowie die landwirtschaftliche Melioration werden von verockerten Gräben und Fließgewässern flankiert. Der Eingriff in den Gebietswasserhaushalt und insbesondere die Absenkung des Grundwasserspiegels sind in diesen Fällen jedoch deutlich geringer als durch den großflächigen Braunkohlenbergbau. Die Gewässerverockerung war deshalb lokal begrenzt. Aufgrund der geringen Frachten waren ihre chemischen und ökologischen Auswirkungen auf die Fließgewässer gering.

Im Zuge des Grundwasserwiederanstiegs kristallisieren sich im Sanierungsbergbau der LMBV zwei Schwerpunkte der Eisenbelastung heraus, die sich hinsichtlich der Ursache-Wirkungs-Beziehungen deutlich voneinander unterscheiden (Abb. 2):

- die diffusen Grundwasserzutritte aus den pleistozänen Grundwasserleitern der Spreewitzer Rinne in die Spree und in die Kleine Spree südlich von Spremberg sowie
- die Formierung der Wasserbeschaffenheit in den Einzugsgebieten der südlichen Zuflüsse zum Spreewald am Nordhang des Lausitzer Grenzwalls.

Diese zwei Bereiche werden bei der LMBV als Südraum bzw. als Nordraum bezeichnet. Die LMBV hat zur Eisenbelastung der Fließgewässer im Südraum bzw. im Nordraum jeweils zwei komplexe

Studien erarbeiten lassen, (Uhlmann et al. 2010a), (Uhlmann et al. 2010b), (Uhlmann et al. 2012) und (Uhlmann et al. 2013), in denen die Ursachen erkundet, die Quellen der Eisenbelastung lokalisiert, der Umfang der Eisenausträge quantifiziert und die Dynamik der Belastungen untersucht wurden. Die sogenannten ersten und zweiten Eisenstudien jeweils für den Südraum und Nordraum sind unter [www.lmbv.de](http://www.lmbv.de) veröffentlicht, damit der Fachwelt und der interessierten Öffentlichkeit zugänglich.

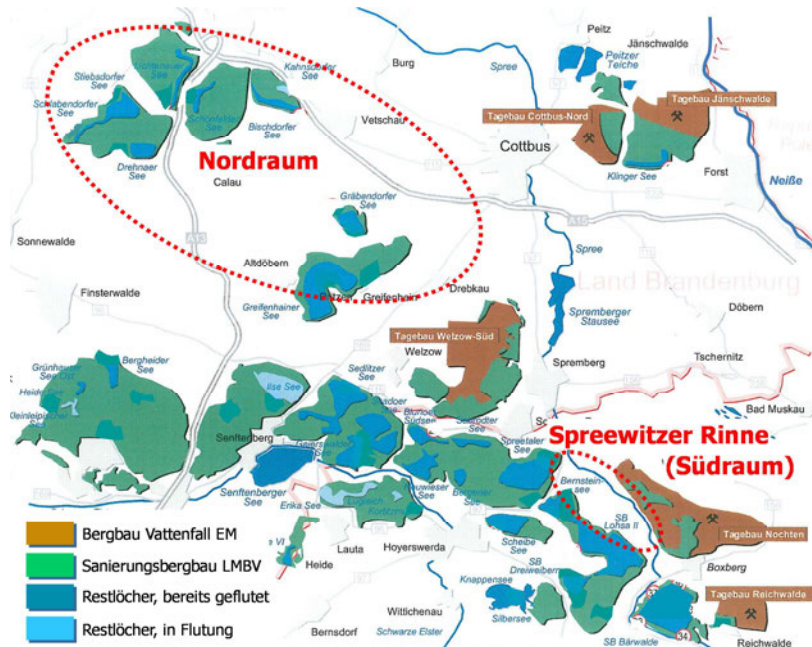


Abb. 2: Niederlausitzer Braunkohlenrevier und Bereiche der Eisenbelastung der Fließgewässer im Sanierungsbergbau der LMBV

## 2 Ursachen und Quellen

### 2.1 Spreegebiet Nordraum

In zwei Eisenstudien für die LMBV zum Nordraum des Sanierungsbergbaus (Uhlmann et al. 2010) und (Uhlmann et al. 2013) wurden umfassende Untersuchungen zu den Ursachen und Quellen der Eisenbelastung der Fließgewässer angestellt und aus der Vielfalt der örtlichen Bedingungen insgesamt sieben maßgebliche Ursachen abgeleitet (Abb. 3):

- (1) die gebietspezifische Vorbelastung durch Torfstiche, historischen Bergbau auf Raseneisenerze, Fischwirtschaft und landwirtschaftliche Melioration,
- (2) die Innenkippen der ehemaligen Braunkohlentagebaue,
- (3) die Außenhalden der ehemaligen Braunkohlentagebaue,
- (4) der Grundwasserabstrom aus sauren und eisenreichen Bergbaufolgeseen des Sanierungsbergbaus,
- (5) die belüftete Lamelle der gewachsenen Grundwasserleiter im Bereich der ehemaligen Absenkungstrichter der Braunkohlentagebaue,
- (6) der Grundwasserabfluss aus wiedervernässten Niedermooren in den Bereichen der ehemaligen Absenkungstrichter der Braunkohlentagebaue sowie
- (7) Grundwassereinleitungen des Bergbauunternehmens zur zeitweiligen Stützung des lokalen Wasserhaushaltes (sogenannte Inselbetriebe).

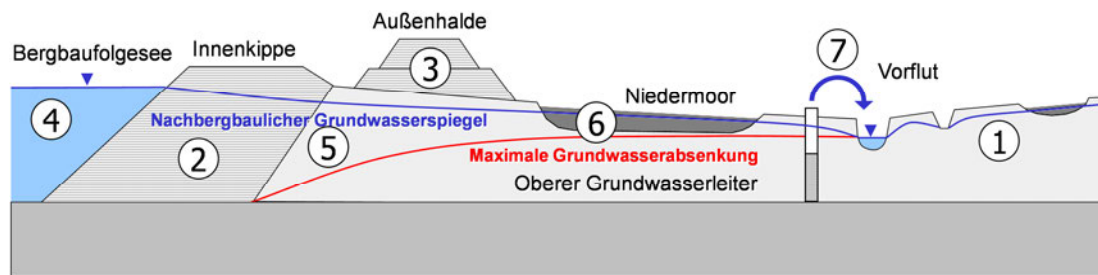


Abb. 3: Quellen der Eisenbelastung der Fließgewässer im Sanierungsbergbau der LMBV

Die Wirkungen historischer Vornutzungen und der landwirtschaftlichen Melioration (1) beschränken sich überwiegend auf die oberflächennahen Bodenbereiche, die zum pyritarmen wechselnd aeroben/anaeroben Akrotelm (Torfbildungshorizont) der Niedermoorböden gehören (siehe unten).

Bislang galten die Braunkohlenabraumkippen (2 und 3) als wesentliche stoffliche Belastungsquellen der Gewässer in der nachbergbaulichen Landschaft. Die Ausbreitung der stofflichen Belastung außerhalb der Tagebaukontur in die umgebenden Grundwasserleiter konnte jedoch frühestens mit dem Abschluss der Flutung und mit der Strömungsumkehr des Grundwassers einsetzen. Die diffusen Stoffeinträge in die Fließgewässer erfolgten jedoch zeitlich und räumlich entkoppelt davon. Auch eisenreiche Bergbaufolgeseen (4) kamen als Ursache der Gewässerverockerung nicht in Betracht, weil bis kurz vor ihrem Abschluss der Flutung das Grundwasser zum Tagebau fließt.

Im Zuge des Grundwasserwiederanstiegs im Sanierungsbergbau wurde erkannt, dass maßgebliche Stoffeinträge aus entwässerten pleistozänen Rinnen (5) und holozänen Niedermooren (6) stammen.

Die Inselbetriebe der LMBV (7) wurden im Zuge des Grundwasserwiederanstiegs weitgehend außer Betrieb genommen und stellen deshalb fortan keine Eisenquelle mehr dar.

Die bergbauliche Grundwasserabsenkung ging mit einer flächenhaften Belüftung des dauerhaften anaeroben Katotelms (Moorerhaltungshorizontes) einher, in dem Pyrit angereichert ist (Uhlmann et al. 2013, Abb. 4). In weitgehend naturbelassenen organogenen Niedermoorböden wird häufig Pyrit gefunden (Göttlich 1990). In den Südpoldern des Spreewaldes wurden im mächtigen Katotelm der tiefgründigen Niedermoor Pyritgehalte bis 30 Masse-% nachgewiesen (Uhlmann et al. 2013). In den überwiegend flach- bis mittelgründigen Niedermoorböden im Niederlausitzer Braunkohlenrevier führen bereits vergleichsweise geringe Absenkungen des Grundwasserspiegels zur Pyritverwitterung.

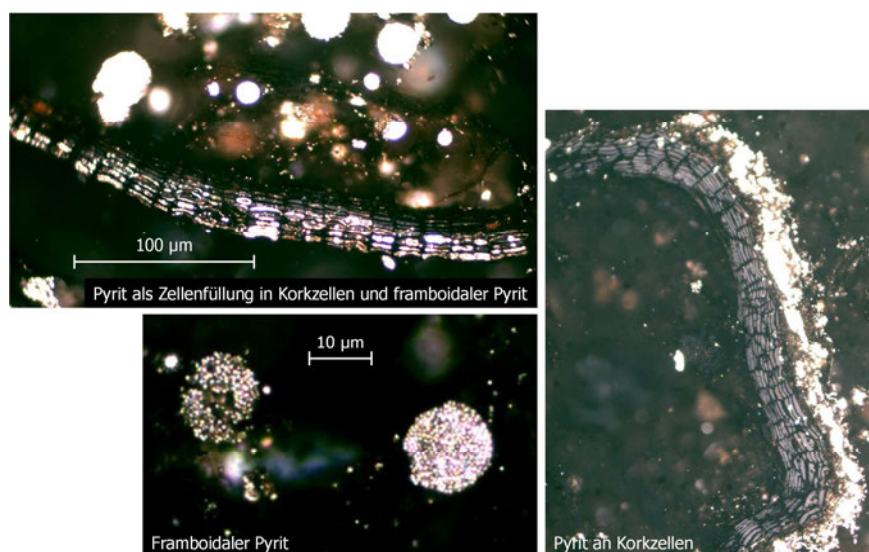


Abb. 4: Pyrite im Katotelm eines Niedermoorbodes im südlichen Spreewald bei Raddusch, Fotos: Niemz, LAOP Lauta (2004)



Das im Akrotelm von Niedermoorböden in der Niederlausitz rudimentär zu findende Raseneisenerz (Abb. 5) ist nicht der Ursprung der aktuellen Gewässerverockerung. Die mineralogisch überwiegend als Limonit, Goethit und Lepidokrokit anzusprechenden hydratisierten Eisenoxide des Raseneisenerzes sind in der belüfteten Bodenzone geochemisch weitgehend stabil. Das für die Verockerung der Fließgewässer verantwortliche Eisen stammt nachweislich aus dem Grundwasser (Abb. 6).



Abb. 5: Raseneisenerz aus dem Niedermoor südlich vom Horstteich, Foto: Uhlmann (2004)

In den von der großräumigen bergbaulichen Grundwasserabsenkung betroffenen pleistozänen Grundwasserleitern unter Niedermooeren werden im Einzelfall Eisenkonzentrationen bis über 600 mg/L (Abb. 6) und Sulfatkonzentrationen weit über 1.000 mg/L gemessen. Die im Grundwasser unter dem Niedermoor bei Briesen erfassten Werte liegen damit mindestens 10- bis 20-fach über den bereits natürlicherweise erhöhten Hintergrundwerten der Eisenkonzentration an pedologisch, hydrogeologisch und geochemisch vergleichbaren Standorten der Niederlausitz.

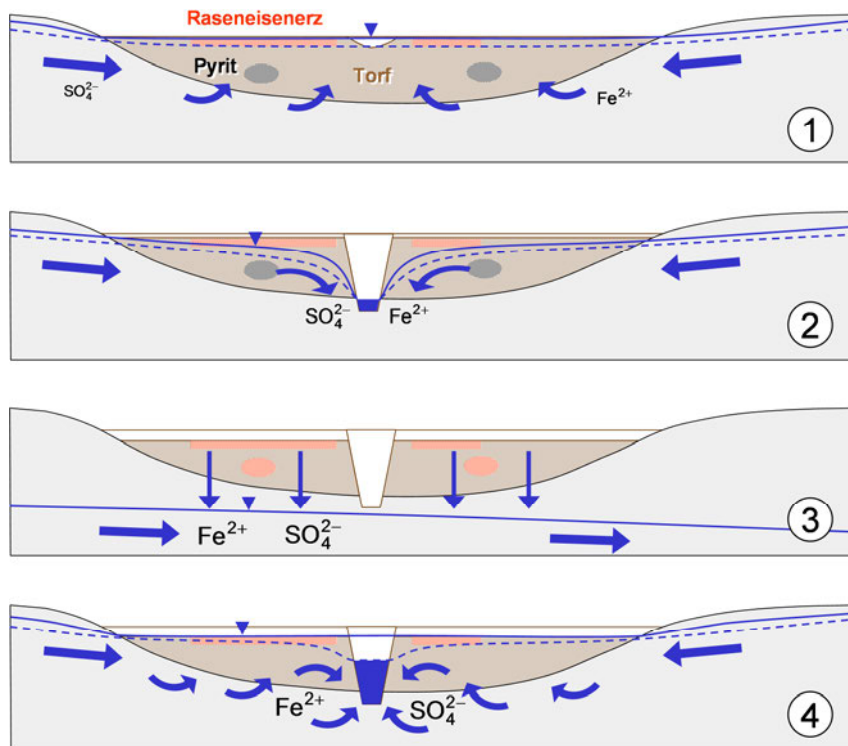


Abb. 6: Eisenkonzentrationen im Grundwasser eines pleistozänen Grundwasserleiters unmittelbar unter einem mittelgründigen Niedermoor bei Briesen, Luftbild: Microsoft Bing Maps

Die Vorstellungen zur Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit im Bereich der von der Grundwasserabsenkung erfassten ehemals grundwassergespeisten Versumpfungs- und Verlandungsmoore in der Niederlausitz sind folgende (Abb. 7):

- (1) Entstehung des grundwassergespeisten Niedermoores und Akkumulation von Stoffen aus dem Einzugsgebiet in pedologischen Zeitskalen: Bei einem Eintrag von Schwefel und Eisen erfolgen die Bildung von Pyrit im dauerhaft anaeroben Torferhaltungshorizont (Katotelm) und die Bildung von Raseneisenerz im periodisch aeroben/anaeroben Torfbildungshorizont (Akrotelm).

- (2) Teilentwässerung des Niedermoors durch historische Nutzungen, am stärksten durch die sogenannte landwirtschaftliche Komplexmelioration in den 1960er und 1970er Jahren: Dabei werden auch tief Moorbodenhorizonte teilweise belüftet und Pyrit teilweise verwittert. Der Stoffaustausch in die örtlichen Fließgewässer ist mit einer Verockerung verbunden. Oberflächennah setzt eine Degradierung der Moorböden ein, die von Bodensenkungen begleitet wird.
- (3) Vollentwässerung des Niedermoors infolge der regionalen Grundwasserabsenkung durch den Braunkohlenbergbau: Die unteren anaeroben Torfschichten werden vollständig belüftet. Der Pyrit wird dadurch mehr oder weniger vollständig verwittert. Der Grundwasserleiter unter dem Niedermoor wird ebenfalls belüftet und, sofern vorhanden, auch hier Pyrit verwittert. Die Verwitterungsprodukte werden teilweise in den Torfsubstraten akkumuliert und teilweise ins Grundwasser ausgewaschen. Die Moorböden degradieren tiefgreifend, erleiden starke Substanzverluste und weitere Bodensenkungen. Teilweise verschwinden die Moorböden vollständig.
- (4) Grundwasserwiederanstieg nach Abschluss des Braunkohlenbergbaus: Aus dem Grundwasser und aus den rudimentären Torfsubstraten werden die angereicherten Verwitterungsprodukte ausgewaschen und in die örtliche Vorflut eingetragen. Die Stoffeinträge führen zur Verockerung und ggf. zur Versauerung der Fließgewässer. Irreversible Substanzverluste und Bodensenkungen führen zu großflächigen Geländeversenkungen.



**Abb. 7: Modellvorstellung zur Genese der Grundwasserbeschaffenheit im Bereich der Niedermoore unter verschiedenen anthropogenen Einflüssen**

Zwischen der meliorations- und der bergbauverursachten Moorentwässerung besteht ein deutlicher quantitativer Unterschied im Ausmaß der flächenhaften Grundwasserabsenkung. Die hydromeliorative Moorentwässerung führt in der Regel nicht zur partiellen Belüftung der Moorbodenhorizonte. Die regionale Grundwasserabsenkung durch den Braunkohlenbergbau senkt den Grundwasserspiegel dagegen deutlich unter die Basis der mittelgründigen Niedermoore ab.

In den südlichen Einzugsgebieten des Spreewaldes: dem Greifenhainer Fließ, dem Vetschauer Mühlenfließ, der Dobra, der Wudritz und der Berste, wurden durch Monitoring und örtliche Erkundung zahlreiche degradierte Niedermoore als Quellen der Eisenbelastung identifiziert (Abb. 8). Die Lage des Niedermoors bei Briesen aus der Abb. 6 ist hier gesondert gekennzeichnet.

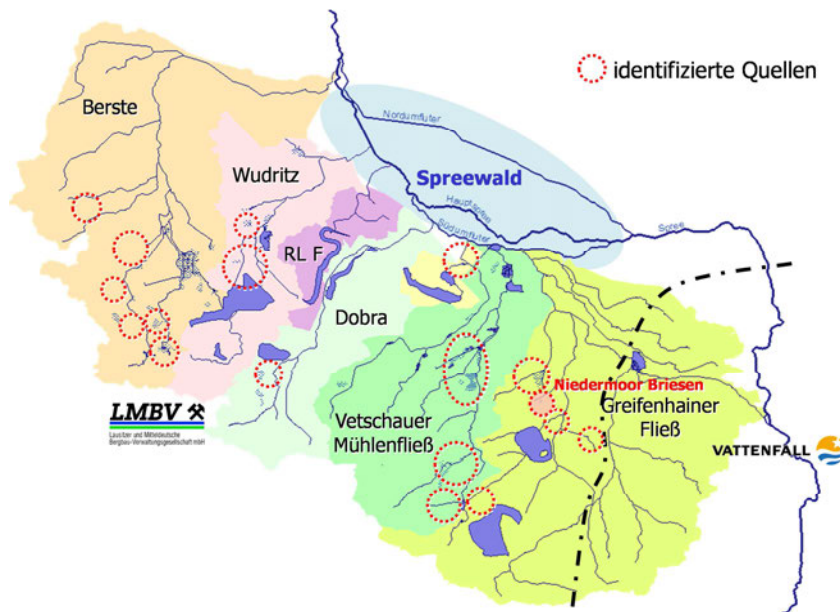


Abb. 8: Flusseinzugsgebiete und bislang identifizierte lokale Eisenquellen im Nordraum des Sanierungsbergbaus der LMBV

## 2.2 Spreegebiet Südraum

Auch die eiszeitlich entstandenen pleistozänen Grundwasserleiter der Lausitz enthalten häufig Pyrit, der hier bevorzugt an umgelagerte kohlige Substrate und an sogenannte „Rollkohlen“ gebunden ist (Abb. 9). Der Pyritgehalt ist gering und liegt meist unter 0,05 Masse-%. Durch die Grobkörnigkeit der Sedimente ist der Pyrit im entwässerten Grundwasserleiter jedoch der Verwitterung gut zugänglich.



Abb. 9: „Rollkohlen“ und disperse Kohlepartikel in rolligen Sedimenten der pleistozänen Unteren Talsandfolge als Trägersubstanz für Pyrite

Durch Neuaufschlüsse und Beprobung aller zugänglichen Grundwassermessstellen wurde die räumliche Verteilung der Eisenkonzentration im Grundwasser der Spreewitzer Rinne erkundet (Abb. 10). Besonders hohe Eisenkonzentrationen werden mit 300 bis 450 mg/L am linken Spreeufer zwischen dem Wehr an der Ruhlmühle und Neustadt, unter der Außenhalde Burghammer und im Grundwasserabstrom des Speichers Burghammer zur Kleinen Spree gemessen. Hohe Eisen-



konzentrationen wurden des Weiteren in der Spreewitzer Rinne zwischen dem Speicher Lohsa II und der Spree gemessen. Das Bemerkenswerte an diesem Befund ist, dass dieser Bereich zu keiner Zeit von einer Innenkippe oder Außenhalde eines benachbarten Tagebaus berührt war.

Als Quellen der hohen Eisenkonzentration im Grundwasser der Spreewitzer Rinne wurden der pleistozäne Grundwasserleiter selbst (1), die Innenkippe Burghammer (2) und die Außenhalde Burghammer (3) erkannt (Abb. 11). Die Speicherbecken Burghammer und Lohsa II sind keine Stoffquellen für das Eisen, aber die hydraulischen Potentiale für die Grundwasserströmung in der Spreewitzer Rinne. Durch Bilanzierung wird das mobilisierbare Potential für Eisen im pleistozänen Grundwasserleiter der Spreewitzer Rinne mit etwa 75 %, der Innenkippe des Tagebaus Burghammer mit etwa 20 % und der Außenhalde Burghammer mit etwa 5 % geschätzt.

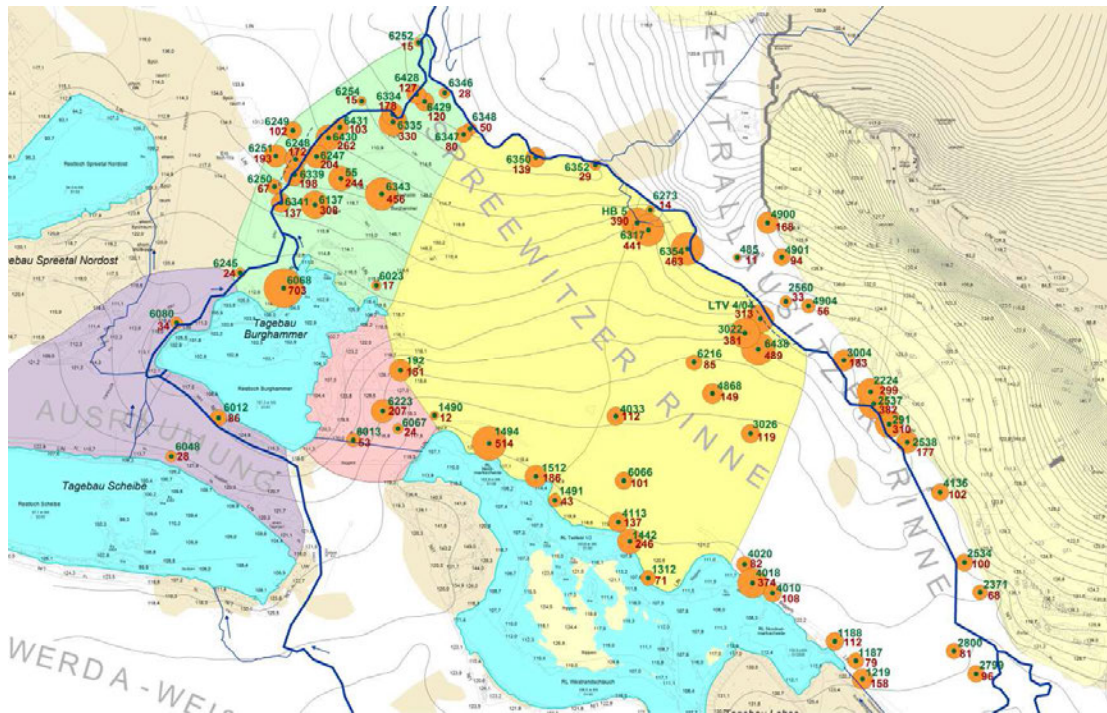
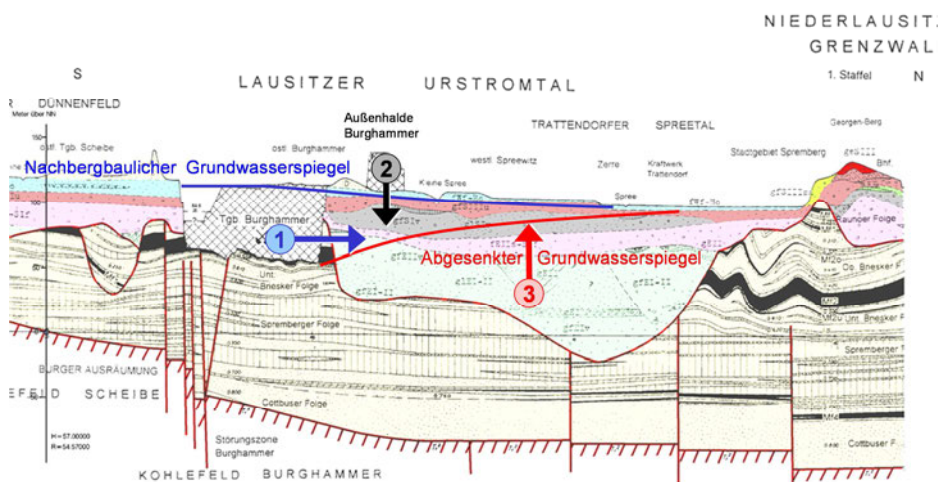


Abb. 10: Eisenkonzentrationen im Grundwasser der Spreewitzer Rinne



1. **Innenkippe** Burghammer (quartäre und tertiäre Sedimente)
2. **Außenhalde** Burghammer (quartäre und tertiäre Sedimente)
3. **Grundwasserleiter** im Absenkungstrichter (quartäre Rinnensedimente)

Abb. 11: Geologischer Schnitt durch den Tagebau Burghammer und die Spreewitzer Rinne mit maßgeblichen Quellen der Eisenbelastung des Grundwassers

Der beträchtliche Umfang der Pyritverwitterung in den pleistozänen Talsandfolgen im Bereich der ehemaligen Absenkungstrichter der Tagebaue Lohsa und Burghammer, wie überhaupt die Bedeutung der pleistozänen Grundwasserleiter für die diffusen Stoffeinträge in die Fließgewässer waren neue Erkenntnisse, die in der ersten Eisenstudie zum Südraum gewonnen wurden (Uhlmann et al. 2010a).

### 3 Aktuelle Belastungen

#### 3.1 Hydrochemie des Eisens in Fließgewässern

Eisen kommt in neutralen und schwach sauren, anaeroben Grundwässern ausschließlich als echt gelöstes, zweiwertiges Ion vor. Das Eisen wird aus dem Grundwasser auch als Eisen(II) in die Fließgewässer eingetragen und ist in dieser Form zunächst nicht sichtbar. Es wird deshalb umgangssprachlich auch „Klarwassereisen“ genannt. Im Oberflächengewässer oxidiert das zweiwertige zum dreiwertigen Eisen. Dreiwertiges Eisen ist als echt gelöstes Ion nur in stark saurem Wasser ( $\text{pH} < 3,5$ ) stabil. Das dreiwertige Eisen hydrolysiert zu Eisen(III)hydroxid. Das Eisen(III)hydroxid ist zunächst suspendiert und verursacht infolge seiner hohen Lichtadsorption eine starke Trübung. Ab etwa  $2 \text{ mg/L}$  ist Eisen(III)hydroxid in den Oberflächengewässern optisch wahrnehmbar. Es wird deshalb in Abgrenzung zum zweiwertigen unsichtbaren Eisen umgangssprachlich auch „Trübungseisen“ genannt. Das Eisen(III)hydroxid fällt aus und bildet locker gelagerte Schlämme, die eigentliche Verockerung.

Der Oxidation vom Eisen(II) zum Eisen(III) liegt eine Kinetik zugrunde (Stumme & Morgan 1996). Die Geschwindigkeit der Eisen(II)oxidation ist stark von der Temperatur und vom pH-Wert abhängig. Die Eisenausfällung wird dagegen stärker von den hydraulischen Bedingungen, z. B. von der Fließgeschwindigkeit und von morphologischen Gegebenheiten, u. a. vom Makrophytenbewuchs, des Gewässers beeinflusst. Die Sauerstoffkonzentration in den Oberflächengewässern ist überwiegend nicht limitierend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Halbwertszeit der Oxidationsreaktion liegt unter typischen hydrochemischen Bedingungen neutraler Fließgewässer je nach Konzentration bei mehreren Stunden bis einigen Tagen. Die Fließgewässer können deshalb das Eisen über Dutzende Kilometer transportieren und die Verockerung auf entsprechend lange Abschnitte ausbreiten.

Das Eisen(II) ist fischtoxisch. Das Eisen(III)hydroxid verursacht bereits in geringen Konzentrationen eine starke Trübung und damit ökologische Beeinträchtigungen. Weitere ökologisch nachteilige Begleitprozesse sind die Schlammabfuhr (Verockerung) und unter bestimmten hydrochemischen Bedingungen auch die Gewässerversauerung.

#### 3.2 Spreegebiet Nordraum

Die Eisenbelastung der Fließgewässer unterliegt einer ausgeprägten jahreszeitlichen Dynamik. Sie wird neben der Quellstärke maßgeblich von der Wassertemperatur und von den Abflussverhältnissen beeinflusst. Hohe Durchflüsse, entsprechend kurze Fließzeiten und niedrige Wassertemperaturen bedingen im Winter eine geringe Oxidationsrate und führen zu einer Verfrachtung des Eisens über große Distanzen. Niedrige Durchflüsse, entsprechend lange Fließzeiten und hohe Wassertemperaturen führen im Sommer zu einer hohen Oxidationsrate und, bei einem üppigen Makrophytenbestand, zu einem starken Rückhalt in den Fließgewässern. Die Eisenbelastung der Fließgewässer ist deshalb im Winter bedeutend höher als im Sommer (Abb. 12). Durch hohe Abflüsse werden im Winter außerdem Teile der sommerhalbjährlich abgelagerten Eisensedimente resuspendiert und verfrachtet. Hieraus leitet sich ein besonderer Anspruch an die Wasserbehandlung ab.

In (Uhlmann et al. 2013) wurde der diffuse Eiseneintrag aus den bekannten Eisenquellen in die Fließgewässer des Nordraums im Sommer mit etwa  $2.500 \text{ kg/d}$  und im Winter mit etwa  $4.200 \text{ kg/d}$  Eisen bilanziert. Der Eiseneintrag aus den Fließgewässern II. Ordnung des Nordraumes in den Südumfluter und in die Hauptspreetieflung wird im Mittel mit  $500 \text{ kg/d}$  im Sommer und mit  $2.100 \text{ kg/d}$  im Winter beziffert. Über 60 % des Eisens bleiben folglich in den Fließgewässern II. Ordnung auf dem Weg zum Südumfluter und zur Hauptspreetieflung liegen. Fast 40 % des Eisens werden zum Südumfluter bzw. zur Hauptspreetieflung transportiert.

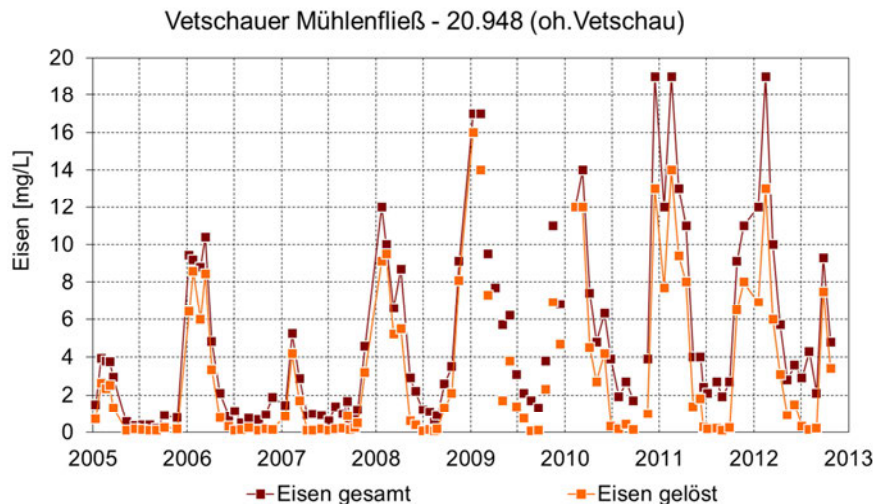


Abb. 12: Entwicklung der Eisenkonzentrationen im Unterlauf des Vetschauer Mühlenfließes

Was sich zunächst als eine überschaubare Menge an Eisen darstellt, offenbart sich bei der Bilanzierung der gebildeten Gewässersedimente als ein nachhaltiges Problem. Die Eisensedimente lagern sich in den Gewässern als ein dünner Eisenschlamm ab, dessen Feststoffgehalt selbst nach einer längeren Konsolidierung im Gewässer selten 5 Masse-% übersteigt. Bei einem durchschnittlichen Eisengehalt in der Trockenmasse von 300.000 ppm bilden sich aus einem Kilogramm Eisen etwa 67 Liter Eisenschlamm. Die Neubildung von Eisenschlämmen in den Fließgewässern des Nordraumes summiert sich auf etwa 100.000 m<sup>3</sup> im Jahr. Die Eisenschlämme sind selten rein, sondern mit natürlichen Gewässersedimenten, vor allem mit klastischem Material und mit organischen Fein- und Grobstoffen durchsetzt. Aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sind diese Gewässersedimente nach geltenden technischen Regeln (LAGA, DepV) nicht verwertbar und nur sehr aufwändig deponierbar.

### 3.3 Spreegebiet Südraum

Erstmals im Jahr 2003 wurde im Altlauf der Spree am Wehr Ruhlmühle eine erhöhte grundwasserbürtige Eisenkonzentration festgestellt. Sie war seinerzeit an geringe Volumenströme gebunden und deshalb für die Spree unschädlich. Im Unterlauf der Kleinen Spree wird seit 2007 ein stetiger Anstieg der Eisenkonzentration beobachtet, der sich auch in der Spree abbildet (Abb. 13).

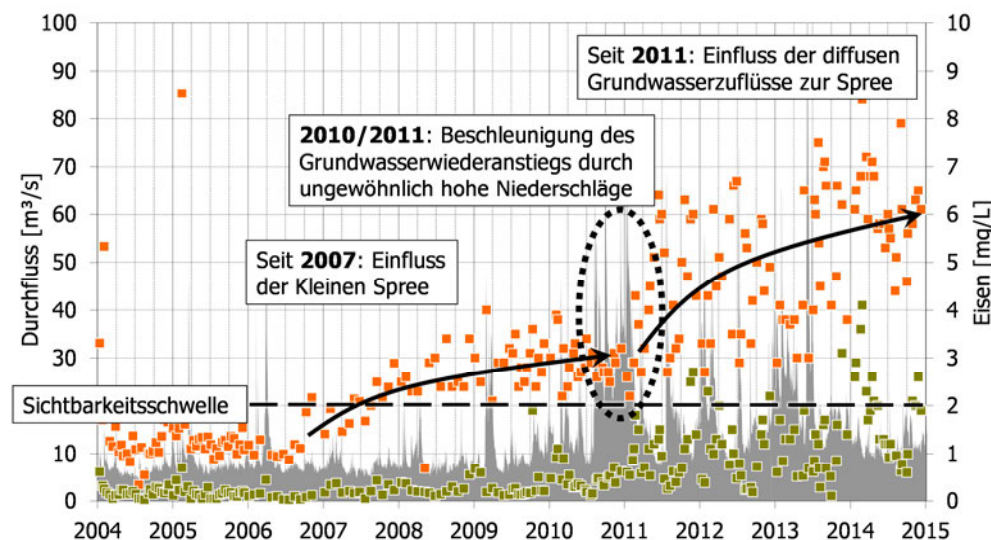


Abb. 13: Entwicklung der Eisenkonzentration in der Spree in Spremberg



Im Jahr 2011 haben die eisenbelasteten diffusen Grundwasserzutritte schließlich den gesamten Spreeabschnitt zwischen dem Wehr an der Ruhlmühle und Spreewitz erreicht. Dieser Entwicklung war eine sehr niederschlagsreiche Periode Ende 2010 und Anfang 2011 vorausgegangen, die den Grundwasserwiederanstieg enorm beschleunigt hatte und im Bereich der Spreewitzer Rinne großflächig zum Anschluss des Grundwasserspiegels an die Oberflächengewässer geführt hatte. Danach stiegen die Eisenkonzentrationen in der Spree deutlich an und liegen heute zwischen 3 und 8 mg/L.

Auf dem Gewässergrund und an den Uferböschungen der Spree lagert sich Eisenhydroxidschlamm ab. Bei Hochwasser wird dieser Schlamm resuspendiert und mit der fließenden Welle weiter verfrachtet. Dabei kann die Eisen-gesamt-Konzentration ereignisbezogen auch weit über 10 mg/L ansteigen.

Wurden mündungsnah in der Kleinen Spree bei Niedrigwasser im Jahr 2009 noch etwa 10 mg/L Eisen-gesamt gemessen, lagen die Befunde in den Jahren 2011 und 2012 hier bereits bei 30 mg/L. Aufgrund der kurzen Fließzeit liegt das Eisen in der Kleinen Spree überwiegend als gelöstes Eisen(II) vor. Der Grundwasserzutritt zur Kleinen Spree wurde durch wiederholte Differenzmessungen der Durchflüsse zwischen 200 und 300 L/s ermittelt. Das zutretende Grundwasser lässt sich durch eine mittlere Eisen-Konzentration von etwa 70 bis 80 mg/L kennzeichnen.

Der Grundwasserzutritt zum Altarm der Spree beträgt heute zwischen 100 und 130 L/s. Die Eisenkonzentration beträgt etwa 100 mg/L. Der diffuse Grundwasserzufluss zur Spree im Abschnitt zwischen dem Wehr Ruhlmühle und Spreewitz ist nicht direkt messbar. Die Summe der eisenbelasteten Zuflüsse zur Spree wurde aus der Gebietswasserbilanz unter Verwendung von Messwerten und von Modellwerten des Hydrogeologischen Großraummodells vorläufig zwischen 400 und 900 L/s geschätzt (Abb. 14). Die Eisenkonzentration lässt sich nur punktuell erfassen (Abb. 10). Die Spannweite der Eisenkonzentrationen in den ufernahen Grundwassermessstellen ist sehr breit und reicht von 40 bis über 400 mg/L.

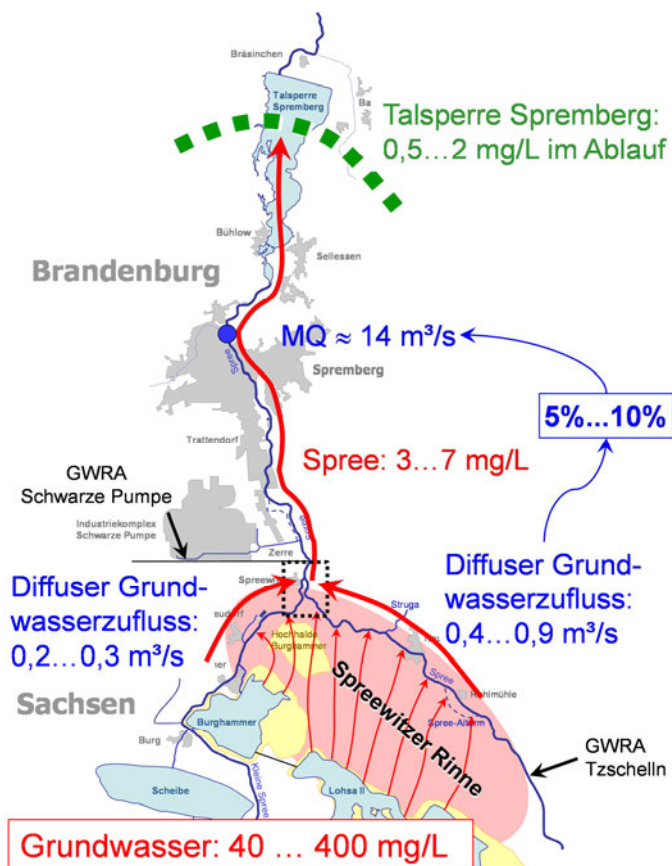


Abb. 14: Konstellation der Eisenbelastung im Spreegebiet Südraum



Die Eisenbelastung der Spree ist bis zur Talsperre Spremberg nachweisbar (Abb. 14). In der Talsperre wird das Eisen aufgrund der deutlich verringerten Fließgeschwindigkeit und der vergleichsweise langen Verweilzeit von mehreren Tagen bis mehreren Wochen derzeit weitgehend zurückgehalten. Die Talsperre Spremberg wirkt damit praktisch als Flusskläranlage.

Die Bilanz der Eisenbelastung in Spremberg-Wilhelmsthal für Niedrigwasser- und Mittelwasserabfluss ergibt eine Eisenfracht von 6.800 kg/d. Über Dreiviertel der aktuellen Eisenbelastung stammt aus dem diffusen Grundwasserzufluss zur Spree und zur Kleinen Spree.

## 4 Fazit

Von erheblicher Bedeutung für die Ökonomie von Abwehrmaßnahmen sind die Fragen nach dem Höhepunkt und nach der Dauer der diffusen Eiseneinträge in die Fließgewässer.

Die erste Frage hat eine geohydraulische und eine hydrochemische Facette:

- Der maximale Grundwasserzstrom zu den Fließgewässern wird mit dem Abschluss des Grundwasserwiederanstiegs erwartet. Grundwasserganglinien zeigen, dass der Grundwasserwiederanstieg überwiegend weit fortgeschritten, jedoch noch nicht in allen Bereichen der betroffenen Gebiete abgeschlossen ist.
- In zahlreichen Grundwassermessstellen steigt die Eisenkonzentration weiter an. Eine rückläufige Entwicklung der Eisenkonzentrationen wurde bislang in keiner Grundwassermessstelle beobachtet.

Die aktuelle Eisenbelastung kennzeichnet folglich noch nicht den Höhepunkt der Stoffeinträge in die Fließgewässer.

Wie lange der Stoffaustrag in die Fließgewässer anhalten wird, kann nur grob geschätzt werden. Je nach Größe des betroffenen Teilgebietes und der Rate seines natürlichen Wasseraustauschs ist mit einem Stoffaustrag über viele Jahrzehnte teilweise sogar bis 100 und mehr Jahre zu rechnen.

## 5 Literaturverzeichnis

- Göttlich, K (1990): Moor- und Torfkunde. 3. neubearbeitete Auflage, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller) Stuttgart. ISBN 3-510-65139-1.
- Totsche O, Benthous FC, Uhlmann W, Theiss S (2015). Bergbauverursachte Fließgewässerverockerung im Einzugsgebiet der Spree. Teil 2: Gegenmaßnahmen. Dieses Vortragsheft.
- Uhlmann, W, Theiss S, Franke C, Nestler W (2010a): Untersuchung der hydrochemischen und ökologischen Auswirkungen der Exfiltration von eisenhaltigem, saurem Grundwasser in die Kleine Spree (nördlich Speicher Burghammer) und in die Spree (Ruhlmühle). Abschlussbericht. Teil 1: Erkundung. Teil 2: Maßnahmen. Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann, Dresden, 21.05.2010.
- Uhlmann W, Seiler D, Zimmermann K, Theiss S (2010b): Studie zu den Auswirkungen des Grundwasserwiederanstieges auf die Beschaffenheit der Oberflächengewässer in den Sanierungsgebieten B1 (Seese/Schlabendorf) und B2 (Greifenhain/Gräbendorf), Projektphase 1: Erfassung der Eintragsquellen. Teil 1: Erkundung. Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann, Dresden.
- Uhlmann W, Theiss S, Nestler W, Zimmermann K, Claus T (2012): Weiterführende Untersuchung zu den hydrochemischen und ökologischen Auswirkungen der Exfiltration von eisenhaltigem, saurem Grundwasser in die Kleine Spree (nördlich Speicher Burghammer) und in die Spree (Ruhlmühle). Projektphase 2: Präzisierung der Ursachen und Quellstärken für die hohe Eisenbelastung des Grundwassers. Teil 1: Erkundung. Teil 2: Maßnahmen. Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann, Dresden.
- Uhlmann W, Theiss S, Nestler W, Claus T (2013): Studie zu den Auswirkungen des Grundwasserwiederanstieges auf die Beschaffenheit der Oberflächengewässer in den Sanierungsgebieten B1 (Seese/Schlabendorf) und B2 (Greifenhain/Gräbendorf). Projektphase 2: Vertiefung der Untersuchungen zur Präzisierung der Modellgrundlagen und der Bemessungsansätze für Wasserbehandlungsanlagen, Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann, Dresden.

---

# Bergbauverursachte Fließgewässerverockerung im Einzugsgebiet der Spree – Teil 2: Gegenmaßnahmen

---

Oliver Totsche	Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau- Verwaltungsgesellschaft mbH, Knappenstr. 1, D-01968 Senftenberg <a href="mailto:Oliver.Totsche@LMBV.de">Oliver.Totsche@LMBV.de</a>
Friedrich-Carl Benthäus	Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau- Verwaltungsgesellschaft mbH, Knappenstr. 1, D-01968 Senftenberg <a href="mailto:Friedrich-Carl.Benthaus@LMBV.de">Friedrich-Carl.Benthaus@LMBV.de</a>
Wilfried Uhlmann	Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann Lungkwitzer Str. 12, D-01259 Dresden <a href="mailto:wilfried.uhlmann@iwb-dresden.de">wilfried.uhlmann@iwb-dresden.de</a>
Susanne Theiss	Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann Lungkwitzer Str. 12, D-01259 Dresden <a href="mailto:susanne.theiss@iwb-dresden.de">susanne.theiss@iwb-dresden.de</a>

---

**Zusammenfassung:** Im Sanierungsbergbau der LMBV sind zwei Gebiete von der Gewässerverockerung betroffen: das Spreegebiet Südraum stromoberhalb der Talsperre Spremberg und das Spreegebiet Nordraum mit den südlichen Spreewaldzuflüssen aus dem Lausitzer Grenzwall (siehe Teil 1). Zur Begrenzung der Verockerung hat die LMBV gebietsspezifische Konzepte entwickelt und erste Maßnahmen veranlasst. Primäre Ziele sind der Schutz der Talsperre Spremberg im Südraum und der Schutz des Biosphärenreservats Spreewald im Nordraum. Mittelfristig sollen alle Fließgewässer I. und II. Ordnung von den hohen bergbaubürtigen Eisenfrachten entlastet werden. Im Südraum werden an besonders starken Eisenquellen kurzfristig temporäre Wasserbehandlungsanlagen errichtet. Mittelfristig soll das eisenhaltige Grundwasser durch Gräben, Brunnen oder Rigolen vor den Flüssen abgefangen, in einen nahegelegenen Bergbaufolgese eingeleitet und dort behandelt werden. Als langfristige Lösung wird die Wirkung einer Dichtwand geprüft. Im Nordraum wurde eine stillgelegte Grubenwasserreinigungsanlage als Flussreinigungsanlage für das Vetschauer Mühlenfließ wieder in Betrieb genommen. Eine weitere Wasserbehandlungsanlage am Eichower Fließ wird neu gebaut. Mittelfristig werden diese Anlagen durch weitere Maßnahmen des Eisenrückhalts in den Einzugsgebieten ergänzt.

**Abstract:** In the post mining landscape two areas are affected by iron ochre: The southern Spree area upstream the Spremberg reservoir and the northern Spree area, which includes the southern tributaries to the Spreewald (see Part 1). LMBV developed concepts for both areas and took first measures. The main aim of these measures is the protection of the Spremberg reservoir in the southern Spree area and the biosphere reserve Spreewald in the northern Spree area. In the medium-term the iron load of all first order and second order streams should be reduced. At hot spots in the southern Spree area mobile container based water treatment plants will be built for the short-term. In the medium-term the iron rich groundwater will be collected by drains and filtering wells before it enters the rivers. The effect of a sealing wall is investigated as long-term solution. At the northern Spree area an old mine water treatment plant was recommissioned as treatment plant for stream water. Additionally a new stream water treatment plant was build. In the medium-term these measures will be complemented by other iron reducing measurements in the catchment area.

---

# 1 Einleitung

Im Lausitzer Braunkohlenrevier wurden durch die Tagebauentwässerung in den Absenkungstrichtern tertiäre, pleistozäne und holozäne Sedimente jahrzehntelang belüftet. Dabei wurde Pyrit verwittert. Infolge dessen sind saure Grundwässer mit hohen Sulfat- und Eisenkonzentrationen entstanden. Bislang galten die Braunkohlenabraumkippen als wesentliche Stoffquellen für die arttypischen bergbauverursachten Belastungen mit Säuren, Sulfat und Eisen. Im Zuge des Grundwasserwiederanstiegs im Sanierungsbergbau wurde erkannt, dass maßgebliche Frachten dieser Stoffe aus pleistozänen Rinnen und holozänen Niedermooren stammen (siehe Teil 1 dieses Beitrages).

Mit dem Grundwasserwiederanstieg stellen sich zwischen Grundwasser und Fließgewässern die natürlichen hydraulischen Verbindungen wieder ein. Das Grundwasser trägt die Verwitterungsprodukte als diffuse Belastung in die Fließgewässer ein. Das betrifft derzeit besonders die Spree zwischen Uhyst und Spremberg (Abb. 1) und die Kleine Spree zwischen Burghammer und Spreewitz (im sogenannten Südraum) sowie die Fließgewässer II. Ordnung südlich des Spreewaldes (im sogenannten Nordraum der LMBV). Insgesamt sind von der Verockerung in der Lausitz derzeit über 100 Flusskilometer von Fließgewässern I. und II. Ordnung betroffen.



**Abb. 1:** Spree bei Bühlow, stromoberhalb der Talsperre Spremberg

Das Eisen wird als Eisen(II) aus dem Grundwasser in die Fließgewässer eingetragen. Für den Stofftransport und die räumliche Ausbreitung des Eisens sind die Oxidationsreaktion vom Eisen(II) zum Eisen(III) und der Ausfällungsprozess der Eisenhydroxide geschwindigkeitsbestimmende Prozesse. Das Eisen(II) ist fischtoxisch. Das Eisen(III)hydroxid verursacht bereits in geringen Konzentrationen eine starke Trübung und damit ökologische Schäden. Begleitende Prozesse sind die Schlamm- und unter bestimmten hydrochemischen Bedingungen die Gewässerversauerung.

Die Eisenkonzentrationen in einzelnen Fließgewässern können über 100 mg/L betragen. Etwa ab 2 mg/L ist dreiwertiges Eisen in den Oberflächengewässern sichtbar. Der Eisentransport in den Fließgewässern reicht über viele Kilometer. Die Eisenbelastung der Fließgewässer unterliegt einer ausgeprägten jahreszeitlichen Dynamik und wird neben der Quellstärke des Weiteren von der Wassertemperatur und den Abflussverhältnissen maßgeblich beeinflusst.

## 2 Konzepte und Maßnahmen

Zur Begrenzung der Verockerung hat die LMBV gebietsspezifische Konzepte entwickelt und erste kurzfristig wirksame Maßnahmen eingeleitet. Primäre Ziele sind zunächst der Schutz der Talsperre Spremberg im Südraum und der Schutz des Biosphärenreservats Spreewald im Nordraum. Mittelfristig sollen jedoch alle Fließgewässer I. und II. Ordnung von den Eisenfrachten entlastet werden. Dies soll in beiden Gebieten durch spezifische Barrierenkonzepte erreicht werden, welche jedoch aufgrund der unterschiedlichen Problemlagen notwendigerweise auch unterschiedliche Lösungswege vorsehen.

### 2.1 Spreegebiet Südraum

Um eine vergleichsweise schnelle Wirkungsentfaltung zu erreichen, werden Maßnahmen am Übergang vom Grundwasserleiter zu den Fließgewässern favorisiert (Abb. 2). Hierfür sind je nach Standortbedingungen hydraulische Abfangmaßnahmen mit Gräben, Brunnen oder Rigolen geeignet. Das gefasste Grundwasser soll dann in einen nahegelegenen Bergbaufolgesee eingeleitet und dort mit der notwendigen In-lake-Wasserbehandlung mitbehandelt werden. Dadurch werden keine zusätzlichen Wasserbehandlungsanlagen benötigt. Durch den Verbleib des Schlammes im Bergbaufolgesee vereinfacht sich die Schlammbehandlung, die ansonsten technisch aufwändig, sehr teuer und insbesondere genehmigungsrechtlich problematisch ist.

Konkret soll das Wasser aus dem Spree-Altarm an der Ruhlmühle, aus einem Neustädter Entwässerungsgraben sowie aus einem Brunnenriegel in dem Bereich dazwischen in das Speicherbecken Lohsa II eingeleitet werden. Das Wasser aus den Brunnenriegeln und weiteren Entwässerungsgräben und Rigolen im Bereich der Kleinen Spree soll in den Spreetaler See eingeleitet werden.

Da das Genehmigungsverfahren für eine solche Überleitung und die Verlegung der dafür notwendigen Leitungen zeitaufwändig ist, soll das Wasser zwischenzeitlich in drei containerbasierten Wasserbehandlungsanlagen gereinigt werden. Kurzfristig wird das Wasser aus den ersten Testbrunnen an der Kleinen Spree in der GWBA Schwarze Pumpe von der Vattenfall Europe Mining AG mitgereinigt.

Parallel zu diesen Maßnahmen wird geprüft, ob durch die Errichtung einer Dichtwand entlang des Nordostufers des Speichersystems Lohsa II die Eisenbelastung der Spree und der Kleinen Spree reduziert werden kann (Abb. 2). Der Bau einer Dichtwand soll den Grundwasserabstrom aus den Bergbaufolgeseen, damit den Volumenstrom des eisenbelasteten Grundwassers und schließlich die diffuse Eisenfracht verringern. Mit einer Dichtwand können die flussnahen Abfangmaßnahmen langfristig entlastet und ggf. teilweise substituiert werden.

Entwicklungschancen werden außerdem der Untergrundwasserbehandlung durch die heterotrophe Sulfatreduktion zur sulfidischen Eisenfestlegung eingeräumt. Zu diesem Verfahren läuft derzeit ein Pilot- und Demonstrationsvorhaben in der Nähe des Altarmes an der Ruhlmühle.

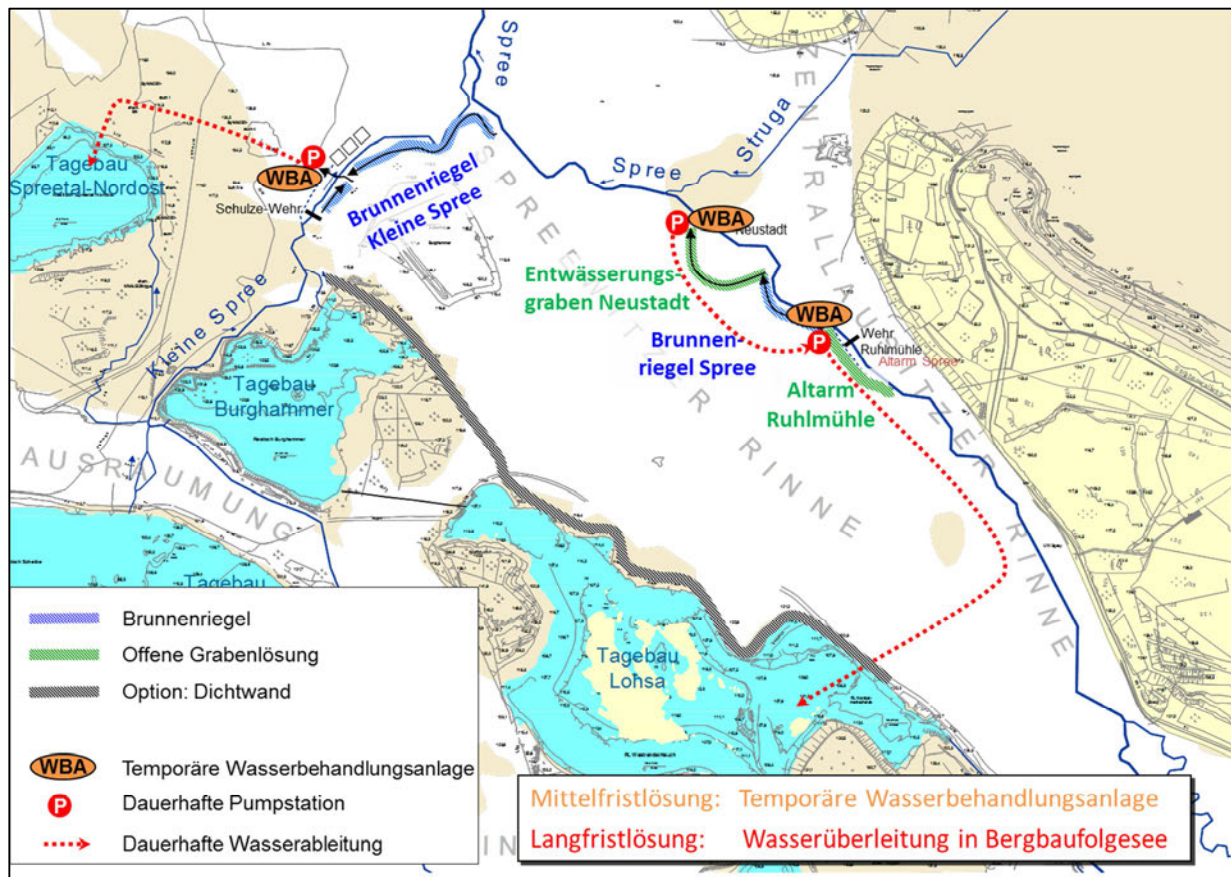


Abb. 2: Umsetzung des Barrierenkonzepts für das Spreeregiet im Südraum der LMBV

## 2.2 Talsperre Spremberg

Bis zur Umsetzung der oben genannten Maßnahmen wird das Eisen aus dem Spreeregiet Südraum in der Talsperre Spremberg und ihrer Vorsperre Bühlow sehr effektiv zurückgehalten (Abb. 3). Die Talsperre fungiert aufgrund der geringen Fließgeschwindigkeiten und der vergleichsweise langen mittleren Verweilzeit von 8 bis 30 Tagen als Sedimentfalle und besitzt somit eine wichtige Schutzfunktion für die unterstromigen Abschnitte der Spree und insbesondere für den Spreewald.

Die Talsperre Spremberg musste im Jahr 2014 aufgrund dringlicher Sanierungsarbeiten an der Stau-mauer zeitweilig abgesenkt werden. Mit der Absenkung des Stauspiegels und der drastischen Verkürzung der Verweilzeit in der Talsperre wurde ein Durchbrechen hoher Eisenkonzentrationen und ihre Verfrachtung bis nach Cottbus und sogar bis in den Spreewald befürchtet.

Um das Risiko eines Durchbrechens relevanter Eisenkonzentrationen durch die Talsperre zu mindern, wurde eine Wasserbehandlung am Zulauf zur Vorsperre installiert. Die Wasserbehandlung beinhaltet eine Bekalkung und eine Dosierung von Flockungshilfsmitteln. Die Kalkung erfolgt mit Kalkhydrat, das vor Ort zu einer Kalkmilch angerührt wird.

Der Eisenrückhalt in der Vorsperre Bühlow ist von mehreren Faktoren abhängig:

- von der Eisenbelastung der Spree: je höher die Eisenkonzentration, desto höher ist auch der anteilige Eisenrückhalt,
- von der Wassertemperatur: je höher die Wassertemperatur, desto niedriger ist i. d. R. die Eisen(II)-Konzentration und desto besser der Eisenrückhalt,
- vom Durchfluss in der Spree: je höher der Durchfluss, desto kürzer ist die Verweilzeit in der Vorsperre und desto geringer der anteilige Eisenrückhalt, desto niedriger ist aber auch die Eingangskonzentration infolge der Verdünnung.



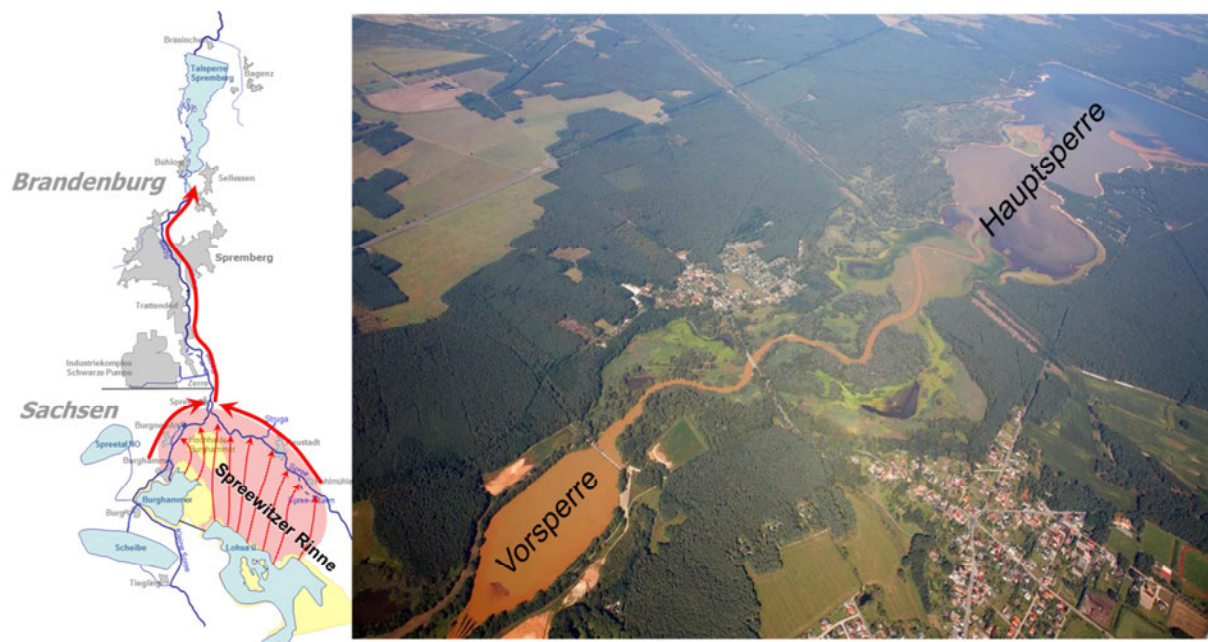


Abb. 3: Diffuse Eiseneinträge aus der Spreewitzer Rinne in die Spree im Spreegebiet Südraum und ihre Verfrachtung bis zur Talsperre Spremberg (links) und Luftbild der Talsperre Spremberg im abgesenkten Zustand während der Sanierungsarbeiten im Sommer 2014 (rechts)

Der Eisenrückhalt ist deshalb in den Sommermonaten bei einer Kombination von hohen Wassertemperaturen mit niedrigen Durchflüssen natürlicherweise günstiger. Die Eisenkonzentrationen im Ablauf der Hauptsperrre sind deshalb im Sommer bei niedrigen Durchflüssen, bei gefüllter Talsperre und entsprechend langer Verweilzeit sowie bei hohen Wassertemperaturen sehr niedrig. Ende Mai und Anfang Juni 2014 wurden in der Spree in Bräsinchen Eisenkonzentrationen überwiegend  $< 0,3$  mg/L gemessen. Mit der Absenkung des Wasserspiegels in der Talsperre Spremberg und der Verkürzung der Verweilzeit erhöhte sich die Eisenkonzentration im Ablauf der Talsperre bis Anfang August 2014 auf Werte um 1 mg/L (Abb. 4).

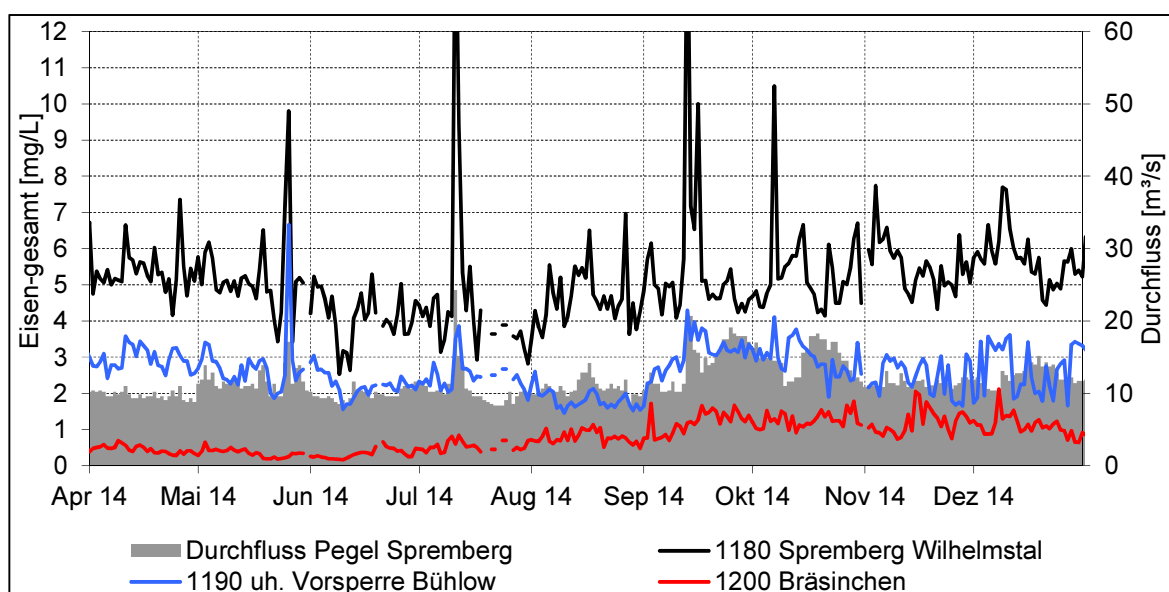


Abb. 4: Entwicklung der Eisen-gesamt-Konzentration in der Spree in Spremberg-Wilhelmsthal, vor der Vorsperre Bühlow, nach der Vorsperre Bühlow und in Bräsinchen sowie Durchfluss der Spree in Spremberg-Süd (April bis Dezember 2014)

Im Verhältnis zum Vergleichszeitraum seit Juli 2013 konnte durch die Maßnahmen der Wasserbehandlung vor der Vorsperre Bühlow der Eisenrückhalt im Mittel um mehr als 50 % erhöht werden. Betrag der mittlere Eisenrückhalt in der Vorsperre Bühlow zuvor im Mittel etwa 2.000 kg/d, konnte er infolge der Wasserbehandlung auf über 3.000 kg/d erhöht werden. Die Hauptsperre konnte im Behandlungszeitraum entsprechend um eine Fracht von 1.000 kg/d Eisen entlastet werden.

Durch die Wasserbehandlung am Einlauf der Vorsperre Bühlow und wegen der günstigen meteorologischen und hydrologischen Randbedingungen konnte eine Überschreitung der Eisenkonzentration von 2 mg/L im Auslauf der Talsperre Spremberg verhindert werden.

### 2.3 Spreegebiet Nordraum

Als wesentliche Quellen des Eisens in den Fließgewässern des Nordraumes haben sich die pleistozänen Grundwasserleiter und die Niedermoore im Absenkungstrichter der ehemaligen Braunkohlentagebaue erwiesen (siehe Teil 1 des Beitrages).

Im Unterschied zum Spreegebiet Südraum sind hier viele kleine Fließgewässer von der Verockerung betroffen (Abb. 5). Hydraulische Abfangmaßnahmen an den Ufern der Fließgewässer, wie im Spreegebiet Südraum, sind hier wegen der zahlreichen Flusskilometer flächendeckend nicht möglich.

Daher werden der Spreewald und die Hauptspreewald als das primäre Schutzgut angesehen. Alle Bemühungen werden zunächst darauf orientiert, die Eisenbelastung vom Spreewald fernzuhalten. Davon ausgehend leitet sich als Handlungskonzept die Errichtung einer Barriere zum Spreewald ab, die von einer Minderung der Belastung in der fließenden Welle ausgeht.

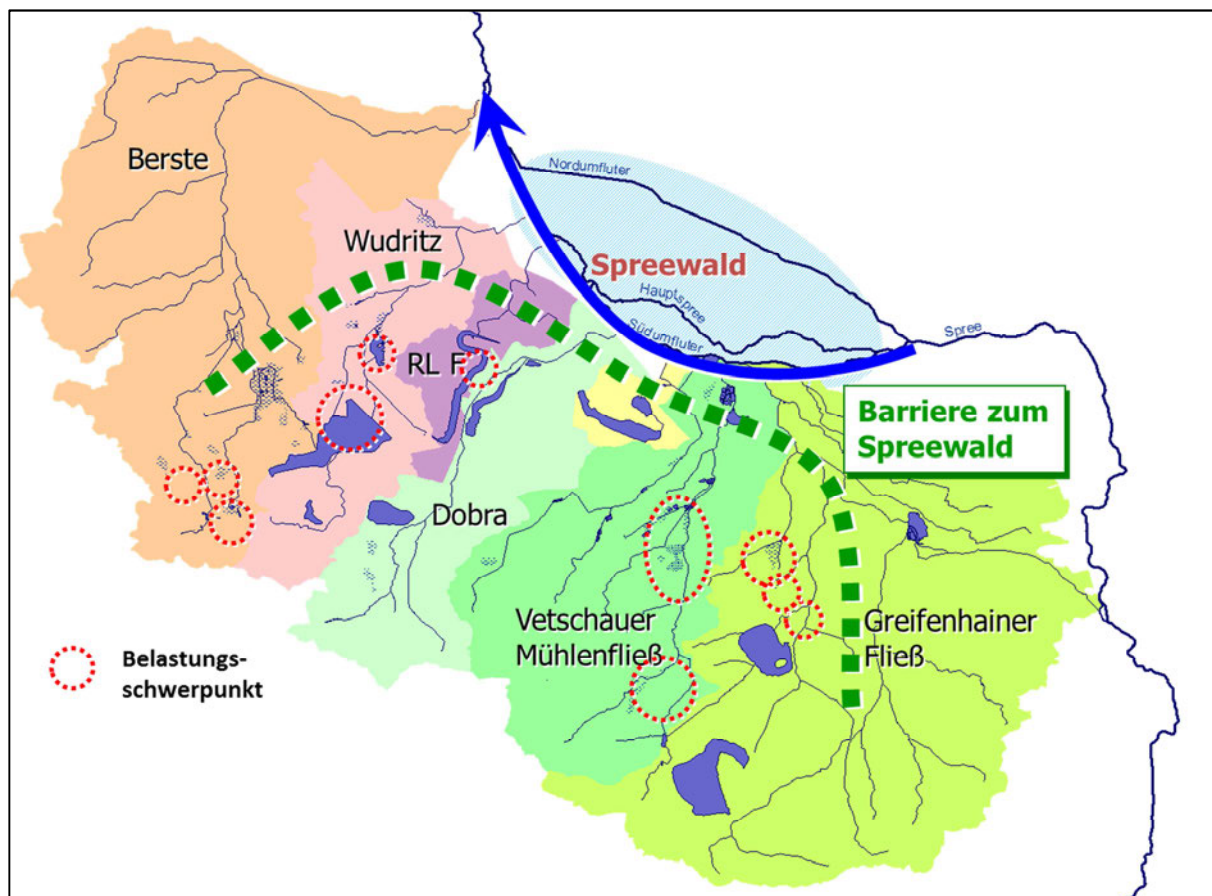


Abb. 5: Barrierenkonzept der LMBV für das Spreegebiet im Nordraum



Die Fließgewässer II. Ordnung werden als sekundäre Schutzgüter deklariert. Die Minderung der Eisenbelastung in diesen Fließgewässern ist ein erklärtes mittelfristiges Ziel, das jedoch im Interesse einer stringenten Verfolgung des primären Zieles vorerst zurückgestellt werden muss.

Von den Spreewaldzuflüssen sind die Wudritz, das Vetschauer Mühlenfließ und das Greifenhainer Fließ am stärksten belastet. Um die Eisenbelastung aus der fließenden Welle zu entfernen, wurden dort folgende Maßnahmen durchgeführt:

- Um die Eisenkonzentrationen in der Wudritz, die hauptsächlich aus dem unteren Lorenzgraben stammt, zu vermindern, wurde der Schlabendorfer See mittels In-lake-Verfahren neutralisiert und der Wasserstand des Schlabendorfer Sees abgesenkt. Zusätzlich ist geplant, das Wasser aus besonders eisenhaltigen Gräben gesondert zu fassen, in den See zurückzupumpen und hier mit zu behandeln.
- Am Vetschauer Mühlenfließ wurde eine ehemalige Grubenwasserreinigungsanlage wieder in Betrieb genommen (Abb. 6). Diese Anlage wurde zusätzlich mit einer Kalkdosierstation ausgestattet, um die Rückhaltewirkung weiter zu verbessern. Damit auch die Eisenfracht aus dem am stärksten betroffenen Reudener Hauptgraben mitbehandelt werden kann, musste der Graben umgeleitet werden.
- Am Eichower Fließ, welches etwa 75 % zur Belastung der gesamten Eisenfrachten des Greifenhainer Fließes beisteuert, wurden ehemalige Fischteiche umgebaut und als Wasserbehandlungsanlage in Betrieb genommen. Das Laasower Fließ soll in das Eichower Fließ umgeleitet werden, um das ebenfalls stark belastete Wasser aus dem Laasower Fließ in der Anlage mitbehandeln zu können.

Für weitere belastete Bereiche werden Schritt für Schritt weitere Lösungen gesucht.



Abb. 6: Wasserbehandlungsanlage in der ehemaligen GWRA Vetschau

### **3 Fazit**

Die LMBV hat zusammen mit Ihrem Fachgutachter sowohl im Spreegebiet Südraum als auch im Spreegebiet Nordraum ein tragbares Konzept zur Verminderung der Fließgewässerverockerung aufgestellt und mit dessen Umsetzung begonnen. Bei der Umsetzung hat sich herausgestellt, dass die technischen Vorzugslösungen oft an der Eigentümerzustimmung oder an der Zustimmung des behördlichen Naturschutzes scheitern, sodass das Konzept während der Umsetzung fortlaufend angepasst werden muss. Zusätzlich wurden in kürzester Zeit Maßnahmen ergriffen, die verhindert haben, dass sich während der dringend notwendigen Sanierung der Talsperre Spremberg die Eisenbelastung auf Flussbereiche unterhalb der Talsperre ausbreitet.

Die diffusen Eiseneinträge aus den Grundwasseranstiegsbereichen in die Fließgewässer werden über viele Jahrzehnte anhalten. Die hier dargestellten Maßnahmen werden zu einer deutlichen Verringerung der Eisenbelastung und damit zu einer Verbesserung der gewässerökologischen Situation und der optischen Wahrnehmung der Fließgewässer führen. Sie können die Verockerungserscheinungen aber nicht komplett verhindern.

### **4 Literaturverzeichnis**

Uhlmann W, Theiss S, Totsche O, Benthous FC (2015). Bergbauverursachte Fließgewässerverockerung im Einzugsgebiet der Spree. Teil 1: Ursachen und aktuelle Belastung. Dieses Vortragsheft.

---

# Untersuchungen zum Eintragsverhalten von Fluorid in das Grundwasser auf Braunkohlentagebaukippen mit dem Simulationsprogramm PCSiWaPro

---

René Blankenburg

Ingenieurbüro für Grundwasser, Leipzig,  
[r.blankenburg@ibgw-leipzig.de](mailto:r.blankenburg@ibgw-leipzig.de)

Peter-Wolfgang Gräber

TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten,  
[peter-wolfgang.graeber@tu-dresden.de](mailto:peter-wolfgang.graeber@tu-dresden.de)

---

**Zusammenfassung:** Für den Stoff Fluorid wurde eine Prognose über dessen Eintragsverhalten in das Grundwasser durchgeführt. Aufgrund der komplexen Datenlage und ablaufenden Prozesse kam ein numerisches Simulationsprogramm zum Einsatz, welches die durch das Labor identifizierten Prozesse abbilden kann. Das von der TU Dresden maßgeblich mitentwickelte Programm PCSiWaPro erfüllt diese Voraussetzungen und wurde daher für die Berechnungen eingesetzt.

Die vom Labor zur Verfügung gestellten Parameter sowie vom Auftraggeber vorgeschlagenen Szenarien wurden modelltechnisch umgesetzt und die Ergebnisse ausgewertet.

Bei der Variantenrechnung, insbesondere in der Parameterwahl, wurde hohes Augenmerk auf Worst-Case-Betrachtungen gesetzt. Die berechneten Konzentrationen stellen somit Obergrenzen unter den gegebenen Bedingungen dar.

**Abstract:** For the substance fluoride a prognosis was conducted to investigate the impact to groundwater. Due to the complex data and occurring processes a numerical simulation tool should be used which can describe the processes identified by the laboratory. PCSiWaPro, a software program developed by TU Dresden fulfills these requirements and thus, was used for the simulations.

The parameters provided by the laboratory and several scenarios defined by the customer were modeled and the simulation results were analyzed. Special attention was paid to simulate worst-case scenarios. Thus, the calculated concentrations of the break through curves can be considered as the upper limit under the given conditions.

---

## 1 Einleitung

Die Hohlform eines ehemaligen Tagebaus wurde durch Einspülen von Kraftwerksasche verfüllt und als industrielle Absetzanlage (IAA) genutzt. Im Zuge der Stilllegung der IAA ist eine Trag- und Ausgleichsschicht aufgebracht worden. In einem 100 m breiten, 1,5 km langen Streifen wird dabei REA-Gips aus einem nahegelegenen Kraftwerk in einer 1 – 1,5 m mächtigen Schicht eingebaut. Diese Schicht wird mit einer 0,5 bis 1 m mächtigen Kulturbodenschicht abgedeckt. Die während der Gips-Einbauphase laufende Überwachung ergab im Eluat mit 1,5 mg/L eine Überschreitung des Geringfügigkeitsschwellenwerts von Fluorid nach LAWA von 0,75 mg/L und erforderte daher eine Sickerwasserprognose.

Die Sickerwasserprognose sollte mit Unterstützung eines Simulationsprogramms erfolgen, welches die Strömungs- und Transportprozesse im Boden abbilden kann. Dazu kam die Software PCSiWaPro (Blankenburg et al. 2007) zum Einsatz. Mit Hilfe des Programms sollten Sensitivitätsanalysen mit besonderer Berücksichtigung von Worst-Case-Szenarien durchgeführt werden.

## 2 PCSiWaPro – Programm zur computergestützten Sickerwasserprognose

### 2.1 Grundlagen des Programms

Das Programm wurde unter anderem an der TU Dresden im Rahmen des BMBF-Forschungsprojektes „Sickerwasserprognose“ entwickelt und betrachtet die Strömungs- und Stofftransportprozesse in variabel gesättigten porösen Medien (Blankenburg et al. 2007). Die Strömung wird mit Hilfe der Richards-Gleichung (Kemmesies 1995) abgebildet, wobei die Bodenhydraulik zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Saugspannung und Wassersättigung des Bodens durch das Modell von Genuchten-Luckner (Luckner et al. 1989) erfolgt.

Der Stofftransport wird über die Advektions-Dispersions-Gleichung beschrieben, die um Terme für Abbau (0. und 1. Ordnung) und Sorption (nichtlinear und Nichtgleichgewicht) ergänzt wurde.

Die modellbildenden Prozesse werden jeweils vertikal-eben in 2D betrachtet und numerisch mit der Finiten-Elemente-Methode gelöst. Es werden im Allgemeinen Dreiecksnetze zur Diskretisierung des Modellgebiets verwendet, die eine flexible Geometrie sowie variable Knotendichte erlauben.

## 3 Modellaufbau

### 3.1 Modellgeometrie und Schichtenverteilung

Entsprechend der geplanten Landnutzung wurden zwei Szenarien definiert: Sukzessionsfläche auf Kulturboden wird nachfolgend als Szenario 1 bezeichnet, Wald auf Kulturboden stellt Szenario 2 dar. Jedes Szenario wird als 10 m lange Säule mit 3 Modellschichten (Kulturboden, Gips, Asche) aufgebaut. Szenario 1 geht von 0,5 m Kulturboden und 1,5 m Gipsschicht aus. In Szenario 2 beträgt die Mächtigkeit des Kulturbodens 1,0 m und wiederum 1,5 m Gipsschicht. Die verbleibende Mächtigkeit der Säule wird jeweils als Asche definiert. In Abb. 1 wird der Aufbau zusammenfassend dargestellt. Zusätzlich sind die Beobachtungspunkte eingetragen, an welchen die Auswertung der Durchbruchkurven erfolgte.

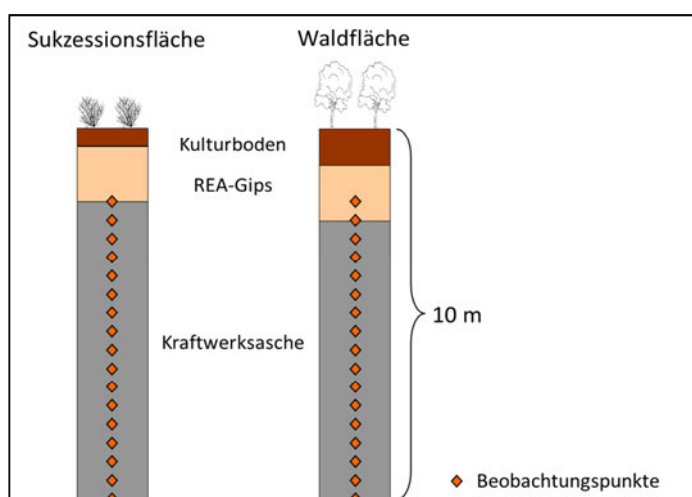


Abb. 1: Modellaufbau mit Schichtenfolge und Anordnung der Beobachtungspunkte

## 3.2 Bereitstellung der erforderlichen Parameter

Im Rahmen der Detailuntersuchung wurden von einem Labor Experimente im Feld- und Labormaßstab durchgeführt, um zum einen die erforderlichen bodenhydraulischen und Stofftransportparameter zu ermitteln, zum anderen um das Austragungsverhalten von Fluorid aus der Gipsschicht (Quellterm) zu bestimmen. Der Ergebnisbericht des Labors wurde zur Übernahme der erforderlichen Parameter zur Verfügung gestellt.

### 3.2.1 Bodenhydraulische Parameter

Die Parameter für die Gipsschicht wurden von einem Labor in Labor- und Feldversuchen ermittelt und ohne weitere Anpassungen für die Simulationsrechnungen übernommen. Für den Kulturboden wurde als Bodenart Lehm angegeben und die Bodenparameter in Anlehnung an die DIN 4220 definiert. Durch die starke Heterogenität der Asche sind Angaben für die van Genuchten-Parameter nur sehr grob möglich bzw. es muss mit mittleren Werten gerechnet werden. Es liegen Sieblinien vor, anhand derer die Bodenart näherungsweise ermittelt werden kann. Die genaue Angabe ist jedoch in diesem speziellen Fall nicht erforderlich, da durch die quasi-stationären Strömungsprozesse und die betrachtete Zeitskala die Hysterese-Effekte, insbesondere auf den Stofftransport, nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 1 aufgeführt und bedeuten im Einzelnen:

$\theta_s$	gesättigter Wassergehalt
$\theta_r$	Restwassergehalt (immobiler Anteil der wässrigen Phase)
VGP $\alpha$	van Genuchten-Parameter $\alpha$ (Maßstabsfaktor)
VGP $n$	van Genuchten-Parameter $n$ (Anstiegsparameter)
$K_s$	gesättigte hydraulische Leitfähigkeit

Tab. 1: Hydraulische Parameter der Bodenschichten; VGP steht für van-Genuchten-Parameter

Schicht	$\theta_s$ [-]	$\theta_r$ [-]	VGP $\alpha$ [1/cm]	VGP $n$ [-]	$K_s$ [m/s]
Kulturboden (Lehm)	0,40	0,10	0,02	1,7	9,3E-6
Gips (Labor)	0,36	0,04	0,016	3,1	3,4E-7
Asche	0,81	0,05	0,04	2,0	1,0E-5

Der immobile Anteil der wässrigen Phase im Aschekörper wurde aufgrund der durchzuführenden Worst-Case-Betrachtung klein angesetzt. Bei höherem Restwassergehalt würde ein größerer Anteil des Porenwassers an der Bodenmatrix haften und dem Strömungs- und Stofftransportprozess nicht zur Verfügung stehen.

### 3.2.2 Parameter für den Transportterm

Der Transport des Fluorid findet in der Ascheschicht statt, die dafür relevanten Parameter sind daher nur für diese Schicht vom beauftragten Labor bestimmt worden und in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2: Parameter für den Fluoridtransport in der Ascheschicht

Parameter	Einheit	Wert
Sättigungswassergehalt	[-]	0,81
Trockenrohddichte	g/cm <sup>3</sup>	0,48
Anteil der Sorptionsplätze im Gleichgewicht	[-]	0,1
Ratenkonstante 1. Ordnung	1/d	0,002
Linearer Sorptionskoeffizient $K_D$	L/kg	133

Die Werte der Dispersivität wurden nach (Beim et al. 1982) entsprechend mit ca. 1/10 der Transportstrecke belegt, wobei auch hier ein Sicherheitsaufschlag zugefügt wurde.

Der Transport des Fluorids wurde vom Labor als kinetischer Prozess definiert. Hier kommt das Two-Site-Sorption-Modell (Šimůnek und van Genuchten 2008) zur Anwendung, da der Anteil der Gleich-

gewichtssorptionsplätze kleiner als 1 ist. Die Strömungsprozesse in den PCSiWaPro-Modellen laufen auf einer erheblich langsameren Zeitskala ab als die vom Labor durchgeführten Experimente. Daher wurde eine Sensitivitätsanalyse bezüglich des Einflusses der Kinetik im Aschekörper auf den Fluoridtransport durchgeführt.

### 3.3 Randbedingungen

Bei den Modellen handelt es sich grundsätzlich um einen säulenartigen Aufbau, sodass nur obere und untere Randbedingungen zu definieren waren. Der linke sowie rechte Modellrand wurde als undurchlässige Randbedingung 2. Art vorgegeben. Der in der Realität steigende Grundwasserspiegel war hier nicht von Relevanz, da zum einen mit PCSiWaPro keine Einmischung in das Grundwasser berechnet werden kann und zum anderen die Konzentrationswerte an den definierten Beobachtungspunkten ausgegeben werden.

Als untere Randbedingung wurde eine sogenannte Sickerfläche gewählt. Eine Sickerfläche ist so definiert, dass der entsprechende Rand im ungesättigten Zustand als undurchlässige Randbedingung 2. Art wirkt. Sobald der Bereich gesättigt ist, wird auf eine Randbedingung 1. Art umgeschaltet und die dann eingestellte Druckhöhe wird beibehalten. Der Volumenstrom berechnet sich dann aus der zu haltenden Randbedingung. Die sich während der Simulation einstellende Sättigung kann aus modelltechnischer Sicht wie ein sich am unteren Modellrand befindlicher Grundwasserspiegel gesehen werden.

Die obere Randbedingung wird durch einen Zustrom definiert, der je nach Art der Grundwasserneubildung (GWNB) konstant oder als variable Zeitreihe (Abb. 2) vorgegeben wird. Vom Auftraggeber wurde für Szenario 1 ein Jahresmittelwert von 148 mm Niederschlag mit einem hydrogeologischen Großraummodell ermittelt. Für Szenario 2 beträgt der Jahresmittelwert 69 mm.

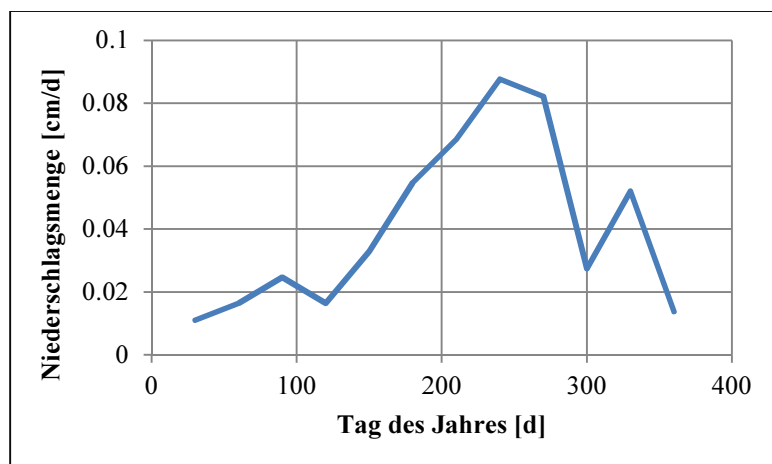


Abb. 2: Innerjährliche Niederschlagsverteilung als obere Randbedingung (hier in [cm/d] aufgrund der Einheitenwahl im Simulationsprogramm)

Die Zeitreihe für Szenario 1 wurde so generiert, dass der Jahresmittelwert der Niederschlagsmenge der vorgegebene Wert von 148 mm beträgt. Es wurde mit Werten in 30-tägiger Auflösung gerechnet, wobei ein Bereich von (0,1-0,9) mm/d überstrichen wird, um auch einen eventuellen Einfluss höherer Niederschlagsraten berücksichtigen zu können. Um den Simulationszeitraum von 1000 Jahren bzw. 5000 Jahren zu realisieren, wurde die jährliche Zeitreihe entsprechend oft in den Eingabedaten vorgegeben. Eine Zeitreihe in täglicher Auflösung kam nicht zur Anwendung, da die Gipsschicht von einer (0,5 – 1) m mächtigen Schicht Kulturboden überdeckt wird, deren lehmartiger Charakter die zeitvariablen Einflüsse (Infiltrationsfronten) bereits abmildert (Abb. 3).



### 3.4 Anfangsbedingungen

Für die numerische Lösung der Strömungs- und Stofftransportgleichung ist die Angabe von Anfangsbedingungen erforderlich. Für die Strömungsberechnung stellt dies die Anfangsdruckhöhe dar, für die Stofftransportgleichung die Anfangskonzentration. Um bei den gegebenen Randbedingungen und bodenhydraulischen Parametern eine adäquate Druckhöhenverteilung zu erhalten, wurde die Druckhöhenverteilung eines Simulationslaufes nach einer gewissen Einschwingphase (2 Jahre) als neue Anfangsbedingungen reimportiert.

Bei der Vorgabe der Anfangsbedingung für die Transportsimulation muss zwischen gelöster und Feststoffkonzentration unterschieden werden. Die gelöste Konzentration ist zu Beginn der Simulation im gesamten Modell null, die Feststoffkonzentration (an der festen Phase sorbierte Konzentration) wird für die Gips-Schicht entsprechend des vom Labor ermittelten Werts von 82 mg/kg vorgegeben und durch das Two-Site-Sorption-Modell im Simulationsverlauf als gelöste Konzentration freigesetzt.

## 4 Variantenrechnungen zur Sensitivitätsanalyse

Um die Sensitivität verschiedener Randbedingungen und Parameter auf die Durchbruchkurven an den Beobachtungspunkten zu ermitteln, wurden verschiedene Variantenrechnungen durchgeführt. Die in Tab. 3 aufgeführten Varianten beziehen sich auf das Szenario 1 (Sukzession auf Kulturboden), da dieses durch eine deutlich höhere mittlere Grundwasserneubildungsrate und geringere Mächtigkeit der Kulturbodenschicht geprägt ist und damit für die vorgegebenen Parameter und Randbedingungen ein Worst-Case-Szenario darstellt.

**Tab. 3: Übersicht zu den berechneten Modellvarianten (Szenario 1)**

<i>Variante</i>	<i>Grundwasserneubildung</i>	<i>Sorptionskinetik in Ascheschicht</i>	<i>Bemerkung</i>
1	Konstant	Ja	Simulationszeit 1000 Jahre
2	Konstant	<b>Nein</b>	Simulationszeit 1000 Jahre
3	<b>Variabel</b>	Ja	Simulationszeit 1000 Jahre
4	Konstant	Ja	Simulationszeit <b>5000</b> Jahre, um Abklingen der Konzentration bis in 10 m Modelltiefe zu ermitteln
5	Konstant	Ja	$K_D$ -Wert in Asche auf <b>91 L/kg</b> gesetzt und Simulationszeit 5000 Jahre

Für das Szenario 2 (Wald auf Kulturboden) wurden 2 Varianten berechnet, welche aufgrund der geringeren Grundwasserneubildung und den daher zu erwartenden längeren Durchbruchzeiten mit einer Simulationszeit von 5000 Jahren berechnet wurden (Tab. 4). Die GWNB-Rate wurde als zeitkonstant betrachtet, da durch die Mächtigkeit des Kulturbodens von 1 m eine erhebliche Abmilderung eintritt (siehe Abb. 3).

**Tab. 4: Übersicht zu den berechneten Modellvarianten (Szenario 2)**

<i>Variante</i>	<i>Grundwasserneubildung</i>	<i>Sorptionskinetik in Ascheschicht</i>	<i>Bemerkung</i>
1	Konstant	Ja	5000 Jahre Simulationszeit
2	Konstant	Ja	$K_D$ -Wert in Asche auf <b>91 L/kg</b> gesetzt und Simulationszeit 5000 Jahre

## 5 Modellergebnisse

Aus Platzgründen können nicht die Ergebnisse sämtlicher angegebener Varianten dargestellt werden. Nur die wesentlichen Ergebnisse der beschriebenen Szenarien sollen beschrieben werden.

In Abb. 3 wird für das Szenario 1 beispielhaft gezeigt, wie sich die Vorgabe der Grundwasserneubildung (GWNB) auf die Durchbruchkurve auswirkt. Gewählt wurde der Beobachtungspunkt 2,5 m unter GOK, wo noch eine hohe Fluoridkonzentration zu erwarten ist. Der geringe Unterschied bei bereits 0,5 m Kulturboden führte zu dem vereinfachten Modellaufbau mit konstanter GWNB für Szenario 2.

Die Simulationszeit wurde zunächst mit 1000 Jahren angesetzt. Dabei zeigte sich, dass für die Durchbruchkurve in 10 m unter GOK noch kein Peak erreicht wurde. Um den Peak darstellen zu können, wurde der Simulationszeitraum auf 5000 Jahre erweitert. Dieser Zeitraum erwies sich für Szenario 1 als ausreichend. Im Szenario 2 wird in diesem Zeitraum ein Abflachen des Anstiegs der Durchbruchkurve erreicht.

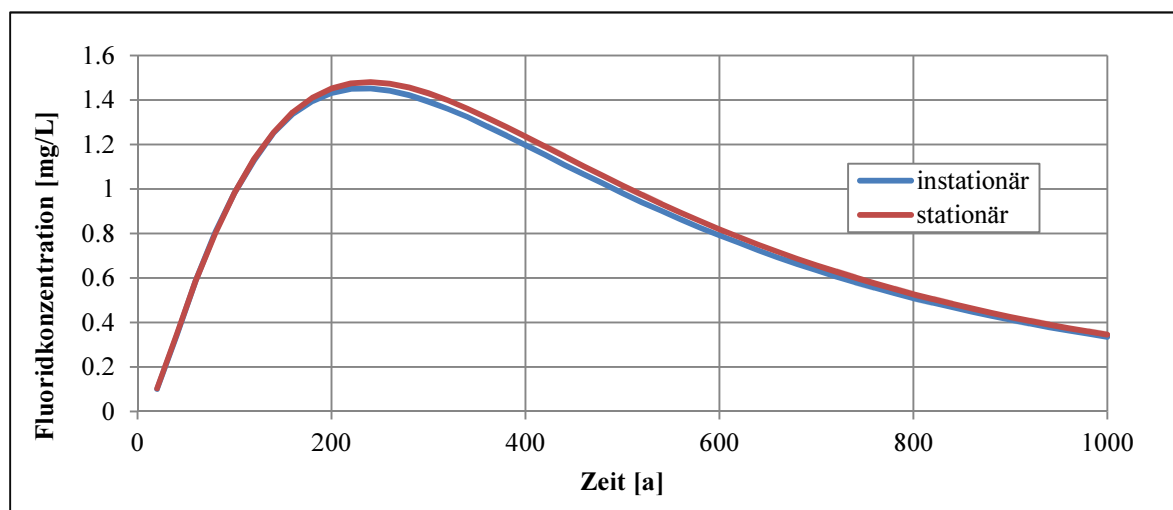


Abb. 3: Vergleichsrechnung zur Sensitivitätsanalyse der instationären Grundwasserneubildung bei 2,5 m unter GOK

In Abb. 4 ist der zeitliche Fluoridaustrag der Gips-Schicht dargestellt. Erwartungsgemäß führt die höhere GWNB in Szenario 1 zu einem schnelleren Abklingen des Quellterms.

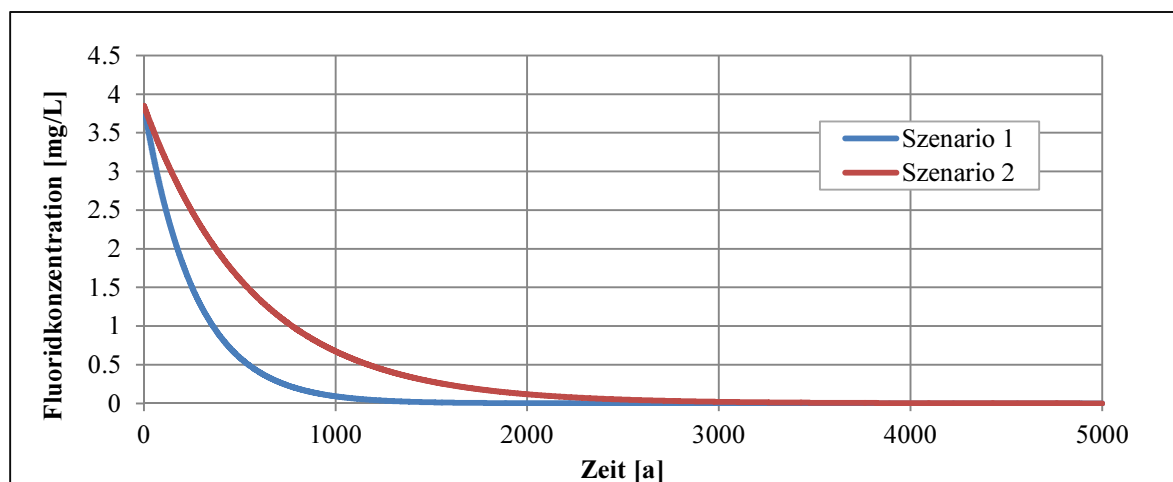


Abb. 4: Betrachtung des Quellterms für den Austrag des Fluorids für Szenario 1 und 2

## 5.1 Ergebnisse für Szenario 1

In Abb. 5 ist deutlich ein Abfallen der Konzentration an den Beobachtungspunkten mit zunehmender Tiefe festzustellen. Der Beobachtungspunkt bei 2 m unterhalb GOK liegt direkt unterhalb der Quelle (Gipsschicht), weswegen es hier zu höheren Konzentrationen kommt. Das Maximum der Konzentration bei 10 m unter GOK wird nach 3000 Jahren erreicht und liegt bei 0,4 mg/L.

Die Sorptionskinetik im Aschekörper hat aufgrund der langsamen Strömungsprozesse nur sehr wenig Einfluss auf die Höhe bzw. den Charakter der Durchbruchkurven. Um die geringe Sensitivität zu verdeutlichen, sind in Abb. 7 die Ergebnisse aus Simulationsrechnungen sowohl mit als auch ohne Sorptionskinetik für den Beobachtungspunkt in 2,5 m unter GOK direkt gegenüber gestellt. Für eine sich anschließende Beschaffenheitsmodellierung zur Untersuchung der Ausbreitung im Grundwasserkörper kann daher auf eine Sorptionskinetik verzichtet werden.

Die versuchsweise durchgeführte Berechnung mit einem reduzierten Sorptionskoeffizient  $K_D$  zeigte erwartungsgemäß eine sich schneller ausbreitende Front und geringfügig höhere Konzentrationen (ohne Abb.). Allerdings ist anzumerken, dass der vom Labor ermittelte  $K_D$ -Wert von 133 L/kg in verschiedenen, voneinander unabhängigen Experimenten ermittelt wurde.

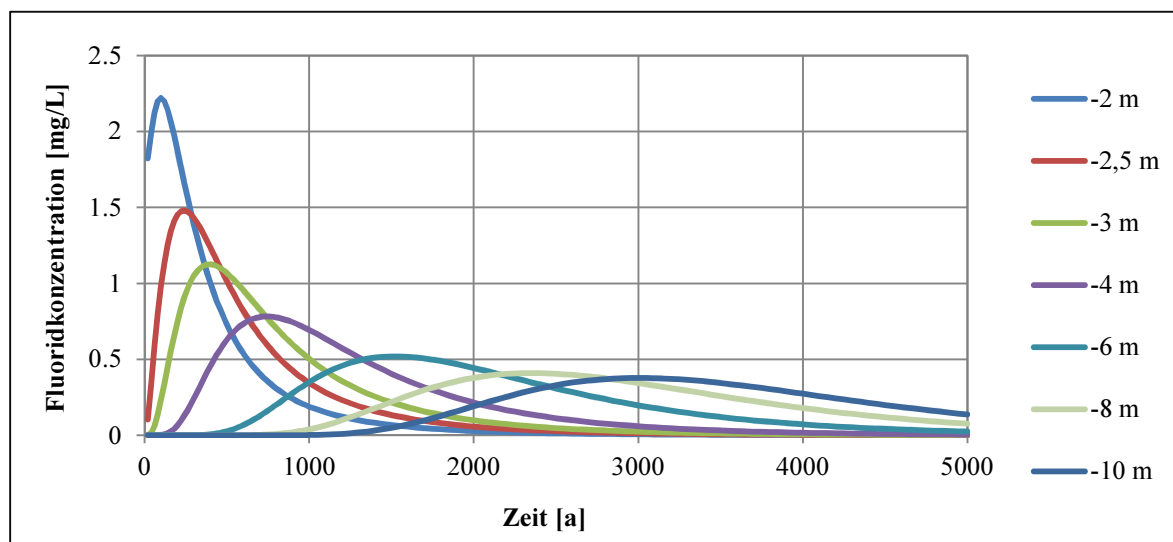


Abb. 5: Ergebnisse der Langzeitsimulation für die Durchbruchkurven an den Beobachtungspunkten nach Szenario 1 (mit Kinetik; Variante 4 aus Tab. 3)

## 5.2 Ergebnisse für Szenario 2

Auch in Abb. 6 ist ein rasches Abfallen der Konzentration mit zunehmender Tiefe zu beobachten. Nach 5000 Jahren Simulationszeit erreicht die Durchbruchkurve bei 10 m unter GOK das Maximum. Es sei darauf hingewiesen, dass der Beobachtungspunkt bei -2 m aufgrund der höheren Mächtigkeit des Kulturbodens innerhalb der Quelle (Gipsschicht) liegt und der Beobachtungspunkt bei 2,5 m sich direkt unterhalb der Quelle befindet.

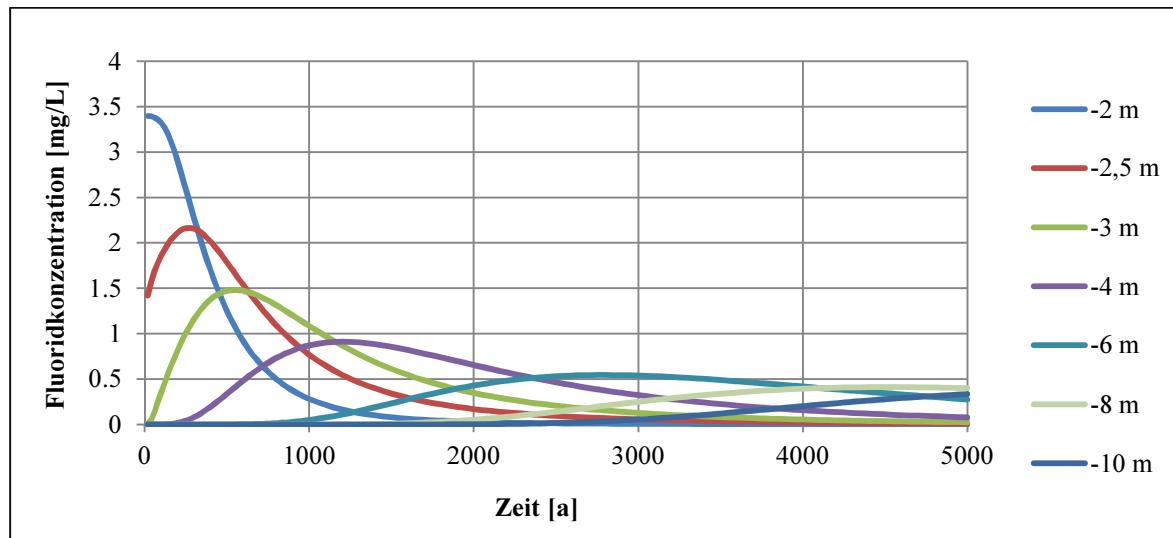


Abb. 6: Ergebnisse der Langzeitsimulation für die Durchbruchkurven an den Beobachtungspunkten nach Szenario 2 (mit Kinetik; Variante 2 aus Tab. 4)

### 5.3 Einfluss der Sorptionskinetik

In Abb. 7 ist beispielhaft dargestellt, welchen Einfluss die im Aschekörper (Transportterm) verwendete Sorptionskinetik auf die Durchbruchkurve am Beobachtungspunkt 2,5 m unter GOK aufweist. Aufgrund der langsam ablaufenden Prozesse sowie der extremen Zeitskala zeigte die verwendete Kinetik keine Sensitivität auf das Modellergebnis.

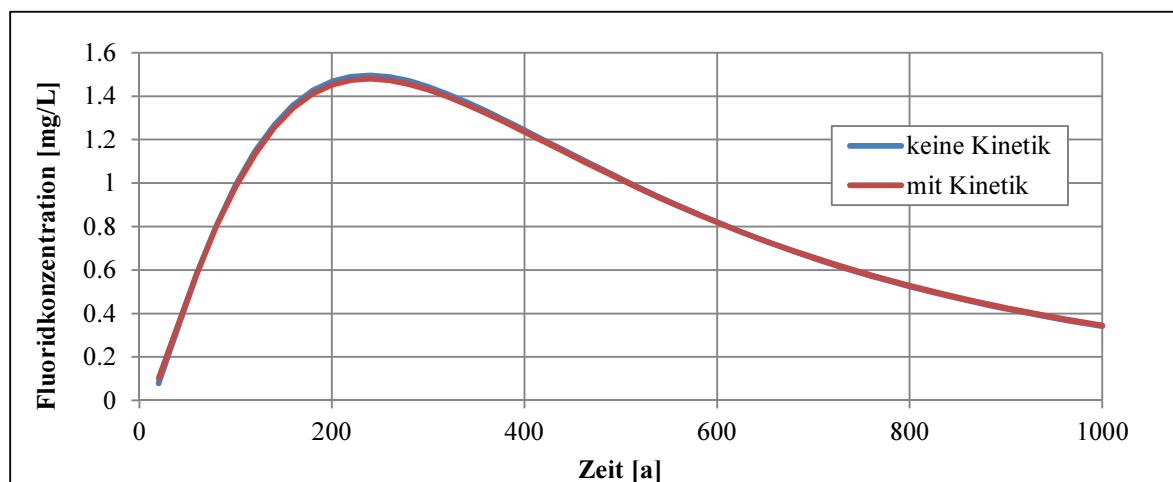


Abb. 7: Vergleichsrechnung zur Sensitivitätsanalyse der Sorptionskinetik (für Szenario 1; Vergleich der Ergebnisse mit und ohne Kinetik bei 2,5 m unter GOK)

## 6 Zusammenfassung

Für den Stoff Fluorid wurde eine Prognose über dessen Eintragsverhalten in das Grundwasser durchgeführt. Aufgrund der komplexen Datenlage und ablaufenden Prozesse war ein numerisches Simulationsprogramm zu verwenden, welches die durch das Labor identifizierten Prozesse abbilden kann. Das von der TU Dresden maßgeblich mitentwickelte Programm PCSiWaPro erfüllt diese Voraussetzungen und wurde daher für die Berechnungen eingesetzt.

Die von einem beauftragten Labor zur Verfügung gestellten Parameter sowie vom Auftraggeber vorgeschlagenen Szenarien wurden modelltechnisch umgesetzt und die Ergebnisse ausgewertet.

Bei der Variantenrechnung, insbesondere in der Parameterwahl, wurde hohes Augenmerk auf Worst-Case-Betrachtungen gesetzt. Die berechneten Konzentrationen stellen somit Obergrenzen unter den gegebenen Bedingungen dar.

Die Sensitivitätsbetrachtungen haben gezeigt, dass sowohl die Sorptionskinetik im Aschekörper als auch die Verwendung einer zeitvariablen Grundwasserneubildung als obere Randbedingung nur eine sehr untergeordnete Rolle bei der betrachteten Zeitskala spielen und daher im Beschaffenheitsmodell nicht betrachtet werden müssen.

## 7 Literaturverzeichnis

- Beims, Ulrich, Luckner, Ludwig und Nitzsche, Claus (1982) Beitrag zur Ermittlung von Parametern von Migrationsprozessen in der Boden- und Grundwasserzone. Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Dresden. 1982, 31, S. 211-217
- Blankenburg, R., Gräber, P.-W., Nitsch, B. (2007) Instationäre Strömungs- und Transportmodellierung in der ungesättigten Bodenzone durch Anwendung synthetischer Zeitreihen mittels SiWaPro DSS. Frankfurt am Main: DECHEMA e.V.
- Kemmesies, Oliver. (1995) Prozessmodellierung und Parameteridentifikation von Mehrphasenströmungsprozessen in porösen Medien. Dresden: Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V., 1995. ISSN 1430-0176
- Luckner, L., van Genuchten, M. Th. and Nielsen, D. R. (1989) A Consistent Set of Parametric Models for the Two-Phase Flow of Immiscible Fluids in the Subsurface. Water Resour. Res. 1989, 25(10), pp. 2187-2193.
- Šimůnek, J., van Genuchten, M. T. (2008) Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. Vadose Zone Journal, Vol. 7(2), pp. 782-797.

---

# Untersuchungen zur Wirkung von Eisenhydroxid-rückständen aus der Grubenwasserbehandlung auf Stoffumsetzungsprozesse in versauerungsempfindlichen Kippensubstraten

---

Ulrich, Kai-Uwe; Nitsche, Claus

BGD Boden- und Grundwasserlabor Dresden GmbH, Tiergartenstr. 48, D-01219 Dresden

[kulrich@bgd-gmbh.de](mailto:kulrich@bgd-gmbh.de); [cnitsche@bgd-gmbh.de](mailto:cnitsche@bgd-gmbh.de)

Struzina, Michael; Jolas, Peter

MIBRAG mbH, Glück-Auf-Straße 1, D-06711 Zeitz

[michael.struzina@mibrag.de](mailto:michael.struzina@mibrag.de); [ingenieurdienste@mibrag.de](mailto:ingenieurdienste@mibrag.de)

---

**Zusammenfassung:** Können Eisenhydroxidrückstände (EHR), die bei der Wasserbehandlung von sauren Sumpfungswässern anfallen, gefahrlos in sauer reagierende Kippensubstrate eingebaut werden? Mit einer Serie von Laborversuchen wurde die Hypothese getestet, wonach Alkalinität in den EHR als Säurepuffer und damit zugleich der reduktiven Auflösung entgegen wirkt. In simulierten Szenarien von Grundwasserneubildung und –anstieg wurde festgestellt, dass in Gegenwart von EHR der Stoffaustrag von Verwitterungsprodukten (Protonen, Sulfat,  $\text{Fe}^{2+}$ , Schwermetallionen) geringer war als bei EHR-freien Kontrollansätzen. Die besten Ergebnisse wurden bei Vermischung von EHR mit Tertiärsubstrat erzielt. Die Ergebnisse deuten weder auf eine chemische Auflösung der EHR noch auf günstige Bedingungen für mikrobielle Eisenreduktion hin.

**Abstract:** Can iron hydroxide residues (EHR) from treated mine waters safely be embedded in excavated tertiary sands that liberate acidity due to sulfide oxidation? By a series of reactor experiments we tested the hypothesis that the intrinsic alkalinity in EHR can both buffer the acidity and thereby thwart its reductive dissolution. Simulated scenarios of groundwater recharge and groundwater ascent showed that in the presence of EHR the output of weathering products (protons, sulfate,  $\text{Fe}^{2+}$ , heavy metal ions) was lower than in EHR-free control reactors. The best results were achieved when mixing EHR with the tertiary materials. The overall results neither indicate chemical dissolution of EHR nor favorable conditions for microbial iron reduction.

---

## 1 Einleitung

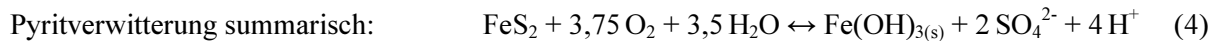
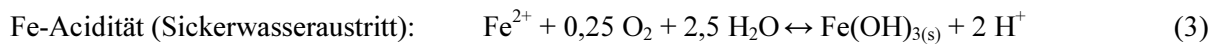
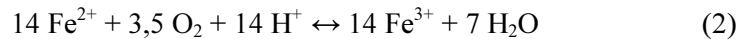
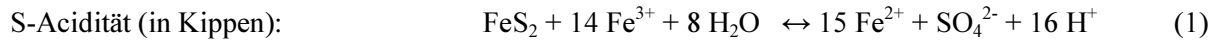
Bei der Konditionierung eisenreicher Sumpfungswasser fallen durch Zugabe kalkhaltiger Flockungs- und Neutralisationsmittel eisenhydroxidhaltige Rückstände (EHR) an, die Alkalinität in der Größenordnung von 6 bis 9 mmol/kg Trockensubstanz enthalten. Dieses Pufferungspotenzial eröffnet die Möglichkeit, die mit der Pyritverwitterung von tertiärem Abraum entstehende Säure bereits am Ort der Verkipfung zu neutralisieren, indem die EHR in die Hochschüttung der unteren Kippen eingebaut werden. Dazu ist die schadlose Verwertbarkeit der EHR im Bergbaugelände nachzuweisen, d.h. potenzielle Beeinträchtigungen von Grund- und Oberflächenwasser sind auszuschließen.



## 2 Prozessverständnis, Arbeitshypothese und Versuchsstrategie

### 2.1 Maßgebende Prozesse

Carbonatarme bzw. -freie Kippensubstrate neigen bei ihrer Verwitterung, d.h. bei Oxidation des sulfidischen Schwefels (Pyrit und Markasit) zur Freisetzung von Schwefelsäure und Eisen. Zwei Reaktionsschritte, die räumlich und zeitlich getrennt ablaufen können, generieren Säure (Acidität,  $ACY_{eq}$ ):



Die Summe der Teilreaktionen (1-3) zeigt Gleichung 4. Die Intensität der Verwitterungsreaktionen wird in erster Linie limitiert durch Sauerstoff, unterstützt durch Feuchte und katalysiert durch  $\text{Fe}^{3+}$  und Bakterien (Sigg und Stumm 1996, LUA 2001).

EHR-Substrate können je nach Bildungsbedingungen (pH, Sulfatkonzentration) und Alterungszustand aus unterschiedlichen hydroxidischen Eisenmineralien bestehen. Im neutralen pH-Bereich entsteht zunächst kolloidales Ferrihydrit (vereinfachte Stöchiometrie  $\text{Fe(OH)}_3$ ), welches durch Zugabe von Flockungsmitteln agglomeriert und absetzbare Flocken bildet. Im Neutralbereich zeichnet sich  $\text{Fe(OH)}_3$  durch sehr niedrige Löslichkeit in Wasser aus (Stumm and Morgan 1996). Die (mikrobiell katalysierte) Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) erfordert ein Redoxpotenzial  $E_H < 200 \text{ mV}$ . Die (reduktive) Auflösung von  $\text{Fe(OH)}_3$  lässt sich anhand des thermodynamischen Stabilitätsdiagramms (kinetische Aspekte unberücksichtigt) aus den Kennwerten pH und  $E_H$  vorhersagen. Angetrieben wird die Auflösung von EHR durch Säure, wobei zugesetzte Protonen in drei Reaktionsschritten gepuffert werden (Gl. 5-7), während die Reduktion der Fe(III)-Ionen ein Reduktionsmittel erfordert (z.B.  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , organischer Kohlenstoff  $C_{org}$ , siehe Gl. 8, schematisch).



Im Kippenbereich kommen zwei maßgebliche Quellen von Acidität in Betracht (Ulrich et al. 2012):

- Säuredepot im Abraum (angesammelte Verwitterungsprodukte aus der Pyritverwitterung),
- Nachversauerung durch Pyritverwitterung im Zuge der Grundwasserneubildung.

Als Reduktionsmittel kann  $C_{org}$  fungieren, sofern mikrobiell verfügbar:

- Pflanzliche Zersetzungsprodukte (Cellulose, Lignin u.a.) im Kippensubstrat,
- Gelöste Huminstoffe (DOC) im aufsteigenden Grundwasser,
- Sorbierte Huminstoffe (TOC) am EHR.

Elementarer Kohlenstoff und refraktäre C-Verbindungen in Kohleresten sind mikrobiell nicht verfügbar, da zur ihrer Oxidation sehr viel Aktivierungsenergie benötigt wird (Verbrennung).

### 2.2 Arbeitshypothese

Die hohe Alkalinität in EHR wirkt als Säurepuffer und damit zugleich der reduktiven Auflösung entgegen. Verknüpft mit dieser Hypothese sind folgende Fragen:

Wie hoch ist der wirksame Anteil der in den EHR enthaltenen Pufferkapazität?

Bei welchen Szenarien fungieren die EHR als zusätzliche Eisenquelle?

Welche „Reduktionskraft“ entfalten autochthone Mikroorganismen, um die EHR zu reduzieren?

## 2.3 Versuchsstrategie

Zur Prüfung der Arbeitshypothese wurden Reaktorversuche konzipiert, in denen Tertiärsande und EHR-Substrat in unterschiedlicher Lagerung eingebaut und von Prozesswasser intermittierend perkoliert wurden. Ansätze ohne EHR-Zugabe dienten als Kontrolle. Nach dem Konzept der intermittierend betriebenen Säulenversuche (IBSV) erfolgte ein 11-facher Austausch des Porenwassers nach jeweiliger Gleichgewichtseinstellung zwischen dem hydraulisch wirksamen und dem gering wirksamen Porenraum. Bei Annahme einer Porenwasserströmungsgeschwindigkeit von 0,2 m/d und einer Mächtigkeit der Überschüttung von 30 m entspräche die Anzahl ausgetauschter Porenvolumen einem im Laborversuch simulierten Zeitraum von ca. 5 Jahren. Aufgrund der niedrigen  $C_{\text{org}}$ -Gehalte in den Testsubstraten (Tertiärsande: <0,1 Ma-%; EHR-Substrat: 1 Ma-%, Grundwasser: 3 mg/L) konnte bei dieser Versuchsebene die allein vom Zeitfaktor abhängige mikrobielle Metabolisierung von  $C_{\text{org}}$  vernachlässigt werden.

Die Arbeitshypothese wurde für zwei Szenarien geprüft:

- Grundwasserneubildung durch Beregnung mit synthet. Regenwasser (oben offene Systeme),
- Grundwasseranstieg durch Perkolation von Grundwasser aus der Vorfeldentwässerung (geschlossene Systeme).

Für die belastbare Prüfung der Hypothese wurden folgende Prüfgrößen gewählt:

- Monitoring von pH,  $E_{\text{H}}$ , Eisen- und Sulfataustrag in den Perkolaten der Versuchsansätze,
- Bilanzierung von Acidität, Alkalinität und Schwefel für die Reaktorsysteme.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Testsubstrate

Die im Tagebau Vereinigtes Schleenhain aus zwei Grundwasserleitern (GWL3 und GWL4) aus frischem Anschnitt entnommenen Tertiärsubstrate erwiesen sich als Mittelsand mit unterschiedlichen Anteilen an Fein- und Grobsand und dazu passender hydraulischer Durchlässigkeit (Tab. 1). Das GWL3-Substrat reagierte aufgrund seiner 10-fach höheren Acidität deutlich saurer als das GWL4-Substrat, korrespondierend zum 5-fach höheren Pyritgehalt. Die aus einem teilentwässerten Spülfeld im Tagebau gewonnene pastöse EHR-Probe enthielt eine hohe Alkalinität von 6,1 mol/kg TS bei relativ hohem Wassergehalt (Tab. 1). Die Sedimentationsanalyse ordnete 90 % des Substrats der Partikelgröße <2  $\mu\text{m}$  zu (sog. Tonfraktion).

**Tab. 1: Bodenhdraulische und chemische Kennwerte der verwendeten Testsubstrate**

<i>Parameter</i>	<i>Dimension</i>	<i>GWL3-Substrat</i>	<i>GWL4-Substrat</i>	<i>EHR pastös</i>
Trockensubstanz	Ma-% OS	96,4	97,3	13,4
Trockenrohddichte	g/cm <sup>3</sup>	1,49	1,60	0,15
Gesamtporosität	-	0,45	0,40	0,95
$K_{\text{F}}$ -Wert (Darcy)	m/s	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$4,76 \cdot 10^{-5}$	$2,46 \cdot 10^{-8}$
pH-Wert (Eluat 1:2,5)	-	3,1	5,9	7,6
Alkalinität ( $K_{\text{S}4.3}$ )	mmol/kg TS	n.b.	<5	6.100
Acidität ( $K_{\text{B}8.2}$ )	mmol/kg TS	111	12,4	<1
Acidität ( $K_{\text{B}7.0}$ )	mmol/kg TS	98,3	10,2	n.b.
Gesamt-S	Ma-% TS	0,78	0,15	0,82
Disulfid-S	Ma-% TS	0,68	0,14	<0,02

Für die Versuche wurde zudem anoxisches Grundwasser aus dem GWL6 der Vorfeldentwässerung entnommen. Bedingt durch den hohen Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (TIC von 52-60 mg/L) war dieses Wasser gut gepuffert; 60 % des TIC lagen als gelöstes CO<sub>2</sub> vor. Der pH-Wert betrug 6,0, das Redoxpotenzial 200-300 mV.

### 3.2 Vorversuche

Für beide Tertiärsubstrate wurde die hydraulische wirksame Porosität  $n_0$  in Abhängigkeit der zu erwartenden Filtergeschwindigkeit mittels Tracerversuchen bestimmt, wobei folgende Werte ermittelt wurden:

GWL3-Substrat:  $n_0 = 0,45$  bei  $v_{\min} = 0,14$  m/d,  $n_0 = 0,37$  bei  $v_{\max} = 0,48$  m/d

GWL4-Substrat:  $n_0 = 0,39$  bei  $v_{\min} = 0,14$  m/d,  $n_0 = 0,34$  bei  $v_{\max} = 0,48$  m/d

Weiterhin wurden Kapillardruck-Fluidanteil-Funktionen (pF-Kurven) aufgenommen.

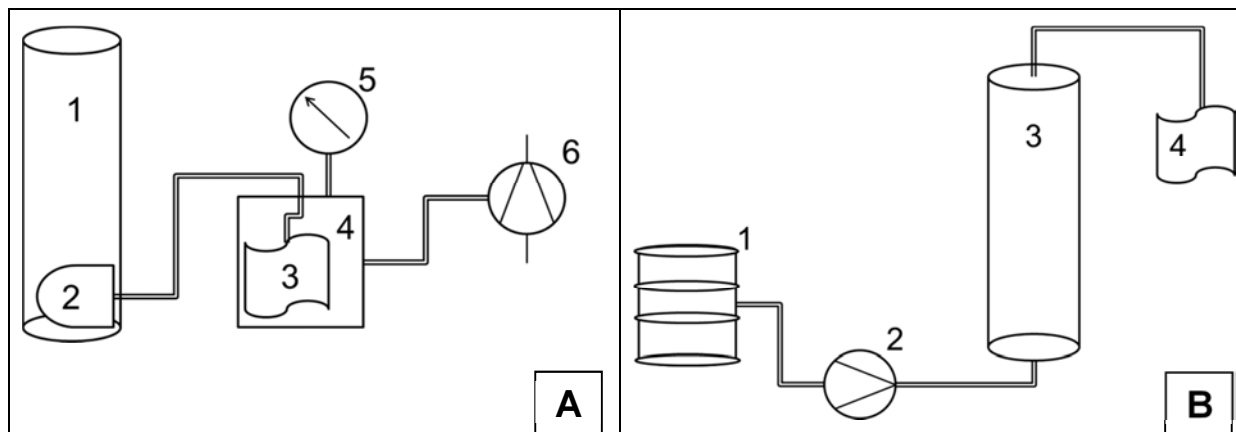
Für die Bemessung der Reaktorversuche waren nicht nur bodenhydraulische Kenngrößen, sondern auch die Reaktivität von Säure-Base-Reaktionen von Interesse. Dazu wurden definierte Mengen aufgeschlämmtes Tertiärsubstrat mit suspendiertem EHR-Substrat unter Rühren bis pH 7,0 titriert und die auf Grundlage der Substratbeschaffenheit errechneten Erwartungswerte den experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt (Tab. 2). Der für beide Tertiärsubstrate gemittelte Faktor von 0,98 zeigt, dass die für die Testsubstrate durch Standardverfahren bestimmte Acidität und Alkalinität (Tab. 1) bei idealer Durchmischung annähernd vollständig wirksam wird. Dies gilt auch für die im EHR enthaltene Alkalinität.

**Tab. 2: Massenverhältnis von EHR-Substrat (OS) zu Tertiärsubstrat (TS) ermittelt durch Titration bis zum Neutralpunkt pH 7,0**

Neutralisationsmittel	Erwartungswerte		Exp. Werte		Faktor Exp./Prognose	
	GWL3	GWL4	GWL3	GWL4	GWL3	GWL4
EHR (g OS/g TS an Tertiärsubstrat)	0,120	0,013	0,125	0,012	1,04	0,92

### 3.3 Reaktorversuche

Die beiden Szenarien „Grundwasserneubildung“ und „Grundwasseranstieg“ wurden mit zwei verschiedenen Versuchsanordnungen gemäß Abb. 1 simuliert.



**Abb. 1: Prinzipskizze der Reaktorversuche zur Simulation von (A) Grundwasserneubildung: Oben offene Säule mit Testsubstrat (1), Saugkerze (2) verbunden mit Tedlarbeutel (3), der sich in einem Druckgefäß (4) befindet, an dem mittels Vakuumpumpe (6) ein Unterdruck von 0,1 bar angelegt und über Manometer (5) kontrolliert wird; sowie (B) Grundwasseranstieg: Grundwasser wird aus einem Edelstahlfass (1) mittels Peristaltikpumpe (2) in die mit Testsubstrat befüllte Säule (3) gepumpt und das Perkolat im Tedlarbeutel (4) aufgefangen.**

Um bei vertretbarer Versuchszeit am Reaktorablauf einen Durchbruch von Alkalinität oder Acidität zu erzielen, wurden die dazu notwendigen Mengen der Testsubstrate eingewogen (Tab. 3) und im wassergesättigten Zustand in variierter Schichtfolge eingebaut. In die vier oben offenen Reaktoren zur Grundwasserneubildung wurde intermittierend synthetisches Regenwasser infiltriert, während die drei geschlossenen Reaktoren zum Grundwasseranstieg von unten mit realem Grundwasser des GWL6 intermittierend perkoliert wurden. Bei allen Reaktoren wurden 10-11 Porenvolumen ausgetauscht.

**Tab. 3: Bemessung der Versuchsreaktoren mit den 3 Substrattypen und gemäß Tab. 2 eingestellter Alkalinitätsüberschuss; die Reaktoren 2, 6 und 9 dienen als EHR-freie Kontrollansätze**

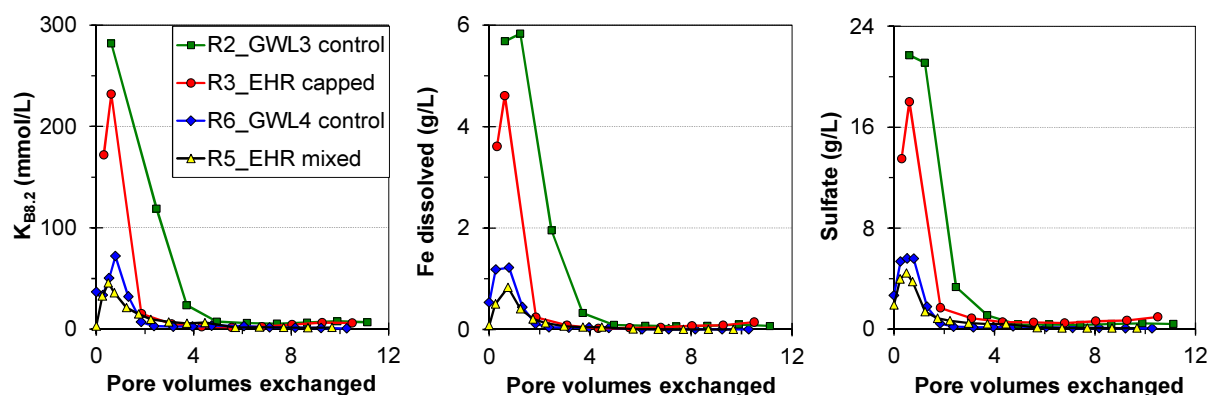
Reaktor	GWL3			GWL4			EHR			Verh. ALK/ACY
	Schicht (cm)	Masse (kg TS)	Acidität (mmol)	Schicht (cm)	Masse (kg TS)	Acidität (mmol)	Schicht (cm)	Masse (kg TS)	Alkalinität (mmol)	
2	0-20	2,1	206	-	-	-	-	-	-	-
3	7-27	2,1	206	-	-	-	0-7	0,81	660	3,2
5	-	-	-	0-43	5,0	51	37-43 <sup>1)</sup>	0,049	40	0,8
6	-	-	-	0-43	5,0	51	-	-	-	-
7	50-100	5,4	530	0-38	4,4	45	38-50	1,3	1060	2,0
8	50-100	5,4	530	0-50	5,8	59	23-50 <sup>2)</sup>	1,3	1060	2,0
9	50-100	5,4	530	0-50	5,8	59	-	-	-	-

<sup>1)</sup> EHR mit 0,8 kg Tertiärssubstrat vermischt eingebaut, <sup>2)</sup> EHR mit 2,0 kg Tertiärssubstrat vermischt eingebaut

In den Perkolaten wurden die Leitparameter gemessen,  $K_S$ - und  $K_B$ -Werte titriert und Konzentrationen von TIC, DOC, Hauptanionen und Kationen analysiert. Nach Versuchsende wurden die Reaktoren geöffnet, die Testsubstrate schichtenweise ausgebaut analysiert mit dem Ziel, eine vollständige Stoffbilanz für die Aciditätsäquivalente ( $ACY_{eq}$ ) und Schwefel aufzustellen.

### 3.3.1 Simulation Grundwasserneubildung mit synthetischem Regenwasser

Bei Reaktor 3 mit ca. 7 cm pastöser EHR-Auflage über 20 cm GWL3-Substrat (Abb. 3-15Foto) war trotz 3,2-fachem Alkalinitätsüberschuss während der Versuchszeit kein Durchbruch von Alkalinität festzustellen. Gleichwohl war die Elution von Acidität, gelöstem Eisen und Sulfat niedriger als beim EHR-freien Kontrollansatz (Abb. 2). Während dessen Perkolate anfänglich Werte von  $pH < 2$  aufwiesen und sich dann bei  $pH \sim 3,6$  einpendelten, stieg der pH-Wert in den Perkolaten von Reaktor 3 vorübergehend auf fast pH 4 an. Das Redoxpotenzial lag zwischen 550 und 650 mV.



**Abb. 2: Konzentrationsverlauf von Acidität ( $K_{B8.2}$ ), Fe(gel) und Sulfat als Funktion ausgetauschter Porenvolumina von Reaktor 2 (Kontrolle mit GWL3-Substrat), R3 (GWL3-Substrat mit EHR-Auflage), R5 (GWL4-Substrat mit untergemischtem EHR) und R6 (Kontrolle mit GWL4-Substrat) bei simulierter Grundwasserneubildung**

Im Referenzreaktor ging die substratgebundene Acidität von 233 mmol auf 19 mmol zurück, über die Versuchszeit wurden 287 mmol  $ACY_{eq}$  eluiert. Daraus folgt ein Gewinn von 73 mmol  $ACY_{eq}$ . Da auch der substratgebundene Pyrit-Schwefel (erfasst als CRS) um 164 mmol abnahm, ist der Säureaustrag mit Nachversauerung durch Pyritoxidation zu erklären. Im Vergleich dazu ging die substratgebundene Acidität im Reaktor 3 auf 10 mmol zurück, über die Versuchszeit wurden 137 mmol  $ACY_{eq}$  eluiert. Der substratgebundene Pyrit-Schwefel verminderte sich um 11 mmol, was einer Bildung von 22 mmol  $ACY_{eq}$  durch Pyritoxidation entspricht. Dies zeigt, dass der Prozess der Nachversauerung durch eine EHR-Auflage wirksam gebremst werden kann. Somit hat das EHR-Substrat mindestens 108 mmol  $ACY_{eq}$  neutralisiert, was gegenüber der gespeicherten Alkalinität von 660 mmol einer Wirksamkeit von lediglich 16% entspricht. Als Ursache kommt Rissbildung beim Setzungsprozess in Betracht.

In Reaktor 5 wurde eine 10 cm mächtige Mischung aus EHR und GWL4-Substrat mit 37 cm GWL4-Substrat überschichtet, so dass das Verhältnis von titrierter Alkalinität zu Acidität nur 0,8 betrug. Dies verursachte schon nach kurzer Versuchszeit einen Durchbruch von Acidität sowie niedrige pH-Werte  $\leq 3$  am Reaktorablauf. Dennoch waren die Maxima von Acidität, gelöstem Eisen und Sulfat beim Austausch der ersten beiden Porenvolumina niedriger als beim EHR-freien Kontrollansatz (R6, Abb. 2). In Reaktor 5 schnellte das Redoxpotenzial von anfänglich 200 mV (bei pH 6,5) auf Werte über 600 mV empor und lag ab dem 3. APV mit 700-800 mV über den  $E_H$ -Werten des Kontrollreaktors.

Im Referenzreaktor 6 ging die substratgebundene Acidität von 112 mmol auf 5 mmol zurück, über die Versuchszeit wurden 127 mmol  $ACY_{eq}$  eluiert. Daraus folgt ein Gewinn von 20 mmol  $ACY_{eq}$ . Da auch der substratgebundene Pyrit-Schwefel um 26 mmol abnahm, bildet die Nachversauerung durch Pyritoxidation eine schlüssige Erklärung für den Säureaustrag. Im Vergleich dazu ging die substratgebundene Acidität im Reaktor 5 auf 8 mmol zurück, über die Versuchszeit wurden 110 mmol  $ACY_{eq}$  eluiert. Die im EHR-Substrat anfänglich enthaltene Alkalinität von 43 mmol wurde vollständig aufgebraucht, und zwar zugunsten einer niedrigeren Elution vorhandener sowie durch Sulfidoxidation gebildeter Acidität. Dies zeigt, dass durch Untermischen eine vollständige Reaktivität des EHR bei der Neutralisation von Sickerwasser erreichbar ist.

### 3.3.2 Simulation Grundwasseranstieg mit realem Grundwasser

Bei den 100 cm langen Reaktoren 7 und 8 wurde EHR-Substrat über eine 50 cm mächtige Schicht von GWL3-Substrat eingebaut und von GWL4-Substrat überlagert. Bei Reaktor 7 wurde das EHR als eine 12 cm mächtige kompakte Schicht eingebaut, wogegen bei Reaktor 8 dieselbe EHR-Menge mit GWL4-Substrat zu einer ca. 23 cm mächtigen Schicht vermischt wurde. Beide Reaktoren enthielten damit einen 2-fachen Alkalinitätsüberschuss, so dass ein Durchbruch von Alkalinität im Ablauf zu erwarten war. Reaktor 9 enthielt als EHR-freie Kontrolle 50 cm GWL3-Substrat überlagert von 50 cm GWL4-Substrat.

Im Ablauf des Kontrollreaktors stieg der pH-Wert bis zum 7. APV langsam von anfänglich pH 2 auf pH 4 an, und näherte sich danach bis zum 10. APV asymptotisch an den pH-Wert des infiltrierten Grundwassers von pH 6,0 an (Abb. 3). Demgegenüber wurde der pH-Wert des Infiltrats bei Reaktor 7 schon mit dem 5. APV erreicht, bei Reaktor 8 sogar schon mit dem 3. APV überschritten. Dieser Durchbruch von Alkalinität bewirkte bis zum Versuchsende gleichbleibend hohe pH-Werte knapp unter pH 7. Dementsprechend fiel das Redoxpotenzial von anfänglich fast 700 mV auf 200 mV und näherte sich dann dem Redoxpotenzial des infiltrierten Grundwassers von 300 mV an. Bei den Versuchsansätzen mit EHR, insbesondere beim Reaktor mit vermishtem EHR, war die Elution von Acidität, gelöstem Eisen und Sulfat niedriger als beim EHR-freien Kontrollansatz (Abb. 3).

Im Referenzreaktor 9 ging die substratgebundene Acidität von 729 mmol auf 70 mmol zurück, über die Versuchszeit wurden 583 mmol  $ACY_{eq}$  eluiert. Dies bedeutet eine Neutralisation bereits vorhandener Acidität durch das infiltrierte Grundwasser, welches ungefähr 34 mmol Hydrogencarbonat und 71 mmol gelöstes  $CO_2$  ins System eintrug. Geht man davon aus, dass die gesamte Alkalinität des Grundwassers wirksam wurde, beläuft sich die Nachversauerung auf 29 mmol  $ACY_{eq}$ . Im Vergleich dazu ging die substratgebundene Acidität im Reaktor 7 von 698 mmol auf 31 mmol zurück, über die Versuchszeit wurden 403 mmol  $ACY_{eq}$  eluiert. Damit ergibt sich ein Rückhalt der bereits vorhandenen Acidität von 264 mmol  $ACY_{eq}$ . Abzüglich der mit dem Grundwasser zugeführten Alkalinität von maximal 105 mmol neutralisierte das eingebaute EHR-Substrat mindestens 159 mmol  $ACY_{eq}$ . Hinzu



kommt, dass sich der substratgebundene CRS um 147 mmol verringerte. Aufgrund der nahezu geschlossenen Schwefelbilanz könnten durch Sulfidoxidation bis zu 294 mmol  $ACY_{eq}$  entstanden sein. Damit würde sich die Neutralisationsleistung der EHR-Schicht auf ca. 453 mmol  $ACY_{eq}$  erhöhen. Die damit einhergehende Verminderung der im EHR enthaltenen Alkalinität konnte analytisch nur für Calcium bestätigt werden (Abnahme um 237 mmol, entspricht 474 mmol  $ACY_{eq}$ ). Bezogen auf die mit dem EHR eingebaute Alkalinität von 1060 mmol wurde eine Neutralisationsleistung von mindestens 15 % erreicht. Die rechnerisch höhere Neutralisationsleistung von bis zu 45 % war als wenig belastbar einzuschätzen.

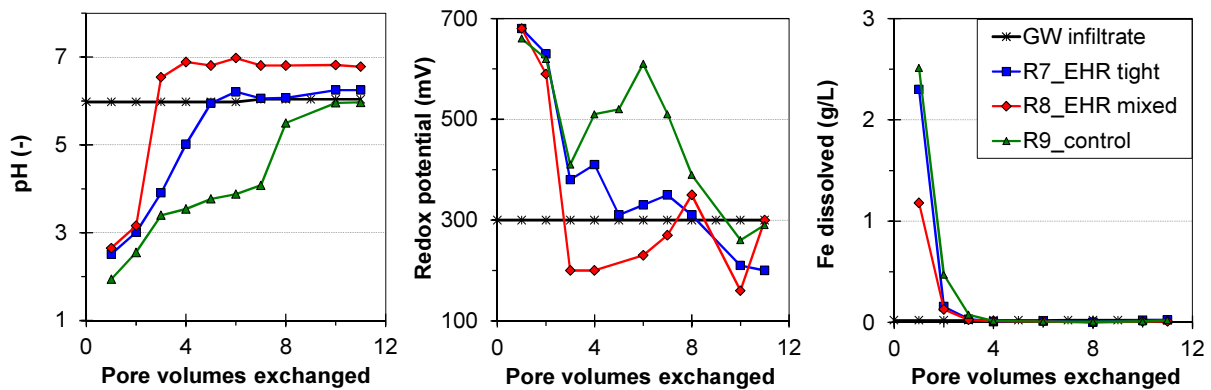


Abb. 3: Verlauf von pH-Wert, Redoxpotenzial und Fe(gelöst)-Konzentration als Funktion ausgetauschter Porenvolumina von Reaktor 7 (kompakte EHR-Schicht), R8 (vermischte EHR-Schicht) und R9 (Kontrolle) bei simuliertem Grundwasseranstieg

Im Reaktor 8 ging die substratgebundene Acidität von 728 mmol auf 77 mmol zurück, über die Versuchszeit wurden 210 mmol  $ACY_{eq}$  eluiert, nur etwa die Hälfte der Acidität von Reaktor 7. Damit beträgt der Rückhalt der bereits vorhandenen Acidität 441 mmol  $ACY_{eq}$ . Abzüglich der mit dem Grundwasser zugeführten Alkalinität von maximal 105 mmol neutralisierte das eingebaute EHR-Substrat mindestens 336 mmol  $ACY_{eq}$ . Damit wurde mindestens ein Drittel der mit dem EHR eingebauten Alkalinität neutralisierend wirksam. Hinzu kommt ein weiterer Anteil für die Neutralisation der durch fortschreitende Pyritoxidation gebildeten Acidität, der aber bei diesem Versuch nicht schlüssig bilanziert werden konnte. Fest steht jedoch, dass es bei diesem Versuch zu einem raschen Durchbruch von Alkalinität kam, was im Vergleich zu Reaktor 7 (der dieselbe Menge an EHR enthielt) eine effizientere Pufferwirkung bei Vermischung des alkalisch wirkenden EHR-Substrates mit dem sauer reagierenden Tertiärssubstrat demonstriert.

Die Darstellung der in den Reaktorversuchen gemessenen Redox/pH-Wertepaare im Stabilitätsfeld-

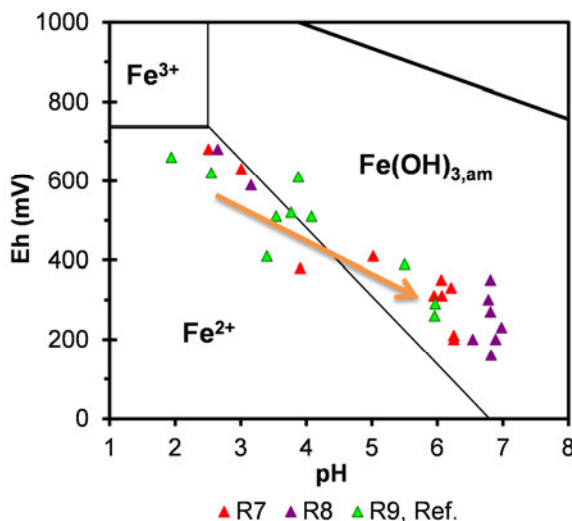


diagramm für Eisen zeigt, dass nach der ersten Elution in Gegenwart von EHR die amorphe Ferrihydrit-Festphase thermodynamisch begünstigt ist, während beim EHR-freien Kontrollansatz überwiegend gelöstes  $Fe^{2+}$  zu erwarten war (Abb. 4).

Abb. 4: Fe-O-H Stabilitätsdiagramm (45 mM Tot-Fe, 10 °C) mit Perkolat-Messwerten von Versuchen mit simuliertem Grundwasseranstieg, Zeitverlauf durch Pfeil illustriert

## 4 Schlussfolgerungen

Die Reaktorversuche veranschaulichten eindrucksvoll die rasante Elution von bereits in den Tertiärsubstraten vorhandenen sauren Verwitterungsprodukten (Protonen, Sulfat,  $\text{Fe}^{2+}$ , Schwermetall-Ionen) innerhalb der ersten 2 bis 3 ausgetauschten Porenvolumina. Dieser Stoffaustrag war bei den Kontrollreaktoren am größten und wurde durch den Einbau von EHR, insbesondere bei Vermischung mit dem Tertiärsubstrat, deutlich reduziert.

Damit stützen die Versuchsergebnisse die Arbeitshypothese, wonach eine hohe Alkalinität in den EHR als Säurepuffer und damit zugleich der reduktiven Auflösung entgegen wirkt. Titrationsversuche mit EHR haben gezeigt, dass die in den EHR enthaltene Pufferkapazität vollständig wirksam werden kann, optimale Vermischung mit dem Säure-generierenden Tertiärsubstrat vorausgesetzt. Dieser Effekt wurde auch in den Reaktorversuchen bestätigt. Bei simuliertem Grundwasseranstieg wurde im Reaktor mit homogen eingebauter EHR-Schicht zwar eine zügigere Neutralisation der eluierbaren Säure festgestellt als im EHR-freien Kontrollreaktor, jedoch war die Neutralisation langsamer als im Reaktor mit eingemischtem EHR-Substrat, bei dem es sogar zum Durchbruch von Alkalinität kam. Entsprechend war auch die Elution von gelöstem Eisen und Sulfat niedriger als beim EHR-freien Kontrollreaktor. Da diese Beobachtung auch auf die Reaktorversuche mit simulierter Grundwasserneubildung zutraf, ist festzuhalten, dass bei keinem Testszenarium EHR als zusätzliche Eisenquelle wirkte.

Auch wurde bei keinem Versuch mit EHR-Zugabe ein Rückgang des Redoxpotenzials auf unter 200 mV beobachtet und somit keine begünstigten Bedingungen für mikrobielle Eisenreduktion. Im Gegenteil, die niedrigen  $\text{C}_{\text{org}}$ -Gehalte und der mutmaßlich refraktäre Charakter des organischen Kohlenstoffs sprechen für eine Substratlimitation.

Zu den wichtigsten bodenchemischen Prozessen zählte die fortschreitende Pyritverwitterung. Für das Szenarium Grundwasseranstieg wurde durch Modellierung nachgewiesen, dass in Gegenwart von Pyrit der im (hydraulisch wirksamen und gering wirksamen) Porenraum befindliche Restsauerstoff zuerst durch Sulfidoxidation gezehrt wird, bevor es zur Oxidation des  $\text{Fe}^{2+}$  kommt. Die dabei generierten Protonen konnten durch die Alkalinität des eingebauten EHR und des infiltrierten Grundwassers bereits nach kurzer Austauschzeit vollständig gepuffert werden, so dass sich der pH-Wert des Perkolats dem neutralen pH-Wert des Grundwassers annäherte. Dies bedeutet, dass bei Grundwasseranstieg in pyrithaltigen Kippen zügig ein anoxisches neutrales Milieu zu erwarten ist. Der Großteil der Säure entsteht erst nach Elution des  $\text{Fe}^{2+}$  durch Belüftung mit nachfolgender Hydrolyse des Fe(III). Durch die Zugabe von EHR zum Tertiärsubstrat, insbesondere nach Vermischung mit diesem, wurde die Elution von gelöstem Eisen im Vergleich zum EHR-freien Referenzreaktor deutlich reduziert.

Die Erwartung, dass durch eine flächenhafte Aufspülung von EHR auf Kippensubstrat eine hydraulische Barriere entsteht die auch die Sulfidoxidation unterdrückt, konnte nicht bestätigt werden. Zwar war bei den Reaktorversuchen mit EHR-Auflage eine verringerte Pyritoxidation festzustellen, doch führte die Schrumpfung des Materials bei der Austrocknung zum Auftreten von Rissen, was die Versickerung von Regenwasser und die Grundwasserneubildung begünstigte. Die durchgeführten Untersuchungen lieferten keine Anzeichen für negative Auswirkungen durch den Einbau von EHR in tertiäre Kippensubstrate, weder bei Grundwasserneubildung noch bei –anstieg.

## 5 Literaturverzeichnis

- LUA Brandenburg (Hrsg., 2001) Tagebauseen: Wasserbeschaffenheit und wassergütewirtschaftliche Sanierung - Konzeptionelle Vorstellungen und erste Erfahrungen. Studien und Tagungsberichte Band 35, Potsdam
- Sigg L, Stumm W (1996) Aquatische Chemie: eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und in die Chemie natürlicher Gewässer, 4. Aufl. Teubner, Stuttgart
- Stumm W, Morgan JJ (1996) Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters, 3. ed. Wiley & Sons, New York
- Ulrich KU, Bethge C, Guderitz I, Heinrich B, Neumann V, Nitsche C, Benthous FC (2012) In-Lake Neutralization: Quantification and Prognoses of the Acid Load into a Conditioned Pit Lake (Lake Bockwitz, Central Germany) *Mine Water Environ.* 31:320–338

---

# Praxistest zur Untergrundsulfatreduktion am Standort Ruhlmühle zur Vermeidung von Eiseneinträgen in die Vorflut (Braune Spree)

---

Schöpke, Ralph

Brandenburgische Technische Universität Cottbus, LS Wassertechnik & Siedlungswasserbau, 03046, Cottbus Siemens-Halske-Ring 8, [schoepke@b-tu.de](mailto:schoepke@b-tu.de)

Hildmann, Christian  
Walko, Manja

Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. (FIB)  
Brauhausweg 2, 03238 Finsterwalde, [m.walko@fib-ev.de](mailto:m.walko@fib-ev.de)

---

**Zusammenfassung:** Im Lausitzer Braunkohlebergbaurevier gelangen zunehmend bergbauversauerte Wässer (AMD) in die Vorfluter. Neben den bekannten sauren Tagebauseen sorgt nun eisenhydroxidgetrübbtes Wasser in der Spree, die so genannte "Braune Spree", für Aufsehen. Nach positiven Erfahrungen eines 2010 abgeschlossenen Pilot- und Demonstrationsvorhabens am Skadodamm zur Reduzierung der Eisenfracht eines Kippengrundwasserstromes durch Stimulierung der mikrobiellen Sulfatreduktion mittels Glycerinzugabe wird dieses Verfahren gegenwärtig im Einzugsgebiet der Spree am Standort Ruhlmühle getestet. Es soll zukünftig eine kosten- und technologisch günstige Alternative zu den herkömmlichen Anlagen zur Eisenentfernung aus Grundwasser darstellen.

Nach Erkundung und Planung wurde Anfang Dezember die Demonstrationsanlage in Betrieb genommen. Auf einer Breite von 100 m werden in den Grundwasserstrom mit 400 bis 500 mg/L Eisen Glycerin und Nährstoffe über 30 Infiltrationslanzen zudosiert. Der Betrieb der Anlage wird über ein Monitoringprogramm überwacht. Gegenwärtig läuft der Einfahrbetrieb.

**Abstract:** Mine drainage groundwaters (AMD) increasingly pollute rivers in Lausitz lignite mining area, the so-called "Braune Spree". The reduction of the iron load of groundwater flow by microbial sulfate reduction will be applicatet for the river Spree at the location Ruhlmühle. This project is based of positive experiences of the pilot and demonstration project on Skadodamm.

The demonstration plant into operation began after exploring and planning in December 2014. At a width of 100 m are metered into the flow of groundwater with 400 to 500 mg / L iron Glycerin and nutrients over 30 infiltration lances. The operation of the plant is monitored.

---

## 1 Problemstellung

Im Lausitzer Braunkohlebergbaurevier gelangen zunehmend bergbauversauerte Wässer (AMD) in die Vorfluter. Neben den bekannten sauren Tagebauseen sorgt nun eisenhydroxidgetrübbtes Wasser in der Spree, die so genannte "Braune Spree", für Aufsehen. Nach positiven Erfahrungen eines 2010 abgeschlossenen Pilot- und Demonstrationsvorhabens am Skadodamm zur Reduzierung der Eisenfracht eines Kippengrundwasserstromes durch Stimulierung der mikrobiellen Sulfatreduktion mittels Glycerinzugabe (Schöpke et al. 2011) wird dieses Verfahren gegenwärtig am Standort Ruhlmühle gegen die Braune Spree getestet (Hildmann (Hrsg.) 2012).

## 2 Situation

Die Acidität von acid mine drainages wird nach Schöpke & Preuß (2012) für Oberflächen- und Grundwässer über das Neutralisationspotenzial NP [mmol/L] angegeben.

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

mit

$K_{S_{4,3}}$  Säurekapazität [mmol/L], titrierte Säure bis pH=4,3 oder bei pH<4,3 gleich negativer Basenkapazität

$c_X$  Konzentration des Stoffes X [mmol/L]

Über die oxidative/reduktive Fällung bzw. Lösung von Eisenhydroxid geht ein Kippengrundwasser in ein Seewasser und umgekehrt über. Dabei bleibt das Neutralisationspotenzial konstant. Nur der pH-Wert schlägt dabei vom schwach sauren (anoxisch) in den sauren (oxisch) Bereich um. Die Aciditäten aufgehender Tagebauseen korrespondieren mit ihren Grundwasserzuflüssen. Deren Eisen(II)-konzentrationen lassen sich durch Vereinfachung von Gl.(1) über Gl.(2) schätzen.

$$Fe(II)[mg/L] \approx -\frac{56}{2} \cdot NP[mmol/L] \quad (2)$$

Abb. 1 zeigt bergbaubeeinflusste Grund- und Oberflächenwässer der Lausitz im -NP-SO<sub>4</sub>-Diagramm. Dabei zeigt sich der bekannte statistische Zusammenhang zwischen der Acidität (-NP) und der Sulfatkonzentration.

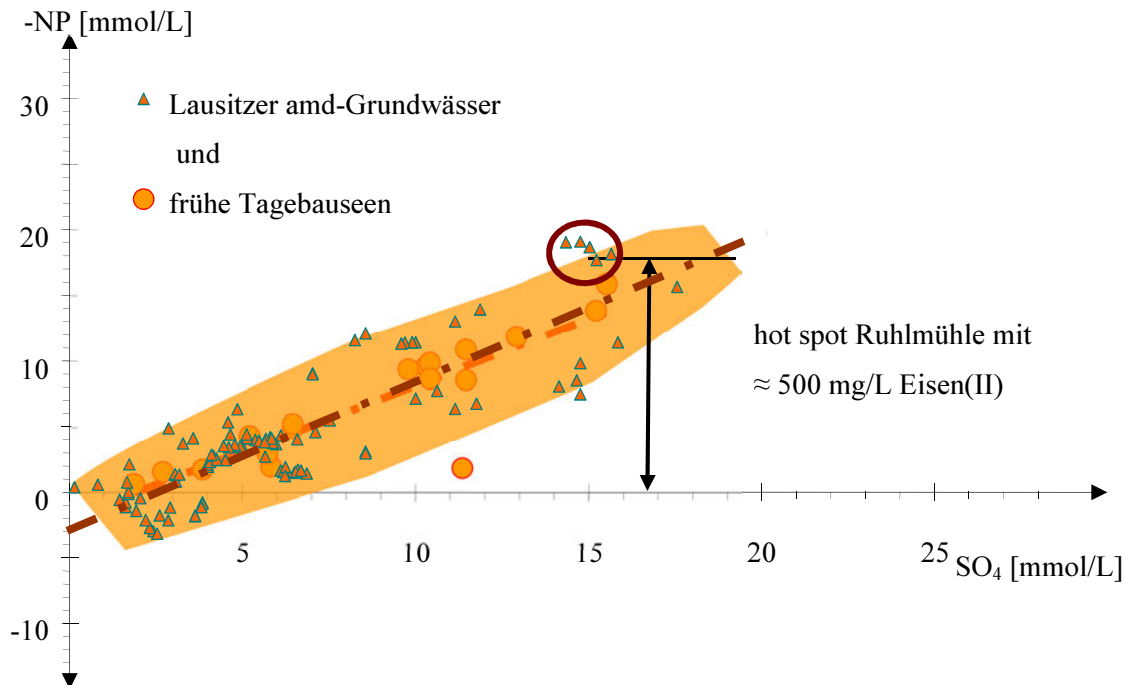


Abb. 1: Lausitzer AMD in Grund und Oberflächengewässern in der -NP-SO<sub>4</sub>-Ebene

Von der durch die Pyritoxidation eingetragenen Acidität wurden in Verlaufe der AMD-Genese 25 bis 30% abgepuffert. Im Grundwasser liegt die verbliebene Acidität in Form von Eisen(II) nach Gl.(2) vor. Die Eisenkonzentrationen in unbeeinflussten Lausitzer Grundwässern liegen zwischen 5 und 20

mg/L und erreichen an wenigen Stellen in Spreewald auch 30 mg/L. Bereits die Eiseneinträge dieser Wässer bilden die typischen braunen Gewässersohlen, führten aber in der Vergangenheit zu keinerlei Aufmerksamkeit. Am Standort Ruhlmühle wurde ein hot spot mit bis zu 500 mg/L Eisen(II) in direktem Anstrom an die Spree gefunden. Damit eignet sich dieser Abschnitt bevorzugt zu einer Untergrundbehandlung.

### 3 Pilotprojekt an der Ruhlmühle zur Untergrundbehandlung

Das Pilotprojekt an der Ruhlmühle wurde westlich der Spree und südlich von Neustadt/Spree im Bereich des Truppenübungsplatzes Oberlausitz entsprechend Ochelka et al. (2014) realisiert. Der Standort liegt auf gewachsenem Boden, jedoch wurde das Grundwasser durch die Tagebaue Burghammer, Lohsa und Nochten lange Zeit abgesenkt. Das Ziel des Pilotprojektes ist es, das am Skadodamm entwickelte Verfahren zur mikrobiellen Eisenreduktion auf einen gewachsenen Standort im direkten Anstrom an ein Fließgewässer in einem Sanierungswirksamen Maßstab anzupassen.

Das Pilotprojekt wird im Auftrag und in Zusammenarbeit mit der Lausitzer- und Mitteldeutschen Bergbau-Verwaltungsgesellschaft (LMBV) unter Federführung des Forschungsinstitutes für Bergbaufolgelandschaften e.V. (FIB) durchgeführt. Projektpartner sind die BTU Cottbus-Senftenberg/Lehrstuhl für Wassertechnik & Siedlungswasserbau, das Institut für Wasserwirtschaft, Siedlungswasserbau und Ökologie (IWSÖ, Weimar), das Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann (IWB, Dresden) und die LUG Engineering GmbH (Cottbus).

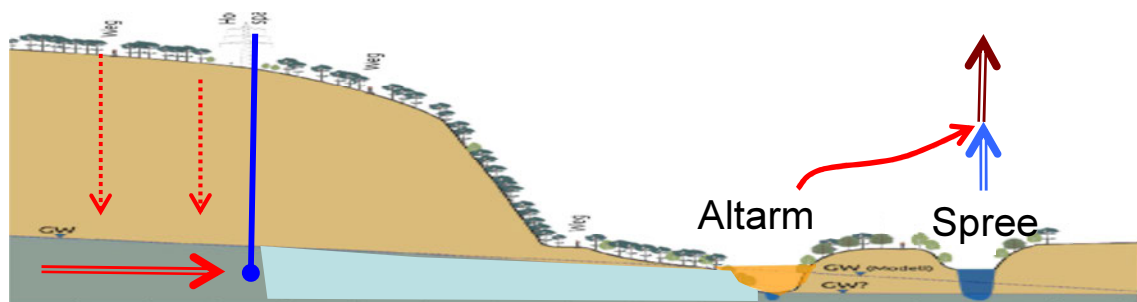
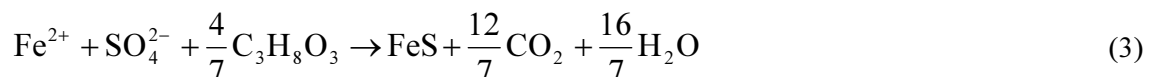


Abb. 2: Längsschnitt durch die behandelte Grundwasserlamelle

Ein Teilstrom des Grundwassers wird über 3 Brunnen gehoben, mit Glycerin als Kohlenstoffquelle versetzt und über eine Reihe von 30 Infiltrationslanzen (DSI-Lanzen) auf einer Breite von 100 m in drei verschiedenen Tiefen in eine ca. 9 m mächtige Behandlungslamelle zurück infiltriert (Abb. 2). Das nach Gl.(3) behandelte Grundwasser fließt zunächst in einen Altarm der Spree, der unterhalb der Behandlung wieder in die Spree mündet.



Um die Anlage überwachen und steuern zu können, wurden im Abstrom in drei Reihen mit jeweils drei Grundwassermessstellen und im Anstrom eine Messstelle installiert (Walko et al. 2013). Die mittlere Reihe ist in drei Entnahmetiefen ausgebaut. Die anderen erfassen Mischproben aus der gesamten behandelten Grundwasserlamelle. Der Betrieb der Anlage wird über ein Monitoringprogramm zunächst noch bis Ende 2016 überwacht. Nach Abschluss des Sanierungsbetriebes ist noch eine 6-monatige Nachlaufbeobachtung vorgesehen

Nach Erkundung und Planung wurde Anfang Dezember 2014 die Demonstrationsanlage in Betrieb genommen. Vor der ersten Infiltration von Substrat wurden in sechs in der Mitte der Behandlungsreihe



liegenden Infiltrationslanzen ein nichtreaktiver Tracer (SF<sub>6</sub>) zur Präzisierung der aus der Vorerkundung berechneten Fließzeiten und Fließrichtungen zugegeben. Die Beobachtung der Tracermigration ist noch nicht abgeschlossen.

## 4 Erste Ergebnisse des Erkundungs- und Einfahrbetriebes

Die Standorterkundung der Grundwasserfließstrecke ergab, dass der obere Grundwasserleiter im Abstrom der ersten 15 DSI-Lanzen minderdurchlässige Bereiche aufweist, die lokal vom infiltrierten Grundwasser umströmt werden. Das belegen auch die bisherigen Ergebnisse des Tracerversuches. Die Fließrichtung weicht geringfügig von der über die Messstellenreihen postulierten ab (Uhlmann & Pezenka 2014). Die Grundwasserabstandsgeschwindigkeiten sind mit ca. 0,6 m/d etwas niedriger als hydraulisch modelliert.

Abb. 3 zeigt die im Versuchsgebiet vorgefundenen Beschaffenheitsverteilung im Aciditäts (-NP)-SO<sub>4</sub>-Diagramm

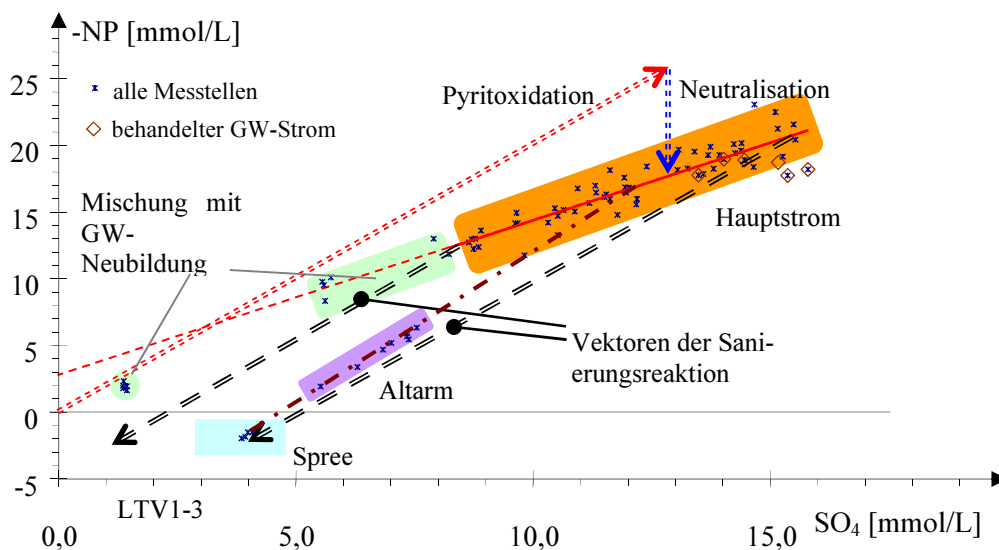


Abb. 3: Der zu behandelnde Grundwasserstrom im Aciditäts (-NP)-SO<sub>4</sub>-Diagramm mit den Reaktionsvektoren der Sulfatreduktion.

Die Acidität des zu behandelnden Grundwasserstroms wurde durch Pyritoxidation und Neutralisationsvorgänge im Grundwasserleiter (gepunktete Vektoren) geprägt, die im markierten Bereich liegen. Die Eisenkonzentration liegt zwischen 380 und 510 mg/L. In den schwach durchströmten oberen Bereichen wird dieses Grundwasser mit schwachbelasteter Grundwasserneubildung verdünnt. Das Spreewasser ist schwach gepuffert. Die im Altarm gemessenen Beschaffenheiten liegen auf der Mischungslinie zwischen dem Mittel des Hauptstromes und der der Spree.

Aus der Wasserbeschaffenheit wurde der stöchiometrische Substratbedarf von 290 bis 580 g/m<sup>3</sup> Glycerin nach Gl.(3) berechnet. Im laufenden Einfahrbetrieb wurde bisher nur 10 bis 25 % dieser Menge zugegeben. Das anströmende Grundwasser enthält ausreichende Konzentrationen von Stickstoff und Phosphat, weshalb auf eine Ammoniumchloridzugabe von vornherein verzichtet wurde und Triplephosphat nur in den ersten Infiltrationszyklen zugegeben wurde. Das langsame Wachstum der Sulfatreduzierer bei pH um 4,1 bestätigte sich bereits im Einfahrbetrieb. An den ersten Messstellen stieg die Konzentration gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), wahrscheinlich durch unverbrauchtes Substrat, leicht an. Trotz einer erhöhten Sulfidbildung konnte bisher noch keine signifikante Senkung der Eisen- oder Sulfatkonzentration nachgewiesen werden. Der verzögerten Einarbeitung kom-

men die längeren Fließzeiten entgegen. Das behandelte Grundwasser nähert sich gegenwärtig der zweiten Messstellenreihe.

## 5 Ausblick

Nach Erfahrungen am Skadodamm kann bei den vorgefundenen pH-Werten die Einarbeitung sich über mehr als ein halbes Jahr erstrecken. Anschließend werden im Versuchsbetrieb die Dosierintervalle soweit optimiert, dass in den Altarm ein weitgehend eisenärmeres Grundwasser bei unschädlicher Sulfidkonzentration und vollständig umgesetztem Substrat eintritt.

## 6 Danksagung

Die Untersuchungen werden im Auftrag der Lausitzer und Mitteldeutschen Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH durchgeführt. Wir danken für die Finanzmittel.

## 7 Literaturverzeichnis

- Hildmann, et al. (Hrsg.) (2012): Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen -Projektskizze-; FIB; BTU; IWSÖ; IWB; LUG
- Ochelka, G. et al. (2014): Ausführungsplanung LOS 2: "Bau- und Ausrüstungstechnik" zur technischen Umsetzung der mikrobiell induzierten Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern am Standort Ruhlmühle vom 28.03.2014; LUG Engineering GmbH für Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. - unveröffentlicht -
- Schöpke, R.; Preuß, V. (2012): Bewertung der Acidität von bergbauversauerten Wässern und Anwendung auf die Sanierung; Grundwasser, Volume 17, Number 3, S.147-156
- Schöpke, R.; Gast, M.; Walko, M.; Regel, R.; Koch, R.; Thürmer, K. (2011): Wissenschaftliche Auswertung von Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion im ehemaligen Lausitzer Bergbaurevier; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Bd.21
- Uhlmann, W.; Pezenka, C. (2014): 2. Teilbericht: Dreidimensionales geohydraulisches Modell; P&D-Vorhaben: Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern; AP 6: Geohydraulische Modellierung; IWB Für die LMBV mbH, 15.04.2014; Auftrag 45047980 der LMBV vom 06.05.2013; Auftrag des FIB vom 31.05.2013; Projektnummer IWB Dr. Uhlmann: 01/13 - unveröffentlicht -
- Walko, M.; Hildmann, C.; Schöpke, R.; Ochelka, G. (2013): Minderung von Eiseneintrag in die Spree Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern; Ergebnisse der Standorterkundung | Entwurfs- und Genehmigungsplanung (Pilotvorhaben); Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V.; BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau; LUG Engineering GmbH; Institut für Wasser und Boden für LMBV - unveröffentlicht -

---

# New technology and development tendency of coal-mine wastewater treatment and reclamation in China

---

Xuwen, He

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), 100083, Beijing, [China.Hexuwen@sina.com.cn](mailto:China.Hexuwen@sina.com.cn)

Wang, Chunrong

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), 100083, Beijing, China, [wcrzgz@126.com](mailto:wcrzgz@126.com)

---

**Abstract:** Firstly, the coal-mine wastewater chemical characteristics were evaluated from the component, particle size, density, zeta potential and wetting angle of suspended solid. They are completely different from that of surface water and groundwater. Secondly, the main technical problems of coal-mine wastewater treatment and reclamation in China were analyzed, and the new technologies and measurements were put forward based on the above problems, such as optimization of coagulation hydraulic conditions according to the characteristics of suspended solid in coal-mine wastewater, addition of pre-sedimentation tank, development of mutual flushing filter, preparation of high-efficient filter media for iron and manganese removal and exploration of light burning magnesium powder for acid coal-mine wastewater treatment. In addition, the key technologies of coal-mine wastewater underground treatment and in-situ reclamation in China were focused on.

---

## 1 Introduction

The coal-mine drainage causes serious damage in the environment and pollute water resources. Therefore, it has great strategic significance for coal industry sustainable development that the coal-mine drainage is developed and utilized rationally in China.

According to statistics the coal-mine drainage in 2005 was 4,200 million m<sup>3</sup> but the utilization was only 26% (He et al. 2008). It was predicted that the mine drainage would reach to 6,000 million m<sup>3</sup> with the increasing of the mining quantity. Recently, there is some new progress in the treatment technology of coal-mine wastewater with high suspended solids, high iron and manganese and high salinity, as well as the under-ground treatment and in-situ reclamation (He and Jia 2009). It has increased coal-mine drainage utilization greatly when different coal-mine drainage treatment technologies are selected in different mining areas. The practice shows that the resource utilization of the coal-mine drainage is an inevitable choice for sustainable development of coal enterprise.

## 2 Coal-mine drainage chemical characteristics

In essence, the coal-mine drainage is the groundwater nearby the coal seam and roadway development, in addition, surface water could infiltrate through surface fractures. The quality of coal-mine drainage is affected by the hydrogeology condition, hydrodynamics, geochemistry, geological structure of min-

ing and mining condition. In the process of mining, an array of physical, chemical and biochemical reactions has occurred in groundwater due to its exposure with coal seam and rock. Thus its chemical property is obviously different from that of common surface water with significant characteristics of coal industry (He et al. 2002, Gao et al. 2004). According to the characteristics of pollutant, the coal-mine drainage can be divided into coal-mine drainage containing suspended solids, coal-mine drainage containing high total dissolved solid (TDS), acid coal-mine drainage and coal-mine drainage containing specific pollutant.

## 2.1 Characteristic of suspended solids in coal-mine drainage

Most of coal-mine drainage have higher concentration of suspended solids (SS) in China. Therefore, its characteristic has been deeply researched by Hangzhou Coal Research Institution of China and China University Mining and Technology (Beijing) (Yang et al. 2008). The results showed that component, particle size, density, zeta potential and wetting angle of suspended solid are completely different from that of surface water and ground water.

**Component:** The main components of suspended solids in coal-mine drainage are pulverized coal and pulverized rock, which contains about tens to hundreds of milligram per liter wastewater with poor sensory characteristics. Based on actual statistic data in China, 80% of coal-mine drainage have SS concentrations with less than 300 mg/L and 12% of coal-mine drainage have more than 500 mg/L SS.

**Particle size and density:** The SS in coal-mine drainage are characterized by small particle size, low density and poor settlement. The result of SS particle size analysis showed that the SS with size less than 50  $\mu\text{m}$  are account for 88% in the coal-mine drainage, in which that less than 5  $\mu\text{m}$  are account for more than 50%, while particles with more than 80 $\mu\text{m}$  are account for less than 5%. Moreover, with the development of large-scale mining machinery, the SS particle size in coal-mine wastewater produced from coalface become smaller and smaller, and the quantity of coal powder with lower density gradually increase, thus the average density of SS is in the range of 1.2-1.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

**Zeta potential:** The zeta potential of SS in coal-mine drainage ranges from -30.15mV to -19.14mV, which shows negative charge to some extent. The main reason for the negative charge is that the hydrogen of group -COOH on the coal surface is easy to lost. Besides, another important reason is that the coal particles can easily adsorb oily substance in water. Therefore, the SS in coal-mine drainage shows the nature of colloidal particles with poor free settling performance.

**Wetting contact angle:** The wetting contact angle of coal powder in different coalification stages was measured by JY-82-type Contact Angle Meter (see Tab.1), it can be seen that with the increasing of coal rank, the quantity of surface polar functional groups gradually decreased, wettability dropped and contact angle gradually increased. Finally, the polar groups get completely lost, thus they become into hydrophobic substances. For example, anthracite has the worst wettability. Due to poor wettability, the affinity between coal powder and water and inorganic coagulant in coal-mine wastewater was much worse than that in surface water.

**Tab.1: Wetting contact angles of different coal types**

Coal type	Lignite	Long flame coal	Gas coal	Fat coal	Coking coal	Anthracite
Contact angle/(°)	40-61	60-63	65-72	71-75	86-90	84-93

## 2.2 Quality characteristics of different coal-mine drainage

**Coal-mine drainage containing high TDS:** Coal-mine drainage containing high TDS is those coal-mine water with a total dissolved solid concentration of more than 1000 mg/L. According to statistics, the TDS concentration of coal-mine wastewater in China was generally in the range of 1000-3000 mg/L. A small part of them had TDS concentrations of more than 4000 mg/L. And their ion composi-

tion contain  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , etc. Their hardness are correspondingly higher with pH of neutral or alkaline and a bitter taste.

**Acid coal-mine drainage:** Acid coal-mine drainage is those coal-mine wastewater with pH value less than 5.5, generally between 3.0-5.5 and individually less than 3.0. When mining coal seam containing sulfur, sulfuric acid is produced from oxidation and biochemical effects of sulfur. Thus iron, manganese and other metals and inorganic salts increase, and salinity and hardness increase with clear yellow.

**Coal-mine drainage containing specific pollutant:** Coal-mine drainage contains specific pollutants. Mainly these are fluoride, iron, manganese, copper, zinc, lead, uranium and radium and other elements. In which the coal-mine wastewater containing iron and manganese is obviously different from the groundwater containing iron and manganese due to its movement in the underground tunnel to full contact with dissolved oxygen (Li et al. 2006). However, coal-mine water containing copper, zinc, lead and other heavy metals and radioactive elements are rare.

In fact, the water quality of coal-mine wastewater is usually complex. Some coal-mine wastewater contains more than 10 types of components that significantly exceed drinking water standard and industrial water standard. Thus a number of difficulties must be overcome for coal-mine wastewater treatment and reclamation.

### 3 Main technical problems of coal-mine wastewater treatment and reclamation

#### (1) Coal-mine wastewater containing SS treatment designation referring to surface water designation parameters

Coagulation, sedimentation, filtration and disinfection processes are commonly used in treatment of coal-mine wastewater containing suspended solids (Zhou et al. 2000), and the effluent are used as domestic and industrial supply water. Coagulation is the most crucial step in removing suspended solids. The choice of coagulant, dosage and reaction hydraulic conditions directly affect the SS removal and operating costs. Nowadays, the most of designation of coal-mine wastewater containing SS mainly refers to the parameters for surface water designation, thus causes inappropriate reaction time and precipitation surface loading, so that the effluent from settling tank cannot be guaranteed, and lead to the loading increase of filtration facilities, resulting in substandard effluent quality from filter.

#### (2) Conventional filter with manganese sand or quartz sand as media with a longer set-up period for manganese removal

Coal-mine wastewater containing iron and manganese ions is different from the groundwater containing iron and manganese with higher iron and manganese, so when the conventional filter with manganese sand or quartz sand as media are adopted, their set-up period for manganese removal reach 1-3 months, thus resulting in unqualified effluent in the beginning of filtration.

#### (3) Lime neutralization for acidic coal-mine wastewater treatment prone to produce $\text{CaSO}_4$ and causing secondary pollution

The traditional process for acidic mine water treatment use lime neutralization treatment process which is prone to produce  $\text{CaSO}_4$  and other sediment causing secondary pollution. Meanwhile due to its poor buffering capacity, the drug dosage is difficultly controlled.

## 4 New technologies and development tendencies for coal-mine wastewater treatment and reclamation

### 4.1 Optimization of coagulation hydraulic conditions

Polyaluminium chloride (PAC), as a kind of high-efficient coagulant, has been widely applied in coagulation treatment of mine water currently. According to the characteristics of SS in coal-mine wastewater, its dosage is generally 20-60 mg/L. Hydraulic conditions of reaction (GT values, namely the product of the hydraulic gradient and time) is the key factor for coal-mine wastewater purification, and it is an important parameter of engineering design. Because of weak affinity between SS from coal-mine wastewater and coagulants, the flocks are difficult to come into being. Hebei University of Engineering and China University of Mining and Technology (Beijing) did the study on coagulation characteristics of coal-mine wastewater with high concentration of SS and confirmed the optimal G (hydraulic gradient of stirring) value and GT value, namely, G value and GT value is  $25-30s^{-1}$  and 900-1700 during mixed process respectively, and G value and GT value is  $7-10s^{-1}$  and 8000-12000 during reaction process respectively. The range of above parameters is significantly lower than that of surface water (G value and GT value is  $30-60s^{-1}$  and  $10^4-10^5$  during reaction process respectively). Which provides a theoretical basis for the engineering design of coal-mine wastewater with high SS (Li et al. 2006).

### 4.2 Addition of a pre-sedimentation tank

Due to the special nature of coal production, the quality and quantity of coal-mine wastewater varies widely. Therefore, the resistance capability to shock loading should be considered in mine water treatment processes and facilities. In which, the radial-flow pre-sedimentation tank is designed and added before the conventional treatment process by Wuhan Coal Design and Research Institute. It has excellent SS sedimentation and reduce the sludge loading rate in sludge thickening tank. Fig. 1 shows the Hebi Coal Group's Tenth Mine coal-mine wastewater treatment process designed by Wuhan Coal Design and Research Institute.

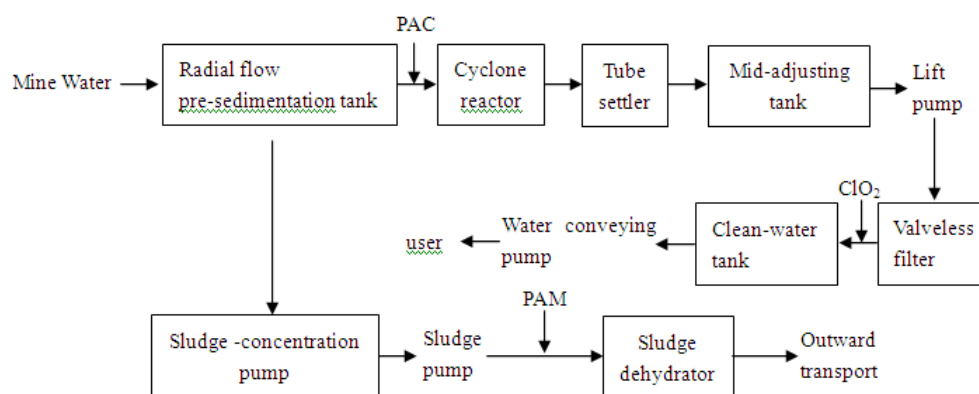


Fig. 1: Hebi Coal Group's Tenth Mine coal-mine wastewater treatment process

### 4.3 Development of a mutual flushing filter

Filtration is a key step to ensure the effluent quality. Valveless filters and ordinary high-rate filters are commonly used in the treatment of coal-mine wastewater and both kinds of filters have advantages and disadvantages. Ordinary high-rate filter requires specialized backwash facilities. Valveless filters relies on hydraulic self-controlled backwash, but sometimes it cannot reach the backwash requirement and effluent quality is poor or unstable. Based on these problems, Wuhan Coal Design and Research Institute had developed a new mutual flushing filter. They combines modern automation technology to



develop a special backwash valve, by which the mutual rinse between the filters are carried out. It does not need special washing facilities and it can reach the flushing requirement and ensure the effluent quality (turbidity is stable at 1NTU or less). The filter has been successfully applied in treatment projects of Hebi Coal Mining Group's 1st Mine coal-mine wastewater.

#### **4.4 Preparation of high-efficient modified filter media for iron and manganese removal**

Water quality characteristics of mine water with high iron and manganese are different from the general groundwater containing iron and manganese. In recent years, the new modified filter media were developed by China University of Mining and Technology (Beijing) and Hebei University of Engineering (Li et al. 2006, Li et al. 2008, Hu et al. 2009), due to common filter media used in removing iron and manganese need a long set-up period. The modified filter media used manganese sand, quartz sand and volcanic rock as a carrier respectively (media sizes are between 0.45-0.90mm), and then soaked it into potassium permanganate in order to coat iron oxide or manganese oxide. (Wang et al. 2008).

Modified filter media have fast start-up period and good treatment efficiency for iron and manganese removal. Practice showed that, under the conditions of long-term continuous treatment, removal rate of turbidity, iron and manganese has remained above 95%.

#### **4.5 Exploration of light burning magnesium powder for acid coal-mine wastewater treatment**

Light burning magnesium powder is from mine tailings of magnesite. The main chemical component of magnesite is magnesium carbonate. It is mainly used for preparing various refractories and magnesium in industries. It was output from China's northeast, northwest, north and south area. As mine tailings of magnesite are waste, the production cost of light burning magnesium powder is lower. The main chemical component of light burning magnesium powder is active magnesium oxide. In the process of magnesium oxide neutralizing with acids, the pH value is not more than 9 even if the amount is too large, So it is easy to control compared with Lime neutralization. If the object of neutralization is sulfuric acid, usually there is no precipitate forming, and scaling problem would not occur. The production of neutralization is magnesium sulfate which can be used as a fertilizer containing magnesium sulfate. With the light burning magnesium powder slowly neutralizing acidic wastewater, some metal ions in wastewater will generate precipitation. Compared with neutralization treatment using lime and caustic soda, precipitation generated is larger and denser with excellent sedimentation performance.

### **5 Key technologies of coal-mine wastewater under-ground treatment and in-situ reclamation in China**

Traditional treatment processes of coal-mine wastewater are built on the ground to achieve the requirement of reuse water quality. And the effluents are reused on the ground or are returned to pit. Above method exists some shortcomings such as large infrastructure investment, high operation cost for ascending coal-mine wastewater or the large ecological footprint. Moreover, when the mine well depth is more than 400 m, it is difficult to reduce pressure for water supply (Zhang and Song 2009). Under-ground treatment and in-situ reclamation can save land, investment, and operating cost with good economic and environmental benefits (He et al. 2007). Due to the particularity of space environment under mine well, the difficulty of under-ground treatment and in-situ reclamation is greater than that on the ground.

## 5.1 Pre-filter using coal gangue and soil in goaf

Pre-filtering technology of goafs was first proposed by Shenhua Group Limited Liability Company (Zhang et al. 2004). The filler Composition, filtering effects and mechanism were studied preliminarily, and then Shenhua Group conducted a further study with China University of Mining and Technology (Beijing) (Wei et al. 2008).

To achieve the pre-filtering of goafs, the drainage system security is the key. It affects not only filter efficiency of goafs, but also relates to security problems of mines, namely, it will prevent the occurrence of water inrush accident of goafs. Specific measures of safety drainage are as follows: selecting filter area of goafs; building watershed in selected specific area; building retaining water facilities on the edge of goafs; handling problems of coal-mine water's guide and collection.

Pre-filtering simulation experiments of goafs showed that above 95% iron removal efficiency, close to 90% turbidity removal efficiency and 40% manganese removal efficiency can be achieved by goaf pre-filtering (He et al. 2009). Increasing of pollution loading had no effect on goaf filler in removing iron and manganese in short term, but it would shorten the saturation time of goaf filler treating for iron and manganese removal. Mechanisms of goaf filler treating the contaminants in coal-mine wastewater were filtration, sedimentation, adsorption and biochemical effects.

## 5.2 Space features and scientific utilization in the pit

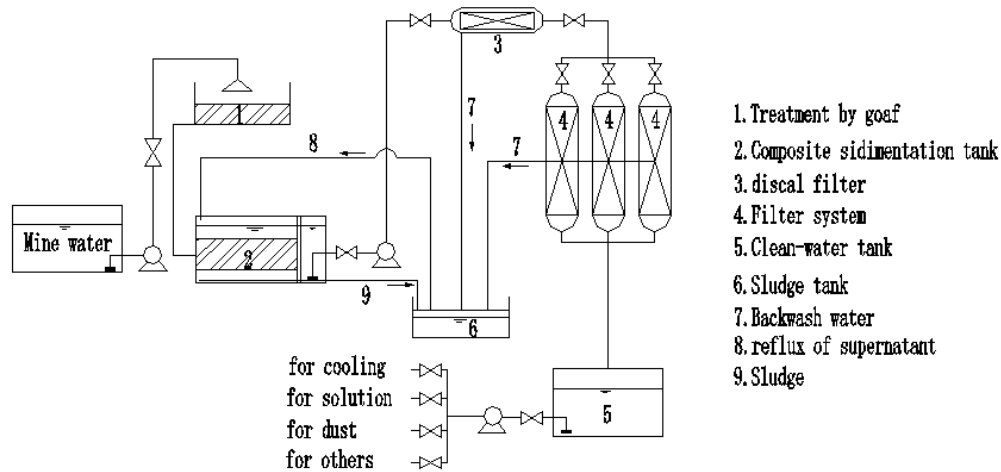
Due to the limited space under roadway, mastering space features underground and using abandoned roadways is very important. Underground roadway width is generally about 5m, height generally about 4m. Therefore it is necessary to explore the new process design parameters and control conditions, and the geometric size of the treatment equipment needs to be repositioning to match the spatial characteristics below ground.

## 5.3 Safety explosion-proof technology of equipment

Coalmine has special requirements on equipment under mine. It must have safety sign of coal mines product including explosion-proof, waterproof, moisture-proof, dust-proof and anti-static (five-prevention) technology. It is the biggest difference with equipment on the ground. Therefore, the development of case-handed products with perfect technical operation procedures is the key measure for coal-mine wastewater under-ground treatment and in-situ reclamation.

## 5.4 Project examples of coal-mine wastewater under-ground treatment and in-situ reclamation

China University of Mining and Technology (Beijing) built the first comprehensive automated unattended treatment project under mine well for coal-mine wastewater in-situ reclamation at Shenhua Energy Limited Liability Company in Shendong Yujialiang Mine in 2009 (He et al. 2007). The technological process was shown in figure 2 (He et al. 2008). The quantity of treated coal-mine wastewater was 100m<sup>3</sup>/h. Suspended solids concentration of raw water was 30mg/L. Iron ion concentration was 6.5 mg/L, manganese ion concentration was 0.16 mg/L. Flocculants were not added in the treatment process. In order to ensure excellent precipitation efficiency, high-performance composite sedimentation tanks were designed. Filtration system consists of 50 µm disc filter and dual fine filter. Suspended solids concentration of effluent was less than 3.0 mg/L. Iron and manganese ion concentrations both were less than 0.1 mg/L. Particle size was less than 5 µm.



**Fig. 2: Technological process of coal-mine wastewater under-ground treatment and in-situ reclamation**

## 6 References

- Gao L, Zhou RL, Xu CL, Huang ZQ (2004) Discussion on the relation between coal species and the characteristics of quality of mine drainage. *Energy Environmental Protection* 18(6): 46-48
- He HD, Shao LN, Jiang XF, He XW (2007) Underground Mine Water Treatment in Shendong Mining Area. *Coal Engineering* (8): 79-81
- He XW, Li Y, Shao LN, Liang KQ (2009) Water Treatment Experiment on Simulated Mine Goaf. *Coal Science and Technology* 37(3): 106-108
- He XW and Jia JL (2009) Theory and practice of mine water treatment and resource. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2009
- He XW, Xiao QB, Wang P (2002) Wastewater treatment and mine water resource. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2002
- He XW, Yang J, Shao LN, Li FQ, Wang X (2008) Problem and countermeasure of mine water resource regeneration in China. *Journal of China Coal Society* 33(1):63-66
- He XW, Zhang X, Wang CR (2008) Underground treatment system of mine water. China, ZL200610114466.X [P]. 2008-05-14
- Hu JL, Wang CR, He XW, Shao LN, Li D, Ma ZY, Xu LH, Xu GY (2009) Experiment on removal of iron and manganese ion from mine water with iron coated modified volcanic rock. *Coal Science and Technology* 37(4): 114-116. DOI: 10.13199/j.cst.2009.04.119.hujl.027
- Li FQ, Tian T, Yang JP, Zhang X, He XW (2006) Research on the coagulant selection and best GT value of the high suspended solid mine water. *Coal Engineering* (9): 89-90
- Li FQ, Wang J, Qin Y, Wang HW, Chen J, Zhao MY, He XW (2008) Enhanced contact oxidation with modified filter media for treatment of mining water with high manganese. *China Water and Wastewater* 24(13): 31-33
- Li FQ, Yang J, He XW, Tang YG, Yang JP, Tian T (2006) Study of the reclamation and reuse of mine water with High-TDS, Iron and Manganese Content. *Journal of University of Mining and Technology* 35(5): 638-641
- Wang CR, He XW, Hu JL (2008) The preparation method of modified filter media for removal of iron and manganese. China, ZL200810056873.9 [P]. 2008-11-19
- Wei YS, Shao LN, He XW (2008) Key technology of underground mine water treatment in Shendong mining area. *Clean Coal Technology* 23(2): 54-56

- Yang J, Li FQ, Shao LN, Zhang X, He XW, Xu MC (2008) Discussion on the characteristics of SS in mine water and the key technique of purification. *Journal of Liaoning Technical University (Natural Science)* 27(3): 458-460
- Zhang M, Song EM (2009) The optimization of mine drainage and water supply system in Tangkou. *Water and Wastewater Engineering* 35(9): 72-74. DOI:10.13789/j.cnki.wwe1964.2009.09.009
- Zhang XW, Wang A, Kou P (2004) The mine water purification by mine goaf. China, 02129397.X [P]. 2004-03-17
- Zhou RL, Gao L, Chen MZ (2000) Discusses on the purification technology of mine drainage containing suspended substance. *Coal Mine Environmental Protection* 14(1): 10-12

---

# Manipulation of iron geochemistry for the remediation of metal mine drainage

---

Sapsford, Devin	Cardiff University, Cardiff School of Engineering, Queen's Buildings, The Parade, Cardiff CF24 3AA, UK. <a href="mailto:SapsfordDJ@cardiff.ac.uk">SapsfordDJ@cardiff.ac.uk</a>
Santonastaso, Marco	Cardiff University, Cardiff School of Engineering, Queen's Buildings, The Parade, Cardiff CF24 3AA, UK. <a href="mailto:SantonastasoM1@cardiff.ac.uk">SantonastasoM1@cardiff.ac.uk</a>
Blanco Rubio, Ivan	Cardiff University, Cardiff School of Engineering, Queen's Buildings, The Parade, Cardiff CF24 3AA, UK. <a href="mailto:Rubioib@cardiff.ac.uk">Rubioib@cardiff.ac.uk</a>

---

**Abstract:** Adsorption/co-precipitation with aluminium or iron compounds is one of a limited number of geochemical options for removal of metals soluble at circum-neutral pH. When iron precipitates it has a strong tendency to remove by co-precipitation and adsorption other more problematic dissolved contaminants such as zinc. Manipulation of the chemistry of iron, either present in the mine water or added artificially thus represents a useful strategy to achieve mine water treatment.

If iron is not present in the mine water it can be dosed, the source of this iron for dosing can be recycled from waste iron-rich 'ochre' produced by coal mine water treatment. The latter approach was trialled and it was found that up to 97 % of Pb and 69 % of Cu was removed from solution by recycled reagents without any need of pH adjustment. However the final pH value was too low for Ni, Zn and Cd removal indicating that pH adjustment above the sorption edge for these metals would be required.

---

## 1 Introduction

Waters draining from abandoned coal and metal mines in the UK result in river pollution and prevents them from achieving good ecological status under the European Water Framework Directive. Due to the widespread occurrence and longevity of discharge from abandoned mines, passive treatment systems are often successfully implemented for mine water treatment. Most UK passive treatment systems are designed for the treatment of ferruginous, net-alkaline, circum-neutral pH mine water which typically comprise settlement lagoons in combination with constructed wetlands (Wolkersdorfer and Bowell 2005). The drawback of this technology is often the necessity for large land area, which many not always be available. Vertical Flow Reactors (VFR) are a viable alternative that can provide similar treatment to conventional passive technologies with lower surface requirements. In VFR systems a layer of hydrous ferric oxides (ochre) is allowed to accumulate on top of a supporting gravel bed through heterogeneous Fe (II) oxidation and precipitation, allowing later Fe removal by self-filtration through the ochre bed (Sapsford et al. 2007, Sapsford and Williams 2009).

Aerobic treatment of ferruginous mine waters results in generation of ochre. At the moment, more than 68 mine water treatment schemes operate throughout UK, most of them passive treatment systems related to discharges from abandoned coal mines, which result in the prevention of over 4,000 tonnes per annum of iron solids discharging into watercourses (UK Coal Authority 2014). The ochre is

stored within systems and/or dewatered and sent to landfill at substantial cost due to lack of established reuse options. Previous research has suggested the reuse of ochre as a metal adsorbent due to its ion sorption capacity (Bailey et al. 2013). Fe-based reagents are extensively used in water and wastewater applications. When dissolved Fe precipitates it has a strong tendency to remove other metals (and metalloids) soluble at circum-neutral pH by adsorption and coprecipitation. Manipulation of the chemistry of iron, either present in the mine water or added artificially thus represents a useful strategy to achieve mine water treatment.

The choice to focus on removal of metals (Zn, Cu, Cd, Pb etc ) with Fe is due to the frequent low concentrations of this element in circum-neutral pH, non-coal mines in UK (Jarvis and Mayes 2011) (where these metals are present but where iron concentrations are very low), and to the favourable stability of the resultant precipitates under aerobic conditions, which is important in the UK waste management context.

This study evaluates the capacity of an ochre-derived reagents to remove metals from mine waters. The potential application of this reuse option is feasible in the UK, where there is a significant generation of ochre sludge from coal mine water treatment systems, and a need to find sustainable and economic treatment alternatives for non-ferrous, circum-neutral pH non-coal mines.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Sample sites

Mine water samples were collected from seven drainage adits of non-ferrous mines with high metal content and circum-neutral pH: Abbey Consols and Frongoch Pb and Zn mines (Ceredigion, Wales), Gill's and Pugh's Lower adits (Cwmystwyth Pb mine, Ceredigion, Wales), Level Fawr (drainage adit for Logaulas, Penygist, Glogfach and Glogfawr Pb mines, Ceredigion, Wales), Nant y Mwyn Pb mine Deep Boat Level adit (Carmarthenshire, Wales), and Snailbeach Pb mine (Shropshire, England). Samples were collected in 25 L acid-washed high density polyethylene containers and stored at 5 °C. Total alkalinity tests were performed on the field using a Hach Digital Titrator with a 0.16N NaOH cartridge. pH, oxide-redox potential (ORP), dissolved oxygen (DO), total dissolved solids (TDS) and conductivity and temperature were measured on the field using a HANNA HI 9828 Multiparameter Meter.

The ochre sludge was collected from the Ynysarwed active mine water treatment system (Neath Port Talbot, Wales). The sample was collected, sealed in a 5 L polypropylene container and stored at 5 °C.

### 2.2 Ochre-based reagent preparation

An aliquot of homogenised ochre sample was dried for 24 h at 105 °C and then left to cool to room temperature in a silica gel desiccator. Dried ochre was mix in an Erlenmeyer flask with 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution prepared using analytical grade H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) in 18 MΩcm deionized water. The mixture was then sealed with laboratory film and shaken on an orbital shaker for 24 h at room temperature at 175 rpm. After agitation, the solution was vacuum filtered through a Whatman GF/A 1.6 μm glass micro-fiber filter and stored in a sealed volumetric flask. Solid residue left on the filter was dried for 24 h at 105 °C, left to cool to room temperature in a silica gel desiccator and finally weighted to calculate the solubility of the ochre in the acid solution. The solution was analysed for Fe by ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2100D) after dilution (x1000) with deionized water. Solutions were treated with a few drops of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution (30 wt. % ACS reagent Sigma Aldrich) followed by boiling for a few minutes prior to total acidity determination (APHA-AWWA-WEF 1999). After cooling at room temperature, total acidity tests were performed using a Hach Digital Titrator with a 1.6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cartridge.



## 2.3 Jar test experiments

Jar test experiments were conducted to assess the capacity of the ochre based reagent (OBC) solution to remove heavy metals from mine water without pH adjustment. To avoid an excessive decline of pH from the addition of the acidic OBC into the low alkaline mine waters, maximum addition of OBC volumes was limited to the mine water buffer capacities. Two sets of experiments were carried out; in the first experiment all mine waters were spiked with OBC to raise the Fe concentration to 2.5 mg/L (referred to as constant concentration experiment or CC), whereas in the second experiment (referred to as buffer capacity experiment or BC) each mine water was spiked with OBC according to its specific buffer capacity following the expression:

$$OBC \text{ dosage } \left( \% \frac{v}{v} \right) = \frac{\text{Mine water total alkalinity } \left( \frac{mg}{L} \text{ CaCO}_3 \right)}{OBC \text{ total acidity } \left( \frac{mg}{L} \text{ CaCO}_3 \right)} \times 100 \quad (1)$$

The tests were carried out using a Stuart flocculator SW6 at stirring speed of 175 rpm for 1 h. Before experiments, mine water samples were filtered (0.45  $\mu\text{m}$ ), acidified (10%  $\text{HNO}_3$ ) and stored at 4  $^\circ\text{C}$  until ICP-MS analysis (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb). Three replicates were performed for each mine water and experiment. In addition, a control experiment with agitation and no OBC addition was included for each mine water. pH, ORP, TDS and conductivity were measured before the experiments. Standard 1 L glass beakers were filled with 500 mL of mine water, and the corresponding OBC volume was added under agitation using a micro-pipette. After 1 h of agitation the coagulated suspensions were allowed to settle for 30 min. After settling, pH, ORP, TDS and conductivity were measured, and about 100 mL of supernatant was withdrawn with a syringe from about 25 mm below the surface, filtered (0.45  $\mu\text{m}$ ), acidified (10%  $\text{HNO}_3$ ) and stored at 4  $^\circ\text{C}$  until Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb analysis through ICP-MS. pH, ORP, TDS and conductivity measurements at the lab were performed using a Mettler Toledo Seven Multi S40 meter.

## 3 Results and discussion

### 3.1 Mine water and ochre based reagent characterization

All the mine waters showed similar physico-chemical characteristics at the discharge point: circum-neutral pH, aerobic conditions, low conductivity, TDS content and alkalinity (Table 1). Only the mine water from Snailbeach showed slightly higher pH, ORP, TDS, conductivity and alkalinity values, which may be attributed to the different lithology of the English mine. The low alkalinity values indicate a limited buffer capacity of the mine waters. The dried Ynysarwed ochre showed a solubility of 57.4 g/L in 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , with an Fe content of 2.97 (wt %), a density of 1.1  $\text{g/cm}^3$ , and an acidity of 75,033 mg/L  $\text{CaCO}_3$ . The calculated initial Fe concentration resulted from addition of OBC according to each mine water specific buffer capacity at the BC experiment is shown in Table 1. Mine water chemical composition was characterized by low Fe concentrations, high Zn concentrations and relatively high Pb concentrations when compared to the remaining analysed elements (Table 2).

**Tab. 1: Mine water field physico-chemical characteristics and initial Fe concentration due to dosing in the BC experiment.**

Mine water	pH	ORP, mV	DO, %	DO, mg/L	TDS, ppm	Cond, $\mu\text{S/cm}$	T, $^\circ\text{C}$	Alkalinity, mg/L $\text{CaCO}_3$	Initial Fe conc., mg/L
Abbey Consols, AC	6.56	240.3	91.9	10.2	97.0	194.1	9.4	9.4	4.09
Frongoch, FG	6.57	283.3	82.5	9.0	106.0	213.0	10.0	14.3	6.23
Gill's Lower Adit,	6.47	229.5	93.5	10.9	47.0	95.0	7.3	1.2	0.52

GL Pugh's Lower Adit, PL	6.34	153.2	77.2	8.5	119.8	239.0	9.6	12.4	5.39
Level Fawr, LF	6.67	365.9	91.5	10.3	92.5	185.5	9.0	23.4	10.19
Nant y Mwyn, NM	6.52	301.1	61.3	6.8	150.2	300.6	9.9	40.9	17.81
Snailbeach, SB	6.91	398.0	-	-	681.0	1361.7	12.9	144.9	63.09

**Tab. 2: Mine water chemical composition.**

Mine water	Fe, ppb	Mn, ppb	Ni, ppb	Cu, ppb	Zn, ppm	Cd, ppb	Pb, ppb
Abbey Consols, AC	206.0	16.0	6.7	6.0	11.2	26.4	159.0
Frongoch, FG	43.0	52.0	14.4	5.0	14.5	23.7	148.7
Gill's Lower Adit, GL	51.0	9.0	6.7	5.0	5.1	11.9	102.0
Pugh's Lower Adit, PL	41.0	214.0	24.3	4.0	18.8	23.9	121.2
Level Fawr, LF	44.0	2.0	6.3	4.0	1.4	3.5	53.2
Nant y Mwyn, NM	48.0	17.0	35.1	13.0	12.4	33.8	70.3
Snailbeach, SB	18.0	24.0	37.4	4.0	40.1	140.7	133.1

### 3.2 Jar test experiments

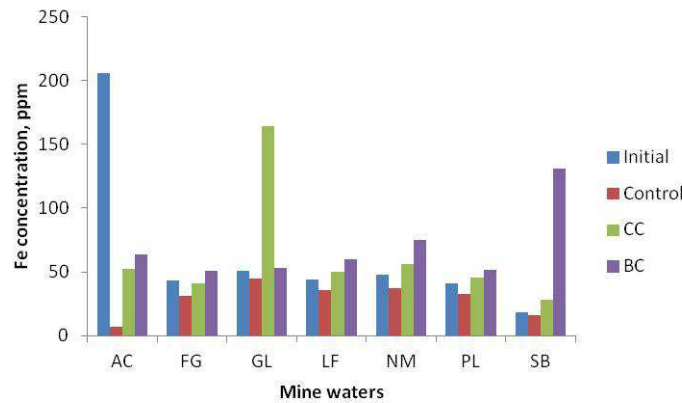
ORP, Cond and TDS values did not show important changes after the Jar test experiments. As expected, pH showed the most important change among physico-chemical characteristics (Table 3). In general, OBC addition resulted in a pH decline, more pronounced in the BC experiment due to the greater volumes of OBC added to the mine waters. The drop in pH cannot be attributed exclusively to OBC addition for Abbey consols, as agitation alone (control) resulted in a pH decline for Abbey Consols, Frongoch and Gill's Lower Adit mine waters. OBC addition at the CC experiment resulted in a slight pH decline for Abbey Consols, Frongoch and Level Fawr mine waters, and a pH drop from 5.64 to 3.76 in the case of the Gill's Lower Adit mine water. This result was to be expected since the volume of ochre based reagent added to the solution (0.042 mL) was much higher than the one required to reach its expected Buffer capacity (0.008 mL). pH increased for the Pugh's Lower Adit, Nant y Mwyn and Snailbeach mine waters after the CC experiment, similar to the results from the Control tests, indicating that the mine water alkalinity was able to buffer the acid OBC volume.

**Tab. 3: pH values at the beginning and end of the Control, BC and CC experiments.**

Mine water	Control		BC		CC	
	Beginning	End	Beginning	End	Beginning	End
Abbey Consols, AC	6.80	6.56	6.66	5.98	6.65	6.51
Frongoch, FG	7.00	6.76	6.73	6.20	6.66	6.56
Gill's Lower Adit, GL	6.46	5.95	6.44	5.33	5.64	3.76
Pugh's Lower Adit, PL	6.72	6.98	6.43	6.08	6.54	6.74
Level Fawr, LF	7.11	7.25	6.96	6.35	7.34	7.03
Nant y Mwyn, NM	6.78	7.19	6.61	6.28	6.78	7.02
Snailbeach, SB	6.92	7.31	7.09	6.35	6.99	7.43

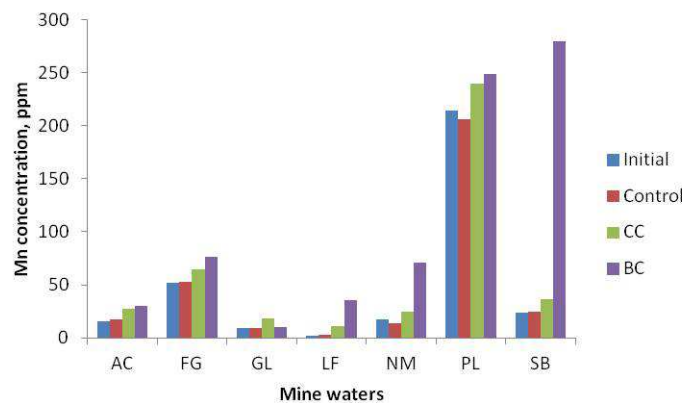
Overall, addition of OBC did not result in an increase of aqueous Fe concentrations after the Jar test experiments (Fig. 1). During the BC and CC experiments it was possible to observe the formation of an orange precipitate within the first minutes of agitation, suggesting that Fe was almost completely removed from solution after precipitation of Fe (III) oxide-hydroxides. Significant increases in aqueous Fe concentrations occurred at the end of the CC experiment for the Gill's Lower Adit mine water which may be attributed to the final pH value (3.76) and the increased Fe (III) solubility at low pH (Hem 1985); and at the end of the BC experiment for the Snailbeach mine water which had the highest

initial Fe concentration (Table 1) at the beginning of the experiment as a result of the corresponding addition of OBC.



**Fig. 1:** Fe concentration before (initial) and at the end of the control, BC and CC experiments.

Mn concentrations increased at the end of all the BC and CC experiments indicative of the limited capacity of adsorption and/or co-precipitation with Fe oxides at pH values lower than 8 (Music and Ristic 1988), and suggesting a contamination of the mine water with the OBC. This potential Mn contamination is particularly evident in the case of the Snailbeach mine water BC experiment, which received the highest volume of OBC and resulted in the greatest increase of Mn concentration with respect to the original concentrations.



**Fig. 2:** Mn concentration before (initial) and at the end of the control, BC and CC experiments.

Pb and Cu were successfully removed from solution after addition of OBC in BC and CC experiments (Table 4, Fig 3, Fig 4), likely as a result of adsorption and/or co-precipitation with Fe (III) oxide-hydroxides. The only exception was the Gill's Lower Adit mine water at the end of the CC experiment due to limited Fe precipitation at low pH values. Pb and Cu are known to compete for the same type of adsorption sites on iron oxide surfaces (Christophi and Axe 2000). Greater Pb removal efficiencies (Table 4) could be attributed to the greater Pb concentrations in mine water.

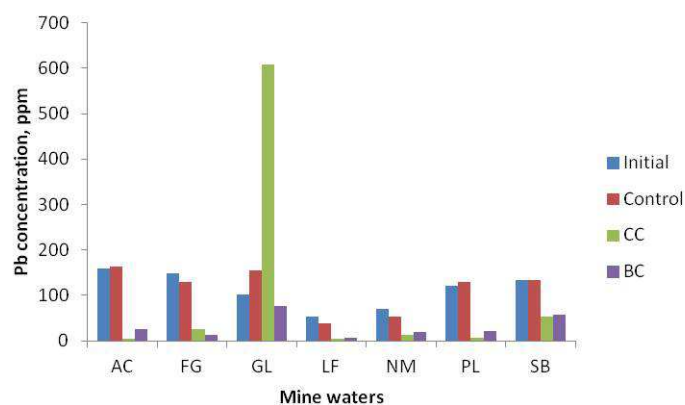


Fig. 3: Pb concentration before (initial) and at the end of the control, BC and CC experiments.

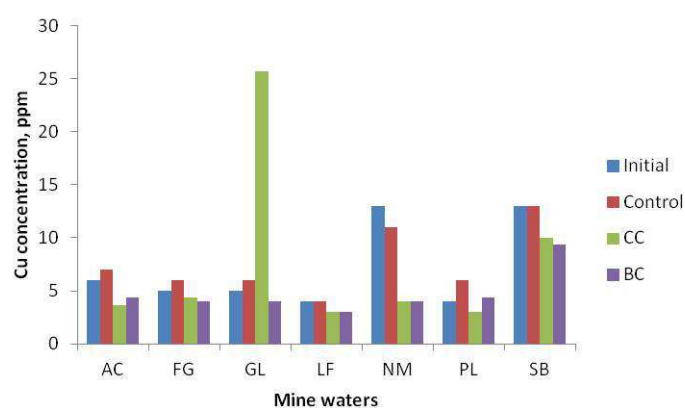
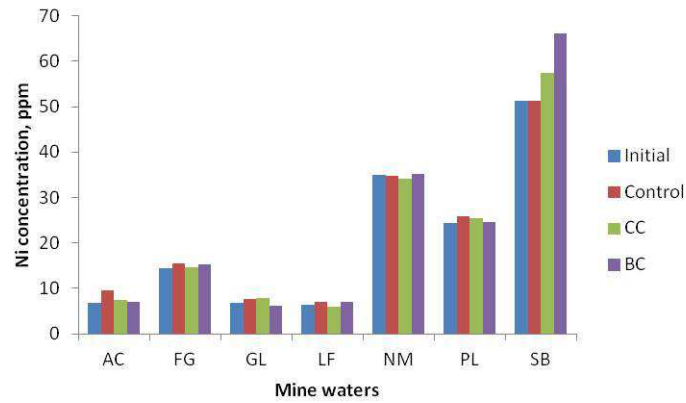


Fig. 4: Cu concentration before (initial) and at the end of the control, BC and CC experiments.

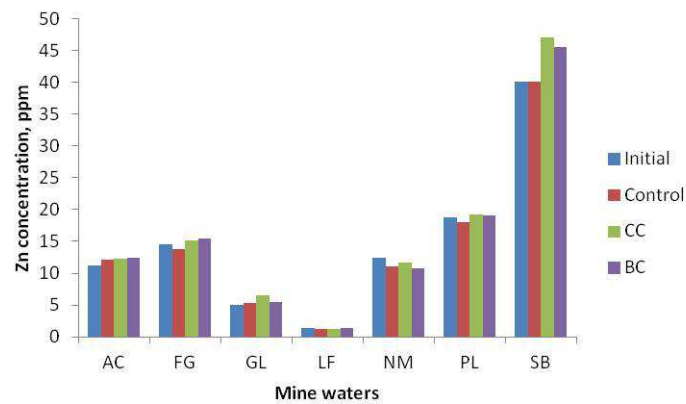
Tab. 4: Pb and Cu removal efficiencies (%) at the BC and CC experiments.

Mine water	Pb		Cu	
	BC	CC	BC	CC
Abbey Consols, AC	84.2	96.8	27.8	38.9
Frongoch, FG	91.3	82.9	20.0	13.3
Gill's Lower Adit, GL	25.4	0.0	20.0	0.0
Pugh's Lower Adit, PL	82.5	94.9	27.8	25.0
Level Fawr, LF	88.6	93.4	25.0	25.0
Nant y Mwyn, NM	71.7	81.9	69.2	69.2
Snailbeach, SB	57.4	59.9	28.2	23.1

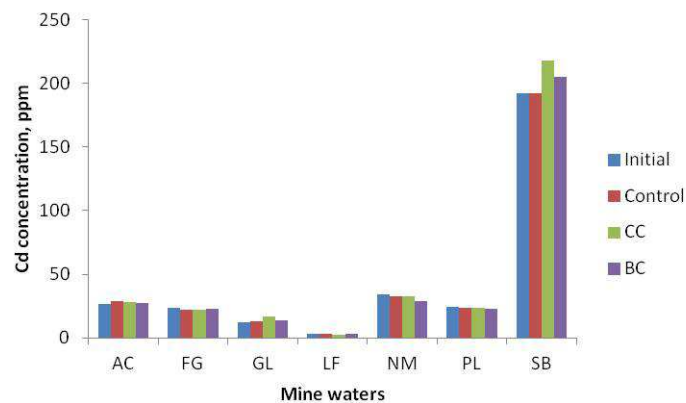
No significant reductions of Ni, Zn and Cd were observed at the end of the experiments (Fig 5, Fig 6, Fig 7). Low Ni, Zn and Cd removal efficiencies could be attributed to competition with other divalent ions such as Pb and Cu (Mustafa et al. 2013), but most likely due to the pH remaining below the sorption edge of these metals on to hydrous ferric oxide (Music and Ristic 1988). Recent studies conducted by Sapsford et al. (Sapsford et al. In press) demonstrated the efficacy of using OBC for Zn removal in a pH range 7-8 with up to 86 % of Zn removal from Frongoch mine water obtained by the use of OBC (Fe 10 mg/L). Furthermore ochre based reagents were found to result in a higher removal of Zn for a given Fe dose compared to data from the literature on using ochre in solid form.



**Fig. 5:** Ni concentration before (initial) and at the end of the control, BC and CC experiments.



**Fig. 6:** Zn concentration before (initial) and at the end of the control, BC and CC experiments.



**Fig. 7:** Cd concentration before (initial) and at the end of the control, BC and CC experiments.

The results show that the addition of an ochre based reagent to mine waters is able to partially remove heavy metals (Pb and Cu) from solution without pH adjustments, and identify pH as the main limiting parameter for Ni, Zn and Cd removal through adsorption and/or co-precipitation mechanisms. Future research should aim to rise solution pH to between 7-8 before OBC addition through passive technologies such as limestone leaching beds, or mixing of mine water with nearby river water and /or sea water. The removal of precipitated Fe (III) oxide-hydroxides from solution should also be assessed (i.e. through the use of VFR passive treatment systems), as well as the management of the generated

ochre sludge, which should consider OBC production and metal recovery as potential and sustainable options.

## 4 Conclusions

This study highlights the potential reuse of ochre from coal mine water treatment systems through a simple method to produce an ochre based reagent and use it as an iron source for the treatment of circum-neutral, non-ferrous metal mine waters. The addition of the ochre based reagent results in the precipitation of iron oxides able to remove Pb and Cu through adsorption and/or co-precipitation mechanisms without pH adjustments. Future research should aim to rise pH to between 7-8 with limestone in order to improve Ni, Zn and Cd removal efficiencies through adsorption and/or co-precipitation.

## 5 References

- APHA-AWWA-WEF (1999) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater., American Public Health Association, Washington, D.C.
- Bailey, M.T., Moorhouse, A.M.L., Byrom, A.J. and Kershaw, S. (2013) Applications for Hydrous Ferric Oxide Mine Water Treatment Sludge - A Review. Wolkersdorfer, B.F. (ed), IMWA, Golden, CO, USA.
- BS EN 888:2004 Chemicals used for treatment of water intended for human consumption. Iron (III) chloride.
- BS EN 890:2012 Chemicals used for treatment of water intended for human consumption. Iron (III) sulfate solution.
- Christl, I. and Kretzschmar, R. (1999) Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(19/20), 292 - 2938.
- Christophi, C.A. and Axe, L. (2000) Competition of Cd, Cu, and Pb Adsorption on Goethite. *Journal of Environmental Engineering* 126, 66 - 74.
- Hem, J.D. (1985) Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, USGS, Alexandria, VA.
- Jarvis, A.P. and Mayes, W.M. (2011) Prioritisation of abandoned non-coal mine impacts on the environment - Future management of abandoned non-coal mine water discharges. Agency, E. (ed), Environment Agency, Bristol, UK.
- Kirby, C.S. and Cravotta, C.A. (2005) Net alkalinity and net acidity 2: Practical considerations. *Applied Geochemistry* 20, 1941 - 1964.
- Music, S. and Ristic, M. (1988) Adsorption of trace elements or radionuclides on hydrous iron oxides. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 120(2), 289 - 304.
- Mustafa, S., Irshad, M., Waseem, M., Shah, K.H., Rashid, U. and Rehman, W. (2013) Adsorption of heavy metal ions in ternary systems onto Fe(OH)<sub>3</sub>. *Korean Journal of Chemical Engineering* 30(12), 2235 - 2240.
- Sapsford, D., Barnes, B., Dey, M., Williams, K., Jarvis, A. and Younger, P. (2007) Low Footprint Passive Mine Water Treatment: Field Demonstration and Application. *Mine Water and the Environment* 26, 243 - 250.
- Sapsford, D.J., Santonastaso, M., Thorn, P. and Kershaw, S. (In press) Conversion of coal mine drainage ochre to water treatment reagent: production, characterisation and application for P and Zn removal. *Journal of Environmental Management*.
- Sapsford, D.J. and Williams, K.P. (2009) Sizing criteria for a low footprint passive mine water treatment system. *Water Research* 43, 423 - 432.
- UK Coal Authority (2014) Annual Report and Accounts 2013-14, London.
- Wolkersdorfer, C. and Howell, R. (2005) Contemporary Reviews of Mine Water Studies in Europe - Mine Water Issues in the United Kingdom. *Mine Water and the Environment* 24(2), 58 - 76.



---

# The application of ferromanganese concretions (FMC) to clean industrial drains from phenol and its derivatives

---

Maria Sulimova	Postgraduate Student, National Mineral Resources University of Mines, Russia, Saint Petersburg, 21 line, building 2, email: <a href="mailto:wwlog@yandex.ru">wwlog@yandex.ru</a>
Litvinova Tatiana	Candidate of Engineering Sciences, Ass.-Prof., National Mineral Resources University of Mines, Russia, Saint Petersburg, 21 line, building 2, email: <a href="mailto:viritsa@mail.ru">viritsa@mail.ru</a>
Lutckii Denis	Candidate of Engineering Sciences, Ass.-Prof., National Mineral Resources University of Mines, Russia, Saint Petersburg, 21 line, building 2, email: <a href="mailto:infinity85@list.ru">infinity85@list.ru</a>
Cheremisina Olga	Dr. of Eng. Sc., Professor, National Mineral Resources University of Mines, Russia, Saint Petersburg, 21 line, building 2, email: <a href="mailto:ovcheremisina@yandex.ru">ovcheremisina@yandex.ru</a>

---

**Abstract:** Using natural materials is very useful due to their low costs. However, they are limited by their low capacity to sorb organic contaminants. Iron-manganese nodules (IMN) are the major fractions of the ferromanganese formations of the oceans and consist of mineral oxide associations of iron (III) and manganese (IV). When phenol gets sorbed by the surface of IMC, it is being oxidized by the manganese oxide (IV). The rate-limiting step is the oxidation of the phenol surfactant. In contrast to the process of oxidation in pure  $MnO_2$ , the activation energy of the phenol oxidation on the surface of IMC is lower. The lowering of the activation energy from 42.0 to 17.48 kJ/mol can be explained by the catalytic effect of  $Fe_2O_3$ . Phenol sorption on the surface of IMC is described by a linear Langmuir isotherm, which is obtained from the values of the sorption equilibrium constant, which is equal to 0.44, and the value for the maximum adsorption, which is equal to 142.86 mol/kg.

---

## 1 Introduction

In sewage of the coke-chemical production, metallurgical and some chemical productions, the polluting substances are thiocyanates, phenols, nitrogen-containing components, cyanides, aromatic and other organic substances (Veeresh et al. 2005). The majority of these substances complicate the involvement of sewage into the reverse cycle of production. The most dangerous components are the phenols and cyanides. They belong to the fourth and to the second of the classes of danger.

In certain cases in drains of the industrial enterprises the content of phenols reaches tens and hundreds of micrograms in liter (Limbergen and Verstraete 1998). When the drain is cleaned, phenol is oxidized to hydroquinone or p-quinone which maximum concentration limit is 0,2 mg/l.

Phenol remains in sewage of coke-chemical, galvanic, and petrochemical productions. Most commonly, phenol concentrations for drains in the oil refineries are lower than 50 mg/l for distillation, from 50

to 500 mg/l, for catalytic cracking and viscosity breaking more than 500 mg/l in alkaline solutions, for drains in the coke-chemical productions at the processes of conversion of coal is from 200 to 500 mg/l.

Such processes as using of bioreactors are the most widely used at the purification of the phenolic sewage, are economically alternative, cause of its low cost. Biological methods are applicable for intermediate concentration ranging from 5 to 500 mg/l. Consequently, the preliminary stage of sewage treatment is necessary, when using biochemical methods. Electrocatalytic oxidation with the manganese catalyst (manganous peroxide) is used for preliminary water treatment from phenols.

One of the most effective ways of cleaning the industrial drains is adsorption by absorbent carbon (Singer and Chen 1980). Being the most often used adsorbent, using the granulated absorbent carbon remains rather expensive, not only because of its market price, but also because of the cost of its regeneration (Aygun et al. 2003).

Using of natural sorption materials is promising owing to their low cost, however they are limited due to their low capacity in relation to the organic pollutants.

Universal distribution of phenols, their toxicity even in trace concentration and strict environmental standards makes developing of the new sorbents for removal of phenols from sewage very important.

For providing necessary extent of sewage treatment from phenols and cyanides, and also products of their oxidation, the sorbent has to possess the following properties:

1. advanced surface;
2. oxidizing ability for transformation the phenols to less dangerous connections;
3. high affinity to phenols and products of their oxidation for possible realization of their sorption.

The majority of the above-stated requirements is answered by ferromanganese concretions (FMC). FMC are the main fraction of the ferromanganese educations (FMO) of the World Ocean and represent ground mineral associations, oxide of iron (III) and oxide of manganese (IV) (Garcia et al. 2003). Ferromanganese concretions according to their sorption characteristics on the relation, for example, to absorbent carbon or zeolitic clays appear a promising sorbent for sewage treatment from phenols. Ferromanganese concretions of the Gulf of Finland can be used as a manganese oxidizer. Contents of manganous peroxide as a part of FMC process gives a chance of messaging at low temperatures (303-343 K), but with a high speed of oxidation. The volume of the resources of the Russian part of the Gulf of Finland makes about 11 million tons.

## 2 Experimental technique

Ferromanganese concretions of the Gulf of Finland were used as a sorbent with oxidizing function. The surface of FMC is studied by method of the x-ray nanotomography which allows to scan and create 3D models of samples without destruction of the internal microstructure of the objects. The phase structure of samples of FMC is determined by methods of the combinational dispersion and the thermal analysis. The specific surface of a sorbent was determined by sorption of methylene blue (MB) of the water solution since the sizes of molecules of MG and phenol are similar. Sorption of phenols on FMC is studied under static and dynamic conditions. The phenol content is executed by a spectral method on absorption in ultra-violet area of a range at the wavelength of 235 nanometers and method of the luminescent analysis. Control of inorganic components in water solution after sorption (the analysis of manganese and iron) is executed by method of the rengenofluorescent spectral analysis. The same method is used for establishment of element structure of samples of FMC (Cheremisina et al. 2012).

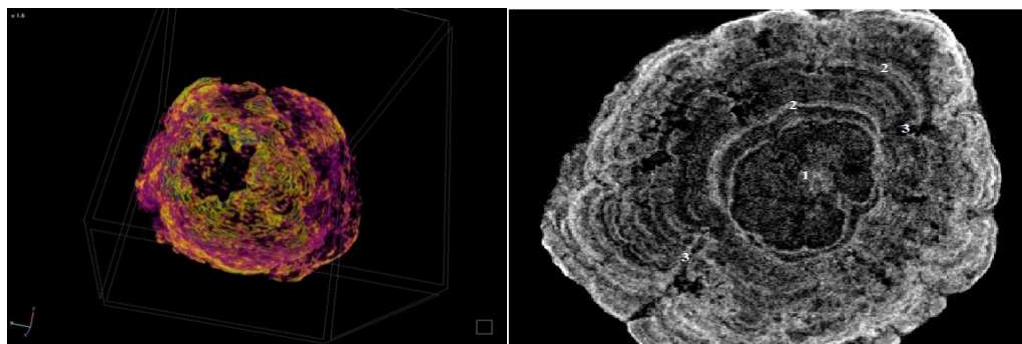
### 3 Results

The main elements in the structure of a sample of the FMC from the Gulf of Finland were determined by X-ray fluorescent power dispersive analysis. The results are given in table 1.

**Tab. 1: Chemical composition of concretions of the Gulf of Finland**

composition	Mn	Fe	P	Al	S	Ca	Sr	Cl <sub>2</sub>	K	Zn	Ni
Fraction mass, %	44.5	43.2	1.52	1.7	1.18	2.57	1.32	0.85	1.73	0.19	0.14

The structure of FMC from the Gulf of Finland differs from those of oceanic concretions, in particular in such a way that the compounds of manganese (IV) in the FMC of the Gulf of Finland are present in amorphous and semi-amorphous state (Fig. 1).



**Fig. 1:** Morphology of the external and internal surface of a FMC. The internal part of the granule is more friable in comparison with the sample's surface.

**Tab. 2: The data of the analysis of a sample of the FMC is received as a result of a tomography**

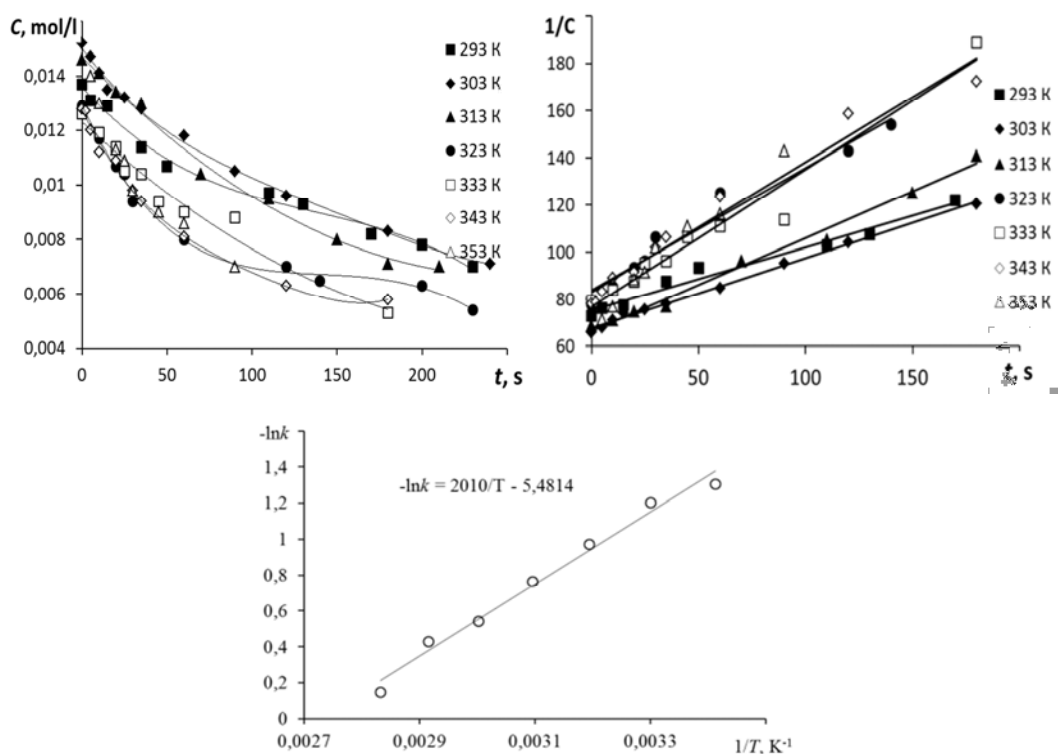
<i>Name</i>	<i>Number</i>
Volume of a specific surface	3116 mm <sup>3</sup> /g
Quantity of close pores	46564.
Specific volume of close pores	3,2 mm <sup>3</sup> /g
Specific surface of close pores	345,9 mm <sup>2</sup> /g
The closed porosity	0,64 %
Specific volume of open porosity	2620,5 mm <sup>3</sup> /g
Open porosity	84,11 %
Total specific amount of a pore space	2623,7 mm <sup>3</sup> /g
General porosity	84,21 %

The existence of the developed surface area, high superficial activity and a large number of the active centers are the reasons for a high sorption capacity of the FMC. Existence of MnO<sub>2</sub> in FMC is small, in comparison with the other manganese sorbents, both natural and synthetic, however thanks to exist-

ence of  $\text{MnO}_2$  in an amorphous form the oxidizing ability of the concretions increases (Chirkst et al. 2011).

At interaction with manganese (IV) oxide phenol is oxidized mainly to hydroquinone (90%) and partially to p-quinone (10%).

The kinetics of oxidation of phenol on a surface of FMC is investigated at the temperature from 293 to 353 K at pH in a water phase  $5.5 \pm 0.5$ . Experimental dependences of the concentrations of phenol on time are given in figure 2.



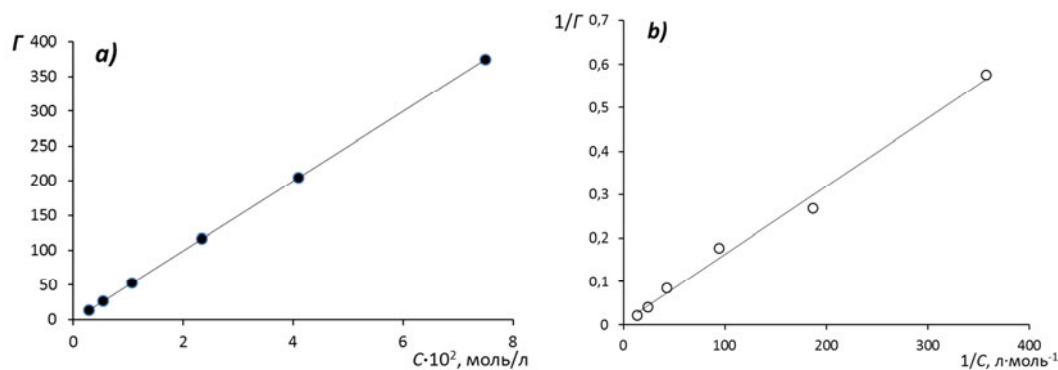
**Fig. 2:** Dependences of the concentration of phenol on time and linearization of dependences according to the equation of the second order and Arrhenius's equation.

Experimental dependences are approximated by the kinetic equation of the second order. The limiting stage of oxidation of phenol is the superficial and chemical reaction of the oxidation of phenol on the surfaces of FMC proceeding due to the existence in the structure of manganese (IV) oxide FMC:



Manganese (II) cations do not pass into solution. They remain on a surface of a firm phase and further are oxidized by the dissolved oxygen to  $\text{MnO}_2$ . Unlike the process of the oxidation on  $\text{MnO}_2$ , energy of activation of the oxidation of phenol on a surface of FMC has lower value. Decrease of energy of activation from 42.0 to 17,48 kJ/mol tells about catalytic effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxide.

The isotherm of the sorption of phenol on a surface of the ferromanganese concretions shown in figure 3 (a).



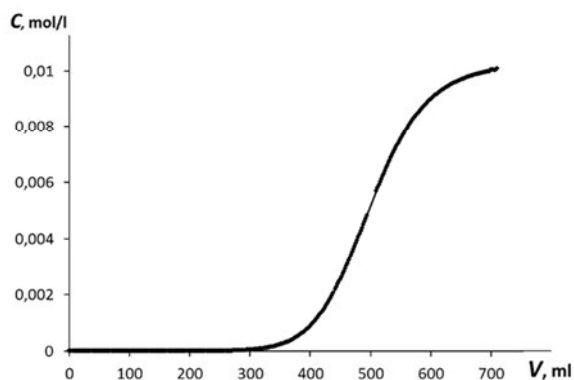
**Fig. 3:** Figure 3a – a phenol sorption isotherm on FMC surfaces, figure 3b - a linear form of the equation of an isotherm of adsorption of Langmuir.

Sorption of phenol on a surface of the FMC is described by a linear form of the equation of an isotherm of adsorption of Langmuir (Fig. 3b):

$$1/\Gamma = 0,016/C + 0,007$$

Which delivers the value of a constant of balance of sorption equal 0.44 and the size of limit adsorption, equal 142.86 mol/kg.

The full capacity determined in dynamic conditions is the most important indicator of sorbent efficiency in the course of sewage treatment from pollutants. The results of the experiment on definition of DOE and PDOE are presented in figure 4.



**Fig. 4:** Determination of dynamic exchange capacity to a breakthrough and full dynamic exchange capacity.

As a result of graphic processing output curve (Fig. 4) values of the dynamic exchange capacity (DEC), equal 0,241 mol/kg and full dynamic exchange capacity, equal 0,23 mol/kg are received.

## 4 Conclusion

FMC possess a high specific surface area, which is created by their porous structure, a large number of active centers, and their high superficial activity. These properties are necessary for their use for sewage treatment to remove cyanides and phenols. FMC can be recommended for being used as sorbents for phenol removal in sewage water treatment under neutral and alkaline conditions.

The work was carried out within the National Assignment of the Ministry of Education and Science of Russia «Organization and carrying out of Scientific Research» with completion of the project № 4.982.2014/K «Development of thermodynamic and kinetic theory of interphase ion exchange applied to natural and industrial subjects» from 11.06.2014.

## 5 List of references

- P.C. Singer and Yu. Yen Chen (1980) Active Carbon-Adsorption of Organics Phase, Vol. 1., I.H. Suffet and M.J. McGuire, eds., Ann Arbor Science, Michigan, p 167.
- G.S. Veeresh, P. Kumar, L. Mehrota (2005) Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review, *Water. Res.* 39, p 154.
- H.V. Limbergen, E.M.T.W. Verstraete (1998), Bioaugmentation in activated sludge: current features and future perspectives, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50, p. 16.
- A. Aygun, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman (2003) Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 66: 189–195.
- A. Garcia-Mendieta, M. Solache-Rios, M.T. Olguin (2003) Comparison of phenol and 4-chlorophenol adsorption in activated carbon with different physical properties, *Sep. Sci. Technol.* 38: 2549–2564.
- Chirkst D.E., Cheremisina O.V., Sulimova M.A. (2011) Kinetics of oxidation of phenol with manganese dioxide. // *Russian Journal of General Chemistry.* V. 81. Issue 4.: 704-709.
- Cheremisina O.V., Chirkst D.E., Sulimova M.A. (2012) Kinetics of phenol oxidation with iron-manganese concretions // *Russian Journal of General Chemistry.* V. 82. Issue 4: 685-692.



---

# Treatment of iron and copper in wastewater by immobilized sulfate reducing bacteria and producing H<sub>2</sub>S by an indirect method

---

Yu, Caihong

China University of Mining and Technology (Beijing),China;  
[caihongyu@cumtb.edu.cn](mailto:caihongyu@cumtb.edu.cn)

He, Xuwen

China University of Mining and Technology (Beijing),China

Zhang, Chunhui

China University of Mining and Technology (Beijing),China

Li, Chunyan

China University of Mining and Technology (Beijing),China

Liu, Juan

China University of Mining and Technology (Beijing),China;  
[519488384@qq.com](mailto:519488384@qq.com)

---

**Abstract:** Several mixed cultures of sulfate reducing bacteria (SRB) were initially collected from different sampling spots. In this paper, a direct method and an indirect method of producing H<sub>2</sub>S by SRB were used. The effect of the initial concentration of toxic metals, carbon sources and immobilization carriers, etc., on the removal of toxic metals using the direct method was studied. The results showed that approximately 85% of Fe and Cu were removed using the direct method. In addition, the removal of toxic metals using the indirect method producing H<sub>2</sub>S was carried out in an anaerobic sequential batch reactor (ASBR). For the removal of high concentrations and low concentrations of Cu using the indirect method significant results were attained; the removal of Cu was 100% (at low concentrations) and 45.94% (at high concentrations), respectively. Producing H<sub>2</sub>S by SRB in the indirect method obtained good effects, which can be used to treat mine wastewater containing toxic metals.

---

## 1 Introduction

Toxic metals in soil, water and air are a serious threat for the environment and becoming a global problem. So the effective removal of toxic metals and eco-friendly separation technologies has become a challenge (Ma and Zhang, 2007). Metals such as zinc, copper, iron, nickel and lead, cause serious harm to the mining production, water resources and the ecological system (ESPANA J S et al., 2005). These toxic metals are non-degradable and they can accumulate in living tissues, causing various diseases and disorders; therefore, they must be removed before discharge (Nghah and Hanafiah, 2008). Treatments of prevention for acid mine wastewater in the domestic and overseas have made a lot of research (Blais J.F. et al., 2008; Feng and Zhang, 2004). Several methods such as chemical precipitation, ion-exchange, reverse osmosis, electrolysis process, etc. could be applied to treat AMD (acid mine drainage) for toxic metals removal. However, all of them are not good enough for AMD (acid mine drainage) treatment (Bai H et al., 2012). The disadvantage of chemical precipitation are the sludge containing toxic metals such as Cu or Fe, cause second pollution; and there are large amount of calcium sulfate is difficult to deal with (Zhang 2005; Kalin M. et al., 2004). As for adsorption, it has poor selectivity for certain metals, and cause second pollution (Fu and Wang, 2011; Wu and Pan, 2001) The large power consumption; a small amount of wastewater treatment and low degradation rate becoming increasingly strict of electrolysis process (G. Mouedhena et al., 2009; C.E. Barrera-Diaz et

al., 2012), and it results in the high concentrations of suspended solids of the final effluent, especially composed from significant amounts of algae (Curteanu, S. et al., 2011).

Biological treatment with SRB has been considered as the most promising alternative for toxic metals removal due to its low cost and high efficiency (Martins, M. et al., 2009). Sulfate is bio-reduced by SRB to produce H<sub>2</sub>S in anaerobic conditions and toxic metals form stable precipitates with produced H<sub>2</sub>S, and then remove toxic metals (Kaksonen, A. H. and Franzmann, P. D., 2004). In this paper, a direct method of SRB and an indirect method of H<sub>2</sub>S producing by SRB was conducted. In order to increase the activity of SRB, the optimal temperature and value of pH for the growth of SRB was confirmed. The effect of the initial concentration of toxic metals, carbon sources and immobilization carriers, etc., on the removal rate of toxic metals using direct method were studied, which was to improve the reducing capacity and the ability of toxic metal removal of SRB. In addition, removal of toxic metals using the indirect method of H<sub>2</sub>S was carried out in an anaerobic sequential batch reactor (ASBR).

## 2 Materials and methods

### 2.1 Medium

The Posters C medium which main components include: NaCl 2g/L, NH<sub>4</sub>Cl 1g/L, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.5g/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5g/L, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 2g/L, CaCl<sub>2</sub> 0.1g/L, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.5g/L, Sodium lactate 5g/L, Yeast extract 1g/L was used.

### 2.2 Microorganisms

Several mixed cultures of sulfate-reducing bacteria (SRB) were initially collected from different sampling spots in the laboratory, These mixed cultures of SRB came from anaerobic sludge of a sewage treatment plant, the sludge of gold ore dressing wastewater and copper contaminated soil, respectively.

### 2.3 Carbon source

Corn cob were tested in the experiment as it is mainly composed of 35% to 40% of hemicelluloses, 36% of cellulose, 17% to 20% of lignin and 1.2% to 8% of ash. The main chemical composition of corn cob is C, H, O, the acidic fermentation products is likely to become a suitable carbon source for SRB to treat acid waste-water (Wan and Li, 2004). The corn cob was dried in the oven firstly and then grinded to particles, the particle size was 0.1 - 0.5 cm.

### 2.4 Immobilization of SRB

The experiment with 4% sodium alginate as entrapment agent, 4% calcium chloride as cross-linking agent. Sodium alginate and SRB volume ratio of 2:1 to mix, and injected the mixture to the cross-linking agent. The mixture was cross-linking for 24 hours in the condition of room temperature.

### 2.5 Direct method

The direct method was a static test which was inoculated with 10% (v/v) enriched SRB and cultured for 7 days at 250 ml flask using Posters C medium. In the first batch experiment, one batch containing iron of 250 mg/L, 500 mg/L, 750 mg/L, another batch containing copper of 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L. The second batch experiment using 250 ml flask containing Posters C medium with Fe<sup>2+</sup> or Cu<sup>2+</sup> at

different pH-values. The third batch experiment using corn cob instead of sodium lactate, and SRB was immobilized in sodium alginate.

## 2.6 Indirect method

The indirect method composed two reactors, the bioreactor and the chemical reactor. The bioreactor was inoculated with 10% enriched SRB with a working volume of 1L, kept at 35°C and stirred by an electronic-thermal magnetic stirrer. For the producing of H<sub>2</sub>S from the bioreactor, the H<sub>2</sub>S was transferred to the chemical reactor through glass tube. The chemical reactor was filled with 2700 mg/l of copper solution with a working volume of 1L.

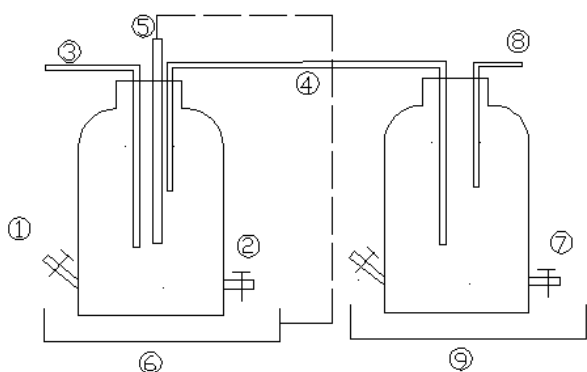


Fig. 1: The CAD model of the indirect method reactor.

- ① Sampling input    ② Sampling output    ③ Gas input    ④ Gas output    ⑤ Heating rod  
 ⑥ electronic-thermal temperature magnetic stirrer    ⑦ Sampling output    ⑧ Gas collection  
 ⑨ Magnetic stirrer

The left picture is the model of the indirect method of H<sub>2</sub>S to remove toxic metals. The left reactor is a bioreactor with SRB. H<sub>2</sub>S is produced by this reactor purging with N<sub>2</sub>, the right reactor is a chemical reactor containing Cu<sup>2+</sup>. The toxic metal ions are precipitated in the form of CuS.

## 3 Results and analysis

### 3.1 The effect of pH and temperature on the removal of Fe<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>

The influence of different pH-values on the removal of Fe<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> was showed in figure 2. The result indicates that the best situation was at pH 7. The removal of Fe<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> were 96.47% and 85.46%, respectively.

The effect of temperature on the removal of Fe<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> is shown in figure 3. The optimal temperature of metal removal was 35°C. The removal of Fe<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> were 98.08% and 86.15%, respectively.

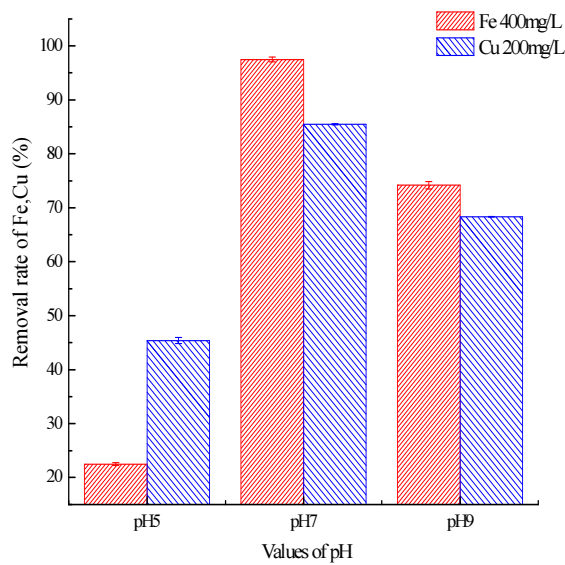


Fig. 2: The effect of pH on the removal of Fe<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>

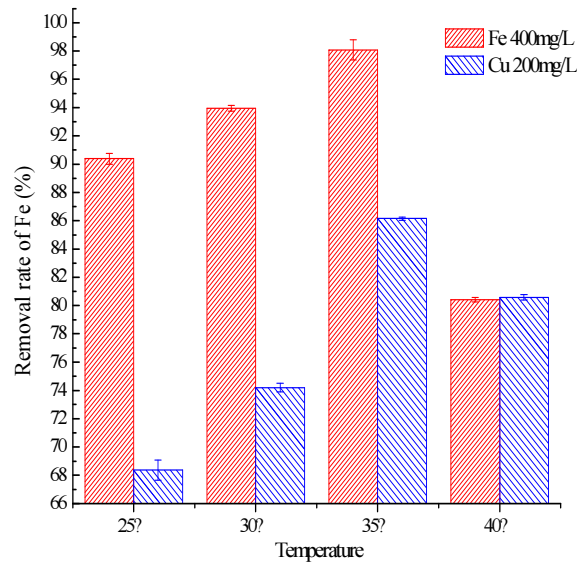


Fig. 3: the effect of temperature on the removal of Fe<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>

From figure 2 and figure 3, the best living condition of SRB was at pH 7 and 35°C. In this experiment, the removal concentration of Fe<sup>2+</sup> was 400mg/l and Cu<sup>2+</sup> was 200mg/l, which was the tolerance concentration of SRB for the high concentration was toxic to SRB.

### 3.2 The effect of carbon sources and immobilization on the removal of Fe<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>

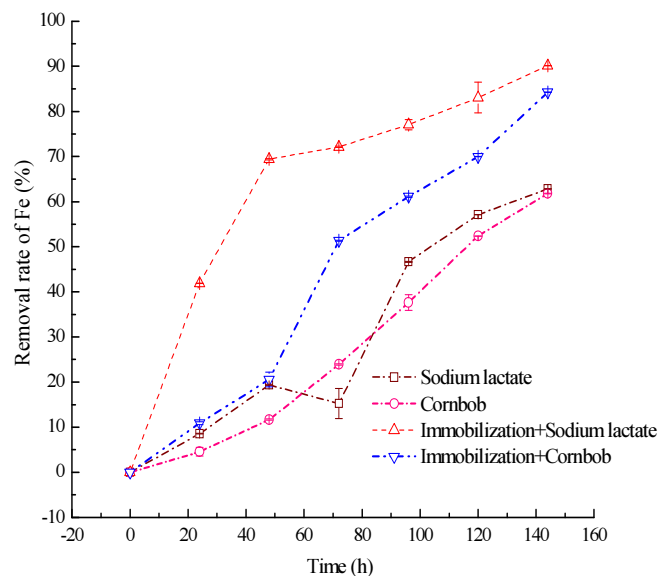
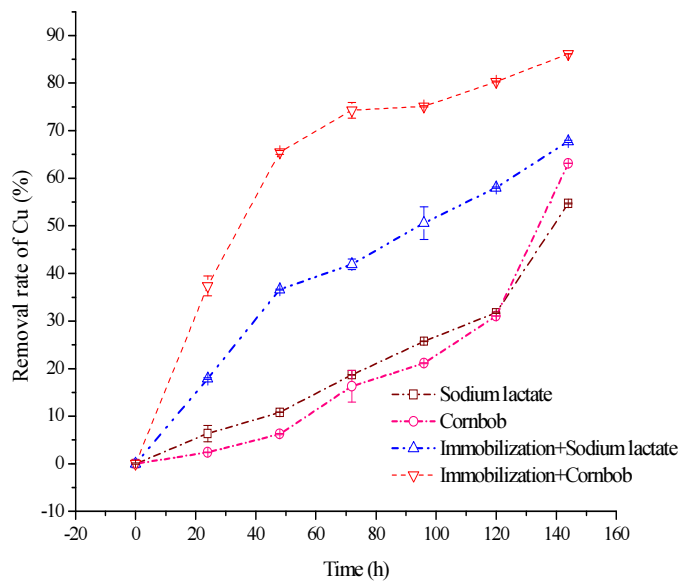


Fig. 4: The effect of carbon source and immobilization on the removal of Fe<sup>2+</sup>

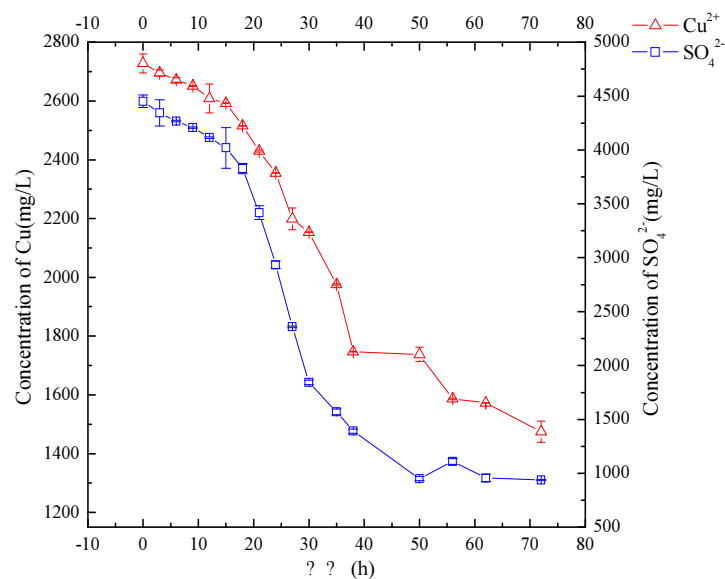
The effect of carbon sources and immobilization on the removal rate of Fe<sup>2+</sup> was presented in figure 4. The removal of Fe<sup>2+</sup> by immobilized SRB using sodium lactate as carbon source was as high as 90.17%.



**Fig. 5:** The effect of carbon source and immobilization on the removal of Cu<sup>2+</sup>

The effect of carbon sources and immobilization on the removal rate of Cu<sup>2+</sup> was given in figure 5. The removal of Cu<sup>2+</sup> by immobilized SRB using sodium lactate as carbon source reached 86.14%.

### 3.3 The result of indirect method on the removal of Cu<sup>2+</sup>



**Fig. 6:** The changes of the concentration of Cu<sup>2+</sup> and sulfate with time

When the metabolites of SRB and the toxic metals were more toxic on SRB, it was more effective to use the indirect method to produce H<sub>2</sub>S by SRBs. The removal of toxic metals using the indirect method of H<sub>2</sub>S was carried out in an anaerobic sequential batch reactor (ASBR). From Figure 6, the concentration of Cu<sup>2+</sup> was decreased from 2700mg/L to 1500mg/L and the removal rate was 45.94%. 3514.79 mg/L of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the bioreactor was changed for 1171.60 mg/L of S<sup>2-</sup> in theory and the removal of Cu<sup>2+</sup> was 2343.19 mg/L, correspondingly. However, the precipitation of Cu<sup>2+</sup> was 2343.19

mg/L in practice. The formation rate of  $\text{H}_2\text{S}$  (g) was 53.48%. The reduction rate of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the bioreactor was 78.94%.

The picture below was the real reactor of the indirect method producing  $\text{H}_2\text{S}$  to remove toxic metals. After reacting 72h, the color of the right reactor became black indicating the  $\text{Cu}^{2+}$  is precipitated as  $\text{CuS}$ .



Fig. 7: Before

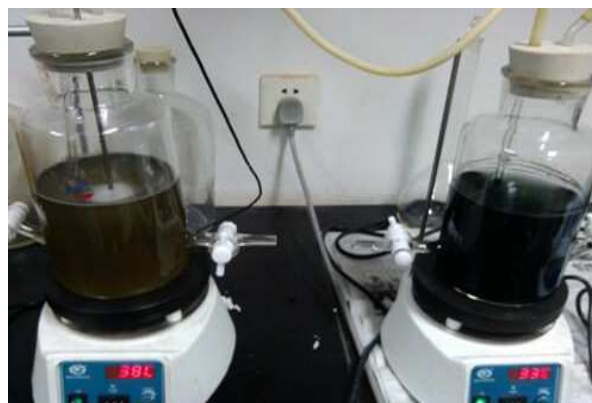


Fig. 8: After

## 4 Conclusion

The experiment with the indirect method of  $\text{Cu}^{2+}$  removal, the  $\text{H}_2\text{S}$  was produced firstly and then transported to happened chemical reaction with  $\text{Cu}^{2+}$ . This method found a new way to reduce toxic metals. It is efficient and environmental than the traditional way. But there were still a lot of issues to explore: The immobilization technology with the SRB through the indirect method may improve the remove rate of toxic metals. How to produce more  $\text{H}_2\text{S}$  in the bioreactor and if the corncob would replace the sodium alginate as carbon resource to lower the cost. The next experiment will conduct around those subjects.

## 5 Acknowledgement

This study was supported by ministry of education of the youth found projects.

## 6 References

- Bai, H. et al. Treatment of copper wastewater by sulfate reducing bacteria in the presence of zero valent iron. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 112-113: 71-76
- Barrera-Diaz, C.E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B.. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous  $\text{Cr(VI)}$  reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 223-224: 1-12.
- Blais, J.F., Dedidi, Z., Ben Cheikh R. et al. Metals Precipitation from Effluents: Review. *Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, 2008, 12(3):135

- Curteanu, S., Piuleac, C.G., Godini, K., Azaryan, G..Modeling of electrolysis process in wastewater treatment using different types of neural networks [J]. *Chem. Eng.* 2011, 172, 267-276.
- Espana, J.S., Pamo, E.L., Santofimia, E. et al. Acid mine drain-age in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications [J] . *Applied Geochemistry*, 2005, 20: 1320-1356.
- Feng, B., Zhang, L.M.Current situation and trend of treatment technologies for electroplating heavy metal wastewater. *Jiangsu Environmental Science and Technology*. 2004, 17(3):38-40
- Fu, F. L., Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92: 407-418.
- Kaksonen A H, Franzmann P D. Effects of hydraulic retention time and sulfide toxicity on ethanol and acetateoxidation in sulfate-reducing metal-precipitating fluidized-bed reactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, 86:332-343.
- Kalin M, Wheeler W N, et al. The removal of uranium from mining wastewater using algal/microbial biomass [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2004, 78(2): 151- 177.
- Kuangfeng, L., Peng, W., et al. Development and Prospects of the Sulfate Wastewater Treatment. *Technology of Water Treatment*. 2013, 39(11):17-22
- Ma Qian, Zhang Xiaolong. Advances in new technology for heavy metal wastewater treatment at home and abroad. *Chinese Journal of Environmental Engineering*. 2007, 1 (7),10-14
- Martins, M., Faleiro, M.L., Barros, R.J., Raquel Veríssimo, A., Barreiros, M.A., Clara Costa, M.. Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination. *J. Hazard. Mater.* 2009, 166, 706–713.
- Mouedhena, G., Feki, M., Petris-Wery, M.D., Ayedi, H.F. Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168: 983-991.
- Ngah, W.S.W., Hanafiah, M.A.K.M.. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 3935–3948.
- Silva A J, Hirasawa J S, Varesche M B, et al. Evaluation of Support Materials for the Immobilization of Sulfate-reducing Bacteria and Methanogenic Archaea [J]. *Anaerobe*, 2006, 12(2): 93–98.
- Tsukamoto T K, Killion H A, Miller G C. Column Experiments for Microbiological Treatment of Acid Mine Drainage: Low-temperature, Low-pH and Matrix Investigations [J]. *Water Res.*, 2004, 38(6):1405–1418.
- Wu, L., Pan, Z.. Biological treatment of wastewater containing heavy metal ions. *China [J] Water & Wastewater*. 2001, 17(19): 31-34.
- Youling, W., Longhai, L. Biological Treatment for Acid Mine Drainage by Using Corncob as Carbon Source. *Industrial Safety and Environmental Protection*. 2004, 30(5):11-16.
- Zhang, Z. Progress in research of mine acid waste water treatment. *Metal Mine*. 2005, 9(z1):10-12.



# Treatment of chemically reduced Mine Water (Wismut Mine Pöhla) – Advanced Oxidation Technology for Arsenic

---

Braun, Lars

Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden  
(UIT, Germany), Zum Windkanal 21, 01109 Dresden;  
[l.braun@uit-gmbh.de](mailto:l.braun@uit-gmbh.de)

Paul, Michael

Wismut GmbH, Jagdschänkenstraße 29, D-09117 Chemnitz;  
[m.paul@wismut.de](mailto:m.paul@wismut.de)

---

The water in the Wismut mine Pöhla-Tellerhäuser is characterized by chemically reduced conditions. Both iron and arsenic are thus present in the form of reduced species.

The treatment technology applied in this study is based on co-precipitation of arsenate with iron hydroxide. Thus arsenide had to be oxidized completely. Target of the optimization was the oxidation of arsenide together with all other reduced substances.

Simple oxidation by air changes the carbonate equilibrium (increase of pH) followed by unwanted calcite precipitation. Laboratory tests showed explicitly positive effects by using hydrogen peroxide.

This advanced oxidation technology showed the following effects:

- Decreasing pH lead to an improvement of the arsenic co-precipitation with pH values below 7
- In parallel, the ferric hydroxide flocculation is faster and more stable by operating close to the isoelectric point of ferrous iron (pH 6.5)
- Thus adding flocculation aids is not necessary

Soon this advanced technology will be implemented in the mine water treatment plant.

---

---

# Ceramic membranes for the treatment of challenging process streams and industrial effluents

---

Volker Prehn	Inopor GmbH, Industriestr. 1, 98669 Veilsdorf, Germany <a href="mailto:volker.prehn@inopor.de">volker.prehn@inopor.de</a>
Fahrenwaldt, Thomas	Inopor GmbH, Industriestr. 1, 98669 Veilsdorf, Germany <a href="mailto:thomas.fahrenwaldt@inopor.de">thomas.fahrenwaldt@inopor.de</a>
Tobias Wölfel	Inopor GmbH, Industriestr. 1, 98669 Veilsdorf, Germany <a href="mailto:tobias.woelfel@inopor.de">tobias.woelfel@inopor.de</a>

---

**Zusammenfassung:** Keramische Membranen bieten aufgrund ihrer exzellenten mechanischen und chemischen Beständigkeit zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten bei denen herkömmliche, polymere Membranen nicht einsetzbar sind. Sie sind beispielsweise über einen großen pH-Bereich von 0-14 und neben Wasser im Kontakt mit unterschiedlichsten Chemikalien und Lösungsmitteln, sowie abrasiven Medien, wie sie auch im Bergbau verwendet werden, einsetzbar.

Ein aktuelles Gebiet ist die Anwendung von keramischen Membranen zur Behandlung von „Produced Water“ (PW). Gerade durch Prozesse wie Fracking oder Ölgewinnung aus Ölsanden ist der Anfall an PW in der letzten Zeit stark angestiegen. Die komplexe Zusammensetzung des Abwassers stellt hohe Ansprüche an mögliche Aufbereitungsverfahren. Neben abrasiven Partikeln sind Reste von Öl und Teer und eine hohe Konzentration an Salzen enthalten. Inopor® Mikro- und Nanofiltrationsmembranen zeigen in verschiedenen Versuchsreihen erste positive Ergebnisse. Es konnte beispielweise durch den Einsatz der keramischen Nanofiltration eine völlige Abtrennung der ungelösten Partikel, sowie eine Reduktion gelöster mehrwertiger Ionen bis zu 80 % erreicht werden.

**Abstract:** Based on their excellent mechanical and chemical resistance ceramic membranes are used in many different applications where normal polymeric membranes fail. They could be used over a wide pH-range from 0-14 in touch with water, many different organic solvents and also with abrasive media, like often used in the mining industry.

A very interesting approach is the use of ceramic membranes for the treatment of “produced water” (PW). Due to processes like fracking or steam assisted gravity drainage of oil sands (SAGD) the amount of PW is rising dramatically. The complex nature of PW makes the treatment for reuse of the water very challenging. Abrasive particles, oil and tar and a high load of salts are the main ingredients of PW. Inopor® micro- and nanofiltration membranes showed positive results in the first trials at customer’s facilities. With ceramic nanofiltration membranes for example a reduction of multivalent ions up to 80 % could be achieved.

---

## 1 Introduction

Based on their excellent mechanical and chemical resistance ceramic membranes are used in many different applications where normal polymeric membranes fail. They could be used over a wide pH-range from 0-14 in touch with water, many different organic solvents and also with abrasive media, like often used in the mining industry.

The company Inopor, a 100 % daughter company of the Rauschert group, produces different ceramic membrane geometries for over a decade. A selection of the available tube geometries can be seen in Figure 1.



Fig. 1: Different membrane tube geometries made by Inopor®.

The membranes are created in a multi-step procedure and are build up layer by layer on a support tube or a honeycomb like structure made of different materials for example  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  or  $\text{SiC}$  (Chen and Riedel 2013). The top layer on the surface defines the separation properties and is called membrane layer. The typical structure as REM picture and a schematic drawing is presented in Figure 2. Ceramic membranes are available with typical pore sizes from 1 – 0,1  $\mu\text{m}$  for microfiltration applications down to 0,9 nm for their use in the ultra- and nanofiltration range.

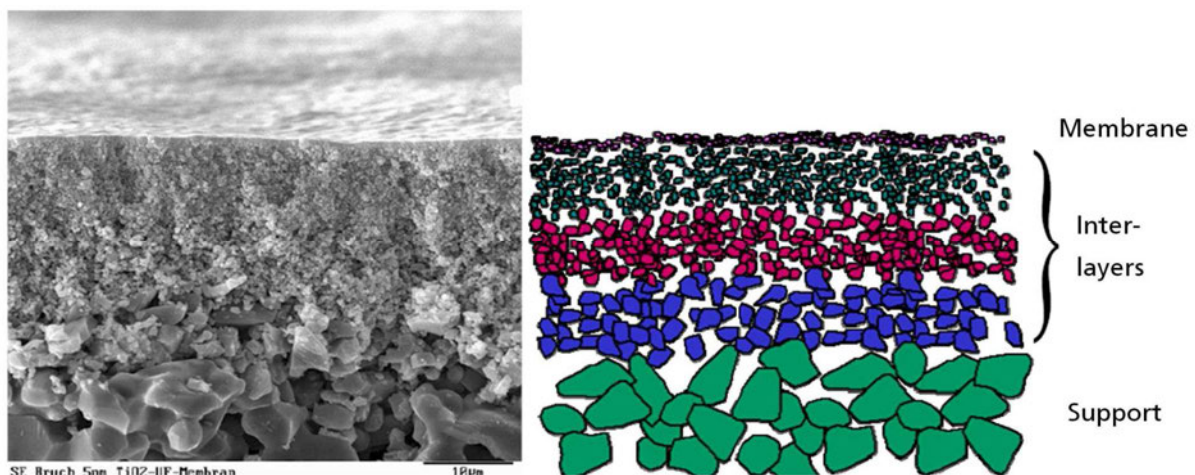


Fig. 2: Multilayer structure of a typical ceramic membrane for ultrafiltration (Inopor®)

These membranes could be installed in different housings (Fig. 3) and are normally used in a cross flow mode, where the feed solution goes through the channels of the membrane and the permeate is collected on the outside of the tubes.

Ceramic membranes are successfully used in a broad range of applications for example in the water and wastewater treatment, beer, wine and fruit juice clarification, filtration of fermentation broths or

for other different issues in the chemical and biotechnology industry (Duscher 2014, Duscher et al. 2012). Latest research activities in the field of ceramic filtration are focused on the development of new membrane geometries with enlarged filtration area per element for example in the EU CERAWATER project. Another important area is to develop applications in the field of organic solvent nanofiltration (OSN) like solvent purification, exchange and recovery, product purification and concentration or catalyst recycling (Rezaei Hosseinabadi et al. 2014).



Fig. 3: Typical housing for ceramic membrane tubes.

## 2 Treatment of produced water

The term „Produced Water“ (PW) is usually used for water as a byproduct in different processes in the oil and gas industry. One of the major sources comes from water flooding of oil reservoirs to increase the yield. One of the conventional treatment methods is the disposal of PW into large evaporation ponds. An example can be seen in Figure 4. This results into different problems like evaporation hydrocarbons into the air. Due to the large increase of PW coming from the oil sand refinery and fracking processes new treatment methods have to be established. For example in a steam assisted gravity drainage of oil sands (SAGD) process around 4 barrels of water are used to produce one barrel of oil and have to be treated (Marcher 2014). Efficient and environmental friendly techniques for cleaning and recycling of PW are required.



Fig. 4: Evaporation pond for PW (RIM Environmental).

One very interesting approach is to use different ceramic membrane filtration steps in combination with other unit operation to bring the water back into the production cycle.

The major challenges for the use of membrane filtration in general are the high content of abrasive particles, the high fouling potential coming from oil and tar residues and a possible scaling caused by the high salt concentration (Nijmeijer 2014).

Microfiltration membranes are tested for the separation of oil droplets and particles. The second step is the partial desalination by ceramic nanofiltration. Because of their high stability ceramic nanofiltration membranes are tested in this case to combine both steps directly with one nanofiltration step.

A larger oil and gas company is actually testing Inopor® nanofiltration membranes with a pore size of 0,9 nm in a field test. Figure 5 shows samples taken from this water treatment.



**Fig. 5: Samples from filtered PW with a 0,9 nm pore size ceramic nanofiltration membrane ( From left to right: Feed, permeate, concentrate) (Nijmeijer 2014).**

The permeate flux was around  $15 \text{ L/m}^2\text{h}$  at a 10 bar trans-membrane pressure. The permeate shows a really promising quality for the purpose of water recycling. A full removal of the particles was achieved. Up to 80 % of divalent and 55 % of monovalent ions were removed by nanofiltration. Nearly all organics could be separated from the permeate into the concentrate stream. In regular intervals the membrane was easily cleaned with 1 % of citric acid to eliminate scaling artifacts and with 1 % of NaOH to remove oily layers on the membrane surface. No damages of the membranes were observed during the filtration tests.



### 3 References

- Chen I, Riedel R (2013) *Ceramics science and technology*. Wiley-VCH, Weinheim
- Duscher S, Herrmann K, Weyd M, Voigt I (2012) Wirtschaftlicher Einsatz keramischer Membranen zur integrierten Prozesswasserbewirtschaftung - Fallbeispiele. *Chemie Ingenieur Technik* 84(7):1018–1025. doi:10.1002/cite.201200004
- Duscher S (2014) Ceramic membranes for the filtration of liquids: An actual overview. *F & S International Edition* 14:13–21
- Marcher J (2014) *SiC membranes for treatment of produced water*, Hermsdorf
- Nijmeijer A (2014) *The use of inorganic membranes in oil and gas industry*, Brisbane, Australia
- Rezaei Hosseinabadi S, Wyns K, Meynen V, Carleer R, Adriaensens P, Buekenhoudt A, van der Bruggen B (2014) Organic solvent nanofiltration with Grignard functionalised ceramic nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 454:496–504. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.032
- RIM Environmental Bioremediation of produced water. <http://www.rimlabenvironmental.com/our-products/bioremediation-of-produced-water.htm>. Accessed 29 Apr 2015

---

# Application of electrodialysis for mine water treatment

---

Kinčl, Jan	MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Czech Republic, <a href="mailto:jan.kincl@membrain.cz">jan.kincl@membrain.cz</a>
Kysela, Vladimír	MEGA a.s., Drahobejlova 1452/54, 190 00 Praha 9 Vysočany, Czech Republic
Toman, František	DIAMO a.s., division GEAM, 592 51 Dolní Rožínka, Czech Republic
Thomas, Jan	VŠB-TU, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava Poruba, Czech Republic

---

**Abstract:** Two case studies and one technology proposal presented in this article show that electrodialysis as an usable and economical concentration process in the upstream of salt crystallizers. High concentration ratios are achievable. This lowers the operating costs of evaporation and crystallization of the solid product salt. There is also the possibility of applying a combination of electrodialysis and reverse osmosis or nanofiltration for clean water production or NaCl salt quality increase.

---

---

## 1 Introduction

Electrodialysis has proven to be a suitable technique for the treatment of wastewaters polluted by inorganic salts. Electrodialysis has been successfully applied for the recirculation valuable products from wastewaters containing quite pure salts (electroplating baths, fertilizers) or recycling of industrial water (pulping process, acid pickling, cooling tower blowdown) (Koltuniewicz and Drioli 2008).

Application in mining industry (tailing pond overbalance water, landfill leachate, mine water) is one of further possibilities of electrodialysis application. Large amounts of water containing usually high salt concentrations. They are often treated by evaporation and crystallization and solid salts are produced and sold. Applications of electrodialysis for salt concentration upstream to the evaporator and crystallizer is a useful option of decreasing their large operation costs given by power and heat consumption.

## 2 Theory

Comparison of desalination/concentration costs (Melin and Rautenbach 2004) of reverse osmosis (RO), electrodialysis (ED), ion exchange (IEX), distillation (EV) in terms of specific product costs (Figure 1) shows IEX to be the cheapest option below salt concentration approx. 0.5 g/l, ED below 5 g/l, RO below 200 g/l and EV above 200 g/l. Focusing on feed with high concentration (more than seawater 35 g/l), RO may be the cheapest one, but there are no RO elements available for feeds more



saline than seawater due to large osmotic pressure. ED is the second cheapest one in Fig. 1, technically possible and cheaper than EV for feed concentrations between 35 g/l and approx. 80 g/l.

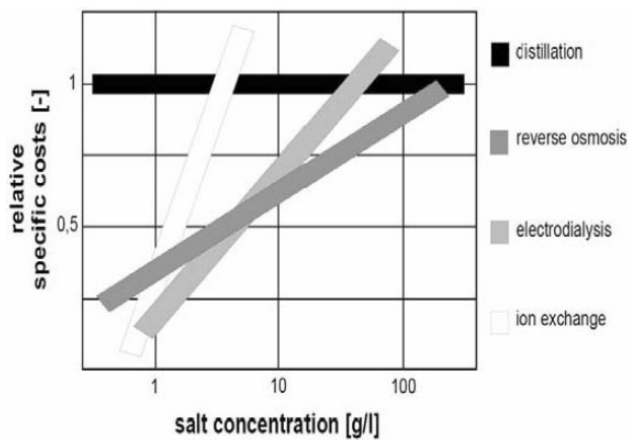


Fig. 1: Comparison of relative specific costs of RO, ED and IEX to EV (Melin 2004)

Once ED is economically applied and a highly concentrated ( $> 100$  g/l) stream is produced by ED, increasing its range of operation for lower concentration feeds is almost costless. Main ED costs are connected to investment costs and power consumption for ion transport. ED electrical resistance increase for medium concentrated feeds (below 35 g/l and up 5 g/l) is which is almost the same for highly concentrated feeds as for medium concentrated ones. The only increase in electrical resistance lies in lower diluate conductivity, which increases energy consumption and decreases capacity only by 10% at most.

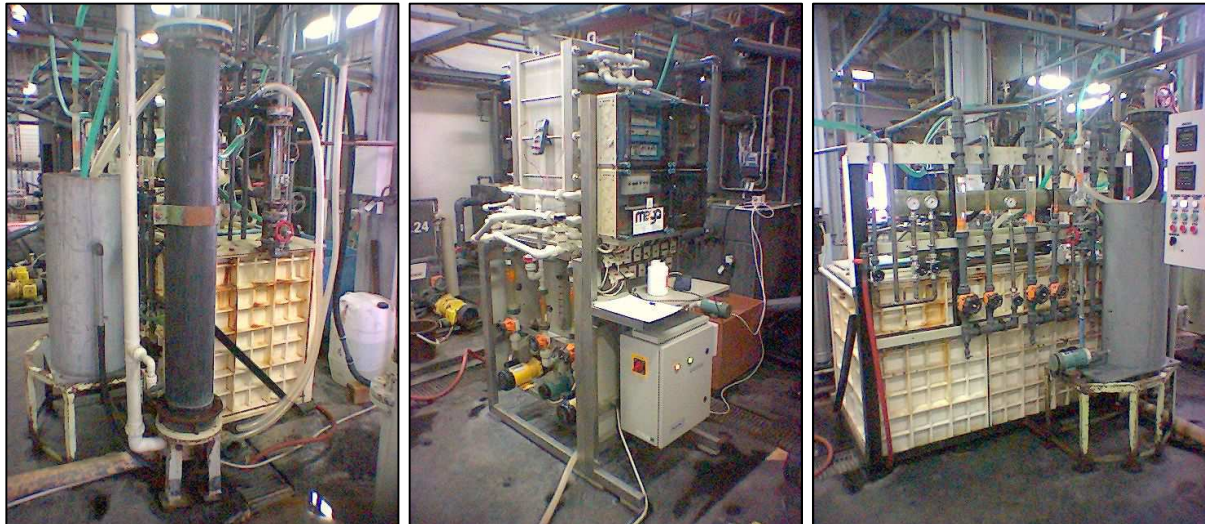
### 3 Case study 1: Tailing pond of uranium mill, 65 m<sup>3</sup>/h, Czech Republic, 2007

Water coming from a tailing pond of a uranium production (polluted also by other sources) located at division GEAM of DIAMO a.s., Dolní Rožínka, Czech Republic. It is cleaned by combined membrane technology based on ED and RO with proper pretreatment. The technology design is based on pilot testing in cooperation with the customer.

#### 3.1 Pilot testing

Feed water comes from tailing pond of uranium mill but the pond is also contaminated by other sources. Feed water contains a wide scale of pollutants: inorganic salts (mostly Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), heavy metals, uranium and low and high molecular organics. There are two water sources: sludge bed water and drainage water.

Long term pilot tests (6200 hours) have been carried out to obtain data for scale up (Černín et al. 2007). Complete technology (shown on Fig. 2) has been installed including chemical pretreatment, electrodialysis and reverse osmosis. Process data was logged three times a day. Concentrations of sulfates and organics were measured periodically. Three sources have been fed into the technology: sludge bed water, drainage water and their 2:1 mixture.



**Fig. 2:** Parts of pilot unit: ion exchange for uranium sorption (left), electro dialysis (center) and reverse osmosis (right)

Pretreatment process was altered in pilot tests. Anion exchange membranes have been losing their electric properties in long term tests because of membrane fouling and membrane poisoning effects of negatively charged organic substances on anion exchange membrane. Problematic compounds have been identified in the fouling layer on the membrane surface by FTIR. Sulphonated polystyrene structures were found to be the major pollutant, but there were also some minor organic compounds based on carbamide-formaldehyde condensates, amines, amides, etc. Concentration of these compounds was decreased by oxidation and adsorption on active carbon added during pilot testing.

### 3.2 Industrial technology

Industrial technology consist of precipitation of Ca and Mg by lime and soda ash, sedimentation, sand filtration, sorption of heavy metals and uranium in ion exchange column, oxidation, sorption of oxidation products on activated carbon and acidification by  $H_2SO_4$ .  $65\text{ m}^3/\text{h}$  of pretreated water with concentration of total dissolved solids (TDS)  $35\text{ g/l}$  is partially desalted by ED to  $12\text{ g/l}$ . ED diluate is further desalted by RO (both technologies shown on Fig. 3) reaching TDS  $0.18\text{ g/l}$  and discharged into the local river meeting effluent restrictions. RO retentate is mixed with feed water of ED. The final step of full scale technology (not tested in pilot scale) lies in concentration of ED concentrate having TDS about  $110\text{ g/l}$  by evaporation and  $Na_2SO_4$  crystallization.



**Fig. 3:** Industrial electro dialysis and reverse osmosis in GEAM plant (Toman 2009)

The technological parameters of the installed combined technology were compared with previous technology based on evaporation only (Tab. 1).

**Tab. 1: Technological comparison of final combined process with previous concentration by evaporator (Toman 2009)**

	Evaporation	Combination of evaporation and membrane processes
El. energy consumption (kWh/m <sup>3</sup> )	26.02	25.22
Heat consumption (GJ/m <sup>3</sup> )	0.62	0.39
Clean water recovery (%)	77	80
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> consumption (kg/m <sup>3</sup> )	0.663	2.51
NaOH consumption (kg/m <sup>3</sup> )	0	0.2

In this concentration range, electric energy consumption is the same (even slightly lower) for combined process as for evaporator alone due to large consumption of evaporator caused by circulation pumps. Large heat consumption of evaporator is reduced by 37% because of increase of evaporator feed concentration by ED+RO. Water recovery was slightly increased too. The only drawback of membrane processes addition is their chemical consumption. Cleaning of the evaporator needs less chemicals than for membrane processes in which chemicals are used not only for cleaning but also for their pretreatment. In compare to huge spare on heat, costs of cheap chemicals like H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH is almost negligible.

Last version of technology based on modern ED modules EDR-II/200-0.8 (MEGA a.s., CZ) is in operation since 2007 without any difficulties. ED membranes are cleaned chemically three times per year. Less than 1% of ED membranes were replaced so far, more than 99% of membranes is 7 years in operation. RO membranes are cleaned three or four times per year. First RO membranes lasted in the technology for 6 years. Customer is able to treat up to 440.000 m<sup>3</sup>/year of overbalance water from uranium mill tailing pond.

## 4 Case study 2: Leachate from aluminum production landfill, 14 m<sup>3</sup>/h, Slovakia, 2003

Highly alkaline leachate water is coming from red mud landfill of an aluminum production plant (running Bayer process since 1953 till 1998) located at ZSNP a.s., Žiar nad Hronom, Slovakia. Leachate contains about 10 g/l of NaOH and also high concentrations of inorganic salts, heavy metals and high molecular organics (Černín and Kysela 2006).

### 4.1 Pilot testing

Technology design for leachate treatment was based on pilot tests of membrane pretreatment (neutralization, flocculation and filtration) and desalination tests of treated water by electrodialysis. Optimal procedure was found in the pretreatment consisting of neutralization by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, flocculation of As and Cr by FeSO<sub>4</sub>, sedimentation and sand filtration.

### 4.2 Industrial technology

Technology consists of coarse sand filtration, acidification, aeration for decarbonization, acidification, fine sand filtration, cartridge filtration, cricket filtration, electrodialysis (Fig. 4) and crystallizer.



**Fig. 4: Industrial electro dialysis in ZSNP plant**

Full scale ED technology is fed with  $14.4 \text{ m}^3/\text{h}$  water having TDS about  $37 \text{ g/l}$ . ED diluate is discharged into the river at TDS concentration  $6 \text{ g/l}$ . ED concentrate with TDS as high as  $180 \text{ g/l}$  is further concentrated by evaporation and crystalline  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  is produced.

The leachate is treated by twelve ED stacks EDR-II/200-0.8 (MEGA a.s., CZ). The technology is in operation since 2003. There were difficulties with mechanical stability of the heterogeneous ion exchange membranes based on polyamide mesh. Damaged membranes were replaced by membranes based on polyester mesh, which is more suitable for this application, at the speed of 15% of membrane area per year. New membranes worked without any difficulties until 2012 when the reclamation of the landfill was finished.

## 5 Pilot tests: Black coal mine water, Czech Republic, 2012

Mine water is pumped from Jeremenko shaft at Ostrava Vítkovice, CZ by division ODRA, DIAMO s.p. 5 millions cubic meters of water are discharged to river Ostravice (Odra river basin) every year. Water contains approx.  $11 \text{ g/l}$  of salts with  $\text{NaCl}$  as a major constituent.



**Fig. 5: Pilot aeration tank (left), filter press (center) and electro dialysis (right)**

New technology based on combination of pretreatment, nanofiltration (NF) and ED is proposed for mine water treatment. Pretreatment consists of aeration for iron oxidation and filtration of suspended solids on filter press. NF removes sparingly soluble salts ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  and others) can be discharged into Ostravice river again, but at much lower amounts, or injected back into the mine. Antiscalant is added into NF feed to avoid scaling in NF modules.  $\text{NaCl}$  passes into NF permeate which is concentrated by ED to  $203 \text{ g/l}$ . ED concentrate is fed to crystallizer where solid  $\text{NaCl}$  and water is



produced. ED diluate and crystallizer condensate with 1 g/l salts may be used for process water needs of neighboring companies (shown by market query at Vítkovice district). Solid NaCl quality meets local standards for road salt (> 96% of active compounds: Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>).

Full scale (120 m<sup>3</sup>/h) industrial technology was designed, but not installed due to its high cost and also quite short expected operation time. Mine water pumping from Jeremenko shaft is expected to stop in 2028 (DIAMO 2015). Meantime DIAMO s.p. continues discharging mine water into river Ostravice.

## 6 Conclusions

Combination of desalination/concentration technologies proved to be the most competitive in compare to usage of each technology separately. Combined technology of ED, RO or ND and thermal concentration (evaporator, crystallizer) decreases both investment and operation costs of waste water treatment and brings us closer to zero discharge objective. In this combination:

- Thermal step (evaporation, crystallizer) is used for production of solid salts and reduction of salt discharge into water bodies.
- Electrodialysis is used for decrease of both investment and operating costs of thermal step. Concentration of the feed prior the evaporation steps (evaporator, crystallizer) up to 18% brings significant heat consumption savings on evaporator in two presented case studies. Total costs is lower with membrane processes application despite the need of larger chemical and mechanical pretreatment.
- Reverse osmosis is used for meeting strict water discharge limits applied in Europe nowadays while RO retentate is pumped back into ED feed without any additional costs.
- Nanofiltration can be used for water softening at large scale.

Long membrane lifetime (both RO and ED) of 6 or more years is achievable with proper pretreatment design. Proper industrial design should be based at least on short term laboratory tests where the most suitable process is found and on long term pilot testing of found design.

## 7 List of references

- Černín A, Kysela V (2006) Multicomponent waste water treatment by electrodialysis, Book of abstracts Chemistry of Energy Circulation Conference, Prague
- Černín A, Kysela V, Mejta V (2007) Zpracování multikomponentních odpadních vod elektrodialýzou v uranovém průmyslu, Book of abstracts CHISA Conference, Prague
- Koltuniewicz AB, Drioli E (2008) Membranes in Clean Technologies, Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- Melin T, Rautenbach R (2004) Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. 2. ed., Heidelberg, Springer-Verlag Berlin
- Toman F (2009) Membrane processes in a water treatment at the uranium chemical mill, Book of abstracts PERMEA, Prague
- DIAMO s.p. (2015) Jeremenko (Jeremenko water pit complex), <http://www.diamo.cz/en/localities-odra/jeremenko>. Accessed 02 Jan 2015.

## 8 Acknowledgements

The work was supported within the framework of the project No. LO1418 „Progressive development of Membrane Innovation Centre“ supported by the program NPU I Ministry of Education Youth and Sports of the Czech Republic, using the infrastructure Membrane Innovation Centre.

---

# Removal of iron and manganese from coal-mine wastewater by a modified filter media with hydrous manganese dioxide

---

Wang, Chunrong

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), 100083, Beijing, China, [wcrzgz@126.com](mailto:wcrzgz@126.com)

Xuwen, He

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), 100083, Beijing, China, [Hexuwen@sina.com.cn](mailto:Hexuwen@sina.com.cn)

---

**Abstract:** Filtration with conventional manganese sand shows the known disadvantages of long set-up time and low manganese removal efficiency. Therefore, a modified lava media with hydrous manganese dioxide was developed to remove iron and manganese from coal-mine wastewater. The results showed that stable and excellent effluent quality was obtained during the filtration period of 54h. Furthermore, the optimal filtration parameters for modified lava media were confirmed as filtration velocity of 5-9 m/h, pH of neutral or alkaline with initial iron concentration of 2.41-2.51 mg/L and  $Mn^{2+}$  concentration of 1.03-1.15mg/L in raw wastewater. Moreover, the filter media was more easily to get manganese adsorption saturation point with the increase of iron and manganese ion concentration. The ions competitive adsorption order on modified lava media surface is  $H^+ > Fe^{2+} > Mn^{2+}$  in sequence. Finally, the saturated modified lava media can be well regenerated by 0.5%  $KMnO_4$  solution. Based on the surface complexation model, the hydrogen in hydroxyl could have a surface complexation reaction with  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{2+}$  from coal-mine wastewater. Thus  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{2+}$  could be absorbed by surface hydroxyl and the hydrogen could be replaced.

---

## 1 Introduction

In the course of coal mining, a great deal of wastewater was discharged. According to the statistical dates in 2014, 38.7 billion tons raw coal were produced in China (<http://www.coalstudy.com/news/mtzx/scyx/7590.html>). Because there will be 2.1 tons coal mine wastewater discharged per ton of raw coal mined, namely, 81.3 billion cubic meters coal mine wastewater(CMW) will be discharged in 2014, but less than 80% of which were reused. Generally, CMW contains high concentration of iron and manganese ions. This causes serious environmental pollution and water resource waste in many areas of China. Therefore, more attention should be paid to the purification of coal mine wastewater containing high concentration of iron and manganese (CMWHCIM).

The CMWHCIM was usually treated by the combined process of coagulation sedimentation and filtration. The coagulation sedimentation process can remove about 90% of iron and 20% of manganese from the CMWHCIM, and the iron and manganese removal efficiency of filtration process is about 90% and 50%, respectively (He et al. 2009). However, the manganese concentration of CMWHCIM after filtration usually cannot meet the reuse limit. In a sense, the filter media is considered as a key

role of the filtration process. However, both of these traditional filter media, such as manganese sand and quartz sand, cannot meet the demand of CMWHCIM purification and have some problems, such as set-up time of manganese removal lasts for almost one month or much longer, manganese removal efficiency is not stable and the manganese concentration cannot meet the discharge limit sometimes. Thus, new kind of filter media used for CMWHCIM purification should be developed. Recently, the modified filter media considered to be a development of traditional filter media was widely reported by many researchers because of its strong ability of adsorption. It is reported that the modified filter media shows high removal efficiency on heavy metals (Boujelben et al. 2009, Ismail et al. 2013, Ahammed and Meera, 2010, Wan et al. 2010), Se (Kuan et al. 1998), Fluoride (Sadia et al. 2015), Arsenic (Sadia et al. 2015, Chang et al. 2012, Lǔ et al. 2010), Bacteria (Tohru et al. 2011), natural organic matter (Ding et al. 2010) and so on. Moreover, the modified filter media do not need long set-up time, and the removal efficiency is stable and high.

In this paper, a kind of modified filter media with hydrous manganese dioxide for the CMWHCIM purification was prepared. The performance of this kind of modified filter was evaluated, and the regeneration method of the modified filter media was discussed as well.

## 2 Materials and methods

### 2.1 The preparation of modified media with hydrous manganese oxide

The lava media comes from the lava rock by crushing and sifting treatment with a particle size ranging from 0.45 to 0.90mm. The main element composition and atom percentage of the lava media are O(62.8%), Na(3.63%), Mg(1.97%), Al(6.68%), Si(17.07%), K(0.70%), Ca(2.71%), Ti(0.64%), Fe(4.11%).

The lava media was washed with the DI water for two times, and immersed in the  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  solution for 1 hour. After the immersion, the  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  solution was discharged from the lava media, then the  $KMnO_4$  solution was added in the lava media and the reaction time was kept at 15 minutes. Then the filter media was washed with DI water until it was not purplish red in the washing water. Repeating all of the preparation steps for 2 times, the filter media was allowed to dry in the air, and finally the modified lava media was prepared at last.

As to confirm the material composition of the modified lava media, the XRD analysis was detected. The Fig.1 shows the XRD spectra of piece which detached from the modified lava media surface. It can be confirmed that the surface of lava media is covered with a layer of hydrous manganese dioxide.

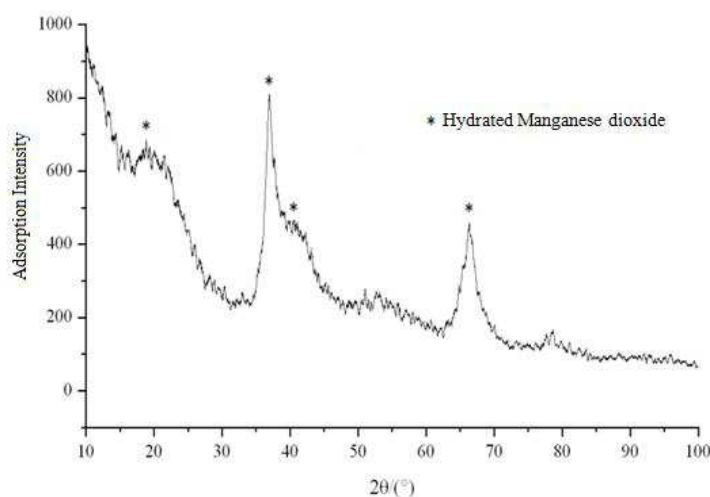


Fig.1: The surface substance XRD of modified lava



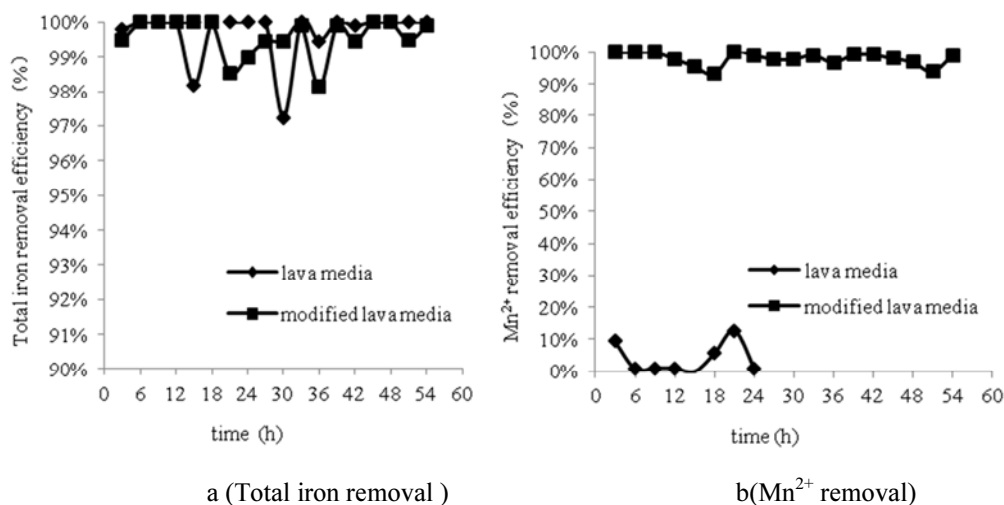
## 2.2 The filtration experiment

A filter with the diameter of 30 mm and a depth of 1500 mm was employed in the filtration experiment. The work height of the filter was 900mm with a filtration velocity of 7.0 m/h. The total iron concentration and  $Mn^{2+}$  concentration in influent and effluent were measured every 3 hours during the filtration experiment. All the reagents used in the experiments are analytical grade, and the measurement methods of iron and manganese are according to the standard methods.

## 3 Results and discussion

### 3.1 The iron and manganese removal efficiency

Two series of experiments were performed in order to investigate iron and manganese removal efficiency by lava media and modified lava media at the filtration velocity of 7 m/h. Fig.2 present the iron and manganese removal efficiency of lava media and modified lava media by filtration. Although the iron removal efficiencies were similar for the two kinds of media, the modified lava media present much better manganese removal than lava media with nearly 100% removal efficiency for manganese ion in mine wastewater during 54h filtration. However, the manganese removal efficiency of lava media was less than 12.6%. Though, sometimes it did not show any manganese removal. The modified lava media is able to remove the iron and manganese ion in mine wastewater efficiently without long starting-up time that quartz sand and manganese sand media generally need.

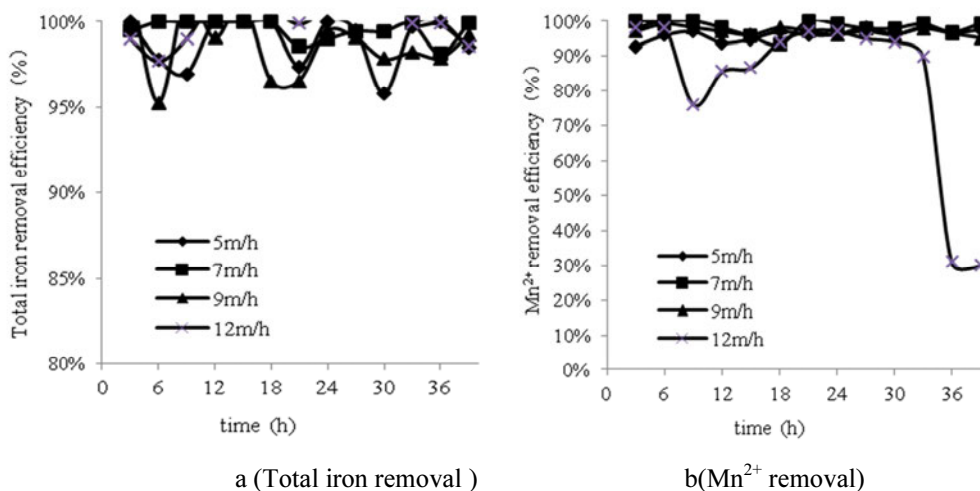


**Fig.2: The removal efficiency of iron and manganese between lava filter media and modified lava filter media (The total iron concentration,  $Mn^{2+}$  concentration, pH, turbidity are 2.41mg/L, 1.03mg/L, 7.17 and 10.7NTU respectively in raw mine wastewater)**

### 3.2 The effect of filtration velocity on iron and manganese ion removal

In practical process of iron and manganese ion removal by filtration, a filtration velocity of 5-7 m/h was usually selected for the insurance of manganese removal. In this paper, the iron and manganese removal by modified lava media was investigated under the filtration velocity of 5 m/h, 7 m/h, 9 m/h and 12 m/h respectively. It was clearly shown in Fig.3 (a) that the iron removal efficiencies were almost the same under every selected filtration velocity, but the manganese removal efficiency showed conspicuous difference in Fig.3 (b). In the range of 5-9m/h filtration velocity, the iron and manganese removal efficiency by modified lava media was close to 100%, because it can provide sufficient contact time between filter media and manganese ion and iron ion. Nevertheless, when the filtration ve-

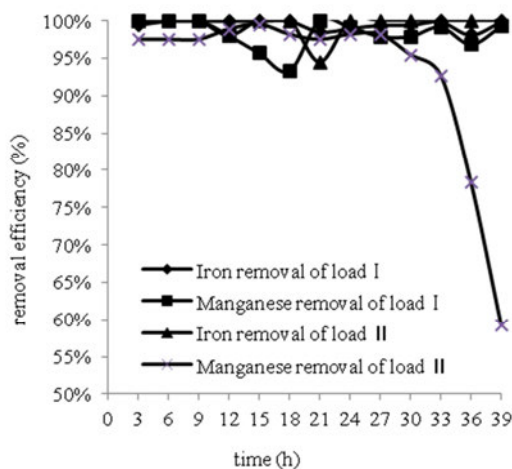
locity reach 12m/h, the manganese removal efficiency decreased rapidly from 33h to 39h of filtration, which shows that the modified lava media with hydrous manganese dioxide got adsorption saturation for manganese ion rapidly.



**Fig.3: The iron and Mn<sup>2+</sup> removal efficiency in different filtration velocity (The total iron concentration, Mn<sup>2+</sup> concentration, pH, turbidity are 2.53mg/L, 1.07mg/L, 7.25 and 11.8NTU respectively in raw mine wastewater)**

### 3.3 The effect of iron and manganese ion concentration on their removal

In order to investigate the effect of increasing concentration of iron and manganese, filtration experiments were carried out at different iron and manganese concentrations. Fig.4 showed the results of these tests. According to these test results, the iron removal efficiency can keep stable at the level of 100%, and did not change with the increase of iron and manganese concentration. However, the duration of manganese removal got shorter, it was 39h at low load I , while it was only 30h at high load II . Based on the above results, it was clear that the modified lava media was prone to get manganese adsorption saturated with the increase of iron and manganese concentration, although the iron removal maintained high efficiency in the same situation.

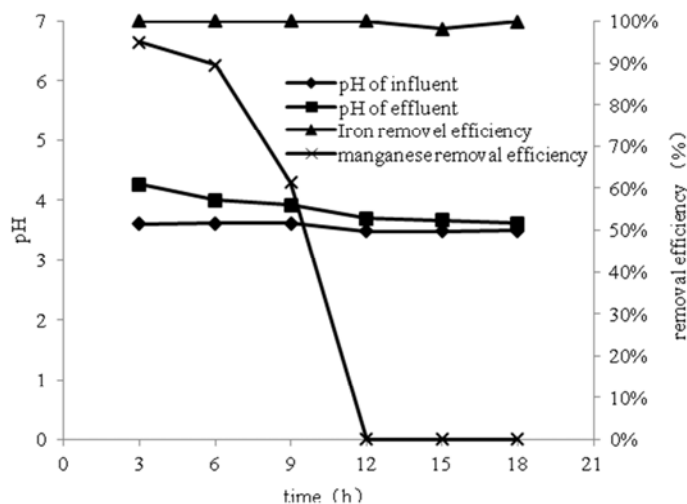


**Fig.4: The iron and manganese ion removal efficiency in different load of iron and manganese ion (load I : total iron 2.41mg/L, Mn<sup>2+</sup>1.03mg/L; load II : total iron 3.17mg/L, Mn<sup>2+</sup>1.70mg/L)**

### 3.4 How the pH-level influence iron and manganese ion removal

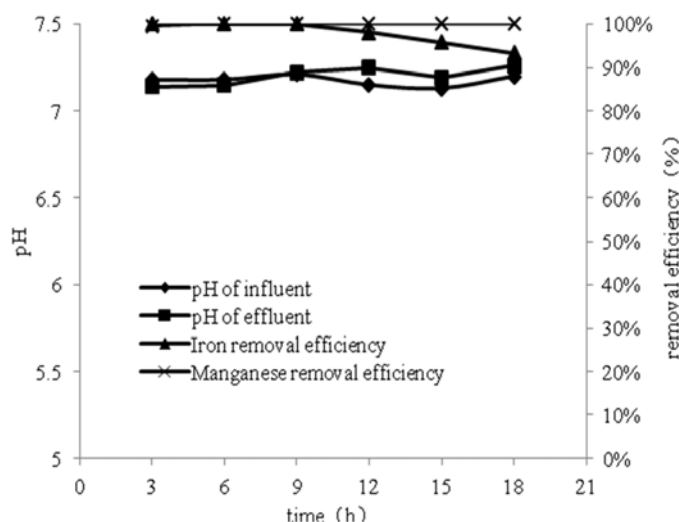
In different areas, the pH values of mine wastewater are various. pH is a significant parameter for the iron and manganese removal by filtration. The iron oxidation rate accelerates exponentially with the increase of pH (Davisona and Seeda 1983, Dimitrakos et al. 1997).  $\text{Fe}^{2+}$  was transformed to  $\text{Fe}^{3+}$  by oxidation in water, then  $\text{Fe}^{3+}$  occurred hydrate reaction with  $\text{H}_2\text{O}$ , finally, it produced sediment of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , which can be intercepted by filter media. Additionally, the residual  $\text{Fe}^{2+}$  can also be absorbed by modified lava media with hydrous manganese dioxide. On the contrary, the  $\text{Mn}^{2+}$  was difficult to be oxidized in water, even if the pH value increased [Tekerekopoulou et al. 2013].

The Fig.5 presented the performances of modified lava media at different pH values of coal mine wastewater. The modified lava media showed stable iron removal efficiency at different pH value, and the total iron concentration of treated coal mine wastewater was less than 0.1mg/L, and it was able to meet the demand of drinking water standard. The manganese removal efficiencies were similar at pH range of neutrality and alkaline and they were nearly 100%. However, the manganese removal efficiency got worse from the 3rd of filtration under the acid condition. After 12h of filtration, the modified lava media showed none manganese removal, and it released some manganese ion to water. The treated water contained higher concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  as a result.



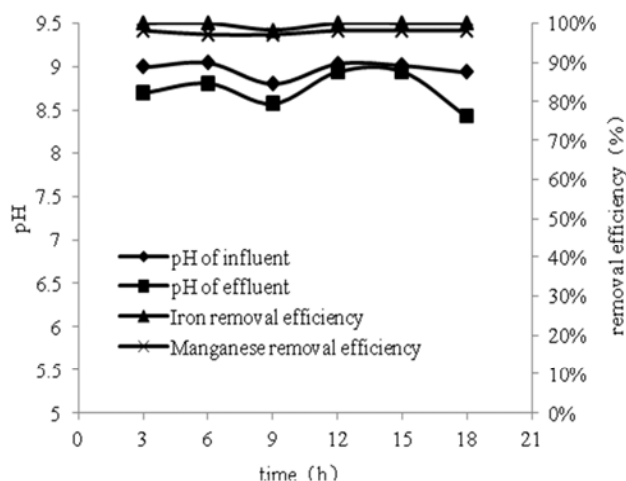
(a) The iron and manganese ion removal efficiency at pH 3.48-3.61

(Total iron concentration 2.51 mg/L,  $\text{Mn}^{2+}$  concentration 1.15mg/L in raw wastewater )



(b) The iron and manganese ion removal efficiency at pH 7.13-7.26

(Total iron concentration 2.47 mg/L, Mn<sup>2+</sup> concentration 1.09mg/L in raw wastewater)



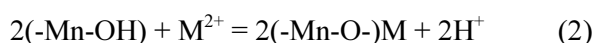
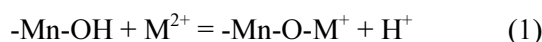
(c) The iron and manganese ion removal efficiency at pH 8.81-9.17

(Total iron concentration 2.48 mg/L, Mn<sup>2+</sup> concentration 1.02mg/L in raw water)

**Fig.5: The effect of pH on iron and manganese removal efficiency**

In the coal mine wastewater, the ions of iron, manganese and hydrogen simultaneously exist, and the competitive adsorption between these ions on the surface of modified media plays an important role in the course of iron and manganese ion removal. Thus, the competitive orders of these ions on the surface of modified media were evaluated according to the pH, iron and manganese ion concentration in the coal mine wastewater before and after the filtration. The competitive order of H<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> on the surface of modified media can be determined by the relative adsorbed quantity of these ions after the filtration. The comparative competitive order of the Fe<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup> is equal to the value of the adsorbed quantity of Fe<sup>2+</sup> per liter divided by the adsorbed quantity of Mn<sup>2+</sup> per liter. The comparative competitive order of the Fe<sup>2+</sup>/H<sup>+</sup> is equal to the value of the adsorbed quantity of Fe<sup>2+</sup> per liter divided by the adsorbed quantity of Mn<sup>2+</sup> per liter during the filtration process. The comparative competitive order of the Mn<sup>2+</sup>/H<sup>+</sup> is equal to the value of the adsorbed quantity of Mn<sup>2+</sup> per liter divided by the adsorbed quantity of H<sup>+</sup> per liter. If the ratio is more than one, it means the metal ion on the position of numerator holds the favorable competitive ability during the filtration.

According to the surface complex reaction theory, the divalent cation can react with one or two surface hydroxyl groups, and one or two H<sup>+</sup> of hydroxyl groups would be released into the water during the adsorption process just as the equation of (1) and (2) shows. The iron and manganese adsorption reaction were characterized in the equations as follows:



The symbol of “-Mn-OH” and “M” were used to represent the hydroxyl groups of the filter media and metal ions respectively. M can represent the iron or manganese ion. The adsorbed quantity of H<sup>+</sup> was the plus of the H<sup>+</sup> quantity difference before and after filtration and the quantity of released H<sup>+</sup> due to the surface complex reaction. Therefore, the adsorbed quantity of H<sup>+</sup> can be various under the two different reactions condition just as equation (1) and equation (2) presented, and it maybe a value which lies between these two different reaction results.

The adsorbed quantity of Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and H<sup>+</sup> were presented in the table 1. It was obvious that the ratio of adsorbed quantity of Fe<sup>2+</sup> per liter/ adsorbed quantity of H<sup>+</sup> per liter ranges from 0.37 to 0.75 in the

alkaline condition, and from 0.21 to 0.27 in the acid condition, both of them were less than one, which means that the  $\text{Fe}^{2+}$  performs weaker competitive adsorption ability than the  $\text{H}^+$  during the adsorption process on the surface of modified filter media. The corresponding value of absorbed quantity of  $\text{Mn}^{2+}$  per liter/ absorbed quantity of  $\text{H}^+$  per liter ranges from 0.13 to 0.25 in the alkaline condition, which was less than one, it means that the  $\text{Mn}^{2+}$  performs weaker competitive adsorption ability than the  $\text{H}^+$  as well. However, the corresponding value of absorbed quantity of  $\text{Fe}^{2+}$  per liter/ absorbed quantity of  $\text{Mn}^{2+}$  per liter was 2.97, which shows that the  $\text{Fe}^{2+}$  holds stronger competitive adsorption ability than  $\text{Mn}^{2+}$ . In conclusion, the competitive adsorption order is  $\text{H}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$  on the surface of modified filter media, when all of these three ion species exist in the coal mine water.

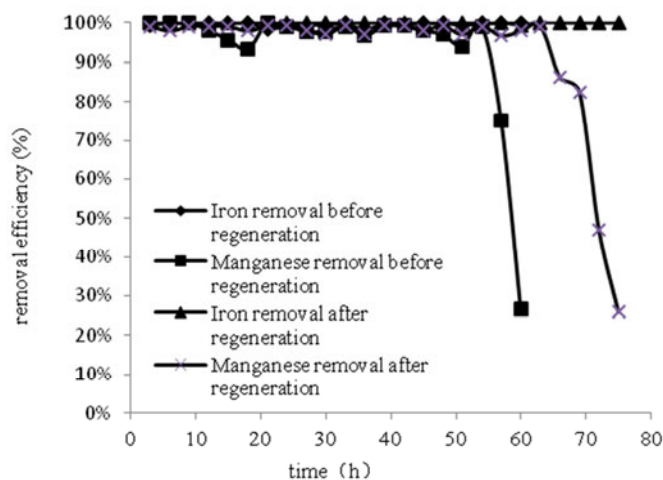
**Tab. 1: The adsorbed ion quantity of  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  in the course of filtration**

parameter	Alkaline condition(pH 8.81-9.05)	Acid condition(pH 3.48-3.61)
The adsorbed quantity of $\text{Fe}^{2+}$ per liter	$5.48 \times 10^{-5}$	$4.09 \times 10^{-5}$
The adsorbed quantity of $\text{Mn}^{2+}$ per liter	$1.85 \times 10^{-5}$	The manganese precipitated
The adsorbed quantity of $\text{H}^+$ per liter	$7.33 \times 10^{-5} \sim 1.47 \times 10^{-4}$	$1.53 \times 10^{-4} \sim 1.94 \times 10^{-4}$

### 3.5 Regeneration method and its effect

The removal of iron and manganese depends on the adsorption reaction of modified lava media. Due to that, a regeneration method for the modified media is needed, when the modified media reaches adsorption saturation. The generation experiment was carried out as follows. The saturated modified lava media was immersed in 0.5%  $\text{KMnO}_4$  solution for 10 minutes by using backwashing system to pump the  $\text{KMnO}_4$  solution into filter bed, then, the filter media was washed with backwashing system until there was no  $\text{KMnO}_4$  detected in the drainage.

Fig.7 presented the comparison of iron and manganese removal efficiency before and after generation. The regenerated media showed similar iron removal efficiency with original modified media, however, the duration of excellent manganese removal lasted much longer after regeneration. The  $\text{Mn}^{2+}$ , which was adsorbed on the pieces of modified filter media surface, transformed into hydrous manganese dioxide again by generation. It was helpful to recover the adsorption ability of modified filter media.



**Fig.7: The iron and manganese ion removal efficiency before and after regeneration**

## 4 Conclusions

- (1) The modified filter media by hydrous manganese dioxide shows high iron and manganese removal efficiency through filtration, and the iron and manganese removal efficiency reached nearly 100% during the 54h of the filtration experiment.
- (2) When  $H^+$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  coexist in the coal mine wastewater, the competitive adsorption order is  $H^+ > Fe^{2+} > Mn^{2+}$  in sequence.
- (3) The saturated modified lava media can be well regenerated by 0.5%  $KMnO_4$  solution, and the regenerated filter media shows high iron and manganese removal efficiency as well.

## 5 References

- Ahammed MM, Meera V (2010) Metal oxide/hydroxide-coated dual-media filter for simultaneous removal of bacteria and heavy metals from natural waters. *J. Hazard. Mater.* 181, (1-3), 788-793
- Boujelben N, Bouzid J, Elouear Z (2009) Removal of Lead(II) Ions from Aqueous Solutions Using Manganese Oxide-coated Adsorbents: Characterization and Kinetic Study. *Adsorption Science and Technology.* 27, (2), 177-191
- Chang YY, Song KH, Yu MR, Yang JK (2012) Removal of arsenic from aqueous solution by iron-coated sand and manganese-coated sand having different mineral types. *Water Science and Technology.* 65, (4), 683-688
- Davisona W, Seeda G (1983) The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. 47, (1), 67-79
- Dimitrakos MG, Nieva MJ, Vayenas DV, Lyberatos G (1997) Removal of iron from potable water using a trickling filter. *Water Res.* 31, 991-996
- Ding CL, Yang X, Liu W, Chang YJ, Shang C (2010) Removal of natural organic matter using surfactant-modified iron oxide-coated sand. *J. Hazard. Mater.* 174, (1-3), 567-572
- He X W, Zhou B, Shao L N, Huang J H, Li Y. Treatment Efficiency and Mechanism of Coal Mine Water with High Turbidity, High Concentrations of Iron and Manganese by Modified Filter Material. *J. CHN. Univ. M& Technol.* 2009,38: 724-728.
- Ismail M M R, Zinnat A B, Hikaru S, Teruya M, Hiroshi H (2013) Decontamination of spent iron-oxide coated sand from filters used in arsenic removal. *Chemosphere.* 92, (2), 196-200
- Kuan WH, Lo SL, Wang MK, Lin CF (1998) Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide-coated sand. *Water Res.* 32, (3), 915-923
- Lǔ JB, Sun LP, Li YY, Jia RY (2010) Adsorption Filtration Technology Using Reclaimed Iron Sludge Coated Sand Filter Media for Municipal Wastewater Reuse. *International Conference on Bioinformatics & Biomedical Engineering.* 1-4.
- Sadia B, Abida F, Khadim H, Naghma H (2015) Evaluation of industrial based adsorbents for simultaneous removal of arsenic and fluoride from drinking water. Original Research Article. *Journal of Cleaner Production.* 87, (15), 882-896
- Tekerlekopoulou AG, Pavlou S, Vayenas DV (2013) Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 88, (5), 751-773
- Tohru S, Masato Y, Masataka H (2011) Surfactant-coated aluminum hydroxide for the rapid removal and biodegradation of hydrophobic organic pollutants in water. *Water Research.* 45, (4), 1879-1889
- Wan MW, Kan CC, Rogel BD, Dalida MLP (2010) Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydr. Polym.* 80, (3), 891-899



---

# pH-dependent retention measurements of indium and germanium with nanofiltration membranes

---

Werner, Arite

TU Bergakademie Freiberg, Institute of Thermal, Environmental and Natural Products Process Engineering, Leipziger Str. 28, 09599 Freiberg, [arite.werner@tun.tu-freiberg.de](mailto:arite.werner@tun.tu-freiberg.de)

Haseneder, Roland

TU Bergakademie Freiberg, Institute of Thermal, Environmental and Natural Products Process Engineering, Leipziger Str. 28, 09599 Freiberg, [roland.haseneder@tun.tu-freiberg.de](mailto:roland.haseneder@tun.tu-freiberg.de)

Repke, Jens-Uwe

TU Bergakademie Freiberg, Institute of Thermal, Environmental and Natural Products Process Engineering, Leipziger Str. 28, 09599 Freiberg, [jens-uwe.repke@tun.tu-freiberg.de](mailto:jens-uwe.repke@tun.tu-freiberg.de)

---

**Abstract:** The recovery of strategic elements is of increasing interest. Especially for indium and germanium it is predicted that their demand will increase dramatically until 2030. This relates to the economic importance as well as supply risk (European Commission, 2010). Regarding the metallurgical winning process of indium and germanium a new recovery method is investigated in the study. The metal recovery is going to be realized by biohydrometallurgical approach. Biohydrometallurgy comprises the leaching of ores by microorganisms, incurring a subsequent selective recovery of the metals by various complex procedures. For realizing this innovative process chain the TU Bergakademie Freiberg established the “Biohydrometallurgical Center for Strategic Elements” founded by the Dr.-Erich Krüger foundation. In the current project the research target is to establish a method for the selective recovery of indium and germanium by means of membrane technology in a hybrid process.

Due to their sulfur affinity both indium and germanium can be found enriched in sulfide ores, especially in zinc-sulfide-ores (Cook et al., 2009). Due to this fact this study focuses on leaching of sphalerite (ZnS). The challenging separation task is the selective separation of indium and germanium out of a concentrated matrix. The main components like zinc, iron, cadmium and copper are highly concentrated in a range of g/L whereas indium and germanium occur within a range of  $\mu\text{g/L}$  in the leaching solution. At first separation behavior of pure indium-germanium-solutions was investigated. Therefore a systematic membrane screening has been performed. The separation experiments were carried out in a stirred batch cell at ambient temperature with varying pH-values. The feed solution contained 10 mg/L  $\text{GeO}_2$  and 10 mg/L  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . The nanofiltration membranes used were selected regarding material and cut-off. Furthermore streaming potential measurements along membrane surface with feed solution have been performed to investigate the charge of the membrane surface. Regarding the membrane separation experiments results show high reproducibility. Since there is only little information regarding species of indium and germanium in aqueous solution interpretation of the results is challenging and innovative.

For all investigated membranes selective separation of indium and germanium with pH variation is achieved. Further research will include systematic investigations with the main components zinc, iron, cadmium and copper in solution regarding the matrix influence on separation behavior.

---

## List of references

Cook NJ, Ciobanu CL, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B, Melcher F (2009) Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica* 73: 4761-4791

European Commission (2010) Critical raw materials for the EU. Report of the ad-hoc working group on defining critical raw materials

---

# Advanced in-situ leaching technology for uranium – From innovative exploration to optimized recovery

---

Märten, Horst<sup>1</sup>

Heathgate Resources Pty. Ltd. (Heathgate),  
Level 7, 25 Grenfell Str., Adelaide 5000, South Australia  
[horst.maerten@heathgate.com.au](mailto:horst.maerten@heathgate.com.au)  
and Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden (UIT),  
Zum Windkanal 21, D-01109 Dresden, Germany  
[h.maerten@uit-gmbh.de](mailto:h.maerten@uit-gmbh.de)

Kalka, Harald

UIT, [h.kalka@uit-gmbh.de](mailto:h.kalka@uit-gmbh.de)

Krause, Julia

UIT, [j.krause@uit-gmbh.de](mailto:j.krause@uit-gmbh.de)

Nicolai, Jana

UIT, [j.nicolai@uit-gmbh.de](mailto:j.nicolai@uit-gmbh.de)

Schubert, Jens

UIT, [j.schubert@uit-gmbh.de](mailto:j.schubert@uit-gmbh.de)

Zauner, Micha Janosch

UIT, [m.zauner@uit-gmbh.de](mailto:m.zauner@uit-gmbh.de)

---

**Abstract:** The recovery efficiency in in-situ leaching (ISL) applications is mainly determined by the appropriate control of both wellfield hydrology and geochemistry. The paper summarizes recent advancements to optimize ISL wellfield design and operation in compliance with environmental conditions and regulatory requirements. This review comprises:

- Advanced exploration of sedimentary-hosted deposits by geophysical surveying and innovative borehole logging methods.
- 3D structural modeling of the deposit including hydrological and mineralogical/geochemical data.
- Advanced wellfield design by applying 2D/3D hydrological modeling embedded in a regional-scale model to minimize environmental impacts.
- Operational control of wellfield chemistry on the basis of reactive-transport simulations considering
  - Leaching kinetics in competition to interfering reactions,
  - Geometry effects demonstrated by 1D, 2D and 3D reactive transport studies.
- Post-mining aquifer restoration including natural attenuation effects.

---

<sup>1</sup> This review paper summarizes recent advancements of in-situ recovery developed in close cooperation by UIT and Heathgate Resources. The authors gratefully acknowledge all contributions of colleagues at Heathgate, cf. list of references.

## 1 Conditions for ISL application

In general, ISL technology for metal recovery is applicable to sedimentary-hosted deposits in *confined* aquifers at sufficient hydraulic *permeability* and appropriate *mineralogy/geochemistry* suitable to leach the metal of interest quantitatively. Essentially, ISL is the operation of wellfields by continuously recycling the leaching solution ('*lixiviant*') after U capture (usually by ion exchange, in exceptional cases by solvent extraction) and subsequent refortification (chemical conditioning) before re-injection (Woods et al. 2015 and references therein).

The reactive transport of the lixiviant from the injection well (screened section) to the extraction well (screened section) has to be optimized in two regards: (i) hydrologically, to realize an optimum *pore-volume exchange* and to maximize the *contact* of the lixiviant to the mineralized zone (ore zone), (ii) geochemically, to maximize the (effective) *leaching rate* of uranium for economic recovery.

The hydrological conditions (i) are met by the wellfield design (geometry of injection/extraction well patterns including depth intervals of screened sections) and specification of operational parameters (injection pressures, individual injection/extraction flowrates). The injection/extraction flow regime has to be balanced to avoid/minimize the excursion of mining fluid into the aquifer (in particular, by applying a bleed from the lixiviant cycle in the order of 0.5 to 2 %; in exceptional cases beyond these limits). The achievable flow rate in a wellfield pattern is mainly determined by permeability, thickness of the permeable horizon, hydraulic head above the mining horizon, and injector-extractor spacing. The relevant knowledge of both overall stratigraphy (geometry and permeability of both mining aquifer and adjacent sedimentary layers) in general and any irregularities (e.g. tectonic faults) in particular is critical for the appropriate wellfield design. Stratigraphic irregularities are a major concern with regard to environmental impacts and subject to scrutiny by regulatory organizations.

The mineralogical/geochemical conditions (ii) are multifold, in particular determining the applicability of (sulfuric) acid leaching (not exercisable at significant abundance of calcareous minerals like calcite) versus (bicarbonate) alkaline leaching. The kinetic rate of uranium leaching depends on the oxidation potential of the lixiviant (in general terms: concentration of  $e^-$  acceptors) required to oxidize the tetravalent U(IV) in minerals to hexavalent U(VI) (soluble in form of  $UO_2^{2-}$  and relevant complexes), on the concentration of the complexing ion (sulfate and carbonate, respectively; in the case of acidic ISL measured by pH), temperature and mineral texture (specific form of U mineral in particular). Several minerals as well as organic matter could interfere uranium leaching considerably, either due to competing reducing reactions consuming oxidation potential (e. g. sulfidic minerals like pyrite, degradation of organic matter) or – in the case of acid ISL – caused by neutralizing reactions (dissolution of calcareous minerals and silicates in form of clay and feldspar, ferric iron minerals). Appropriate conditioning of the injected lixiviant is required to realize quantitative uranium leaching in the course of flowing through the formation from injection to extraction points.

## 2 Geophysical exploration technologies

### 2.1 The potential of high-resolution seismic

Several geophysical surveying methods including surface surveys (digital elevation modeling, radiometrics), magnetics/gravimetrics (useful for basement information, but not for sedimentary sequences), (airborne) electromagnetics / induced polarization / resistivity (limited significance in sedimentary formations), magnetotellurics (e.g. CSAMT – controlled source audiofrequency magnetotellurics) are available, but have limited spatial resolution in sedimentary sequences due to its *volume-sensitive* measuring principles. Seismic surveying is the most prospective alternative to resolve both stratigraphy and irregularities in sedimentary basins. In contrast to typical oil&gas exploration cases (3-10 km depth) the focus is mainly on *shallow seismic* applications which need to be adjusted with regard to energy source, shot intervals, geophone intervals and data processing for maximum resolution (Märten et al. 2014). The resolution can be maximized by pre-stack depth migration combined with refractory

tomography, in particular to identify indicative structures (e.g. paleo-channels, sandstone bodies) as potential zones of mineralization (hence, to improve the efficiency of drillhole exploration). A grid of 2D seismic lines or real 3D seismic surveying can be used to develop 3D stratigraphic models as basis for advanced hydrologic 3D models (Märten et al. 2014).

## 2.2 Advanced geophysical borehole logging

Conventional wireline logging tools include  $\gamma$  (natural  $\gamma$ -ray intensity), self (spontaneous) potential, neutron, resistivity, induction and others. Specific tools like sonic and NMR (nuclear magnetic resonance) provide detailed stratigraphic data (sonic velocities) and estimated hydraulic permeability, respectively. In order to measure the U grade more accurately (instead of logging the intensity of  $\gamma$ -rays originating from the progenies of U decay), prompt-fission neutron (PFN) tools with pulsed neutron generators (14-MeV DT neutrons) were developed about 40 years ago. Conventional geological interpretation relies on both down-hole logging data from above-mentioned logging tools (usually, a selected suite of tools) and the inspection of drill cuttings. Core drilling/assaying is much more expensive, but provides detailed information with regard to geochemistry, mineralogy, morphology and other characteristics (depending on the sophistication of assays including dedicated hydrological and leaching tests).

A new borehole logging tool called APFN<sup>+</sup> (Advanced PFN) combines the PFN measuring principle with geophysical, lithological and mineralogical data logging (Märten et al. 2014) as well as inclination. A high-performance pulsed (1kHz,  $>10^8$  neutrons/s) neutron generator forms clouds of thermal neutrons interacting with the formation within a range of about 1 m. 6 neutron detectors operating in multi-scaling (time-resolving) mode and a high-performance  $\gamma$ -ray spectrometer (CeBr<sub>3</sub> scintillator) are used to deduce the following parameters of the formation: accurate PFN U grade ( $pU_3O_8$ ) corrected for several influencing factors,  $\gamma$ -spectrum based U grade ( $eU_3O_8$ ), macroscopic neutron cross section (comparable to conventional neutron log), hydrogen index / porosity (comparable to conventional resistivity), deduced hydraulic permeability, density, neutron scattering potential, clay indicator, lithological category (deduced from the above geophysical parameters by cluster analysis), elemental concentrations (Si, O, Fe, S, Ca, (C), Al, K, and others), mineral abundances (SiO<sub>2</sub>, kaolinite/clay, pyrite, other Fe minerals, calcite, lignite, and others), and borehole radius. APFN<sup>+</sup> has been implemented at Heathgate for routine logging application (Märten et al. 2015). In summary, the new tool provides all essential information required to characterize the ore zone and adjacent sections with regard to ore grade, permeability/porosity, lithology, abundance of main (interfering) minerals and others.

## 3 3D structural modeling of sedimentary-hosted U deposits

### 3.1 The challenge

Sedimentary uranium deposits can be classified in several categories including (i) rollfronts (distributed at continental basins, mixed fluvial-marine genesis, or multi-episodic distal rolls), (ii) tabular type, (iii) basal channels (distinctive paleodrainage or complexly braided fluvial systems), and (iv) tectono-lithologic (redistributed primary uranium). ISL is mainly applicable to categories (i) to (iii), provided the conditions outlined in Section 1 are fulfilled. In contrast to the more regular shape of tabular deposits, rollfront and basal (paleo-)channel type deposits (and mixed forms of those) show a complicated geomorphology due to the specific metallogeny (quite often multi-horizon, staggered forms).

*Three-dimensional* (3D) structural modeling of sedimentary-hosted (hence, potentially ISL amenable) uranium deposits should integrate the following geoinformation categories:

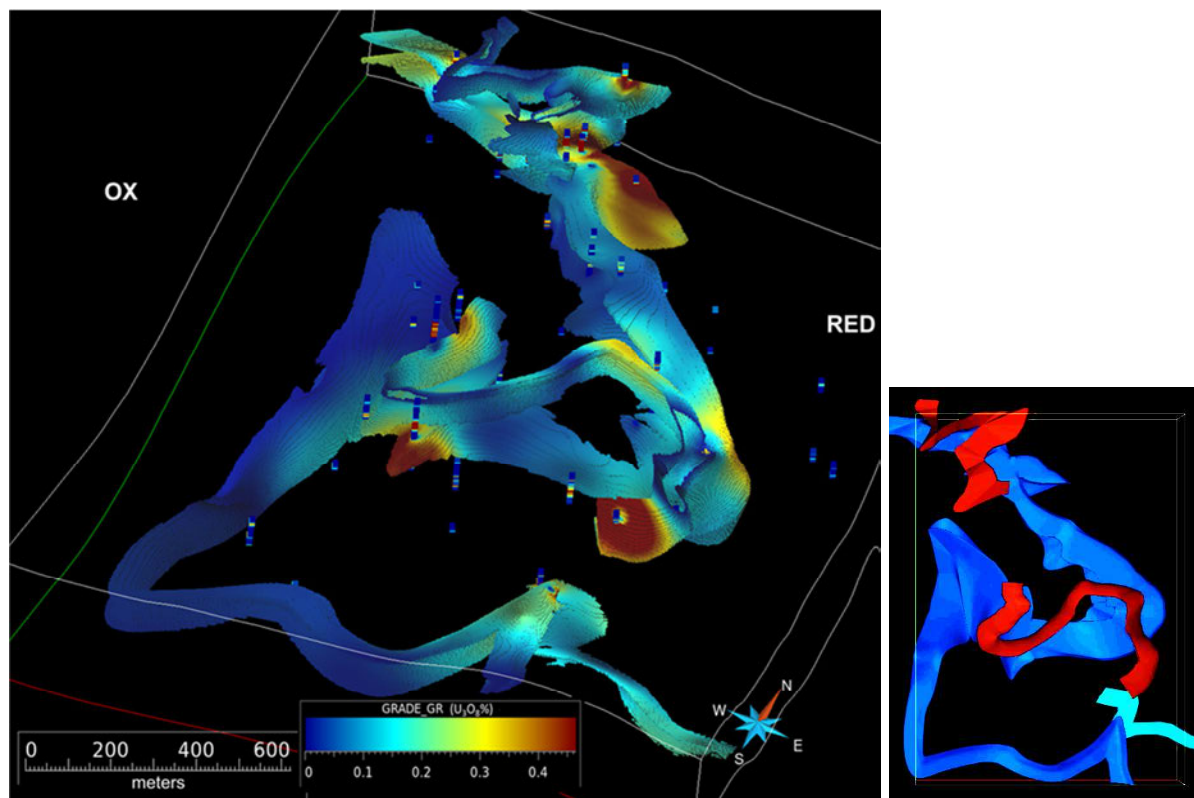
- (1) Stratigraphy/hydrogeology of regional framework in general and the deposit zone in particular (lithological/mineralogical characteristics of (sub-)strata, e.g. porosity/permeability, ...).
- (2) U grade distribution (the *resource model*).

- (3) Abundance distribution of reactive minerals interfering ISL chemistry (in particular, reductants like pyrite and organic matter that could constrain U leaching as redox competitors).

Category (1) is usually developed on the basis of both geophysical surveying (in particular high-resolution seismic, cf. Section 2.1) and drillhole data at a degree of sophistication depending on the availability and accuracy of data. Resource modeling has been often reduced to 2D contours of grade-thickness  $GT[\text{wt}\% \cdot \text{m}]$  or ‘productivity’  $P[\text{kg}/\text{m}^2]$  for relevant horizons. Category (3) data is often ignored/neglected, but could be an essential precondition for ISL planning. Data has been mainly gathered from core assays, if at all. The geophysical borehole logging tool described in Section 2.2 is an economic alternative to (expensive) core drilling and assaying.

### 3.2 Uranium rollfront modeling in 3D

Appropriate 3D resource modeling of rollfronts can be developed at sufficient drillhole density by considering morphological templates originating from rollfront deposition dynamics (reduction of U from U-bearing groundwater flow within an aquifer horizon): elongated ‘lunate’ cross-section with a high-grade ‘nose’ on the front side and two degrading (upper and lower) limbs on the tail. The quite irregular rollfronts shown in Fig. 1 are a consequence of a heterogeneous groundwater flow from the oxidized region (uranium dissolved in groundwater) to the reduced region (Zauner 2015).



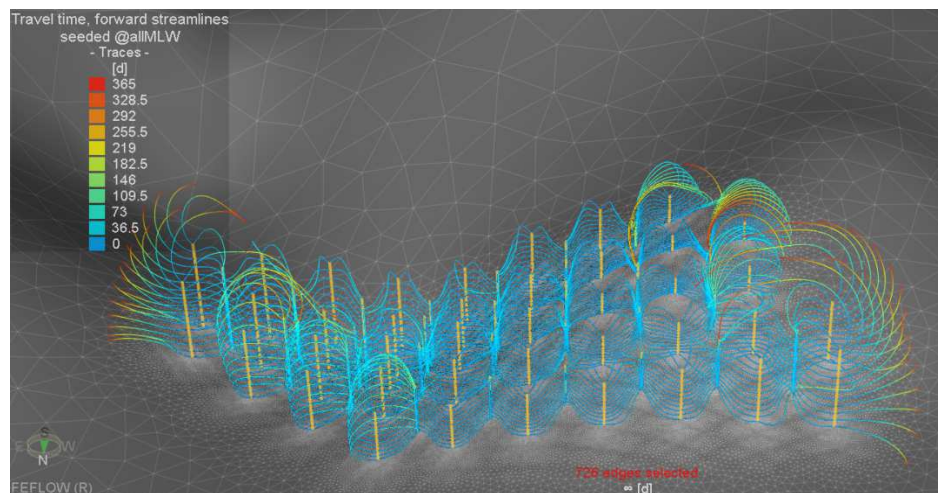
**Fig. 1:** 3D rollfront model of multi-horizon, staggered uranium deposit in a (heterogeneous) sand-stone formation (oxidized/reduced OX/RED zones indicated). Distinction of 3 different horizons illustrated as top view in the small figure on the right-hand side (Zauner 2015)

## 4 Regional and (local) ISL wellfield hydrology

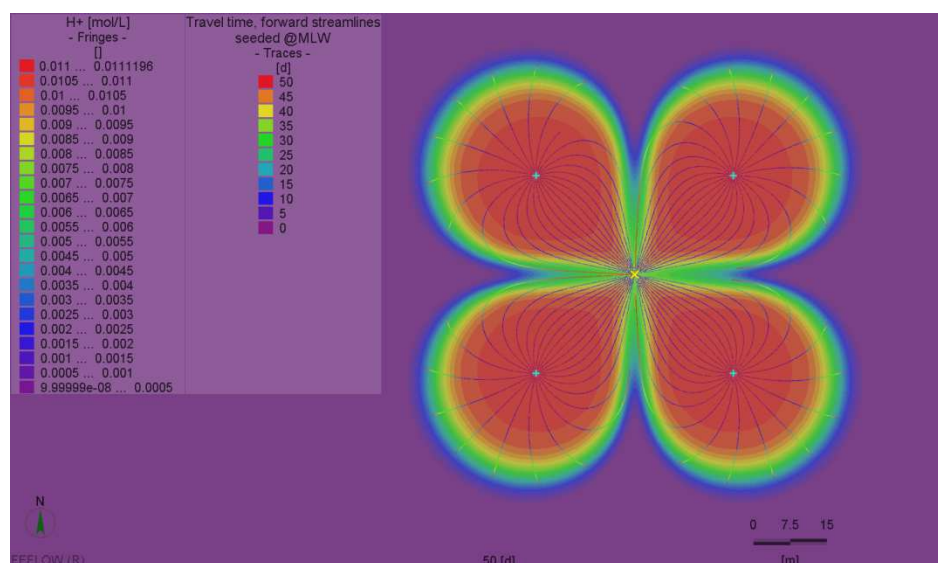
### 4.1 Wellfield design – from 2D to 3D

Conventionally, wellfields (i.e. a system of injection and extraction wells with filter sections in the mineralized horizons) have been designed by applying 2D hydrological modeling and by adjusting (balanced) flow pathline patterns to the (2D) GT contours (criterion: ‘coverage’ of GT contours by pathline patterns to achieve an optimized contact of the leaching solution with the sedimentary ore). Filter sections of wells are specified in accordance to the depth interval of the mineralized horizon.

Obviously, this quasi-2D methodology will not suffice to achieve maximum ISL recovery in the case of massive, irregular and/or stacked rollfront formations. Here 3D effects constraining the coverage of ore zone by the (3D) lixiviant flow pattern are evident. 3D hydrological modeling using state-of-the-art software packages (including mass flow simulation) on the basis of 3D structural modeling outlined in Section 3 should be the preferred planning tool. Fig. 2 shows an example for the sedimentary ore section represented in Fig. 1. Mass flow simulation (acid transport) is illustrated in Fig. 3. Note that 3D modeling requires input of anisotropy of permeability (from dedicated pump tests) in relevant sedimentary strata. The utilization of 3D hydrological modeling for optimizing wellfield design is illustrated in Fig. 4 (criteria: coverage of ore zone and minimization of ineffective lixiviant flow).



**Fig. 2:** 3D image of lixiviant streamlines in a 5-spot well pattern, applied to a rollfront section shown in Fig. 1 (vertical scale exaggerated). Streamline color is indicative of travelling time (cf. legend).



**Fig. 3:** 2D projection of a 3D acid  $[H^+]$  mass flow simulation in a single 5-spot well pattern (with central extractor).  $[H^+]$  concentration image overlaying streamline pattern differentiated by travel time.



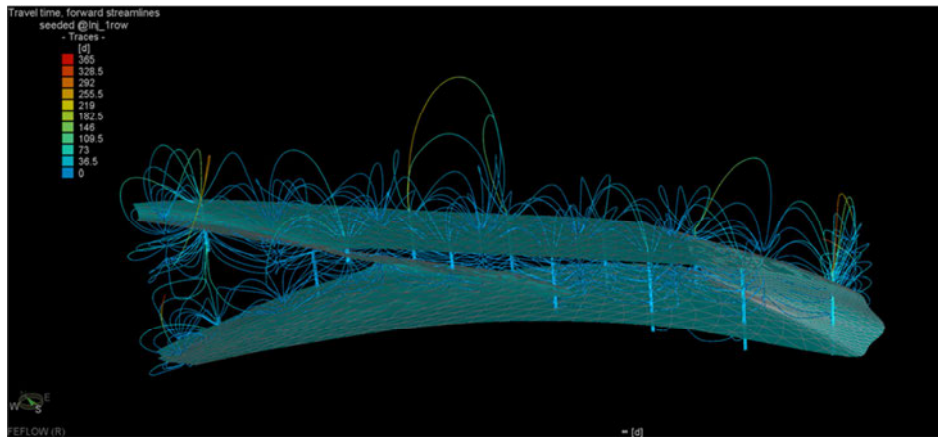


Fig. 4: 3D image of lixiviant streamlines in a wellfield section overlaying the mineralized rollfront (status before optimization to accentuate ineffective lixiviant pathlines)

## 4.2 Wellfield hydrology embedded in regional scale

Whereas the (local) wellfield hydrology needs to be understood to maximize the metal recovery under balanced flow conditions, the *regional* scale hydrology is most important to investigate (and to minimize) the environmental impact of ISL wellfield operation and to demonstrate the control of mining fluid within the production zone. State-of-the-art 3D modeling enables the embedment of (local) wellfield hydrology (a highly dynamic regime) in the regional context, i.e. by simulating the regional groundwater flow (*the hydrological framework of ISL*) and its disturbance by wellfield operation, in particular by considering any possible hydraulic connectivity between strata and along tectonic faults (if relevant).

## 4.3 Optimization of hydrological ISL performance

The follow-up/adjustment of hydrological modeling on the basis of ISL operational data (flow rates and recovery) can be used to optimize the performance in two respects:

- (1) Wellfield scale: Optimize recovery by adjusting wellfield hydrology to better access ore zones in low-flow or even dead-flow areas (change of flow regimes by flow modifications, re-screening of wells, role reversals of wells, infill wells etc.).
- (2) Regional scale: Minimize (or – in the worst case – reverse) the excursion of mining fluid into the environment by running the hydrological model in comparison to monitoring well data.

# 5 ISL geochemistry and operational control

## 5.1 ISL – a complex reactive transport phenomenon

The injected leaching solution undergoes a continuous alteration along the flow pathline towards the extractor (a mixing point of mining fluid from all pathlines). In addition to leaching the uranium mineral(s), there are multiple interfering reactions that change the ionic composition, pH value and redox potential. The interrelation of the hydrological ISL regime (quantified by the average pore volume exchange rate for the given wellfield geometry; simulated by advection/dispersion approaches including dual-porosity, cf. Section 4) and ISL chemistry (lixiviant-ore interaction: thermodynamics and kinetics) define the recovery of uranium as function of operation time. The actual ISL cycle, i.e. injection of lixiviant, leaching within a wellfield pattern, extraction of pregnant lixiviant, recovery of uranium by ion exchange IX (in exceptional cases by solvent extraction), the reformation (i.e. the dos-

age of acid/bicarbonate depending on ISL type, addition of oxidant and, optionally, catalyzer), is schematically shown in Fig. 5. The recycling condition determines the chemical composition of the lixiviant throughout the lifetime of the wellfield(s) considerably (accumulation of released elements).

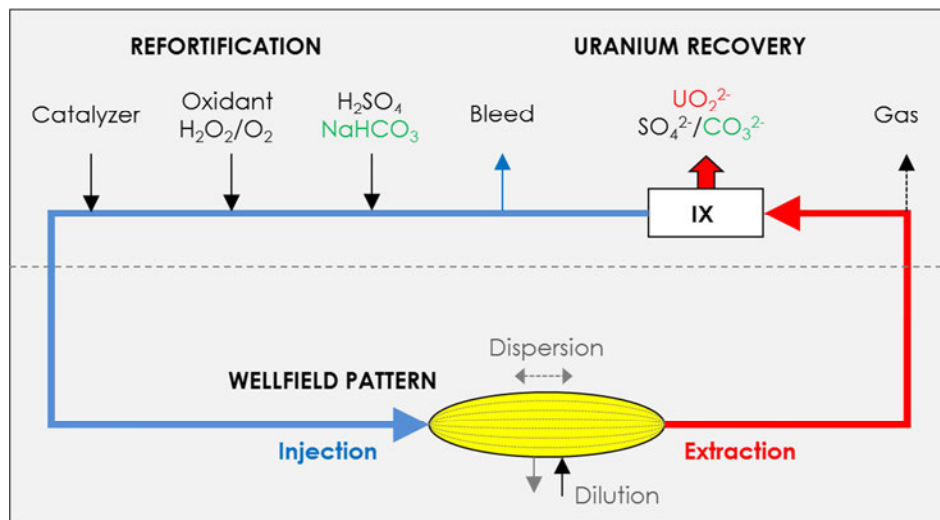


Fig. 5: Schematic of ISL cycle for acid and alkaline (green symbols) conditions. Uranium is recovered by IX capture of anionic uranyl sulfate complexes or uranyl carbonate complexes, respectively.

## 5.2 Exploiting reaction kinetics for optimized ISL control

The kinetic rates of uranium leaching and all interfering lixiviant-rock interactions, both depending on chemical conditions, determine the recovery curve *primarily*. 3D-effects of reactive transport within wellfields (diversity of flow path lines) are also important, but second order compared to *kinetics*. A recent 1D reactive-transport model (software *KiLea*) reflects the kinetic interrelations explicitly (Märten et al. 2014) by considering the dependence of reaction rates ( $r$ ) on  $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ , concentration of electron acceptors  $[\text{A}^{\text{e}}]$  (the oxidation potential), temperature ( $T$ ) and other optional factors in the following form (applied to primary reactions including U leaching and main interfering reactions):

$$r = r_0 \cdot [\text{H}^+]^a \cdot [\text{A}^{\text{e}}]^b \cdot \exp[-E_a/(R \cdot T)] \cdot \dots \quad (1)$$

( $r_0$  – rate constant,  $a, b$  – parameters,  $E_a$  – activation energy,  $R$  – universal gas constant).

The consumption of oxidation potential  $[\text{A}^{\text{e}}]$  for typical reducing reactions is quantified by the numbers of electrons to be exchanged in the redox process: 2 moles per mole U, 14 moles per mole pyrite  $\text{FeS}_2$ , 4 moles per mole organic carbon (modelled as  $\text{CH}_2\text{O}$ ) etc. It is very important that the competition between the reducing reactions is reproduced by the model accurately (by exactly balancing  $\text{e}^-$  acceptors as realized in *KiLea*). Note that parameter  $b$  is  $>0$  in general, however, parameter  $a$  is  $>0$  for uranium minerals, whereas it is  $<0$  for metal sulfide minerals and organics' degradation. This defines the optimization potential with regard to pH in the case of strongly reducing ore.

Fig. 6 represents the results of a *realistic* wellfield simulation (acidic ISL at injection pH 1.2, 0.2 wt% ore,  $0.086 \text{ d}^{-1}$  average pore volume exchange rate): (i) as function of oxidation potential for a non-pyrite ore body, (ii) for a fixed oxidation potential in dependence on pyrite grade, (iii) at a fixed high pyrite grade as function of oxidation potential. It demonstrates the *constraint* leaching of uranium in cases (i) and (ii) (at low  $[\text{A}^{\text{e}}]$  and high pyrite grade, respectively) and the compensation of the pyrite interference by increasing the oxidation potential in case (iii). Note that  $[\text{A}^{\text{e}}] = 1 \text{ mmol/L}$  corresponds to an  $\text{O}_2$  concentration of 8 ppm (typical oxygen solubility in water). Oxidation potentials  $[\text{A}^{\text{e}}]$  in excess of 50 mmol/L can be implemented practically.

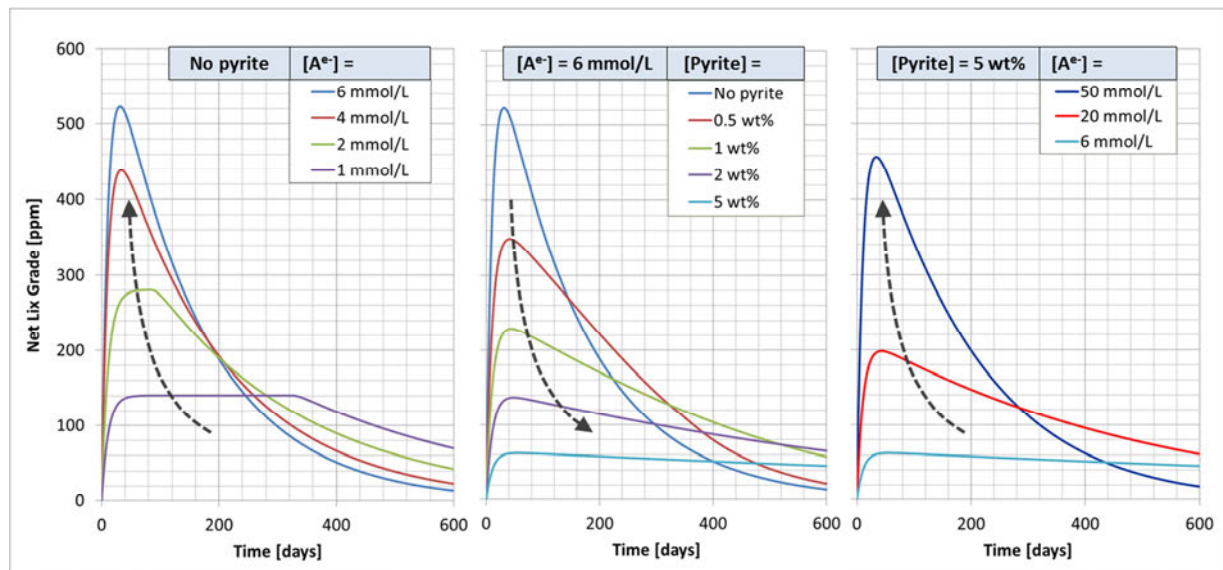


Fig. 6: Simulated U extraction curves as function of oxidation potential and pyrite abundance (see text)

Fig. 6 shows the potential to optimize leaching conditions in dependence on ore characteristics (here demonstrated for pyrite). The degradation of organics has a similar interfering effect as pyrite (in general terms: the competition of reductants). The overall optimization of leaching chemistry includes the injection pH and accounts for all major neutralizing minerals (calcareous minerals, clay and feldspar species, effect of cation-exchange capacity of clays, etc.). In this way, ISL can be really *controlled* for economic recovery. This model-based optimization has been successfully implemented at Heathgate.

The optimization approach described above could also be applied to the recovery of other metals from sulfidic mineral textures.

## 6 Post-mining aquifer restoration and natural attenuation

### 6.1 Requirements and approaches

During ISL operation, the mining fluid extent inside the mining aquifer is controlled by applying regional hydrological modeling, supported by bleeding from the lixiviant cycle as shown in Fig. 5, and usually monitored by observation wells surrounding the mining zone. In this way, the impact of ISL mining on the environment is minimized in accordance with regulatory conditions (cf. Section 4.3). The restoration of the mining aquifer depends on several factors including baseline conditions (integration of the mining aquifer within the regional hydrological system, groundwater use category, etc.).

Most US-American operations (alkaline ISL) have to clean the aquifer after mining back to baseline groundwater quality by applying reverse osmosis (RO) to the extracted mining fluid. Whereas the RO permeate is re-injected, the highly saline concentrate is disposed into deep wells. About 5 to 10 pore volume exchanges are necessary for the clean-up usually.

Acid ISL is mainly applied in no-use category aquifers at remote locations (Kazakhstan, Australia). Here, natural attenuation (NA) has been demonstrated to remediate the aquifer in long term, under certain conditions enhanced by supporting measures (e.g. in-situ treatment).

## 6.2 (Enhanced) natural attenuation (NA)

Acid mining fluid gets attenuated by exactly the same (neutralizing and reducing) reactions that interfere ISL of uranium (outlined in Section 1 and 5). Reactive-transport modeling (with a geochemical ensemble extended from acid to neutral pH conditions on the basis of lab tests) was applied to demonstrate the NA potential and to quantify attenuation timeframes (Kalka et al. 2011 and references in it).

## 7 List of references

- Kalka H, Märten H, Woods P (2011) ISR Mine Closure Concepts. Nachhaltigkeit und Langzeitaspekte bei der Sanierung von Uranbergbau- und Aufbereitungsstandorten. Proceedings des Internationalen Bergbausymposiums WISSYM. Ed. Paul M. ISBN 978-3-00-034226-4. 201-215
- Märten H (2006) Environmental Management and Optimization of In-situ Leaching at Beverley. Uranium in the Environment – Mining Impact and Consequences. Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Uranium Mining and Hydrogeology. Eds. Merkel BJ, Hasche-Berger A. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg: 537-546
- Märten H, Marsland-Smith A, Ross J, Haschke M, Kalka H, Schubert J (2014) Optimization of Uranium In-situ Recovery Based on Advanced Geophysical Surveying and Borehole Logging Technology. Uranium – Past and Future Challenges. Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Uranium Mining and Hydrogeology. Eds. Merkel BJ, Arab A, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg: 105-112
- Märten H, Marsland-Smith A, Ross J, Haschke M, Kalka H, Schubert J (2014) Advancements in Exploration and In-situ Recovery of Sedimentary-Hosted Uranium, International Symposium on Uranium Raw Material for the Nuclear Fuel Cycle: Exploration, Mining, Production, Supply, and Demand, Economics and Environmental Issues, Vienna, IAEA: <http://www-pub.iaea.org/iaeameetings/cn216Presentations.aspx> (download)
- Märten H, Marsland-Smith A, Packer B, Ross J, Garte R, Kalka H, Schubert J (2015) Multi-Functional Borehole Logging Tool Based on Pulsed-Neutron Generator Technology, AusIMM International Uranium Conference 2015, 09-10 June 2015, Adelaide, South Australia
- Woods P, Pool T, Beneš V, Gorbatenko O, Jones B, Märten H, Solodov I, Slezak J (2015) Developments in In Situ Leach (ISL) Mining – Overview of ISL Operations. International Atomic Energy Agency Nuclear Energy Series, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria (in press)
- Zauner M (2015) Geological Development and 3D Modeling of the Mt. Taylor Uranium Ore Deposit in New Mexico / USA. Master Thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg / Helmholtz Zentrum Freiberg für Ressourcentechnologie / UIT Dresden

---

# Fracking with supercritical CO<sub>2</sub>

---

Merkel, Broder

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09599 Freiberg;  
Email: [merkel@geo.tu-freiberg.de](mailto:merkel@geo.tu-freiberg.de)

---

**Abstract:** The total amount of geothermal energy available is rather small in comparison to the available solar energy. Despite this, geothermal energy mainly based on radioactive decay of natural radioisotopes such as potassium, uranium and thorium has the potential to cover a significant share of the global energy demand. Nowadays producing electricity based on geothermal energy is state of the art in active volcanic areas. The utilization of geothermal energy for heating buildings and water is common in many countries. But producing electrical energy in non-preferential geological areas is still a challenge. This paper focuses on the utilization of carbon dioxide instead of water as heat transporting fluid from deep reservoirs, which have to be created by fracking impermeable crystalline rocks. Without fracking heat extraction would not be economic due to the low heat convection in solid rock. Fracking with supercritical carbon dioxide is rather different from fracking in the oil industry where water and several additives are used. Carbon dioxide is a naturally occurring gas, which is emitted to the atmosphere in all volcanic areas around the world. In the proposed setup carbon dioxide is circulated in a closed cycle and only a minor part of the fluid is consumed by fluid-rock interactions.

---

## 1 Introduction

Geothermal energy utilization can be based on different technologies, geological settings and different depths of boreholes. The utilization of geothermal energy is usually subdivided into heating and generating electrical power. Both, space heating including heating of water and electrical power generation is state of the art and can be based on the utilization of warm or hot groundwater or, if no groundwater is available, by collecting the heat with downhole heat exchangers. The latter option is mostly only used for heating purposes since the amount of energy is rather limited and thus not economical for producing electricity. The utilization of hot water and steam in volcanic areas and in special geological settings around the world is based on a well-established technology. However, we do as well have other geological settings where proper and approved technologies are not yet in place (Tab. 1).

While the utilization of magma seems to be beyond our nowadays' possibilities, deep geopressed basins might be used in the near future. But this is a technology that can only be applied in certain areas. Hot Dry Rock (HDR) was for the first time investigated in Fenton Hill (USA) and later in e.g. Jijiori, Ogeschi (Japan), Rosemanowes Quarry (UK) and Soultz-Sous-Forêts (Europe). HDR is based on crystalline rocks such as granite and is thus possible more or less everywhere by drilling boreholes to depths between about 3 and 6 km. Only in very rare geological settings crystalline rocks are water-bearing zones because water can flow in crystalline rocks only via open fissures and fractures. Deep fault zones might be water-bearing zones and may then be utilized by applying the same technology as in volcanic areas.

**Tab. 1: Geothermal potential and total energy in EJ for different resource types in the United States and the whole world (Mock et al. 1997)**

Resource Type	US 10 <sup>3</sup> EJ	World 10 <sup>3</sup> EJ
Hydrothermal (vapor and liquid dominated)	9,6	130
Geopressed (a)	170	540
Magma (b)	500 – 1,000	5,000
Hot dry rock (c)		
Moderate to high-grade ( $\delta T > 40$ °C/km)	6,000	26,500
Low-grade ( $\delta T < 40$ °C/km)	24,000	78,500
Total of all grades	30,000	105,000

EJ = 1 exaJ = 10<sup>18</sup> J. 1996 worldwide commercial energy demand = 350 EJ.

(a) includes hydraulic and methane energy content.

(b) to a depth of 10 km, and initial rock temperature > 650 °C.

(c) to a depth of 10 km, and initial rock temperature > 85 °C

## 2 Enhanced Geothermal Systems with supercritical carbon dioxide

If the crystalline rocks are not fractured and existing fractures are not open, respectively, heat extraction would only be possible by downhole heat exchangers. Due to the low heat conductance of rocks heat extraction is limited to the near field of the borehole. Multiple boreholes would be needed which is far too expensive for deep drillings. Thus the general idea of HDR and EGS (Enhanced Geothermal Systems), respectively, is to have at least two boreholes. Cold water is injected into one well and hot water is pumped up from the other well. However, this is only possible if the reservoir between both boreholes is water-permeable. This can be attained and maintained by injecting the cold water with high pressure into the injection borehole and by that either creating fissures or fractures or opening already existing ones. Fractures will be created perpendicular to the minimum principal stress in the rock. The propagation of fracture growth will be in both directions from the injection borehole. Thus the knowledge about the stress field in the potential geothermal reservoir is of great importance with respect to the drilling direction of the borehole in the reservoir. In many cases horizontally drilled boreholes perform best. Creating multiple cracks and fractures is essential because the more fractures can be generated the better will the heat extraction from the reservoir be. A fracture network with a crack distance of a few meters would be the optimum.

In all HDR experiments performed so far water was used as fluid for fracturing and the subsequent circulation of the fluid for heat mining. As a matter of fact water is a very good fluid due to its high heat capacity and universal availability. Furthermore, water is a natural fluid and occurs in huge amounts in the subsurface. But other fluids could be used as well. Brown proposed the utilization of supercritical carbon dioxide (Brown 2000, 2003). The critical point for CO<sub>2</sub> is reached at 31 °C and a pressure of 7,383 MPa. Supercritical substances behave like dense gases; increasing the pressure will not transform the dense gas into its liquid phase.

The heat capacity of supercritical carbon dioxide and water depends on temperature and pressure. However, this dependency is more significant for supercritical carbon dioxide (Tab. 2). Furthermore, the density of scCO<sub>2</sub> significantly depends on pressure and temperature and varies between 400 and 1000 g/dm<sup>3</sup>.

**Tab. 2: Isobaric specific heat capacity of water and supercritical carbon dioxide depending on temperature and pressure (calculated by means of EOS-SCx Ver.0.2w (Ohmori 2002))**

		65 MPa	75 MPa	85 MPa
<b>Water</b>	<b>120°C</b>	74.05	73.74	73.46
	<b>150°C</b>	74.68	74.33	73.99
	<b>180°C</b>	75.53	75.10	74.70
<b>scCO<sub>2</sub></b>	<b>120°C</b>	71.92	70.34	69.19
	<b>150°C</b>	70.59	69.17	68.10
	<b>180°C</b>	68.99	67.90	67.01

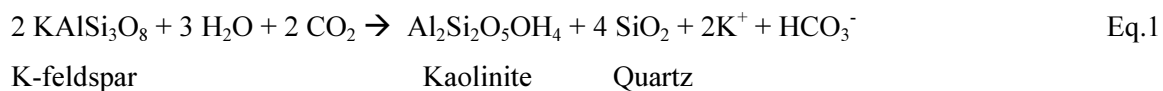
Tab. 2 shows that water always has a slightly higher heat capacity than supercritical carbon dioxide. However, scCO<sub>2</sub> has a significant lower viscosity than water and will thus be able to migrate even into hairline cracks. By this it is likely that more multiple cracks will be produced with scCO<sub>2</sub>.

Assuming a 4000 m deep HDR reservoir with a temperature of 120°C and a head pressure of 30 MPa and 20° for CO<sub>2</sub> at the surface we will get an increase in pressure due to the weight of the CO<sub>2</sub>. The density of liquid CO<sub>2</sub> at 30 MPa and 20°C is 1.02 g/cm<sup>3</sup> and will decrease when getting supercritical. Thus at 4000 m depth the density will be 0.837 g/cm<sup>3</sup> (at 65 MPa, 120 °C). The specific isobaric heat capacity of scCO<sub>2</sub> under these conditions will be 71.92 J/(mol·K) in comparison to 74.05 J/(mol·K) for water assuming the same boundary conditions. This small disadvantage is easily compensated by the lower viscosity of scCO<sub>2</sub>: 8.01·10<sup>-5</sup> Pa·s versus 2.49·10<sup>-4</sup> Pa·s for water. This means it is lower by a factor of about 5. In contrast to that the heat conductivity of scCO<sub>2</sub> under these condition is rather small (0.101 W/m·K) in comparison to water (0.721 W/m·K). However, the heat conductance of the fluid in a HDR system is not a very important parameter, because heat is transported by advection of the fluid on the one side and via conduction in the solid rock on the other side. The results given above were calculated by means of the equation of state from Span (1993) using the software EOS-SCx Ver.0.2w (Ohmori 2002).

But scCO<sub>2</sub> has even more advantages:

1. It directly reacts with minerals by to carbonization and it reacts with water and forms carbonic acid, which again reacts with minerals and rocks.
2. It can be transported as supercritical “gas bubble” from the injection borehole to distinct distances from the borehole. The scCO<sub>2</sub> bubble can then be mixed with water to create carbonic acid, which is then used for the chemical reactions with the rock.
3. Finally, in the production well the scCO<sub>2</sub> will expand and thus the buoyancy effect will allow running the entire subsurface circulation without submersible pumps.
4. According to the Joule-Thomson effect a considerable amount of heat will be transferred into pressure while enthalpy remains unchanged.

Sugama et al (2010) investigated the behavior of granite and other rocks at 250°C and 17 MPa with scCO<sub>2</sub> over a period of 3 days. Granite carbonation of plagioclase feldspar (albite) led to the formation of amorphous sodium and potassium carbonates and clay-like by-products. Quartz showed more or less no reactivity with scCO<sub>2</sub>. Feldspars along cracks and fractures will dissolve over time according to Eq.1 and form Kaolinite and potentially quartz.





Higgs et al. (2015) studied the Pretty Hill Formation of the Otway Basin (Australia) as a natural analogue for the geological storage of anthropogenic CO<sub>2</sub>. They examined the effects of CO<sub>2</sub> and the reservoir heterogeneity on CO<sub>2</sub>-related reactions. In areas with high CO<sub>2</sub> content and high water saturations feldspars underwent complete reaction resulting in sandstones, kaolinite, and siderite (Fig 1).

This shows that after fracking granite a chemical alteration processes will take place if a certain amount of water is available. These alteration processes will cause an increase in permeability with time and will keep fractures open even if the pressure of the injected fluid is lowered. Thus closing of fractures will not occur and adding of proppants is not needed. It is likely that the chemical reactions will lead to a widening of cracks and fractures, but fine clay particles may as well be transported with the circulating fluid and could cause clogging problems. However, these are questions which can only be answered by performing a pilot project. For such a pilot study two boreholes to a depth of about 1 km in granite would be sufficient to maintain a temperature of about 35°C.

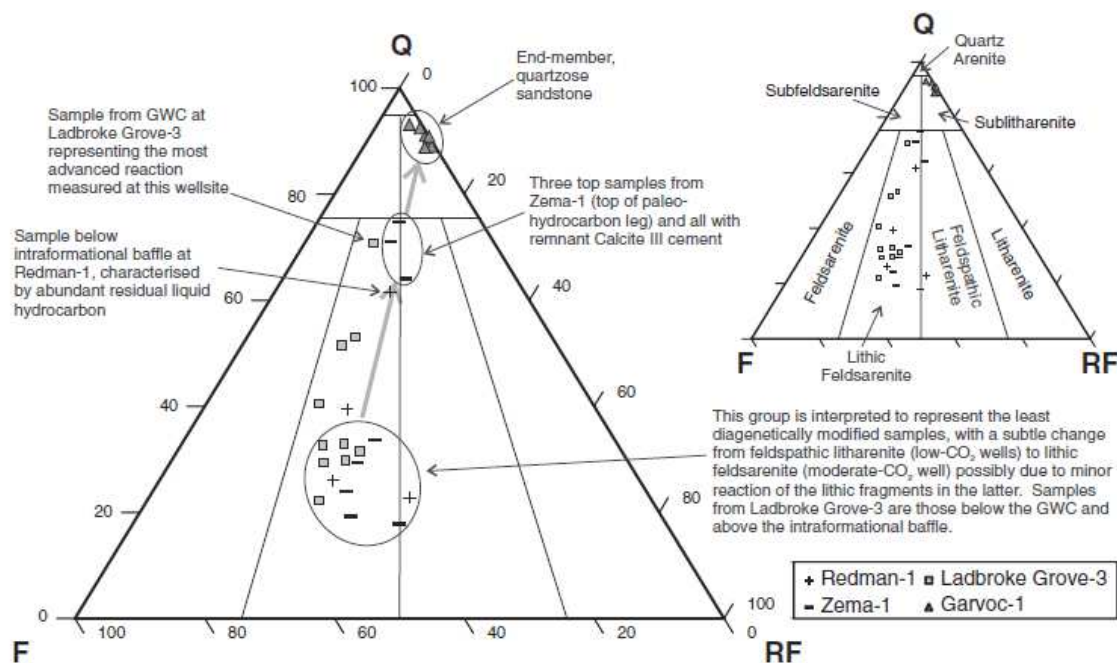


Fig 1. Alteration of feldspar towards quartz due to contact with CO<sub>2</sub> (Higgs et al. 2015)

### 3 Conclusion

Hot dry rock by means of scCO<sub>2</sub> is feasibly. This has been shown in a study performed by TU Bergakademie Freiberg (Merkel et al. 2005). However, several questions and uncertainties can only be answered with a pilot project. One very important question is whether the frack propagation can be controlled to avoid the release of CO<sub>2</sub> from the geothermal reservoir. Not easy to predict are the kinetics of the chemical processes which may have a significant effect on the permeability of the geothermal reservoir in the long term. Finally the availability of CO<sub>2</sub> at moderate to low prices is an open point.

## 4 References

- Brown, D. W. (2000): A Hot Dry Rock Geothermal Energy Concept Utilizing Supercritical CO<sub>2</sub> Instead of Water. – S. 1-2; Stanford (Proceedings, 25<sup>th</sup> Stanford Geothermal Workshop).
- Brown, D. W. (2003): Geothermal energy production with supercritical fluids. (US-Patent 6.668.554).
- Higgs, K.E., Haese R.R., Golding S.D., Schacht U. & Watson M.N. (2014): The Pretty Hill Formation as a natural analogue for CO<sub>2</sub> storage: An investigation of mineralogical and isotopic changes associated with sandstones exposed to low, intermediate and high CO<sub>2</sub> concentrations over geological time. *Chemical Geology* 399, 36–64
- Merkel et al. (2005): scCO<sub>2</sub> – Machbarkeitsuntersuchung über den Einsatz von Hot Dry Rock Geothermie zur Elektrizitätserzeugung mit Hilfe von überkritischem CO<sub>2</sub>. <http://tu-freiberg.de/geo/hydro/research/tiefengeothermie>
- Mock, J. E., Tester, J. W. & Wright, P. M. (1997): Geothermal Energy from the Earth: Its Potential Impact as an Environmentally Sustainable Resource. – *Annu. Rev. Energy Environ.*, **22**: 305–356; Harvard University.
- Ohmori, T. (2002): EOS-SCx Ver.0.2w – The Program Calculating Density and Thermodynamic Properties by the Equations-of-State for Water, Methanol, and Carbon Dioxide. – (<http://hp.vector.co.jp/authors/VA030090/>).
- Span, R. & Wagner, W. (1996): A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. – *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25** (6): 1509-1596, 39 Abb., 35 Tab.; Melville.
- Sugama T., Ecker L., Butcher T. (2010): Carbonation of Rock Minerals by Supercritical Carbon Dioxide at 250°C. BNL-93722-2010-IR; <http://www.bnl.gov/isd/documents/73886.pdf>

---

# Extraction of rare-earth metals from leaching solutions of polymineral raw materials

---

Lutckii Denis

Candidate of Engineering Sciences, Ass.-Prof., National Mineral Resources University of Mines, Russia, Saint Petersburg, 21 line, building 2, email: [infinity85@list.ru](mailto:infinity85@list.ru)

---

**Abstract:** The correlations between thermodynamic parameters and structure of solvates and their extractive power, the sequence of lanthanides salt anion and organic ligand in order of increase of extractive capacity of solvates and salt anion nature effect on structure and thermodynamic of complex formation in reference to tributylphosphate, amines and salts of quaternary ammonium compounds and carboxylic acids are describe in this paper.

---

## 1 Introduction

It is possible to use some kind of sources of industrial pollution, like as tailings storage, nonutilizable waste water of mining-and-metallurgical integrated works, as sources of raw materials of nonferrous and rare earth metals. It can be feasible to recovering of valuable components from leaching solutions or from waste water by method of solvent extraction. There are many types of extractants used for metal recovering from water solutions. Most commonly in use is neutral organophosphate chemicals (tributylphosphate), acidity extractants (carboxylic acids, D2EHPA), amines and salts of quaternary ammonium compounds.

At solvent extraction by salts of quaternary ammonium compounds the ion of metal is exist in organic phase as complexes:  $(R_4N)_2[Me(An)_x]$  (Dibrov et al. 2002). Stability of solvated complexes and, as follow, the value of extraction constant is depending of it composition. At solvent extraction by carboxylic acids or acidic ethers of phosphoric acid (D2EHPA) the solvated complexes compound have a structure  $MeR_3(HR)_x$ ,  $x = 0-3$  (Dibrov et al. 2003). At solvent extraction by neutral organophosphorous compounds solvated complexes  $MeAnTBF_3$  are form (Douglas and Flett. 2005). The complex stability is depending on anion nature. The influence of cation nature on extractive activity of REE is illustrated by the follow sequence of lanthanides for carboxylic acids  $La(III) > Ce(III) > Pr(III) > Nd(III) > Sm(III) > Eu(III)$  (Chirkst et al. 2004). The extractive activity is increase with the decreasing of the ionic radius, or with increasing of the electropolar activity of metal ion. In case of solvent extraction by tributylphosphate the distribution coefficient is increase with value of lanthanides atomic number. For solvent extraction process for quaternary ammonium compound (Majdan et al. 1994) we have inverse dependence between Ln extractive activity and their ionic radii.

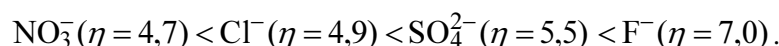
## 2 The purpose of this project

Determination of correlations between thermodynamic parameters and structure of solvates and their extractive power. Creation of sequence of lanthanides salt anion and organic ligand in order of increase of extractive capacity of solvates. Development of theory of salt anion nature effect on structure and thermodynamic of complex formation.

## 3 Experimental

The methodology of research of zirconium, yttrium and lanthanides extraction from aqueous solutions with different anions based on the influence of the anion nature on REM extractability. This conception based on the theory of "hard" and "soft" acids and bases. Anionic series selected in accordance with known methods mineral acid leaching. The influence of nitrate, chloride and sulfate anions on the extraction equilibrium was investigated.

Have been studied systems made of pure chemical reagents. Anions of salts taken for research in accordance with the increase of their Pearson "hardness":



Pearson "hardness" ( $\eta$ ) of bases depends on the electronegativity of the central atom of the anion ligand. The phases mixed by using the Parallel Auto-MATE® Reactor System manufactured by HEL with automatic maintenance of pH. Delamination of phases performed on a centrifuge produced by Koehler K61002. The analysis of zirconium content in aqueous phase (initial and equilibrium) was performed by titrimetric method using an automatic titrator Mettler Toledo T70 with a photosensitive electrode Mettler Toledo DP 5 Phototrode. The analysis of yttrium (III) and the lanthanides in an aqueous phase (initial and equilibrium) was performed photometrical with arsenazo III indicator method using an automatic titrator with a Mettler Toledo T70 photosensitive electrode Mettler Toledo DP 5 Phototrode. A content analysis of fluoride and nitrate ions was made by direct potentiometry method using ion-selective electrode. The analysis of sulfate ion concentration in its molar concentration not exceeding 0.05 mol/dm<sup>3</sup> was made by turbidimetric method. The content of the metal cation in the organic phase was calculated from the difference between ion concentration in initial and equilibrium aqueous phases, account the difference of the phase volumes.

$$C_{org} = \frac{(C_0 - C_{aq})}{\alpha} \quad (1)$$

where,  $C_{org}$  and  $C_{aq}$  - equilibrium REM concentration in the organic and aqueous phases, mol/l;  $C_0$  - initial REM content in the aqueous phase, mol/l;  $\alpha$  - volume ratio of organic and aqueous phases.

The distribution coefficient was calculated by the equation:

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (2)$$

Studying the extraction equilibria of yttrium and lanthanides had been used tributyl phosphate, quaternary ammonium salts and two types of carboxylic acids: naphthenic and oleic. Such extractants were selected according to the mechanism of extraction processes. Extraction of neutral organophosphorus

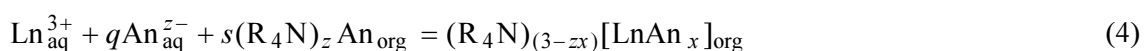
compounds, which include TBP, proceeds through the formation of covalent bonds to the donor-acceptor mechanism:



### 3.1.1.1.1.1

where,  $\text{Me}_{\text{aq}}^{z+}$  - hydrated metal cation,  $\text{An}_{\text{aq}}^{-}$  - inorganic anion ligand, TBP - tributyl phosphate molecule.

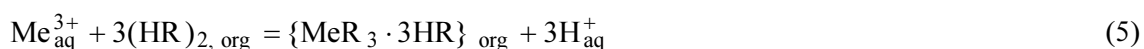
The extraction process is generally organic amines and salts of quaternary ammonium bases in particular (which belongs TABAS) usually is due to ion exchange reactions. Reaction extraction of cations REM quaternary ammonium salts of the same anion described by the equation:



### 3.1.1.1.1.2

where,  $q = x - s$ ;  $s = \frac{3 - zx}{z}$ .

The extraction by carboxylic acids flows through the cation exchange mechanisms. The extractant was taken in stoichiometric accordance to extraction equilibrium equation.



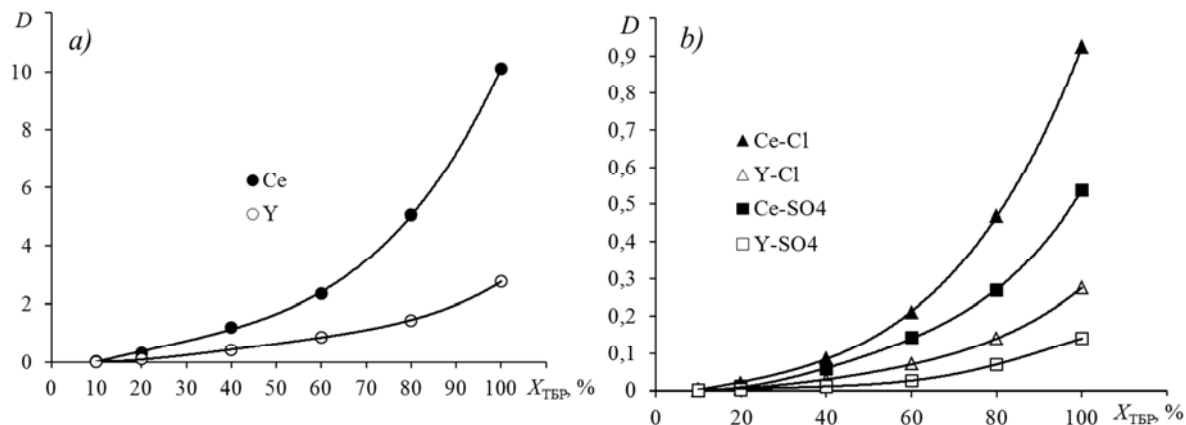
### 3.1.1.1.1.3

The molar weight of oleic acid is 282,5 g/mol, formula  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$  average dissociation constant  $\text{pKd} = 5,9$ . The molar weight of naphthenic acid is 226 g/mol, formula  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$  average dissociation constant is  $\text{pKd} = 5,1$ .

The volume ratio of organic and aqueous phases in the experiments with tributyl phosphate and salts of quaternary ammonium bases were selected in accordance with industrial ratio, 1:2. In case of carboxylic acid the volume ratio was 1:10.

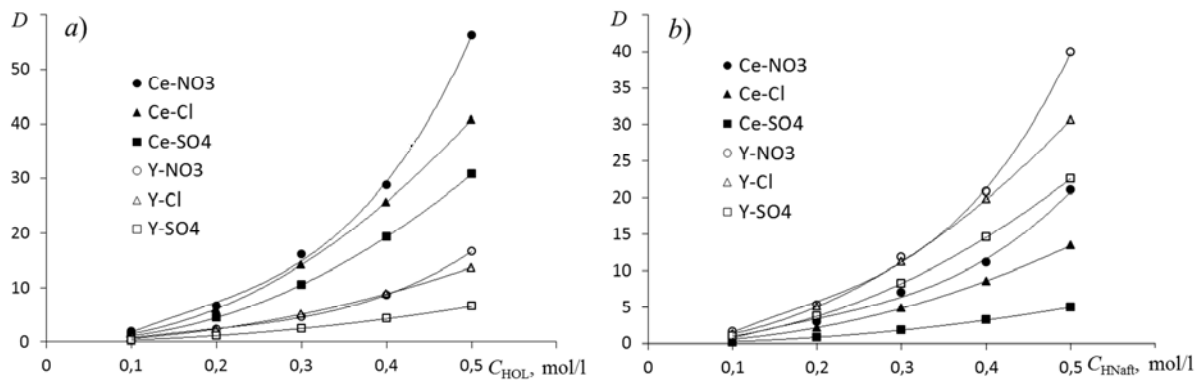
## 4 Results

By increasing the anion ligand "hardness" as a Pearson base reduced REM extraction with tributyl phosphate (Figure 1) and carboxylic acids (Figure 2).



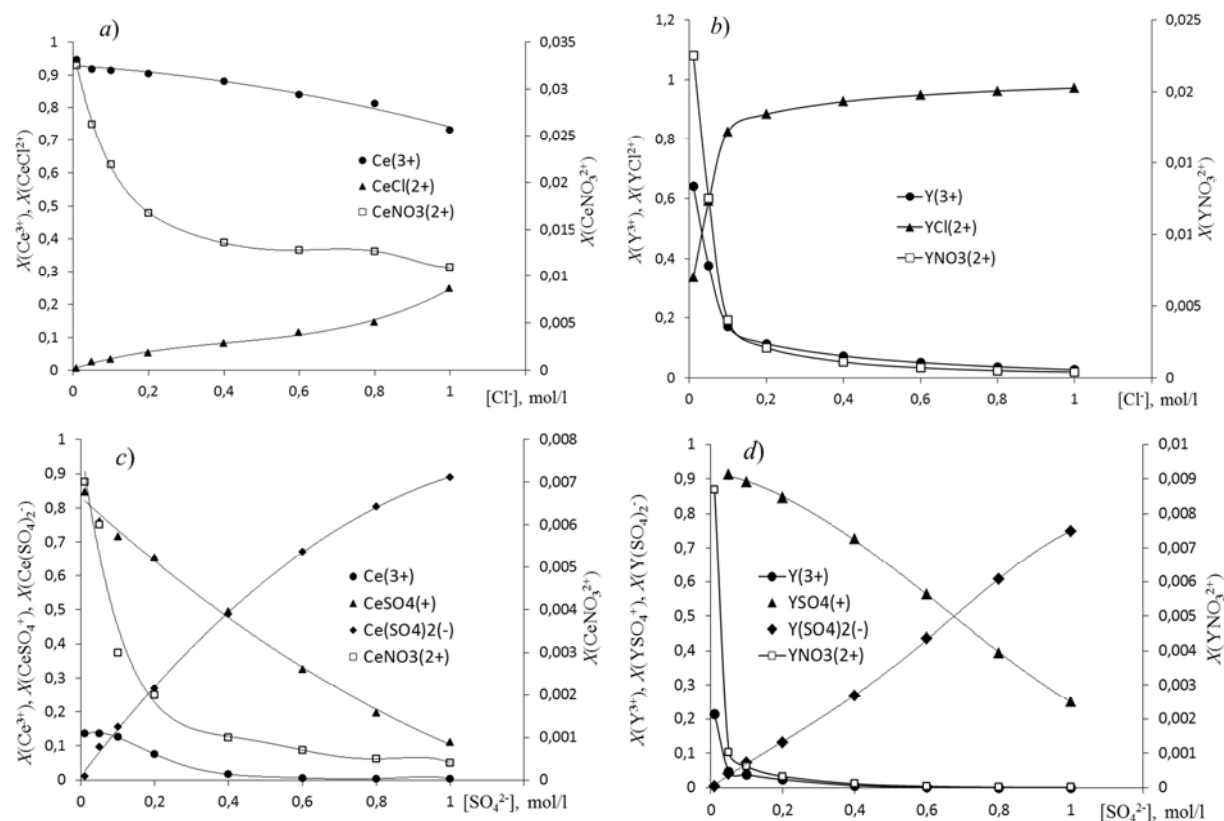
**Fig. 1:** The dependence of distribution ratios of cerium and yttrium on concentration of TBP in the nitrate (a), sulfate and chloride ion (b) media

A sharp decrease of cerium and yttrium extractability by changing the ion media from nitrate to chloride and further to sulphate was observed. Applying of TBP in the chloride and sulphate media is inappropriate in case of extremely low distribution coefficients.



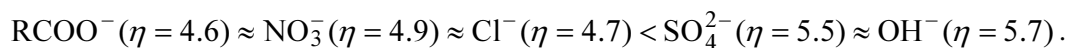
**Fig. 2:** The dependence of distribution ratios of cerium and yttrium on concentration of oleic (a) and naphthenic (b) acid solution in o-xylene

Based on the experimental data on the distribution of cerium between the aqueous and organic phase in nitrate, chloride and sulfate environments was calculated thermodynamic model of extraction processes. The result of the calculation is shown in Figure 3.



**Fig. 3:** The dependence of cerium (III) and yttrium (III) equilibrium forms distribution on inorganic anion concentration.

With increasing of chloride ion concentration increased concentration of mono-chloride complexes  $\text{LnCl}^{2+}$ . When the concentration of chloride ion is less than 0.2 mol/liter, both of existing forms ( $\text{Ln}^{3+}$  and  $\text{LnCl}^{2+}$ ) are in comparable quantities (Figure 3). Nitrate complexes are approximately absent. With increasing of sulfate ion concentration (Figure 3) increased the concentration of sulfate complexes ( $\text{LnSO}_4^+$  and  $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ ). When the concentration of sulfate ions less than 0.4 mol/l prevails monosulfate form, with increasing of sulfate ion concentration – bisulfate. The form of REM complexes in the aqueous solution is in accordance with the concept of "hard" and "soft" acids and bases by Pearson. «Hardness» ( $\eta$ ) of Pearson bases depends on the electronegativity of the central atom of the anion ligand. The sulfate and hydroxyl anions will be «hardest» Pearson's bases in the series:



Cation yttrium ( $\eta = 20,6$ ) is «harder» Pearson's acid than cerium ( $\eta = 8,28$ ), respectively, it has a greater tendency to form stable complexes with a "hard" ligands - sulfate or chloride ions, which leads to a reduction of cerium (III) and yttrium (III) extraction by carboxylic acids in the sulphate and chloride media.

In nitrate and chloride media at  $\text{pH} < 5$  cerium (III) and yttrium (III) are preferably exist in the form of  $\text{Ln}^{3+}$  cation, in case of low stability of chloride and nitrate complexes. In this area, the hydrolysis of REM cations is suppressed. Oleic acid is a weak Pearson's base, respectively oleic acid mainly extract "soft" cerium cation.

The linearization of the experimental data and slope analysis allowed to establish effective equilibrium constants and calculate the Gibbs energy of extraction processes, as shown in Table 1.



**Tab. 1: Effective Gibbs energy of zirconium (IV), cerium (III) and yttrium (III) extraction in various media**

Media	TBP	TABAS	Naphthenic acid	Oleic acid
zirconium (IV)				
Nitrate	-12,6	-3,1	-	-
Sulfate	-5,4	-5,1	-	-
Fluoride	-1,1	-11,1	-	-
yttrium (III)				
Nitrate	-2,97	-14,8	-20,9	-31,3
Chloride	2,90	-	-20,3	-30,0
Sulfate	4,90	-7,5	-19,4	-28,0
cerium (III)				
Nitrate	-5,8	-3,99	-18,3	-35,1
Chloride	0,17	-	-17,4	-34,0
Sulfate	1,34	-8,9	-14,0	-32,8

It is possible to range of extractants in follow sequence by their extraction ability: carboxylic acids >> salts of trialkylbenzylammonium >> tributyl phosphate.

Decrease of distribution coefficient is result from reduction of solvate number and conversion of extraction mechanism from ion exchange to solvate one. In direction  $F^- < Cl^- < SO_4^{2-} < NO_3^-$  for TBF and carboxylic acids the solvate number is decrease and Gibbs energy of extraction process is decreasing to. In this series of rare earth metals salts anion extraction by tributyl phosphate and carboxylic acids is decrease, and extraction by salts of quaternary ammonium compound is increase.

The solvent extraction of neutral complexes of metal by tributyl phosphate is carry out by formation of semipolar bonds. So increasing of negative charge density on ligand-anion is lead to increasing of inductive effect on metal-anion bond, which is follow to decreasing of negative mesomeric effect on phosphoryl group, decreasing of semipolar bond between metal ion and TBF. In this case, the Gibbs energy is growing up and extraction activity is fall off.

Solvent extraction by salts of trialkylbenzylammonium is process by ion exchange reactions. So with increasing of negative charge density on ligand-anion (in direction  $NO_3^- - SO_4^{2-} - F^-$ ) is follow to reinforcement of ionic bond between anionic complex and cation, as Person's acid. In this case the Gibbs energy is fall off and extraction activity is growing up.

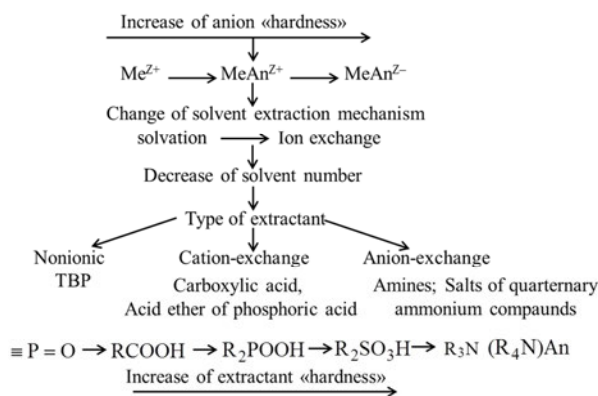
Carboxylic acids: extraction process is carry out by ion exchange and salvation mechanism. Displacement of hydrogen cation from non-dissociated molecule of oleinic acid is mast in extraction process:



At that process molecules of water, which have less strong bond with metal cation, are push out in extraction process. If we account the system  $OH^- \xrightarrow{+I_1} Me^{3+} \xleftarrow{+I_2} R^-$ , inductive effect  $I_2 > I_1$  at the expense of  $\pi$ -bond of carboxyl group with bond order 1/2, which easy to charging so inductive effect is intensify. So displacement of  $OH^-$  is easier and value of solvate number of yttrium in naphthenic acid more than in oleic acid, because electropolar effect of yttrium is more, than cerium one.

In lanthanide series they «hardness» as Person's acids is increase and, at other equal conditions, the extraction activity is grow up for carboxylic acids, but it decrease for onium compounds.

It is possible to say about correlation between charge density on anions, polarization potential of cations and thermodynamic parameters of solvates and their extractive power. If the anion charge density is low the electropolar effect of cation is more influence on phosphoryl group or carboxyl group, bonding strength between cation and extractant molecule is increase by scheme:  $An^{z-} \longrightarrow Me^{3+} \longleftarrow O=P(OC_4H_9)_3$  or  $An^{z-} \xrightarrow{+I_1} Me^{3+} \xleftarrow{+I_2} OOCR^-$ .



**Fig. 4:** The diagram of extractant choosing, depending on the inorganic anion ligand "hardness".

## 5 Conclusions

The rational choice of extractant type, conditions of extraction and separation of rare metals should be based on the cations and anions «hardness» as acids and bases by Pearson. To extract rare metals from nitrate medium should be used "soft" extractants such as esters of neutral phosphoric acid. Carboxylic acids are applicable for extraction from the nitrate or chloride medium. For extraction of rare metals from sulphate or sulphate-fluoride anion exchange media should be used extractants such as quaternary ammonium salts.

The work was carried out in terms of National assignment of the Ministry of Education and Science of Russia «Organization and carrying out of Scientific Research» with completion of the project № 4.982.2014/K «Development of thermodynamic and kinetic theory of interphase ion exchange applied to natural and industrial subjects» from 11.06.2014

## 6 List of references

- Dibrov I.A., Chirkst D.E., Litvinova T.E. (2002) Thermodynamic simulation of a solvent extraction of cerium (III) from sulfate solutions by salts of quaternary ammonia bases. // Journal of applied chem. 75 197-201.
- Dibrov I.A., Chirkst D.E., Litvinova T.E. (2003) Solvent extraction of yttrium (III) by trialkylbenzylammonia sulfate from sulfate solutions. // Nonferrous metals. 7 112 – 115.
- Douglas S. Flett. (2005) Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. Journal of Organometallic Chemistry 690 2426–2438.
- Chirkst D.E., Litvinova T.E., Chistyakov A.A. Ionova M.J. (2004) Thermodynamic investigation of solvent extraction of cerium and yttrium by tributylphosphate. // Journal of applied chem. 77 1430-1434.
- Majdan M. (1994) The separation factor of the lanthanides in the  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{TBP}$  system. Effect of change in activity coefficients. Hydrometallurgy 35 179-185.

---

# Separation of the heavy and light rare earth metals concentrate after sulfuric acid eudialyte concentrate treatment

---

Litvinova Tatiana

Candidate of Engineering Sciences, Ass.-Prof., National Mineral Resources University of Mines, Russia, Saint Petersburg, 21 line, building 2, email: [viritza@mail.ru](mailto:viritza@mail.ru)

---

**Abstract:** It was found, that determinant factor for eudialyte decomposition index is the molar ratio of F: Zr. Fluorite adding provide hafnium and zirconium extraction in to solution not less than 98%. Destruction of silica gel structure provides increasing of heavy REM extraction from 56 to 90%. Light REM remain in the silica residue by calcium isomorphous replacing. The nature of siliceous sediment allows to perform fractionation and concentration section to obtain a fraction of pure silica, loparite fraction, gypsum fraction and fraction contain of calcium sulfate, and light REM mixture with containing at least 70% of rare earth.

---

## 1 Introduction

Usually in minerals of REM prevalence of rare-earth metals of the one of the subgroups is observed (cerium or yttrium). Feature of an evdialit is unique distribution of RZM – in it there are both light, and heavy lanthanides at distribution about 60/40% (table 1). Evdialit represents a rock-forming ore mineral with the contents in breeds to 20-30% that provides its extraction in a concentrate for 75-80%.

**Tab. 1: The structure of evdialit**

Component	Mass fraction	Component	Mass fraction, %		
SiO <sub>2</sub>	46,6	CaO	5,1		
Na <sub>2</sub> O	14,4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	4,3		
ZrO <sub>2</sub>	8,6	MnO	1,6		
MgO	0,3	ΣP3M	1,6		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2	др.	9,3		
Relative content of the RZM oxides					
Component	Mass fraction, %	Component	Mass fraction, %	Component	Mass fraction, %
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,0	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,2	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,0	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0
CeO <sub>2</sub>	29,0	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,0	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43

Characteristic of the evdialit is that this mineral easily decays by acids with a formation of not filtered amorphous silica that creates technological difficulties at its processing and leads to incomplete extraction in solution of valuable components – zirconium, hafnium, REM.

There are some versions of technologies of processing of an evdialite concentrate based on vitriolic, salt and acid and nitrogen-acid decomposition of an evdialit. A distinctive feature of known ways is use of the concentrated acids, existence of operation of dehydration silica at, for example, agglomeration and a big consumption of water for extraction of valuable components.

The purpose of this work was development of the way of acid decomposition of an evdialit with use of the diluted acids without additional operations of agglomeration for dehydration silica and receiving the filtered pulps.

## 2 Experimental

Process of leaching is made in temperature-controlled capacity from material that is inert to influence of mineral acids, including fluorine, and temperature, supplied with the sensor of temperature and mixing device. A way of giving of an evdialite concentrate – single or gradual within 10 minutes. It is recommended to carry out addition of fluoride of sodium in the form of dry mix with an evdialite concentrate. Leaching duration from the moment of loading of an evdialite concentrate in parallel experiences made 30 and 120 minutes.

Control of leaching is executed on extraction indicators in zirconium solution, fluoride ion, the sums of REM and speed of a filtration of a pulp depending on amount of the added fluoride. The analysis of a filtrate for definition of conditions of acid leaching of an evdialite concentrate is made in laboratory of department of the general and physical chemistry. The analysis of the content of zirconium is made by a titrimetric method.

The analysis of concentration fluoride ion in the presence of the zirconium and REM is executed by method of a direct potentiometry

The analysis of the maintenance of the sum of rare-earth metals is made by a photometric method with arsenazo III

Speed of a filtration was measured as follows. After transferring of a pulp on a filter, filtrations of the main volume of solution and consolidation of a deposit, a certain amount of the water which was warmed up to 80 °C and measured time of passing of this volume through a layer of a deposit which in all cases was identical and made thickness of 2,5 cm was given on the filter. The area of the filter was  $6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ . Pressure difference was constant.

The analysis of a firm phase on the maintenance of REM in it was made by method of the issue spectral analysis.

Modeling of process of leaching was executed by means of the program based on minimization of energy of Gibbs of the set system taking into account coefficients of activity of ions within linear approach of the theory of Debye-Hueckel

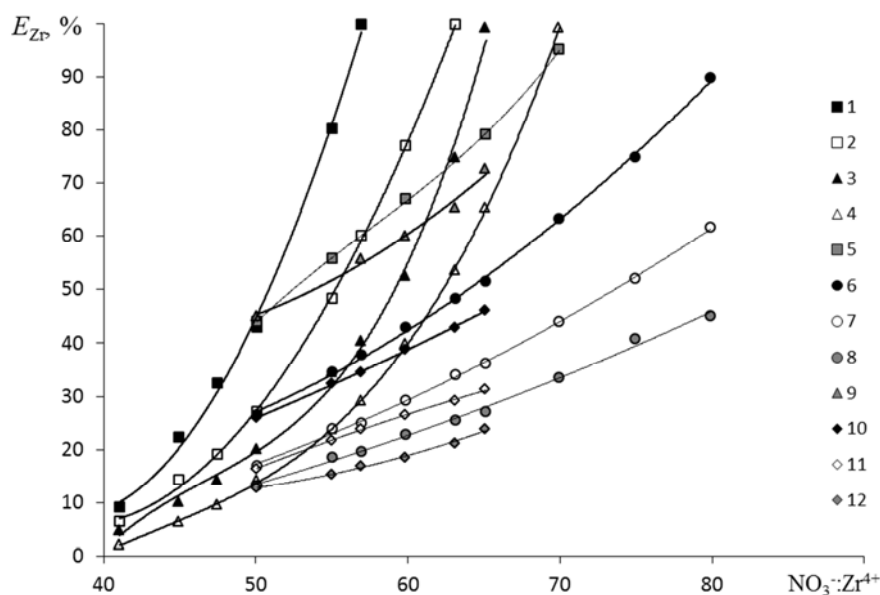
In Debye-Hueckel's equation three parameters of not ideality which values are accepted by data for coefficients of activity of pure nitric and sulfuric acids of the set concentration were considered.

During calculations processes of acid decomposition of an evdialite concentrate were simulated. Influence of presence of chlorides, fluorides, additives of nitrates and change of concentration of acid on process of acid decomposition of an evdialite concentrate is studied. Calculation was executed for an interval of temperatures from 298,15 to 363,15 K.

The most successful options were approved experimentally.

### 3 Results

Results of thermodynamic calculations of influence of the concentration of nitric acid and addition nitrate ion on a zirconium (IV) exit in solution when leaching an evdialite concentrate are given on figure 1.



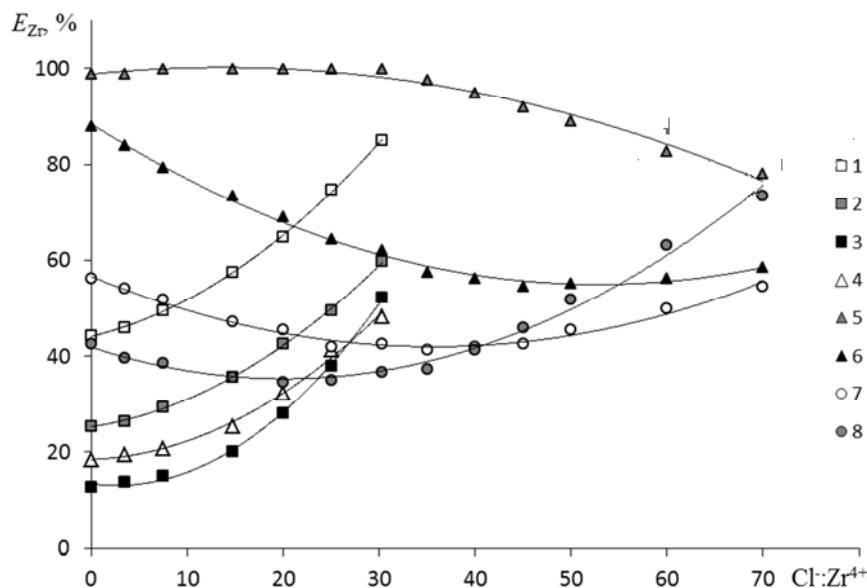
**Fig. 1:** Dependence of extent of the extraction of zirconium (IV) in solution from the molar relation  $\text{NO}_3^- : \text{Zr}^{4+}$  and temperature. Curves 1, 5, 9:  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ; curves 2, 6, 10:  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ; curves 3, 7, 11:  $T = 75\text{ }^\circ\text{C}$ ; curves 4, 8, 12:  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ . Dependences 1, 2, 3, 4 are received at change of concentration of nitric acid; dependences 5, 6, 7, 8 are received at introduction to system of nitrate of calcium; dependences 9, 10, 11, 12 – at introduction to system of nitrate of sodium on condition of constancy of concentration of  $\text{H}^+$ .

In the range of temperatures from 80 to 100 °C the maximum concentration in solution of silicon acid and all silicate anions and complexes, including silicate complexes of calcium is noted. Therefore though the share of the zirconium connected in nitrate complexes increases, the zirconium share in solution goes down with growth of temperature.

The main results can be formulated as follows.

1. Solubility of zirconium in system evdialit – nitric acid goes down with growth of temperature.
2. Additives of salts of nitrates raise a zirconium exit in solution owing to introduction of additional amount of complex anion and increase of ionic force of solution.

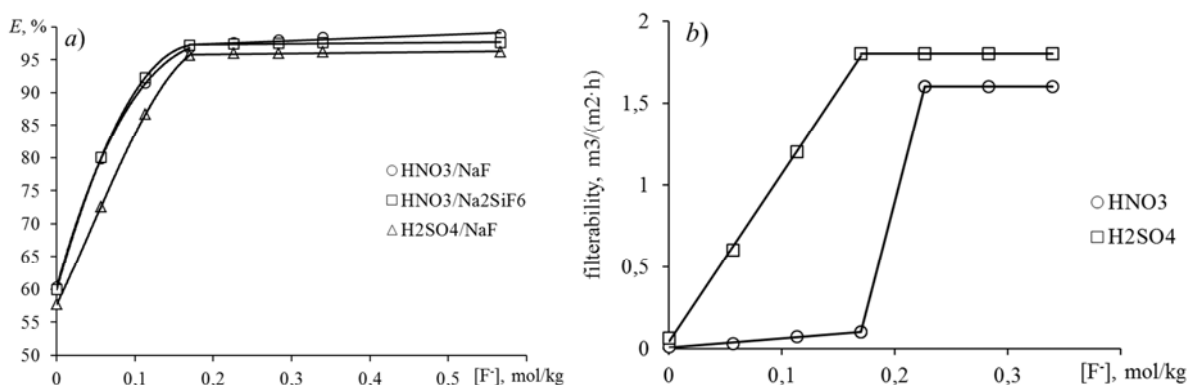
Results of calculations of influence of chloride additives on a zirconium exit are presented to solution in figure 2.



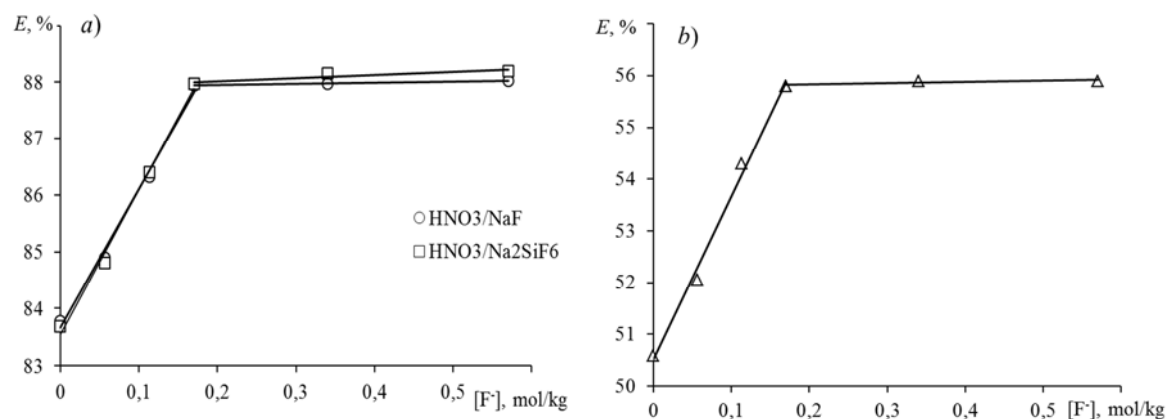
**Fig. 2:** Dependence of extraction of zirconium in solution at nitric acid leaching of an evdialite concentrate from the molar relation of Cl:Zr at different temperatures. Curves 1, 5:  $T = 25\text{ }^{\circ}C$ ; curves 2, 6:  $T = 50\text{ }^{\circ}C$ ; curves 3, 7:  $T = 75\text{ }^{\circ}C$ ; curves 4, 8:  $T = 100\text{ }^{\circ}C$ . Dependences 1-4 were received when replacing nitric acid on salt at the constant level of acidity of system; dependences 5-8 were received at sodium chloride addition (the content of nitric acid of 6,8 mol/l).

Full equimolar replacement of nitric acid with the salt leads to growth of solubility of zirconium only at temperatures above  $50\text{ }^{\circ}C$ , at smaller temperatures solubility of zirconium goes down.

Mathematical modeling of acid leaching of an evdialit showed that decomposition of a mineral proceeds incongruently and is limited to solubility of the main product of decomposition of a mineral – zircon, means a thermodynamic factor. For shift of balance towards dissolution it is necessary to receive zirconium in the form of strong soluble complexes, for example, of the fluoride. It is proved that the factor of defining completeness of decomposition of an evdialit is the molar relation of F:Zr. The pilot study of the influence of fluoride additives on acid decomposition of an evdialite concentrate (Figure 3, 4) confirms justice of the conclusions drawn on the basis of modeling.



**Fig. 3:** Dependence of extraction in solution of zirconium (pic a), filterability from the contents fluoride ion (pic b) confirm justice of the conclusions drawn on the basis of modeling.



**Fig. 4:** Dependence of extraction in RZM sum solution at nitrogenic-acid (pic a) and vitriolic (pic b) decomposition of an evdialite concentrate from the contents fluoride ion

Introduction to a pulp of fluoride increases filterability of a pulp due to catalytic action fluoride ion on destruction of amorphous structure of silica. Fast coagulation of the silica can be explained with high affinity of silicon and fluorine that form fluorite-silica complexes with communication of  $\equiv\text{Si}-\text{F}$  leads to interruption of chains of  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  and education. Fluoride ion and fluoric acid in solution are practically absent. All fluorine is connected in complexes with zirconium and silicon – fluorite-zirconium-and geksa fluorite-silica -ions.

Use of fluoride additives at acid decomposition of an evdialite concentrate allows to apply for this purpose sulfuric acid with a mass fraction in solution no more than 40%. In these conditions passes not less than 90% of zirconium into solution and group of heavy REM.

Leaching of an evdialite concentrate is conducted in two stages (picture 5): vitriolic decomposition at a temperature of 90 °C and processing of fraction "concentrate of easy REM" sour solution of nitrate of calcium at normal climatic conditions.

Total extraction in solution: zirconium, hafnium – 99,7%; heavy REM – 99,8%; easy REM – 91,3%.

The technology of leaching is waste-free, its products are subject to realization as raw materials of production of rare and rare-earth metals and at the enterprises of construction and chemical and technological industries (Figure 5).



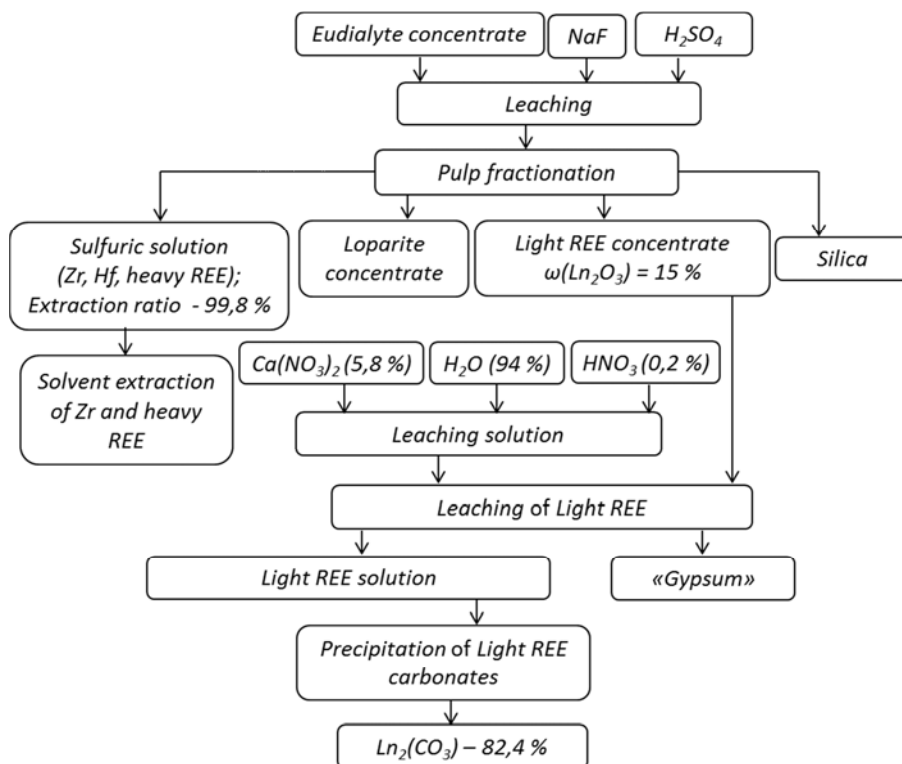


Fig. 5: Plan of leaching of an evdialite concentrate

The applying of TBP and alkylphosphoric acid for extraction of metals from mediums containing «hard» Pearson’s bases, which are the sulfate and fluoride ion is impossible. For extraction of zirconium and rare earth, it was decided to apply trialkylbenzylammonium sulfate (Dibrov and Chirkst 2003), (Douglas and Flett. 2005).

Zirconium like "hard" Pearson’s acid extracted from strongly acidic solutions. Efficient extraction condition is the presence of zirconium fluoride salts in solution (Chirkst et al. 2004) (Fig. 6).

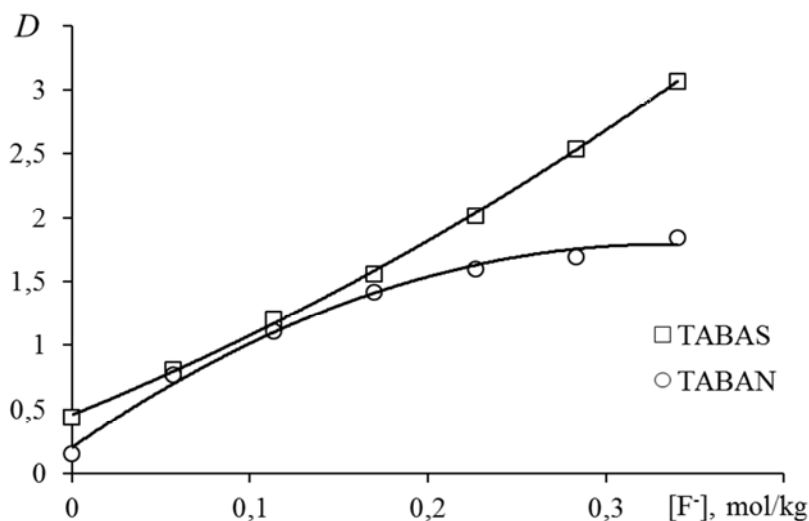


Fig. 6: Distribution of zirconium (IV) fluoride between the organic and the aqueous phase extracted with salts of quaternary ammonium bases.

In strong acidic solutions extraction REM does not occur. REM satisfactory extraction into the organic phase at pH 2-4 (Fig. 7).

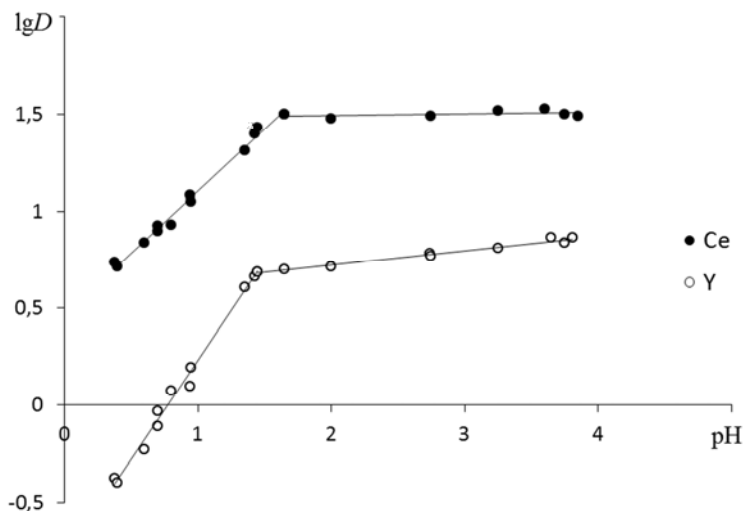


Fig. 7: The dependences of cerium (III) and yttrium (III) extraction by TABAS on pH.

Differences in REM and zirconium cations hardness create excellent conditions for their extraction separation with separation factor = 15 (Fig. 8).

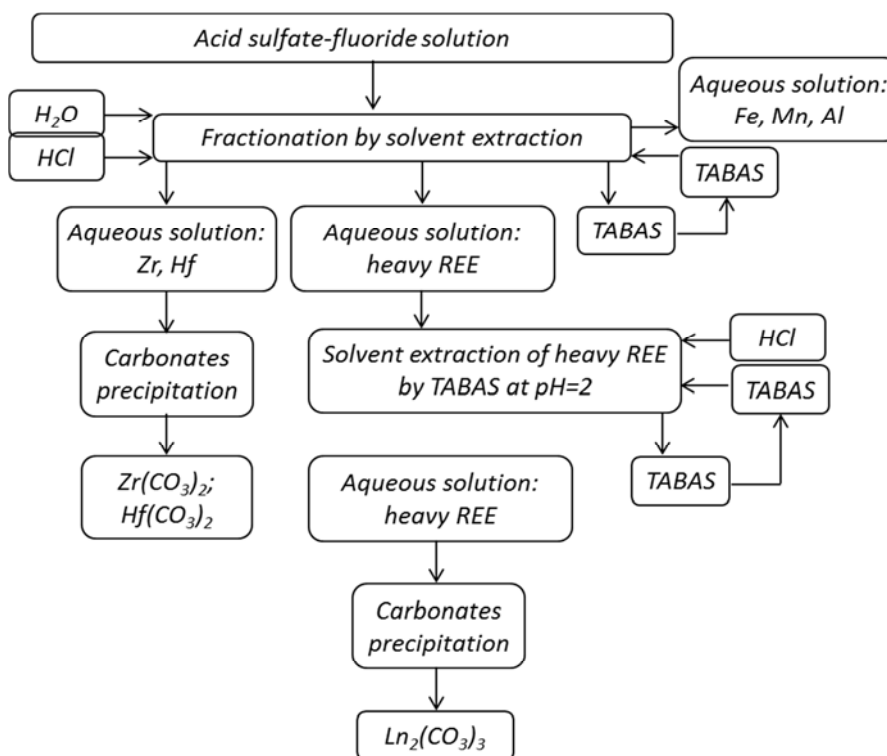


Fig. 8: Diagram of extraction and separation of rare earth elements

Related elements such as manganese, iron, aluminum, are separated from the products in the fractional extraction cycle, comprising pre-washing the extract with distilled water.

## 4 Conclusions

Using fluoride supplements during digestion eudialyte extraction of zirconium in solution is increased from 60 to 98% and is independent of the load type (one-time or gradual). Improved filterability pulp. Removing dissolved REM is increased by 15%. Light REM are insoluble residue and isomorphically substitute calcium gypsum composition, heavy completely into solution.

For extraction from medium with "hard" base as sulphate in the presence of fluoride ion, should to use an anion exchange extractant - organic amines or quaternary ammonium salts.

The difference in the cations "hardness" allows to separate zirconium, hafnium, rare earth metals and related elements using quaternary ammonium salts.

Removing the accompanying metals deteriorates with decreasing acidity and they are separated in a series of extraction fractionation without using additional reagents by washing the extract with water.

From highly acidic media REM are not extracted, and their separation is conducted at a solution neutralization to pH 1-2.

The work was carried out in terms of National assignment of the Ministry of Education and Science of Russia «Organization and carrying out of Scientific Research» with completion of the project № 4.982.2014/K «Development of thermodynamic and kinetic theory of interphase ion exchange applied to natural and industrial subjects» from 11.06.2014

## 5 List of references

- Dibrov I.A., Chirkst D.E., Litvinova T.E. (2003) Solvent extraction of yttrium (III) by trialkylbenzylammonia sulfate from sulfate solutions. // *Nonferrous metals*. 7 112 – 115.
- Douglas S. Flett. (2005) Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry* 690 2426–2438.
- Chirkst D.E., Litvinova T.E., Chistyakov A.A. Ionova M.J. (2004) Thermodynamic investigation of solvent extraction of cerium and yttrium by tributylphosphate. // *Journal of applied chem.* 77 1430-1434.

---

# Long-term preservation and enhancement of flow paths in deep geothermal reservoirs

---

Eichinger, F.	Hydroisotop GmbH, Woelkestr. 9, 85301 Schweitenkirchen, Germany; <a href="mailto:fe@hydroisotop.de">fe@hydroisotop.de</a>
Bratzdrum, Ch.	Hydroisotop GmbH, Woelkestr. 9, 85301 Schweitenkirchen, Germany
Merkel, B.	Department of Geology, TU Bergakademie Freiberg, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09596 Freiberg, Germany
Kaulisky, A.	Department of Geology, TU Bergakademie Freiberg, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09596 Freiberg, Germany
Matthes, L.	Geoenergie Bayern GmbH, Blumenstraße 16, 93055 Regensburg, Germany
Gräber, K.	Geoenergie Bayern GmbH, Blumenstraße 16, 93055 Regensburg, Germany

---

**Abstract:** The preservation and enhancement of the transmissivity of water-conducting fractures in the area of the injection of thermal water is one of the main goals within the long-term operation of geothermal power plants. In the Bavarian Molasse basin thermal water is produced for heat and energy generation from the carbonaceous Malm aquifer with temperatures between 65 and 145°C with pumping rates up to 150 l/s. The thermal water, which is cooled down at the surface is pumped back to the carbonaceous reservoir. In spite of the higher carbonate solubility of cooled down water and the solution of carbonaceous host rocks in the close vicinity of the injection well, the transmissivities of water-conducting fractures and pores can be long-term decreased by precipitating e.g. silicate minerals.

A possibility to preserve and even enhance the flow paths in carbonaceous fracture aquifers is the impregnation of the thermal water with CO<sub>2</sub>, which causes a decrease of the pH and an increase of the carbonate solubility of the thermal water.

The goal of this project is to evaluate the influence of CO<sub>2</sub> impregnated thermal water on the aquifer bedrock by laboratory autoclave experiments and by the simulation of the processes in the aquifer by flow-through experiments in a test plant (Figure 1).



**Fig. 1:** Rock filled cylinders for the flow-through experiments with CO<sub>2</sub> impregnated water

In the test plant the cooled down thermal water is first impregnated with 4 g CO<sub>2</sub> per liter water and then successively heated up in five rock filled cylinders.

The hence effected solution of the aquifer bedrock is evaluated by a continuous monitoring of the pH, electric conductivity and a frequent sampling of the water after the individual steps and analyses of i.a. the Ca, Mg, TIC and CO<sub>2</sub> concentrations as well as the carbon stable isotope signatures of the dissolved inorganic carbon and CO<sub>2</sub>.

Additionally the influence of the pH decrease by the CO<sub>2</sub> impregnation on the casing steel and concrete is quantified on samples added in the cylinders (Figure 2).



Fig. 2: Steel, concrete and polished rock samples in the rock cylinders

For the filling of the cylinders analogue rock samples from a Franken dolomite outcrop, which is similar to the reservoir rock, were taken. The mineralogical investigations by SEM showed that three different carbonate phases are present in the applied rock type (Figure 3). The investigations of the rocks after the CO<sub>2</sub> tests will show, which carbonate phases preferentially dissolve.

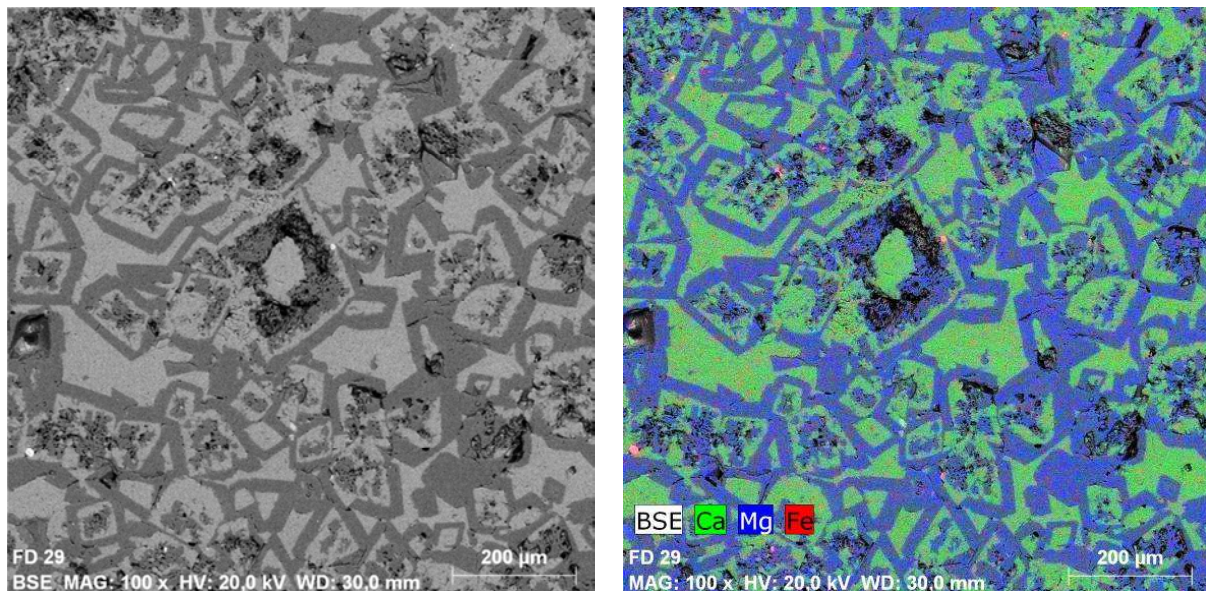


Fig. 3: BSE image (left) and element mapping (right) of the Franken dolomite analogue samples

---

# Simulating CO<sub>2</sub> enriched water injection for well and reservoir enhancement in the Malm reservoir

---

Arab, Alireza	TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09599 Freiberg, Germany; Email: <a href="mailto:araba@geo.tu-freiberg.de">araba@geo.tu-freiberg.de</a>
Merkel, Broder	TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09599 Freiberg, Germany; <a href="mailto:merkel@geo.tu-freiberg.de">merkel@geo.tu-freiberg.de</a>
Gräber, Kathrin	Bayerisches Landesamt für Umwelt, Hans-Högn-Straße 12 95030 Hof, Germany
Matthes, Lars	Consulting, <a href="mailto:larsmatthes@yahoo.de">larsmatthes@yahoo.de</a>
Kaulisky, Anne	TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09599 Freiberg, Germany

---

**Abstract:** Generally, geothermal production and injection wells of a geothermal doublet have different performances. To maximize the energy production rate the well with higher performance should be used for production. One of the disadvantages of this option is the increase of costs for energy during production caused by the need to increase injection pressure over time. A potential method to enhance well performance by means of increasing the permeability of carbonate rocks is the injection of CO<sub>2</sub>-enriched water during heat and/or electrical power production. Geoenergie Bayern GmbH and the Department of Hydrogeology of the Technische Universität Bergakademie Freiberg in cooperation with Hydroisotop GmbH have started a research project “Long-term improvement and maintenance of reservoir-pathways in deep geothermal energy” [Langfristige Verbesserung und Erhaltung von Reservoir-Wegsamkeiten in der Tiefen Geothermie (LERWTG)] to investigate the potential and the opportunities for CO<sub>2</sub> injection at the geothermal pilot project Kirchweidach. Reactive transport modeling was done using TOUGHREACT to simulate the use of CO<sub>2</sub> for prevention of scaling and enhancement of permeability. Simulation results show that the injection of CO<sub>2</sub> reduces the pH which in turn inhibits precipitation inside the well and also in the aquifer pathways.

---

---

# Results of the WELLaHEAD Project connected to water and mining

---

## Geothermal potential of the Tokaj-Mountains pilot test of passive acid mine drainage water management

---

Péter, Szűcs	University of Miskolc, Faculty of Earth Science and Engineering, MTA-ME Research Group of Geoengineering, <a href="mailto:hgszucs@uni-miskolc.hu">hgszucs@uni-miskolc.hu</a>
Zoltán, Fejes	University of Miskolc, Faculty of Earth Science and Engineering, <a href="mailto:hgfejes@uni-miskolc.hu">hgfejes@uni-miskolc.hu</a>
Balázs, Zákányi	University of Miskolc, Faculty of Earth Science and Engineering, <a href="mailto:hgzb@uni-miskolc.hu">hgzb@uni-miskolc.hu</a>
István, Székely	University of Miskolc, Faculty of Earth Science and Engineering, <a href="mailto:szekely880411@gmail.com">szekely880411@gmail.com</a>
Tamás, Madarász	University of Miskolc, Faculty of Earth Science and Engineering, <a href="mailto:hgmt@uni-miskolc.hu">hgmt@uni-miskolc.hu</a>
Andrea, Kolencsikné Tóth	University of Miskolc, Faculty of Earth Science and Engineering, <a href="mailto:koletoth.andi@gmail.com">koletoth.andi@gmail.com</a>
Imre, Gombkötő	University of Miskolc, Faculty of Earth Science and Engineering, <a href="mailto:ejtimreg@uni-miskolc.hu">ejtimreg@uni-miskolc.hu</a>

---

**Abstract:** The region of the Tokaj-Mountains can be found in North-East Hungary. Although there were some mineral prospecting projects in the 1960s and 1970s the regional water budget and the groundwater flow systems were not known before the complex hydrogeological investigations carried out in the framework. A special prospecting methodology involving geological, hydrogeological and surface geophysical methods was also elaborated as an asset to find thermal water resources in this special volcanic region.

The main goals with the disposal of limestone and lignite filling in a trench were reducing the high solute content and raising the pH to neutral direction respectively. Water chemistry analyzes performed during the test run time proved the legitimacy of technology, but further studies are needed in order to be able to reduce the negative effects during the operation.

---



## 1 Introduction

The Tokaj-Mountain is one of the most famous volcanic mountains of Hungary, located in the north-eastern part of Hungary, as part of the Carpathian Basin. Its strike is to the north-south, and approximately 100 - 120 km long. The mountain runs between Tokaj and Eperjes (Slovakia) (Kiss 2007). The thermal and geothermal researches in the Tokaj-Mountains always have secondary importance from the point of view of the hydrogeologists, due to its complex geological structure and the insufficient number of exploration deep-wells. In 2012 the University of Miskolc, Department of Hydrogeology and Engineering Geology has started a very detailed hydrogeological survey for the wells of the entire Northern Hungary. During our research we have observed that, despite of the complex geological structure many potential thermal aquifers can be found at the investigated area. The aims our research was to characterize with numerical methods the hydrological parameters of the thermal aquifers and geothermal gradient of the area.

## 2 Geological settings

We have impounded the investigated area mainly by natural boundaries. The boundary at North is the Hungarian-Slovak border, the western boundary runs along the Hernád-valley, which is a north-northeast south-southwest structural line, known also as the ALCAPA-Tisza tectonic line, a part of the Central-Hungarian lineament. The southern boundaries of the area are the Tisza and Sajó Rivers. Finally, the eastern borders are the Tisza and the Bodrog River. The geological structure of the Tokaj Mountains is very complicated and elaborated. The depth and the material of the basement are still in question. Although many of basement maps show that it is in approx. 1500-2000 m depth, and the material of the basement is probably metamorphic mica. Concerning the geological structure of the investigated area, proved by the thermal karst of Sárospatak and Bükk that the shallow marine carbonate sediments deposited to the research area in the Triassic. Neogene vulcanite formations settled to the basement materials with hundred or – in some places in – thousand meters of thickness. The reason of the extraordinary thickness is that the volcanism has started in the Miocene and ended in the Lower-Pannonian. The Pannonian Lake has gradually lost its salinity, and it has charge by the river-drift. The Upper Pannonian elastic sediments pinched-out on the southern part of the research area, but toward the Great Plains their thickness is increasing. In several areas, above the Pannonian layers Pleistocene fluvial sediments have settled in large thickness. At those areas the Holocene formations are negligible. Figure 1 shows the geological model of the Tokaj-Mountains.

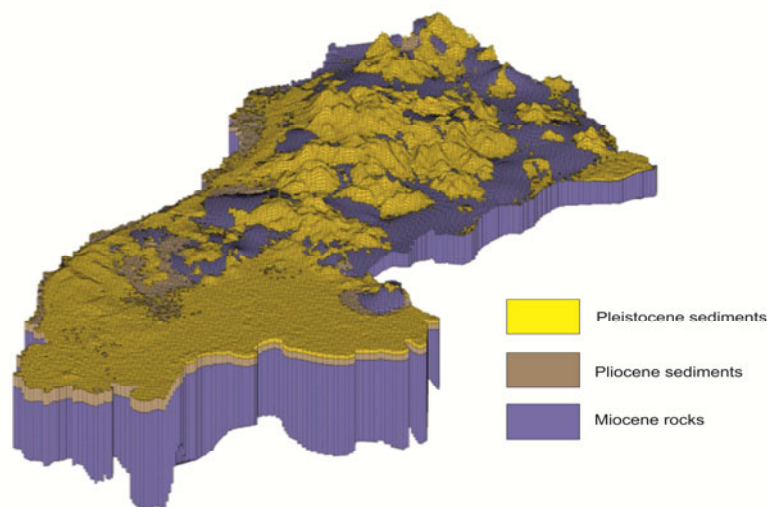


Fig. 1: Geological model of the Tokaj-Mountains

### 3 Hydrogeological and geothermal parameters

The layers of the Tokaj-Mountains have got different hydrogeological parameters. The Pleistocene and Pliocene sediments have a good hydraulic conductivity, and porosity, but it's shallow. The Miocene rocks are impermeable, and the water can flow only in the fractures, and faults. The inner part of the mountains is an infiltration area. The precipitation infiltrates and flows down through fractures to the edges of the mountain. In the edge of the mountains have two structural lines (Hernád and Bodrog lines), which through the water rises rapidly near the surface. Figure 2 shows the conceptual flow model of the Tokaj-Mountains.

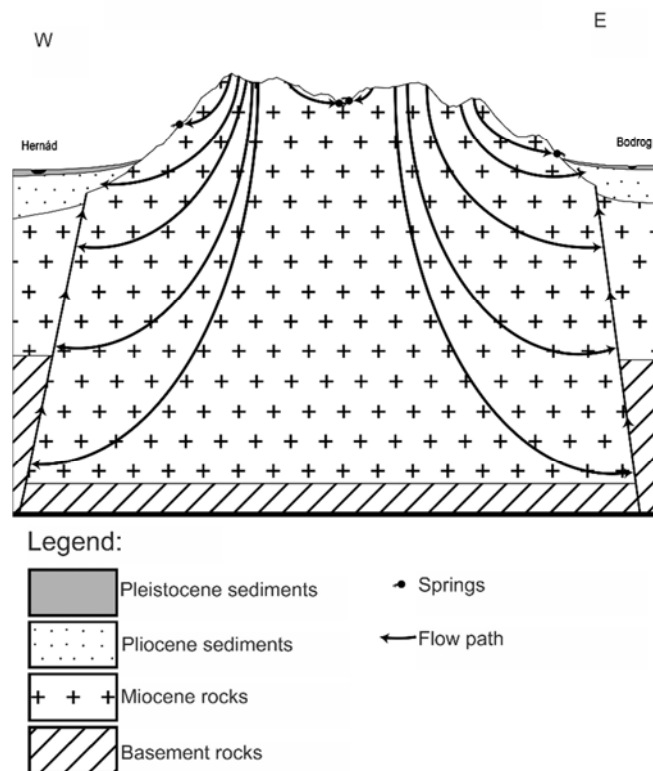


Fig. 2: Conceptual flow model of the Tokaj-Mountains

The edges of the mountain have got a lot of thermal and tepid water anomalies, in the guise of wells and springs. The outflow water temperature of the wells and springs have between 20-31 °C. The average geothermal gradient of Hungary is 5 °C / 100m, and the mean temperature in the country is 10 °C. So the deep of the flow path is approx. 200-400 m deep. This is the deep of the youngest lava rock. The tepid and thermal water anomalies designate a fracture, in north and south direction. The northernmost anomaly is located in Kéked, than to south: Pányok, Gönc, Korlát, Hernádcéce, Abaujszántó, Boldogkőváralja, Bekecs, and then Szerencs. Table 1 shows the screening depth and the outflow water temperature of the tepid water anomalies (Szófogadó 1961).

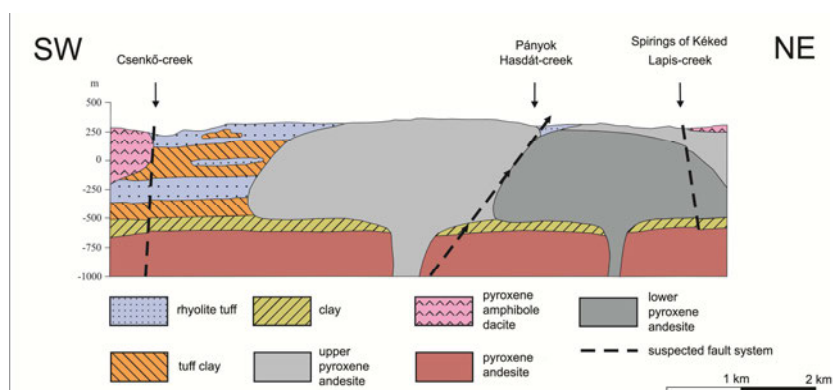
**Tab. 1: The tepid water anomalies on the Kékéd-Szerencs tectonic line**

Name	Screening depth [m]	Outflow water temperature [°C]
Kékéd	spring	20
Pányok	28	31
Gönc	spring	20
Korlát	31	26
Hernádcéce	302,5	24
Abaújszántó	39	22
Boldogkőváralja	178	24
Bekecs	60	21
Szerencs	202	26

The highest temperature was measured in Pányok (31 °C), which is the highest temperature ever in the mountains.

## 4 Thermal water in Pányok

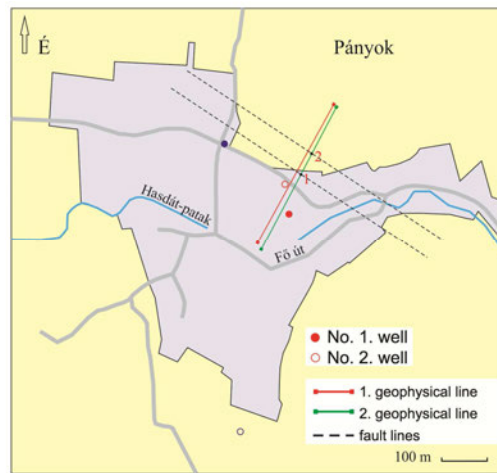
Pányok lies in the northeastern slopes of the Tokaj Mountains, near the Hungarian-Slovakian border. It is traversed from east to west by the Hasdát creek and is bordered by the Nagy Hill from south, and the Tilalmas and Sátor Hills from east. The Hesdát creek also follows an E – W fault, together with the adjacent Lapis and Csenkő creeks. The tepid springs of Kékéd emerge along the fault of the Lapis creek (Figure 3.)



**Fig. 3: The fracture system of Kékéd and Pányok**

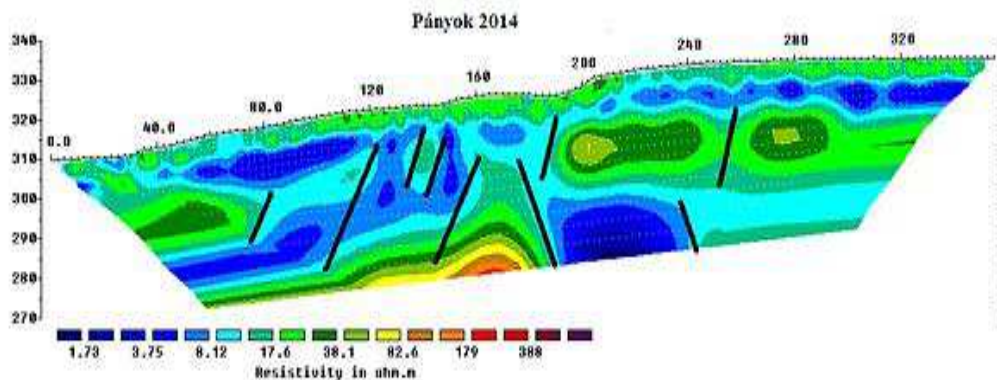
The surface morphology of the studied area has a significant influence on the groundwater flow. Besides the primary porosity, depending on petrographic factors, the hydraulic conductivity and storage is affected by the presence and quality of fractured zones. Recharge from precipitation occurs mostly through the rhyolitic tuffs and the andesite, both characterized with reduced conductivity. As a result the recharge is very limited. Another factor affecting the flow system is the hydrothermal alteration and weathering, forming impermeable clayey lens and silicified zones. The majority of the wells found in the zone are shallow (below 20 m) and are providing cold water (10 – 12°C). The chemical composition reflects the geologic settings: low dissolved solid content and relatively high sulfate concentration. Two of the wells found in the village, show an outstandingly high apparent geothermal gradient (250 °C/100 m), with almost the highest water temperatures across the whole mountain. The well No 1 lies in the northeastern part of the village. It is screened between 26 and 28 m, where the bottomhole temperature is 33°C and provides an outflow temperature of 31°C. The well No 2 is located 100 m

north from the well No 1. It is screened at the depth of 40 m and provides an outflow temperature of 28°C. On the basis of the water quality of the wells and the geologic aspects, a NW – SE trending fault may be assumed, through which significant upward flow occurs (Figure 4.)



**Fig. 4: Fracture system in Pányok**

The location and water quality of the wells, as well as the local geomorphology, suggested the presence of a fault with a roughly NW – SE strike. In order to gain a detailed image, multi electrode resistivity measurement had been carried out. This method is similar to the vertical electrical sounding, except both the power and the measuring electrodes are moved successively over the whole array. The measurements had been carried out through two parallel profiles, perpendicular to the supposed fault (Figure 4.). Based on the processed resistivity profile (Figure 5.) and the geologic and structural information, a conceptual geologic model had been proposed. The wells are resupplied through a boundary fault of a buried horst. On the basis of the water temperatures and the geothermal gradient of the area a flow path of about 400 m depth may be assumed. The water age of the collected samples is 15 000 years. The conceptual model of the flow system is presented on Figure 6. The recharge area is located in the internal and higher parts of the Tokaj-Mountains. Water moves through fractures and is forced upward near the borders of the mountain through the faults revealed by electric surveying.



**Fig. 5: The NE-SW multi-electrode resistivity profile in Pányok (Fejes et al. 2015)**

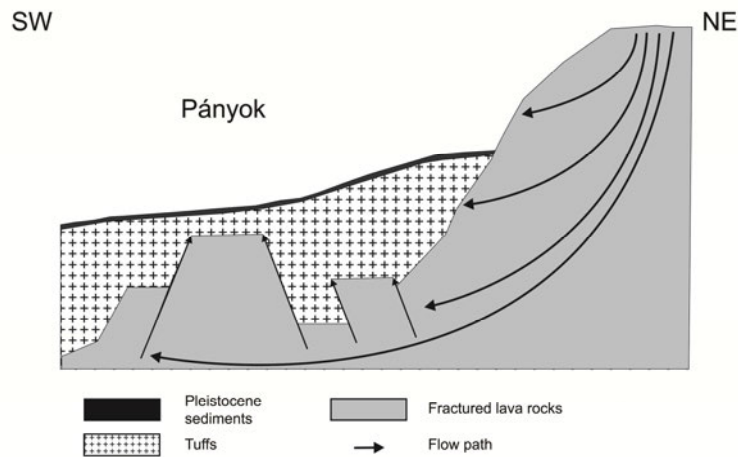


Fig. 6: Conceptual flow model of the Tokaj-Mountains

## 5 Passive AMD treatment technology – pilot test

One of Northern Hungary's abandoned ore mine is under a complex rehabilitation program, which involves the passive acid mine drainage treatment pilot site at one of the former mine shaft. The effluent water is characterized by acidic pH level ranging between 2-4 and high dissolved metal contents Fe(II) concentration varying from 589-914 mg/dm<sup>3</sup>, Cu concentration ranging up to 30 mg/dm<sup>3</sup>. The discharge is moderate, ranging between 1,5-2,5 m<sup>3</sup>/nap, but even with the limited discharge it causing significant environmental load in the area. The operator of the site decided to develop a passive treatment technology and our research team offered a feasible technology as a test operation. The designed technology was based on former research of using lignite as a reactive barrier material (Bóhm et al. 2003) (Madarász et al. 2011.) and on preliminary lab measurements of both the hydraulic parameters and chemical functionality of the applied materials. For the adsorption of high heavy metal content of the drainage lignite reactive material was applied. Literature studies showed, that lignite has favorable properties and its adsorption capacity can reach up to 30% to that of active coal [Lakatos et al 2009] while its cost is one order of magnitude lower, also the expensive regeneration costs can be eliminated if the exhausted lignite material is reused. After testing several options the team concluded that the grain size of 11-22 mm is appropriate to meet the hydraulic demand on the site test. A 56 m long concrete test channel was installed at the site which was separated to three cascades to support the treatment technology steps. The technology consisted of 3 successive steps: 1. step: 40m long neutralization section filled with limestone (11-22 mm); 2. step: 8 m long section of 1:1 mixture of limestone and lignite (11-22 mm); 3. step: 8 m long lignite field for adsorption of dissolved metals (Figure 7 and 8). During installation of the on site test operation deflector walls were placed in the channel to increase the interaction time between the drainage and reactive material.





**Fig. 7:** Materials used in the passive AMD treatment pilot test (a (both pictures on the left side), grounded limestone and grounded lignite; b (right picture), mixture of the grounded materials)



**Fig. 8:** Installing the passive AMD treatment channel

The performance of the treatment technology was monitored by installing sampling points and on site passive samplers at various points of the technology and in the discharging stream. Water samples were analyzed in laboratory for the relevant metal content of the drainage water (Al, Fe, Cu, Ca, Mg, Zn, Ni, Pb, As, Cd). Table 2 and Figure 9 shows the change of iron and copper concentration at two sampling time and four sampling points along the technology.

**Tab. 2:** Summary of lab results for Fe (II) and Cu

Sampling point along the technology canal [m]	Time of sampling			
	2013.10.22		2013.11.15	
	Concentration of Cu [mg/l]	Concentration of Fe(II) [mg/l]	Concentration of Cu [mg/l]	Concentration of Fe(II) [mg/l]
0+000	21.65	1098.5	20.65	1039.5
0+040	20.55	816.5	21.5	1033.5
0+048	-	-	17.55	748.5
0+056,5	3.65	555.5	18.6	742.5

The obtained results prove the decreasing concentration of both components along the treatment channel. The concentration of iron decreases through the full length of the channel, while in case of copper only the last lignite based section was effective.

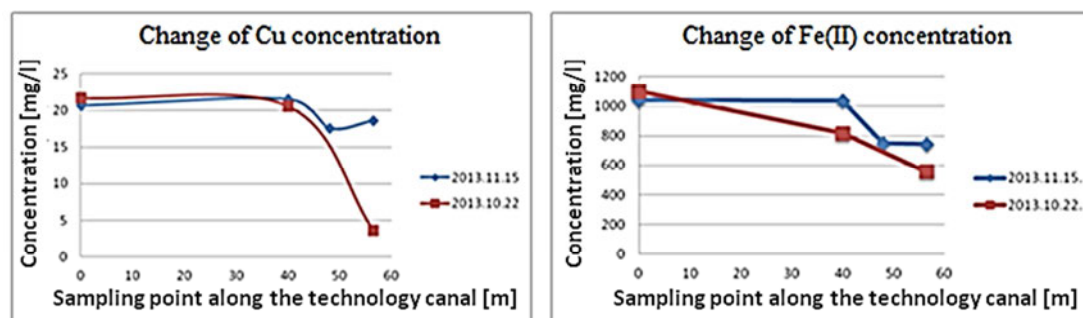


Fig. 9: The change of Fe (II) and Cu concentration along the channel in two testing time

The background for this phenomena is due to the increase of pH causing Fe(II) being transformed and precipitated as Fe(III) already in the first half of the treatment channel. In the second half adsorption can further decrease the concentration due to the lignite barrier. The change in trends between the two time periods is due to decreased performance of the treatment technology barrier. Several factors contribute to the decreasing efficiency. As Fe (III) precipitates on the surface of limestone a crust is formulated blocking the neutralizing effect of the material. This has an impact on the adsorption capacity, as the acidic pH is not ideal for the adsorption on lignite. The described crust formulation has a negative effect on the hydraulics of the whole system as well, although it did not cause any problem at this stage of the test operation. The team had to conclude that the neutralization of the AMD discharge must be implemented with other mechanism, which is shifting the study into a new line of research.

## 6 Acknowledgements

“The research was carried out in the framework of the Sustainable Resource Management Center of Excellence at the University of Miskolc, as part of the TÁMOP-4.2.2/A-11/1-KONV-2012-0049 „WELL aHEAD” project in the framework of the New Széchenyi Plan, funded by the European Union, co-financed by the European Social Fund.”

## 7 List of references

- Böhm J, Debreczeni Á, Gombkötő I (2003): PEREBAR- Innovative Grounwater remediation- In The and Management of the Water- Soil- System at River Basin Scale: Pollution and point Sources, BRGM- Bureau de Recherches géologiques et Mines,437-455: Water Cycle and Soil- related Aspects EU- Workshop, Orleans, France; ISBN 3-937750-00-2
- Fejes Z, Szűcs P, Fekete Zs, Turai E, Baracza MK (2015): A geothermal system on the western slopes of the Tokaj Mountains, University of Miskolc, MultiScience – XXIX. microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference, ISBN 978-963-358-061-5
- Kiss G (2007): The Zemplén Nature Protected Area; The name of the mountain, boundaries and landscapes. Eger, Bükki publisher
- Lakatos J, Gombkötő I, Csőke B, Zákányi B, Szűcs P, Madarász T, Böhm J (2009): Új generációs reaktív falak fejlesztése talajvíz szennyezések kármentesítésére (I Progress Report research work carried out under the PRB project INNO-INNO\_08\_EM)
- Madarász T, Szűcs P, Lakatos J, Gombkötő I, Szántó J, Radeckzy J, Trauer N, Zákányi B, Székely I (2011):Reaktív gátak komplex tervezése, Miskolci Egyetem, Multidiszciplináris tudományok, 1(1):21-30 HU ISSN 20629737
- Szófogadó P (1961): A göncz-szerencsi törés vízföldtani jelentősége, különös tekintettel az abaújszántói strandfürdő vízellátására; Hidrológiai közlöny, 41(2) 145-148



---

# Natural radionuclides in deep geothermal heat and power plants of Germany

---

Degering, Detlev

VKTA – Strahlenschutz, Analytik & Entsorgung Rossendorf e. V., P.O Box 510119, 01314 Dresden, Germany, [detlev.degering@vkta.de](mailto:detlev.degering@vkta.de)

Köhler, Matthias

VKTA – Strahlenschutz, Analytik & Entsorgung Rossendorf e. V., P.O Box 510119, 01314 Dresden, Germany [matthias.koehler@vkta.de](mailto:matthias.koehler@vkta.de)

---

**Abstract:** Radionuclide concentrations in highly saline fluids of German deep geothermal heat and power plants were found in the order of  $> 1 \text{ Bq l}^{-1}$ . The main activity concentrations belong to the Radium isotopes  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  and to  $^{210}\text{Pb}$ .  $\alpha$ -recoil in connection with chemical stabilisation was proved to be the most relevant source for the occurrence of radionuclides in highly saline brines. Ra-isotopes and  $^{210}\text{Pb}$  can be accumulated in Ba/SrSO<sub>4</sub>- and PbS-bearing precipitates, respectively, leading to the occurrence of scales with enhanced radioactivity levels ( $> 100 \text{ Bq g}^{-1}$ ). The handling and the removal of such materials requires the consideration of appropriate radiation protection regulations. Dose exposures of employees in geothermal plants are well below the annual reference value of 6 mSv. The disposal of residues depends on the type of material. The deposition of scales and similar materials and the recycling of metallic scraps have been already successfully executed several times.

---

## 1 Introduction

Deep geothermal heat and power plants in Germany feed hot fluids (up to 170 °C) from porous aquifers (so called hydrothermal systems) or from stimulated fractured reservoirs (petrothermal or enhanced geothermal systems [EGS]) in more than 400 m depth. The efficiency of heat extraction strongly depends on the difference to the ambient temperature. The search for a location suitable for a geothermal plant is therefore not only a search for water bearing formations but also for temperature anomalies.

**Three geographic regions in Germany are candidates for the use of geothermal energy: the North German Basin, the Upper Rhine Valley and the Molasse Basin.**

Figure 1 gives an overview of the location of geothermal potentials.

Currently (March 2015) 26 geothermal heat and power plants are in operation at an installed heating power of 300 MW and at 31,3 MW installed electrical power (Bundesverband Geothermie 2015). 47 plants are in construction or planned.

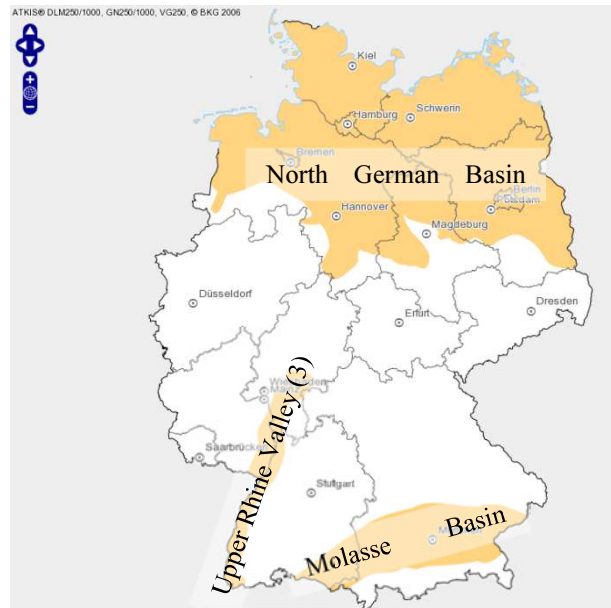
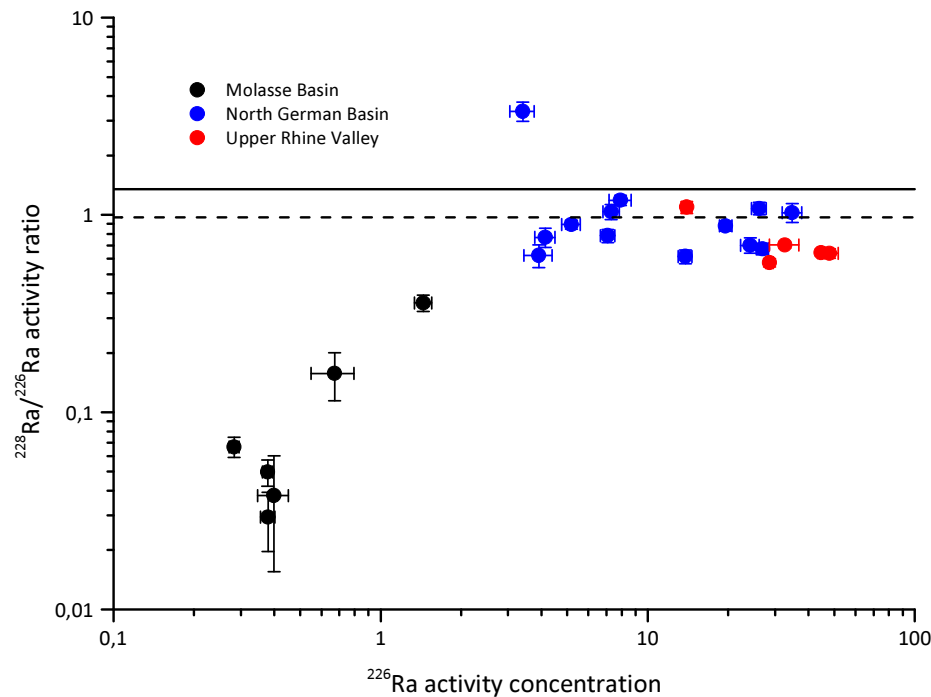


Figure 1 Regions of geothermal potential in Germany (after Agemar et al. 2014). The number of running plants is given in brackets (Bundesverband Geothermie 2015)

## 2 Natural radionuclides in fluids of deep geothermal plants

### 2.1 Radionuclide concentrations in fluids

There are some basic differences between the geological formations used for geothermy (BMU 2011). The aquifers of the North German Basin mainly consist of Triassic and Jurassic sandstones. In the Upper Rhine Valley low porous Permian/Triassic formations were stimulated to reach sufficient permeability whereas in the Molasse Basin mostly the Malm formations are geothermally exploited. As a consequence, highly mineralised deepwaters of Na-Ca-Cl and Na-K-Ca-Cl type are produced, respectively, in the two first regions (Wolfgramm et al. 2011). The salinities reach values of 10 to 330 g/l (Stober and Jodocy 2011). The Malm aquifers bear in contrast waters with a low total mineralisation of 0.4 to 12 g/l (Birner et al. 2011).



**Figure 2** Range of  $^{226}\text{Ra}$  concentrations and  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  activity ratios in deepwaters of Germany used for geothermal applications. The solid line gives the  $^{233}\text{Th}/^{238}\text{U}$  activity ratio of the earth's crust. The dashed line includes the scaling factor described in 2.2

The data in Figure 2 suggest a correlation between the degree of mineralisation and the activity concentrations of geothermal deepwaters. Enhanced levels of some Bq/l up to 50 Bq/l of the characteristic Radium isotope  $^{226}\text{Ra}$  are found in highly saline brines.

All radionuclides detected in highly mineralised fluids belong to the natural decay series, they are primarily members of the  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  decay series. Thereby a strong differentiation between different elements is apparent i.e. the brines show radioactive disequilibria characterised by:

- a very low solubility for all Uranium and Thorium isotopes
- activity concentrations dominated by the unsupported Radium isotopes  $^{226}\text{Ra}$  (half life 1600 y),  $^{228}\text{Ra}$  (5.75 y) and  $^{224}\text{Ra}$  (3.63 d)
- low concentrations of short living Radium daughter nuclides ( $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ) formed by Radium decay during pumping
- $^{210}\text{Pb}$  (22.2 y) at varying concentrations

The major nuclides  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{210}\text{Pb}$  belong to the  $^{238}\text{U}$  decay chain and  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  to the  $^{232}\text{Th}$  series. The  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  ratios nevertheless do not scatter around the Th/U activity ratio of the earth's crust but are somewhat lower (cf. Figure 2). Short living  $^{224}\text{Ra}$  is found at levels comparable to  $^{228}\text{Ra}$  pointing out that it is released in the vicinity of the production well.

As a part of the natural isotopic composition of potassium,  $^{40}\text{K}$  is found at levels of some 100 Bq/l.

## 2.2 Source of radionuclide content in brines

The most important process for the release of radioactive nuclide is the  $\alpha$ -recoil in the near-surface region of mineral grains from the aquifer rock. The occurrence of relatively short living isotopes like  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  require a permanent production from the rock which cannot be explained by dissolution or leaching processes.

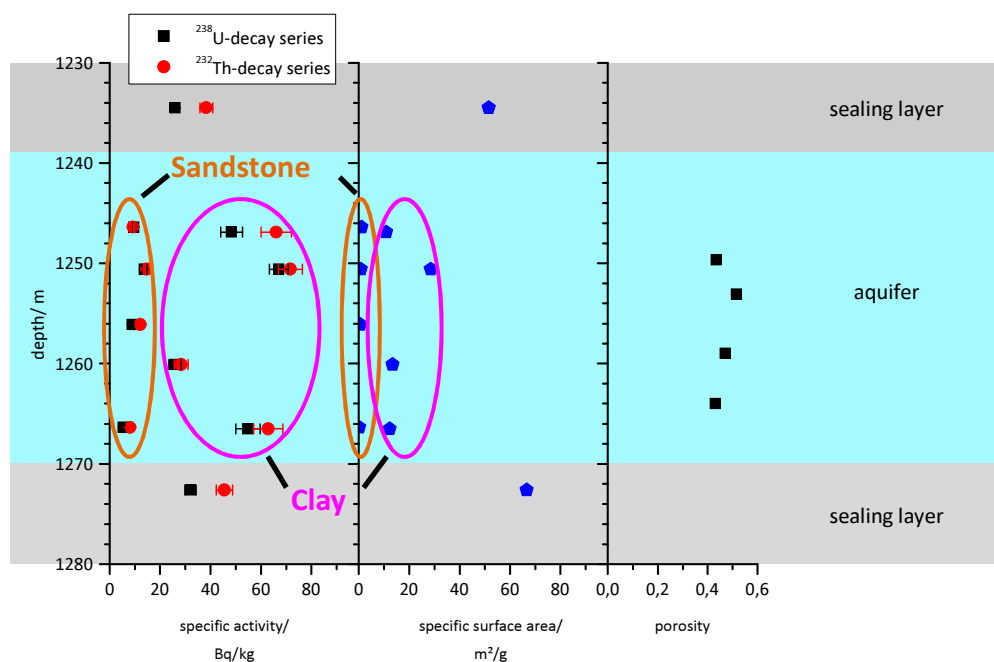
$\alpha$ -recoil means the displacement of atoms after  $\alpha$ -decay due to the conservation of momentum and energy. The mean range of displacement is in the order of 30 ... 40 nm and nuclei situated in a surface layer of such thickness are able to enter the liquid phase.

The occurrence of radionuclides in the fluid depends on the chemical characteristics. For instance, under reducing conditions and at high salinity Radium is stabilised by the formation of chloride complexes and the loss of its strongest sorption sites by mobilisation of Mn(II) (Langmuir and Riese 1985, Herczeg, A.L. et al. 1988). On the other hand, isotopes of Uranium and Thorium are very insoluble under these conditions.

Monte-Carlo-simulations of  $\alpha$ -recoil processes using realistic model assumptions allow the calculation of specific production rates for certain aquifer rocks. Some of the main findings are:

- Typical release fluxes by  $\alpha$ -recoil are in the order of  $< 1 \text{ nucleus} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  for sandstones, the value is about one order of magnitude higher for clay material
- The relation between the  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  activity of the rock and the  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  activity ratio in the fluid is described by a fixed scaling factor of 0.72. In Figure 2 the application of this factor is shown by the dashed line for the mean  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  activity ratio of the earth's crust. The resulting value is much closer to the data set.
- The radium isotope concentrations can be calculated for closed aquifer systems by the results of the simulations if the porosity of the aquifer and the specific surface areas of the aquifer rocks are sufficiently well known.

As an example, the Radium isotope concentrations were calculated for the aquifer of the geothermal well GtN 2/85 in Neubrandenburg, Northern German Basin. The aquifer rock belongs to the Upper Keuper formation and consists of different sandstones with intermediate clay layers.



**Figure 3** Analytical results of the investigated main subsections of the aquifer in well GtN 2/85

Eight different subsections were defined on the base of an examination of the core material to describe the different rock types. The analytical results show clear differences between sandstone and clay material (Figure 3).

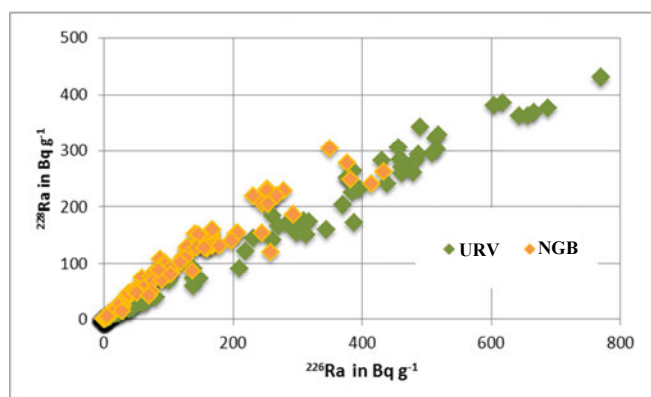
**Table 1** Well GtN 2/85, Neubrandenburg: Results of the simulation compared to fluid data.

	activity concentration/ Bq/l		activity ratio
	Ra-226	Ra-228	Ra-228/Ra-226
Fluid sample	$5.2 \pm 0.4$	$4.74 \pm 0.20$	$0.89 \pm 0.04$
Simulation	<b>6.6</b>	<b>5.5</b>	<b>0.85</b>

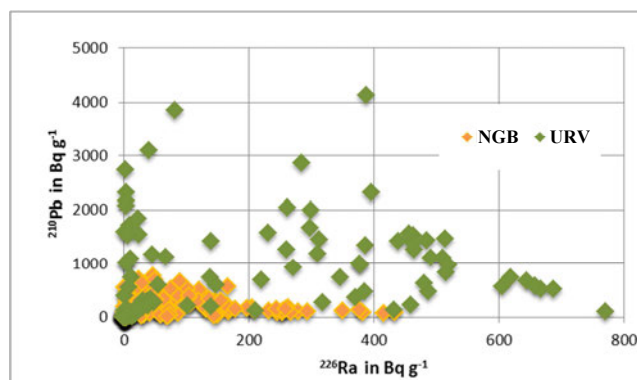
The results for the simulation of this multi-component-system are summarised in Table 1. A fairly good agreement can be seen between model outcomes and fluid data, especially for the Radium isotope activity ratio.  $\alpha$ -recoil processes therefore satisfactorily explain the value and the composition of the Radium isotope concentration in saline geothermal brines.

### 3 Precipitates in geothermal power plants (scales)

Speciation models often show for saline brines a supersaturation with respect to sulphates, especially baryte ( $\text{BaSO}_4$ ) and celestine ( $\text{SrSO}_4$ ). Changes of thermodynamic parameters thus lead to the formation of such precipitates. Other solid phases contain sulphides like galena ( $\text{PbS}$ ), possibly caused by electrochemical reactions. Due to their similar chemical behavior, Radium isotopes are effectively co-precipitated with Ba-containing sulphates and  $^{210}\text{Pb}$  is deposited in the Pb-bearing sulphides. This process is associated with a radionuclide accumulation in the precipitates by four to five orders of magnitude compared to the fluid concentration. Typical specific activities of the formed scales are in the range of up to some  $100 \text{ Bq g}^{-1}$  for  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ; in extreme cases of up to some  $1000 \text{ Bq g}^{-1}$  for  $^{210}\text{Pb}$ .



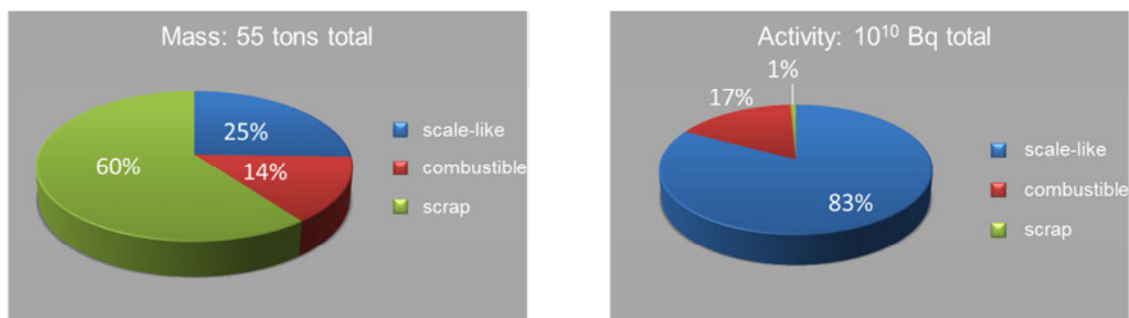
**Figure 4** Specific activity of Radium isotopes in solid precipitates from geothermal plants in Germany (URV – data from Upper Rhine Valley, NGB – data from North German Basin)



**Figure 5**  $^{210}\text{Pb}$ - vs.  $^{226}\text{Ra}$ -specific activity data in solid precipitates from geothermal plants in Germany (URV – data from Upper Rhine Valley, NGB – data from North German Basin)

$^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  specific activities are strongly correlated by their activity ratio in the brine (Figure 4). The absent correlation between  $^{210}\text{Pb}$  and Ra-isotopes (Figure 5) indicates the independent formation processes.

Production rates of saline geothermal fluids are in the order of  $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  and cause an annual activity throughput in the geothermal plant of  $10^{10} \text{ Bq}$  per radionuclide. A small fraction ( $< 10^{-3}$ ) of this activity remains permanently in plant components by precipitation. Rough estimates for the time period 2000 – 2013 give a total mass of about 50 tons of radioactive or contaminated material for the geothermal plants in Germany (Figure 6). The total activity of these materials amounts to  $10^{10} \text{ Bq}$ .



**Figure 6 Percentage mass and activity distributions for radioactive materials from geothermal power plants in Germany cumulated over the years 2000 - 2013**

Such substances are called **Technologically Enhanced Natural Occurring Radioactive Materials (TENORM)**. They can be divided according to their nature in the categories

- Scales, scale-like (mixed with inactive material)
- Combustible materials
- Contaminated metallic materials (scrap)

Figure 6 proves that the dominating mass fraction belongs to contaminated scrap with an activity fraction of about 1%. The highly active scales contribute to more than 80% to the activity balance but just to 25% to the mass balance.

## 4 Radiation protection

Annually generated masses of scales and scale-like materials are in the order of several 100 kg per geothermal facility. The elevated specific activities produce a radiation field with equivalent dose rates up to some  $10 \mu\text{Sv h}^{-1}$ . This status calls for the application of specific radiation protection measures in affected plants.

The usage of geothermal energy is presently not involved in the regulations of the German Radiological Protection Ordinance (Strahlenschutzverordnung 2014 [StrlSchV]), neither in the specified fields of work with radioactive materials nor in the list of residues to consider. The situation will change within the next years in the course of the implementation of EU directives.

Nevertheless, even there is no obligation by the StrlSchV the operating company is responsible for the safety of their employees as well as of the unconcerned public and must react on the occurrence of enhanced radioactivity levels.

Radiation protection measures are necessary to be applied in the following fields:

- Operational radiation protection for the employees
- Removal of radioactive residues (waste) by deposition, combustion or melting

## 4.1 Dose exposure of employees

For the estimation of the annual dose it is necessary to define the different pathways of radiation exposure during operation.

*External exposure* ( $E_{\text{ext}}$ ) will be caused by the influence of the gamma radiation field. The contribution of the ubiquitous radiation from radionuclides in soil etc. amounts to 60 ... 100 nSv h<sup>-1</sup>. Maximum dose rate values appear in a geothermal facility in the vicinity of heat exchangers and will reach at the surface of the components several 10 μSv h<sup>-1</sup>. The consequence may be an order of a restricted access to such areas.

*Internal exposure* is the result of inhalation ( $E_{\text{inh}}$ ) or ingestion ( $E_{\text{ing}}$ ) of radioactive material. During the normal operation of a plant this component is negligible but working on opened plant components can lead to the uptake by men of dust particles containing α- and β-emitters. Here exists an urgent need for instructions for occupational safety and for the handling of residues.

After an analysis of the situation, a radiological estimation and a compilation of realistic working scenarios, it is possible for experts to estimate the mean additional annual dose for workers in the plant. A summary of the annual dose components as given e.g. in Table 2 will be the result of such a survey.

**Table 2** Summary of annual dose components for employees in a geothermal plant (example)

Typical scenario	$E_{\text{ext}}$	$E_{\text{inh}}$	$E_{\text{ing}}$	<b>E</b>
	mSv			
Stay in the plant	1,2	-	-	1,2
Filter replacement and maintenance	1,4	0,15	0,26	1,8
<b>Sum</b>				<b>3,0</b>

German regulations (StrlSchV) define a criterion of 6 mSv per year for the necessity of a notification of the works by the competent authority. In all investigated geothermal plants the annual dose for employees fell distinctly below this limit.

## 4.2 Removal of residues

Radioactive residues from a geothermal facility are of different types: pure scales, contaminated materials like filters, soil and cleaning tools and also metallic scrap. Some of them are combustible or can be recycled. Their specific activities range from < 1 Bq g<sup>-1</sup> to a few 1000 Bq g<sup>-1</sup>. All these materials must be removed according to the German StrlSchV in such a way that the additional annual dose of the public and the employees falls below 1 mSv.

Materials exceeding 0.2 Bq g<sup>-1</sup> must be handled according to the provisions of the StrlSchV. Furthermore, the acceptance criteria of the disposal sites as well as the transport law have to be fulfilled.

### *Scales and similar materials*

Deposition of scales and scale-like materials at a landfill is possible, if the 1 mSv limit is not exceeded. This includes not only the exposure of workers but also that of the public by releases from the waste deposit. The critical pathway is the discharge by landfill leachate. Realistic calculation scenarios on the base of leaching experiments are necessary to fulfil the administrative guidelines.

According to the acceptance conditions of the waste deposit certain chemical limits of harmful substances in the solid waste and in the leachate must be additionally fulfilled.

The described mode of disposal was tested and performed already several times with materials from geothermal plants and quantities at a scale of some tons.



*Combustible material*

German regulations require the combustion of flammable materials with a heating value  $> 6000 \text{ kJ kg}^{-1}$  like filter cartridges, contaminated overalls and foils in incineration plants. The enormous effort necessary for the dose assessment contrasts with the low waste amount in the order of some tons. Facilities for special waste burning therefore show a low motivation for the removal of contaminated material.

*Metallic scrap*

Metallic pipes, valves and other scrap are often contaminated at values below the monitoring limit of the StrlSchV. On the other hand, the acceptance levels of the recycling industry for radioactivity are more restrictive. The recycling by melting of TENORM contaminated metals in special recycling facilities is a suitable alternative and common practice in the removal of scale contaminated scraps.

## 5 References

- Agemar, T., Alten, J., Ganz, B., Kuder, J., Kühne, K., Schumacher, S. & Schulz, R. (2014): The Geothermal Information System for Germany - GeotIS – ZDGG Band 165 Heft 2, 129–144
- Birner, J., Mayr, C., Thomas, L., Schneider, M., Baumann, T., Winkler, A. (2011): Hydrochemie und Genese der tiefen Grundwässer im bayerischen Teil des süddeutschen Molassebeckens, *Z. geol. Wiss.*, Berlin 39 3/4, 291 – 308
- BMU (2011): Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (editor), Tiefe Geothermie Nutzungsmöglichkeiten in Deutschland, 3rd edition
- Bundesverband Geothermie: <http://www.geothermie.de/wissenswelt/geothermie/in-deutschland.html>, 25 March 2015
- Herczeg, A.L. et al. (1988): Uranium and radium mobility in groundwaters and brines within the Delaware Basin, Southeastern New Mexico, U.S.A., *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)* 72, 181-196
- Langmuir, D., Riese, A.C. (1985): The thermodynamic properties of radium, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1593-1601
- Stober, I., Jodocy, M. (2011): Hydrochemie der Tiefenwässer im Oberrheingraben – Eine Basis-information für geothermische Nutzungssysteme, *Z. geol. Wiss.*, Berlin, 39 1, 39 – 57
- Strahlenschutzverordnung (2014): Strahlenschutzverordnung vom 20. Juli 2001 (BGBl. I S. 1714; 2002 I S. 1459), die zuletzt durch Artikel 5 der Verordnung vom 11. Dezember 2014 (BGBl. I S. 2010) geändert worden ist
- Wolfgramm, M., Thorwart, K., Rauppach, K., Brandes, J. (2011): Zusammensetzung, Herkunft und Genese geothermaler Tiefengrundwässer im Norddeutschen Becken (NDB) und deren Relevanz für die geothermische Nutzung, *Z. geol. Wiss.*, Berlin, 39 3/4, 173 – 193

---

# „GeoLaB: a perspective geo-scientific infrastructure project“

---

Meixner, Jörg

Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Geowissenschaften (AGW), Abteilung Geothermie, Adenauerring 20b, Gebäude 50.41, D-76131 Karlsruhe; [joerg.meixner@kit.edu](mailto:joerg.meixner@kit.edu)

Kohl, Thomas

Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Geowissenschaften (AGW), Abteilung Geothermie, Adenauerring 20b, Gebäude 50.41, D-76131 Karlsruhe; [thomas.kohl@kit.edu](mailto:thomas.kohl@kit.edu)

---

**Zusammenfassung:** Geothermie-Labor im Bergwerk GeoLaB ist eine Helmholtz-Großinfrastruktur-Initiative der Zentren KIT, GFZ und UFZ. Geplant ist der Ausbau eines bestehenden Bergwerkes zu einem Untertagelabor im stark geklüfteten, kristallinen Grundgebirge. GeoLaB soll ausgelegt werden für kontrollierte Experimente unter hohen Fließraten und Randbedingungen, die bestmöglich an diejenigen geothermischer Reservoirs angenähert sind.

Ein Mangel an Grundlagenverständnis thermisch-hydraulisch-mechanisch-chemischer gekoppelter (THMC) Prozesse ist ein wesentliches Hindernis bei der Entwicklung von Geotechnologien. Ein eindrückliches Beispiel ist hier das Themenfeld der kontrollierten induzierten Seismizität, für welches derzeit grundlegende Konstitutiv-Gesetze für geklüftete Medien nur unzureichend beschrieben sind. Prozessbeschreibungen und Parametrisierungen werden oft direkt vom Labor-Maßstab auf den tiefen Untergrund extrapoliert, obwohl Prozesse in Klüften auf diesem Maßstab nur unzureichend beobachtet werden können. Das Verständnis der komplexen THMC-Prozesse im geklüfteten Gestein auf einer mittleren Skala ist eine grundlegende Voraussetzung für eine Weiterentwicklung verschiedener Geotechnologien im tiefen Untergrund. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen die Basis für eine umweltgerechte Technologieentwicklung und eine gesellschaftlichen Akzeptanz schaffen, um damit tiefe Geothermie als wichtiges Element eines zukünftigen nachhaltigen und versorgungssicheren Energiemixes zu etablieren.

Spezifische geowissenschaftliche Fragestellungen, die in GeoLaB adressiert werden sollen, beziehen sich u.a. auf (i) Fließvorgänge mit hohen Durchflussraten in komplexen dreidimensionalen Strukturen (raue Kluftoberflächen, Wärmetransport, Gestein-Fluid-Interaktionen, hydromechanische Wechselwirkungen in heterogenem Gestein/Bruchnetzwerken, modelltechnische Beschreibung der gekoppelten THMC-Prozesse), (ii) Stimulationsprozesse, Erbebenmechanismen, (iii) biogeochemische Prozesse, (iv) Skalenabhängigkeit von Parametern und Beobachtungen, (v) 3D-Explorationsmethoden (anstatt 1D-Messungen in Bohrlöchern) und Monitoring dynamischer Prozesse, (vi) Materialbeständigkeit, Korrosionsprozesse. Damit gehen die geplanten wissenschaftlichen Untersuchungen weit über die direkt geothermiebezogenen Fragestellungen hinaus. GeoLaB bietet dabei nicht nur der Geothermieforschung erstmalig spezifische experimentelle Rahmenbedingungen, die bestmöglich Reservoirbedingungen angenähert sind, sondern eröffnet auch weiteren geo- und umweltwissenschaftlichen Disziplinen sowie Ingenieurs- und Materialwissenschaften einmalige Forschungsmöglichkeiten.

Für ein grundlegendes Prozessverständnis sollen über einen Zeitraum von ca. 15 Jahren hinweg mehrere aufeinander aufbauende oder parallele durchgeführte Groß-Experimente mit hohen Fließraten unter kontrollierten Randbedingungen (CHFE – Controlled High Flow-rate Experiments) im kristallinen Grundgebirge vorgenommen werden. Die Experimente werden durch ein 4D Monitoring umfassend aufgezeichnet. Dazu kommen unterschiedliche Methoden aus Geophysik, Geologie, Felsmechanik (...) zur Anwendung. Dies erfordert die Entwicklung neuer Methoden für die Instrumentalisierung und Sensortechnik, für die Exploration und Monitoring in geklüftetem Gestein, wie auch der numerischen Modellierung von stochastischen, gekoppelten Prozessen. Weiterhin ist daran gedacht, neue Technologien zur Optimierung des Reservoir-Engineering zu entwickeln.

---

---

# Hydraulische und chemische Stimulation von Tiefen Geothermie-Sonden im Bayrischen Malm

---

Amro, M.	TU Bergakademie Freiberg, Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, Agricolastraße 22, 09599 Freiberg, <a href="mailto:Mohd.Amro@tbt.tu-freiberg.de">Mohd.Amro@tbt.tu-freiberg.de</a>
Häfner, F.	TU Bergakademie Freiberg, Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, Agricolastraße 22, 09599 Freiberg
Muschalle, T.	TU Bergakademie Freiberg, Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, Agricolastraße 22, 09599 Freiberg
Rose, F.	TU Bergakademie Freiberg, Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, Agricolastraße 22, 09599 Freiberg

---

**Zusammenfassung:** Der Erfolg von Tiefbohrungen hinsichtlich der Gewinnung geothermischer Energie in Form von Heißwasser/Heißdampf hängt stets von zwei Voraussetzungen ab: (1) ein genügend hohe geothermische Temperatur in der Zieltiefe, möglichst größer als 100 °C und (2) eine ausreichend hohe Förderleistung, möglichst größer als 50-100 L/s Heißwasser bei maximal 1000 m Spiegelabsenkung. Insbesondere die zweite Voraussetzung ist nur in wenigen Tiefbohrungen Deutschlands gegeben und ist außerhalb der Karst-Fazies mit ihren natürlich vorhandenen Kluft- und Störungssystemen auch nur in Ausnahmefällen zu erwarten. Man muss dabei bedenken, dass die besten Förderer sonden der Erdölindustrie eine Leistung geringer als 1000 m<sup>3</sup>/d (11,6 L/s) besitzen. Ursache dieser Situation ist, dass mit steigender Tiefe die Permeabilität (Durchlässigkeit) des Gesteins exponentiell abnimmt infolge des hohen Druckes der überlagernden Gesteinssäule. Deshalb ist eine erfolgreiche Stimulation von geothermischen Sonden, d.h. die technisch gemachte Erhöhung der Gesteinspermeabilität, die einzige Möglichkeit, auch außerhalb der geothermischen Vorzugsgebiete des Karst-Malms in Bayern und des geologisch stark gestörten Oberrheintalgrabens Heißwasser als geothermische Energie wirtschaftlich nutzbar zu machen. Im vom BMU geförderten F&E Projekt „Geothermie Allgäu 2.0“ sollen am Beispiel der Bohrung Mauerstetten GT 1 alle Möglichkeiten zur Heißwassergewinnung aus dem Malm untersucht werden und eine Stimulationstechnologie erarbeitet werden. Aufgabe der Autoren war es dabei, die Tests neu zu interpretieren und hydraulische und chemische Stimulationsmaßnahmen zu entwickeln.

---

---

# Dealkylation of alumina production red mud on the basis of hydro chemical processing

---

Brichkin, Vyacheslav

Dr. of Eng. Sc., Professor, National Mineral Resources University of Mines, Russia, Saint Petersburg, 21 line, building 2, email: [kafmetall@mail.ru](mailto:kafmetall@mail.ru)

Kurtenkov, Roman

Postgraduate Student, National Mineral Resources University of Mines, Russia, Saint Petersburg, 21 line, building 2, email: [kafmetall@mail.ru](mailto:kafmetall@mail.ru)

---

**Abstract:** Accumulation of alumina production waste and its interaction with the environment is a global problem in metallurgy and mineral processing in general. Extent of the problem is determined by the red mud accumulation of 100 million tons per year and by content of a large amount of alkaline components of different chemical nature. Materials of experimental investigation of hydrochemical processing of alumina production red mud are presented. The mathematical formulation of the process indicators depending on the technologically important factors is given. A substantial effect on the alkali recovery in the solution is due to carbon dioxide flow, the temperature, the background concentration of sodium carbonate and the solid concentration in the slurry.

---

## 1 Introduction

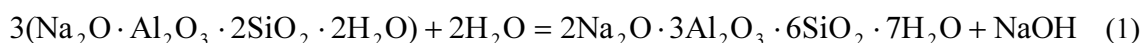
Processing of red mud is one of the classic problems in alumina production which has been known for decades, but that has not had the final technological solution up to the present moment. Growth in global aluminium production volume of around 6% per year and the strengthening of legislation in the field of environmental protection, has forced to take serious measures to increase the completeness of bauxite processing of raw materials. First of all, we mean recycling of red mud, as one of the biggest wastes of chemical and metallurgical industry. To date, leading ideas associated with the use of red mud as mortgages materials, building materials and binders, the use for the production of coagulants and adsorbents, as a component of the sinter mix in the iron and steel industry, etc. have been developed and tested (Korneev et al. 1991). This has shown the fundamental possibility of versatile use of red mud and has formed its representation as a large-scale raw material resource of technogenic origin.

In many ways, red mud efficient processing is complicated due to high content of alkaline compounds in its composition. The presence of alkali not only prevents recycling of red mud, but also is a source of loss of a significant amount of costly caustic alkali, necessary for processing bauxite by alkaline methods which are of exceptional development in the alumina world production. These losses can amount to more than 50 kg of caustic alkali per ton of alumina, which is a significant cost article in its cost structure (Samaryanova 1981). When disposing of red mud as the charge for the production of ferrous metals alkalies cause increased melting of the furnace lining, which reduces its strength and service life of metallurgical units. When using red mud as a component of portland cement raw mixtures, there are also restrictions on the quantity of alkalies. These limitations are related to the negative impact of alkali strength and corrosion resistance of concrete and other building materials. Thermody-

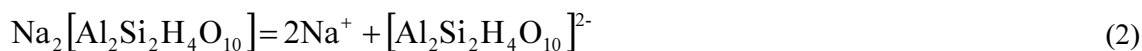
namic stability of alkaline phase in the composition of the red mud has previously been investigated for different purposes, which suggests the possibility of using hydrochemical soda and carbon dioxide treatment as well-founded approach for the extraction of alkali components, but that needs working out the terms of its implementation (Ni 1967; Smirnov et al. 1975).

It is commonly known that the red mud is a multi-component system, the composition of which is determined by the chemical processes occurring in the processing of bauxite with combination of hydrometallurgical and pyrometallurgical processing and operations, which is typical for Russian plants. The red mud contains a considerable amount of solid phases which give this product an alkaline reaction in aqueous solutions. These include sodium hydroaluminosilicates, double sodium and calcium silicates, sodium aluminates and ferrites, calcium hydrogarnets and hydrocarboaluminates, and calcium in the form of orthosilicate belite ( $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) coming from sinter branches including the products of hydration and degradation. Solubility and stability in aqueous solutions of most of these phases are determined by the acidity of the medium, so their hydro-chemical treatment should be accompanied by a certain sequence of decomposition associated with the dependence of the thermodynamic stability of the constituent compounds on the solution pH.

System  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  has repeatedly been studied from different perspectives, including the assessment of the thermodynamic stability of the resulting phases. Possibility of permutite hydrolysis ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) with alkali removal, which is replaced by water from the reaction of (Ni 1967) has been noted:



According to (Ni 1967) truly dissolved sodium hydroaluminosilicates (normal permutite) dissociates according to the scheme:



Now becomes clear the possibility of shifting the equilibrium to the right side due to hydrolysis of the anion when using stronger acid than, for example: water, carbonic acid, and others. In accordance with this the following permutite chemical decomposition is given:



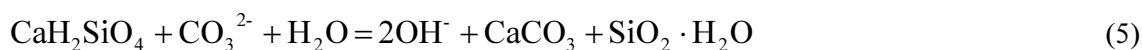
which provides soda recovery in the liquid phase.

Another source of alkali loss with alumina production slurry is alkaline calcium silicates and series of solid solutions.

The study of the decomposition conditions of compounds such as  $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  has shown differences in the behavior of sodium-calcium and potassium-calcium silicates during their decomposition with water and alkaline solutions (Sizyakov and Brichkin 2003). This suggests NCS thermodynamic instability over a wide range of the process conditions, and its decomposition to form CSH (I) by reaction of:



Introduction of soda enables the reaction equilibrium to be displaced (4) through the formation of less soluble  $\text{CaCO}_3$ , and the degree of hydrolysis of NCS to be increased



Amplification of hydrolysis can be achieved by the introduction of carbon dioxide



So, red mud carbonation is a thermodynamically based approach for the extraction of alkali components which is in need of working out the terms of its implementation.

## 2 Materials and methods

Given the large number of technological factors affecting hydrochemical processing of red mud, in the lab was used mathematical design of experiments. For linear array of planning, after a preliminary analysis, the following variables were selected factors and adopted varying intervals:  $X_1$  – process temperature ( $80 \pm 10$ ) °C;  $X_2$  – the ratio of liquid to solid in the pulp ( $2,5 \pm 0,5$ );  $X_3$  – background concentration  $\text{Na}_2\text{O}$   $7,5 \pm 2,5$  g/l;  $X_4$  – specific consumption of carbon dioxide ( $22,2 \pm 11,1$ ) milliliters per hour on gram of sludge. Half-replicate of planning matrix generating set the following relation  $x_4 = x_2 \cdot x_3$ , which corresponds to generalized of defining contrast  $1 = X_2 \cdot X_3 \cdot X_4$ . Time of the Hydrochemical processing was 0,5; 1,0; 2,0 и 4,0 h, it is allowed to realize four independent planning matrix.

Experimental study along hydrochemical processing of red mud by carbon dioxide was conducted on the laboratory facility using a system AutoLab. We used a glass reactor, that have a steam jacket and a volume of 2000 ml., which allows to maintain the temperature with an accuracy of less than 0,1 °C.

Technique of design of experiments involved the use of factory samples of red mud of one of the alumina factories in the Urals, preparing a slurry with a predetermined ratio of liquid to solid and the concentration of sodium carbonate in liquid phase, and its subsequent heating in the reactor carbon dioxide processing system AutoLab, technical by bubbling carbon dioxide. In all experiments the same type used in sample of red mud of the following composition, %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 44,3;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13,7;  $\text{CaO}$  – 11,6;  $\text{SiO}_2$  – 8,6;  $\text{TiO}_2$  – 4,3;  $\text{SO}_3$  – 3,8;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3,1;  $\text{MnO}$  – 0,43;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,4.

## 3 Results and discussion

As a result of analysis of experimental data were obtained by linear regression equation adequately describing the dependence of alkali extraction solution (Y) the process conditions for its duration 0,5; 1,0; 2,0 and 4.0 h, respectively:

$$Y = 16,7 - 2,03X_1 + 5,28X_2 + 7,25X_3 + 2,48X_4 \quad (7)$$

$$Y = 18,53 - 1,93X_1 + 5,43X_2 + 7,63X_3 + 2,53X_4 \quad (8)$$

$$Y = 19,01 - 1,96X_1 + 5,51X_2 + 7,66X_3 + 2,56X_4 \quad (9)$$

$$Y = 19,5 - 2,0X_1 + 5,48X_2 + 7,63X_3 + 2,65X_4 \quad (10)$$

The resulting regression equation is said about the importance of selected technological factors and their potential for further optimization of the conditions of implementation of hydro-chemical treatment.

Private sections of the multidimensional space defined by the regression equations (7 - 10), shown in Fig. 1-4, which illustrate the importance of the relevant factors and the course of the kinetic curves.



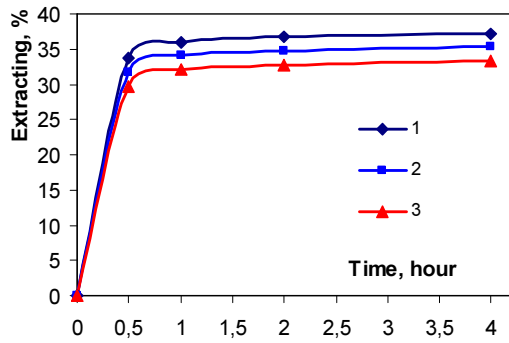


Fig. 1: Effect of temperature on the extraction of alkali solution: 1 – 70; 2 – 80; 3 – 90°C.

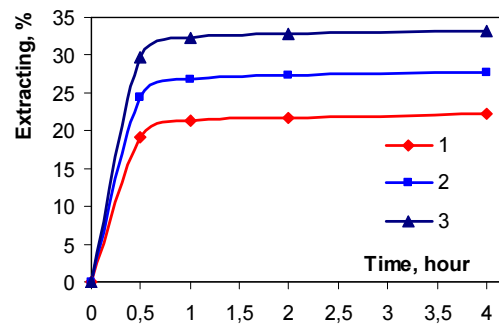


Fig. 2: Effect of liquid to solid ratio on the extraction of alkali solution: 1 – Ж:Т=2; 2 – Ж:Т=2,5; 3 – Ж:Т=3.

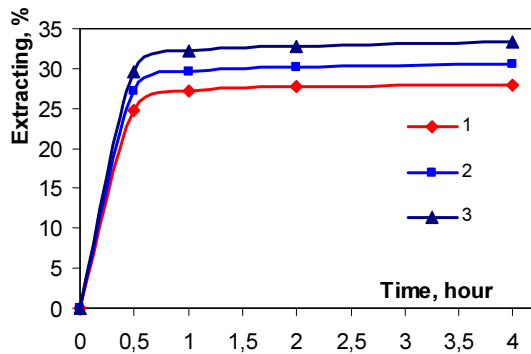


Fig. 3: Effect of the specific consumption for recovery of carbon dioxide in alkali solution: 1 – 11,1; 2 – 22,2; 3 – 33,3 (ml/1g of sludge in h)

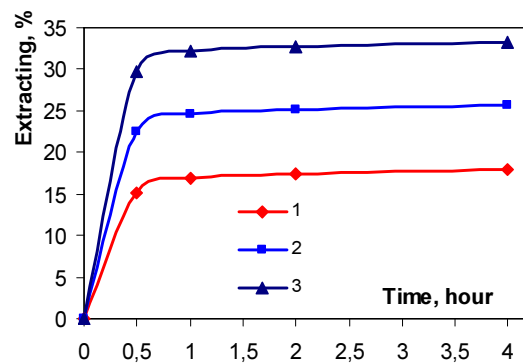


Fig. 4: The influence of the background concentration of soda to extract alkali solution: 1 – 5 g/l Na<sub>2</sub>O; 2 – 7,5 g/l Na<sub>2</sub>O; 3 – 10 g/l Na<sub>2</sub>O

Analysis of established relationships was performed using the kinetic equation Kolmogorov-Erofeev:

$$-\ln(1 - \alpha) = k \cdot \tau^n \tag{11}$$

where:  $\alpha$  - extent of reaction (in this case, alkali extraction solution in a fraction of the theoretical value),  $k$  and  $n$  - kinetic parameters.

Constant parameters  $k$  and  $n$  are connected to each other by the equation Sankevich:

$$K = n \cdot k^{1/n} \tag{12}$$

where:  $K$  – specific reaction rate.

This allows you to get the linearized relationship between the parameters of the kinetic equation and the Arrhenius equation:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}, \ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln n + \frac{1}{n} \cdot \ln \tau \tag{13}$$

where:  $E_a$  and  $K_0$  – activation energy and constant of Arrhenius equation.

The corresponding linearized process temperature curves 70, 80 and 90 °C are shown in Fig. 5. This allows to divide the entire time interval extraction of alkali into two stages, which correspond to two linear sections with different kinetic parameters of the Kolmogorov-Erofeev. Subsequent treatment of

linearized curves, calculation of kinetic parameters and constants of the corresponding equations in mixed by Tab. 1.

The obtained results suggest that the limiting step in the initial stage of carbonization reactant diffusion is due to its relatively low concentration and mass transfer complex mechanism involving three phases. The second stage is characterized by a negative value of activation energy, testifying about the nature of the rate-limiting step is not related to the diffusion and proper chemical interaction. In this case, we can assume that the limiting process is the absorption of carbon dioxide, which is known to increase with decreasing temperature and causes a corresponding increase in the rate of the process (Sizyakov and Brichkin 2003).

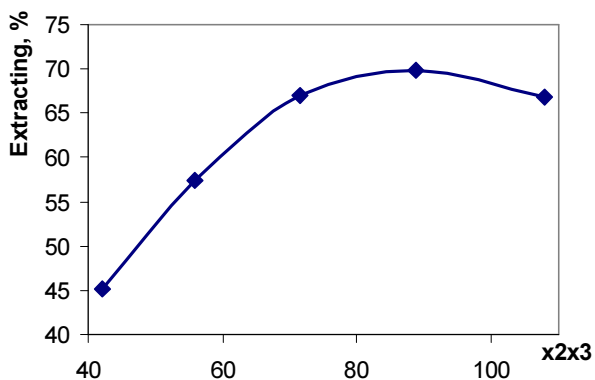
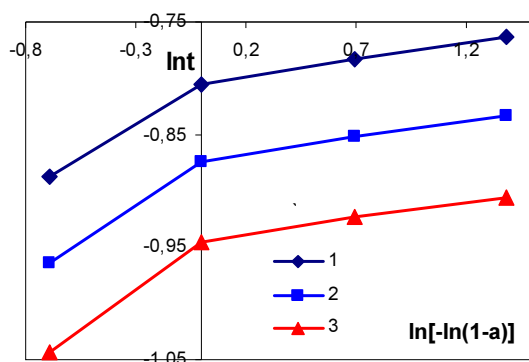
Further search for the maximum of the alkali extraction related to the carbonization time 1,0 h. was conducted by a steep ascent. The analysis set according to  $Y = f(X_1, \dots, X_4)$  to the identification of factors that have the greatest impact on the recovery of  $\text{Na}_2\text{O}$  in the liquid phase. Other factors were fixed at a level that provides the best performance of the process hydrochemical treatment of red mud within accepted ranges of variation:  $X_1=70$  °C;  $X_4=33,3$  ml/g in h  $\text{CO}_2$ . Changing factors  $X_2, X_3$  from entry level was carried out in accordance with step  $b_j\Delta x_j$  (Tab. 2). Dependence of the steady extraction of alkali from the joint changes  $X_2, X_3$  in accordance with the terms of experience № 9-10 (Tab. 2) is shown in Fig. 6.

**Tab. 1: Kinetic parameters of the alkali extract in solution**

<i>N</i> <sub>0</sub>	Temperature carboni- sation, °K	Process step	Rate constant (K)	lnK	Activation energy (E <sub>a</sub> ), kJ/mol
1	343	I	0,000140008	-8,874	12,8
2	353	I	0,000155561	-8,769	12,8
3	363	I	0,000179148	-8,627	12,8
4	343	II	$8,14338 \cdot 10^{-14}$	-30,139	-316,6
5	353	II	$4,56672 \cdot 10^{-15}$	-33,020	-316,6
6	363	II	$1,832 \cdot 10^{-16}$	-36,236	-316,6

**Tab. 2: Planning Matrix experiments to find the area of maximum extraction  $\text{Na}_2\text{O}$  in the operation hydrochemical treatment of red mud**

Performance planning	The values of the plan- ning for a change		Experi- ence number	Planning values of the factors in natural and dimen- sionless scale			
	$x_2$	$x_3$		actual size		standard size	
				$x_2$	$x_3$	$x_2$	$x_3$
$x_j^0$	2,5	7,5	9	3,36	12,5	1,72	2,0
$\Delta x_j$	0,5	2,5	10	3,72	15,0	2,44	3,0
$b_j$	5,43	7,63	11	4,08	17,5	3,16	4,0
$b_j\Delta x_j$	2,72	19,1	12	4,44	20	3,80	5,0
Spacing	0,36	2,5	13	4,8	22,5	4,52	6,0



**Fig. 5:** Linearized curves according to Fig. 1

**Fig. 6:** Recoveries of caustic alkali in the experiments with the planning according to Tab. 2

## 4 Conclusions

On the results of experimental studies, the possibility of adequate description hydrochemical indicators treatment of red mud as a function of many variables. As shown a significant impact on the mechanism of mass transfer rate and completeness of the process steps generally associated with absorption of carbon dioxide, which enables to conduct the optimum process conditions to achieve a solution of alkali extraction at 70%. With regard to the industrial implementation of this approach there are certain difficulties in ensuring optimal conditions for the process. The most appropriate hardware and technical solution is the combination of hydrochemical process and the traditional multi-stage washing of red mud. At the same time, the requirements for the implementation of the regime these processes are markedly different, which cannot be expected to achieve the maximum effect with their alignment.

## 5 Acknowledgements

This is a work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project number 14.577.21.0127, a unique identifier for Applied Scientific Research (project) RFMEFI57714X0127.

## 6 List of references

- Korneev V.I. Red mud. Properties, storage and application / V.I. Korneev, A.G. Suss, A.I. Cehovoi. M: Metallurgy, 1991. 144 p.
- Ni L.P. Alkaline hydrochemical processing methods of high silicon bauxite. Alma-Ata: Science, 1967. 149 p.
- Samaryanova L.B. Technological calculations of alumina production. M: Metallurgy, 1981. 279 p.
- Sizyakov V.M. Kinetic mechanisms of carbon dioxide activation of nepheline mud/ V.M. Sizyakov, V.N. Brichkin // Non-Ferrous Metals, 2003. № 10. P. 27–29.
- Smirnov M.N. The chemistry and mechanism of  $R_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$  alkali calcium silicates decomposition by alkaline solutions / M.N. Smirnov, A.I. Alekseev, V.G. Cherkashina // Proceedings of VAMI № 91. L: VAMI, 1975. P. 30–38.

---

# Rehabilitation of Baia Mare area mining sites by “green solutions” – using organic wastes and energetic crops

---

Prof. Dr.Eng. Bud, Ioan	North University Centre of Baia Mare, Dr. Victor Babes Street 62/A, <a href="mailto:ioan.bud@ubm.ro">ioan.bud@ubm.ro</a> , <a href="http://greenmining.utcluj.ro/Bud.html">http://greenmining.utcluj.ro/Bud.html</a>
Assoc. Prof. Dr.Eng. Duma, Simona	North University Centre of Baia Mare, Dr. Victor Babes Street 62/A, <a href="mailto:alizeuro@gmail.com">alizeuro@gmail.com</a> <a href="http://greenmining.utcluj.ro/Duma.html">http://greenmining.utcluj.ro/Duma.html</a>
Assoc. Prof. Dr.Eng. Pasca, Iosif Ioan	North University Centre of Baia Mare, Dr. Victor Babes Street 62/A, <a href="mailto:ioan.pasca@ubm.ro">ioan.pasca@ubm.ro</a> <a href="http://greenmining.utcluj.ro/Pasca.html">http://greenmining.utcluj.ro/Pasca.html</a>
Assist. Prof. Dr.Eng. Gusat, Dorel	North University Centre of Baia Mare, Dr. Victor Babes Street 62/A, <a href="mailto:Dorel.Gusat@gmail.com">Dorel.Gusat@gmail.com</a> <a href="http://greenmining.utcluj.ro/Gusat.html">http://greenmining.utcluj.ro/Gusat.html</a>

---

**Abstract:** Mining activity involves handling large mining mass volumes and waste storage on large areas, reducing bio capacity and affecting the ecological footprint. In regions with mining activity, the lack of efforts to reintegrate the affected areas in the natural environment, affects the ecological footprint. Baia Mare region is in this particular situation, with a community formed and developed around the exploitation and valorization of local mineral resources, the name of places have their origins from mining terms, Baia Mare name means "big mine", continuing with the localities, valleys, slopes, etc.

---

## 1 Introduction

Mine closure has disrupted the economic activity of the area causing many hardships to the community: lack of jobs; continued sources of polluted water, soil and air; reducing the ecological footprint by affecting bio capacity, etc.

The current context of increasing domestic heating costs and scarcity of wood as a result of massive and uncontrolled deforestation generates a crisis that is already felt and which will increase. In many places in northern part of the country natural gas supply networks have expanded but residents opt again for heating with wood because of the increasing costs of gas. After the 1989 revolution, large areas of farmland were returned to owners who did not have the economic strength and motivation to cultivate these lands which are not profitable for crops because they are poor in nutrients.

## 2 Current situation of mining perimeters in Baia Mare area

Mining closure perimeters in the north-west region (extrapolating to the entire Romania) made without relevant studies has left large areas of degraded land surfaces, which were not properly rehabilitated. For example, REMIN Baia Mare Mining Company had 197 tailing dumps in administration occupying a total area of 264 hectares and an approximate volume of 48 million m<sup>3</sup>, 27 tailing ponds with an area of 496 hectares and a capacity of approximately 128 million tons and important non-inventoried areas representing mining premises, warehouses, access roads, etc. (Fodor, 2015). Add to this the land fallow - fallow farmland. The contribution of this research is enhancement of such land, with energy and landscape implications.

## 3 Energy crops with adapting potential in Baia Mare area

From the analysis of plants with energetic potential and adaptable to the climate and soil of Baia Mare mining basin, gives a large list of possibilities, both of native plants, traditional and exotic. Among indigenous plants with adapting potential on degraded mining lands are: acacia, poplar, birch, etc. From the group of exotic plants, there are: energy willow, paulownia, miscanthus, etc. There are previous experiments of our team with these plants, except miscanthus which is currently being in the process of study.

## 4 Revaluation of local minerals - mineral improver

Regions with polymetallic deposits, hydrothermal type, are related to volcanic activity, which have formed pyroclastic flow deposits and interspersed ash deposits, in some cases, with marine sediments. These, by subsequent alteration phenomena, have led to zeolite tuff deposits and other minerals that have absorption, ion exchange potential, etc. For example, in northwestern Romania, such deposits of mineral resources (zeolites, perlite, ignimbrite, smectite) exist and can be used for the rehabilitation of mining perimeters that were exploited with hydrothermal polymetallic ores. The idea of finding local solutions to the remedy starts from the fact that in resource area of exploitation we can find optimal remediation opportunities. Neogene volcanism Oas - Gutai - Tibles created polymetallic vein deposits that have a long history of exploitation and, in close proximity; there are mineral improver deposits and organic matter resources.

In Romania, studies on the use of minerals and rocks in environmental protection were focused mainly on zeolites, whose fields of application were based on the properties of cation exchange and adsorption-desorption capacity. Our research aims to use zeolites in combination with other minerals or rocks (ignimbrite, perlite, smectite - bentonitic clays, etc.) which by interacting with organic material, allow the formation of an amendment that improve significantly the qualities of degraded soils or new soils formation for mining perimeters rehabilitation.

The ignimbrites are found near Baia Mare in Gutai mountains which were formed by two types of volcanism: a felsic, extensional/"back-arc" type and an intermediate, arc type. The felsic volcanisms of explosive origin, consisting of caldera - related rhyolitic ignimbrites and resedimented volcanoclastics (co-ignimbrite ash-fall deposits) have been emplaced on the southern border of the mountains. Two different volcanic sequences overlay the ignimbrites, in Ilba area and in Băița area. They were generated by the volcanic activity following the major ignimbrite phase, and the different degree of interaction of the pyroclastic flows and the subaqueous environment (Fülöp, 2002a), (Fülöp, 2002b), (Kovacs & Fülöp, 2003)

Smectites (bentonite clays) in Baia Mare mining area are found in Răzoare, Valea Chioarului and Orașul Nou. These deposits are partially known and exploited for their properties. Bentonite from

Valea Chioarului (30 km south of Baia Mare) is composed of the sodic montmorillonite variety (Na - montmorillonite).

Perlites are volcanic glass structures formed after the sudden cooling of volcanic lava, into a submarine effusion. Perlites can be used in natural state, or as expanded. In Baia Mare area, perlites are found in Oraşul Nou (30 km NW of Baia Mare). The volcanic rocks show a significant thickness. Rhyolites and perlites are altered and create bentonites deposits. Thus, in the area there are both bentonite and perlite. In northern part of Romania there are important resources of useful mineral substances that have been studied for different purposes. These mineral resources with specific properties will be grouped in research work, as *mineral improver*.

Our research aims to use them in combination with organic waste to improve energy crops productivity. The exploitation of these resources is achieved by classical methods of blast drilling, primary and secondary crushing, milling which appreciably increase operating costs. Producer prices are prohibitive for current purposes as improving soils and especially for growing energy crops.

A second phase of the research is to study the processing of material obtained from primary blasting. This has led to certain granulometric classes with different purposes:

- Achieving maximum adsorption capacity of nutrients in the process of improving their quality;
- Correcting the granulometry of soil for energy crops, for certain imposed conditions (clay soils are corrected by large granulometry and sand soils by fine particle size classes);

Achieving these granulometric classes is not a very simple operation, requiring special sorting facilities.

Tuffs have a remarkable potential in nutrient enrichment by mixing and composting with various organic materials such as organic wastes from livestock farms, wood ash and sludge from wastewater treatment plants. Mixing them with mineral improvers enables significant reduction of the disadvantages listed and revaluation of these minerals and mud.

These important minerals are abundant in the northern part of Romania - zeolitic tuff, perlite, ignimbrite - have a remarkable ion exchange potential. Therefore, they may be used both in the management of sludge and, subsequently, for their ability to load with nutritive elements that organic waste contain and turn them into nutrients. Minerals contain - themselves - naturally, some of the necessary elements for vegetation - which they gradually released - and enables rigorous management of soil water requirement.

## **5 The assessment of the organic waste potential - *organic improver***

Currently, the management of mud from waste water treatment plants, septic tanks from farms cattle, pigs and poultry, raises problems regarding odor control and valorization. By local tradition, in region is developed wood processing industry that generates significant quantities of waste - recently converted into pellets, briquettes, etc. - that can be recovered and mixed with other types of organic matter. These organic substances which are wastes, difficult to manage will be grouped under the name of *organic improver*.

These wastes are valuable sources of nutrients that can be used with remarkable results in agriculture, forestry, rehabilitation of degraded land or control of acid drainage from mining areas.

The limits in widespread use of sludge from urban treatment plants are imposed by organizational barriers, administrative and – not ultimately – psychological.

## 6 Improving productivity of energy crops using organic improvers mixed with mineral ones

As any other culture, energy crops require a continuous intake of nutrients and, in particular, significant amounts of water. Sludge from wastewater treatment plants provides both nutrients necessary to culture and important amounts of water. These substances can be controlled by adding *mineral improvers* that have the ability to attach them and easily release them in time.

Research and practice show that the energy crop productivity beach is wide. This is due to culture conditions offered by the intake of nutrients and water. *Organic improvers* enriched with *mineral improvers* provide optimum conditions for maximum productivity. Basically, these resources are unlimited and at the same time, unused, become wastes that accumulate and create environmental problems. Thus, by rational management, waste is transformed into valuable resource. This waste, combined with a mineral resource of the region (present in significant amounts) easy to operate, turns into a solution to improve bio capacity.

Sustainable development means linking demand (consumption needs) and supply (bio capacity). By using sludge, bio capacity is improved, by increasing renewable energy resources, CO<sub>2</sub> control and required storage areas reduction. Energy crops function both in unexploited or underexploited land or floodplain and contaminated areas.

Cultivation and valorization of energy crops provide alternatives to existing crisis that threatens to widen. Energy crops have numerous facilities, including:

- Remarkable growth ability;
- Remarkable calorific power;
- Possibility to be used both as raw wood and as pellet which enable heating automation;
- Some energy plant species do not accumulate metals from soil;
- Some species have their own regenerative capacity (these are the first targeted in research);
- Formation of green vegetal curtains.

## 7 Experiments

Our experiments were oriented in two directions, following:

- Interaction of *mineral improvers* with organic ones from urban water treatment plants;
- Interaction of zeolites in mixtures with other organic wastes from livestock farms.

A detailed study was conducted in pilot station level to analyze the behavior of zeolites in mixtures with sludge.

Created mixture was used in two situations:

- To improve the nutritional characteristics of soils naturally deficient (Fig. 1 and Fig. 2);
- To form a new soil in order to remediate mining waste deposits or degraded land (Fig. 3).





**Fig. 1:** Existing vegetal soil with topsoil amendment (mixture of mud and zeolite / ignimbrite)



**Fig. 2:** Soil formation on a gravel layer (simulation of a layer with suspended capillarity)





**Fig. 3: Formation of improved soil located on existing soil (soil with maintained capillarity)**

Formation of a soil with high organic matter content is possible by mixing organic wastes with minerals from the region, with specific properties such as zeolites and ignimbrites, with the addition of top-soil already formed. This product will have two fundamental properties: nutritional support and high level of water retention (keeping it fertile during dry periods).

The problem of new soil created on a mining waste deposit is given by the availability of water necessary to maintain plant life. This soil has no capillarity water maintained by hydrostatic level, existing in natural ground, being available only suspended capillarity water or the gravitational one immediately after irrigation or rainfall. The aim of the research is to improve, equally, gravitational water and capillarity water. In addition, the high organic matter content of this soil will lead to oxygen consumption from water, with positive effects on reducing oxidation reactions of sterile.

## 8 Conclusions

Mining activity causes an important ecological imbalance affecting – largely - the bio capacity of the area. Baia Mare region has a long tradition in mineral resources exploitation which generates the degradation of large perimeters by mining waste deposits, mining perimeters, etc. Communities were developed, from ancient times, around mining activity. Ceasing suddenly this activity, without a coher-

ent and visionary plan, without labor employment solutions, has generated significant social, economic and environmental problems.

The solution that we propose, resulted from research activity, meets these problems.

The exploitation and promotion of local resources as *mineral improvers* correlated with the valorization of organic wastes as *organic improver* offer an alternative both to environmental issues and economic and social ones.

In research concept, organic wastes - difficult to manage - are transformed into resources, local mineral resources - insufficiently known and promoted - are valued and human potential in the area - unoccupied in the absence of productive activities - is involved, providing solutions to the problems listed.

In the early stages of funding are needed for investments which will be, later, recovered by the capitalization of wood mass obtained from energy crops.

Energy crops offer a solution to the environmental problems caused by mining activity and, at the same time, is a very important energy resource in the current situation.

## 9 List of references

Fodor, D., (2015), *Minerit si mediu*, Editura Corvin Deva

Fülöp, A. (2002a), Transport and emplacement of the 15.4 Ma rhyolitic ignimbrites from Gutâi Mts., Eastern Carpathians, Romania. *Studia Universitatis Babeş – Bolyai, Geologia*, XLVII, 1, p.65-75, Cluj Napoca.

Fülöp, A. (2002b), Facies analysis of volcanoclastic sequence built up above the 15.4 Ma rhyolitic ignimbrites from Gutai Mts., Eastern Carpathians, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geologia*, Special issue, 1, p.199-206, Cluj-Napoca.

Kovacs, M., Fülöp, A (2003), Neogene Volcanism in GUTÂI mts. (EASTERN CARPATHIANS): A review, *Studia Universitatis BABEŞ-BOLYAI, Geologia*, XLVIII, 1, 3-16, Cluj-Napoca.

---

# Bergbaufolgenutzung – Projekte der RAG AG im Bereich der Geothermie

---

Müller, Christian

RAG Aktiengesellschaft, Abteilung BG G1 Erneuerbare Energien; [Christian.Mueller@rag.de](mailto:Christian.Mueller@rag.de)

---

## 1 Ausgangslage

Die RAG AG betreibt ein Wasserhaltungssystem, um die noch fördernden Bergwerke gegen Grubenwassereinträge zu schützen. Nach Beendigung des Steinkohlenbergbaus zum 31.12.2018 muss die Wasserhaltung weiter betrieben werden, damit die nachfolgenden Ziele eingehalten werden:

- Schutz der Trinkwasservorkommen
- Vermeidung von CH<sub>4</sub>-Austritten über der Tagesoberfläche
- Vermeidung von Tagesbrüchen
- Reduzierung von Hebungen über Tage (Fischer et al. 2011, S. 123)
- Beitrag zu einem ökologisch guten Zustand der Gewässer.

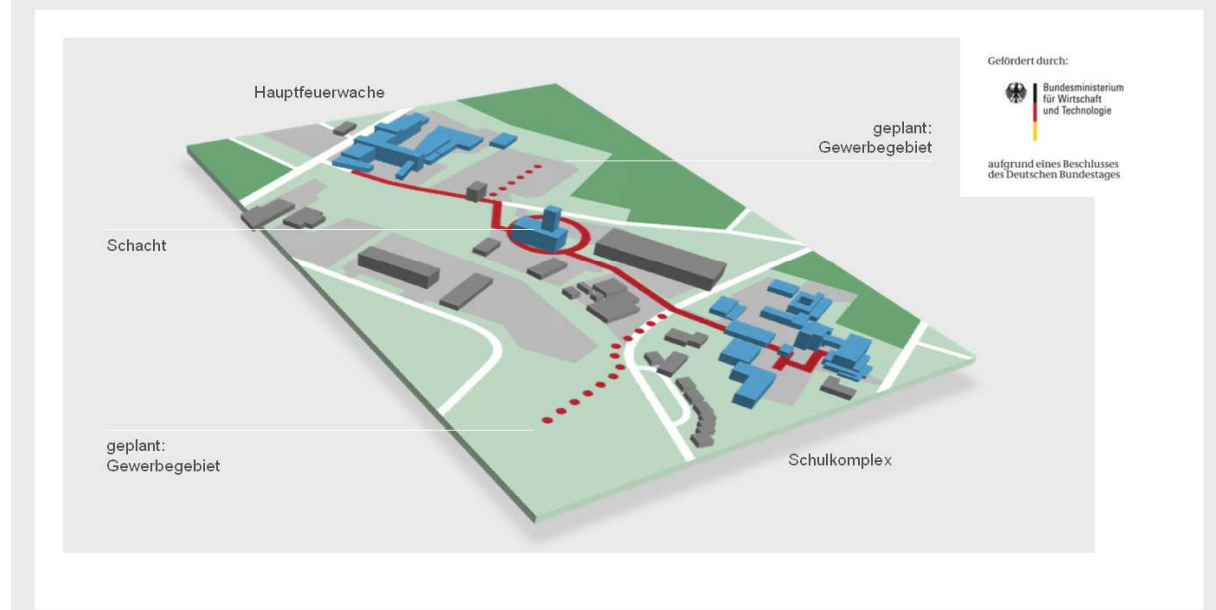
Insgesamt werden in NRW ca. 90 Mio. Liter Grubenwasser pro Jahr gehoben.

Nach der Hebung aus einer durchschnittlichen Teufe von ca. 1000 m wird das Grubenwasser der örtlichen Vorflut zugeführt. Da das Grubenwasser aus großen Teufen gehoben wird, hat es eine durchschnittliche Temperatur von ca. 30 °C. Diese Wärmequelle versucht die RAG AG zu nutzen, um in Kooperation mit lokalen Partnern, wie z. B. örtlichen Energieversorgern, Nahwärme-Projekte umzusetzen.

## 2 Projekt Robert Müser

Am Standort der Zentralen Wasserhaltung Robert Müser in Bochum-Werne ist dies gelungen. Zusammen mit den Stadtwerken Bochum wurden nördlich und südlich des Schachtes Arnold größere Wärmeabnehmer identifiziert. Nördlich des Schachtes ist die Hauptfeuerwehrwache Bochum verortet, südlich des Schachtes ein Schulkomplex, bestehend aus einer Grund- und Gesamtschule. Beide Abnehmerparteien sind in Bestandsgebäuden untergebracht.

## Grubenwassernutzung – Beispiel Robert Müser



**Abb. 1: Verlauf des „kalten Nahwärmenetzes“**

Wie in Abbildung 1 zu erkennen, sind die Entfernungen zu den Abnehmern nicht sehr groß. Die gesamte Trassenlänge des „kalten Nahwärmenetzes“ beträgt ca. 800 m. Das Nahwärmenetz wird als „kalt“ bezeichnet, da die Temperatur des Wassers von 24 °C wesentlich niedriger als bei konventionellen (Fern-)Wärmenetzen mit 70-130 °C ist.

Am Standort Robert Müser hebt die RAG AG jährlich ca. 10 Mio. m<sup>3</sup> Grubenwasser mit einer Temperatur von ungefähr 24 °C. Ein Teilstrom – etwa 10% des gesamten Volumenstroms – wird an der Tagesoberfläche über einen Bypass einem Plattenwärmeübertrager zugeführt. Dieser überträgt die Wärme auf einen separaten Wasserkreislauf, das „kalte Nahwärmenetz“. Über das Nahwärmenetz wird die Wärme, mit einem Temperaturniveau von 24 °C, den Abnehmern zugeführt.

Zur Verteilung der Wärme im Schulkomplex haben die Stadtwerke Bochum ein separates Netz verlegt, um die Wärme an 3 Heizzentralen zu liefern.

In nördlicher Richtung wird die Wärme der Heizzentrale der Hauptfeuerwehrwache zugeführt.

In den einzelnen Heizzentralen sind für die Raumtemperierung sowohl elektrische als auch gasgeführte Wärmepumpen im Einsatz. Diese heben die Temperatur auf ein Niveau von ca. 60 °C an. Zur Warmwasserbereitung (80°C) sind Gaskessel bzw. ein BHKW im Einsatz. Um das System optimal zu nutzen, ist zudem ein Schichtspeicher errichtet worden, der die Wärme auf drei unterschiedlichen Niveaus speichert (40°, 60° und 80°C).

Durch die Wahl der Wärmequelle Grubenwasser und dem damit verbundenen Einsatz der Wärmepumpen soll der Einsatz vom Brennstoff Gas um 1/3 reduziert werden. Bei einem gesamten Wärmebedarf von 3000 MWh/a sollen somit 1200 MWh/a eingespart werden, was einer CO<sub>2</sub>-Einsparung von ca. 245 t gleichkommen würde.

Da das Projekt vom BMWi gefördert wird, führen die Stadtwerke Bochum über den Zeitraum von fünf Jahren ein Controlling durch, um nachzuweisen, inwieweit der Brennstoffeinsatz reduziert werden konnte.

Der Innovationscharakter dieses Projekts besteht zum einen aus dem Zusammenspiel von den vielen unterschiedlichen Technologien, wie z. B. der Wärmeauskopplung aus dem Grubenwasser, dem Einsatz von sowohl Elektro-, als auch Gaswärmepumpen in Kombination mit einem BHKW. Zum anderen kommt ein regeneratives Wärmesystem diesmal nicht in Neubauten, die einfach an neue Wärme-

versorgungssysteme anzupassen sind, sondern in Bestandsgebäuden zum Einsatz. Dabei wird versucht die vorhandene Heizungstechnik wie z. B. Radiatoren zu nutzen, um eine effiziente, regenerative Wärmeversorgung in der Praxis unter Beweis stellen zu können.

Das Wärmeversorgungssystem wurde zudem so ausgelegt, dass weitere, in der Nähe befindliche Abnehmer mit der Wärme aus dem Grubenwasser versorgt werden könnten.

Betreiber des Wärmeversorgungsystems sind die Stadtwerke Bochum.

### 3 Chancen zur Erschließung weiterer Grubenwasserstandorte

Da in den kommenden Jahren der Fokus verstärkt auf den Wärmesektor gelegt werden muss, wenn die Ziele des Bunds zur CO<sub>2</sub>-Einsparung erreicht werden sollen, steigen die Chancen, dass die Wärmequelle Grubenwasser im Ruhrgebiet einen breiteren Einsatz erfährt.

Daher soll nachfolgend ein Überblick gegeben werden, welche Standorte und technischen Möglichkeiten zukünftig für die Erschließung der Wärmequelle Grubenwasser zur Verfügung stehen könnten.

#### 3.1 Variante A: Dublettensystem

In Abbildung 2 sind die weiteren Wasserhaltungsstandorte der RAG AG (Stand 2013) zu erkennen. Theoretisch bietet jeder der Standorte das Potenzial, dort ein Wärmeprojekt ähnlich des Projekts Robert Müser umzusetzen. Allerdings überarbeitet die RAG AG ihr Grubenwasserkonzept, so dass es zu einer Reduzierung der Standorte kommen könnte, an denen die RAG AG aktiv das Grubenwasser an die Tagesoberfläche pumpen muss.

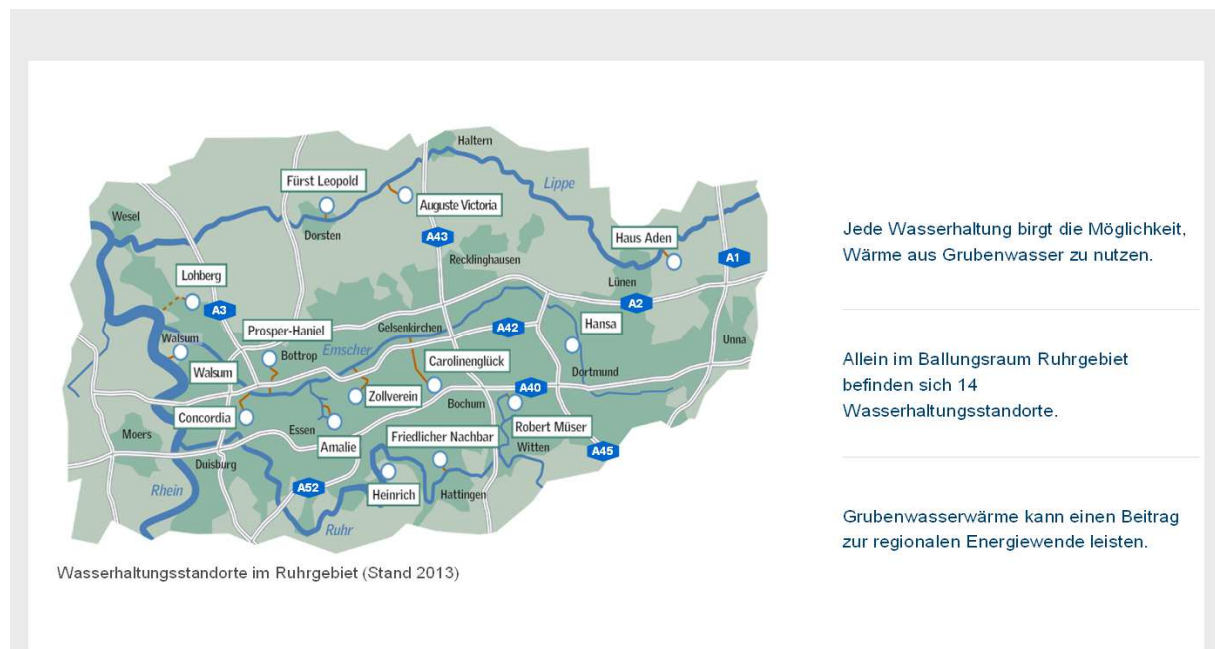


Abb. 2: Übersicht über die Zentralen Wasserhaltungsstandorte der RAG

Jedoch bedeutet eine Reduzierung der Standorte nicht, dass die „verlorenen“ Standorte nicht mehr zur Erschließung des Wärmepotenzials Grubenwasser zur Verfügung stehen. Diese Standorte werden zu sogenannten Reservestandorten umgebaut. Das heißt, dass vor der Verfüllung der Schächte Hüllrohre eingebracht werden, die den Zugang zum Grubenwasser absichern. Denkbar wäre die Erschließung



dieser Standorte, die sehr häufig aus einem Schachtpaar bestehen, durch ein so genanntes Dubletten-system (siehe Abbildung 3).

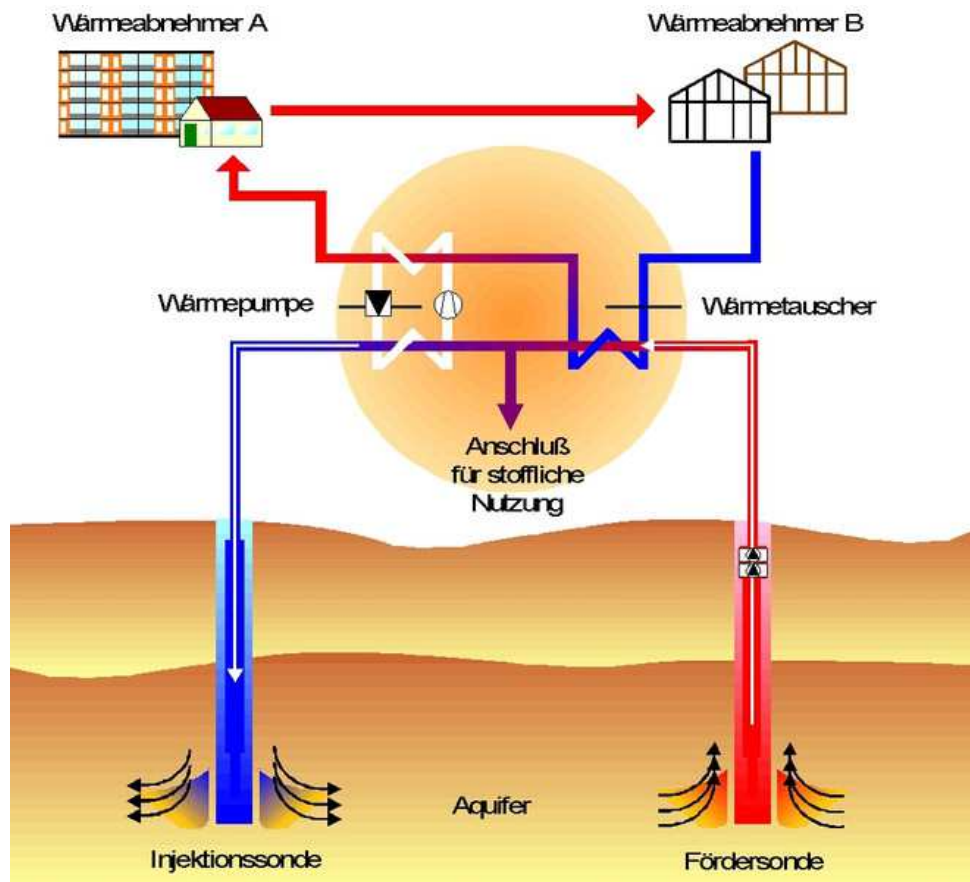


Abb. 3: Schematische Darstellung eines Dublettensystems (Quelle: GtV: Gesamtverband für Geothermie)

Dabei wird ein Schacht als Förderbrunnen und der andere Schacht als Injektionsschacht genutzt. Das heißt, dass aus dem ersten Schacht das Grubenwasser, durch eine entsprechend ausgelegte Pumpe (Fördersonde), an die Tagesoberfläche gefördert wird. Dort wird mit Hilfe eines Wärmetauschers die Wärme auf einen separaten Kreislauf übertragen und den Abnehmern zugeführt. Das abgekühlte Grubenwasser wird anschließend über den Injektionsschacht wieder dem Grubengebäude zugeführt. Der große Vorteil besteht darin, dass vorhandene Bergbauinfrastruktur nachgenutzt werden kann und nicht zwei Bohrungen abzuteufen sind. Da Bohrungen bei Geothermieprojekten der größte Kostenfaktor sind, ist die Nutzung der vorhandenen Schächte ein nicht zu vernachlässigender Kostenvorteil. Bei diesem System ist es von großer Wichtigkeit darauf zu achten, dass sich das kalte Grubenwasser nicht mit dem Warmen vermischt, da sonst die Gefahr bestünde, dass es zu einem thermischen Kurzschluss kommt.

Natürlich gibt es neben der technischen Betrachtung weitere offene Punkte, die es zu klären gilt.

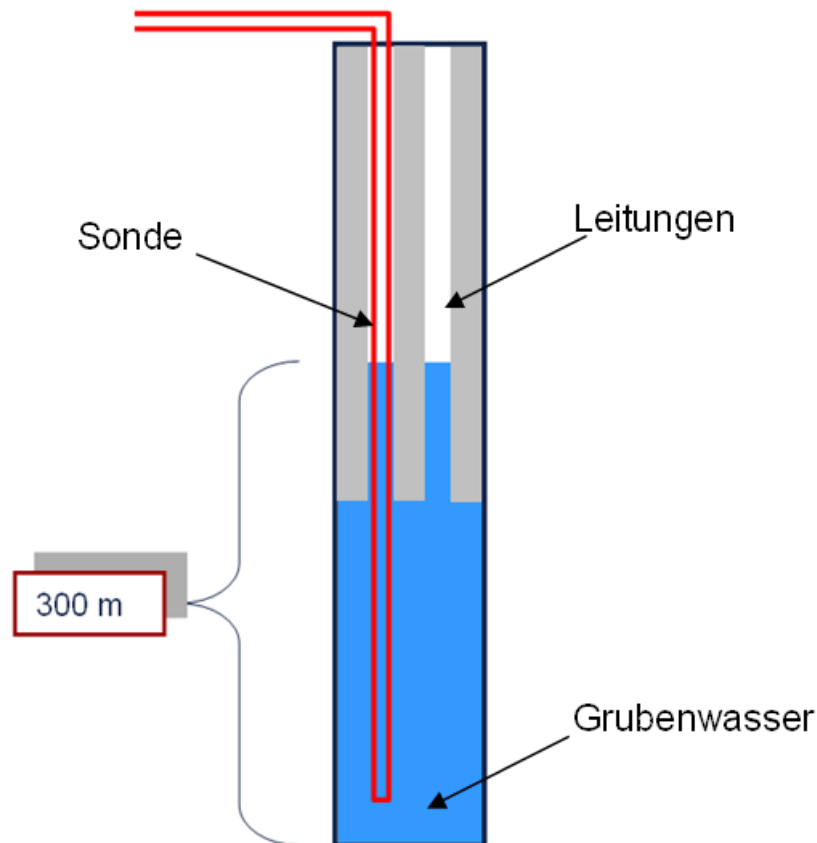
### 3.2 Variante B: Tiefengeothermiesonde

Die nachfolgende Technik ermöglicht möglicherweise nicht nur die Erschließung der Standorte der Zentralen Wasserhaltung als Wärmequelle, sondern auch die Erschließung von weiteren Schachtstandorten.

Zum Zwecke der Entgasung und der Lotung sind in der Vergangenheit Leitungen mit Durchmessern zwischen DN 100 und DN 600 in die zur Verfüllung anstehenden Schächte eingebracht worden.



Nachfolgende Abbildung soll die mögliche Erschließung schematisch darstellen.



**Abb. 4: Schematische Darstellung einer Tiefenerdwärmesonde (Quelle: RAG Darstellung)**

Die vorhandenen Leitungen könnten genutzt werden, um Geothermiesonden bis in Teufen von 800 m oder mehr zu bringen. Es ist davon auszugehen, dass der Wärmeentzug im Grubenwasser bei großen Wärmeübertragungsflächen höher ist, als bei klassischen Geothermieprojekten, bei denen die Wärme dem umliegenden, oberflächennahem Gestein entzogen wird.

Der Wärmegewinnung aus Grubenwasser kommt zugute, dass die RAG AG plant, dass Grubenwasser nach Beendigung des Steinkohlenbergbaus ansteigen zu lassen.

## 4 Ermittlung des Potenzials

Um die technische und wirtschaftliche Machbarkeit der in 3.1 und 3.2 vorgestellten Ideen zu untersuchen, soll in einem ersten Schritt eine Potenzialanalyse im Ruhrgebiet erarbeitet werden. Dazu sollen zuerst alle Schachtstandorte ermittelt werden, die eine oder mehrere Leitungen beinhalten. Danach sollen die technischen Möglichkeiten ermittelt werden, die die Erschließung der Wärmequelle ermöglichen könnten. Anschließend soll das Wärmeangebot ermittelt werden. Dabei spielen Faktoren wie Wärmeregeneration des anstehenden Gesteins bzw. des Grubenwassers eine wichtige Rolle. In einem weiteren Schritt soll die übertägige Abnehmerstruktur und deren Wärmebedarf ermittelt werden. Da die Studie über eine reine Abnehmeridentifikation hinausgehen soll, sollen mögliche Abnehmer, wie beispielsweise Wohnungsbaugesellschaften oder öffentliche Gebäude, und Akteure wie z. B. die örtlichen Stadtwerke zu einem tragfähigen Verbund konstituiert werden.

## 5 Fazit

Ein großer Vorteil der geothermischen Wärmesysteme ist mit Sicherheit die Verringerung der Abhängigkeit von fossilen Energieträgern Gas und Öl. Damit einher geht eine Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes. Bei Neubauten, und in Zukunft wahrscheinlich auch bei Bestandsgebäuden, erfüllt der Eigentümer, der zu versorgenden Immobilie, die Anforderungen der Energieeinsparverordnung in Bezug auf den Einsatz von Erneuerbaren Energien. Für den Wärmeversorger bietet der Einsatz der Wärmequelle Grubenwasser einen Wettbewerbsvorteil vor anderen Wärmeversorgern, da er „grüne Wärme“ anbieten kann. Schon im Stromsektor lassen sich Kunden davon überzeugen, „grünen Strom“ bspw. aus Wasserkraftwerken eher zu kaufen, als den günstigeren konventionellen Strommix (Kohle, Atom, EE).

Durch die Wärmequelle Grubenwasser bietet sich die Chance schon heute – und in der Zukunft – alternative, erneuerbare Wärmeversorgungssysteme aufzubauen. Dass die Wärmeversorgung aus Grubenwasser technisch möglich ist, zeigt das bereits umgesetzte Projekt Robert Müser. Aber auch neben den aktiven Wasserhaltungsstandorten bietet der Bergbau durch seine tiefen Schächte an vielen weiteren Standorten im Ruhrgebiet die Möglichkeit, das Wärmereservoir Grubenwasser zu erschließen. Allerdings müssen die technischen Möglichkeiten zur Wärmegewinnung weiter erprobt werden, um zukünftig einen technisch und wirtschaftlich gut funktionierenden Betrieb zu gewährleisten.

Soll die Energiewende im Wärmesektor gelingen, kann dies nur durch die Umstellung der konventionellen Wärmeversorgungssysteme auf erneuerbare Wärmeversorgungssysteme geschehen.

Im Ruhrgebiet bietet die Wärme aus dem Grubenwasser die Chance, einen Beitrag zum Erreichen des Ziels zu leisten.

## 6 Literaturverzeichnis

Fischer, P., Frankenhoff, H.. Die Entwicklung der Wasserhaltung an der Ruhr. 12. Geokinematischer Tag. 5 und 6. Mai 2011, Tagungsband.

---

# Using leaching tests to investigate mine water contamination. A case study of the Open South Lignite Field, Western Macedonia, Greece

---

Vasileiou Eleni	National Technical University of Athens, School of Mining and Metallurgical Engineering, Division of Geological Sciences, Iroon Polytechniomy 9, 15780 Zografou, Athens, Greece, e-mail: <a href="mailto:elvas@metal.ntua.gr">elvas@metal.ntua.gr</a>
Perraki Maria	National Technical University of Athens, School of Mining and Metallurgical Engineering, Division of Geological Sciences, Iroon Polytechniomy 9, 15780 Zografou, Athens, Greece, e-mail: <a href="mailto:maria@metal.ntua.gr">maria@metal.ntua.gr</a>
Dimitrakopoulos Dimitrios	Public Power Corporation of Greece, Direction of Studies and Development of Mines, Department of Hydrogeological Studies, Lenorman 195, 10442 Athens, Greece, e-mail: <a href="mailto:ddimitrakopoulos@gmail.com">ddimitrakopoulos@gmail.com</a>

---

**Abstract:** In Sarigiol basin, Western Macedonia, Greece, extended mining activity takes place for the exploitation of lignite deposits. Aquifers occur in the sandy layers of the overburden and the underburden of the lignite ones. Groundwater, which flows out from overburden, is considered as a representative natural-in situ leaching test. Water samples from such sites and from sumps were collected and analyzed.

A detailed geochemical, petrological and mineralogical study of samples from overburden formations was carried out by means of optical microscopy, XRF, XRD and SEM/EDS. Then, the leaching potential in metal elements was determined by performing leaching tests applying the European Standard Leaching Test EN 124572. The results from the natural leaching and laboratorial tests indicate a low leaching potential. As a result all metals (-oids) in mine water samples are below the limits of the new Dutch list and Greek Ministerial Decision and mine water quality is generally acceptable and below recommended water quality standards.

---

## 1 Introduction

The chemical composition of natural water is influenced by the interaction with rocks (Frape et al., 2003 and Bucher and Stober, 2010) or soils and also by anthropogenic impacts (Kulaksız and Bau, 2013). Concentrations of metal (-oids) or trace elements can be increased by the water reaction with rocks or soils having high concentrations in these elements, as this is a usual case in mine sites (Gray and Eppinger, 2012). When surface and ground waters are present in mine sites and come in contact with mineral, the water may dissolve components of the ore and rock-forming minerals. This ``new`` complex water, is called mine water. There is a number of classifications of mine water, which can vary in their quality and potential for contamination (Lottermoser, 2012):

- Any surface or groundwater present at the mine site
- Water which has come into contact with any mine workings
- Water used to crush and grind ore, may contain dissolved minerals and/or metals
- Process water used in the chemical extraction of metals, commonly contains process chemicals
- Leachate water which has trickled through solid mine wastes and may contain dissolved minerals, process chemicals, and/or metals
- Mining, mill, or process water which is being discharged into surface water, often after being treated
- Surface or groundwater, which flows or has the potential to flow off the mine site (Mine drainage water).

Mining can be a significant source of metal contamination of the environment owing to activities such as mineral excavation, ore transportation, smelting and refining, disposal of the tailings and waste water around mines (Ladwani et al, 2012). There are cases of mine water from lignite mines (Khan R., et al, 2005), where the mean value of heavy metals is 2-1200 times higher than the average level of world's river, resulting in serious contamination of water bodies (Kahn et al.2005; Staniszewski, 2014). Acid mine drainage (AMD) is also a common environmental problem associated with both working and abandoned lignite mining operations, The generation of AMD and consequently the release of dissolved heavy metals is an important concern facing the mining industry. Acidification is water quality problem in lakes created from previous open cast mines (Abel A et al, 2000, Ríos C.A. 2008).

The aim of this paper is to investigate, the relation between the geochemical environment of overburden of lignite series and mine water quality in South lignite Field of Prolemais district.

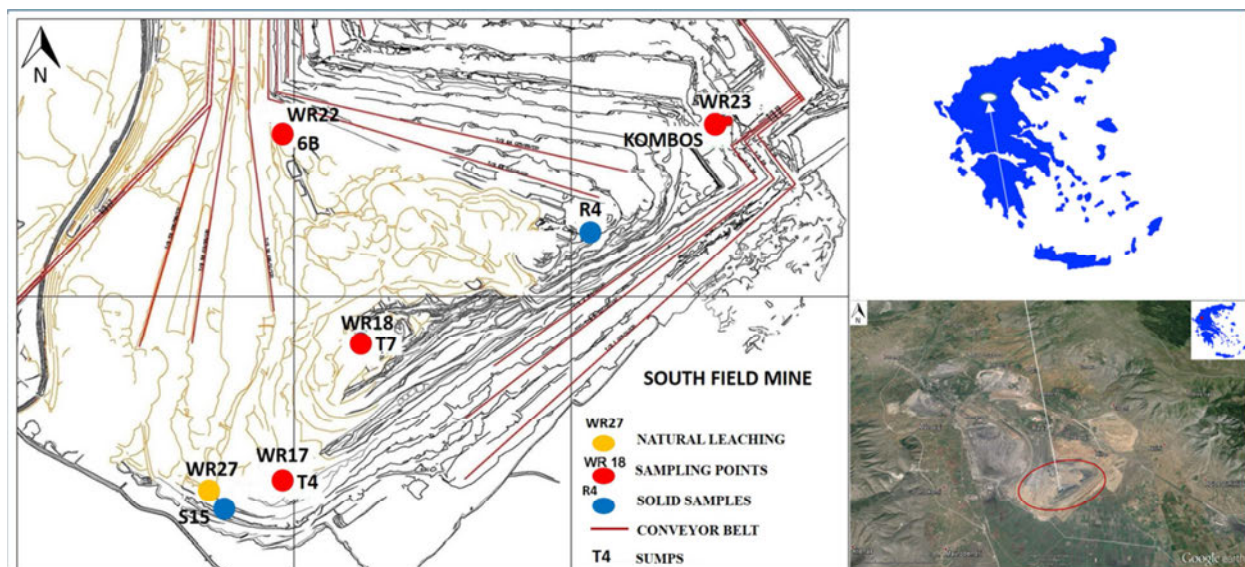


Fig. 1: The study area of Sarigiol basin-South Field.

## 2 Geological and Hydrogeological outline

The area of the study is the Sarigiol basin, in which the South lignite Field is located (Fig.1). Approximately 50% of the total electrical power of Greece is produced at this area and the production of lignite is almost  $40 \times 10^6$  t/year (2013-14). South Field is one of the five 5 lignite mines that operate today.

The basin is surrounded by Vermion, Skopos and Askion Mt. Triassic and Cretaceous limestones as well as ultramafic rocks are the main geological formations of these mountains. Basin fill is consist-

ing of Tertiary and Neogene formations, with thickness up to 1000 m. These sediments are divided into four distinguished series.

- The tertiary sediments, consisting of old scree, talus cones more or less consolidated, included in clayey-sandy matrix, red clays and conglomerates (red series).
- The Neogene upper series of yellow sediments, consisting of alternating layers of calcareous sands, clays, sandy marls, sandstones and marly limestones (yellow series).
- The Neogene lower series of grey-green sediments, consisting of strongly sandy clays, clayey marls, silts (green grey series).
- The lignite series, consisting of alternating layers of lignite marls, clays and sandy marls.

The water bearing formations, which affect the mine works, are the permeable sands and sandy layers of the yellow and green-grey series. In a simplified approach they form two independent aquifers separated by clayey and marly material. However, in a large scale (in the scale of the whole basin), they are connected hydraulically due to faults, which bring in contact the permeable layers or due to diminishing of the thickness of the impermeable layers (Louloudis, 1999).

Their permeability varies between  $k=10^{-4} - 10^{-5}$  m/s. The storage coefficient is  $S=6-12\%$ . Their recharge is from direct infiltration, which is estimated to be 10% of the annual rainfall, and from lateral recharge from the talus cones. Average precipitation is  $\sim 550$  mm/year. Extensive pumping, approximately  $8-10 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup>/y, takes place for the dewatering of the open pit. This is achieved with pumping water wells in the periphery of the mine, which dewater the overburden. Part of the water of the overburden, which cannot be drained out by water wells, flows into the mine and finally to the sumps in the lower benches of the mine. Direct precipitation and surface runoff also flows there. Water from the sumps is also pumped out of the mine ( $6-8 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup>/y) and discharged to Soulou stream or used for covering irrigational needs.

### 3 Analytical methods

#### 3.1 Water analyses

For the purpose of this study, five water samples were collected and analysed (Fig.1). One sample (WR27) from water flowing out in the slopes of the mine, in the yellow series of the overburden, which is considered to be representative of in situ leaching of this formation. Sample WR17 was collected from the sump T4, which collects surface and ground water from the upper three benches of overburden. WR18 is from the sump T7, in the deepest part of the open pit, which collects surface and ground water from the lignite benches below T4. WR22 comes from sump 6B which collects water from the lignite benches and the inner dump area. WR23 comes from sump KOMBOY, which collects water from the red series, and surface runoff from the area out of the mine towards Vermion Mt, where the external dump is also located. The other two samples came from pumping stations from different benches of the open pit. Water samples were collected in 0,5 L polyethylene bottles. Temperature, pH, Redox, dissolved oxygen and electrical conductivity were in situ measured. For further investigations, samples were filtered through a 0.2  $\mu$ m filter and stored in refrigerator (8<sup>0</sup>C). The analyses of metal (-oids) and trace elements were performed at ACME Analytical Laboratories Ltd., Canada, by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The new cation-exchange method for field speciation of Cr (VI) was applied. 10 mL of sample was aspirated into a disposable plastic syringe. An IC-H cartridge was attached to the syringe/ filter assembly. At no more than two drops per second, the solution was forced through the assembly to waste. The sample issuing from the cation-exchange cartridge contains only Cr(VI). The samples were preserved by acidifying to pH<2 with about 10  $\mu$ L HN03.



Fig. 2: a) on the left, sump in South Filed (WR18), b) on the right natural leaching

## 3.2 Rock analyses

### 3.2.1. Mineralogical study

For the mineralogical and geochemical study two samples were collected (R4, S15) from the green-gray series. Mineralogical study was carried out by means of Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). Optical Microscopy was performed under transmitted polarized light on polished thin benches. For the SEM study a Jeol6380LV Scanning Electron Microscope equipped with an Oxford Inca Energy 250 Premium Resolution LN2 (EDAX) was employed. A Siemens D 5000 X-ray diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation, Cu filter, and a graphite monochromator was also used for XRD analyses.

### 3.2.2. Geochemical study

Major and trace elements were measured in ACME Analytical Laboratories Ltd., Canada by X-Ray Fluorescence (XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The major element oxides SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(t), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(t), MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ba are reported in weight percent. All the other elements are reported in parts per million.

## 3.3 Leaching tests

The leaching potential of overburden formations in metal elements was determined by performing leaching tests, in the same samples, applying the European Standard Leaching Test EN 12457-2 (CEN, 2002). The EN 12457-2 leaching test was performed at a ratio of liquid to solid sample L/S = 10 L/kg. A mixture of 100 g solid sample and 1 L deionized water was combined in 1 L HDPE bottles. The latter were then agitated for 24 h at 10 rpm with the rotary agitator equipped with an adjustable rotation device set at 10 rpm. The eluates were then collected by filtration through a 0.45  $\mu$ m membrane filter.



## 4 Results

### 4.1 Mine water quality

Mine water samples, are characterized as alkaline (table 1). The type of water samples WR17 and WR18, is Ca–Mg–SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub>, of WR22 is Ca–HCO<sub>3</sub> and WR23 is Ca–Mg–SO<sub>4</sub>–Cl–HCO<sub>3</sub>. Dissolved oxygen was measured from 8,90 up to 10,18 mg/l in the sumps. Calcium concentrations in the mine waters range from 53 to 118 mg/L and respectively magnesium values were from 8 to 51,40 mg/l. The concentrations of total chromium are in a range of 2,20-19,90 ppb. The recorded values of hexavalent chromium are in a range of 1,40-18,90 ppb. Zinc concentrations are from 4 to 36,60 ppb in the mine waters from the sumps; Manganese values vary from 1,15 to 77,31 ppb. Different values of metal elements are recorded in mine waters, as Mo (0,70-13,40 ppb), Ni (0,70-12,60 ppb), Sr (115,43-642 ppb), Rb (0,97-2,84 ppb). Ferrous in all samples of mine water was in very small concentrations.

WR27, the sample of natural leaching, is characterized very alkaline (pH=8,40) and its hydrochemical type is Ca–Mg–Na–HCO<sub>3</sub>. The dissolved oxygen in this sample, was 10,23 mg/l. The concentration of calcium and magnesium was respectively 35,30 mg/l and 17,20 mg/l. The values of total chromium were measured in 6,60 ppb and for hexavalent one in 6 ppb. Manganese value was recorded in 34,65 ppb, zinc was about in 6,9 ppb, Ni in 3,50 ppb, Mo in 0,70 ppb, Sr in 279,53 ppb and Rb in 0,80 ppb.

Tab. 1: Physical chemical parameters of water samples

Sample ID	X	Y	pH	Dissolved Oxygen (mg/l)	Temp	E.C. (µS/cm)	Eh (mV)	Ca ppm	Mg ppm	Na ppm	K ppm	NO3 ppm	NO2 ppm	NH4 ppm	Cl ppm	SO4 ppm	HCO3 ppm
WR17	315928,859	4474133,095	7,55	9,27	14,80	848,00	387,00	98,00	30,20	10,60	1,30	9,90	0,08	0,23	38,00	166,00	184,00
WR18	316357,742	4475946,121	7,93	9,30	14,46	792,00	409,00	112,00	40,10	9,30	1,70	19,50	0,12	0,85	0,00	177,00	243,00
WR22	318628,521	4476738,086	8,13	8,90	17,20	1336,00	364,00	53,70	8,17	3,70	0,99	15,10	0,00	0,00	0,00	13,00	173,00
WR23	318604,521	4476717,086	8,27	10,18	10,00	348,00	375,00	69,60	51,40	23,90	0,61	24,00	0,00	0,00	106,00	107,00	209,00
WR27	315299,202	4474140,234	8,40	10,23	11,80	320,00	232,00	35,30	17,20	36,10	0,68	15,90	0,00	0,00	0,00	0,00	180,00
YA1811/2011			6,5-9,5			2500			50	200	12	50	0,5	0,5	250	250	
Dutch List																	

Tab. 2: Metals and trace elements of water samples (grey columns are concerning the elements in environmental legislation)

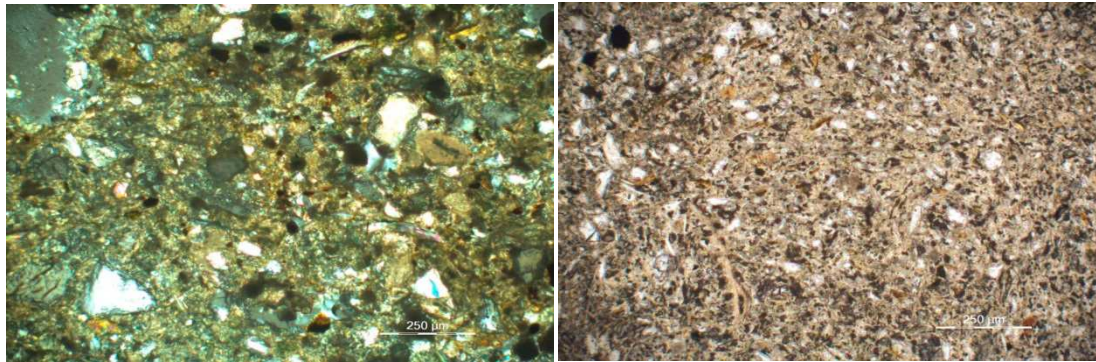
Sample ID	Ag ppb	Al ppb	As ppb	Au ppb	Ba ppb	Be ppb	Bi ppb	Br ppb	Cd ppb	Ce ppb	Co ppb	Cr ppb	Cs ppb	Cu ppb	Dy ppb	Er ppb	Eu ppb	Fe ppb	Ga ppb	Gd ppb	Ge ppb	Hf ppb	Hg ppb	Ho ppb	La ppb	Lu ppb
WR17	<0,05	16,00	0,90	<0,05	48,90	<0,05	<0,05	231,00	<0,05	0,05	0,16	2,70	<0,01	3,00	<0,01	<0,01	<0,01	<10	<0,05	<0,01	<0,05	<0,02	<0,1	<0,01	0,06	<0,01
WR18	<0,05	11,00	1,30	<0,05	36,23	<0,05	<0,05	63,00	<0,05	<0,01	0,33	5,30	0,01	2,60	<0,01	<0,01	<0,01	<10	<0,05	<0,01	0,05	<0,02	<0,1	<0,01	0,03	<0,01
WR22	<0,05	1246,00	1,20	<0,05	41,35	<0,05	<0,05	398,00	<0,05	0,06	0,57	4,90	0,03	8,00	<0,01	<0,01	<0,01	<10	0,15	<0,01	<0,05	<0,02	<0,1	<0,01	0,28	<0,01
WR23	<0,05	15,00	<0,5	<0,05	21,47	<0,05	<0,05	82,00	<0,05	<0,01	0,07	19,90	<0,01	0,60	<0,01	<0,01	<0,01	<10	<0,05	<0,01	<0,05	<0,02	<0,1	<0,01	0,01	<0,01
WR27	<0,05	6,00	0,80	<0,05	54,34	<0,05	<0,05	313,00	0,09	0,03	0,16	6,60	0,03	3,70	<0,01	<0,01	<0,01	<10	<0,05	<0,01	<0,05	<0,02	<0,1	<0,01	0,04	<0,01
YA1811/2011		200	10		700			200	5			50		2000				200						1		
Dutch List		30			625				6		100	30		75											0,3	

Sample ID	Mn ppb	Mo ppb	Nb ppb	Nd ppb	Ni ppb	P ppb	Pb ppb	Pr ppb	Rb ppb	Re ppb	S ppm	Sb ppb	Se ppb	Si ppb	Sn ppb	Sr ppb	Ta ppb	Tb ppb	Th ppb	Ti ppb	Tl ppb	Tm ppb	U ppb	V ppb	W ppb	Y ppb	Yb ppb	Zn ppb	Zr ppb	Cr <sup>+6</sup> ppb
WR17	14,32	1,40	<0,01	0,08	4,60	23,00	0,30	<0,01	1,62	0,11	82,00	0,42	0,60	4381,00	<0,05	300,79	<0,02	<0,01	<0,05	<10	0,02	<0,01	3,72	1,00	0,03	0,02	<0,01	21,50	0,02	2,10
WR18	8,46	4,70	<0,01	<0,01	7,90	13,00	<0,1	<0,01	1,61	0,15	80,00	0,48	0,80	6721,00	<0,05	327,15	<0,02	<0,01	<0,05	<10	<0,01	<0,01	6,42	3,70	0,22	0,02	<0,01	36,60	0,03	4,30
WR22	77,31	13,40	<0,01	0,02	12,60	11,00	0,30	<0,01	2,84	0,20	213,00	0,41	2,40	8627,00	<0,05	642,61	<0,02	<0,01	<0,05	<10	0,01	<0,01	11,92	2,10	0,31	0,04	<0,01	18,50	0,04	1,40
WR23	1,15	0,70	<0,01	<0,01	0,70	10,00	<0,1	<0,01	0,97	0,07	10,00	0,20	<0,5	6310,00	<0,05	115,43	<0,02	<0,01	<0,05	<10	<0,01	<0,01	1,15	2,10	0,13	<0,01	<0,01	4,20	<0,02	18,90
WR27	34,65	0,70	<0,01	<0,01	3,50	16,00	0,10	<0,01	0,76	0,12	93,00	0,06	0,70	5369,00	<0,05	279,53	<0,02	<0,01	<0,05	<10	<0,01	<0,01	3,20	1,30	<0,02	<0,01	<0,01	6,90	<0,02	6,00
YA1811/2011	50	70			20		25					5	10									2		30				5000		
Dutch List		300			75		75																					800		

### 4.2 Mineralogy and geochemistry of lignite overburden formations

Two representative samples of the greenish-gray clay and clayey sand series, R4 and S15, were studied. They mainly consist of illite, vermiculite, chlorite, quartz, feldspars and calcite (Figs. 3 and 4). R4 and S15 have, respectively, 0,095 and 0,086wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>tot, 0,06 and 0,22 wt% MnO, 6,62 and 4,16 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>tot and 60 and 34 ppm Zn, which are generally low (Table 3). Also total S was very low, verifying previous research (NTUA, 2011).

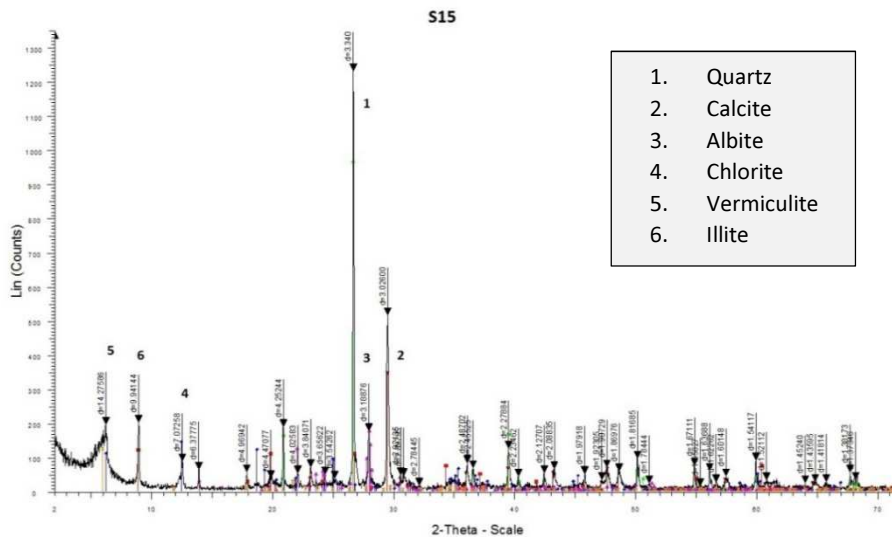




**Fig. 3: Representative photomicrographs of sample S15 (left) and R4 (right) under transmitted polarized light.**

The chemical analyses of the R4 and S15 eluates after EN 12457-2, in which concentrations are higher than the detection limits, are given in Table 4.

Leachate S15 is alkaline (pH= 8,2) and the electrical conductivity (E.C.) was measured at 240 µS/cm, while leachate R4 has pH value in 7,7 and E.C. at 128 µS/cm. Chromium concentrations were small in both samples, in a range of 0,6-1,5 ppb. Values of Si<sub>i</sub> were measured in a range of 4252-10166 ppb and respectively Sr in 38,4-88,4 ppb. The measurements for some metals such as Mo, were in a range of 0,7-2 ppb, 0,48-1,29 ppb for Rb and 2-2,7 ppb for As. Values of Fe in leachate are also very low, due to low initial concentration and high pH.



**Fig. 4: A representative XRD diagram of sample S15.**

**Tab. 3: Major and trace element analyses of samples S15 and R4 (grey columns are concerning the elements in environmental legislation).**

Sample	SiO2	Al2O3	MnO	Cr2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	Fe2O3	TiO2	P2O5	Ba	LOI	TOT/C	TOT/S	SUM
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
S15	45,00	8,29	0,22	0,09	16,46	3,62	0,89	1,35	4,16	0,48	0,09	0,03	18,88	3,90	0,03	99,54
R4	58,66	12,66	0,06	0,10	4,95	3,71	1,11	1,97	6,62	0,70	0,07	0,03	9,78	0,89	<0.02	100,44

Sample	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
S15	2,00	22,80	3,10	10,50	4,00	7,40	64,40	1,00	186,40	0,70	6,30	1,90	49,00	1,30	158,70	20,50
R4	2,00	34,90	4,60	16,00	5,60	10,80	99,00	2,00	131,40	0,90	9,20	1,80	117,00	2,30	201,40	26,30

Sample	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Mo	Cu
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
S15	20,10	39,40	4,69	17,60	3,67	0,78	3,37	0,55	3,48	0,67	2,01	0,31	1,97	0,31	<0.1	16,30
R4	28,90	56,90	7,09	25,80	5,15	1,12	4,85	0,78	4,54	0,92	2,68	0,37	2,71	0,38	<0.1	26,70

Sample	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl	Se
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
S15	8,10	34,00	229,20	2,20	0,20	<0.1	0,10	<0.1	<0.5	0,03	<0.1	<0.5
R4	9,30	60,00	116,31	0,90	<0.1	<0.1	0,20	<0.1	1,10	0,03	0,10	<0.5

**Tab. 4: Major and trace element analyses of the leachates from samples S15 and R4 (EN 12457-2).**

Sample	Si	Al	Mn	Cr	Ca	Mg	Na	K	Fe	P	Ba	Co	Cs
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
S15	4252	15	2,41	0,6	22,46	11,3	4,04	7,41	16	29	36,66	0,04	0,01
R4	10166	8	0,28	1,5	14,97	3,55	4,7	4,72	<10	22	5,49	0,02	0,03

Sample	Rb	Sn	Sr	U	V	W	Mo	Cu	Zn	Ni	As	Cd	Sb
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
S15	1,29	0,11	88,4	0,91	4,1	0,13	1,3	2	1,7	0,5	2,7	<0,05	0,8
R4	0,48	0,11	38,4	0,16	17,7	0,42	0,5	0,7	3	<0,2	2	<0,05	0,22

## 5 Discussion

Geogenic elements, are the geoavailable metals released by weathering from the bedrock to the soils and to waters by the process of mineralization of leachates. In our case this is influenced mainly by the geology of the area, which comprises sediments resulted from erosion of limestones and ultramafic formations of the basement and surrounding mountains.

Although in this study only representative samples from the green-gray series were considered, preliminary geochemical and mineralogical data from red and yellow series as well as the lignite layers and the intercalating marls, show that the water quality in sumps, is the result of the interaction with all the Sarigioli Basin formations.

The waters in sump KOMBOS (WR23) come from the first bench, mainly from the red series (conglomerates etc) but there is also an additional lateral recharge from the ultramafic rocks of Vermio Mountain, so waters in this sump are mixed. The ultramafic rocks of the Vermion Mt, although not always on the surface, constitute an underground barrier to the karstic water flow, diverting it to the marginal sediments of the basin. Thus, groundwater is additionally influenced from the interaction with the ultramafic rocks. This is an explanation of the higher Cr concentration of WR23 (19,90 ppb) and higher  $Cr_{tot}/Cr^{+6}$  comparing to the other water samples. However, further study, currently being in progress, is needed.

Water which springs out from the slopes of the mine in the overburden formations reflects the natural chemical composition of the aquifer in yellow series (WR27). It could be also considered representa-

tive of in situ leaching of the overburdens. The general quality of this sample is good; all metals were in low concentrations and below the limits of Dutch list. S15, the solid sample that is in the same location, presents low content in metals (-oids) and its leaching potential is very low, which explains these low concentrations.

Sample WR17 comes from sump T4 (which is located in the vicinity of WR27), where mainly waters from the upper benches of the overburden (yellow-green series) flow. It has higher temperature and EC value than WR27, which is ground water, but generally similar concentrations in other ions and metals (-oids).

Sample WR18 comes from sump T7, which mainly receives waters from the lignite benches, below bench 3.

Sample WR22 comes from sump 6B, which is the final recipient of water, which flows from the internal waste dump area and parts of the mine. All heavy metals have low concentrations. EC value is 1336  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , higher than the other sumps, which is an indication of increased ions concentration, resulting from dissolution of waste material from the inner dump.

Concentrations of  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4$ , Cl and sulphate ions in the mine waters from the sumps, which are indicators of pollution, are also very low (with the exception of WR18 in  $\text{NH}_4$ ).

In leaching test the release of metals, trace and rare elements are very small, as it is expected from the high pH values (7,55-8,4), which are not favourable for metal mobilization. The same conclusions come from a research program of NTUA (2011), where 59 samples of overburden waste material were analyzed. Considering all the above, it could be evaluated that the final quality of the sumps, is the total result of mixed waters.

Relatively increased values of zinc were recorded in sumps (WR17, WR18, WR22), higher than the natural leaching sample, but much lower than 800 ppb of the new Dutch list. Hexavalent chromium varies in a range of 30%-95% of total chromium concentration. The reason for this is not yet clear and has to be further investigated. The highest ratio was recorded in WR23, which seems to be influenced by geogenic factors.

## 6 Conclusion

Low concentrations of heavy metals (i.e. Pb, Cr, Hg, Cd, Cu, Ni, Co, Zn, Mn) were recorded in the water bearing geological formations, which constitute the overburden of South lignite field. The geochemical environment (i.e. high calcite content, high pH values, low Fe, S) also creates favourable conditions for the diminishing of their leaching potential.

As a result low concentrations of heavy metals were recorded in the samples of untreated wastewater in all mine sumps. The mine water quality in each sump is the cumulative effect of mixing different water types. The water flow through various geological formations and inside the open pit, different reactions are taken place as dissolution, erosion, weathering, pollutant diffusion and dilution, the result of all these chemical and physical processes is the mine water quality in South field open pit.

The water rock interaction is mainly recorded in sample WR23 which is the only sump which indicates relatively increased chromium concentrations, higher than the other samples. Water of this sump, is consisted of various types of water like groundwater from the red series, surface runoff of the mine direct precipitation and water coming possibly from ultramafic rocks of Vermion Mt., which have increased chromium concentrations, thus chromium concentrations in WR23 are higher than the other samples.

The general conclusion from the water analyses is the fact that all heavy metals are below the limits of the new Dutch list and YA1811/2011 (Greek Ministerial Decision for water quality). All mine water samples are of good quality, due to geochemical composition of the sediments, high calcite content, increased pH values, which are not favourable in mobilization of metals (-oids), enrichment of mine water from direct precipitations and surface runoff.

## 7 References

- Abel A., Michael, A., Zartl, A., Werner, F., 2000. Impact of erosion-transported overburden dump materials on water quality in Lake Cospuden evolved from a former open cast lignite mine south of Leipzig, Germany”, *Environmental Geology*, April 2000, Volume 39, Issue 6, pp 683-688.
- Bucher, K. and Stober, I., 2010. Fluids in the upper continental crust. *Geofluids*, 10, 241-253.(doi: 10.1111/j.1468-8123.2010.00279).
- Frape, S.K., Blyth, A., Blomqvist, R., McNutt, R.H. and Gascoyne, M., 2004. Deep Fluids in the Continents: II. Crystalline Rocks. In: *Treatise on Geochemistry*. Holland, H.D. and Turekian, K.K. (Editors), Elsevier, Amsterdam. 5: 541-580.
- Gray, J.E., & Eppinger, R.G., 2012. Distribution of Cu, Co, As, and Fe in mine waste, sediment, soil, and water in and around mineral deposits and mines of the Idaho Cobalt Belt, USA. *Applied Geochemistry*, 27(6), 1053–1062.
- Khan R., Israili S. H., Ahmad H., Mohan A., 2005 .Heavy Metal Pollution Assessment in Surface Water Bodies and its Suitability for Irrigation around the Neyevli Lignite Mines and Associated Industrial Complex, Tamil Nadu, India. *Mine Water and the Environment*, Sept. 2005, Volume 24, Issue 3, pp 155-161.
- Kulaksız, S. and Bau, M., 2013. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* 362, 43–50.
- Ladwani K., Ladwani Kr., Manik V., Ramteke D., 2012. Assessment of heavy metal contaminated soil near coal mining area in Guajara by toxicity characteristics leaching procedure. *Intern. Journal Life Sciences. Bt & Pharma Res.* 2012.
- Lottermoser, B., 2012. *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, 2012, Springer: New York. p. 400.
- Louloudis G.,1990. Hydrogeological conditions of south lignite field, Ptolemais. Doctoral thesis, NTUA, 1990.
- NTUA ``Characterization of waste material, which are extracted during exploitation of lignite in Lignite Centre of West Macedonia``, Research program financed by PPC, Athens, 2011.
- Ríos C.A., Williams C.D., Roberts C.L., 2008. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, pp 23–35.
- Staniszewski R., 2014. Heavy metals in waters and sediments affected by brown coal mine waters. *Pol. J. Environ. Studies*, Vol.23, 2014, pp. 2017-2022.

---

# Applicability of a manganese ore constructed wetland in the treatment of coal mine water

---

- Zhang, Chunhui  
Affiliation School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China  
Address Room607, Yifu Science & Research Building, No. Ding 11 Xueyuan Road, Beijing  
Email address [turemanjung@163.com](mailto:turemanjung@163.com)
- Wang, Liangliang  
Affiliation School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China  
Address Room607, Yifu Science & Research Building, No. Ding 11 Xueyuan Road, Beijing  
Email address: [shine\\_we\\_are@163.com](mailto:shine_we_are@163.com)
- He, Xuwen  
Affiliation School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China  
Address Room303B, Yifu Science & Research Building, No. Ding 11 Xueyuan Road, Beijing  
Email address: [hexuwen@sina.com.cn](mailto:hexuwen@sina.com.cn)
- Shen, Hangyin  
Affiliation School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China  
Address Room607, Yifu Science & Research Building, No. Ding 11 Xueyuan Road, Beijing  
Email address: [763477434@qq.com](mailto:763477434@qq.com)
- Jing, Weidong  
Affiliation School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China  
Address Room607, Yifu Science & Research Building, No. Ding 11 Xueyuan Road, Beijing  
Email address: [1548685845@qq.com](mailto:1548685845@qq.com)
- Jiang, Shan  
Affiliation School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China  
Address Room607, Yifu Science & Research Building, No. Ding 11 Xueyuan Road, Beijing  
Email address: [416932070@qq.com](mailto:416932070@qq.com)

---

**Abstract:** To reduce fresh water consumption, Shenhua Co. Ltd. has attempted to reclaim its coal mine water. Due to the high suspended solids (SS), high iron and manganese concentrations; it was not suitable for reclamation of processes demanding high water quality. In this paper, a laboratory-scale horizontal subsurface flow constructed wetland was designed to treat this coal mine water. The results show that the removal efficiencies of COD and turbidity increased accordingly with the increase of hydraulic retention time from 2d to 5d. With the hydraulic residence times at 5d, the COD, turbidity, SS, Fe and Mn removal efficiencies were up to 76.1%, 96.3%, 66.5%, 78.9% and 72.6%, respectively. After the treatment of manganese ore constructed wetland, the COD, turbidity, SS, Fe and Mn concentrations can supply the requirement of national standard of reclaimed water quality (GB/T 19923-2005).

---

## 1 Introduction

As an indispensable element for modern society development, coal plays an important role in global economics. Known as a giant water consumer, coal industry is ranked above average. To maintain economic development, China has been going through rapid consumption of coal with the increase of a large number of mine waters discharged (Tan et al. 2008). The Yujialiang mining as the branch of the Shenhua Co. Ltd. produced over one hundred million tons of coal each year with the most advanced mining equipment, at the same time, more than 3600m<sup>3</sup>/d of mine water were discharged. It is essential to reuse coal mine water when most of the mining areas suffer from a severe water shortage (He et al. 2010). Coal mine water is often reused as the hydraulic equipment water or cooling water, but if without any treatment, it will lead to instability of the emulsion performance, filter clogging and severe corrosion due to its high concentration of iron (Fe), manganese (Mn) and suspended solids (SS). Hence, polishing treatment targeted at iron, manganese and SS is needed in wastewater reclamation.

The conventional treatment for iron, manganese and SS removal is mainly a physical-chemical process, such as air oxidation, chlorine oxidation and contact oxidation filter, but these technologies are expensive both in terms of operating and capital costs and may generate secondary pollutants (Ellis et al. 2000). As an advanced wastewater treatment technology, low capital and operational cost, easy maintenance, versatility and resistance to load shock characterize constructed wetland (Wu et al. 2008; Ko et al. 2004). Constructed wetland is widely applied to the removal of suspended solids, organics and heavy metals due to its comprehensive treatment including physical, chemical and biological reactions (Edwards et al. 2006). The core component of constructed wetland is substratum that is not only responsible for the degradation of many pollutants but also functions as supporter and nutrient source to plants of constructed wetland. The appropriate selection of substratum can directly remove a specific pollutant. For example, gravel is normally the priority when aiming at the removal of organics while steel slag is often used for phosphorus removal (Ayaz 2008; Park and Polprasert 2008). The latest research has shown a new type of constructed wetland that used manganese ore as a substrate and it is effective for its favourable medium to adsorb iron and manganese (Xu et al. 2009).

In this research, a kind of horizontal subsurface flow constructed wetland with manganese ore was designed to remove impurities of the coal mine water. The aim is to examine its removal efficiency of a kind of horizontal subsurface flow constructed wetland to treat the coal mine water for iron, manganese and SS. The scope of the research was to document the investigation and removal of iron, manganese and organics in coal mine water.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Configuration of lab-scale constructed wetlands

Fig. 1 shows a schematic of the experimental layout of lab-scale manganese ore constructed wetland. The horizontal subsurface flow constructed wetland was confined inside a PVC tank, which is 2m long, 0.5m wide and 0.6m high. The substratum layer is 50 cm deep, composed of 6-8 mm manganese ore without any soil on the surface. The manganese ore ( $\text{MnO}_2$ : 38.6%; Density:  $3.56 \text{ g/cm}^3$ ) was purchased from Henan Filter Co. Ltd, China. Reed planting density was set at 16-20 plants per square meter, spacing of plants was 20-25 cm. Gravels were arranged at influent and effluent areas to guarantee the even distribution of water. In order to facilitate sampling and analysis, the passing tubes were installed at starting edge, ending edge and 1/4, 2/4 3/4 of the middle in constructed wetland.

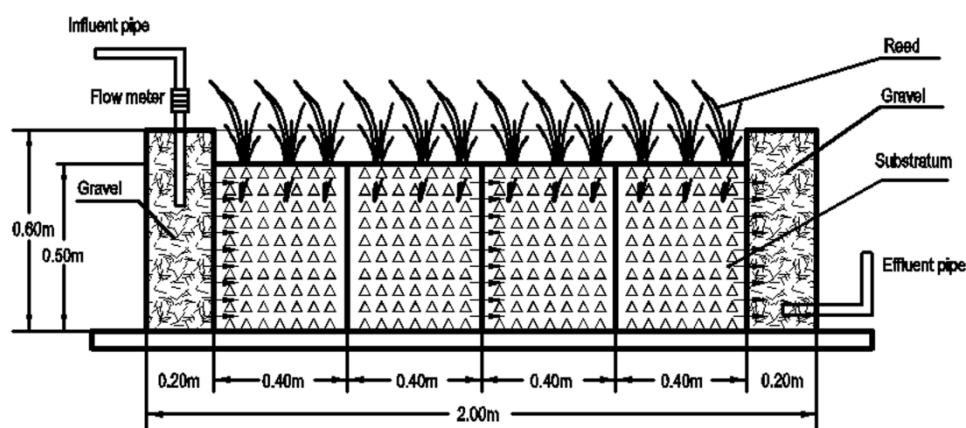


Fig. 1: Experimental set-up of lab-scale constructed wetland

### 2.2 Characteristics of coal mine water

Coal mine waste water originates as groundwater, but it is highly polluted in some aspects. The characteristics of the Yujialiang coal mine water were summarized in Table 1. The coal mine water quality conformed to 'Integrated wastewater discharge standard' (GB 8978-1996), it was still below the requirement of national standard of reclaimed water quality (GB/T 19923-2005), regarding Fe, Mn, turbidity and suspended solids.

Tab. 1: Characteristics of Yujialiang coal mine water

Parameter	pH	Chroma	Turbidity (NTU)	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Suspended solids(mg/L)	Dissolved solids (mg/L)
Limiting value	6--9	30	5	60	0.1	0.3	30	1000
Detection value	8.48	9	10	182.5	0.099	0.8	40	618

### 2.3 Analytical reagents and methods

All reagents used in analysis were obtained from Beijing Chemical Reagent Company (Beijing, China) and conformed to the purity requirements of analytic grade. The various water quality indicators such as pH, turbidity, COD, total Fe and  $\text{Mn}^{2+}$  were monitored according to standard methods of China(Xi et al. 2004). COD was determined using potassium dichromate titration method. Turbidity was meas-



ured by a 2100P Portable Turbidimeter (Hach, USA) and the SS was determined by gravimetric method. The pH value was determined by a Shanghai Leici PHS-3D brand pH-meter. Fe and Mn were measured by spectrophotometry method.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Removal of COD, turbidity and suspended solids

In the wetland systems under various hydraulic retention times, table 2 summarized the removal of COD and turbidity.

**Tab. 2: Removal efficiency of COD, turbidity and suspended solids in manganese ore at various HRT**

HRT (d)	ITEMS								
	COD			Turbidity			Suspended solids		
	Influent (mg/L)	Effluent (mg/L)	Removal (%)	Influent (NTU)	Effluent (NTU)	Removal (%)	Influent (mg/L)	Effluent (mg/L)	Removal (%)
5	155.5±11.3	37.1±5.8	76.1	11.6±5.3	0.43±0.25	96.3	42.8±5.3	14.33±4.2	66.5
4	160.2±13.7	47.6±7.5	70.3	10.5±5.7	0.69±0.21	93.4	47.2±4.5	16.54±6.1	64.9
3	157.6±10.7	57.8±8.2	63.3	11.7±6.5	1.21±0.23	89.6	40.6±8.1	17.06±8.5	57.9
2	149.7±10.4	58.9±6.5	60.7	10.2±7.1	1.95±0.22	80.9	45.7±6.2	19.78±8.3	56.7

\*: All values were reported as mean ± standard deviation.

It has been shown that manganese ore constructed wetland treatment improved the quality of coal mine water apparently. The COD, turbidity and SS removal efficiencies were 60.7-76.1%, 80.9-96.3%, and 56.7%-66.5% respectively. Generally, constructed wetland is widely and efficiently applied to removal pollutants. According to the research of Xu et al, the advantages of the manganese ore are the smaller size of substratum with a much larger specific surface area for filtration and biofilm development, which can eliminate turbidity and organics rapidly. As for the influence of hydraulic retention time, the removal efficiencies of COD, turbidity and SS increased accordingly with the increase of hydraulic retention time. The main approaches to remove pollutants are filtration, absorption, plant uptake and microorganism degradation by creating an ecosystem that combines substrate, plants and microorganisms (Kaasik et al.2008; Chazarenc et al.2009). The short hydraulic residence time makes the insufficient adsorption equilibrium and degradation of pollutants needs certain action time. Therefore, in short time, the containments do not have enough time to be completely degraded, which bring about the low degradation rate while in the case of long hydraulic residence times, the high running costs of constructed wetlands will be caused. In this research, the optimal hydraulic residence time is set for 5 days.

It can be seen that wetlands treatment significantly improves the treated wastewater quality in some studies. Aslam et al. treated refinery through vertical flow constructed wetlands with compost-filled and gravel-filled media (Aslam et al.2007). With the application of constructed wetland treatment, the COD of refinery wastewater reduced from 165-347 mg/L to 77-90mg/L and the removal percentage for the compost and gravel wetlands of COD were 45-78% and 33-61%, respectively. To reclaim treated steel wastewater as cooling water, manganese ore and gravel constructed wetlands were proposed by Xu et al. (2009) [9]. It shows that the manganese ore constructed wetland removals for COD, turbidity, ammonia nitrogen and total phosphorus were efficient and durable. Overall, our research results are consistent with the previous (Zhao and Liu 2013; Maina et al.2012).

### 3.2 Removal of iron and manganese

Fig. 2 and Fig. 3 show the removal efficiencies of Fe and Mn in manganese ore constructed wetlands with the hydraulic residence times at 5d.

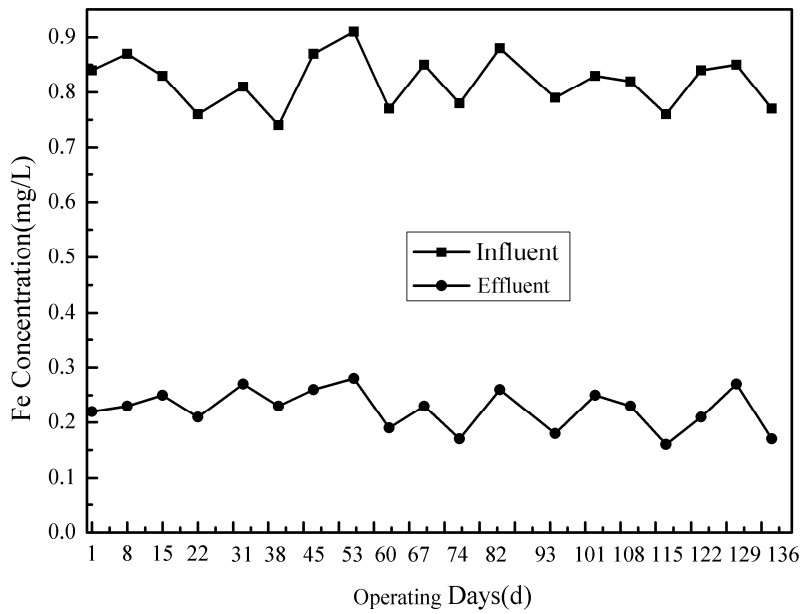


Fig.2: Fe concentration variation in manganese ore constructed wetlands

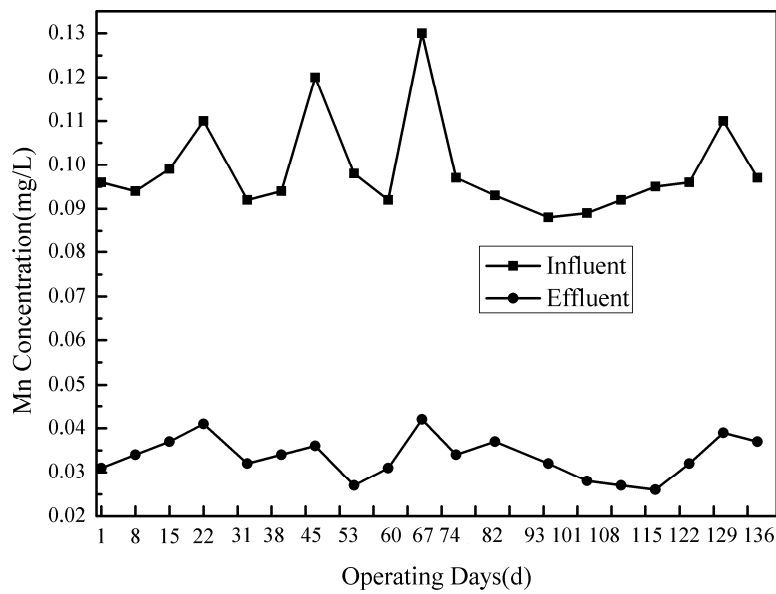


Fig. 3: Mn concentration variation in manganese ore constructed wetlands

As can be seen from Fig2 and 3, manganese ore wetland showed good and stable removal efficiencies of Fe and Mn. With the Fe influent concentration varying from 0.91 mg/L to 0.74 mg/L and Mn influent concentration varying from 0.13 mg/L to 0.088 mg/L, it turned out that the Fe and Mn concentrations can be reduced to 0.16-0.28 mg/L and 0.026-0.042 mg/L, respectively. In previous studies, Xu et al. have concluded that constructed wetland combined the functions of substratum, microbes and macrophytes together to achieve efficient purification of wastewater through a series of physical, chemical and biological reactions such as filtration, adsorption, precipitation, ion exchange, plant uptake and microbial degradation, etc. (Xu et al. 2009) With the manganese ore constructed wetland running, manganese ore surface can graduate a biofilm which is composed of  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  as well as iron, manganese-oxidizing bacteria, at the same times, these biofilms can finish catalytic regeneration. In this study, the coal mine water of Yujialiang is approximately in the neutral pH range. Therefore, with the iron, manganese-oxidizing bacteria to supply biofilm material,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  can be converted into  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MnO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  through the effect of oxidation and hydrolyzed. Meanwhile, with the increase of  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MnO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , the biofilm also have the further growth, which will contribute to achieve efficient removal of iron and manganese.

According to the precious researches, Goulet and Pick concluded that the Fe and Mn concentration in wastewater can be removed 11% and 40% respectively through the application of a surface flow wetland (Goulet and Pick 2001). Vymazal and Švehla pointed out that constructed wetlands show good and stable removal of iron and manganese (Vymazal and Švehla 2013). In this study, the manganese ore wetland achieved good removal efficiencies for organic pollutants, Fe and Mn, which can strongly suggest the important role of manganese ore as a good substratum for removing organic pollutants, Fe and Mn inside the constructed wetland.

## 4 Conclusions

A large amount of coal mine water is derived during the coal mining procedure. The concentration of Fe, Mn, COD, turbidity and suspended solids of the Yujialiang coal mine water are high, making it unsuitable for processes that require high-quality water. In this study, a laboratory-scale horizontal subsurface flow constructed wetland is developed to treat coal mine water. Manganese ore constructed wetland has been proven to be a feasible treatment technology for coal mine water recycling. The removal ratio of COD, turbidity and SS increased accordingly with the increase of hydraulic retention time from 2d to 5d. With the hydraulic residence times at 5d, the COD, turbidity, SS, Fe and Mn removal ratio were up to 76.1%, 96.3%, 66.5%, 78.9% and 72.6%, respectively. After the treatment of manganese ore constructed wetland, the COD, turbidity, SS, Fe and Mn concentrations are up to the requirement of national standard of reclaimed water quality (GB/T 19923-2005).

## 5 Acknowledgements

The authors would like to thank the China Central University Special Basic Research Fund (Grant No: 2011QH01), which is supported by China Ministry of Education.

## 6 References

- Aslam M.M, Malik M, Baig MA, Qazi IA Iqbal J, (2007) Treatment performances of compost-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for refinery wastewater treatment in Pakistan, *Ecological Engineering*. 30(1):34-42.
- Ayaz SC, (2008) Post-treatment and reuse of tertiary treated wastewater by constructed wetlands. *Desalination*. 226(1-3): 249–255.
- Chazarenc F, Gagnon V, Comeau Y, Brisson J, (2009) Effect of plant and artificial aeration on solids accumulation and biological activities in constructed wetlands, *Ecological Engineering*. 35(6):1005–1010.
- Edwards KR, Cizkova H, Zemanova K, Santruckova H, (2006) Plant growth and microbial processes in a constructed wetland planted with *Phalaris arundinacea*. *Ecological Engineering* 27(2): 153-165.
- Ellis D, Bouchard C, Lantagne G, (2000) Removal of iron and manganese from ground water by oxidation and microfiltration. *Desalination* 130(3): 255–264.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the P.R.C, The reuse of urban recycling water-water quality standard for industrial uses (GB/T 19923-2005), Beijing, 2005.
- Goulet RR, Pick FR, (2001) Changes in dissolved and total Fe and Mn in a young constructed wetland: Implications for retention performance, *Ecological Engineering*. 17(4): 373-384.
- He XW, Yang HM, He Y., (2010) Treatment of mine water high in Fe and Mn by modified manganese sand. *Mining Science and Technology (China)* 20: 571-575.
- Kaasik A, Vohla C, Motlep R, Mander ülo, Kirsimäe K, (2008) Hydrated calcareous oil-shale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Research*. 42(4-5):1315–1323.
- Ko JY, Day JW, Lane, RR, Day JN, (2004) A comparative evaluation of money-based and energy-based cost-benefit analyses of tertiary municipal wastewater treatment using forested wetlands vs. sand filtration in Louisiana. *Ecological Economics*. 49(3): 331–347.
- Maina CW, Mutua BM, Oduor SO, (2012) Simulation of constructed wetland treatment in wastewater polishing using PREWet model, *Desalination and Water Treatment* 41(1-3): 356-363.
- Park WH, Polprasert C, (2008) Roles of oyster shells in an integrated constructed wetland system designed for P removal. *Ecological Engineering*. 34(1): 50–56.
- State Environmental Protection Administration of the P.R.C, Integrated wastewater discharge standard (GB 8978-1996), China Environmental Science Press, Beijing, 1996.
- Tan KL, WanYQ, SunSX, BaoGB KuangJS. (2008) Prospecting for coal in China with remote sensing. *Journal of China University of Mining & Technology* 18: 537-545.
- Vymazal J, Švehla J, (2013) Iron and manganese in sediments of constructed wetlands with horizontal subsurface flow treating municipal sewage, *Ecological Engineering*..50: 69-75.
- Wu Y, Chung A, Tam NFY, Pi N, Wong MH, (2008) Constructed mangrove wetland as secondary treatment system for municipal wastewater. *Ecological Engineering* 34(2): 137–146.
- Xi DL, Sun YS, Liu XY, (2004) Environmental monitoring, Higher Education Press. Beijing.
- Xu JC, Chen G, Huang XF, Li GM, Liu J., Yang N. Gao SN, (2009) Iron and manganese removal by using manganese ore constructed wetlands in the reclamation of steel wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 169(1-3): 309-317.
- Zhao XH, Liu L, (2013) A comparative estimate of life-cycle greenhouse gas emissions from two types of constructed wetlands in Tianjin, China, *Desalination and Water Treatment*. 51(10-12):2280-2293.

---

# Research on present situation and experiment of acid mine drainage processing technology

---

Zhang, Liping

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing, China, 100083  
[haozimei77@163.com](mailto:haozimei77@163.com)

He, Xuwen

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing, China, 100083  
[hexuwen@sina.com.cn](mailto:hexuwen@sina.com.cn)

---

**Abstract:** Acid mining drainage (AMD) pollutes surface water, groundwater, and soil with its metals and the low pH value that release even more metals. Alkaline chemical agents like limestone or dolomite have some disadvantages to neutralize AMD. The experimental results showed that light-burned magnesia powder was a better option for treating AMD. The characteristics of light-burned magnesia powder include higher buffer capacity, easier control of the end-point pH value, less precipitate quantities etc. The initial pH value of AMD adjusted with light-burned magnesia powder was higher than 7, the ferrous ion concentration could be lower than 0.11mg/L with 0.6m<sup>3</sup>/h aeration flow rate for 3 minutes. The flocculant poly aluminium chloride (PAC) could improve the settling property of fine particle and the removal efficiency of total iron. The ferrous ion concentration was 0.05 mg/L, the total iron concentration was as low as 0.12mg/L which could fulfill <The Reuse of Urban Recycling Water-Water Quality Standard for Industrial Uses> (GB/T 19923-2005).

---

**Keywords:** AMD; Light-burned Magnesia Powder; limestone and dolomite; ferrous ion; total iron

## 1 Introduction

FeS<sub>2</sub> in coal is the material base to forming acid mine drainage. In mining processes of high sulfur coal, O<sub>2</sub> from air and ground water react with pyrite and organic sulfur, then forms H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, iron ion and other metal ions (Liang et al. 2004). The mine drainage turns into acid because of free sulphuric acid. According to the pH range, AMD can be divided into strong acidic (pH<3) and weak acidic (3≤pH≤6.5) (Dan et al. 2008). Arbitrary discharge of untreated AMD does great harm to the environment and results in large acidic areas and severe metal pollution (Liangqi et al. 2010).

AMD is distributed widely in the world, especially in the main coal-producing countries, like West Virginia State in America, Ruhr mining area in German, Galicia in Spanish, Mpumalanga in South Africa, Quebec in Canada (Ziemkiewicz, 1997; Kuyucak, 2002; Robinson, 1995). The problems of AMD pollution are especially prominent in south China and the pH ranges between 2 and 4 (Fuqin et al. 2006). The discharge quantity of AMD is large, wide distribution and heavy harmfulness, government and society focus on treatment technology and resource utilization of AMD (Petrilakova and Balintova, 2011). An important purpose of AMD treatment is to improve the pH value and removing

iron ions. The treated effluent can be standard discharged or reused in industrial water lower requirement for water quality, but the resource level is still low. Up to now, the treatment technologies mainly include neutralization method, microorganism method, constructed wetland, fly-ash adsorption method etc.

Chemical neutralization is the main method used to treat AMD, filtrated through alkaline chemical agent such as limestone or dolomite, the treated effluent can meet the discharge standard (Qiyang et al. 2004). The advantages of neutralization method are fewer requirements of neutralizer particle diameter, convenient operation and management and low treatment costs. But there are some disadvantages such as serious secondary pollution, large quantity precipitate, low buffer capacity, difficult control of dose and pH value.

Light-burned magnesia powder comes from magnesite tailings. The main chemical component of magnesite is  $MgCO_3$  which is mainly used to make kinds of refractory materials and magnesium salts in industry (Maniocha, 1997). Many tailings are produced during making refractory materials. Under  $540\sim 800^\circ C$  calcined conditions, light-burned magnesia powder can be attained with low costs and high active component of  $MgO$ . It can be used to neutralize AMD, the small amount of  $SiO_2$  becomes sediment. Some researches show that light-burned magnesia powder treating AMD with lower reaction rate and easier control of end-point pH value.

Therefore, the objectives of this research were: (1) to discuss the neutralization efficiency of light-burned magnesia powder treating AMD; (2) to compare the removal efficiency and reaction characteristics of light-burned magnesia powder, limestone and dolomite; (3) to study the ferrous ion and total iron removal efficiency through aeration oxidation process.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Materials

Light-burned magnesia powder selected from a factory managing magnesite product, was used to study the neutralization characteristics. The chemical components of the light-burned magnesia powder were shown in Table 1.

**Tab. 1: Chemical components of light-burned magnesia powder**

MgO	$Al_2O_3$	CaO	$K_2O$	NaO	$SiO_2$	Fe	ignition loss
90.53%	0.80%	0.04%	0.01%	0.03%	3.30%	0.69%	4.04%

The experimental water was simulated in lab referring to the water quality of AMD from a mine in Shanxi province. The simulated AMD was prepared of  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $K_2SO_4$ , CaO and MgO, pH value was adjusted to about 3.24 with hydrochloride acid. The water quality of simulated AMD was listed in Table 2.

**Tab. 2: Water quality of simulated AMD**

Water quality	$SO_4^{2-}$ mg/L	$Ca^{2+}$ mg/L	$Mg^{2+}$ mg/L	Fe mg/L	pH
Concentration	$5.98 \times 10^3$	650	168	825	3.24

## 2.2 Experimental equipment

pH meter (HANNA HI98128), coagulation mixer (Meiyu M-3000), UV-Vis spectrophotometer (Unico 2100), honeycomb aeration head.

## 2.3 General procedures

(1) Addition dosage experiment of light-burned magnesia powder: pH value of simulated AMD was adjusted to 3.15, 3.16, 3.24, 3.25, 3.27, 3.31 with hydrochloride acid. Addition dosage of light-burned magnesia powder was ranged from 0.6 to 1.0g per liter, under the experimental conditions of  $25\pm 1^\circ\text{C}$  and  $125\pm 5$  r/min, took samples and analyzed pH value, then drew the curves of dosage and pH value.

(2) Contrast experiment of CaO, MgO and light-burned magnesia powder: use CaO, MgO and light-burned magnesia powder as the neutralizers, add different dosage neutralizers to 1 liter AMD respectively, the experimental procedures were the same as the former study, but the pH value was adjusted with HCl to 3.27 respectively.

(3) Orthogonal experiments of light-burned magnesia powder: use light-burned magnesia powder as neutralizer to study three factors three levels orthogonal experiments, addition dosage (0.8, 0.75, 0.85) per liter AMD, stir rate(450, 400, 500) per minute, stir time (10, 8, 12) minutes. Standing time was 10 minutes, and then took samples to test pH value.

(4) Iron removal experiment through aeration oxidation process: use light-burned magnesia powder to adjust the pH value of AMD, aerating flow rate was adjusted to 0.6-1.0  $\text{m}^3/\text{h}$ , take samples at different reaction time to test pH value.

## 2.4 Detection method

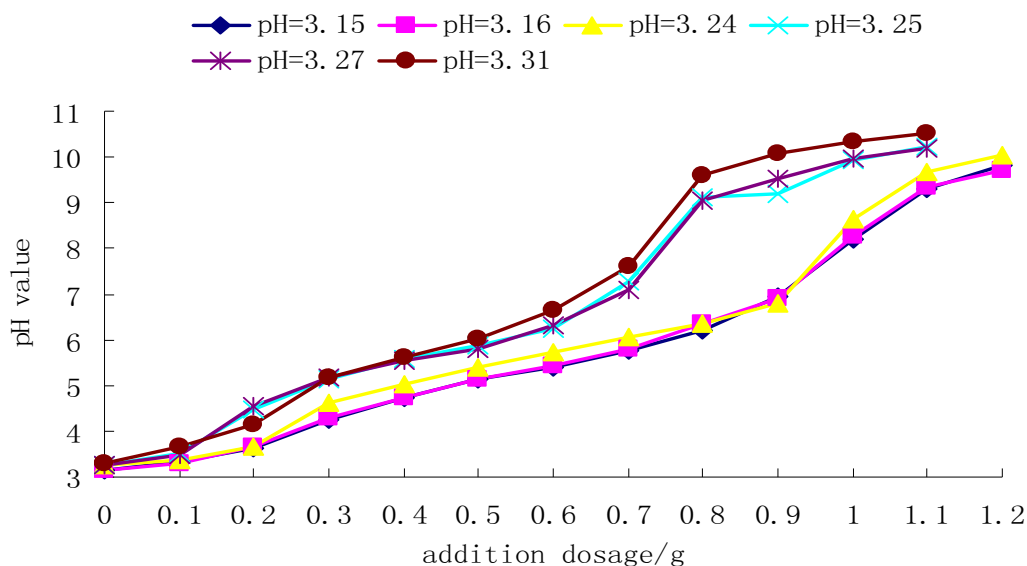
The ferrous ion and total iron were determined by phenanthroline spectrophotometry (HJ-T 345-2007). The pH value of the solution was determined with a pH meter (HI98128).



### 3 Results and discussions

#### 3.1 Light-burned magnesia powder neutralisation characteristics

The results of AMD neutralization with light-burned magnesia powder were shown in figure 1.



**Fig. 1:** Light-burned magnesia powder influence on pH of AMD

Figure 1 showed that the addition dosage of light-burned magnesia powder arranged from 0.80 to 1.00g per liter could improve the pH value of AMD to 6-9, when the initial pH value of AMD was 3.15, 3.16 and 3.24 respectively. Light-burned magnesia powder had higher buffer capacity, the final pH value could be controlled easily. These three curves had the same trend with the addition dosage increased gradually.

When the initial pH value of AMD was 3.25, 3.27, 3.31, the addition dosage of light-burned magnesia powder arranged from 0.6 to 0.7g per liter could improve the pH of AMD to reach the standard. But the pH was rapid changed to more than 9 when the addition dosage of light-burned magnesia powder increased to 0.75g per liter. These three curves had the same trend with the addition dosage increased gradually.

### 3.2 Comparing experiments of CaO, MgO and light-burned magnesia powder

The initial pH value of three AMD samples was the same 3.27, added different dosage of these three neutralizers respectively, sampled and determined the pH value. The results were showed in figure 2.

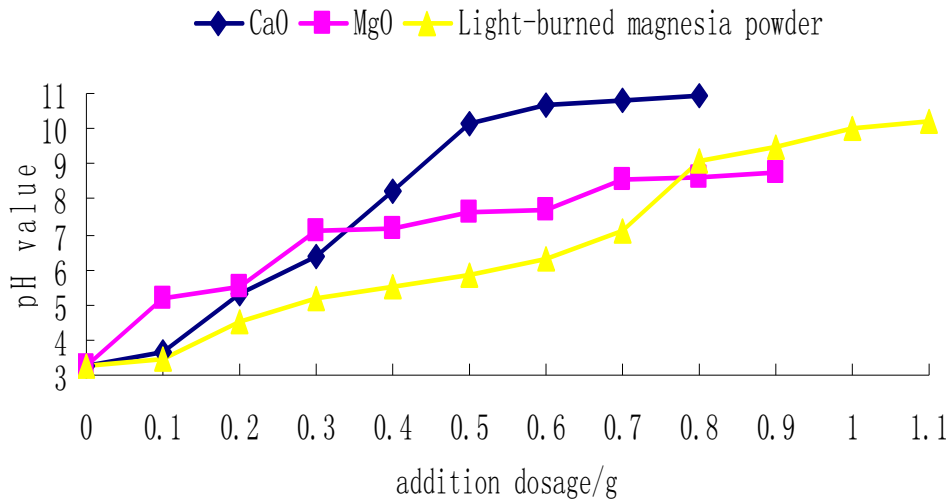


Fig. 2: Three neutralizers influence on pH of AMD

Figure 2 displayed that the buffer capacity of CaO was the lowest, the final pH value of AMD was increased rapidly during small range of addition dosage. It was difficult to control the final pH value within 6 to 9. By experimental observation, it could be found that the reaction rate was faster, the settling property was better. But the precipitate was looser and was influenced easily by fluctuation.

The buffer capacity of MgO was the highest, the final pH value of AMD was easily controlled to 6-9 even the addition dosage exceeded. The reaction rate was gentle and the pH value was increased slightly. But the settling time was more than 3 hours to reach 50% settling efficiency. The precipitate was dense and easy to be filtrated.

Since the 90% effective component was MgO, light-burned magnesia powder had the high buffer capacity and the same reaction characteristics. As the gradually increased dosage of light-burned magnesia powder, the final pH value of AMD would exceed 9. The settling property of precipitate could be solved by flocculants.

### 3.3 Orthogonal experiment of light-burned magnesia powder

Through many times of qualitative experiment, addition dosage, stir rate and stir time were selected as the three key control factors, the three levels of these three factors were 0.75, 0.8, 0.85 g per liter, 400, 450, 500 r/min, 8, 10, 12 minutes respectively. The results of orthogonal experiment about light-burned magnesia powder effluence on pH were listed in table 3.

**Tab. 3: Results of orthogonal experiment**

Serial Number	Dosage g	Stir rate r/min	Stir time min	pH value			
				Initial pH value	10 min stirring	2 hour after stirring	
1	0.80	450	10	3.26	8.17	8.31	
2	0.80	400	8	3.23	8.11	8.33	
3	0.80	500	12	3.26	8.29	8.42	
4	0.75	400	12	3.23	7.54	7.64	
5	0.75	500	10	3.25	7.41	7.57	
6	0.75	450	8	3.26	7.33	7.42	
7	0.85	500	8	3.25	8.66	8.70	
8	0.85	450	12	3.24	8.93	9.02	
9	0.85	400	10	3.24	8.91	9.07	
pH value of 10 min after stirring	K1	24.57	24.43	24.49	-	-	-
	K2	22.28	24.56	24.10	-	-	-
	K3	26.50	24.36	24.76	-	-	-
	R	4.22	0.20	0.67	-	-	-
pH value of 2h after stirring	K1	25.06	24.75	24.95	-	-	-
	K2	22.63	25.04	24.45	-	-	-
	K3	26.79	24.69	25.08	-	-	-
	R	4.16	0.35	0.63	-	-	-

The final pH value of AMD after 10 minutes and 2 hours stirring was selected as the index of experimental results. There was no obvious interaction among the three factors through the range analysis of the experimental results. The R order was  $R1 > R3 > R2$  which mean that the order of the three factors effluence degree was dosage > stirring time > stirring rate. Because of the slow reaction rate, the final pH value could increase gradually after a while of standing. Light-burned magnesia powder had the ability of sustained reaction after stirred.

### 3.4 Iron removal experiment through aeration oxidation process

Use light-burned magnesia powder to adjust the pH value of sample1 and sample 2 to 5.09 and 5.55 respectively, then aerated 0-90 minutes with 1 m<sup>3</sup>/h flow rate, took samples at different aeration time to test pH value and the ferrous ion concentration. The experimental results were showed in figure 3.

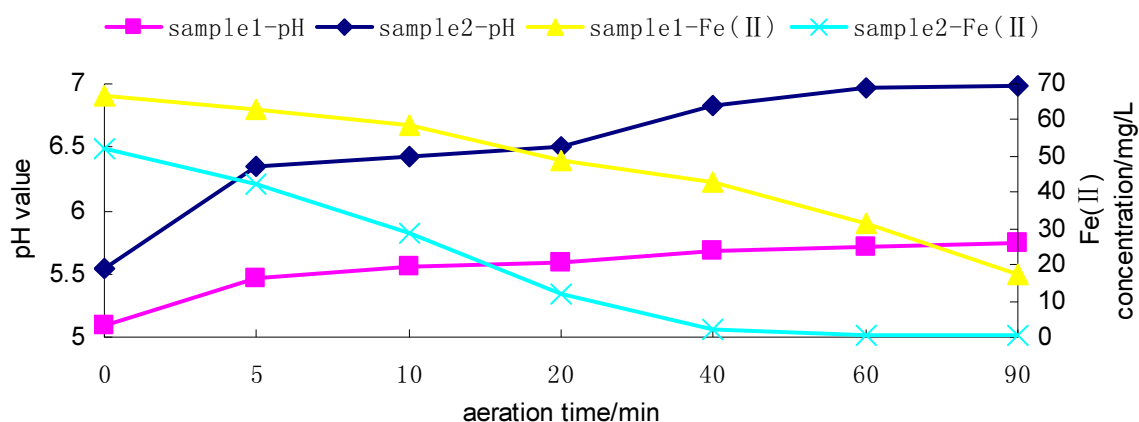
**Fig. 3: Aeration time influence on pH and Fe(II) concentration of AMD**

Figure 3 displayed that the pH value of sample1 was increased slightly from 5.09 to 5.75 with the aeration time prolonged from 0 to 90 minutes, the ferrous ion concentration dropped rapidly from

66.98 to 17.23 mg/L. But the ferrous ion concentration was higher than environmental standard. Furthermore, the aeration rate was too high to be unpractical. The pH value of sample 2 was raised from 5.55 to 6.97 which was close to neutral, and the ferrous ion concentration was decreased to 0.35 mg/L with the aeration time extended from 0 to 90 minutes. It could be deduced that the removal efficiency of ferrous ion might be improved with the high initial pH value.

To obtain high removal efficiency of ferrous ion and total iron, the initial pH value of sample 3 and sample 4 was adjusted to 7.61 and 7.56 respectively by light-burned magnesia powder. Aeration flow rate was reduced to 0.6 m<sup>3</sup>/h lasted 3 minutes in order to meet the requirement of practical engineering. Meanwhile, PAC was added to sample4 to compare the total iron removal efficiency with sample 3. pH, total iron and ferrous ion concentration were tested during the different process. The experimental results were listed in table 4.

**Tab. 3: Removal of total iron and ferrous ion influenced by pH and PAC**

Reaction time		Initial value	After stirred reaction	3 minutes aeration	After filtration
Sample3	pH	3.24	7.61	7.67	7.63
	[Fe <sup>2+</sup> ]	78.70	1.65	0.11	0.09
	[TFe]	240.01	25.48	16.68	1.93
Sample4	pH	3.25	7.56	7.65	7.51
	[Fe <sup>2+</sup> ]	79.22	1.52	0.08	0.05
	[TFe]	239.49	20.24	15.01	0.12

Experimental phenomena showed that there were many fine particles of ferric hydroxide in the supernatant of sample 3. After filtration, the total iron concentration of sample 3 was still higher than 1mg/L. It was caused by the poor settling property of the fine ferric hydroxide particles and the limited effect of the common filter. The flocculation and sedimentation effect of PAC in sample 4 was obvious, the total iron concentration of supernatant was low to 0.12mg/L. This total iron concentration was much lower than 0.3mg/L which was demanded by <The Reuse of Urban Recycling Water-Water Quality Standard for Industrial Uses> (GB/T 19923-2005).

## 4 Conclusions

- (1) Light-burned magnesia powder could be used to neutralize AMD. The advantages included higher buffer capacity, easier control of the end-point pH value, unnecessary to prepare new emulsions before addition, lower corrosion to transmission pipelines, less precipitate quantities.
- (2) The pH value was closer to neutral values, the reaction rate was faster. The initial pH value was higher than 7, the ferrous ion concentration could be lower to 0.11mg/L with 0.6m<sup>3</sup>/h aeration flow rate for 3 minutes.
- (3) PAC could improve the removal efficiency of total iron, the concentration was low to 0.12mg/L which could fulfill <The Reuse of Urban Recycling Water-Water Quality Standard for Industrial Uses> (GB/T 19923-2005).

## 5 References

- Dan LI, Xuwen HE, Chunrong WANG (2008) Study of the Reclamation of Coal Mine Wastewater with High Turbidity, High Iron and High Manganese Concentration. *Journal of China University of Mining & Technology* 37(1): 125-128.
- Fuqin LI, Jing YANG, Xuwen HE, Jiupo YANG, Tian TIAN (2006) Characteristics and treatment Mechanism of Mine Water with High Concentration of Iron and Manganese, *Journal of China Coal Society* 31(6): 727-730.
- Kuyucak N. (2002) Acid Mine Drainage Prevention and Control Options, *CIM Bulletin* 1060(95): 96-102.
- Liang GAO, Rulu ZHOU, Chuliang XU (2004) Discussion on the Relation Between Coal Species and the Characteristics of Quality of Mine. *Energy Environmental Protection* 18(6):46-48.
- Liangqi LEI, Cian SONG, Xiangli XIE, Yanhong LI, Fei WANG (2010) Acid Mine Drainage and Heavy Metal Contamination in Groundwater of Metal Sulfide Mine at Arid Territory(BS Mine, Western Australia), *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*20(8): 1488-1493.
- Petrilakova Aneta, Balintova Magdalena (2011) Utilization of Sorbents for Heavy Metals Removal from Acid Mine Drainage, *Chemical Engineering Transactions* 25: 339-344.
- Qiyang, FENG, Hua WANG, Xiangdong LI (2004) Characteristics and Utilization of Mine Water in East China. *Journal of China University of Mining & Technology* 33(2): 193-196.
- Robinson J.D.F., Robb G.A.(1995) Methods for the Control and Treatment of Acid Mine Drainage, *Coal International Redhill* 243 (4): 151-156.
- Yaoguo WU, Zhaoli SHEN, Zuoshen ZHONG (2006) Chemical Origin of Acid Mine Drainage and its Computer Simulation with Phreeqc-A Case Study of Zibo Coal Mining District, *Chinese Journal of Geochemistry* 25(suppl.): 26-29.
- Ziemkiewicz P.F., Skousen J.G., Brant D.L., Sterner P.L., Lovett R.J.(1997) Acid Mine Drainage Treatment with Armored Limestone in Open Limestone Channels, *Journal of Environmental Quality* 26(4):1017-1024.
- Maniocha Michael L.(1997) Magnesite: moving beyond Refractories, *Mining Engineering (Littleton, Colorado)* 49(2): 26-29.