



Abschlußberichte

zum BMBF-Förderprojekt

"Entwicklung von verfahrenstechnischen Lösungen zur Sanierung von Grundwasserschäden im Abstrom von Absetzbecken der Uranerzaufbereitung mittels permeabler reaktiver Wände"

Teil1: Laboruntersuchungen, Modellierung und Parametrisierung

Förderkennzeichen:
Bearbeitungszeitraum:

02WB9891/8 des BMBF
01.11.1998 - 30.06.2000

Projektleiter:

Dr. G. Kießig
WISMUT GmbH

Projektpartner:

B.P.S. Engineering GmbH Zwickau

Institut für Angewandte Polymerforschung
der Fraunhofergesellschaft Teltow

Inhalt:

- [Zusammenfassung](#)
- [Abschlußbericht der WISMUT GmbH](#)
- [Anlagen zum Abschlußbericht der WISMUT GmbH](#)
- [Abschlußbericht der B.P.S. Engineering GmbH](#)
-

- [Anlage 1 zum Abschlußbericht der B.P.S.](#)
- [Anlage 2 zum Abschlußbericht der B.P.S.](#)
- [Abschlußbericht des IAP](#)

Zusammenfassung der Schlußberichte

Forschungsvorhaben: Entwicklung von verfahrenstechnischen Lösungen zur Sanierung von Grundwasserschäden im Abstrom von Absetzbecken der Uranerzaufbereitung mittels permeabler reaktiver Wände (Teil 1: PRW/ Laboruntersuchungen, Modellierung und Parametrisierung)

Förderkennzeichen: 02WB9891/8

Projektleiter: Dr. G. Kießig

1 Zielstellungen

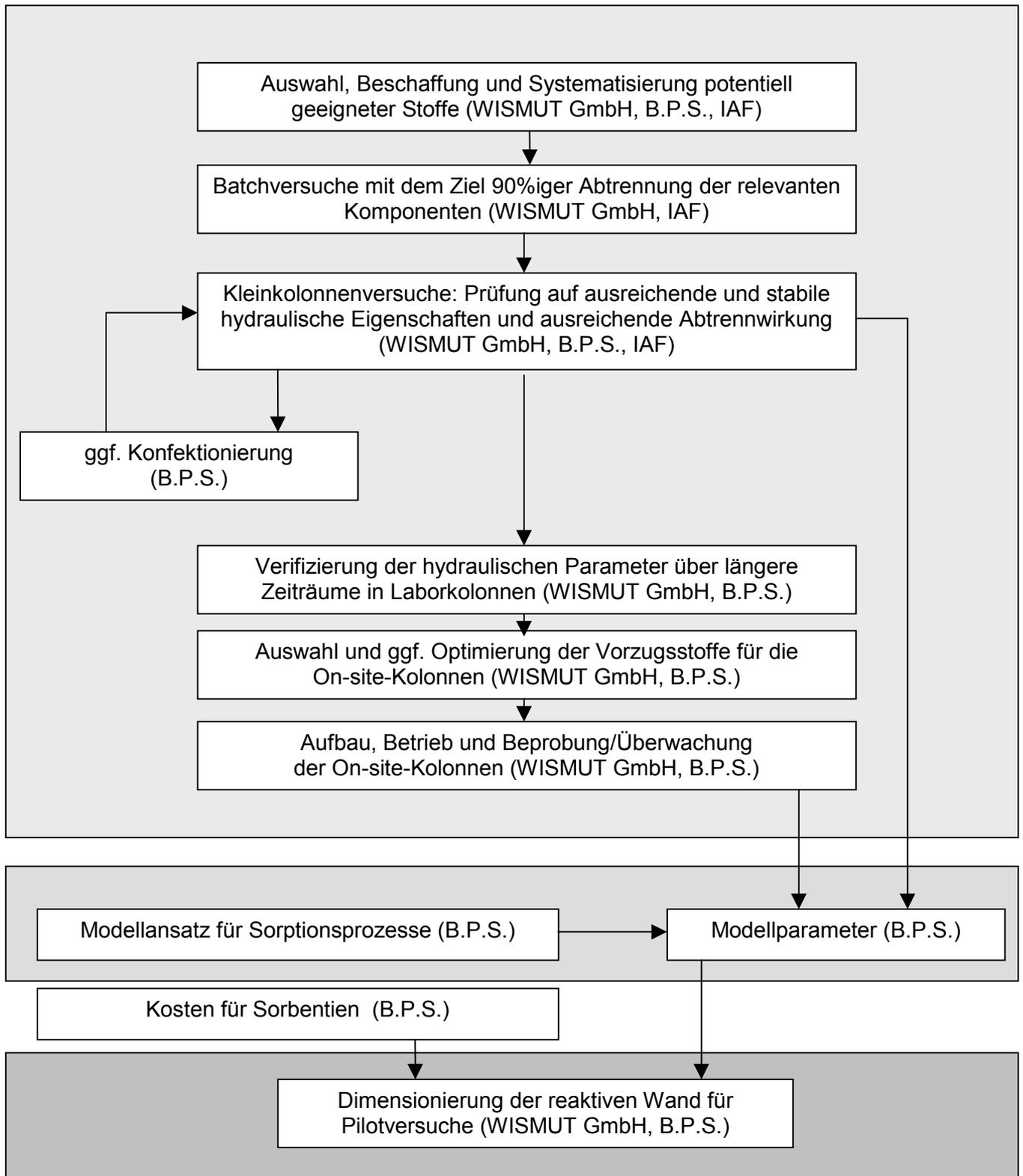
Die wissenschaftlich-technischen Zielstellungen des ersten Teiles des Forschungsvorhabens „Entwicklung von verfahrenstechnischen Lösungen zur Sanierung von Grundwasserschäden im Abstrom von Absetzbecken der Uranerzaufbereitung mittels permeabler reaktiver Wände“ bestanden in

- der Auswahl bzw. Entwicklung geeigneter Materialien zur In-situ-Abtrennung von Uran, Arsen und Radium,
- der Modellierung des Abtrennverhaltens in reaktiven Wänden sowie der
- Dimensionierung einer reaktiven Wand im Pilotmaßstab.

Die Besonderheit der Wässer am Standort Helmsdorf der WISMUT GmbH liegt in der sodaalkalischen Aufbereitungstechnologie, in deren Folge die Hauptkontaminante Uran als Karbonatkomplex vorliegt. Für Wässer dieser Zusammensetzung waren keine unmittelbar einsetzbaren passiven Behandlungsmethoden verfügbar, so daß erheblicher wissenschaftlicher Aufwand in die Suche nach potentiellen reaktiven Materialien und die Entwicklung geeigneter Verfahren zu investieren war.

Die Vorgehensweise bei der Bearbeitung des Vorhabens sowie die von der WISMUT GmbH und den Projektpartnern (B.P.S. Engineering GmbH Zwickau und Institut für Angewandte Polymerforschung der Fraunhofer Gesellschaft Teltow) bearbeiteten Teilaufgaben sind in Abbildung 1 dargestellt.

Abbildung 1 Übersicht über den Ablauf und die bearbeiteten Teilaufgaben des Vorhabens „Entwicklung von verfahrenstechnischen Lösungen zur Sanierung von Grundwasserschäden im Abstrom von Absetzbecken der Uranerzaufbereitung mittels permeabler reaktiver Wände“, Teil 1



Alle in das Projekt integrierten Partner haben in Schlußberichten, die als Anlagen der Zusammenfassung beigefügt sind, ihren Leistungsanteil und die Ergebnisse ihrer Arbeit detailliert beschrieben.

2 Versuche zur Auswahl geeigneter Materialien zur In-situ-Abtrennung von Uran, Arsen und Radium

Die Suche nach geeigneten Materialien zur In-situ-Abtrennung sowie die Optimierung der Abtrennleistung durch geeignete Vorbehandlung und Konfektionierung der reaktiven Materialien, der Standzeiten der Kolonnen im Labor und an den Standorten vor Ort bildeten einen Schwerpunkt des Vorhabens.

Am Anfang der Materialeignungstests standen Batchversuche. Es wurden 72 Stoffe bzw. Stoffkombinationen (darunter 43 Polymere) untersucht.

Stoffe, die mindestens 90% der Uran- und Arsenkonzentration bzw. der Aktivitätskonzentration des Radiums entfernt haben, wurden anschließend in Kleinkolonnenversuchen auf Durchströmbarkeit, Abtrennverhalten und die erreichbare Beladungskapazität untersucht.

Ausgehend von den erhaltenen Resultaten wurden die reaktiven Materialien für die On-Site-Versuche ausgewählt und getestet.

3 Ergebnisse

3.1 Ergebnisse der Untersuchungen zur Eignung reaktiver Materialien

Eine Übersicht über die im Feldversuch eingesetzten Materialien und die erzielten Beladungskapazitäten enthält Tabelle 1.

Tabelle 1 Übersicht über die im Feldversuch getesteten reaktiven Materialien und die erzielten Beladungskapazitäten

	Culmitzsch e-335	Helmsdorf m-207		Zinnborn m-232	Gruben- wasser Pöhla
	Uran [mg/kg]	Uran [mg/kg]	Arsen [mg/kg]	Uran [mg/kg]	Radium [Bq/g]
Hedulit (geklebtes Titanoxidhydrat)	1800		640	> 1240	-
Nullvalentes Eisen (Eisenschwamm)	-	> 8000	> 800	-	-
Granulierter Industrietorf	500	-	-	1100	-
Ferrosorp (Eisenhydroxidgranulat)	-	-	1800 ¹⁾	-	
Hedulit (in Geopolymer einge- bundenen Bariumsulfat)	-	-	-	-	90

¹⁾ Beladungskapazität aus Kleinkolonnenversuchen

Für die Abtrennung von Arsen liegen mit „Ferrosorp“ (Hersteller: HEGO BioTec GmbH) und für die Abtrennung von Radium mit „Hedulit“ (Hersteller: B.P.S. Engineering GmbH; Entwicklung erfolgte im Rahmen des Forschungsvorhabens) Materialien vor, die allen Anforderungen der WISMUT-Sanierung (hohe Kapazität, eine technischen Anforderungen entsprechende Kinetik der Abtrennung sowie hohe mechanische Stabilität und hydraulische Leitfähigkeit der Granulate) gerecht werden.

Nullwertiges Eisen (Eisenschwamm), „Hedulit“ (Hersteller: B.P.S. Engineering GmbH; Entwicklung erfolgte im Rahmen des Forschungsvorhabens) sowie granulierter Industrietorf können, jeweils mit Einschränkungen, zur effizienten passiven Uranabtrennung eingesetzt werden.

Hohe Karbonat- und Bikarbonatkonzentrationen in durch Absetzbecken für Rückstände der Uranerzaufbereitung beeinflusstem Grundwasser führen zu einer frühzeitigen Passivierung des nullwertigen Eisens durch die Ausbildung von Eisenkarbonatschichten auf der Oberfläche. Dadurch sinkt die Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von nullwertigem Eisen rasch mit dem Ansteigen der Urankonzentration des zu behandelnden Wassers.

Der Einsatz von nullwertigem Eisen zur Uranabtrennung aus kontaminierten Oberflächenwässern scheitert teilweise an der rasch abklingenden hydraulischen Leitfähigkeit des reaktiven Materials. Die Ursache dafür ist in der Sauerstoffsättigung der Wässer in Verbindung mit ihrer hohen Konzentration an Neutralsalzen und der daraus resultierenden Korrosion zu suchen.

Als unter allen praxisnahen Verhältnissen mechanisch stabil und hydraulisch beständig hat sich „Hedulit“, ein Granulat aus geschäumten Titanoxidhydrat, erwiesen. Einschränkungen hinsichtlich des Einsatzes von „Hedulit“ resultieren aus den vergleichsweise hohen Rohstoffkosten.

Granulierter Industrietorf steht kostengünstig zur Verfügung. Das Produkt weist jedoch die niedrigste Kapazität für die Uranabtrennung der drei betrachteten reaktiven Materialien auf. Dementsprechend kurz ist die Zeit bis zur Erreichung der Kapazitätsgrenze, nach der ein Austausch des reaktiven Materials erforderlich ist.

Nur eingeschränkt praktisch verwertbar sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur langzeitstabilen Bindung des Karbonatouranatkomplexes an kationische oder adsorptiv wirkende Polymere (Leistungsanteil des Institutes für Angewandte Polymerforschung der Fraunhofer Gesellschaft in Teltow).

Von den wasserunlöslich verfügbaren Polyelektrolyten eignen sich am besten der ungarische Ionenaustauscher Varion (ein Polyvinylpyridin) und der basische Ionenaustauscher Lewatit M 504 zur Uranabtrennung.

Dem Vorteil, einer relativ hohen Beladungskapazität, stehen als Nachteile die Volumenänderung der Austauscherharze und das Freisetzen AOX-aktiver Substanzen mit zunehmender Beladung entgegen. Demzufolge wird der Einsatz dieser Polymere im Grundwasserstrom als nicht genehmigungsfähig eingeschätzt.

3.2 Modellierung des Abtrennverhaltens in reaktiven Wänden

Zur Beschreibung der Abtrennung von Uran, Radium und Arsen mittels reaktiver Materialien wurde ein einfaches, jedoch allen technischen Anforderungen gerecht werdendes Modell entwickelt.

Die Modellparameter wurden dabei auf in Kolonnenexperimenten im Labormaßstab leicht meßbare Größen zurückgeführt. Das Modell wurde erfolgreich zur Beschreibung der in situ durchgeführten Großkolonnenversuche eingesetzt.

3.3 Dimensionierung einer reaktiven Wand im Pilotmaßstab

Auf der Grundlage der Modellierung des Abtrennverhaltens und der Beladungskapazitäten reaktiver Materialien kann die Skalierung permeabler reaktiver Wände im technischen Maßstab erfolgen.

Ausgehend von den untersuchten Materialien wurde für die potentiellen Standorte reaktiver Wände eine vorläufige Materialauswahl getroffen. Dabei ergaben sich die folgenden Vorzugsvarianten:

Tabelle 2 Vorläufige Materialauswahl für den Einsatz in reaktiven Wänden an potentiellen WISMUT- Standorten unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten

Standort	Kontaminante	Reaktives Material
IAA Culmitzsch (Norddammvorland)	Uran	Hedulit, Torf
IAA Dänkritz/ Zinnborn	Uran	Torf
Helmsdorf (Hauptdammvorland)	Uran, Arsen	Nullvalentes Eisen (Eisenschwamm)

Gegenwärtig erfolgt anhand einer Analyse der Menge und Belastung von durch die industriellen Absetzanlagen Helmsdorf und Culmitzsch beeinflussten Grund- und Sickerwässern sowie in Verbindung mit den Prognosen für die mittelfristige Veränderung dieser Parameter die Auswahl des Standortes für die Errichtung einer Pilotanlage (Teil 2 des Vorhabens). Die Materialauswahl und die Dimensionierung werden dann anhand der am Standort der Pilotanlage zu behandelnden Wässer präzisiert.

Nicht befriedigen können die gegenwärtig getroffenen Aussagen zu den spezifischen Kosten der In-situ-Behandlung kontaminierter Grundwässer mittels permeabler reaktiver Wände. Sie werden nachhaltig durch die Uran- und Bikarbonatkonzentration der Wässer beeinflusst und liegen im Bereich von $< 2 \text{ DM/m}^3$ bis 14 DM/ m^3 .

Hohe Urankonzentrationen (bis zu 16 mg/l in durch Sickerwässer aus Absetzbecken beeinflussten Grundwässern) führen zu einer raschen Erschöpfung der Kapazität der reaktiven Materialien.

Hohe Bikarbonatkonzentrationen (bis zu 3.000 mg/l) führen insbesondere bei nullvalentem Eisen kurzfristig zu einer Passivierung der reaktiven Oberfläche durch Bildung von Eisenkarbonat.

4 Zusammenfassung

Die wissenschaftlich-technischen Zielstellungen des ersten Teiles des Forschungsvorhabens „Entwicklung von verfahrenstechnischen Lösungen zur Sanierung von Grundwasserschäden im Abstrom von Absetzbecken der Uranerzaufbereitung mittels permeabler reaktiver Wände“ wurden erreicht.

Im Ergebnis des Vorhabens wurden für Radium und Arsen sowie mit Einschränkungen für Uran reaktive Materialien selektiert bzw. entwickelt, die kostengünstige Lösungen für Aufgabenstellungen der WISMUT GmbH und von Dritten bei der Behandlung von Grund- und Oberflächenwässern bieten.

Zur Beschreibung des Abtrennverhaltens wurde ein einfaches, den technischen Anforderungen entsprechendes Modell entwickelt und in den Feldversuchen verifiziert. Auf der Grundlage des Modells kann die Dimensionierung permeabler reaktiver Wände im technischen Maßstab erfolgen.

Weiterhin wurde ein dem verfahrenstechnischen Modell übergeordnetes Kostenmodell entwickelt. Dieses Modell erlaubt es, die Kosten für die Behandlung von kontaminierten Wässern mittels permeabler reaktiver Wände zu ermitteln und den Kosten konventioneller Wasserbehandlungsanlagen gegenüber zu stellen.

5 Schlußfolgerungen für die WISMUT GmbH

Aufgrund der ausgezeichneten Ergebnisse bei der Abtrennung von Arsen und Radium mit Hilfe der reaktiven Materialien „Ferrosorp“ und „Hedulat“ erprobt die WISMUT GmbH gegenwärtig diese Stoffe mit behördlicher Genehmigung als Polizeifilter in einem Constructed Wetland zur Behandlung von Flutungswasser der Grube Pöhla-Tellerhäuser.

Bei positiven Erprobungsergebnissen werden „Ferrosorp“ und „Hedulat“ bei der passiven Behandlung des Flutungswassers der Grube Pöhla-Tellerhäuser, der Bau einer entsprechenden Anlage ist 2002/2003 vorgesehen, zum Einsatz kommen.

Darüber hinaus erfolgt die Erprobung der reaktiven Materialien zur passiven Behandlung dezentral in geringer Schüttung anfallender Sickerwässer (niedrigere Urankonzentration: 0,5 mg/l bis 3 mg/l; geringe Bikarbonatkonzentration 200 mg/l bis 1000 mg/l).

Zur kosteneffizienten In-situ-Behandlung von Wässern mit hohen Uran- und Bikarbonatkonzentrationen eignen sich die getesteten reaktiven Materialien nur mit Einschränkungen.

Einen Ansatzpunkt für die Lösung dieser Frage sieht die WISMUT GmbH im Einsatz von selektiv uranbindenden Zellmembranen, die außerordentlich hohe Urankapazitäten (bis zu 500 g_U/kg) aufweisen.

Die Entwicklung technisch handhabbarer Sorbentien auf dieser Basis erfolgt im Rahmen des „InnoRegio BioMeT“-Verbundprojektes „Biocere auf Basis bakterieller Membranproteine für schwermetallbindende Filter zur Behandlung von industriellen Abwässern und kontaminiertem Grundwasser“ (Förderkennzeichen: 03I4004D).

Die Piloterprobung des Einsatzes von reaktiven Materialien, möglicherweise auch von Bioceren, zur Behandlung von Wässern, die durch aus Absetzbecken der Uranerzaufbereitung abströmende Sickerwässer beeinflusst werden, wird gegenwärtig konzeptionell vorbereitet.



Abschlußbericht

zum BMFT-Förderprojekt:

”Entwicklung von verfahrenstechnischen Lösungen zur Sanierung von Grundwasserschäden im Abstrom von Absetzbecken der Uranerzaufbereitung mittels permeabler reaktiver Wände (Förderkennzeichen 02WB9891/8)”

Laubrich
Leiter Stabsstelle

Priester
Leiter Sanierungstechnologie/-verfahren

Dr. Schreiter
Gruppenleiter Umweltbewertung

Dullies
SGL Entsorgungsverfahren

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

- 1 Problemstellung
- 2 Charakterisierung der Ausgangswässer
- 3 Batchversuche
 - 3.1 Teststoffe
 - 3.2 Versuchsdurchführung
 - 3.3 Ergebnisse Batchversuche
 - 3.3.1 Uranabtrennung
 - 3.3.2 Radiumabtrennung
 - 3.3.3 Stoffe zur Arsenabtrennung
- 4 Kleinkolonnenversuche
 - 4.1 Zielstellung und Versuchsdurchführung
 - 4.2 Ergebnisse der Kleinkolonnenversuche
- 5 Halbtechnische Kolonnen im Onside-Versuch
 - 5.1 Zielstellung und Versuchsdurchführung
 - 5.2 Ergebnisse der halbtechnischen Kolonnenversuche am Versuchsort Culmitzschau
 - 5.2.1 Charakterisierung des Sickerwassers e-335 Culmitzschau während des Versuchszeitraumes
 - 5.2.2 Carbion
 - 5.2.3 Hedulit
 - 5.2.4 Torf

Anlagenverzeichnis

Anlagen

Zusammenfassung

Der vorliegende Abschlußbericht stellt die Ergebnisse der Eignungstests von Materialien zur Abtrennung von Uran, Radium und Arsen aus verschiedenen Sickerwässern ausgewählter WISMUT-Standorte dar. Das Bearbeitungsgebiet von WISMUT umfaßt die Auswertung von Batchversuchen, die Übertragung der daraus gewonnenen Erkenntnisse auf Testkolonnen im Labormaßstab sowie die Untersuchungen an kleintechnischen Kolonnen im Onside-Versuch am Standort Culmitschau.

Neben dem Standort Culmitschau wurden Mitte Dezember 1999 am Standort Hauptdamm Helmsdorf und Anfang März 2000 am Standort Zinnborn die Onside-Versuche begonnen. Die beiden letzteren werden von B.P.S. Zwickau betreut und ausgewertet.

Die Auswahl der Wässer für die Materialeignungstests bzw. der Onside-Versuche wurden daran orientiert, daß für die gewählten Bereiche möglichst typische Wässer mit deutlicher Mineralisation eingesetzt werden und der Ort der Wasserfassung als Onside-Versuchsobjekt geeignet ist. Als Ergebnis wurden folgende Standorte ausgewählt:

1. Zinnborn, Monitoringmeßstelle M-232, im Abstrombereich der IAA Dänkriz I und teilweise auch der IAA Helmsdorf,
2. Hauptdamm der IAA Helmsdorf, Sickerwassersammelschacht der Hauptdammdränge- und Sickerwässer M-207 sowie
3. Culmitschau, Sickerwassersammelschacht E-335 der Wässer Culmitsch Süd und Trünzig Nord.

Die erste Stufe der durchgeführten Materialeignungstests waren Batchversuche. Es wurden 29 Stoffe bzw. Stoffkombinationen untersucht. Dabei wurden jeweils 20 g in einem Liter des jeweiligen Wassers über 24 h in einem Überkopfmischer (in Anlehnung an DIN 38414-S4) gemischt.

Die Ergebnisse der Batchversuche wurden klassifiziert. Stoffe, die mindestens 90 % der Uran- und Arsenkonzentration bzw. der spezifischen Radiumaktivität aus den Wässern entfernt haben, wurden als geeignet eingestuft. In Tabelle I sind die Stoffe dargestellt, die für den jeweiligen Parameter Uran, Radium und Arsen sowie mit den entsprechenden Wässern eine Abtrennleistung von mindestens 90 % im Batchversuch gezeigt haben und die für den folgenden Versuchsschritt der Kleinkolonnenversuche ausgewählt wurden.

Tabelle I: Zusammenfassung Ergebnisse Batchversuche der Stoffe mit einer Abtrennleistung von mindestens 90 %

Teststoff	Culmitzschau E-335	Zinnborn M-232	IAA Helmsdorf M-207
met. Eisen	U	U	Ra
Eisenhydroxid			As
met. Aluminium	Ra		
Südflock P 61	U	U	
Carbion	U	U	Ra
Titan(IV)oxid	U, Ra	U, Ra	Ra
Zement (ausgehärtet)	U	U	Ra
Geopolymer mit Bariumsulfat	Ra		Ra
Kalk	U	U	
Dolomit Feinkalk (gebrannt)	U	U	U, As
Dolomit Füller (ungebrannt)	Ra		
Naturtorf	U	U	

Während sich die Batchversuche an der prinzipiellen Eignung der untersuchten Stoffe zur Abtrennung von Uran, Radium und Arsen orientierten, waren die Kleinkolonnenversuche im Labormaßstab der erste Schritt in Richtung praktische Anwendung der geeigneten Stoffe in wasserdurchströmten Systemen.

Es wurden dabei folgende Ziele verfolgt:

1. Durchströmbbarkeit der Teststoffe,
2. Beobachtung von Wechselwirkungen der durchströmten Stoffschüttungen mit bestimmten Wasserinhaltsstoffen (Sulfat- und Karbonat-/Hydrogenkarbonationen) und daraus resultierende Auswirkungen auf eine möglichst dauerhafte Durchströmbbarkeit und
3. Bestimmung der maximalen Beladungskapazität der Teststoffe bei der Durchströmung.

Die Kleinkolonnenversuche wurden in Glaskolonnen mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 300 mm durchgeführt. Es wurden in diese Kolonnen, in Abhängigkeit von der Schüttdichte des jeweiligen Teststoffes, entweder 10 g bei Schüttdichten größer 1 g/cm³ oder 20 ml bei Schüttdichten kleiner 1 g/cm³ eingefüllt. Es wurden 32 Stoffe getestet (Anlage 3).

Mit Beginn der Kleinkolonnenversuche stellte sich heraus, daß einige der als geeignet eingestuften Teststoffe aus den Batchversuchen ihre Durchströmbbarkeit binnen kurzer Zeit durch Ausfällungen verloren. Hauptsächlich die, deren Wirkung aus der Abgabe von Kalzium-, Magnesium-, Eisen- bzw. Hydroxidionen resultiert, zeigten akute Ausfällungen mit den in den Sickerwässern enthaltenen Karbonat-/Hydrogenkarbonat- und Sulfationen.

Zusammenfassend haben sich folgende Stoffe für die drei oben genannten Sickerwasserfassungsstellen für den folgenden Versuchsschritt der Onside-Versuche in halbtechnischen Kolonnen qualifiziert:

Sickerwasserfassung Culmitschau, E-335: 1. Torf (granulierter Industrietorf),
 2. Hedulit und
 3. Carbion;

Sickerwasserfassung IAA Helmsdorf, M-207: 1. Eisenhydroxidgranulat,
 2. Hedulit und
 3. Eisenschwammgranulat;

Monitoringmeßstelle Zinnborn, M-232: 1. Torf (granulierter Industrietorf),
 2. Hedulit und
 3. Carbion.

Ziel der Onside-Versuche ist der Test der bei den Kleinkolonnenversuchen ausgewählten Materialien unter nahezu praxisidentischen Bedingungen, d. h. analog einer durchströmten reaktiven Wand. Durch die Installation der halbtechnischen Kolonnen direkt in die Sickerwassersammelstellen können Temperatureinflüsse sowie die praktisch unvermeidbaren Veränderungen der Wasserzusammensetzung durch Transport und Lagerung nahezu ausgeschlossen werden.

Die eingesetzten halbtechnischen Kolonnen bestehen aus transparenten PVC-Rohren mit einem Innendurchmesser von ca. 12 cm und einer Höhe von ca. 170 cm. Das Füllvolumen mit reaktivem Material beträgt ca. 11,6 Liter. Der Volumenstrom betrug zu Anfang der Versuchszeit ca. 9 l/h und wurde später wegen des relativ schnellen Anstieges der Restkonzentrationen im Auslauf auf ca. 4 l/h reduziert.

Die halbtechnischen Kolonnen in der Culmitschau wurden am 2. Dezember 1999 in Betrieb genommen und am 26. Juli 2000 wurde die Hedulitkolonne als Letzte abgestellt. In diesem Zeitraum wurden die Kolonnen mit Sickerwasser beschickt und im Wochenrhythmus auf die in den Anlagen 5 bis 7 dargestellten Parameter untersucht. Die Ergebnisse für den Hauptparameter Uran sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II: Zusammenfassung Ergebnisse halbtechnische Kolonnenversuche Culmitschau

Parameter	Einheit	Carbion	Hedulit	Torf
Laufzeit	h	3161	4673	2096
Sickerwassermenge	m ³	16,6	21,6	6,1
Bettvolumen	m ³ /m ³	1430	1862	523
mittlere spezifische Uranbeladung aus den Kleinkolonnenversuchen	mg/kg	2400	3200	460
mittlere spezifische Uranbeladung Flüssigbilanz	mg/kg	2820	1930	492
mittlere Urankonzentration Feststoffanalysen	mg/kg	2976	1815	1062
maximale Urankonzentration Feststoffanalyse	mg/kg	4765	1955	1217

Carbion ist für die Uranentfernung mit einer unter praxisrelevanten Versuchsbedingungen erreichbaren Uranbeladung von ca. 4800 mg/kg sehr gut geeignet. Nachteile sind der sehr hohe Produktpreis von ca. 10 DM/kg (feuchtes Originalprodukt mit ca. 31 bis 35 % TS) in Verbindung mit einer relativ geringe Volumenauslastung von ca. 0,47 kg/l des feuchten Originalproduktes, die Auslaugung von ca. 4000 mg/kg Phosphat und der ungleichmäßigen Durchströmbarkeit.

Hedulit besitzt mit Sickerwasser Culmitzschaue neben Uran noch eine sehr gute Abtrennleistung für Molybdän, Mangan und Phosphat. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei gleichzeitigem Auftreten mehrerer Stoffe Konkurrenz- bzw. Verdrängungsreaktionen stattfinden. Aus diesem Grund wurde die maximale Beladungskapazität der Kleinkolonnenversuche im Labor für Uran von ca. 3200 mg/kg unter halbtechnischen Bedingungen mit 1800 mg/kg nicht erreicht.

Torf ist als natürlicher Ionenaustauscher mit relativ geringer Austauschkapazität bekannt. Bei der Verwendung von Sickerwasser Culmitzschaue wurden im oberen Kolonnenbereich Urankonzentrationen bis ca. 1217 mg/kg erreicht. Aufgrund der relativ geringen Kapazität für Uran, der Probleme bei der Durchströmung und der schlechten Volumenauslastung wird eine großtechnische Anwendung als wenig erfolgversprechend eingeschätzt.

1 Problemstellung

Der vorliegende Abschlußbericht stellt die Ergebnisse der Eignungstests von Materialien zur Abtrennung von Uran, Radium und Arsen aus verschiedenen Sickerwässern ausgewählter WISMUT-Standorte dar. Das Bearbeitungsgebiet von WISMUT reicht von der Auswertung von Batchversuchen, die Übertragung der daraus gewonnenen Erkenntnisse auf Testkolonnen im Labormaßstab sowie die Ergebnisse mit kleintechnischen Kolonnen im Onside-Versuch am Standort Culmitschau.

2 Charakterisierung der Ausgangswässer

Die Sickerwässer der WISMUT-Standorte besitzen eine ausgeprägte und typische Mineralisation. Es sind vor allem die Kationen Natrium, Magnesium und Kalzium sowie die Anionen Sulfat, Chlorid und Bikarbonat/Karbonat maßgebend. Als Hauptkontaminanten sind Uran, Radium und Arsen relevant. Letztere sind jedoch, gemessen an der Gesamtmineralisation, mengenmäßig nur von untergeordneter Bedeutung.

Es gibt mehrere Quellen für die Mineralisation und Kontamination der Sickerwässer. Die bedeutendsten sind die Porenwässer der bei der Uranerzaufbereitung eingelagerten Tailings sowie Löse- und Laugungsvorgänge in Halden bzw. Dammbauwerken (aus Abraum- und Armerzmaterial).

Der pH-Wert der Sickerwässer ist überwiegend neutral bis schwach alkalisch. Durch ihre signifikante Karbonathärte ist der pH relativ stabil. Infolge dessen liegt Uran in Form seiner verschiedenen Karbonatouranatkomplexe vor. Diese gut wasserlöslichen Uran-Karbonatkomplexe sind bei pH-Werten zwischen 4,3 und 11 sehr stabil, solange gewisse Konzentrationen an Bikarbonat- bzw. Karbonationen in der Lösung vorliegen.

Die Auswahl der Wässer für die Materialeignungstests bzw. der Onside-Versuche wurden daran orientiert, daß für die gewählten Bereiche möglichst typische Wässer mit deutlicher Mineralisation eingesetzt werden und der Ort der Wasserfassung als Onside-Versuchsobjekt geeignet ist. Als Ergebnis wurden folgende Standorte ausgewählt:

1. Zinnborn, Monitoringmeßstelle M-232, im Abstrombereich der IAA Dänkriz I und teilweise auch der IAA Helmsdorf,
2. Hauptdamm der IAA Helmsdorf, Sickerwassersammelschacht der Hauptdammdränge- und Sickerwässer M-207 sowie
3. Culmitschau, Sickerwassersammelschacht E-335 der Wässer Culmitsch Süd und Trünzig Nord.

Die physikalischen und chemischen Parameter dieser Wässer sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Physikalische und chemische Parameter der Ausgangswässer

		Culmitschaue	Zinnborn	Helmsdorf
pH		7,2	7,7	9,3
Eh	mV	490	410	390
Leitf.	µS/cm	15500	2540	18260
Uran	mg/l	2,20	0,90	13,1
Radium	mBq/l	117	167	150
Arsen	mg/l	< 0,05	< 0,05	1,369
Kalzium	mg/l	330	75	25
Magnesium	mg/l	720	46	64
Mangan	mg/l	2,40	0,60	0,04
Chlorid	mg/l	980	280	1030
Karbonat	mg/l	< 5	< 5	900
Bikarbonat	mg/l	430	290	2870
Sulfat	mg/l	8360	520	6100

3 Batchversuche

3.1 Teststoffe

Die Auswahl der Teststoffe erfolgte anhand von Angaben aus Veröffentlichungen zur Thematik "Permeable reaktive Wände" bzw. anhand eigener Erfahrungen. In Anlage 1 sind die im Batchversuch getesteten Stoffe zusammengefaßt.

3.2 Versuchsdurchführung

Die Teststoffe wurden mit jeweils 20 g Trockensubstanz in 1 Liter Sickerwasser über 24 h in einem Überkopfmischer mit einer Drehzahl von 3 min⁻¹ bewegt. Die dabei erhaltenen Eluate wurden membranfiltriert (d < 450 nm) und auf relevante Parameter analysiert.

3.3 Ergebnisse Batchversuche

3.3.1 Uranabtrennung

Die Gesamtergebnisse der Batchversuche zur Uranabtrennung sind in Anlage 2 zusammengefaßt. Zur Wertung der Abtrennleistung wurde ein Bewertungskriterium definiert. Als Kriterium wurde der Quotient aus Uranrestkonzentration zur Uranausgangskonzentration als Anteil von 100 in % bestimmt. Materialien, die zur Uranabtrennung grundsätzlich geeignet sind, mußten eine Abreicherung um mindestens 90 % erreichen.

Tabelle 2: Eignungsauswahl der Stoffe für eine Urananreicherung um mindestens 90 % im Batchversuch

Teststoffe	entfernter Urananteil in %		
	Culmitschau E-335	Zinnborn M-232	IAA Helmsdorf M-207
met. Eisen	99	97	0
Südflock P 61	99	97	4
Carbion	99	92	21
Titan(IV)oxid	99	97	3
Zement (ausgehärtet d 1 - 5 mm)	99	97	5
Lewatit 510 WS (60 ml eingequ.Harz)	99	97	97
Kalk	99	97	35
Blumenerde	99	97	5
Dolomit Feinkalk	99	97	98
Kompost 15 g + Kalk 5 g	99	97	4
Kompost 15 g + Dolomit Feinkalk 5 g	99	97	20
Naturtorf	99	97	9

Es wird deutlich, daß es hinsichtlich der Abtrennleistungen für die Auswahl der Wässer signifikante Unterschiede gibt. Bis auf gebrannten Dolomit Feinkalk und das Ionenaustauscherharz Lewatit 510 WS erreichen alle anderen getesteten Stoffe mit Sickerwasser Hauptdamm Helmsdorf das Auswahlkriterium Uranabtrennung > 90 % nicht. Die Ursache dafür ist der sehr hohe Bikarbonat/Karbonatgehalt (2870/900 mg/l; vergleiche Tabelle 1) und der damit verbundenen hohen Stabilität der Uran-Karbonatkomplexe.

Die in Tabelle 2 aufgeführten Stoffe sind somit grundsätzlich für die Abtrennung von Uran aus leicht karbonatischen Sickerwässern geeignet. Für weitere Untersuchungen werden jedoch folgende Stoffe bzw. Stoffgemische nicht weiter untersucht:

- Kompostmischungen mit Kalk oder Dolomit, da Kompost selbst keine deutliche Abtrennwirkung zeigte, ist die Wirkung nur auf die alkalischen Zumischungen beschränkt;
- Lewatit 510 WS, die technischen Parameter dieses uranspezifischen Ionenaustauscherharzes sind bekannt;
- Blumenerde, da die verwendete Blumenerde auf Torfbasis hergestellt ist und somit die weiteren Untersuchungen mit Torf durchgeführt werden.

3.3.2 Radiumabtrennung

Analog zum Uran wurden in Tabelle 3 (Gesamtergebnisse in Anlage 2) die Stoffe dargestellt, die eine Abtrennleistung ≥ 90 % der spezifischen Radiumaktivität gezeigt haben.

Tabelle 3: Eignungsauswahl der Stoffe, die eine Verringerung der spezifischen Radiumaktivität um mindestens 90 % bewirken im Batchversuch

Teststoffe	entfernte spezifische Radiumaktivität in %		
	Culmitzschau E-335	Zinnborn M-232	IAA Helmsdorf M-207
met. Eisen	62	87	90
met. Aluminium	96	n.b.	n.b.
Carbion	68	87	92
Titan(IV)oxid	96	90	97
Zement (ausgehärtet d 1 - 5 mm)	64	83	91
Geopolymer mit 50 % Bariumsulfat	85	85	97
Geopolymer mit 60 % Bariumsulfat	96	80	90
Geopolymer mit 70 % Bariumsulfat	74	35	91
Dolomit Füller < 90 mm	96	58	59

Während die Bindung von Radium an Bariumsulfat einen bekannten und relativ spezifischen Vorgang darstellt, ist die Adsorption von Radium an anderen Stoffen eine reine Funktion von möglichst großen und adsorptionsaktiven Feststoffoberflächen. Die Gesamtergebnisse in Anlage 2 zeigen deutlich, daß fast alle Stoffe eine signifikante Radiumadsorptionsfähigkeit besitzen.

3.3.3 Stoffe zur Arsenabtrennung

Die Auswahl geeigneter Stoffe zur Abtrennung von Arsen war aufgrund dessen, daß nur das Sickerwasser des Hauptdammes Helmsdorf Arsen in nachweisbaren Konzentrationen enthält, vergleichsweise beschränkt. Erwartungsgemäß funktionieren Eisen und Eisenhydroxid gut, aber auch Dolomit gebrannt und ungebrannt (vergleiche Tabelle 4). Diese Stoffe sind bereits für Uran und Radium für weitere Untersuchungen qualifiziert. Eisenchlorid wird jedoch durch granuliertes Eisenhydroxid ersetzt.

Tabelle 4: Eignungsauswahl der Stoffe für eine Verringerung der Arsenkonzentration im Batchversuch (Gesamtergebnisse in Anlage 2)

Teststoffe	entfernter Arsenanteil in % IAA Helmsdorf M-207
met. Eisen	60
Eisenchlorid (Eisenhydroxid)	93
Dolomit Feinkalk	98
Dolomit Füller < 90 µm	75

4 Kleinkolonnenversuche

4.1 Zielstellung und Versuchsdurchführung

Während sich die Batchversuche an der prinzipiellen Eignung der untersuchten Stoffe zur Abtrennung von Uran, Radium und Arsen orientierten, waren die Kleinkolonnenversuche im Labormaßstab der erste Schritt in Richtung praktische Anwendung der geeigneten Stoffe in wasserdurchströmten Systemen.

Es wurden dabei folgende Ziele verfolgt:

1. Durchströmbarkeit der Teststoffe,
2. Beobachtung von Wechselwirkungen der durchströmten Stoffschüttungen mit bestimmten Wasserinhaltsstoffen (Sulfat- und Karbonat-/Hydrogenkarbonationen) und daraus resultierende Auswirkungen auf eine möglichst dauerhafte Durchströmbarkeit sowie
3. Bestimmung der maximalen Beladungskapazität der Teststoffe bei der Durchströmung.

Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß eine Reihe von Teststoffen, die in Form von Pulvern oder Suspensionen vorlagen, eine Durchströmung nicht zulassen. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit B.P.S. Zwickau eine Reihe von Versuchen durchgeführt und letztendlich ein Verfahren entwickelt, mit dem aus diesen Stoffen durchströmbare Granulate hergestellt werden können. Ausführliche Angaben dazu werden im Abschlußbericht von B.P.S. Zwickau erläutert.

Die Kleinkolonnenversuche wurden in Glaskolonnen mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 300 mm durchgeführt (Bild 1). In diese Kolonnen wurde in Abhängigkeit von der Schüttdichte des jeweiligen Teststoffes entweder 10 g (bei Schüttdichten größer 1 g/cm^3) oder 20 ml (bei Schüttdichten kleiner 1 g/cm^3) der Testsubstanz eingefüllt.



Bild 1: Versuchsaufbau Kleinkolonnen mit Teststoffen Diakat (links) und Eisenhydroxidgranulat (rechts)

Die Korngröße der Teststoffe lag zwischen 0,5 und 3,15 mm. Der Aufgabevolumenstrom des jeweiligen Sickerwassers war mit 100 ml/h relativ hoch. Zielstellung war dabei, daß in möglichst kurzer Zeit eine Gleichgewichtseinstellung d. h. vollständige Beladung der Teststoffe erfolgen sollte. Um eine Verringerung der Durchströmbarkeit zu erkennen, wurde von oben nach unten durchströmt. Der Füllstand in der Kleinkolonne wurde mit einem Überlaufröhrchen eingestellt. Kam es zur Verblockung der Testschüttung stieg der Wasserstand bis zum Überlauf.

Um eine eventuelle Abstufung der maximalen Beladungskapazität zu erhalten, wurden die Teststoffe in vier parallel geschalteten Kolonnen durchströmt. Diese wurden jeweils 1, 2, 4 oder 8 Tage beaufschlagt. Zur Bestimmung der Beladungskapazität wurde der Feststoff ausgebaut, getrocknet und anschließend auf Uran bzw. mit Sickerwasser Helmsdorf auch auf Arsen analysiert. Bei den Teststoffen für die Radiumabtrennung erfolgt die Beladungskontrolle bisher über die Restaktivität des Kleinkolonnenauslaufes.

Zuerst wurden alle Teststoffe mit Sickerwasser Culmitschau geprüft. Anhand der dabei gewonnenen Ergebnisse wurde entschieden, ob das jeweilige Testmaterial für weitere Tests geeignet ist. Der Ausschlußgrund war der Verlust der Durchströmbarkeit durch starke Wechselwirkungen (Ausfällungen) mit den Wasserinhaltsstoffen.

4.2 Ergebnisse der Kleinkolonnenversuche

Die Gesamtdarstellung der Ergebnisse mit den entsprechenden Materialien und Wässern ist in Anlage 3 zusammengefaßt. Als Teststoffe wurden den aus den Batchversuchen ausgewählten, neue bzw. nach den Granulierungsverfahren von B.P.S. Zwickau hergestellten Materialien hinzugefügt. Sie wurden nicht erst im Batchversuch getestet, sondern aufgrund der besseren Aussagefähigkeit hinsichtlich der Eigenschaften bei der Durchströmung, ausschließlich in den Kleinkolonnen untersucht.

Mit Beginn der Kleinkolonnenversuche stellte sich heraus, daß einige der als geeignet eingestuften Teststoffe aus den Batchversuchen ihre Durchströmbarkeit binnen kurzer Zeit durch Ausfällungen im Porenraum verloren. Hauptsächlich die Teststoffe, die ihre Wirkung durch Abgabe von Kalzium-, Magnesium- bzw. Hydroxidionen erzielen, zeigten akute Ausfällungen mit den in den Sickerwässern enthaltenen Ionen. Darunter fielen:

- Zement (abgebunden),
- die Produkte der Diakat Serie (enthalten Kalziumhydroxid und met. Eisen),
- Carbocat (besteht aus gebrochenem Beton),
- Kalk in Form von Kalziumhydroxid und
- gebrannter Dolomit.

Ähnlich verhielten sich die Stoffe, welche metallisches Eisen enthielten wie Eisenschwamm, Eisenschwamm in Geopolymer und Eisengußspäne aber auch Diakat (enthält als Beimischung met. Eisen). Es konnte jedoch festgestellt werden, daß die Blockierung der Durchströmbarkeit mit Sickerwasser IAA Helmsdorf deutlich geringer war, als mit den beiden anderen Wässern. Mit den Sickerwässern Culmitschau und Zinnborn war die Eisenhydroxidbildung so groß, daß innerhalb von 2 bis 4 Tagen die Kleinkolonnenversuche abgebrochen werden mußten.

Für die Untersuchung der Radiumabtrennung wurde die Stoffauswahl auf das Bariumsulfat-Geopolymergranulat (Schrhedulat) und Hedulit beschränkt. Mit Bariumsulfat gelingt bekanntermaßen eine spezifische und relativ stabile sowie dauerhafte Immobilisierung des Radiums. Ebenfalls sehr gute Abtrennwirkung für Radium besitzt das Titanoxidhydratprodukt Hedulit. Da Radium ansich in äußerst geringen Stoffkonzentrationen vorliegt, wurde hier nicht die Beladungszeit von maximal 8 Tagen angesetzt, sondern die beiden Versuchskolonnen mit Schrhedulat und Hedulit werden gegenwärtig bereits 133 und 300 Tage durchströmt. Die berechnete spezifische Radiumaktivität (Quotient aus Aktivität Zulauf minus Ablauf und Feststoffmasse) von Hedulit beträgt z. Z. ca. 92 Bq/g und ist nach gegenwärtig 300 Tagen Beladungszeit mit ca. 430 Litern Grubenwasser Pöhla (mittlere spezifische Radiumaktivität 2,45 Bq/l) noch nicht abgeschlossen. Die spezifische Aktivität für Schredulat wurde mit ca. 14 Bq/g berechnet. Da in den Wässern Culmitschau, Helmsdorf und Zinnborn die spezifische Radiumaktivität für Langzeitversuche zu gering ist, wurde Grubenwasser Pöhla (Erzgebirge) mit spezifischen Radiumaktivitäten zwischen 2,0 und 3,6 Bq/l verwendet.

Aus den Gesamtergebnissen der Kleinkolonnenversuche in Anlage 3 wurden die Teststoffe als geeignet herausgestellt, die eine unter den gegebenen Versuchsbedingungen erreichbare maximale Beladungskapazität für Uran und Arsen über 1000 mg/kg erreichten. Torf mit ca. 900 mg/kg (460 mg/kg für Industrietorf) wurde als nachwachsender Rohstoff ebenfalls in den Kreis der Stoffe aufgenommen, die in Großkolonnen im Onside-Versuch getestet wurden.

Zusammenfassend haben sich folgende Stoffe an den drei obengenannten Sickerwasserfassungsstellen qualifiziert:

Sickerwasserfassung Culmitschau, E-335:

1. Torf (granulierter Industrietorf),
2. Hedulit und
3. Carbion;

Sickerwasserfassung IAA Helmsdorf, M-207:

1. Eisenhydroxidgranulat,
2. Hedulit und
3. Eisenschwammgranulat;

Monitoringmeßstelle Zinnborn, M-232:

1. Torf (granulierter Industrietorf),
2. Hedulit und
3. Carbion.

5 Halbtechnische Kolonnen im Onside-Versuch

5.1 Zielstellung und Versuchsdurchführung

Ziel der Onside-Versuche war der Test der bei den Kleinkolonnenversuchen ausgewählten Materialien unter nahezu praxisidentischen Bedingungen analog einer durchströmten reaktiven Wand. Durch die Installation der halbtechnischen Kolonnen direkt in die Sickerwassersammelstellen können Temperatureinflüsse (im Labor 20 °C jedoch vor Ort zwischen 5 und 11,5 °C) sowie die praktisch unvermeidbaren Veränderungen der Wasserzusammensetzung durch Transport und Lagerung nahezu ausgeschlossen werden.

Die halbtechnischen Kolonnen bestehen aus transparenten PVC-Rohren mit einem Innendurchmesser von ca. 12 cm und einer Höhe von ca. 170 cm. Die Aufstellung in der Sickerwasserfassung Culmitschau ist in Bild 2 dargestellt. Die halbtechnischen Kolonnen sind in einem Sickerwassersammelschacht aufgehängt. Die Wasserentnahme erfolgt direkt in diesem Sammelschacht mittels einer Schlauchpumpe (Bildmitte). Das Sickerwasser wird durch einen Mehrschichtkiesfilter weitestgehend von Schwebstoffen befreit, bevor es in die halbtechnischen Kolonnen gelangt. Die Durchströmung erfolgt von oben nach unten. Durch ein Überlaufgefäß (rechte untere Bildecke) wird ein definierter Wasserstand in der Kleinkolonne gewährleistet. Die Füllhöhe mit reaktivem Material beträgt 1,0 m. Der Wasserüberstau beträgt ca. 10 cm. Anhand der Überstauhöhe bzw. deren Änderung während der Versuchszeit können direkt Veränderungen der Durchströmbarkeit abgelesen werden. Die maximal mögliche Überstauhöhe (bis zum Überlauf der Kolonnen) beträgt ca. 50 cm.

Das Füllvolumen mit reaktivem Material beträgt 11,6 Liter. Der mittlere Volumenstrom betrug zu Anfang der Versuchszeit ca. 10 l/h und wurde später wegen des relativ schnellen Anstieges der Restkonzentrationen im Auslauf der halbtechnischen Kolonnen auf maximal ca. 5 l/h reduziert. Aufgrund des hohen spezifischen Durchsatzes übersteigt die arbeitende Sorptionsschicht nach kurzer Zeit die Kolonnenhöhe, da sie eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit ist. Die gewählten Durchflußraten orientierte sich nicht an den deutlich langsameren Fließgeschwindigkeiten in einem Grundwasserstrom. Grund dafür war, in einem möglichst kurzen Zeitraum (maximal 6 Monate), die zur Modellierung der Sorptionsvorgänge notwendigen Parameter zu erhalten. Der relativ zeitige Durchbruch der Kolonnen mußte darum hingenommen werden. Die Kolonnen wurden bis zum annähernden Gleichgewicht, d. h. bis zur fast vollständigen Beladung betrieben.

Die Probenahme und die Messung der aktuellen Durchflußrate erfolgt wöchentlich als Stichprobe.

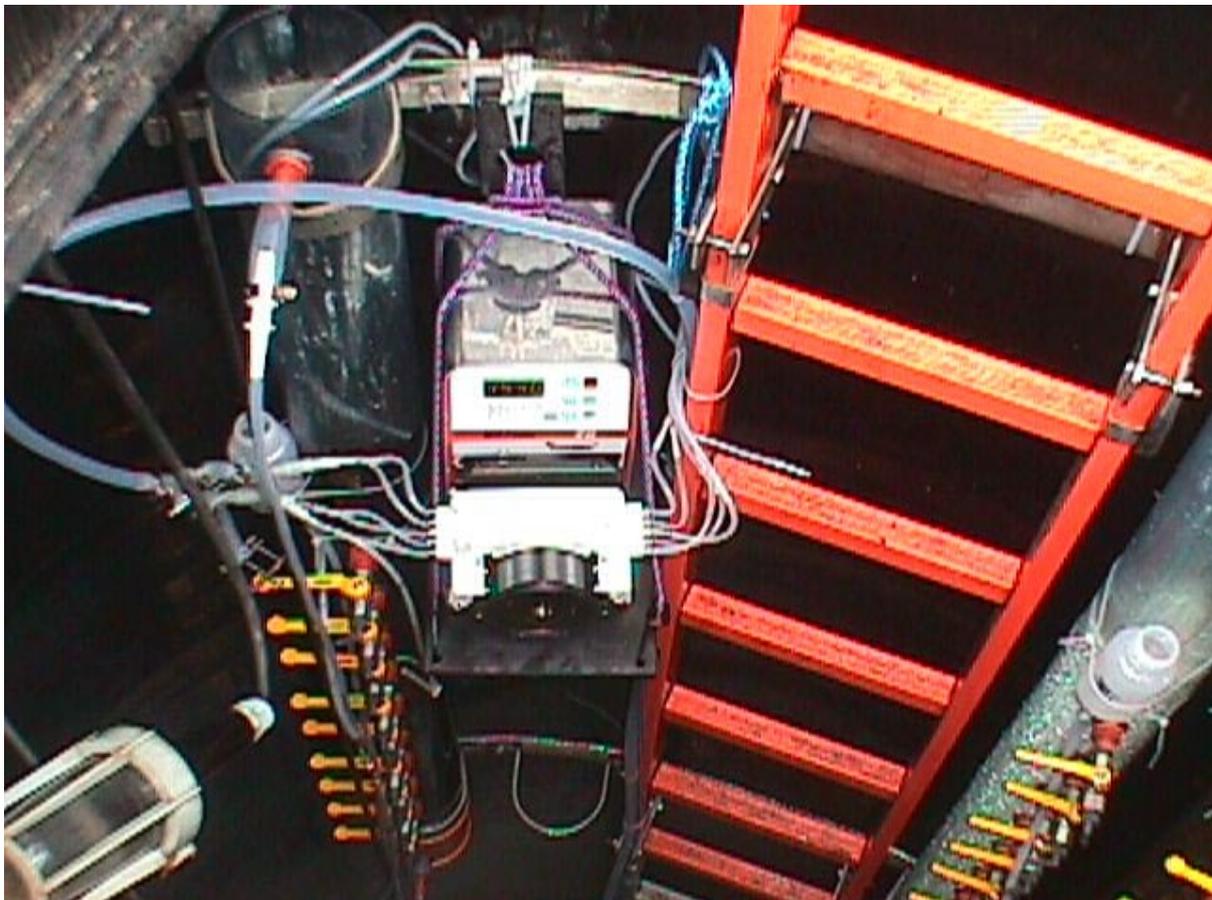


Bild 2: Aufstellung halbtechnische Kolonnen in der Sickerwasserefassung Culmitschaue E-335

Neben dem Standort Culmitschaue wurden Mitte Dezember 1999 am Standort Hauptdamm Helmsdorf und Anfang März 2000 am Standort Zinnborn die Onside-Versuche begonnen. Die beiden letzteren werden von B.P.S. Zwickau betreut, so daß die Ergebnisse im Abschlußbericht von B.P.S. zu finden sind.

5.2 Ergebnisse der halbtechnischen Kolonnenversuche am Versuchsort Culmitschau

Die halbtechnischen Kolonnen in der Culmitschau wurden am 2. Dezember 1999 in Betrieb genommen. Der Versuch endete mit dem Abschalten der Hedulit-Kolonne am 26. Juli 2000. Die Caribion-Kolonne wurde bereits am 24. Mai 2000 außer Betrieb genommen, da die Uranablaufkonzentration annähernd gleich bzw. teilweise über der Zulaufkonzentration lag. Die halbtechnische Kleinkolonne mit Torf wurde zuerst mit Industrietorf der Körnung ca. 4 bis 16 mm befüllt. Diese relativ grobe Körnung und die relativ hohe Durchflußrate führte dazu, daß schon bei der ersten Beprobung ca. 80 % der Einlaufkonzentration für Uran im Auslauf der Kleinkolonne gemessen wurde. Daraufhin wurde der Torf auf eine Korngröße kleiner 6 mm zerkleinert und der dabei entstandene Korngrößenanteil kleiner 1 mm abgesiebt und entfernt. Die Torfkolonne wurde am 1. März 2000 neu angefahren und ebenfalls am 24. Mai 2000 wegen Erschöpfung der Aufnahmekapazität für Uran abgestellt.

5.2.1 Charakterisierung des Sickerwassers e-335 Culmitschau während des Versuchszeitraumes

In Tabelle 5 sind die Mittel-, Minimum- und Maximumwerte der untersuchten Parameter des Sickerwassers e-335 Culmitschau für den Versuchszeitraum 2. Dezember 1999 bis 26. Juli 2000 zusammengefaßt. Die Ausgangsdaten befinden sich in Anlage 4, Blätter 1 bis 3.

Typisch für dieses Sickerwasser ist die relativ hohe Mineralisation bei neutralem pH-Wert. Hauptinhaltsstoffe sind Sulfat, Chlorid, Magnesium, Hydrogenkarbonat und Kalzium. Die sehr hohe Gesamthärte (ca. 253 °dH) und die relativ hohe Karbonathärte (ca. 17 °dH) bewirken den sehr stabilen neutralen pH-Wert. Die Hydrogenkarbonatkonzentration von durchschnittlich 374 mg/l ist ein sicheres Indiz dafür, daß Uran mit ca. 1,14 mg/l in Form von stabilen Karbonatkomplexen vorliegt. Bei den analysierten Metallen bzw. Arsen sind nur Mangan und Molybdän mit signifikanten Konzentrationen vorhanden. Radium ist mit mittleren spezifischen Aktivitäten von ca. 54 mBq/l nicht von Bedeutung. Weitere relevante Parameter sind Ammonium mit ca. 11,6 mg/l und Nitrat mit ca. 31 mg/l.

Die Schwankungsbreite der Konzentrationen bzw. spezifischen Aktivitäten wird im wesentlichen durch die Niederschlagsintensität geprägt.

Die mittlere Temperatur von 9,1 °C bzw. die Schwankungsbreite zwischen 5,0 °C im Winter und 11,5 °C im Sommer zeigt, daß die Versuchsanordnung in Bezug auf die Temperaturbedingungen mit einem oberflächennahen Grundwasserstrom vergleichbar sind.

Tabelle 5: Mittel-, Minimum- und Maximumwerte der untersuchten Parameter des Sickerwassers e-335 Culmitzschaue für den Versuchszeitraum 2. Dezember 1999 bis 26. Juli 2000

	Einheit	Mittelwert	Minimum	Maximum
Wassertemperatur	°C	9,1	5,0	11,5
pH	-	7,5	7,2	7,8
Eh	mV	196	125	256
Leitwert	µS/cm	13129	9450	15700
Uran	mg/l	1,14	0,77	1,58
Radium	mBq/l	54	14	89
Arsen	µg/l	< 50	< 50	< 50
Blei	µg/l	< 40	< 40	< 40
Nickel	µg/l	50	38	58
Kupfer	µg/l	< 20	< 20	< 20
Cobalt	µg/l	< 20	< 20	< 20
Chrom	µg/l	< 20	< 20	< 20
Cadmium	µg/l	< 1	< 1	3
Zink	µg/l	18	10	30
Molybdän	µg/l	347	202	510
Eisen	µg/l	85	23	432
Mangan	µg/l	3605	2231	4830
Magnesium	mg/l	903	645	1187
Kalzium	mg/l	360	294	444
Sulfat	mg/l	6860	4784	9637
Chlorid	mg/l	1070	762	1310
Bikarbonat	mg/l	374	309	421
Karbonat	mg/l	< 5	< 5	< 5
AOX	mg/l	0,016	< 0,01	0,053
DOC	mg/l	1,32	0,47	4,4
Ammonium	mg/l	11,6	6,5	16,0
Nitrat	mg/l	31	17	49
Phosphat	mg/l	0,18	0,11	0,38

5.2.2 Carbion

Das Produkt Carbion besitzt eine relativ enge Kornverteilung zwischen 1 bis 2 mm mit einer Konsistenz die an feuchte Sägespäne erinnert. Das Handelsprodukt besitzt einen TS-Gehalt zwischen 31 und 35 %. Das für den halbtechnischen Kolonnenversuch eingesetzte Produkt besaß einen TS-Gehalt von 34,43 % und eine Schüttdichte von 0,47 kg/l (feucht). Daraus ergibt sich für das Nutzvolumen von 11,6 l eine Trockensubstanzmasse von 1,877 kg.

Bei Carbion zeigte sich aufgrund der relativ hohen Durchflußrate von max. 10,5 l/h bereits sehr frühzeitig ein steiler Anstieg der Uranrestkonzentration im Auslauf. In Bild 3 ist die Urankonzentration im Einlauf (e-335) und Auslauf der Kolonne als Funktion der Zeit dargestellt. Erst nach deutlicher Verringerung der Durchflußrate auf ca. 4,5 l/h werden wieder etwas bessere Abtrennraten erreicht. Die Carbion-Kolonne war aber bereits zu stark beladen, so daß die Uranauslaufkonzentrationen mit ca. 0,8 mg/l nur geringfügig unter der Einlaufkonzentration lag.

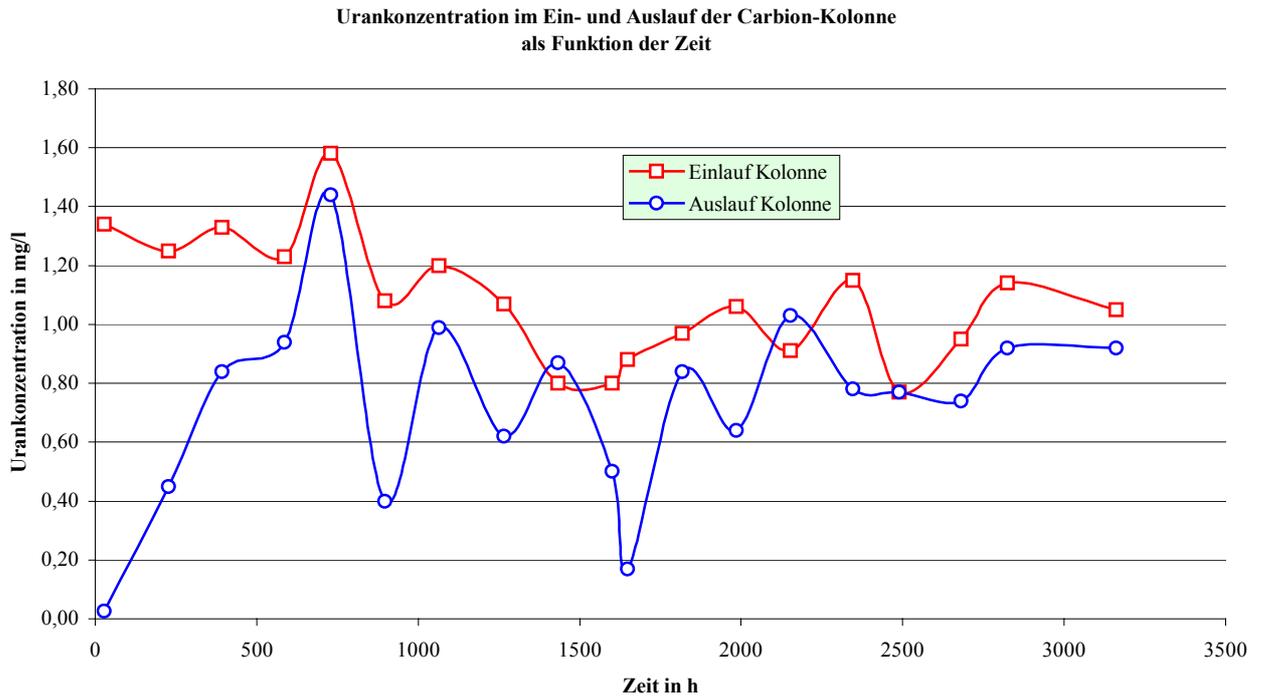


Bild 3: Ein- und Auslaufkonzentration Uran der Carbin-Kolonne als Funktion der Zeit

Aus der Durchflußmenge, den Konzentrationen im Ein- und Auslauf (Anlagen 4 und 5) der Kolonne und der eingesetzten Tockensubstanzmasse läßt sich die spezifische Uranbeladung des Carbons als Funktion der Zeit berechnen (Bild 4).

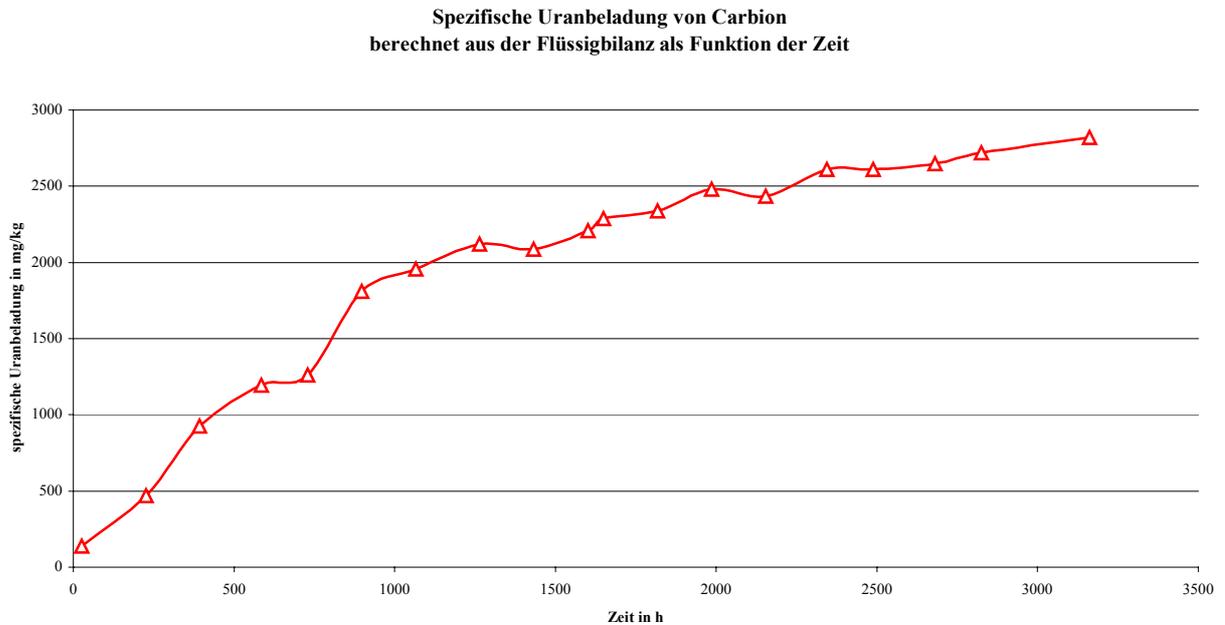


Bild 4: Spezifische Uranbeladung von Carbin mit Sickerwasser e-335 Culmitzschau, berechnet aus der Flüssigbilanz als Funktion der Zeit

Die Beladungskurve zeigt einen relativ gleichmäßigen Verlauf. Der „Knick“ nach ca. 1065 Betriebsstunden resultiert aus der Durchflußmengenänderung. Aus dem Verlauf der Zeitfunktion ist ebenfalls zu erkennen, daß die Beladung mit Uran, mit einer berechneten spezifischen Menge von 2820 mg/kg, noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

Nachweis dafür ist die Darstellung der Ergebnisse der Feststoffanalyse in Bild 5. Es wurden die Urankonzentrationen über der Höhe der Versuchskolonne aufgetragen. Zum Vergleich wurden der Mittelwert aus allen Schichten und die berechnete spezifische Uranbeladung aus der Flüssigbilanz eingefügt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Uranbeladung relativ ungleichmäßig erfolgte. Eine der möglichen Ursachen ist die Ausbildung von bevorzugten Strömungsbahnen in der Materialschüttung, was auch den relativ zeitigen Anstieg der Uranrestkonzentration im Abstrom der Kolonne erklärt. Die berechnete spezifische Uranbeladung aus der Flüssigbilanz und der Mittelwert der Feststoffanalysen der einzelnen Kolonnenschichten stimmen gut überein.

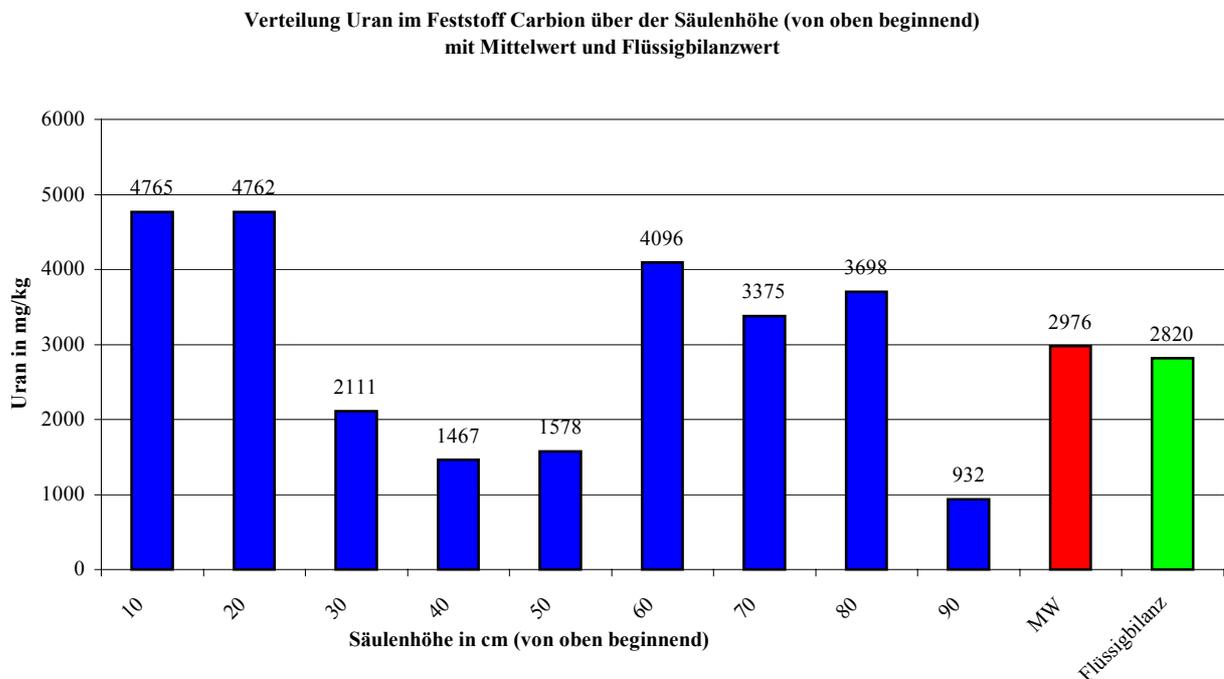


Bild 5: Uranfeststoffkonzentration der Carbion-Kolonne über der Höhe der Versuchskolonne (oben beginnend)

Unterstellt man eine gleichmäßige und vollständige Durchströmung der Carbion-Schüttung, sind maximale Uranbeladungen von fast 4800 mg/kg, wie in den obersten 20 cm, möglich.

Alle weiteren untersuchten Feststoffparameter (Anlage 8) sind teilweise materialspezifisch. Speziell Phosphor ist im Carbion in Konzentrationen von durchschnittlich 72.800 mg/kg enthalten. Über den Versuchszeitraum wurden ca. 4000 mg/kg Phosphat aus dem Carbion freigesetzt. Die scheinbare Aufnahme von Kalzium und Karbonat ist mit Sicherheit auf einer teilweisen Ausfällung von Kalziumkarbonat durch Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes begründet. Eine Abgabe von Mangan anhand der Flüssigbilanz ist aufgrund der komplizierten biologischen und/oder katalytischen Fällung nicht eindeutig erklärbar.

Die als nicht bestimmbar bezeichneten Werte der Flüssigbilanz in Anlage 8 resultieren entweder aus Ausgangswerten die kleiner der analytischen Bestimmungsgrenze lagen oder wie bei Magnesium und Sulfat nicht erklärbar hohe Freisetzungsraten auswiesen.

Carbion ist für die Uranentfernung mit einer unter praxisrelevanten Versuchsbedingungen erreichbaren Uranbelastung von ca. 4800 mg/kg sehr gut geeignet.

Nachteile sind der sehr hohe Produktpreis von ca. 10 DM/kg (feuchtes Originalprodukt mit ca. 31 bis 35 % TS) in Verbindung mit einer relativ geringen Volumenauslastung von ca. 0,47 kg/l des feuchten Originalproduktes, die Auslaugung von ca. 4000 mg/kg Phosphat und der ungleichmäßigen Durchströmbarkeit.

5.2.3 Hedulit

Hedulit wurde mit einer Körnung von 1 bis 3 mm eingesetzt. Der TS-Gehalt betrug 95 % und die Schüttdichte wurde mit 0,54 kg/l (feucht) ermittelt. Bei einem Nutzvolumen von 11,6 l der halbtechnischen Kolonne ergibt dies eine Trockenmasse von 5,951 kg.

Analog zur Carbionkolonne war der zeitliche Verlauf des Anstieges der Urankonzentration im Auslauf der Hedulitkolonne (Bild 6) anfänglich sehr steil. Ursache war auch hier der relativ hohe Durchfluß.

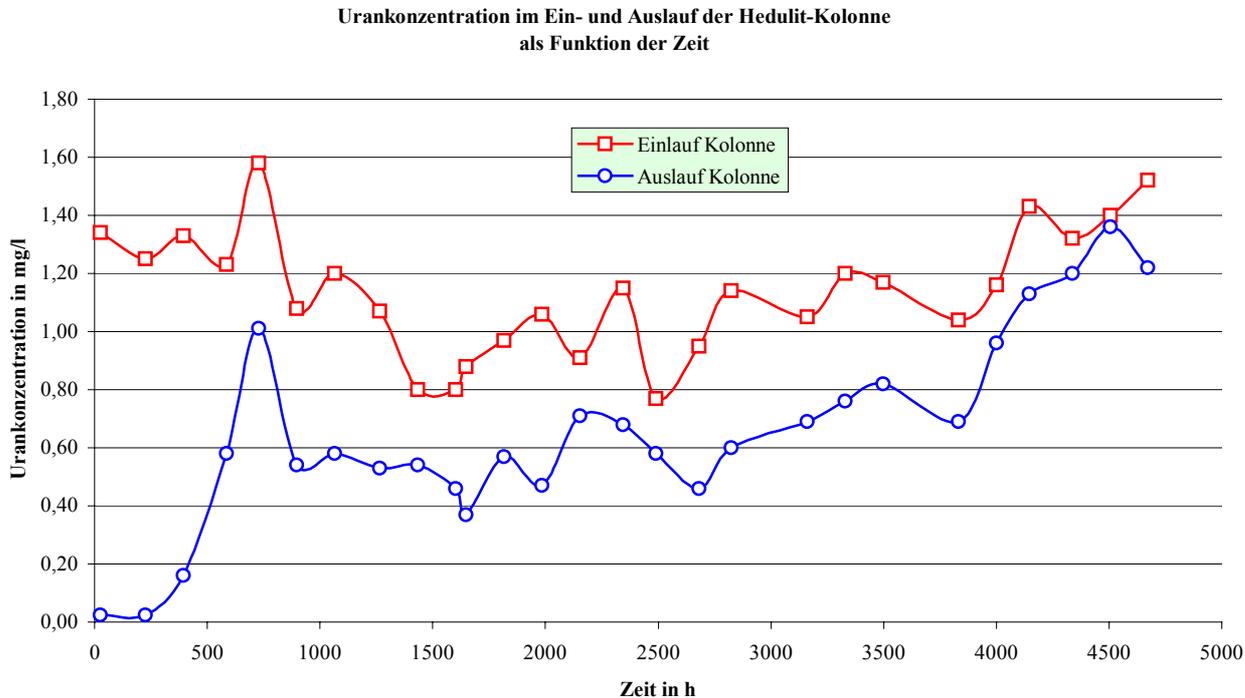


Bild 6: Ein- und Auslaufkonzentration Uran der Hedulit-Kolonne als Funktion der Zeit (vergleiche Anlagen 4 und 6)

Carbion und Hedulit besitzen eine vergleichbare Urankapazität. Hedulit besitzt jedoch eine um ca. 3,2fach höhere Trockenschüttdichte. Dies ist die Ursache dafür, daß Hedulit nach dem anfänglich steilen Anstieg, mit ca. 0,6 mg/l Uran im Ablauf, eine deutlich bessere Abtrennung auswies.

Aus dem gleichen Grund ist auch der „Knick“ in der Zeitfunktion (Bild 7) der berechneten spezifischen Uranbeladung aus der Flüssigbilanz nach ca. 1065 Betriebsstunden deutlicher.

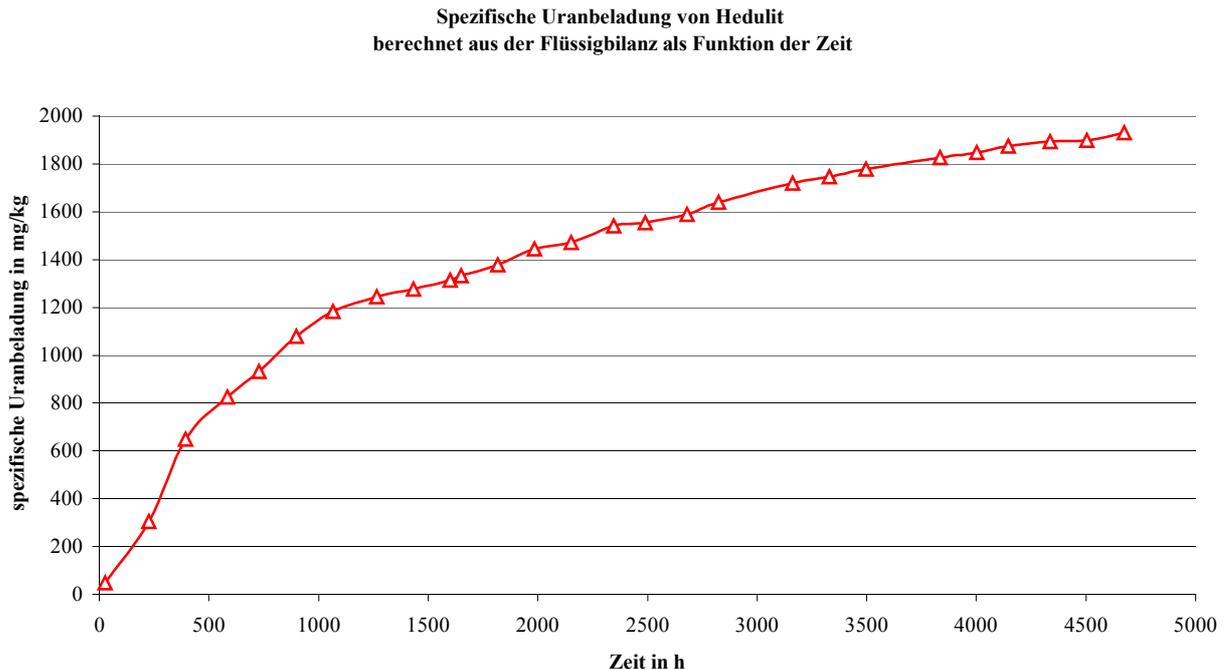


Bild 7: Spezifische Uranbeladung von Hedulit mit Sickerwasser e-335 Culmitzschau, berechnet aus der Flüssigbilanz als Funktion der Zeit

Aus Bild 6 und 7 ist ebenfalls zu erkennen, daß die Beladung mit Uran noch nicht vollständig abgeschlossen war.

Bei der Beurteilung der Uranbeladung der Hedulit-Kolonne anhand der Feststoffanalysen (Anlage 8, Blatt 2) in Bild 8, wird eine sehr gleichmäßige Verteilung der Urankonzentration über der Kolonnenhöhe sichtbar. Abgerundet wird dieses Bild durch die gute Übereinstimmung des Mittelwertes der Urankonzentration über der Kolonne und der berechneten spezifischen Uranbeladung aus der Flüssigbilanz.

Die maximale Beladungskapazität wie bei den Kleinkolonnenversuchen im Labor von ca. 3200 mg/kg wurde unter halbtechnischen Bedingungen jedoch nicht erreicht.

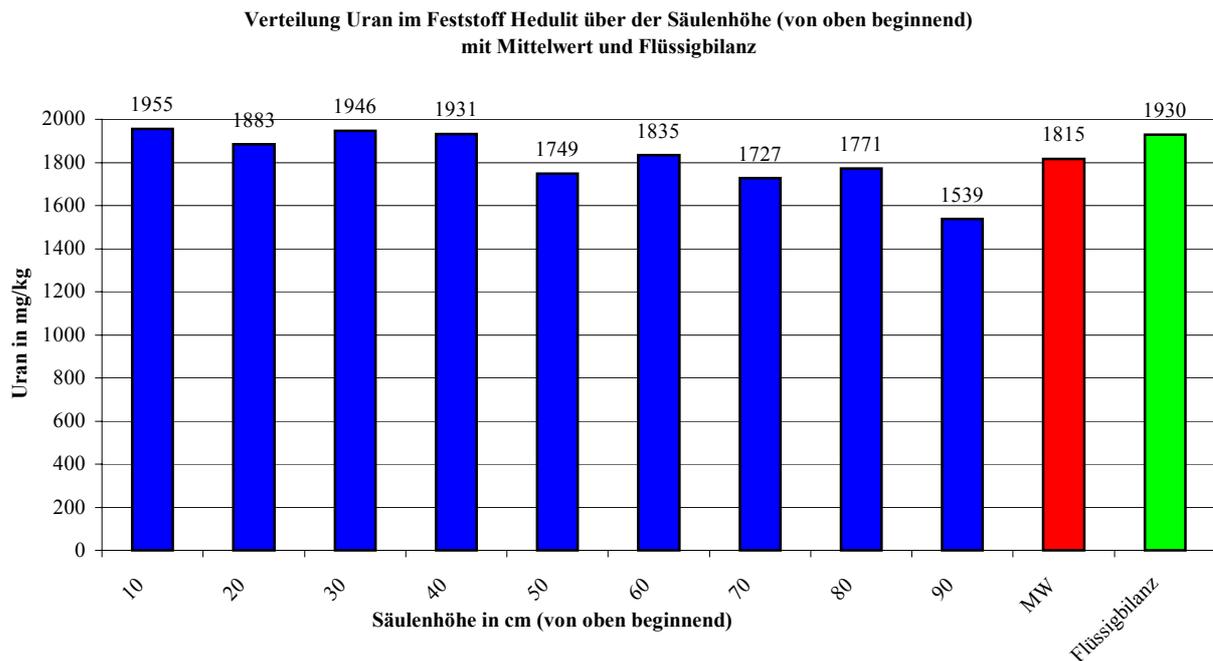


Bild 8: Uranfeststoffkonzentration der Hedulit-Kolonne über der Höhe der Versuchskolonne (oben beginnend)

Neben Uran besitzt Hedulit mit Sickerwasser Culmitzschau noch eine sehr gute Abtrennleistung für Molybdän, Mangan und Phosphat (vergleiche Anlage 8, Blatt 2).

Besonders bei Molybdän ist anhand der Feststoffanalysenwerte über der Kolonnenhöhe (Anlage 8, Blatt 2) eine sehr gute Abtrennwirkung mit deutlichen Kapazitätsreserven in den unteren Schichten erkennbar. Auch hier stimmt der Mittelwert der einzelnen Schichten mit der berechneten spezifischen Molybdänbeladung aus der Flüssigbilanz gut überein.

Ob bei Mangan eine echte spezifische Abtrennung durch das Hedulit oder nur eine biologische und/oder katalytische Braunsteinfällung vorliegt, kann auch hier nicht geklärt werden.

Da Hedulit anhand der Kleinsäulenversuche auch eine signifikante Wirkung auf Arsen besitzt, ist die Abtrennung von Phosphaten, aufgrund der chemischen Ähnlichkeit mit Arsenat, erwartungsgemäß. Der Mittelwert und der spezifische Beladungswert aus der Flüssigbilanz stimmen gut überein, die Kolonne besitzt nach Beendigung der Versuchszeit noch freie Kapazitäten für Phosphat.

Hedulit besitzt, wie oben aufgeführt, neben Uran noch eine Reihe weiterer Stoffe oder Elemente als spezifischen Bindungspartner. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei gleichzeitigem Auftreten mehrerer Stoffe Konkurrenz- bzw. Verdrängungsreaktionen stattfinden.

Die scheinbare Kalzium- und Karbonataufnahme liegt in der gleichen Größenordnung wie bei der Carboxion-Kolonne. Auch hier ist die Ursache mit Sicherheit in der Ausfällung von Kalziumkarbonat durch Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes zu suchen.

Die Abtrennleistung von Hedulit unter praxisähnlichen Bedingungen wird als positiv eingeschätzt, obwohl die Laborwerte für Uran nicht erreicht wurden. Eine herausragende Eigenschaft von Hedulit ist die Abtrennfähigkeit weiterer Stoffe wie Arsen, Phosphat, Radium Mangan und Molybdän.

5.2.4 Torf

Die halbtechnische Kolonne mit Torf wurde anfänglich mit Industrietorf der Körnung 4 bis 16 mm befüllt. Diese relativ grobe Körnung und die relativ hohe Durchflußrate von über 9 l/h führten dazu, daß schon bei der ersten Beprobung ca. 80 % der Einlaufkonzentration für Uran im Auslauf der Kleinkolonne gemessen wurde (vergleiche Anlage 7). Daraufhin wurde der Torf auf eine Korngröße kleiner 6 mm zerkleinert und der dabei entstandene Korngrößenanteil kleiner 1 mm abgesiebt und entfernt. Die Torfkolonne wurde am 1. März 2000 neu angefahren.

Der eingesetzte Industrietorf besaß eine Schüttdichte von 0,318 kg/l (feucht) und einen TS-Gehalt von 77 %. Bei einem Nutzvolumen von 11,6 l der halbtechnischen Kolonne ergibt dies eine Trockenmasse von 2,84 kg.

Mit dem Neustart der Kolonne wurde ein Durchfluß von ca. 3 l eingestellt. Nach ca. 1100 Betriebsstunden (Bild 9) lag die Auslaufkonzentration für Uran über der des Einlaufes (Mobilisierungseffekt).

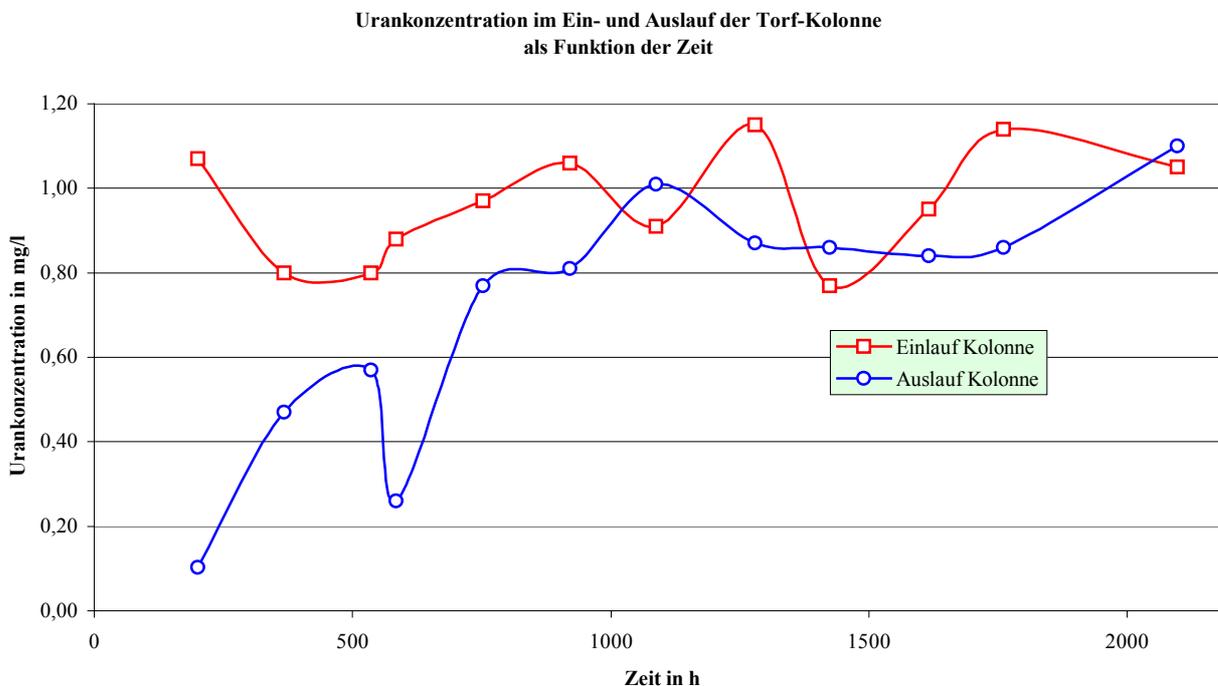


Bild 9: Ein- und Auslaufkonzentration Uran der Torf-Kolonne als Funktion der Zeit

Die Erschöpfung der Sorptionsfähigkeit für Uran trat auch mit einer feineren Körnung und geringerem Durchsatz relativ schnell ein.

Nach ca. 1800 h zeigte die Zeitfunktion der spezifischen Uranbeladung (Bild 10), berechnet aus der Flüssigbilanz (Anlagen 5 und 7), einen Wert von ca. 500 mg/kg und fällt anschließend geringfügig ab. Dieser Wert entspricht dem Wert aus den Kleinkolonnenversuchen zur Bestimmung der maximalen Urankapazität im Labor.

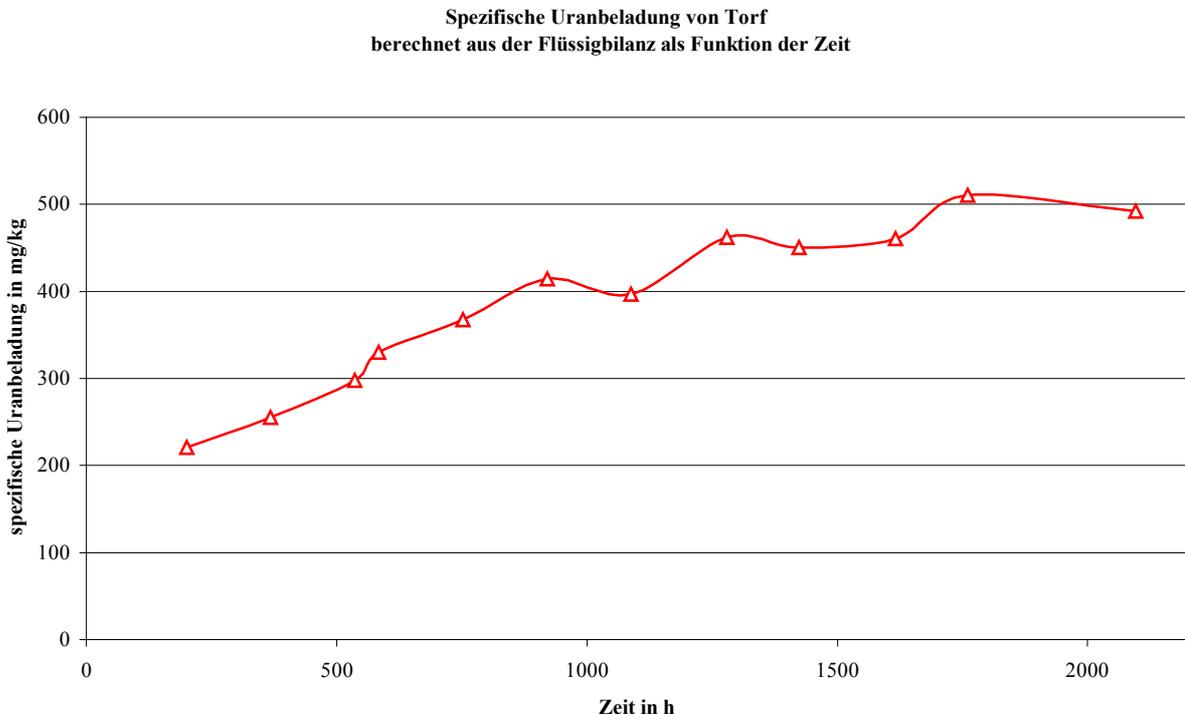


Bild 10: Spezifische Uranbeladung von Torf mit Sickerwasser e-335 Culmitzschaue, berechnet aus der Flüssigbilanz als Funktion der Zeit

Man muß davon ausgehen, daß der Industrietorf unabhängig von der Körnung, nur ca. 50 % der Urankapazität des Gärtnerorfes besitzt (siehe auch Anlage 3). Ursache ist offensichtlich der fehlende Feinkornanteil im Industrietorf. Dieser Feinkornanteil wurde jedoch bewußt entfernt, um die Torfschüttung durchströmbar zu gestalten (ausführlich im Abschlußbericht B.P.S. Zwickau beschrieben).

Die Darstellung der Feststoffanalysen für Uran (Bild 11) erfolgte analog zu den beiden anderen Kolonnen. Die Verteilung von Uran über der Kolonnenhöhe ist wie beim Hedulit relativ gleich. Ungewöhnlich ist jedoch der um den Faktor 0,5 niedrigere Wert der spezifischen Uranbeladung aus der Flüssigbilanz.

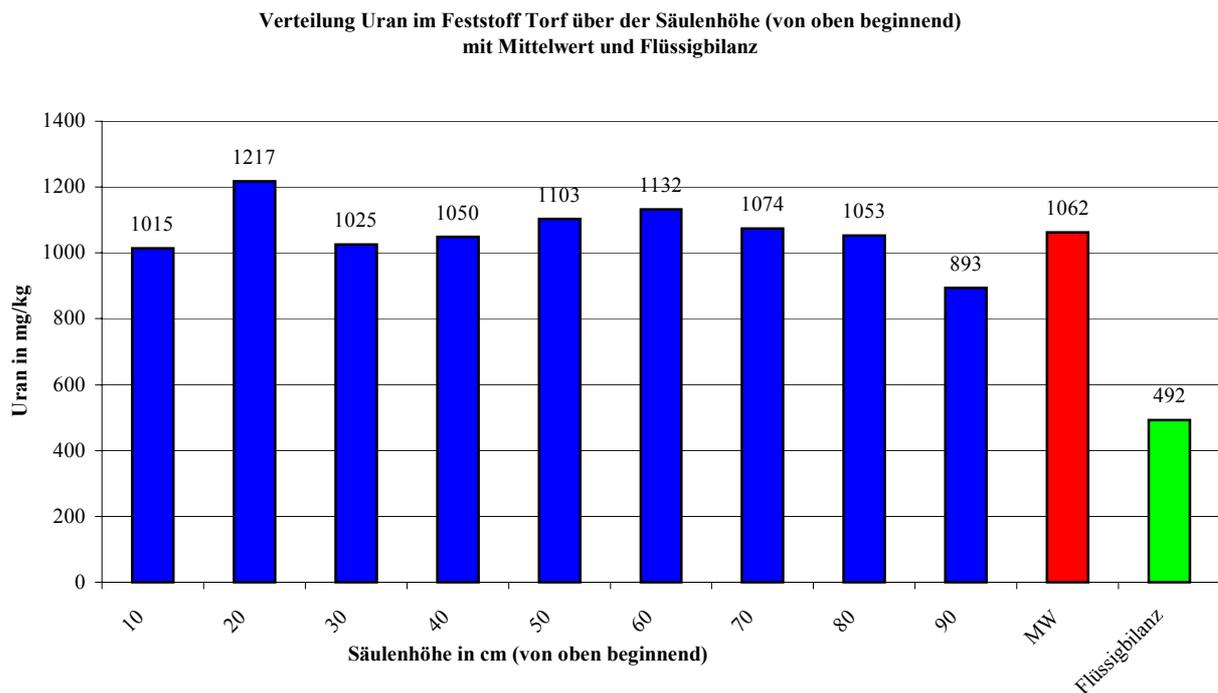


Bild 11: Uranfeststoffkonzentration der Torf-Kolonne über der Höhe der Versuchskolonne (oben beginnend)

Torf besitzt laut den Feststoffanalysen und den Werten der Flüssigbilanz (Anlage 8, Blatt 3) weiterhin ein Bindevermögen für Molybdän und Phosphat. Alle anderen Bilanzangaben sind nicht verwertbar.

Torf ist als natürlicher Ionenaustauscher mit relativ geringer Austauschkapazität bekannt. Bei der Verwendung mit Sickerwasser Culmitzschau wurden im oberen Kolonnenbereich immerhin Urankonzentrationen von ca. 1217 mg/kg erreicht. Aufgrund der relativ geringen Kapazität für Uran, den Problemen bei der Durchströmung und der schlechten Volumenauslastung wird eine großtechnische Anwendung als wenig erfolgversprechend eingeschätzt.

Anlagenverzeichnis

- Anlage 1, Blätter 1 bis 2: Liste der eingesetzten Teststoffe zur Abtrennung von Uran, Radium und Arsen
- Anlage 2, Blätter 1 bis 3: Auswertung Abreicherung Uran, Radium und Arsen
- Anlage 3: Ergebnisse maximale Beladungskapazität Kleinkolonnenversuche
- Anlage 4, Blätter 1 bis 3: Daten Aufgabewasser Versuchskolonnen Culmitschaue e-335
- Anlage 5, Blätter 1 bis 2: Daten Wasser Versuchskolonne mit Carbion Culmitschaue e-335
- Anlage 6, Blätter 1 bis 3: Daten Wasser Versuchskolonne mit Hedulit Culmitschaue e-335
- Anlage 7, Blätter 1 bis 2: Daten Wasser Versuchskolonne mit Torf Culmitschaue e-335
- Anlage 8, Blätter 1 bis 3: Daten Feststoffe Versuchskolonnen Culmitschaue e-335

Anlage 1 Blatt 1

Liste der eingesetzten Teststoffe zur Abtrennung von Uran, Radium und Arsen

	Stoff oder Produktbezeichnung
1.	met. Eisen (Eisenpulver p. a.)
2.	Eisen-III-oxid (p. a.)
3.	Eisenchlorid (1 ml 40 %ige Lösung)
4.	met. Aluminium (granuliert d 0,05 - 0,5 mm)
5.	Aktivkohle (d 2 mm, p. a.)
6.	Beton (d 1 - 5 mm)
7.	Südflock P 63 (alkalischer Bentonit)
8.	Südflock P 63/8 (alkalischer Bentonit)
9.	Tonsil (Südflock P 61)
10.	Kalziumsilikathydrat (p. a.)
11.	Carbion (vorbehandeltes Adsorbens auf Ligninbasis, teilweise auch als A 105 bezeichnet)
12.	Titan(IV)oxid (p. a.)
13.	Zement (ausgehärtet, granuliert d 1 - 5 mm)
14.	Geopolymer (ausgehärtet, granuliert d 1 - 5 mm)
15.	Lewatit 510 WS (Ionenaustauscherharz zur Uranabtrennung WBA Helmsdorf)
16.	Geopolymer mit 50 % Bariumsulfat
17.	Geopolymer mit 60 % Bariumsulfat
18.	Geopolymer mit 70 % Bariumsulfat
19.	Kalk (Weißkalkhydrat 82 % Ca(OH) ₂)
20.	Blumenerde (Baumarktqualität, Torfbasis)
21.	Dolomit Feinkalk (gebrannt, granuliert d < 5 mm)
22.	Dolomit Füller (ungebrannt, d < 90 µm)
23.	Gerbstoffextrakt aus Erlenzapfen
24.	Kompost pur (Hausgartenqualität)
25.	Kompost 15 g + Kalk 5 g
26.	Kompost 15 g + Dolomit Feinkalk 5 g
27.	Naturtorf (Gärtnereiqualität, Mischung aus Weiß- und Schwarztorf)
28.	AMERSP MP 7 (Fällmittel auf Aluminiumbasis)
29.	Schiefer (gebläht, granuliert d < 3,15 mm)
30.	Diakat A und B (gebranntes Ton-Kalk-Eisengranulat)
31.	Carbocat (granulierter Beton)
32.	Travertin (natürlicher Kalkstein, Kalziumkarbonat)
33.	Eisenhydroxid in Geopolymer
34.	Eisenhydroxidgranulat
35.	Eisenschwamm
36.	Eisenschwamm in Geopolymer
37.	Eisenguß (Späne)
38.	Eisenerz (verschiedene Eisenminerale aus der Weißen Elster, Schwerminerale Flußsediment)
39.	Aktivkohle Merk
40.	Aktivkohle Hydrafin

Anlage 1
Blatt 2

Fortsetzung

Liste der eingesetzten Teststoffe zur Abtrennung von Uran, Radium und Arsen

	Stoff oder Produktbezeichnung
41.	Torf Gärtnerqualität
42.	Torf Aquaristikgranulat
43.	Torf Industriegranulat
44.	Torf Weißtorffasern
45.	EU-Grits (Maisspindelgranulat)
46.	PhosEx Zeolith (Aquarianerbedarf zur Phosphateleminierung)
47.	KSH (Bentonitgranulat)
48.	Phonolith (Mineral mit zeolithigen Bestandteilen)
49.	Molekularsieb Merk 10 nm
50.	Schrhedulat (Bariumsulfat-Geopolymergranulat)
51.	Varion (Ionenaustauscherharz mit sehr guter Spezifik für Uran)
52.	Titanoxidhydrat mit Ton gebrannt
53.	Hedulit (Titanoxidhydrat granuliert)
54.	Titan K3000 granuliert
55.	Titan 3 granuliert

Anlage 2
Blatt 1

Auswertung Uranabreicherung Batchversuche

	Culmitzschau E-335		Zinnborn M-232		IAA Helmsdorf M-207	
	Ci mg/l	Ai %	Ci mg/l	Ai %	Ci mg/l	Ai %
Ausgangswasser	2,20		0,897		13,06	
met. Eisen	0,03	99	0,025	97	14,80	0
Eisen(III)oxid	2,02	8	0,828	8	13,70	0
Eisenchlorid/Eisenhydroxid	2,20	0	0,930	0	12,70	3
met. Aluminium	2,37	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Aktivkohle	2,20	0	0,553	38	13,10	0
Beton	1,99	10	0,716	20	13,20	0
Südflock P 63 (alkal. Bentonit)	1,89	14	0,522	42	12,00	8
Südflock P 63/8 (alkal. Bentonit)	1,12	49	0,590	34	11,80	10
Südflock P 61	0,03	99	0,025	97	12,50	4
Kalziumsilikathydrat	1,98	10	0,321	64	12,30	6
Carbion	0,03	99	0,068	92	10,30	21
Titan(IV)oxid	0,03	99	0,025	97	12,70	3
Zement (ausgehärtet)	0,03	99	0,025	97	12,40	5
Geopolymer	1,86	15	0,635	29	12,00	8
Lewatit 510 WS (60 ml eingequ.Harz)	0,03	99	0,025	97	0,33	97
Geopolymer mit 50 % Bariumsulfat	2,01	9	0,527	41	13,00	0
Geopolymer mit 60 % Bariumsulfat	1,71	22	0,447	50	12,70	3
Geopolymer mit 70 % Bariumsulfat	1,52	31	0,564	37	13,10	0
Kalk	0,03	99	0,025	97	8,46	35
Blumenerde	0,03	99	0,025	97	12,40	5
Dolomit Feinkalk	0,03	99	0,025	97	0,30	98
Dolomit Füller < 90 µm	2,27	0	0,930	0	3,36	74
Gerbstoffe aus Erlenzapfen	n.b.	n.b.	0,424	53	7,47	43
Kompost pur	1,66	25	0,480	46	12,60	4
Kompost 15 g + Kalk 5 g	0,03	99	0,025	97	12,60	4
Kompost 15 g + Dolomit Feinkalk 5 g	0,03	99	0,025	97	10,40	20
Naturtorf	0,03	99	0,025	97	11,90	9
AMERSP MP 7	2,34	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Schiefer	n.b.	n.b.	0,840	6	11,80	10

Anlage 2
Blatt 2

Auswertung Verringerung spezifische Radiumaktivität Batchversuche

	Culmitzschau E-335		Zinnborn M-232		IAA Helmsdorf M-207	
	Ci mg/l	Ai %	Ci mg/l	Ai %	Ci mg/l	Ai %
Ausgangswasser	117		167		150	
met. Eisen	44	62	22	87	15	90
Eisen(III)oxid	79	32	118	29	67	55
Eisenchlorid/Eisenhydroxid	70	40	158	5	39	74
met. Aluminium	5	96	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Aktivkohle	62	47	47	72	67	55
Beton	79	32	70	58	34	77
Südflock P 63 (alkal. Bentonit)	59	50	47	72	72	52
Südflock P 63/8 (alkal. Bentonit)	28	76	22	87	77	49
Südflock P 61	89	24	76	54	73	51
Kalziumsilikathydrat	42	64	27	84	19	87
Carbion	37	68	22	87	12	92
Titan(IV)oxid	5	96	17	90	5	97
Zement (ausgehärtet)	42	64	28	83	14	91
Geopolymer	132	0	21	87	280	0
Lewatit 510 WS (60 ml eingequ.Harz)	54	54	147	12	62	59
Geopolymer mit 50 % Bariumsulfat	18	85	25	85	5	97
Geopolymer mit 60 % Bariumsulfat	5	96	33	80	15	90
Geopolymer mit 70 % Bariumsulfat	31	74	108	35	13	91
Kalk	87	26	240	0	30	80
Blumenerde	39	67	83	50	26	83
Dolomit Feinkalk	103	12	263	0	74	51
Dolomit Füller < 90 µm	5	96	70	58	62	59
Gerbstoffe aus Erlenzapfen	n.b.	n.b.	124	26	93	38
Kompost pur	45	62	40	76	80	47
Kompost 15 g + Kalk 5 g	26	78	56	66	52	65
Kompost 15 g + Dolomit Feinkalk 5 g	40	66	56	66	25	83
Naturtorf	63	46	49	71	63	58
AMERSP MP 7	52	56	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Schiefer	n.b.	n.b.	25	85	52	65

Anlage 2
Blatt 3

Auswertung Arsenabreicherung Batchversuch

	IAA Helmsdorf M-207	
	Ci mg/l	Ai %
Ausgangswasser	1,369	
met. Eisen	0,554	60
Eisen(III)oxid	0,81	41
Eisenchlorid/Eisenhydroxid	0,1	93
met. Aluminium	n.b.	n.b.
Aktivkohle	1,8	0
Beton	1,43	0
Südflock P 63 (alkal. Bentonit)	1,07	22
Südflock P 63/8 (alkal. Bentonit)	1,2	12
Südflock P 61	1,5	0
Kalziumsilikathydrat	1,45	0
Carbion	1,42	0
Titan(IV)oxid	1,28	7
Zement (ausgehärtet)	1,51	0
Geopolymer	1,27	7
Lewatit 510 WS (60 ml eingequ.Harz)	1,26	8
Geopolymer mit 50 % Bariumsulfat	1,46	0
Geopolymer mit 60 % Bariumsulfat	1,46	0
Geopolymer mit 70 % Bariumsulfat	1,5	0
Kalk	0,86	37
Blumenerde	1,3	5
Dolomit Feinkalk	0,025	98
Dolomit Füller < 90 µm	0,343	75
Gerbstoffe aus Erlenzapfen	1,59	0
Kompost pur	1,25	9
Kompost 15 g + Kalk 5 g	1,14	17
Kompost 15 g + Dolomit Feinkalk 5 g	0,81	41
Naturtorf	1,37	0
Schiefer	1,49	0

Anlage 3

Ergebnisse maximale Beladungskapazität Kleinkolonnenversuche

Gruppe	Produkt/Stoff	Culmitzsch- aue E-335	IAA Helmsdorf M-207		Zinnborn M-232	Grubenwasser Pöhla
		Uran	Uran	Arsen	Uran	Radium
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	Bq/g
Kalkprodukte	Zement abgebunden	100				
	Diakat A	250				
	Carbocat	44				
	Travertin	10	3	5	45	
Eisenprodukte	Eisenhydroxid in Geopolymer	55				
	Eisenhydroxid von Otto	270	140	1800	480	
	Eisenschwamm	750	3800	300	920	
	Eisenschwamm in Geopolymer	270				
	Eisenguß	860				
	Eisenerz Weiße Elster	83	85	160	83	
Aktivkohle	Aktivkohle Merk	60	16	108	122	
	Aktivkohle Hydrafin	31				
Torfprodukte	Torf Gärtnerqualität	900	90	12	1230	
	Torf Aquaristikgranulat	580	280	44	450	
	Torf Industriegranulat	460	130	22	460	
	Torf Weißtorffasern	420				
Pflanzenprodukte	EU-Grits Maisspindelgranulat	38	24	15	32	
	Carbion	2400	28	80	3360	
Zeolith, Ton u. ä.	PhosEx Zeolith	25	46	17	65	
	KSH Bentonit	15	38	61	21	
	Phonolith	16	10	8	15	
	Molekularsieb Merk 10 nm	15	5	4	4	
	Tonsil	300	27	41		
	Schrhedulat					14 ¹⁾
Aluminium	Aluminium	3	74	8	4	
Harze	Varion	2130	30600	2		
	Lewatit M 511		26700	4		
Polymere	kationische Purschaumflocken	2000*	10			
Titanverbindungen	Titanoxidhydrat mit Ton gebr.	8				
	Hedulit	3200	227	2762	1270	92 ²⁾
	Titan K3000	45	27	79		
	Titan 3	74	28	143		

* wurde nach Abschluß der Testversuche geliefert, neigt wegen seiner sehr geringen mechanischen Festigkeit zur Verfestigung und Verstopfung durch infiltrierte Stoffe, wurde deshalb für die Onside-Versuche nicht eingesetzt

- 1) nach bisher 133 Tagen
- 2) nach bisher 300 Tagen

Anlage 4 Blatt 1

Daten Aufgabewasser Versuchskolonnen Culmitschaue e-335 - Teil 1

Analy-Nr.: dul-VKCA-		1001	1005	1009	1012	1017	1021	1024	1027	1031
Datum		2.12.99	17.12.99	12.1.00	20.1.00	26.1.00	2.2.00	9.2.00	1.3.00	8.3.00
Wassertemperatur	°C	7,5	7,3	7,3	6,4	5	7	6,7	8,5	7,8
Farbe		farblos								
Geruch		geruchlos								
Trübung		klar								
pH		7,8	7,6	7,3	7,2	7,2	7,2	7,2	7,65	7,55
Eh	mV	250	220	150	155	230	256	220	230	170
LW	µS/cm	15590	15700	15300	15230	15260	13230	15100	12100	10050
Uran	mg/l	1,34	1,25	1,33	1,23	1,58	1,08	1,2	1,07	0,8
Radium	mBq/l	51	51	45	45	89	60	51	52	64
Arsen	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	52	53	58	38	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	30	13,5	19	21	21	20	16	21	20
Molybdän	µg/l	420	462	395	318	372	278	331	299	204
Eisen	µg/l	<20	432	127	<20	<20	<20	<20	26	49
Mangan	µg/l	4030	4226	4525	4312	4696	3538	4107	3329	2268
Magnesium	mg/l	1053	1069	1094	1063	1187	852	1062	796	664
Kalzium	mg/l	371	402	389	378	444	315	366	352	306
Sulfat	mg/l	9111	8439	9180	8513	9637	7032	8145	6116	5038
Chlorid	mg/l	1279	1250	1310	1260	1280	1070	1220	991	815
Bikarbonat	mg/l	406	408	391	381	384	345	366	342	309
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
AOX	mg/l	0,053	0,014	0,017	0,024	0,012	<0,010	<0,010	0,015	0,014
DOC	mg/l	1,1	0,59	1,1	1,3	0,88	2,0	1,1	1,3	1,9
Ammonium	mg/l	16	16	15	15	14	10	12	11	6,5
Nitrat	mg/l	17	23	25	30	28	35	32	35	48
Phosphat	mg/l	n.b.	0,17	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,12	0,15

Anlage 4 Blatt 2

Daten Aufgabewasser Versuchskolonnen Culmitschaue e-335 - Teil 2

Analy-Nr.: dul-VKCA-		1035	1001	1005	1009	1013	1017	1021	1025	1029
Datum		15.3.00	22.3.00	29.3.00	5.4.00	12.4.00	20.4.00	26.4.00	4.5.00	10.5.00
Wassertemperatur	°C	7,7	8,4	8,4	8,4	8,4	8,8	9,6	10,2	11,3
Farbe		farblos								
Geruch		geruchlos								
Trübung		klar								
pH		7,6	7,5	7,5	7,5	7,55	7,4	7,4	7,6	7,4
Eh	mV	200	200	230	150	125	150	190	185	130
LW	µS/cm	9450	11070	11940	12640	10700	12350	10590	11360	13400
Uran	mg/l	0,8	0,88	0,97	1,06	0,91	1,15	0,77	0,95	1,14
Radium	mBq/l	37	47	14	44	36	37	28	17	50
Arsen	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	20	17	17	29	21	16	16	18	15
Molybdän	µg/l	202	230	339	316	249	327	222	246	255
Eisen	µg/l	23	<20	<20	100	88	59	56	<20	36
Mangan	µg/l	2231	2640	3157	3025	2490	3470	2684	2545	2958
Magnesium	mg/l	645	700	791	845	699	860	700	795	898
Kalzium	mg/l	298	294	340	334	320	387	319	335	363
Sulfat	mg/l	4784	5082	6320	6486	5549	6785	5303	5810	6643
Chlorid	mg/l	762	892	954	1010	865	1100	865	901	1070
Bikarbonat	mg/l	311	342	352	400	333	387	348	375	406
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
AOX	mg/l	0,016	0,012	0,014	0,01	<0,010	<0,010	0,01	0,01	<0,010
DOC	mg/l	4,4	1,5	1,3	1,5	1,7	0,94	1,6	1,8	1,5
Ammonium	mg/l	6,7	9	9,9	11	8,3	11	8,3	9,1	12
Nitrat	mg/l	48	41	32	25	37	36	49	35	25
Phosphat	mg/l	0,24	0,14	0,14	0,38	0,11	0,12	<0,1	0,28	0,33

Anlage 4
Blatt 3

Daten Aufgabewasser Versuchskolonnen Culmitschaue e-335 - Teil 3

Analy-Nr.: dul-VKCA-		1033	1037	1039	1041	1043	1045	1047	1049	1051
Datum		24.5.00	31.5.00	7.6.00	21.6.00	28.6.00	4.7.00	12.7.00	19.7.00	26.7.00
Wassertemperatur	°C	11,2	10,9	11,1	11,4	11,4	11,3	11,4	11,5	11,5
Farbe		farblos								
Geruch		geruchlos								
Trübung		klar								
pH		7,4	7,5	7,5	7,4	7,45	7,4	7,45	7,5	7,4
Eh	mV	160	180	205	250	210	200	255	180	200
LW	µS/cm	12640	13820	13280	13470	13600	15110	13600	13960	13940
Uran	mg/l	1,05	1,2	1,17	1,04	1,16	1,43	1,32	1,4	1,52
Radium	mBq/l	82	47	59	86	75	85	54	71	68
Arsen	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	3	<1
Zink	µg/l	15	14	18	12	13	10	14	14	21
Molybdän	µg/l	400	470	420	358	384	460	420	480	510
Eisen	µg/l	80	100	50	47	48	100	50	50	<20
Mangan	µg/l	3590	4440	4090	3563	3926	4310	3930	4430	4830
Magnesium	mg/l	859	960	981	805	928	1050	941	981	1110
Kalzium	mg/l	376	382	372	328	377	389	376	388	432
Sulfat	mg/l	5240	6810	6590	6500	7034	7550	6370	7260	7880
Chlorid	mg/l	932	1120	1070	1120	1130	1250	1084	1140	1153
Bikarbonat	mg/l	378	372	372	378	388	421	403	391	399
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
AOX	mg/l	0,015	0,016	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,018	<0,01
DOC	mg/l	1,0	0,56	1,2	0,6	0,47	0,77	0,88	0,73	2
Ammonium	mg/l	9,6	14	12	12	12	15	12	13	13
Nitrat	mg/l	27	27	28	27	26	47	19	19	20
Phosphat	mg/l	0,17	0,14	0,13	0,14	0,12	0,32	0,13	0,12	0,19

Anlage 5 Blatt 1

Daten Wasser Versuchskolonne mit **Carbion** Culmitschau e-335 - Teil 1

Analy-Nr.: dul-VKCA-		1002	1006	1010	1013	1018	1022	1025	1028	1032
Datum		2.12.99	17.12.99	12.1.00	20.1.00	26.1.00	2.2.00	9.2.00	1.3.00	8.3.00
Durchfluß	L/h	7,29	3,90	10,50	9,00	6,60	9,00	7,80	3,36	4,92
Laufzeit	h	27	200	166	192	144	168	168	200	168
Volumen	m³	0,197	0,780	1,743	1,728	0,950	1,512	1,310	0,672	0,827
Volumen kumulativ	m³	0,197	0,98	2,72	4,45	5,40	6,91	8,22	8,89	9,72
Wasserstand	cm	4,0	4,0	7,0	7,0	7,5	7,5	7,5	3,0	3,0
Wassertemperatur	°C	7,5	4,7	4,7	5,5	3,5	6,7	6,1	7,1	7,7
Farbe		farblos								
Geruch		geruchlos								
Trübung		klar								
pH		5,0	7,8	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
Eh	mV	260	210	170	160	220	230	210	230	170
LW	µS/cm	15390	15800	15100	15300	15200	13550	14900	13230	13850
Uran	mg/l	<0,05	0,45	0,84	0,94	1,44	0,4	0,99	0,62	0,87
Radium	mBq/l	21	29	26	44	60	48	58	30	21
Arsen	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	57	<50	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	26	<5	<5	8	6	10	7	<5	<5
Molybdän	µg/l	377	383	377	332	415	298	334	297	270
Eisen	µg/l	<20	<20	645	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Mangan	µg/l	602	4056	4294	4137	4770	3740	4094	3809	3707
Magnesium	mg/l	1054	1069	941	1044	1198	872	988	932	979
Kalzium	mg/l	370	378	341	375	452	333	353	350	360
Sulfat	mg/l	9497	8206	7403	8134	9624	6894	7669	6954	7188
Chlorid	mg/l	1274	1310	1300	1260	1260	1080	1210	1100	1120
Bikarbonat	mg/l	21	383	381	387	381	342	360	336	348
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
AOX	mg/l	<0,010	0,015	0,011	0,018	<0,010	0,01	<0,010	0,011	0,011
DOC	mg/l	2,4	1,1	1,3	1,4	1,1	2,7	1,3	1,7	1,4
Ammonium	mg/l	17	14	14	13	14	10	13	10	9,9
Nitrat	mg/l	30	39	30	29	29	33	29	36	44
Phosphat	mg/l	5,22	1,17	0,32	0,27	0,29	0,31	0,34	0,53	0,52

Anlage 5 Blatt 2

Daten Wasser Versuchskolonnen mit **Carbion** Culmitschaue e-335 - Teil 2

Analy-Nr.: dul-VKCA-		1036	1002	1006	1010	1014	1018	1022	1026	1030	1034
Datum		15.3.00	22.3.00	29.3.00	5.4.00	12.4.00	20.4.00	26.4.00	4.5.00	10.5.00	24.5.00
Durchfluß	L/h	4,44	4,56	4,12	3,84	4,27	4,58	3,96	1,86	4,18	4,29
Laufzeit	h	168	48	168	168	168	192	144	192	144	336
Volumen	m³	0,746	0,219	0,693	0,645	0,717	0,879	0,570	0,357	0,602	1,441
Volumen kumulativ	m³	10,5	10,7	11,4	12,0	12,7	13,6	14,2	14,5	15,1	16,6
Wasserstand	cm	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Wassertemperatur	°C	5,7	6,9	7,1	8	8,2	9,5	10,9	13,8	11,6	12,0
Farbe		farblos									
Geruch		geruchlos									
Trübung		klar									
pH		7,4	7,4	7,4	7,5	7,4	7,25	7,3	7,4	7,5	7,3
Eh	mV	200	200	220	150	160	160	180	180	160	185
LW	µS/cm	11370	7000	12900	12590	13200	14170	14300	13740	14130	14400
Uran	mg/l	0,5	0,17	0,84	0,64	1,03	0,78	0,77	0,74	0,92	0,92
Radium	mBq/l	30	35	20	20	44	47	26	47	20	78
Arsen	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	6	<5	<5	13	11	5	8	<5	<5	9
Molybdän	µg/l	216	131	312	279	310	308	337	328	277	380
Eisen	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	76	<20	<20	<20
Mangan	µg/l	2991	1505	3389	3482	3931	3905	3988	3958	3898	4360
Magnesium	mg/l	815	377	861	839	970	961	965	971	977	1010
Kalzium	mg/l	303	130	334	311	376	384	351	371	380	369
Sulfat	mg/l	6049	2867	6820	6411	7565	7026	7522	7115	7311	7100
Chlorid	mg/l	900	531	1030	1030	1080	1210	1180	1130	1170	1186
Bikarbonat	mg/l	322	256	348	348	357	368	366	351	363	364
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
AOX	mg/l	0,017	0,022	0,013	0,011	0,019	0,017	<0,01	0,014	0,015	0,022
DOC	mg/l	3,9	7	1,8	1,8	1,6	1,2	1,3	1,8	1,4	1,5
Ammonium	mg/l	6,2	3,5	8,2	8	9,1	9,3	10	7,6	7,9	8,6
Nitrat	mg/l	43	15	41	33	35	37	29	33	33	31
Phosphat	mg/l	0,46	6	0,54	0,67	0,58	0,6	0,77	2,48	1,04	0,79

Anlage 6 Blatt 1

Daten Wasser Versuchskolonnen mit **Hedulit** Culmitschau e-335 - Teil 1

Analy-Nr.: dul-VKCA-		1003	1007	1011	1014	1019	1023	1026	1029	1033
Datum		2.12.99	17.12.99	12.1.00	20.1.00	26.1.00	2.2.00	9.2.00	1.3.00	8.3.00
Durchfluß	L/h	8,175	6,24	10,5	8,4	7,8	9,6	6	3,36	4,32
Laufzeit	h	27	200	166	192	144	168	168	200	168
Volumen	m³	0,221	1,248	1,743	1,613	1,123	1,613	1,008	0,672	0,726
Volumen kumulativ	m³	0,221	1,47	3,21	4,82	5,95	7,56	8,57	9,24	9,97
Wasserstand	cm	4,0	4,0	5,0	5,5	5,0	5,0	5,0	1,0	1,0
Wassertemperatur	°C	7,5	5,4	5,1	5,2	3,4	7,6	6,1	7,1	7,6
Farbe		farblos								
Geruch		geruchlos								
Trübung		klar								
pH		7,0	7,3	7,1	7,3	7,2	7,3	7,3	7,3	7,3
Eh	mV	320	240	170	160	210	228	200	210	170
LW	µS/cm	15640	15900	15250	15070	15260	13340	14860	13200	13780
Uran	mg/l	<0,05	<0,05	0,16	0,58	1,01	0,54	0,58	0,53	0,54
Radium	mBq/l	13	17	<10	14	14	18	13	<10	14
Arsen	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	53	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	20	<5	5	<5	14	6	<5	<5	<5
Molybdän	µg/l	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Eisen	µg/l	26,2	<20	<20	<20	<20	<20	24	<20	<20
Mangan	µg/l	1206	127	274	1342	2258	2364	2675	2285	2757
Magnesium	mg/l	1062	1057	1044	1050	1208	879	1018	928	947
Kalzium	mg/l	361	362	379	369	459	327	342	355	354
Sulfat	mg/l	9379	8417	8437	8088	10010	7103	7744	6966	7388
Chlorid	mg/l	1274	1310	1270	1260	1260	1070	1210	1100	1120
Bikarbonat	mg/l	<5	311	351	372	375	348	348	336	342
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
AOX	mg/l	0,158	0,027	0,023	0,013	0,012	0,12	<0,010	0,015	0,026
DOC	mg/l	2,9	1,2	2,1	1,6	0,83	2	1	1,8	1,2
Ammonium	mg/l	16	13	14	13	14	9,5	12	10	9,6
Nitrat	mg/l	35	36	27	34	30	32	34	36	47
Phosphat	mg/l		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Anlage 6 Blatt 2

Daten Wasser Versuchskolonnen mit Hedulit Culmitschau e-335 - Teil 2

Analy-Nr.: dul-VKCA-		1037	1003	1007	1011	1015	1019	1023	1027	1031
Datum		15.3.00	22.3.00	29.3.00	5.4.00	12.4.00	20.4.00	26.4.00	4.5.00	10.5.00
Durchfluß	L/h	3,84	4,44	4,11	4,08	4,48	4,6	2,85	2,2	3,84
Laufzeit	h	168	48	168	168	168	192	144	192	144
Volumen	m³	0,645	0,213	0,690	0,685	0,753	0,883	0,410	0,422	0,553
Volumen kumulativ	m³	10,6	10,8	11,5	12,2	13,0	13,8	14,2	14,7	15,2
Wasserstand	cm	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Wassertemperatur	°C	5,6	6,1	7,1	7,9	8,0	9,5	10,7	13,2	11,5
Farbe		farblos								
Geruch		geruchlos								
Trübung		klar								
pH		7,2	7,4	7,3	7,4	7,3	7,2	7,2	7,4	7,4
Eh	mV	200	180	220	160	170	160	180	180	160
LW	µS/cm	11400	7520	13050	12700	13200	14200	14230	13800	14070
Uran	mg/l	0,46	0,37	0,57	0,47	0,71	0,68	0,58	0,46	0,6
Radium	mBq/l	20	24	13	32	48	20	14	41	16
Arsen	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	<5	5	5	16	<5	6	<5	<5	<5
Molybdän	µg/l	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Eisen	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Mangan	µg/l	2289	1412	2798	2839	3208	3280	3189	3233	3230
Magnesium	mg/l	806	460	849	825	929	959	923	1006	955
Kalzium	mg/l	311	176	329	314	351	363	337	373	370
Sulfat	mg/l	5964	3447	6537	6186	6927	7300	7324	7239	7810
Chlorid	mg/l	902	531	1040	1020	1090	1190	1190	1120	1160
Bikarbonat	mg/l	317	330	339	334	347	355	345	314	342
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
AOX	mg/l	0,021	0,021	0,011	0,012	0,021	0,018	0,01	<0,01	0,013
DOC	mg/l	2,3	3,2	1,4	1,5	1,4	1,2	1,3	1,5	1,2
Ammonium	mg/l	5,6	4,4	7,9	8	9,2	9,2	10	7,3	6,6
Nitrat	mg/l	40	25	42	37	36	47	40	39	39
Phosphat	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Anlage 6 Blatt 3

Daten Wasser Versuchskolonnen mit Hedulit Culmitschau e-335 - Teil 3

Analy-Nr.: dul-VKCA-		1035	1038	1040	1042	1044	1046	1048	1050	1052
Datum		24.5.00	31.5.00	7.6.00	21.6.00	28.6.00	4.7.00	12.7.00	19.7.00	26.7.00
Durchfluß	L/h	3,94	2,25	3,17	2,425	3,66	3,89	4,64	3,68	3,78
Laufzeit	h	336	168	168	336	168	144	192	168	168
Volumen	m³	1,324	0,378	0,533	0,815	0,615	0,560	0,891	0,618	0,635
Volumen kumulativ	m³	16,5	16,9	17,5	18,3	18,9	19,4	20,3	21,0	21,6
Wasserstand	cm	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Wassertemperatur	°C	11,8	12,1	13,1	13,2	12,9	13,3	13,1	13,0	13,5
Farbe		farblos								
Geruch		geruchlos								
Trübung		klar								
pH		7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
Eh	mV	190	202	205	240	200	200	255	180	190
LW	µS/cm	14180	14930	14720	14850	14900	14980	14720	14920	15080
Uran	mg/l	0,69	0,76	0,82	0,69	0,96	1,13	1,2	1,36	1,22
Radium	mBq/l	20	18	25	28	37	37	41	39	34
Arsen	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	5	10	8	<5	<5	<5	<5	<5	7
Molybdän	µg/l	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	40
Eisen	µg/l	30	<20	<20	<20	<20	<20	60	<20	<20
Mangan	µg/l	3610	3810	3820	3435	3899	4200	4350	4620	5010
Magnesium	mg/l	1020	1060	1080	835	1015	1050	1040	1080	1110
Kalzium	mg/l	375	391	364	318	380	377	371	401	414
Sulfat	mg/l	7160	7350	7300	6925	8180	7300	6970	8010	8280
Chlorid	mg/l	1184	1229	1210	1260	1260	1260	1230	1237	1261
Bikarbonat	mg/l	357	366	360	372	369	374	387	380	377
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
AOX	mg/l	0,015	0,013	0,01	0,013	0,015	<0,01	<0,01	0,014	<0,01
DOC	mg/l	1,1	0,98	0,98	1,2	0,97	1,1	1,3	1,1	1,2
Ammonium	mg/l	9,7	12	10	9	10	11	9,6	9,9	9,9
Nitrat	mg/l	34	31	27	20	28	53	23	21	30
Phosphat	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Anlage 7
Blatt 1

Daten Wasser Versuchskolonne mit Torf Culmitschawe e-335 - Teil 1

Analy-Nr.: dul-VKCA-		1004	1008	Neustart mit Industrietorf d 1 bis 6 mm	1030	1034	1038
Datum		2.12.99	17.12.99		1.3.00	8.3.00	15.3.00
Durchfluß	L/h	9,157	3,42		3,24	1,776	3,12
Laufzeit	h	27	200		200	168	168
Volumen	m³	0,247	0,684		0,648	0,298	0,524
Volumen kumulativ	m³	0,247	0,931		0,648	0,946	1,471
Wasserstand	cm	2	2		1,5	1,5	1,5
Wassertemperatur	°C	7,5	4,3		7,1	7,0	5,9
Farbe		gelb	gelb		gelb	gelb	gelb
Geruch		geruchlos	geruchlos		geruchlos	geruchlos	geruchlos
Trübung		klar	klar		klar	klar	klar
pH		3,3	7,3		6,7	7,1	7,1
Eh	mV	320	215		170	160	210
LW	µS/cm	15640	16000		13250	13830	10840
Uran	mg/l	1,05	1,06		0,103	0,47	0,57
Radium	mBq/l	10	40		20	26	39
Arsen	µg/l	<50	<50		<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40		<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50		<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20		<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20		<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20		<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1		<1	<1	<1
Zink	µg/l	14,3	12,7		6	15	<5
Molybdän	µg/l	316	285		33	102	141
Eisen	µg/l	<20	<20		125	31	<20
Mangan	µg/l	3982	4261		3263	3366	2821
Magnesium	mg/l	1065	987		917	975	784
Kalzium	mg/l	382	353		338	362	298
Sulfat	mg/l	9478	7877		7131	7439	5848
Chlorid	mg/l	1278	1310	1100	1120	872	
Bikarbonat	mg/l	311	348	264	326	308	
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5	<5	<5	
AOX	mg/l	0,068	0,016	0,024	0,017	0,017	
DOC	mg/l	1,2	2,3	8,8	5	5,6	
Ammonium	mg/l	16	13	10	9,3	5,8	
Nitrat	mg/l	20	38	35	46	37	
Phosphat	mg/l	<0,1		<0,1	<0,1	<0,1	

Anlage 7 Blatt 2

Daten Wasser Versuchskolonne mit **Torf** Culmitschau e-335 - Teil 2

Analy-Nr.: dul-VKCA-		1004	1008	1012	1016	1020	1024	1028	1032	1036
Datum		22.3.00	29.3.00	5.4.00	12.4.00	20.4.00	26.4.00	4.5.00	10.5.00	24.5.00
Durchfluß	L/h	3,12	3,104	3,22	3,072	3,46	2,56	1,34	3,55	3,16
Laufzeit	h	48	168	168	168	192	144	192	144	336
Volumen	m³	0,150	0,521	0,541	0,516	0,664	0,369	0,257	0,511	1,062
Volumen kumulativ	m³	1,620	2,142	2,683	3,199	3,863	4,232	4,489	5,000	6,062
Wasserstand	cm	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Wassertemperatur	°C	6,8	7,2	8,0	8,0	9,7	11	13,3	13,9	12,2
Farbe		gelb	gelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	farblos	farblos	farblos
Geruch		geruchlos								
Trübung		klar								
pH		7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,3	7,2	7,2
Eh	mV	170	200	160	170	160	180	180	170	190
LW	µS/cm	7770	12860	12570	13160	14170	14200	13720	14160	14430
Uran	mg/l	0,26	0,77	0,81	1,01	0,87	0,86	0,84	0,86	1,1
Radium	mBq/l	28	33	14	24	10	29	49	29	47
Arsen	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	5	<5	17	<5	7	<5	5	6	7
Molybdän	µg/l	141	175	198	221	224	232	260	243	310
Eisen	µg/l	253	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Mangan	µg/l	1763	3433	3412	3871	3702	3944	4005	3984	4490
Magnesium	mg/l	419	858	840	918	954	948	1084	980	1060
Kalzium	mg/l	160	334	325	344	357	359	410	368	400
Sulfat	mg/l	3402	6623	6101	6945	7106	7115	7449	7556	7470
Chlorid	mg/l	591	1050	1030	1080	1130	1190	1110	1170	1189
Bikarbonat	mg/l	292	339	348	358	360	360	364	375	364
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
AOX	mg/l	0,031	0,018	0,021	0,014	0,018	<0,01	<0,01	0,013	0,013
DOC	mg/l	20	3,1	2,9	2,6	2,3	2,3	4,4	2,4	2,3
Ammonium	mg/l	4,5	8,2	8	9,2	9,1	10	8,45	9,4	9,2
Nitrat	mg/l	12	39	32	43	42	43	23	30	32
Phosphat	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,12	<0,1	<0,1

Anlage 8
Blatt 1

Daten Feststoff Versuchskolonne mit **Carbion Culmitschaue e-335**

Höhe von oben in cm		10	20	30	40	50	60	70	80	90	MW	Flüssigbilanz
Uran	mg/kg	4765	4762	2111	1467	1578	4096	3375	3698	932	2976	2820
Radium 226	Bq/kg	35	30	30	25	25	25	35	40	25	30	87
Arsen	mg/kg	8	4	4	<2	3	4	4	<2	<2	4,5	n.b.
Molybdän	mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4	<1	<1	4	-55
Mangan	mg/kg	2282	2365	2349	2351	2361	2415	2453	2393	2343	2368	-2915
Eisen	mg/kg	2811	1240	426	288	201	201	150	161	141	624	n.b.
Magnesium	mg/kg	38290	39200	37810	38360	38860	39430	39780	38730	39430	38877	n.b.
Kalzium	mg/kg	22420	22380	22190	21690	21930	22420	21640	22100	21950	22080	15502
Sulfat	mg/kg	67168	67048	66479	64981	65700	67168	64831	66209	65760	66149	n.b.
Chlorid	mg/kg	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	n.b.
Karbonat	mg/kg	28600	53200	55900	75000	77000	54500	17600	60000	81800	55956	95996
Phosphor	mg/kg	72190	74060	70890	70740	70870	73290	78090	74050	71020	72800	-4053
TOC	%	26,5	27,1	26,9	26,6	26,2	27	24,7	26,9	26,6	26,5	n.b.
AOX	mg/kg	14,3	9	8,5	4,9	9,2	4,7	3,5	12,4	9,6	8,5	-2

Anlage 8
Blatt 2

Daten Feststoff Versuchskolonne mit Hedulit Culmitzschau e-335

Höhe von oben in cm		10	20	30	40	50	60	70	80	90	MW	Flüssigbilanz
Uran	mg/kg	1955	1883	1946	1931	1749	1835	1727	1771	1539	1815	1930
Radium 226	Bq/kg	110	80	80	40	30	20	<20	15	20	49	124
Arsen	mg/kg	114	60	30	42	41	23	16	14	4	38	n.b.
Molybdän	mg/kg	2011	1662	1656	1562	1129	912	570	511	271	1143	1269
Mangan	mg/kg	4928	5046	5027	5490	5113	5290	4978	5080	4536	5054	4012
Eisen	mg/kg	687	249	282	252	188	642	79	179	64	291	n.b.
Magnesium	mg/kg	3070	3091	3097	3097	2918	3082	2959	3067	2731	3012	n.b.
Kalzium	mg/kg	9957	9613	9880	9405	8915	9359	8861	10060	8623	9408	11254
Sulfat	mg/kg	29830	28800	29599	28176	26708	28039	26547	30139	25834	28186	n.b.
Chlorid	mg/kg	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	n.b.
Karbonat	mg/kg	79564	82066	62550	60548	70057	64052	62551	45537	50541	64163	91690
Phosphor	mg/kg	786	398	257	245	198	224	225	201	185	302	362
TOC	%	5,06	4,99	5,37	5,38	5,18	5,35	5,33	5,74	5,53	5,33	n.b.
AOX	mg/kg	73,7	67,1	68,1	63,7	66,1	59,2	63,6	57	61,9	64,5	-44

Anlage 8
Blatt 3

Daten Feststoff Versuchskolonne mit Torf Culmitschau e-335

Höhe von oben in cm		10	20	30	40	50	60	70	80	90	MW	Flüssigbilanz
Uran	mg/kg	1015	1217	1025	1050	1103	1132	1074	1053	893	1062	492
Radium 226	Bq/kg	15	<20	<20	<15	<15	<15	<15	<20	20	18	36
Arsen	mg/kg	6	7	9	12	6	4	7	3	4	6	n.b.
Molybdän	mg/kg	242	278	244	255	270	270	264	258	207	254	202
Mangan	mg/kg	360	387	360	379	384	386	387	397	392	381	-1409
Eisen	mg/kg	1912	1566	1390	1433	1385	1369	1304	1353	5039	1861	n.b.
Magnesium	mg/kg	9092	9611	9226	9667	9722	9685	9665	9881	9509	9562	n.b.
Kalzium	mg/kg	9793	10330	9751	10280	10300	10530	10510	10380	9529	10156	-12008
Sulfat	mg/kg	29339	30948	29213	30798	30858	31547	31487	31097	28548	30426	n.b.
Chlorid	mg/kg	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	<1000	n.b.
Karbonat	mg/kg	<1000	<1000	42034	<1000	<1000	<1000	17014	<1000	<1000	29524	43513
Phosphor	mg/kg	120	107	89	113	114	118	94	105	118	109	277
TOC	%	44,8	48,1	43,4	46,4	46,9	47,4	46,2	47,2	43,8	46,0	n.b.
AOX	mg/kg	383	353	327	352	350	378	357	372	353	358	-11



Abschlußbericht

zum BMFT-Förderprojekt:

**„Entwicklung von verfahrenstechnischen Lösungen
zur Sanierung von Grundwasserschäden im Abstrom
von Absetzbecken der Uranerzaufbereitung mittels
permeabler reaktiver Wände“**

Phase I: Labor- und halbtechnische Versuche

Bearbeitungszeit: November 1998 bis Juni 2000

für

**WISMUT GmbH
Jagdschänkenstr. 29
09117 Chemnitz**

von

**B.P.S. Engineering GmbH
Reinsdorfer Str. 29
08066 Zwickau**

Zwickau, den 7. November 2000

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	5
2	Einleitung – Ziel des Vorhabens	7
2.1	Allgemeine Einordnung	7
2.2	Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele	8
3	Bereitstellung und Systematisierung von reaktiven Materialien	10
3.1	Spezifik der Wässer und Anforderungen an reaktive Materialien	10
3.2	Systematisierung der Materialdaten in einer strukturierten Datenbank	13
4	Konfektionierung der reaktiven Materialien	15
4.1	Allgemeines	15
4.2	Einsatz von Trägermaterialien	16
4.2.1	Einbindung in hydraulische Bindemittel	16
4.2.2	Einbinden in Tone	17
4.2.3	Einbinden in Schiefer	18
4.2.4	Einbindung im PUR-Schaum	19
4.3	Strukturierung mittels Kleben	19
4.4	Kompaktieren unter hohem Druck	21
4.5	Einsatz von Geotextilien	21
4.5.1	Konfektionierung reaktiver Materialien in Geotextilien	22
4.5.2	Abdichten von Spundwänden	22
5	Bestimmung von hydraulischen Parametern	24
5.1	Allgemeine Vorgehensweise	24
5.1.1	Batchversuche	24
5.1.2	Kleinkolonnenversuche	24
5.1.3	Laborkolonnen	25
5.2	Bestimmung der Schüttdichte	25
5.3	Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens	25
5.4	Bestimmung des Porenvolumens der wassergesättigten Probe/ freies Porenvolumen	26
5.5	Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes (k_f -Wert)	26
5.6	Zusammenfassung	27
6	Beschreibung der ausgewählten Reagenzien	28
6.1	Stoffliche Charakterisierung	28
6.1.1	Eisenschwamm 8 – 15 mm	28
6.1.2	„Hedulit“, geschäumtes, in Geopolymer eingebundenes Bariumsulfat	28
6.1.3	„Hedulit“, geschäumtes, geklebtes Titanoxidhydrat	29
6.1.4	Carbion®	29
6.1.5	Industrietorf	29
6.1.6	Ferrosorp®	30
6.2	Kostenbetrachtung zu den ausgewählten reaktiven Stoffen	30

7	Aufbau und Inbetriebnahme der halbtechnischen Kolonnen an ausgewählten Standorten	32
7.1	Prinzipieller Aufbau der halbtechnischen Kolonnen	32
7.2	Beprobung der halbtechnischen Kolonnen.....	35
7.3	Generell aufgetretene Probleme	36
7.4	Standort 1 (3 Kolonnen) – Culmitschaue	36
7.4.1	Charakterisierung der Wässer am Standort Culmitschaue	36
7.4.2	Betrieb der Kolonnen	37
7.4.3	Ergebnisse der Beprobung	38
7.4.4	Bewertung der Versuchskolonnen	39
7.5	Standort 2 (3 Kolonnen) – Helmsdorf, Hauptdamm-Vorland	40
7.5.1	Charakterisierung der Wässer am Standort Helmsdorf	40
7.5.2	Betrieb der Kolonnen	41
7.5.3	Besonderheiten während der wöchentlichen Beprobung.....	42
7.5.4	Ergebnisse der Beprobung	43
7.5.5	Bewertung der Versuchskolonnen	46
7.6	Standort 3 (3 Kolonnen) - Zinnborn	48
7.6.1	Charakterisierung der Wässer am Standort Zinnborn.....	48
7.6.2	Betrieb der Kolonnen am Standort Zinnborn	49
7.6.3	Besonderheiten während der wöchentlichen Beprobung.....	50
7.6.4	Ergebnisse der Beprobung	51
7.6.5	Bewertung der Versuchskolonnen	53
7.7	Standort 4 (1 Kolonne) – WBA Pöhla	54
7.7.1	Betrieb der Kolonne	54
7.7.2	Ergebnisse der Beprobung	54
8	Modellierung der Abtrennvorgänge in der reaktiven Wand.....	55
8.1	Zielstellung und allgemeine Anforderungen	55
8.2	Modellansatz	58
8.2.1	Grundlagen	58
8.2.2	Einschränkungen des Modellansatzes	59
8.3	Grenzfälle und allgemeine Eigenschaften	60
8.3.1	Monotonie	60
8.3.2	Anfangsschlupf	60
8.3.3	Statische Beladungskapazität.....	60
8.3.4	Wendepunkt der Durchbruchskurve	61
8.3.5	Grenzfälle für γN_0	62
8.3.6	"Kurze" und "lange" reaktive Wände.....	63
8.4	Inhomogenitäten und bevorzugte Fließwege	65
8.5	Bestimmung der Modellparameter	66
8.6	Gemeinsame Abtrennung mehrerer Komponenten, konkurrierende Sorptionsprozesse.....	68
8.7	Mehrere Typen von Sorptionsplätzen.....	69
8.8	Diskussion und Zusammenfassung.....	70
9	Vergleich der Modellansätze mit vorliegenden Meßreihen	73
9.1	Kleinkolonnenversuche	73
9.2	Labor-Kolonnenversuche mit Arsen	75
9.3	Auswertung der Hedulat-Kolonnenversuche zur Radiumabtrennung.....	80
10	Dimensionierung der reaktiven Wand im Pilotmaßstab	82
10.1	Dimensionierungsgrundlagen	82

10.2	Kostenmodell	83
10.3	Beispiel: Arsenabtrennung an Eisenhydroxid	85
10.4	Vorläufige Materialauswahl und Kostenschätzung für die Phase 2	88
10.4.1	IAA Culmitzsch	88
10.4.2	IAA Helmsdorf	88
10.4.3	IAA Dänkritz/Zinnborn	89
11	Literatur	90

1 Zusammenfassung

Durch den Projektpartner B.P.S. Engineering GmbH wurden in Phase 1 des durch das BMFT geförderten Vorhabens insbesondere Fragestellungen

- der Materialbeschaffung und -klassifizierung sowie der Datenbankverwaltung reaktiver Materialien
- der Untersuchung hydraulischer Eigenschaften (v.a. Langzeitstabilität) und der Konfektionierung chemisch aktiver, aber hydraulisch instabiler oder ungeeigneter Sorbentien
- der Entwicklung eines auf die Anforderungen der Dimensionierung reaktiver Sorptionswände angepaßten Modellkonzeptes
- der Durchführung von On-site-Versuchen (Errichtung, Betrieb und Wartung der halbtechnischen Kolonnen)
- der Materialauswahl und Kostenoptimierung der reaktiven Wände der Pilotversuche für die Phase 2

bearbeitet.

Die Datenbank reaktiver Materialien enthält etwa 100 Stoffe bzw. Stoffklassen, für die wirtschaftlich, technisch und chemisch relevante Größen abgefragt und miteinander verknüpft werden können.

Es wurden zwei Verfahren zur Konfektionierung reaktiver Substanzen (Schwerspat und Titanoxidhydrat) entwickelt:

- die Einbindung von Titanoxidhydrat (zur Uran-, Arsen- und Radiumabtrennung) in geschäumten Kleber und nachfolgendes Brechen/Klassieren zu einem Granulat (Produktbezeichnung "Hedulit")
- die Einbindung von Schwerspat zur Radiumabtrennung in geschäumten Geopolymer mit nachfolgendem Brechen/Klassieren (Produktbezeichnung "Hedulat")

Für Hedulat wurde zwischenzeitlich Schritte eines patentrechtlichen Schutzes gemeinsam mit WISMUT unternommen.

Das entwickelte Modell baut auf einem einfachen sorptionskinetischen Ansatz auf, der mit wenigen Parametern die in den Säulenversuchen beobachteten Abläufe hinreichend zuverlässig beschreibt. Es wurden zur Unterstützung bei der Planung der Kleinkolonnenversuche einfache Wege zur Ermittlung der Modellparameter aufgezeigt und in den Laboruntersuchungen umgesetzt.

Die Betreuung der On-site-Versuche an den Standorten Zinnborn und Helmsdorf (die Standorte Culmitzschau und später auch Pöhla wurden durch die WISMUT GmbH betreut) verlief ohne nennenswerte Störungen und Ausfälle, so daß im Ergebnis belastbare Daten über die Abtrennleistung der eingesetzten Stoffe verfügbar sind.

Im Ergebnis wurden für die Standorte die folgenden Vorzugsvarianten in wirtschaftlicher Hinsicht für die einzusetzenden reaktiven Materialien ermittelt:

IAA Culmitzsch:

Uranabtrennung spezifische Materialkosten	Hedulit (Titanoxidhydrat/Kleber) oder Torfgranulat 14 DM/m ³
--	--

IAA Dänkriz/Zinnborn:

Uranabtrennung spezifische Materialkosten	Torf, ggf. Hedulit (Kolonnen noch nicht erschöpft) ca. 2 DM/m ³ (Torf)
--	---

Helmsdorf Hauptdamm-Vorland:

Uran- und Arsenabtrennung spezifische Materialkosten	Eisenschwamm < 6,50 DM/m ³
---	--

Grubenwasser Pöhla:

Radiumabtrennung	Hedulit (Bariumsulfat/Geopolymer)
------------------	-----------------------------------

Im Ergebnis zeigt sich, daß permeable reaktive Wände vor allem an den Standorten Zinnborn/Dänkriz sowie Helmsdorf wirtschaftlich vorteilhafte Alternativen zur konventionellen aktiven Wasserbehandlung sein können.

2 Einleitung – Ziel des Vorhabens

2.1 Allgemeine Einordnung

Die Rückstände der Aufbereitung von Uranerzen durch die ehemalige SDAG Wismut am Standort Crossen werden in den Absetzbecken Helmsdorf und Dänkriz II gelagert. Das aus den Absetzbecken in den Untergrund versickernde Porenwasser führt zu einer z. T. erheblichen Belastung des Grundwassers insbesondere mit Uran, Radium und Arsen. Ein weiterer Standort, an dem ebenfalls eine Kontamination des der Vorflut zusitzenden oberflächennahen Grundwassers mit Radionukliden und Schwermetallen zu verzeichnen ist, ist die Culmitschaue, in welcher die Sickerwässer der IAA Culmitsch und teilweise auch der IAA Trünzig zusammenfließen.

Gegenwärtig wird im Bereich Hauptdamm des Absetzbeckens Helmsdorf das kontaminierte Grundwasser mittels Brunnen gefaßt, gehoben und in die Freiwasserzone des Absetzbeckens eingeleitete. Eine analoge Vorgehensweise ist für das kontaminierte Grundwasser aus dem Absetzbecken Dänkriz II, das in Richtung Zinnborn fließt, geplant.

Das Freiwasser des Absetzbeckens Helmsdorf wird gegenwärtig noch der aktiven Wasserbehandlung (WBA Helmsdorf) zugeführt, in der gezielt Uran, Radium und Arsen abgetrennt werden. Diese Möglichkeit steht nur solange zur Verfügung, bis im Rahmen der Sanierung des Absetzbeckens das Freiwasser vollständig entfernt wird. Danach müßte das kontaminierte Grundwasser im Rahmen eines „pump and treat“ Konzeptes einer aktiven Wasserbehandlung zugeführt werden. Die Mengen des kontaminierten Grundwassers liegen im Bereich weniger Kubikmeter pro Stunde. Für diese geringen Mengen wären erhebliche spezifische Behandlungskosten zu erwarten.

Weiterer Standort, an dem ebenfalls passive Lösungen zur langfristigen Nachsorge erforderlich sind, der jedoch ursprünglich nicht Gegenstand des Projektes war, ist Pöhla. Die Konzentrationen an Radionukliden und Schwermetallen sowie Arsen der dort austretenden Grubenwässer sind über die vergangenen Jahre bereits stark abgeklungen, so daß zum Betrieb der aktiven Wasserbehandlungsanlage passive Alternativen zu finden sind.

Der Einsatz permeabler reaktiver Wände (PRW) zur passiven In-situ-Abtrennung von kontaminanten stellt eine technisch erfolgversprechende und wirtschaftlich sinnvolle Alternative zum kosten- und wartungsaufwendigen „pump and treat“ Verfahren dar.

Das Vorhaben verfolgt die Zielstellung, im Ergebnis von wissenschaftlichen Untersuchungen die Voraussetzungen für den Einsatz von permeablen reaktiven Wänden zur alternativen Wasserbehandlung an den oben beschriebenen Standorten

zu schaffen. Im Rahmen von Feldversuchen an den ausgewählten Standorten und weiterführend in einem Pilotversuch¹ sind die Ergebnisse zu validieren.

2.2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele

Die Suche nach geeigneten Materialien zur In-situ-Abtrennung sowie die Optimierung der Abtrennleistung durch geeignete Vorbehandlung und Konfektionierung der reaktiven Materialien, der Standzeiten der Kolonnen im Labor und an den Standorten vor Ort bilden einen Schwerpunkt des Vorhabens. Dabei liegt der Schwerpunkt auf innovativen Lösungsansätzen hinsichtlich der zum Einsatz kommenden reaktiven Stoffe.

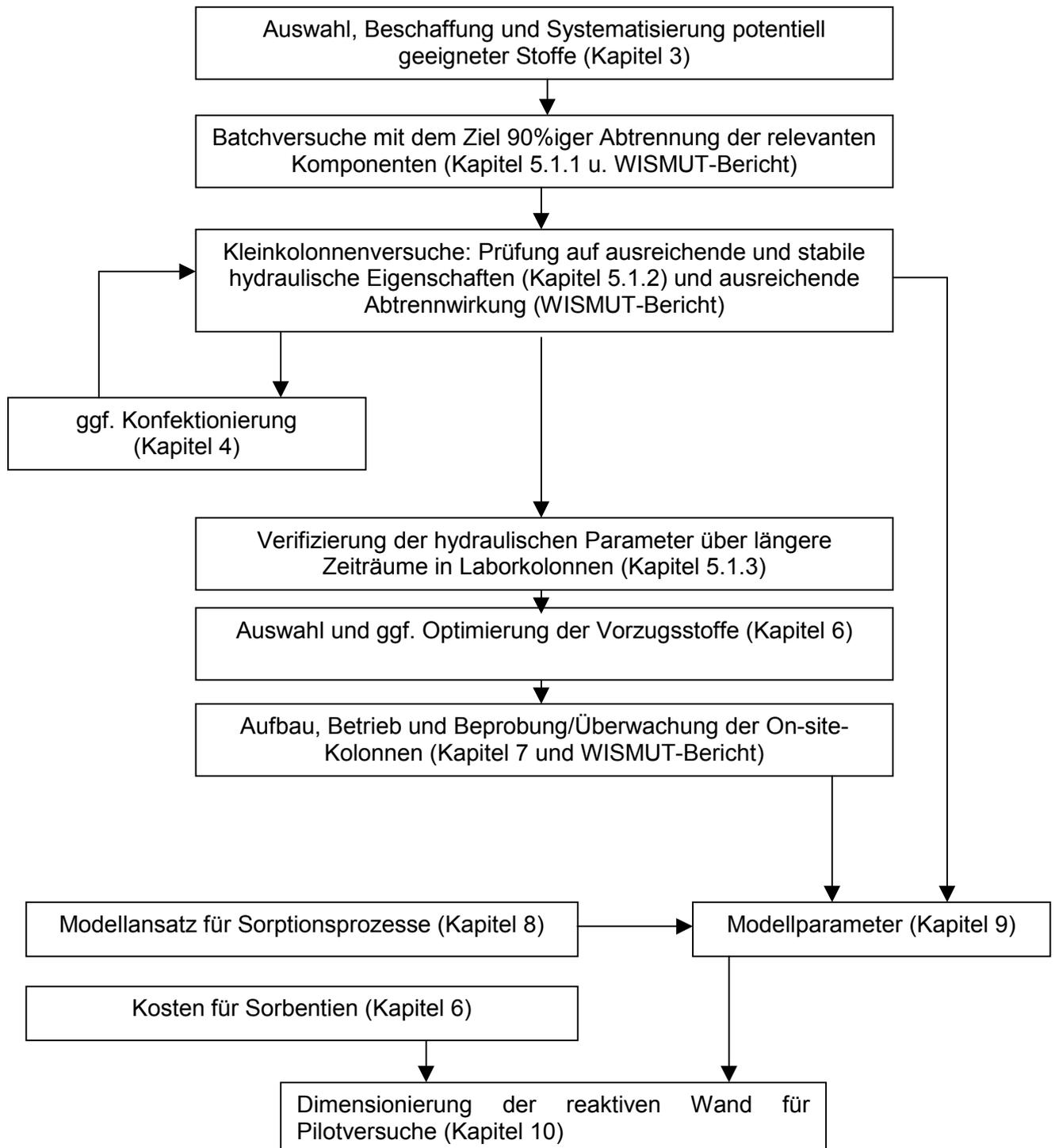
Die Besonderheit der Wässer am Standort Helmsdorf der WISMUT GmbH liegt in der sodaalkalischen Aufbereitungstechnologie, in deren Ergebnis die Hauptkontaminante Uran als Komplex vorliegt. Für Wässer dieser Zusammensetzung waren keine unmittelbar einsetzbaren passiven Behandlungsmethoden verfügbar, so daß erheblicher wissenschaftlicher Aufwand in die Entwicklung geeigneter Verfahren zu investieren war.

Die Ergebnisse der Labor- und Kolonnenversuche bilden die Grundlage für die Modellierung. In Verbindung mit der Parametrisierung der gefundenen Zusammenhänge erfolgt eine Übertragung des Verfahrens auf den technischen Maßstab, eine Abschätzung von Standzeiten und darauf aufbauend der Investitions- und Betriebskosten.

Eine Übersicht über die einzelnen durch B.P.S. Engineering GmbH bearbeiteten Teilaufgaben und ihre Einbindung in das Gesamtprojekt im Abschlußbericht zeigt Abbildung 1.

¹ Der Pilotversuch ist nicht Gegenstand der ersten Phase des Projektes, sondern wird in der Phase II realisiert.

Abbildung 1 Übersicht über den Aufbau des Abschlußberichtes



3 Bereitstellung und Systematisierung von reaktiven Materialien

3.1 Spezifik der Wässer und Anforderungen an reaktive Materialien

Aus der Literatur bekannt und sowohl im Labor als auch in Pilotversuchen getestet wurden eine Reihe reaktiver Materialien. Die Grund- und Sickerwässer, an denen die reaktiven Materialien bislang getestet wurden, enthalten ausschließlich Uranspezies in Form von Uranyl-sulfat, das aus der schwefelsauren Laugung von Uranerzen infolge von Pyritoxidation, stammt.

Wesentlich komplizierter stellen sich die Verhältnisse dar, wenn die zu reinigenden Wässer aus einer Uranaufbereitungsanlage entstammen, in der das Erz sodaalkalisch aufgeschlossen wurde. In dem für dieses Projekt relevanten Absetzbecken Helmsdorf sind Wässer aus der sodaalkalischen Laugung gesammelt. Uran liegt in diesen Wässern als stabiler Trikarbonatokomplex vor, der in einem großen pH-Bereich (2,3 bis 11,4) sehr beständig ist.

In Auswertung der Literaturrecherche wurde, unter Berücksichtigung der oben genannten Spezifik der zu behandelnden Wässer, durch B.P.S. Engineering GmbH eine große Anzahl reaktiver Materialien ausgewählt. Diese wurden für die Laboruntersuchungen zur Verfügung gestellt. Gleichzeitig wurde nach weiteren produktbezogenen Informationen recherchiert.

Neben den materialspezifischen Kenngrößen (chemische und physikalische Parameter) wurden auch Informationen zu Preisen, zur Lieferfähigkeit und langfristigen technischen Verfügbarkeit eingeholt. Diese Angaben sind für die Abschätzung der Wirtschaftlichkeit der entwickelten technologischen Lösungen von wesentlicher Bedeutung. In der Recherche wurden auch Informationen zu bisherigen Einsatzgebieten, zu Referenzprojekten und zu Ergebnissen bei der Behandlung von kontaminierten Wässern gewonnen.

Die Kenndaten der reaktiven Materialien mit weiteren Informationen zu Ansprechpartnern, Kontaktpersonen, Möglichkeiten zur Modifikation, verwandte Stoffe und -gruppen usw. werden in einer Datenbank gesammelt und systematisiert.

Eine weitere wichtige Aufgabe im Zuge der Bereitstellung von reaktiven Materialien stellt ihre Systematisierung dar. Für manche Stoffe mußten auch die Stoffzusammensetzungen bzw. der Wirkmechanismus ermittelt werden, da für sie teilweise nur ein Handelsname mit geringen oder völlig fehlenden Angaben zu Zusammensetzung, Chemismus oder Herstellungsverfahren verfügbar ist. Gleiche oder ähnliche Materialien werden in Stoffgruppen zusammengefaßt (wie z. B. metallisches Eisen mit den Vertriebsformen Eisenpulver p. a., Eisenschwamm, Eisenspäne, Schrott usw.). Die Untersuchungen im Labor werden mit einem Vertreter, der für diese Stoffgruppe repräsentativ ist, durchgeführt.

Für die Bewertung und Auswahl geeigneter reaktiver Materialien wurde ein Katalog mit den in Tabelle 1 zusammengestellten Bewertungskriterien erarbeitet und angewandt.

Tabelle 1 Kriterien zur Klassifizierung und Bewertung der reaktiven Materialien

Kriterium	Kenntnisstand	Kenndaten, ggf. Mindestanforderungen
Reduzierung und Zusammenfassung von reaktiven Stoffen in Stoffgruppen	vorhanden bzw. in Recherche	chemische Zusammensetzung und Wirkmechanismus
Abtrennverhalten gegenüber Uran	im Ergebnis von Laborversuchen vorhanden	Kinetik und Abtrennkapazität
Abtrennverhalten gegenüber Ra-226		Kinetik und Abtrennkapazität
Abtrennverhalten gegenüber Arsen		Kinetik und Abtrennkapazität
Abtrennverhalten für mehrere Komponenten		Kinetik und Abtrennkapazität Konkurrenzionen
Selektivität der Abtrennung gegenüber anderen Stoffgruppen, die nicht abgetrennt werden sollen, und oft zu Verblockungen oder Zerstörungen der reaktiven Materialien führen	im Ergebnis von Laborversuchen vorhanden	
Verfügbarkeit	vorhanden bzw. in Recherche	ca. 10 bis 100 Jahrestonnen
Handelspreis	vorhanden/ kurzfristig verfügbar	erst im Zusammenhang mit den Abtrennraten und ggf. Kosten der Vorbehandlung als Entscheidungskriterium wirksam
mechanische Stabilität Abrieb, Löslichkeit in Wasser, Verkrustung von Oberflächen	im Ergebnis von Laborversuchen vorhanden	Stoffe mit ungenügender Stabilität müssen konfektioniert werden
chemische Stabilität	im Ergebnis von Laborversuchen vorhanden	keine Freisetzung von Schadstoffen, keine Gasbildung
biologische Stabilität, besonders für organische Stoffe	wird für Materialien, die sich in den technischen Kolonnen bewähren, durchgeführt	
hydraulische Leitfähigkeit	Bestimmung in Vorbereitung der technischen Kolonnen bzw. bei der Konfektionierung	$> 10^{-4}$ m/s
Notwendigkeit und Möglichkeiten zur Konfektionierung um nachteilige Stoffeigenschaften wie Korngröße, Flüssigchemikalie usw. auszuschalten.	Erkenntnisse werden im Rahmen der Untersuchungen zur Konfektionierung gewonnen	

3.2 Systematisierung der Materialdaten in einer strukturierten Datenbank

Ausgehend von der unter Punkt 3 begonnenen Datensammlung wurde eine Möglichkeit gesucht, die sehr umfangreiche Datensammlung in eine Form zu überführen, die eine Nutzung über das Projekt hinaus erlaubt, aber gleichzeitig eine ständige Aktualisierung durch neu hinzukommende Daten erlaubt. Als geeignet erwies sich eine Datenbank unter MS Access.

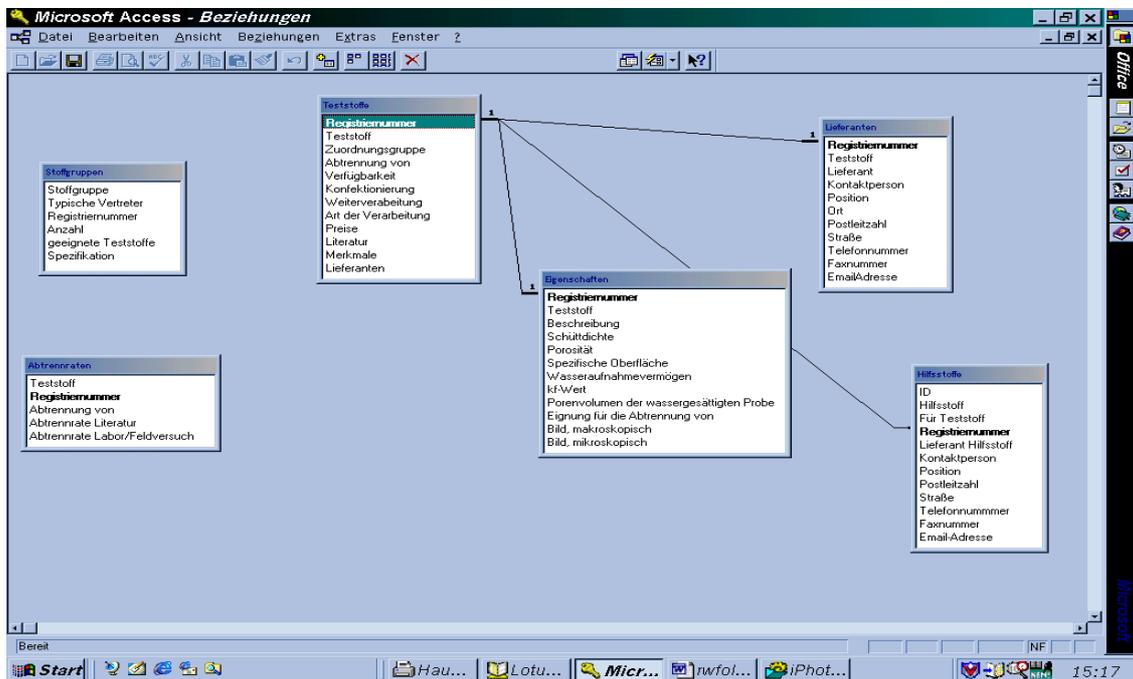
Die Kenndaten der reaktiven Materialien mit weiteren Informationen zu Lieferfirmen, Kontaktpersonen, Möglichkeiten zur Modifikation, verwandten Stoffen und Gruppen werden in einer Access-Datenbank gesammelt und systematisiert. Die Datenbank besteht aus einer Anzahl von miteinander verknüpften thematischen Tabellen, wie:

- Tabelle „Teststoffe“
- Tabelle „Eigenschaften“
- Tabelle „Lieferant/Produktanbieter“ und weiteren.

In Datenbanken können über eine sogenannte „Primärschlüsselvergabe“ Verknüpfungen zwischen der „Mastertabelle“ und den untergeordneten Tabellen aufgebaut werden. Die Tabelle „Teststoffe“ wird als Mastertabelle definiert.

In der Datenbank werden zwischen der Mastertabelle „Teststoffe“ mit einer 1:n-Verknüpfung Beziehungen zu den Tabellen Eigenschaften und Lieferanten, aufgebaut. Weitere ergänzende Daten können noch aus den Tabellen Hilfskomponenten und Abtrennraten bezogen werden. Mit Hilfe von Abfragen können gezielt Daten zu ausgewählten Teststoffen kombiniert werden.

Abbildung 2 Ansicht der Stoffdatenbank unter MS Access



Die Datenbank in ihrer jetzigen Form gewährt einen Überblick bzw. Abfragen über ca. 10 Stoffgruppen, mit mehr als 100 verschiedene Einzelmaterialien. Die Stoffdatenbank wurde über die gesamte Projektarbeit und darüber hinaus gepflegt und erweitert. Die Verknüpfung zur recherchierten Literatur entsprechend den einzelnen reaktiven Materialien erfolgt über eine externe Datenbank, welche bei der WISMUT GmbH geführt wird.

Zu allen Arbeitsschritten der Vorbereitung der Ausgangsmaterialien, der Konditionierung und des Einsatzes wurde ein umfangreiches Fotoarchiv erstellt. Von allen getesteten reaktiven Materialien wurden Aufnahmen mittels Digitalkamera und mittels Mikroskopkamera gemacht. Ausgewählte Bilder zu den einzelnen Teststoffen werden in den als Formular erstellten Datenblättern für die einzelnen Teststoffe eingebunden. Beispielbilder werden in der Anlage „Bildokumentation“ gezeigt.

Der vorhandene Datenbestand wurde auch im 1. Halbjahr 2000 gepflegt und erweitert. Neu aufgenommen wurden in die Datenbank Aussagen und Kennzahlen zu Stoffen, die als Alternativen zu den bisher eingesetzten untersucht wurden. Es handelt sich dabei um unterschiedliche Qualitäten von Titanoxidhydrat und Schwerspat bzw. Bariumsulfat von bisher noch nicht berücksichtigten Lieferanten bzw. Herstellern.

4 Konfektionierung der reaktiven Materialien

4.1 Allgemeines

Der Einsatz von reaktiven Materialien in permeablen reaktiven Wänden stellt besondere Anforderung hinsichtlich der chemischer und mechanischer (hydraulischer) Stabilität der Materialien. Eine Vielzahl der in die Untersuchung einbezogenen reaktiven Materialien erfüllen die oben genannten Anforderungen ohne Vorbehandlung nicht. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit zur Konfektionierung der reaktiven Materialien, wenn sich diese in Vorversuchen (Batchversuche, Kleinstkolonnen) als reaktiv und damit grundsätzlich geeignet für den Einsatz in passiven Wasserbehandlungsanlagen erwiesen haben.

Das Ziel der Konfektionierung besteht darin, die Materialien ohne nennenswerten Verlust ihrer Reaktivität in eine körnige feste Struktur zu überführen, die den Einsatz in einer Reaktiven Wand ermöglicht. Für alle Verfahren zur Konfektionierung der reaktiven Materialien müssen die nachfolgenden Forderungen erfüllt werden:

- zum Ausgangsstoff vergleichbare Reaktionsfähigkeit hinsichtlich der selektiven Abtrennung von gelösten Kontaminanten
- allgemeine mechanische Stabilität
- Wasserunlöslichkeit der neuen Struktur
- hydraulische Leitfähigkeit in einer Schüttung $> 10^{-4}$ m/s
- keine unerwünschten Nebenreaktionen (wie z.B. Mitfällung und weitere Quellen) durch die Trägermaterialien

Von den in Vorversuchen als grundsätzlich geeignet herausgestellten Reagenzien müssen Titanoxidhydrat und Bariumsulfat konfektioniert werden. Die übrigen Teststoffe können im Lieferzustand in den halbtechnischen Kolonnen eingesetzt werden. Konfektionierungsversuche wurden darüberhinaus mit weiteren Stoffen bzw. Stoffgruppen durchgeführt, da die Hoffnung bestand, ausreichende Abtrennergebnisse mit diesen Verbindungen zu erzielen (siehe Punkt 4.2).

Im Folgenden werden verschiedene Möglichkeiten zur Konfektionierung beschrieben, in deren Ergebnis für Titanoxidhydrat (Lieferant „Kronos Titan“) und für Schwerspat (Lieferung aus Restbeständen der Blanc-Fix-Produktion UBIG mbH) die geeignetesten Verfahren ausgewählt wurden. Die ausgewählten Verfahren wurden in dem Maße optimiert, daß kleintechnische Mengen für die On-site-Kolonnen hergestellt werden können. Im 1. Halbjahr 2000 wurden als Alternativen zu den bisher eingesetzten Titanoxidhydrat- und Schwerspatqualitäten Produkte weiterer Anbieter auf ihre Eignung getestet. Das Hauptproblem bei diesen Untersuchungen besteht darin, die bisher entwickelte Technologie zur Herstellung von granulierten Stoffen (granuliertes Titanoxidhydrat bzw. „Hedulit“ und granulierter Schwerspat „Hedulat“) auf die unterschiedlichen Qualitäten der Stoffe anzupassen.

4.2 Einsatz von Trägermaterialien

Beim Einsatz von Trägermaterialien für die Konfektionierung von reaktiven Stoffen wurden zu folgenden Methoden theoretische Betrachtungen und Versuche durchgeführt

- Einbindung in hydraulische Bindemittel
- Einbindung in Tone
- Einbindung in Schiefer
- Einbindung in PUR-Schaum

4.2.1 Einbindung in hydraulische Bindemittel

Als das bekannteste hydraulische Bindemittel wurde Zement untersucht. Für den vorliegenden Anwendungsfall muß jedoch Zement als Trägermaterial ausgeschlossen werden. Laborversuche, die das Ziel hatten, Zementprodukte als reaktive Materialien zu testen, zeigten, daß aufgrund der hohen Sulfat- und Karbonatgehalte der zu behandelnden Wässers eine heftige Reaktion mit dem verfügbaren freien Kalk einsetzte. Dabei kam es zu Ablagerungen, die überwiegend aus Gips und Calcit bestehen, und bereits nach wenigen Tagen zu einer vollständigen hydraulischen Blockierung der Klein-Kolonnen führten. Aus diesem Grund sind alle kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel für die Konfektionierung im vorliegenden Fall ungeeignet.

Als ein erfolgversprechendes kalkfreies hydraulisches Bindemittel wurde Geopolymer[®] getestet (Zwischenbericht, Arbeitstand 2. Halbjahr 1999). Versuche zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von reinen Geopolymer[®]-Verbindungen haben gezeigt, daß dieses Material nur unbefriedigende Abtrennleistungen besitzt. Unerwünschte Nebenreaktionen mit den zu behandelnden Wässern traten nicht auf. Aufgrund dieser Tatsache wurde untersucht, ob sich flüssige und feste pulverförmige reaktive Stoffe in Geopolymer einbinden lassen.

Dabei wurden zwei Richtungen verfolgt:

- Einbinden der reaktiven Materialien in eine Matrix aus Geopolymer mit anschließender mechanischer Bearbeitung (Brechen) und Herstellen verschiedener Siebschnitte,
- Einbinden der Materialien in eine Geopolymermatrix unter gleichzeitiger Zufuhr eines Porenbildners (Schäumer).

Versuche zum Einbinden von pulverförmigen reaktiven Materialien in Geopolymer wurden hauptsächlich mit Eisenschwamm-Feinmaterial, Schwerspat, Aluminiumoxid und Titandioxid durchgeführt. Die Versuche zeigten, daß nicht alle Pulverkomponenten in gleicher Weise behandelt werden können. So läßt sich Schwerspat sehr gut in Geopolymer einbinden und gleichzeitig mit einem Porenbildner verarbeiten ("Hedulat"). Gleiches gilt für Eisenschwamm-Feinmaterial und auch für Titandioxid hinsichtlich der Verarbeitung. Die Massenanteile, die in die

Geopolymermatrix eingebracht werden können, sind dabei sehr unterschiedlich.

Die Laboruntersuchungen haben gezeigt, daß Bariumsulfat mit Geopolymer geschäumt sehr gut für die Abtrennung von Radium aus kontaminierten Wässern geeignet ist. Das Verfahren zum Einbinden von Bariumsulfat in Geopolymer wurde daher optimiert. Die Rezepturen wurden unter folgenden Aspekten verändert:

- große spezifische Oberflächen
- maximaler Bariumsulfatgehalt in der Verbindung
- Gewährleistung der mechanischen Stabilität bei der Lagerung unter Wasser
- Gewährleistung eines gleichbleibenden Reaktionsvermögens gegenüber Radium
- Geringe Verluste beim Brechen

Im Ergebnis der Optimierung kann festgestellt werden, daß

- die maximal mögliche Bariumsulfatmenge, die in Laborversuchen ermittelt wurde, im kleintechnischen Maßstab reproduziert werden kann,
- die Porenstrukturen gut reproduziert werden können,
- gleichbleibende reaktive Eigenschaften erreicht werden können,
- die mechanische Stabilität über einen Zeitraum von mindestens 13 Monaten gesichert werden kann (halbtechnische Kolonne am Standort Pöhla arbeitet seit September 1999)

Das geschäumte Geopolymer wird in Platten hergestellt und nach dem Aushärten gebrochen. Für den Einsatz in den halbtechnischen Kolonnen wurden ca. 10 kg reaktives Material im kleintechnischen Maßstab hergestellt.

Nach dem Erhärten der Mischung werden die mit Bariumsulfat gefüllten Platten gebrochen und abgeseibt. Beim Brechen entsteht ein gleichmäßiges Granulat mit wenig Unterkorn.

Die beschriebenen Eigenschaften sind in den Bildern 1 bis 3 in der Anlage dokumentiert.

Weitere Angaben zum Einsatz von geschäumtem und mit Bariumsulfat gefülltem Geopolymer in den Laborkolonnen und in halbtechnischen Kolonnen werden unter Punkt 6 gemacht. Bariumsulfat in Geopolymer eingebunden und geschäumt wird im folgenden Text unter der Bezeichnung „Hedulat“ verwendet.

Bariumsulfat/Schwerspat aus den Gruben der Firma Sachtleben Chemie wurde nach der gleichen Technologie verarbeitet wie der ursprünglich eingesetzte Schwerspat aus der Blanc-Fix-Produktion der UBIG mbH Wünschendorf. Das feinpulvrige Bariumsulfat wurde in eine Geopolymermatrix eingebunden, anschließend wurde ein Porenbildner zugesetzt. Es entsteht ein kompaktes Material mit nur sehr feinen Poren. Die Stabilität des Material im Wasser ist gut.

4.2.2 Einbinden in Tone

Tone werden bei der Herstellung von verschiedenen industriellen Granulaten

eingesetzt. Die Herstellung der Mischung erfolgt ebenfalls wie bei hydraulischen Bindemitteln, benötigt jedoch einen weiteren Schritt der Behandlung, das Brennen.

Versuche zum Einbinden von reaktiven Materialien in Ton wurden hauptsächlich mit Titanoxidhydrat durchgeführt. Dieses Material (es liegt im Ausgangszustand als Suspension vor) lieferte in den Vorversuchen mit Originalwässern sehr gute Ergebnisse bezüglich Abtrennung der Schadstoffkomponente Arsen. Als Suspension ist Titanoxidhydrat weder in Laborkolonnen noch in halbtechnische Kolonnen einsetzbar.

Zur Konfektionierung wurden Ton und Titanoxidhydrat in unterschiedlichen Verhältnissen vermischt. Um eine ausreichend große und reaktive Oberfläche zu erzielen, wurden die Mischungen zusätzlich mit Porenbildner/Schäumern versetzt. Neben der Variation der Komponenten reaktives Material, Ton und Porenbildner wurde ebenfalls die Brenntemperatur im Bereich von 600 – 800 °C variiert. Nach dem Brennen wurde das reaktive poröse Material gebrochen und ein gleichmäßiger Siebschnitt hergestellt.

Das Granulat wurde in Laborkolonnen auf seine Reaktivität getestet. Im Auswertung der Labortest muß festgestellt werden, daß durch die Konfektionierung/Verarbeitung (Brennen) von Titanoxidhydrat mit Ton die bekannte Reaktivität von Titanoxidhydrat erheblich herabgesetzt wird. Damit scheidet dieses Verfahren zur Konfektionierung von Titanoxidhydrat mittels Ton aus den weiteren Betrachtungen aus.

4.2.3 Einbinden in Schiefer

Ein weiteres potentiell Trägermaterial ist Blähschiefer. Als Lieferant für Blähschiefer stehen die Thüringischen Schiefergruben Unterloquitz zur Verfügung. Blähschiefer ist ein Leichtzuschlagstoff mit porigem Gefüge, der aus dem natürlichen Rohstoff Schiefer hergestellt wird. Durch eine thermische Behandlung entsteht Blähschiefer.

Als reaktives Material zum Einbinden in Blähschiefer war Titanoxidhydrat vorgesehen. Die nicht zufriedenstellenden Ergebnisse nach der Konfektionierung von Titanoxidhydrat mit Ton und dem anschließenden Brennen bei Temperaturen bei 600 – 800 °C lassen vermuten, daß die Reaktivität von Titanoxidhydrat durch das Einbinden in Blähschiefer ebenfalls erheblich vermindert wird. Die Herstellung von Blähschiefer erfolgt in Drehrohröfen bei Temperaturen über 1000 °C. Die getroffene Vermutung stützt sich auch auf die Tatsache, daß Titanoxidhydrat die Vorstufe für Titandioxid darstellt. Titanoxidhydrat wird bei Temperaturen von ca. 1000 °C in Titandioxid überführt. Die Laboruntersuchungen (Batch-Versuche) haben gezeigt, daß Titandioxid selbst im Vergleich zu Titanoxidhydrat nur eine sehr geringe Reaktivität besitzt. Aufgrund dieser Fakten wurden Untersuchungen zum Einbinden speziell von Titanoxidhydrat in Blähschiefer nicht weiterverfolgt.

4.2.4 Einbindung im PUR-Schaum

Im Jahresbericht 1999 wurde festgestellt, daß bei den von B.P.S. Engineering GmbH kontaktierten PUR-Schaumherstellern fast keine Erfahrungen zum Einbinden von pulverförmigen, feinkörnigen oder flüssigen reaktiven Stoffen in eine Matrix aus PUR-Schaum vorliegen. Um das Verhalten von PUR-Schaumkörpern im Wasser zu testen, wurden an handelsüblichen Schaumstoffteilen und -flocken (Weichschaum) erste Untersuchungen durchgeführt. Die Voruntersuchungen sollten klären, wie PUR-Schaumkörper die Anforderungen bezüglich der allgemeinen mechanische Stabilität, hydraulischen Leitfähigkeit in einer Schüttung und k_f -Werte $> 10^{-4}$ m/s erfüllen.

Bei den Vorversuchen zur Durchströmbarkeit von PUR-Schaum wurde festgestellt, daß Weichschaum-Körper oder Schüttungen aus Flocken nach einer relativ kurzen Zeit in der Kolonne ihre Formstabilität verlieren und „in sich zusammenfallen“. Dadurch wird die Durchströmbarkeit des Schaumes stark vermindert bzw. fast vollständig unterbunden. Aufgrund dieser Eigenschaft wurden die Untersuchungen zum Einbinden reaktiver Materialien in PUR-Schaum (Weichschaum) nicht fortgeführt.

Geeigneter erscheint für die Anwendung PUR-Hartschaum. Gesonderte Untersuchungen, speziell zum Einbinden organischer Polymere in den PUR-Hartschaum stehen kurz vor dem Abschluß. Die Arbeiten dazu werden bei FhG-IAP Teltow durchgeführt.

4.3 Strukturierung mittels Kleben

In den Voruntersuchungen wurden folgende handelsübliche Leime (Bindemittel) getestet:

- Latex-Bindemittel
- Acryl-Bindemittel
- Tapetenleim
- Leim auf der Basis von Vinylacetat

Mit den einzelnen Leimsorten und pulverförmigen reaktiven Materialien (z. B. Titandioxid) wurden monolithische Körper hergestellt. Nach dem Aushärten bzw. Trocknen wurden die Körper gebrochen. Die mit Latex-Bindemittel, Acryl-Bindemittel und Tapetenleim hergestellten Körper waren trotz Trocknung im Trockenschrank noch elastisch. Dadurch wurde ein mechanisches Zerkleinern der Körper erheblich beeinträchtigt.

Das Kleben, also Verketteten von pulverförmigen reaktiven Stoffen bzw. Suspensionen konnte am effektivsten mit einem Kleben auf Vinylacetatbasis durchgeführt werden. Gleichzeitig mit diesem Spezialkleber ist der Einsatz von Porenbildnern möglich. Die klebende Wirkung wird durch den Schäumer nicht aufgehoben. Es können poröse

Körper hergestellt werde, die sich nach dem Trocknen gut mechanisch zerkleinern lassen. Dabei wurden wiederum zwei Richtungen verfolgt:

- Verarbeiten der Pulver und Suspensionen mit einem auf Vinylacetat basierendem Leim, der die einzelnen Suspensions- bzw. Pulverteilchen aneinander kettet. Der ausgehärtete Monolith wurde durch Brechen auf eine Korngröße 1 mm bis 3 mm zerkleinert.
- Verarbeitung der Pulver und Suspensionen mit einem Leim aus Vinylacetat unter gleichzeitiger Zufuhr von Porenbildnern mit anschließender mechanischer Zerkleinerung.

Die Versuche zur Strukturierung mit Leim wurden unter anderem mit

- Titandioxid verschiedener Spezifikationen
- Titanoxidhydrat,
- mit dem Sepiolith-Produkt Pansil,
- mit Eisenschwamm-Feinmaterial und
- Tonsil

durchgeführt.

Für Titanoxidhydrat ist diese Form der Konfektionierung die momentan erfolgreichste. Die Reaktivität von Titanoxidhydrat wird durch diesen Verarbeitungsweg nicht verringert. Für die Herstellung kleintechnischer Mengen für die halbtechnischen Kolonnen wurden das Herstellungsverfahren weiter optimiert. Für die halbtechnischen Kolonnen Versuche wurden ca. 100 kg Titanoxidhydrat verarbeitet. Im folgenden Text wird für geklebtes und geschäumtes Titanoxidhydrat die Bezeichnung „Hedulit“ verwendet. Abbildungen von Titanoxidhydrat im Ausgangszustand und in der konfektionierten Form als „Hedulit“ sind in der Anlage Bilddokumentation.

„Hedulit“ wird in halbtechnischen Kolonnen an den Feldstandorten Culmitschaue, Zinnborn und Helmsdorf Hauptdamm-Vorland eingesetzt.

Das oben beschriebene Verfahren wurde auch auf Titanoxidhydrat aus der Produktion der Sachtleben Chemie angewendet. Es ist ohne weitere Anpassungsarbeiten anwendbar. Für Titanoxidhydrat aus der Produktion ist das Verfahren nicht ohne weiteres übertragbar, da diese Produkte in Pulverform vorliegen. Das Titanoxidhydrat aus der Produktion von „Kronos Titan“ wird vorerst bevorzugt eingesetzt, da diese Lieferform die höhere Konzentration an Wirksubstanz besitzt und auch das kostengünstigere Produkt ist.

4.4 Kompaktieren unter hohem Druck

Ein Kompaktieren/Tablettieren von reaktiven Materialien unter hohem Druck ist für die Konfektionierung von pulverförmigen Substanzen geeignet. Beim Tablettieren erfolgt ein Zusammenballen von Feingut durch ein- oder zweiseitiges mechanisches Zusammenpressen unter hohem Preßdruck zum Zwecke des Stückigmachens als Formling.

Es wurden Laborversuche zum Tablettieren von Titandioxid durchgeführt. Die hergestellten Tabletten wurden für die Untersuchungen in den Laborkolonnen wieder geringfügig zerkleinert. Mit diesem Granulat wurden die Laborkolonnen beschickt.

Bei der nachfolgenden Beaufschlagung mit Wasser lösten sich die gebrochenen Tablettenstücke jedoch sehr schnell wieder auf, und die Kolonne war wieder mit pulvrigen Titandioxid gefüllt. In diesem Zustand besitzt Titandioxid nur noch eine sehr geringe hydraulische Leitfähigkeit, so daß die Laborkolonnen sehr schnell verblockten.

Es wurden keine weiteren Versuche zum Tablettieren von pulverförmigen reaktiven Materialien durchgeführt. Zwischenzeitlich waren aus der großen Anzahl der getesteten Stoffe die reaktivsten Materialien selektiert. Neben anderen pulverförmigen Stoffen konnte sich Titandioxid nicht in die Gruppe der reaktivsten Stoffe einordnen und wurde somit nicht mehr in die weiteren Betrachtungen einbezogen.

4.5 Einsatz von Geotextilien

Neben den bereits unter den Punkten 4.2 bis 4.4 beschriebenen Möglichkeiten zur Konfektionierung wurde durch B.P.S. Engineering GmbH auch geprüft, ob Geotextilien im Rahmen des zu bearbeitenden Themas eingesetzt werden können. In einem Gespräch mit dem Gebietsleiter Süd von Naue-Fasertechnik GmbH & Co. KG wurden verschiedene Aspekte zu diesem Thema betrachtet.

Der Einsatz von Geotextilien wurde

- zur Konfektionierung von feinkörnigen Materialien > 0,2 mm und
- zum Abdichten von Spundwänden im „Funnel and Gate“ Bereich

geprüft.

4.5.1 Konfektionierung reaktiver Materialien in Geotextilien

Durch den Projektpartner FhG IAP werden organische Polymere als reaktive Stoffe untersucht. Diese Materialien sind Ionenaustauscherharze bzw. liegen in einer Form vor, die dem Harz entspricht. Die reaktiven Materialien besitzen Korngrößen im Bereich 0,2 bis 1 mm. Für diese Stoffe ist aufgrund der ausreichenden hydraulischen Leitfähigkeit eine Konfektionierung, wie sie unter Punkt 3 beschrieben wurde, nicht erforderlich. Es bleibt jedoch die Frage des Handlings von Ionenaustauscherharzen und anderen feinkörnigen Materialien. Eine Lösung ist besonders dann wichtig, wenn eine andere Form der Konfektionierung ausscheidet und wenn während der Betriebszeit eine Regeneration oder ein Austausch der Materialien erfolgen soll.

Geotextilien im „Gate“-Bereich können als Konfektionsmatrix für die reaktiven Materialien eingesetzt werden. Als Konfektionsmatrix können neben den bereits beschriebenen Hüllen der Bentonitmatten auch Geotextilmatten mit einem inneren Stützgerüst (Typ Secudrän oder Secumat) und Geotextilcontainer (Typ Terrafix) eingesetzt werden. Besonders in die Matten mit innerem Stützgerüst und in die nachfolgend beschriebenen Container kann riesel- bzw. fließfähiges reaktives Material eingebracht werden. Die Geotextilmatten mit innerem Stützgerüst sind bis zu einer maximalen Stärke von 12 cm verfügbar.

Als geeigneter für den Einsatz im Gate-Bereich sind die Geotextilcontainer vom Typ Terrafix einzuordnen. Diese Container können im Baukastensystem verarbeitet werden. Durch den Einbau im Baukastensystem wird eine vollkommene Überlappung und eine für den gesamten Gate-Bereich gleichmäßige Stärke des zu durchströmenden reaktiven Materials erreicht. Geotextilcontainer können sich flexibel an die Umgebung anpassen und damit auch auf Veränderungen in der Umgebung (Erbewegungen) reagieren.

4.5.2 Abdichten von Spundwänden

Für reaktive Wände in der Ausführung „Funnel and Gate“ ist der Einsatz von Geotextilien für den „Funnel“-Bereich denkbar. Bentonitmatten könnten die Anforderungen hinsichtlich der Abdichtung im Trichterbereich gut erfüllen.

Bentonitmatten bestehen aus Geotextilmaterial und einer zwischen den Geotextilschichten eingebrachten Bentonitschicht. Die beiden Geotextilschichten sind vollflächig vernadelt, so daß das dazwischen befindliche Bentonitpulver fixiert wird.

Bentonitmatten sind in unterschiedlichen Stärken verfügbar, wobei eine Stärke von zwei Zentimetern nicht überschritten werden kann. Um den gewünschten Abdichteffekt zu erzielen, können Bentonitmatten bis zu drei Lagen übereinander bzw. überlappend in das Erdreich eingebracht werden. Das Wasser - Aufnahmevermögen des Bentonitpulvers kann bis zu 250 % betragen. Mit der Wasseraufnahme ist ein Dicken/Stärken-Wachstum von bis zu 200 % verbunden.

Vom Hersteller wird für die Bentonitmatten ein k_f -Wert von 10^{-10} m/s garantiert. Um mit den Bentonitmatten vollflächige Abdichtungen zu erreichen, werden die Matten mit einem Überlappungsbereich von mindestens 30 cm verarbeitet.

5 Bestimmung von hydraulischen Parametern

5.1 Allgemeine Vorgehensweise

5.1.1 Batchversuche

Alle aus der Literaturrecherche als geeignet selektierten Teststoffe wurden in Batchversuchen auf ihre Eignung zur Abtrennung von Uran, Radium und Arsen aus den zu behandelnden Sickerwässern getestet.

In den Batchversuchen wurden jeweils 20 g Trockensubstanz in 1 Liter Sickerwasser über 24 h in einem Überkopfschüttler mit einer Drehzahl von 3 U/min bewegt. Die dabei erhaltenen Eluate wurden filtriert und auf die relevanten Parameter analysiert. Zur Bewertung der Reaktivität wurde als Kriterium die Abreicherung an Uran, Radium und Arsen als prozentualer Anteil benutzt. Als geeignet werden die Reagenzien eingestuft, die mindestens 90 % der relevanten Komponente aus der Lösung entfernen. Die Zusammenstellung der Ergebnisse der Batchversuche erfolgt im Abschlußbericht der WISMUT GmbH.

Die nach den Batchversuchen selektierten Reagenzien wurden anschließenden in Kleinkolonnen getestet.

5.1.2 Kleinkolonnenversuche

In den Kleinkolonnen wurden die Reagenzien zunächst in ihrem ursprünglichen Zustand eingesetzt. Es zeigte sich sehr bald, daß die Struktur einzelner Reagenzien nicht geeignet ist die Durchströmbarkeit stationärer Kolonnen über einen längeren Zeitraum zu garantieren. Aus diesen Ergebnissen ergab sich die Notwendigkeit, die als geeignet ausgewählten Teststoffe zu konfektionieren und in eine Granulatform zu überführen.

Zu diesen Stoffen gehören Titanoxidhydrat und Bariumsulfat. Die Konfektionierung dieser reaktiven Stoffe wurde unter Punkt 4 ausführlicher beschrieben. Durch das Überführen in eine kompaktere und beständigere Form werden einerseits das Handling dieser Stoffe verbessert und zum anderen die hydraulischen Eigenschaften über einen langen Zeitraum gesichert. Andere Reagenzien, wie Blumenerde auf Torfbasis, wurden aus dem Untersuchungsprogramm gestrichen und durch die reaktive Komponente, in diesem speziellen Fall Torf, ersetzt. Alle weiteren Untersuchungen werden mit Torf selbst durchgeführt. Torf ist als Industrietorf in verschiedenen Körnungen erhältlich, die die Anforderungen hinsichtlich der hydraulischen Leitfähigkeit besser erfüllen.

Die Ergebnisse der Kleinkolonnenversuche sind ebenfalls im Abschlußbericht der WISMUT GmbH detailliert dokumentiert.

5.1.3 Laborkolonnen

In der nächsten Stufe wurde in Laborkolonnen (ca. 600 ml Inhalt) die Stabilität der ausgewählten reaktiven Granulate mit Originalwasser getestet. Mit Hilfe der Laborkolonnen wurden gleichzeitig wichtige Parameter für die Kolonnenbeschickung in den Feldversuchen ermittelt.

Folgende Parameter wurden bestimmt:

- Wasseraufnahmevermögen
- Schüttdichte
- frei verfügbares Porenvolumen (Porenvolumen der wassergesättigten Probe)
- k_f -Wert (Wasserdurchlässigkeitsbeiwert)

5.2 Bestimmung der Schüttdichte

In einem aufgeschütteten Granulat oder feinkörnigen Pulver liegen die einzelnen Teilchen nicht dicht gepackt nebeneinander. Sie berühren sich nicht allseitig, zwischen den Teilchen befindet sich Luft. Aufgrund dieser Tatsache unterscheidet sich die Schüttdichte eines granulierten oder pulverförmigen Stoffes in den meisten Fällen von seiner Reindichte. Die Schüttdichte ist ein charakteristischer Parameter der reaktiven Stoffe, der für die Ermittlung der Einsatzmengen in den Halbertechnische Kolonnen herangezogen wird.

Für die Bestimmung der Schüttdichte wird der ausgewählte reaktive Stoffe in einen Meßzylinder eingefüllt. Die Oberfläche wird glattgestrichen und mittels Differenzwägung die Masse des eingefüllten reaktiven Stoffes ermittelt. Der Quotient aus Masse und Volumen ergibt die Schüttdichte. Es wurden die Schüttdichten von den ausgewählten reaktiven Stoffen im Originalzustand (Industrietorf, Eisenschwamm) und auch im veredeltem Zustand, also aufgebrochen für den Kolonneneinbau, bestimmt.

5.3 Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens

Diese Untersuchungen werden mit den für die Bestimmung der Schüttdichte eingewogenen Mengen an reaktiven Stoffen durchgeführt. Dieser Parameter stellt ein Zwischenergebnis für die anschließende Bestimmung des freien Porenvolumens dar.

Ein mit reaktivem Material gefüllter Meßzylinder wird vollständig mit Wasser aufgefüllt. Aufgrund der zwischen den Teilchen vorhandenen Zwischenräume können diese gleichmäßig umspült werden. Durch die vorhandenen Poren kann Wasser in das Innere der Teilchen gelangen. Das Wasser kann aufgrund der unterschiedlichen Porengrößen die Granula nicht sofort vollständig durchdringen. Der Vorgang wird deshalb solange fortgesetzt, bis das eingewogene Material kein weiteres Wasser mehr aufnehmen kann. Das überschüssige Wasser wird dekantiert und das wassergesättigte Material ausgewogen. Aus der Differenz zwischen Auswaage und Einwaage ergibt sich das Wasseraufnahmevermögen des jeweiligen reaktiven Stoffes.

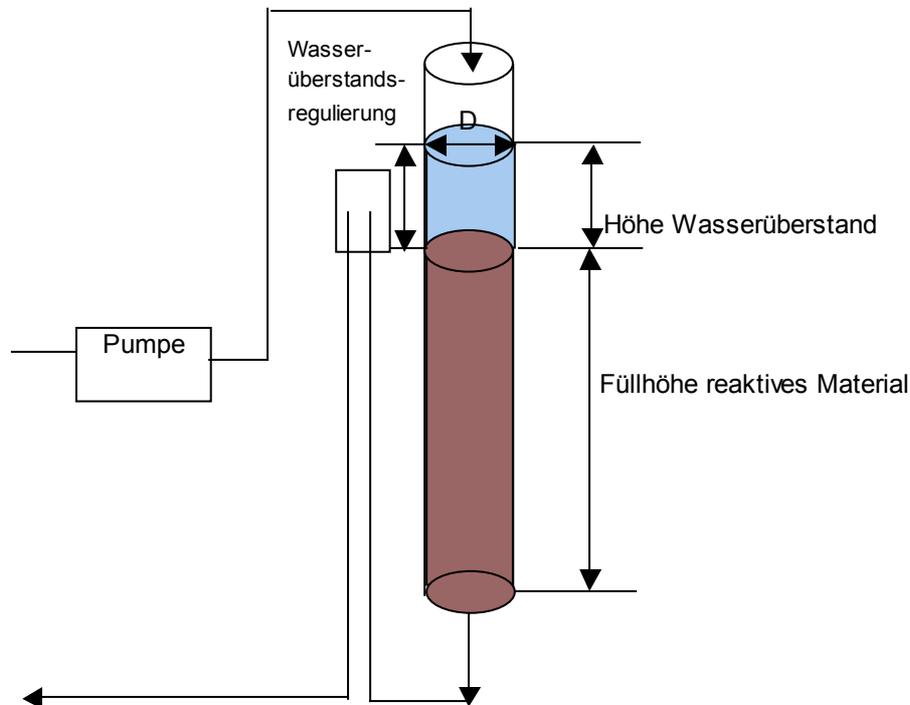
5.4 Bestimmung des Porenvolumens der wassergesättigten Probe/ freies Porenvolumen

Diese Untersuchung baut auf die unter Punkt 5.3 beschriebenen Bestimmung auf. Das wassergesättigte Material, von dem das überschüssige Wasser entfernt wurde, wird wieder in einen Meßzylinder eingewogen. Der Meßzylinder wird bis zum Wasserüberstand aufgefüllt. Aus der aufgefüllten Wassermenge wird dann das verfügbare freie Porenvolumen errechnet.

5.5 Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes (k_f -Wert)

Eine Laborkolonnen wird auf eine definierte Höhe mit reaktiven Material gefüllt. Danach wird die Kolonne mit Wasser gefüllt und die Durchflußgeschwindigkeit des überströmenden Wassers so eingestellt, daß sich über dem reaktiven Material ein definierter Wasserüberstand einstellt. Aus dem Durchmesser der Laborkolonnen, der Füllhöhe mit reaktivem Material, der Höhe des Wasserüberstandes und der Fließrate des überströmenden Wassers wird der Wasserdurchlässigkeitsbeiwert errechnet. Abbildung 3 zeigt den prinzipiellen Aufbau zur Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes.

Abbildung 3 Versuchsanordnung zur Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes



5.6 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2 hydraulische Parameter ausgewählter Reagenzien

Teststoff/	Schüttdichte [g/cm ³] Ausgangs- qualität	Schüttdichte [g/cm ³] wie in Kolonne	TS-Dichte (g TS/cm ³ Schüttvolumen) wie in Kolonne	Wasserauf- nahme [g/kg Granulat]	TS-Gehalt [%]	Porenvolumen der wasser- gesättigten Probe [%]	Wasser- durchlässig- keitsbeiwert k _r [m/s]
Ferrosorp®	0,26 – 0,65*	0,49 0,5 – 2 mm	0,49	2600	100	ca. 6	3 x 10 ⁻³
Titanoxidhydrat (Hedulit)	0,45	0,55	0,55	900	100	ca. 20	3,2 x 10 ⁻³
Bariumsulfat mit Geopolymer (Hedulit)	0,84	0,95	0,95	600	100	19 – 25	6 x 10 ⁻³ bis 2 x 10 ⁻³
Eisenschwamm	8 – 15 mm	< 15 mm 1,87	1,87	Nicht bestimmt	100	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt
Industrietorf	10 – 25 mm	Gebrochen < 6 mm 0,32	0,24	550	77	ca. 48	2,7 x 10 ⁻³
Carbion® 0,5 – 2 mm	0,60		0,16	wird als feuchtes gequollenes Material geliefert	34	Nicht bestimmt	7 x 10 ⁻⁴ bis 1 x 10 ⁻³

* in Abhängigkeit vom Körnungsspektrum

Die ermittelten Parameter zeigen, daß die ausgewählten reaktiven Stoffe die unter Punkt 4 formulierten Anforderungen hinsichtlich der hydraulischen Parameter erfüllen und damit für den Einsatz in den halbtechnischen Kolonnen geeignet sind.

6 Beschreibung der ausgewählten Reagenzien

6.1 Stoffliche Charakterisierung

Für die Versuche in den Laborkolonnen und für die halbtechnischen Kolonnen an den 4 Feldstandorten werden folgende Reagenzien ausgewählt:

- Eisenschwamm 5 - 10 mm
- *Bariumsulfat in einem hydraulischen Bindemittel (Hedulat)*
- *Titanoxidhydrat, geklebt und geschäumt (Hedulit)*
- Carbion®
- Torf/Industrietorf 1 - 6 mm
- Ferrosorp® Eisenhydroxidgranulat

Im folgendem Abschnitt werden die ausgewählten Stoffe näher beschrieben.

6.1.1 Eisenschwamm 8 – 15 mm

Eisenschwamm als stückiges Material, wie er in den halbtechnischen Kolonnen eingesetzt wird ist ein Produkt aus der Verhüttung von hämatitischen Eisenerzen. Im sogenannten „MITREX-Verfahren“ wird das Eisenerz zu metallischen Eisen mit einem Eisengehalt von ca. 93 % reduziert.

Eisenschwamm kommt am Feldstandort Hauptdamm-Vorland Helmsdorf zum Einsatz. Um die aktiven Oberflächen weiter zu vergrößern, wird der Eisenschwamm aufgebrochen. Die Kolonnen werden mit Eisenschwamm einer Körnung von 5 bis 10 mm beschickt. Das aufgebrochene Produkt besitzt eine Schüttdichte von 1,87 kg/l.

6.1.2 „Hedulat“, geschäumtes, in Geopolymer eingebundenes Bariumsulfat

Die Bestandteile von „Hedulat“ und das Verfahren zur Herstellung von kleintechnischen Mengen wurden unter Punkt 4 beschrieben. Das geschäumte und ausgehärtete Geopolymer-Bariumsulfat-Gemisch kann nach dem Brechen noch klassiert werden. Dadurch kann ein Granulat beliebiger Korngröße/Korngrößenverteilung hergestellt werden.

6.1.3 „Hedulit“, geschäumtes, geklebtes Titanoxidhydrat

Die Herstellung von Hedulit wurde ebenfalls unter Punkt 4 beschrieben. Das Bild 5 im Anhang zeigt Hedulit, wie es in den halbtechnischen Kolonnen an den Feldstandorten Culmitschaue, Hauptdamm-Vorland in Helmsdorf und Zinnborn zum Einsatz kommt. Dafür werden die geschäumten Hedulitplatten gebrochen und gesiebt. In den Kolonnen kommt Hedulit mit einem Siebschnitt 1 bis 3 mm zum Einsatz.

6.1.4 Carbion®

Carbion® ist ein aus zellulosehaltigen Naturstoffen hergestellter Kationenaustauscher. Seiner Verwendung entsprechend wird es vom Hersteller im wäßrigen gequollenen Zustand geliefert. Das feuchte Produkt besitzt eine feinkörnig Struktur mit einer Korngrößenverteilung zwischen 1 bis 2 mm. Carbion® wird an den Standorten Culmitschaue und Zinnborn in den halbtechnischen Kolonnen eingesetzt. Das Handelsprodukt besitzt einen TS-Gehalt zwischen 31 und 35 %. An dem Produkt für die halbtechnischen Kolonnenversuche wurde eine TS-Gehalt von 34,4 % und eine Schüttdicht von 0,47 kg/l bestimmt.

6.1.5 Industrietorf

Torf ist die erste Stufe des Inkohlungsprozesses von Pflanzenmaterialien. Die Hauptbestandteile von Torf sind kolloidale Humusstoffe, Huminsäuren und Humate. Der Kohlenstoffgehalt im Torf ist höher als im Ausgangspflanzenmaterial. Torf als Industrietorf ist in einem breiten Körnungsspektrum erhältlich (10 bis 25 mm).

Um die aktive Oberfläche der Torfgranula noch zu vergrößern, wird der Torf noch aufgebrochen. Es entsteht dabei Torf mit einem Körnungsspektrum von kleiner 6 mm. Diese Torfqualität wird an den Feldstandorten Culmitschaue und Zinnborn eingesetzt. Das Bild 12 im Anhang zeigt den ausgewählten Industrietorf in der Ausgangskörnung.

In den halbtechnischen Kolonnen wird Torf mit einer Körnung kleiner 6 mm eingesetzt, wobei die Fraktion kleiner 1 mm noch abgesiebt und entfernt wurde. Der klassierte Torf besitzt einen TS-Gehalt von 77,6 % und eine Schüttdichte von 0,318 kg/l.

6.1.6 Ferrosorp®

Ferrosorp® ist ein granuliertes Adsorptionsmittel aus synthetischem Eisenhydroxid. Bei der Herstellung werden spezielle Bindemittel (Kleber) eingesetzt. Diese bewirken eine hohe Formstabilität und Reaktivität unter langzeitaustratischen Bedingungen. In den halbtechnischen Kolonnen am Feldstandort Helmsdorf wird Ferrosorp® in granulierter Form als lose Schüttung eingesetzt. Das eingesetzte Material besitzt ein Körnungsspektrum zwischen 0,5 bis 2 mm. Die Schüttdichte für diese Spezifikation wurde mit 0,486 kg/l bestimmt.

6.2 Kostenbetrachtung zu den ausgewählten reaktiven Stoffen

Von den ausgewählten Sorbentien können nur Carbion® und Ferrosorp® in der Einsatzform von den Herstellern bezogen werden. Die Preise für diese beiden Materialien sind damit durch den Lieferanten vorgegeben. Eine deutliche Reduzierung der Einheitspreise bei hohen Abnahmemengen ist bei diesen Stoffen nicht möglich.

Industrietorf und Eisenschwamm können prinzipiell in den ausgewählten Lieferformen eingesetzt werden. Eine spezielle Konditionierung aus den in Abschnitt 4 genannten Gründen ist nicht notwendig. Als günstig hat sich jedoch ein weiteres Aufbrechen erwiesen, was zusätzliche Kosten verursachen kann. Bei Torf und Eisenschwamm werden für die weiteren Berechnungen vorerst die Preise der Lieferanten zugrunde gelegt.

Die reaktiven Materialien „Hedulit“ und „Hedulat“ sind modifizierte Materialien, die im Rahmen des laufenden Projektes entwickelt wurden. Die Kalkulation der Kosten für diese Sorbentien erfolgt auf der Grundlage der Rezeptur und entsprechend der anteilig eingehenden Komponenten. Weitere Kosten für die Herstellung, Weiterverarbeitung, Kosten für Löhne, Ausrüstung und Energie werden anteilig berücksichtigt. Es handelt sich dabei um Schätzungen, die bei den konkreten Anforderungen der Projektphase II präzisiert werden.

In Tabelle 3 werden die Kosten für die sechs ausgewählten reaktiven Materialien zusammengestellt.

Tabelle 3 Kosten für die ausgewählten reaktiven Materialien

reaktives Material	Preis Lieferer [DM/t] ¹	Materialpreis [DM/t] ²	Herstellung/ Kosten für Veredelung [DM/t]	Endpreis [DM/t]	Preis [DM] je t TS
Carbion®	12.000 – 15.000			12000 – 15000	35000-44000
Ferrosorp®	3 000			3000	3000
Industrietorf 10 - 25 mm	1300 -1800			1300–1800	1700-2300
Eisenschwamm 8 – 15 mm	400			400	400
Hedulit		1650 - 2000	2850 - 3000	4500 - 5000	4500-5000
Hedulat		650 - 800	1850 - 2200	2500 - 3000	2500-3000

¹ Preis ist abhängig von der Abnahmemenge

² Preise der Ausgangsstoffe sind auch von der Abnahmemenge abhängig

Eine Aussage über die Wirtschaftlichkeit des Einsatzes dieser Stoffe läßt sich erst nach einer Diskussion der Abtrennleistung und der daraus ableitbaren Standzeiten (siehe Abschnitt 10) machen.

7 Aufbau und Inbetriebnahme der halbtechnischen Kolonnen an ausgewählten Standorten

Für die Feldversuche wurden vier Standorte mit sehr unterschiedlichen Sickerwasserqualitäten ausgewählt. Eine Diskussion der Auswahlkriterien für die einzelnen Standorte findet sich in den Projektberichten der WISMUT GmbH. Im Ergebnis der Laboruntersuchungen mit den Originalwässern wurden für die vier Standorte folgende Kombinationen von reaktiven Substanzen ausgewählt.

Standort 1 (3 Kolonnen) – Culmitschaue, Sickerwasserfassung E-335

- Hedulit
- Carbion®
- Industrietorf

Standort 2 (3 Kolonnen) – Helmsdorf, Sickerwasserfassung M 207

- Hedulit
- FerroSorp®
- Eisenschwamm < 10 mm

Standort 3 (3 Kolonnen) – Zinnborn, Monitoringmeßstelle M-232

- Hedulit
- Industrietorf
- Carbion®

Standort 4 (1 Kolonne) – WBA Pöhla

- Hedulat, ausschließlich zur Radiumabtrennung

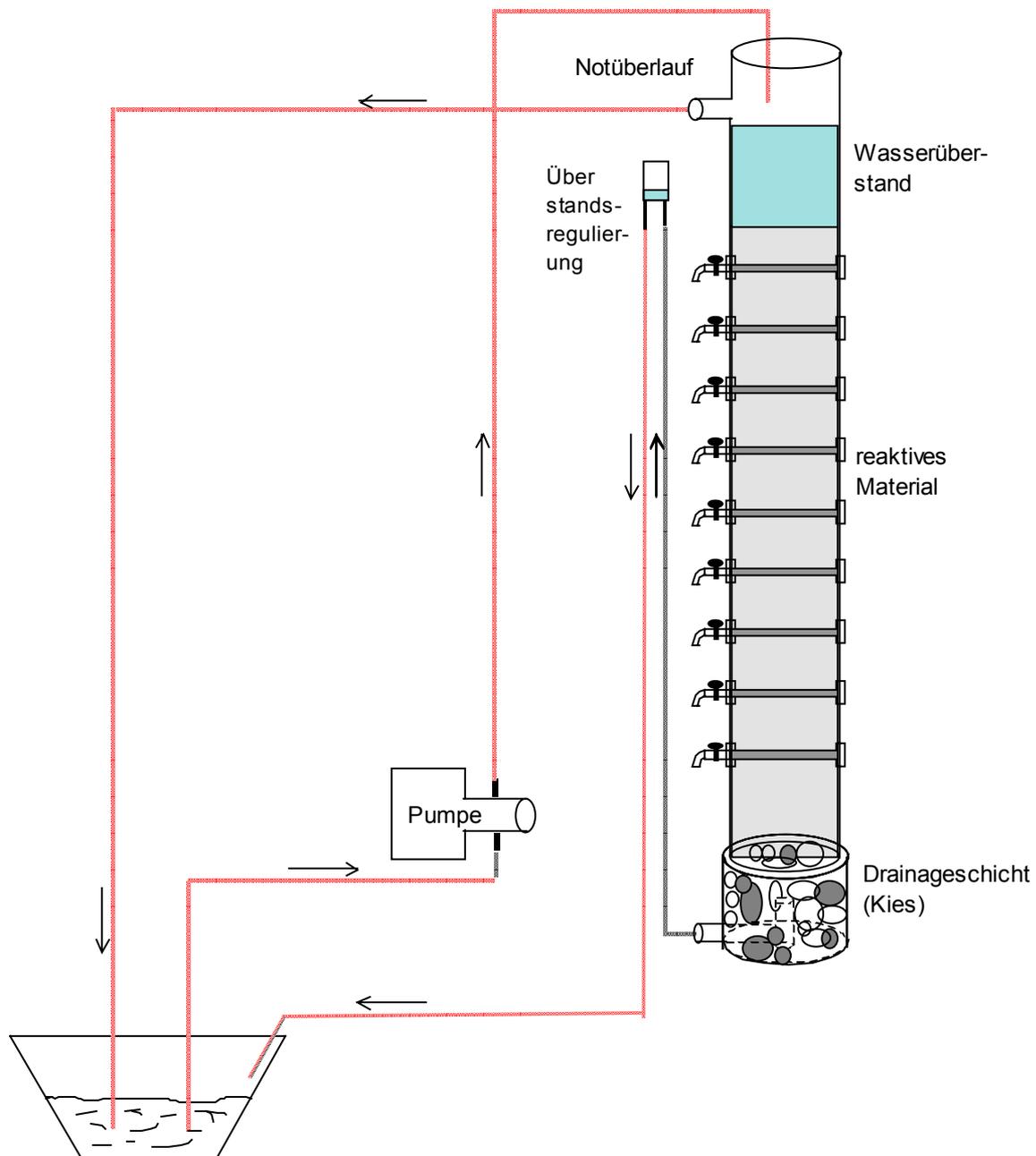
Durch die B.P.S. Engineering GmbH wurden die Kolonnen an den Standorten Helmsdorf und Zinnborn/Dänkriz betreut. Die Betreuung der Kolonnen in der Culmitschaue sowie in Pöhla wurde durch WISMUT sichergestellt.

7.1 Prinzipieller Aufbau der halbtechnischen Kolonnen

Für die Feldversuche werden Kolonnen aus durchsichtigem Kunststoff eingesetzt. Der Durchmesser der Kolonnen beträgt ca. 10 cm, die Gesamthöhe ca. 150 cm. Über die Füllhöhe der reaktiven Sorbentien von ca. 100 cm sind in gleichmäßigen Abständen Probenahmehähne verteilt. Die Kolonnen sind mit einem Notüberlauf und einer Überstandregulierung ausgerüstet. Die Versorgung der Kolonnen mit den zu behandelnden Sickerwässern erfolgt über Schlauchpumpen. Es werden Schlauchpumpen in der Ausführung IP 65 verwendet.

Das Aussehen einer noch nicht gefüllten halbtechnischen Kolonne zeigt Bild 16 in der Anlage Bilddokumentation. Der prinzipielle Aufbau der Kolonnen für die Feldversuche ist in Abbildung 4 dargestellt.

Abbildung 4 Prinzipieller Aufbau für die On-site-Versuche



Die Pumpraten der verwendeten Schlauchpumpen können in einem Bereich von 0,3 ml/min bis 230 ml/min variiert werden. Aufgrund der in den Laboruntersuchungen ermittelten Wasserdurchlässigkeitsbeiwerte sind Pumpraten von ca. 12 l/h optimal.

Die Voraussetzungen für die Einrichtung der Kolonnen an den vier ausgewählten Feldstandorten sind sehr unterschiedlich. Aus diesem Grund mußten an jedem Standort gesonderte Vorkehrungen getroffen werden.

7.2 Beprobung der halbtechnischen Kolonnen

An den einzelnen Standorten werden die halbtechnischen Kolonnen einmal wöchentlich beprobt. Es werden Wasserproben von allen mit reaktivem Material gefüllten Kolonnen für die analytischen Untersuchungen entnommen. Die Analytik wurde bzw. wird im Labor Seelingstädt des Sanierungsbetriebes Ronneburg der WISMUT GmbH durchgeführt. In den Wasserproben wird die Konzentration der relevanten Schadstoffkomponente Uran Radium und Arsen bestimmt, die durch die ausgewählten reaktive Material abgereichert werden soll. Während der Probenahme werden folgende Vorortparameter bestimmt:

- Temperatur der Luft
- Temperatur des behandelten Wassers
- pH-Wert
- EH-Wert
- Leitfähigkeit
- Sauerstoff-Gehalt
- Aussehen/Trübung

Als weitere Daten werden folgende Parameter erfaßt:

- Durchfluß der Pumpe
- Zeit zwischen zwei Probenahmen

Beide Werte werden zur Bestimmung des behandelten Wasservolumens und der Standzeit der Kolonnen herangezogen.

Gleichzeitig mit der Probenahme wird die Funktionstüchtigkeit der Pumpen, der Pumpenköpfe sowie die Dichtheit der Schläuche überprüft. Bei Erfordernis werden der Durchfluß der Pumpen nachreguliert und undicht gewordene bzw. defekte Schlauchteile ausgetauscht. Die Pumpenköpfe werden im Rahmen der wöchentlichen Kontrollen ebenfalls gewartet.

Die Feststoffe aus den Kolonnen, deren Beladepazität erschöpft ist werden ebenfalls untersucht. Es werden ausgewählte Elemente der Uran-Radium Zerfallsreihe (U-238, Th – 234, Pa-234m, Ra-226 und Pb-210) und U-235 bestimmt. Außerdem As, weitere Schwermetalle, Anionen, AOX und TOC. Die Untersuchungen dazu werden auch im Labor Seelingstädt des Sanierungsbetriebes Ronneburg der WISMUT GmbH durchgeführt.

Alle Daten aus den analytischen Untersuchungen werden in Protokollen erfaßt und für die langfristige Auswertung katalogisiert. Die Protokolle sind im Abschlußbericht der WISMUT GmbH enthalten. Berechnungen zu den einzelnen reaktiven Stoffen, Aussagen zur Effektivität der Abtrennung und zu Beladepazitäten werden unter Punkt 9 getroffen.

7.3 Generell aufgetretene Probleme

Als ein generelles Problem erwiesen sich die für die Schlauchpumpen empfohlenen Schläuche. Die vom Hersteller angegebene Laufleistung für die vorkonfektionierten TYGON®-Schläuche konnte nicht reproduziert werden. Auch mit Schläuchen mit vom Hersteller ausgewiesener höherer Laufleistung, konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. Da abzusehen war, daß der hohe Verschleiß der vorkonfektionierten Schläuche den finanziellen Rahmen des Projektes übermäßig belasten würde, wurde nach einer kostengünstigeren Variante gesucht. Die vorkonfektionierten Schläuche wurden durch wesentlich kostengünstiger Rollenware ersetzt. Es wurden ebenfalls TYGON®-Schläuche jedoch mit geringerem Innendurchmesser, geringerem Außendurchmesser, und einer größeren Wandstärke ausgewählt. Der verringerte Innendurchmesser hat keinen Einfluß auf den erforderliche Durchfluß, da der Innendurchmesser des ursprünglich ausgewählten Schlauches für ein maximales Pumpvolumen ausgelegt war. Die Laufleistung dieser Schläuche beträgt etwa das Doppelte. Mit dieser Variante konnten im weiteren Verlauf des Projektes befriedigende Ergebnisse erzielt werden.

7.4 Standort 1 (3 Kolonnen) – Culmitschaue

7.4.1 Charakterisierung der Wässer am Standort Culmitschaue

In Tabelle 4 sind die Mittel-, Minimum- und Maximumwerte der untersuchten Parameter des Sickerwassers für den Versuchszeitraum 02.12.1999 bis 04.07.2000 zusammengefaßt.

Tabelle 4 Charakterisierung der Wässer am Standort Culmitschaue (e-335)

	Einheit	Mittelwert	Minimum	Maximum
pH	-	7.5	7.2	7.8
Eh	mV	193.7	125.0	256.0
LW	µS/cm	13040.8	9450.0	15700.0
Uran	mg/l	1.1	0.8	1.6
Radium	mBq/l	45.2	14.0	89.0
Arsen	µg/l	7.7	2.0	22.0
Eisen	µg/l	85	23	432
Mangan	mg/l	3,6	2,2	4,8
Sulfat	mg/l	6860	4784	9637
Chlorid	mg/l	1070	762	1310
HCO ₃	mg/l	374	309	421
CO ₃	mg/l	<5	<5	<5

Dieses Sickerwasser zeichnet sich durch eine relativ hohe Bicarbonat-Konzentration aus, was auf das Vorliegen von stabilen Karbonatkomplexen des Urans hinweist.

7.4.2 Betrieb der Kolonnen

Am Standort 1 werden die Sickerwässer im Bereich der Culmitschaue in Brunnenschächten gefaßt. Die Abmessungen der Brunnenschächte ist ausreichend, daß die 3 Kolonnen in einem Brunnenschacht montiert werden können. Der Abgriff des zu behandelnden Wassers erfolgt aus dem Brunnensumpf mittels einer Schlauchpumpe.

Die Inbetriebnahme der Kolonnen an diesem Standort erfolgte am 02. 12. 1999.

Die Schlauchpumpe zur Beaufschlagung der Kolonnen mit kontaminiertem Wasser wurde ebenfalls in dem Brunnenschacht montiert. Die Pumpe arbeitet mit einem 12-fach Pumpenkopf. Jede Kolonne wird über jeweils 3 Schläuche beaufschlagt. Dadurch kann die Pumpe selbst mit einer mittleren Pumprate arbeiten. Die Bilder 17, 18 und 19 in der Anlage Bilddokumentation zeigen die Kolonnen am Standort Culmitschaue.

Die Betreuung der Kolonnen, d. h. Probennahme und Wartung erfolgte durch das Labor Seelingstädt des Sanierungsbetriebes Ronneburg der Wismut GmbH. Die Auswertung zu diesem Standort erfolgt im Abschlußbericht der WISMUT GmbH.

7.4.3 Ergebnisse der Beprobung

Abbildung 5 Uranabtrennung in der Carbionkolonne²

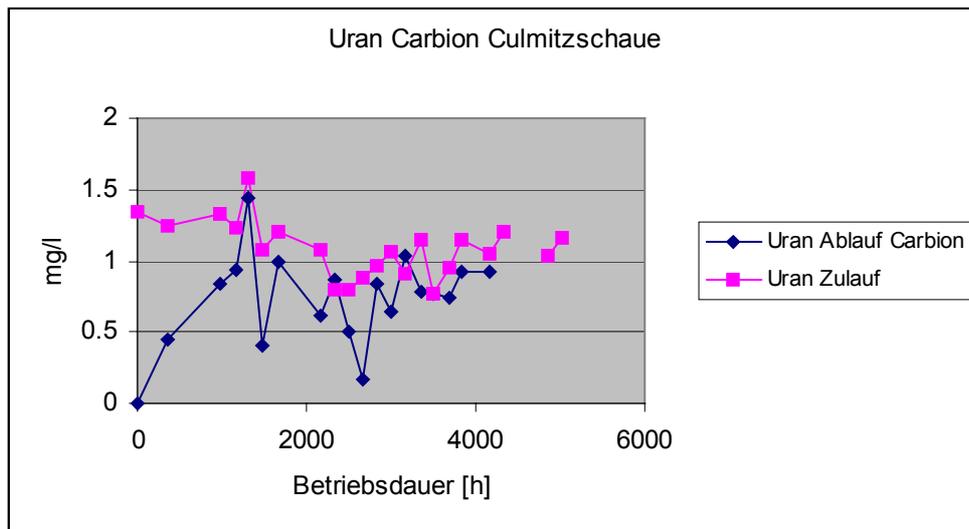
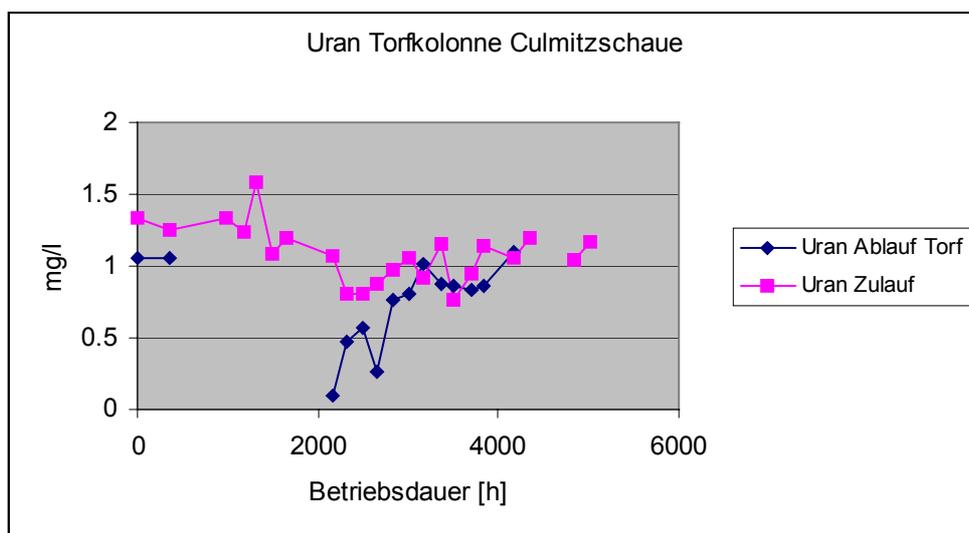
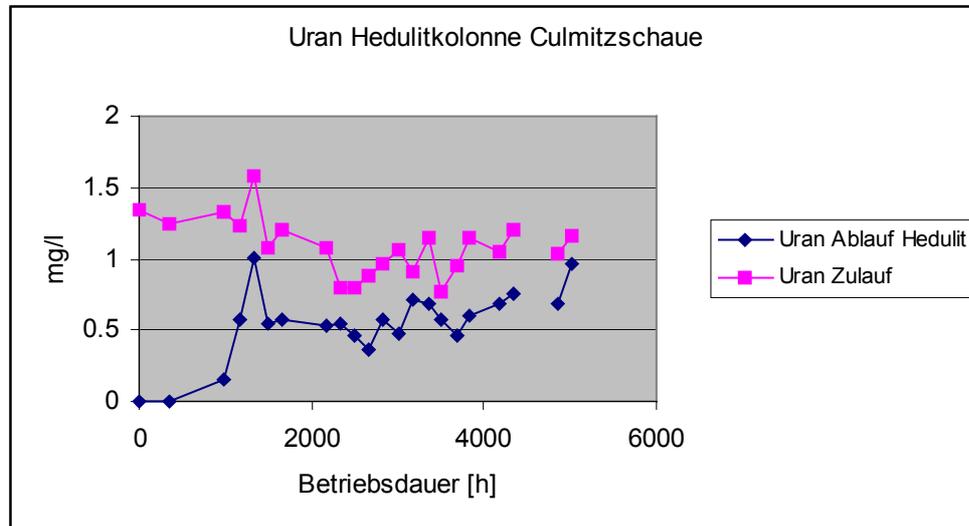


Abbildung 6 Uranabtrennung in der Torfkolonne



² Die im Diagramm angegebene Laufzeit weicht von der Dauer der Beaufschlagung mit Wasser teilweise deutlich ab.

Abbildung 7 Uranabtrennung in der Hedulitkolonne



7.4.4 Bewertung der Versuchskolonnen

Die Carbonsäule zeigt starke Fluktuationen der Ablaufkonzentration, die auf

- zeitlich schwankende (anfangs sehr hohe) Durchflußmengen
- möglicherweise die Ausbildung bevorzugter Fließwege im Material

zurückzuführen sind. Für die Ausbildung bevorzugter Fließwege und damit zeitweise instationärer Zustände spricht auch die inhomogene Beladung des Carbons über die Säulenlänge zwischen ca. 930 und 4760 mg/kg nach Abschluß des Versuches. Wie im Abschlußbericht der WISMUT GmbH ausgeführt wird, stimmen die Massenbilanzen der Fest- und Flüssigphase gut überein. Wenn eine gleichmäßige Durchströmung des Materials unter technischen Bedingungen garantiert werden kann, sollte eine Beladungskapazität von 4000 mg/kg möglich sein.

Die Torfkolonne zeigt gegenüber Carbon eine relativ schnelle Erschöpfung. Dies ist aus einem Vergleich zwischen den spezifischen Beladungskapazitäten aus den Kleinkolonnenversuchen zu erwarten gewesen. Im Abschlußbericht der WISMUT GmbH wird aus der Bilanz der Flüssigphase eine Beladungskapazität von 492 mg/kg berechnet. Wird entsprechend dem Modellansatz (Abschnitt 8.3) für die Durchbruchzeit 600 h aus Abbildung 6 abgeschätzt, so ergibt sich eine Beladungskapazität von 540 mg/kg, was gut übereinstimmt. Die Feststoffanalyse des Torfs nach Versuchsende ergab jedoch eine relativ gleichmäßig über die gesamte Säulenlänge verteilte spezifische Beladung von ca. 1000 mg/l. Dieser Widerspruch konnte nicht gelöst werden.

Für die Hedulitkolonne stimmen die Bilanzen der Flüssigphase und Feststoffanalyse relativ gut überein und führen entsprechend den Ausführungen im Abschlußbericht von WISMUT auf eine Beladungskapazität von ca. 1800 mg/kg.

7.5 Standort 2 (3 Kolonnen) – Helmsdorf, Hauptdamm-Vorland

7.5.1 Charakterisierung der Wässer am Standort Helmsdorf

In Tabelle 5 sind die Mittel-, Minimum- und Maximumwerte der untersuchten Parameter des Sickerwassers für den Versuchszeitraum 06.01.2000 bis 06.09.2000 zusammengefaßt.

Tabelle 5 Mittel-, Minimum- und Maximumwerte der untersuchten Parameter des Sickerwassers Helmsdorf M-207

	Einheit	Mittelwert	Minimum	Maximum
pH	-	9	9,2	9,7
Eh	mV	170	10	250
LW	µS/cm	18724	15100	20490
Uran	mg/l	13,5	9,9	17,0
Radium	mBq/l	335	55	513
Arsen	µg/l	1410	1087	3276
Blei	µg/l	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	24	<20	40
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1
Zink	µg/l	9,33	5	59
Molybdän	µg/l	3064	2415	3870
Eisen	µg/l	112	20	290
Mangan	µg/l	52	21	77
Magnesium	mg/l	47	34,6	67,3
Calcium	mg/l	17,4	10,3	38,5
Sulfat	mg/l	5946	4940	7645
Chlorid	mg/l	1192	901	1306
Bikarbonat	mg/l	2829	2239	3200
Karbonat	mg/l	926	714	1080
AOX	mg/l	0,012	<0,01	0,034
DOC	mg/l	2,08	0,92	3,3
Ammonium	mg/l	0,411	0,019	1,6
Nitrat	mg/l	5	2	9
Phosphat	mg/l	7,69	5,48	12,40

Typisch für dieses Sickerwasser ist eine hohe Mineralisation bei einem schwach basischen pH-Wert. Hauptinhaltsstoffe sind Sulfat, Chlorid, Hydrogencarbonat, Magnesium und Kalzium. Bei einem mittleren Hydrogencarbonat-Gehalt von 2829 mg/l ist mit Sicherheit davon auszugehen, daß Uran mit 13,5 mg/l in Form von stabilen Karbonatkomplexen vorliegt. Arsen wurde mit einer mittleren Konzentration von 1410 µg/l bestimmt. Bei den analysierten Metallen ist nur Molybdän in signifikanten Konzentrationen vorhanden. Die mittlere spezifische Aktivität von Radium beträgt 335 mBq/l.

Für die weiteren Betrachtungen sind die wichtigsten Eigenschaften der reaktiven Stoffe und ausgewählte Parameter der halbtechnischen Kolonnen in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 6 Eigenschaften der reaktiven Stoffe und Parameter der halbtechnischen Kolonnen

	Eisenschwamm	Ferrosorp®:	„Hedulit“:
Körnung [mm]	5 - 10	0,5 - 2	1 – 3
Schüttdichte [kg/l]	1,865	0,486	0,535
TS-Gehalt [%]	95		95
Nennvolumen [l]	11,6	11,6	11,6
Trockenmasse [kg]	22,8	5,64	5,95
Laufzeit [h]	4635*	3105	4815
Sickerwassermenge [m ³]	15,8	9,7	14,9
Bettvolumen [m ³ /m ³]	1362	836	1284

* Die Beladepazität ist noch nicht erschöpft, Kolonne wird unter Regie von WISMUT weiter betrieben.

7.5.2 Betrieb der Kolonnen

Am Standort Helmsdorf ermöglicht die Ausstattung des Brunnenschachtes keinen unmittelbaren Einbau der Kolonnen. Die Kolonnen werden hier in einer speziell für diese Anwendung angefertigten Kolonnenstation eingebaut. Die Station ist mit Isoliermaterial ausgekleidet, um eine Behandlung der Wässer in den Kolonnen auch bei Temperaturen unter 0 °C sicherzustellen. Außerdem werden an diesem Standort die Schläuche mit einer Schlauchheizung versehen. Die Förderung der zu behandelnden Wässer erfolgt auch hier über eine Schlauchpumpe aus dem Brunnensumpf.

Die Kolonnen am diesem Standort wurden am 06.01.2000 in Betrieb genommen. Ferrosorp® und „Hedulit“ wurden im Originalzustand in die jeweiligen Kolonnen eingebaut. In den Kleinkolonnen-Versuchen mit dem Eisenschwamm (8 – 15) mm zeigte sich, daß die Oberflächen in der Ausgangsspezifikation sehr schnell verblocken und im Inneren der Eisengranula Oxidationsprozesse ablaufen. Oxidationsprozesse verkleinern die aktiven Oberflächen und verringern die Beladungskapazität. Aus diesem Grund wurde der Eisenschwamm gebrochen und in der zerkleinerten Form (< 10 mm) in die Kolonne eingebaut.

Im Rahmen der wöchentlichen Beprobungen zeigte sich, daß die Ansaugstrecke vom Wasserabgriff im Brunnen bis zur Pumpe zu groß ist. Das führte dazu, daß die Kolonnen nicht gleichmäßig mit Wasser beaufschlagt werden konnten. Aus diesem Grund erfolgte in der 7. Kalenderwoche ein Umbau in der Ansaugstrecke. In der Kolonnenstation wurde ein Vorratsbehälter für das Wasser installiert. Dieses Reservoir wird über eine zusätzliche, mittels Zeitschaltuhr gesteuerte, Pumpe befüllt. Mit dem Wasser aus diesem Zwischenbehälter werden die Kolonnen beaufschlagt. Durch die Verkürzung der Ansaugstrecke realisiert die eingesetzte Schlauchpumpe die ausgewählten Pumpraten.

In der Anlage Bilddokumentation zeigt das Bild 20 die Kolonnenstation am Standort Helmsdorf.

7.5.3 Besonderheiten während der wöchentlichen Beprobung

Kolonne mit Eisenschwamm:

Laufzeit: 06.01.2000 bis 31.07.2000

- 6. KW Der Eisenschwamm in den sichtbaren Bereichen der Kolonne ist mit einer braunen Oxidschicht überzogen. Die Kolonne wird ausgebaut, der gebrochene Eisenschwamm in Schichten von ca. 10 cm entnommen, gewaschen und wieder eingebaut.
- 19. KW Es treten die gleichen Erscheinungen wie in der 6. KW auf. Es wird wie bereits oben beschrieben verfahren.
- Während der Beprobung wurde in der Kolonne zeitweise eine verstärkte Gasentwicklung festgestellt. Durch verstärktes Klopfen wurde versucht, das Entgasen zu beschleunigen.
- Die Kolonne wird nach Ende des Bearbeitungszeitraum weiter durch die WISMUT GmbH betrieben.

Kolonne mit Ferrosorp®:

Laufzeit: 06.01.2000 bis 24.05.2000

Während des Betriebes der Kolonne traten keine Besonderheiten auf. Nach dem Abschalten der Kolonne wurde diese ausgebaut und entleert. Das Ferrosorp® wird in Schichten von ca. 10 cm entnommen. Beginnend von oben, d.h. in Beaufschlagungs- bzw. Fließrichtung des Wassers, werden 10 Teilproben entnommen. Die Beladepazität des Feststoffes Ferrosorp® wird im Labor Seelingstädt untersucht.

Kolonne mit „Hedulit“:

Laufzeit: 06.01.2000 bis 17.07.2000

Während des Betriebes dieser Kolonne traten ebenfalls keine Besonderheiten auf. Nach dem Abschalten erfolgt die Entleerung in gleicher Weise wie bei Ferrosorp®. Die Untersuchungen zur Beladepazität werden im Labor Seelingstädt durchgeführt.

7.5.4 Ergebnisse der Beprobung

Abbildung 8 Radiumabtrennung in der Ferrosorp-Kolonie

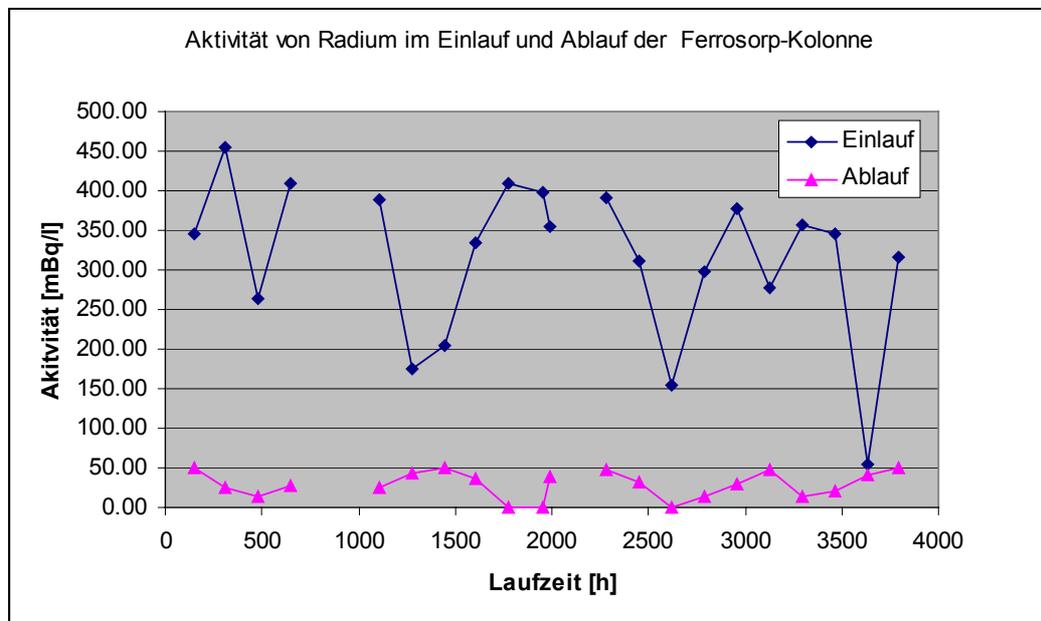


Abbildung 9 Arsenabtrennung in der Ferrosorp-Kolonie

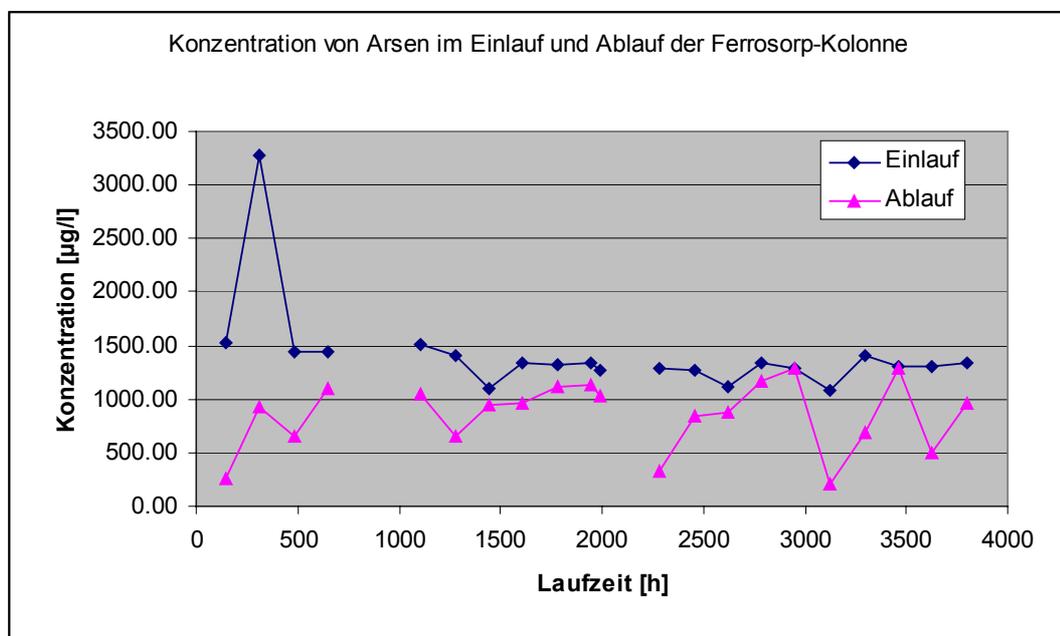


Abbildung 10 Arsenabtrennung in der Eisenschwammkolonne

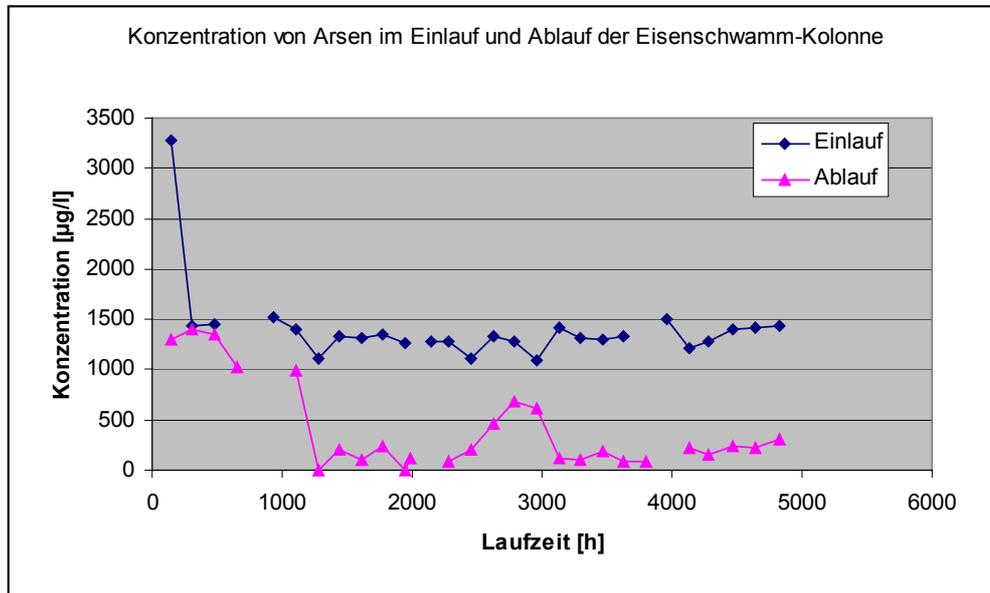


Abbildung 11 Uranabtrennung in der Eisenschwammkolonne

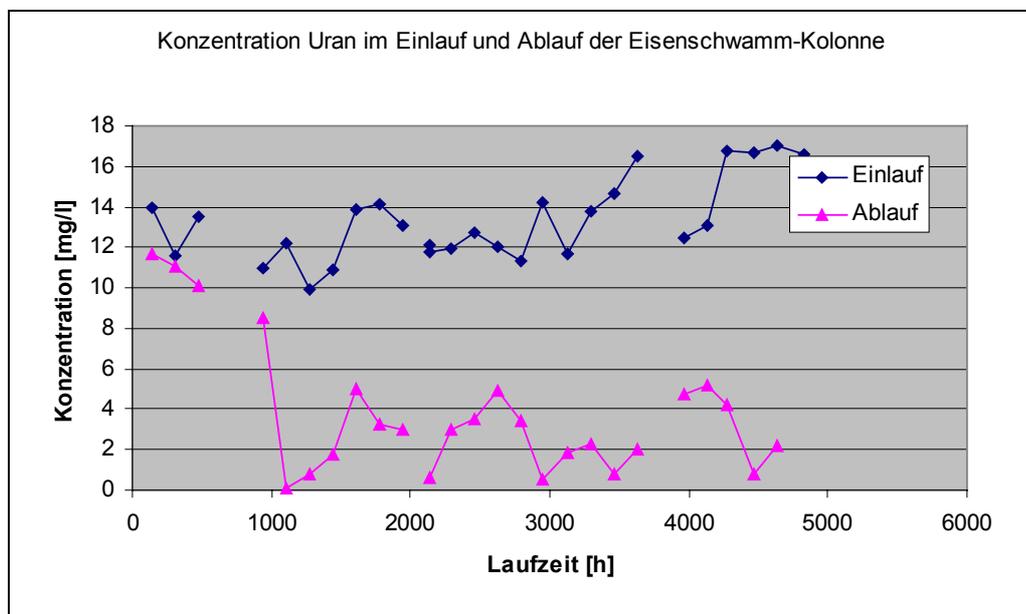


Abbildung 12 Arsenabtrennung in der Hedulitkolonne

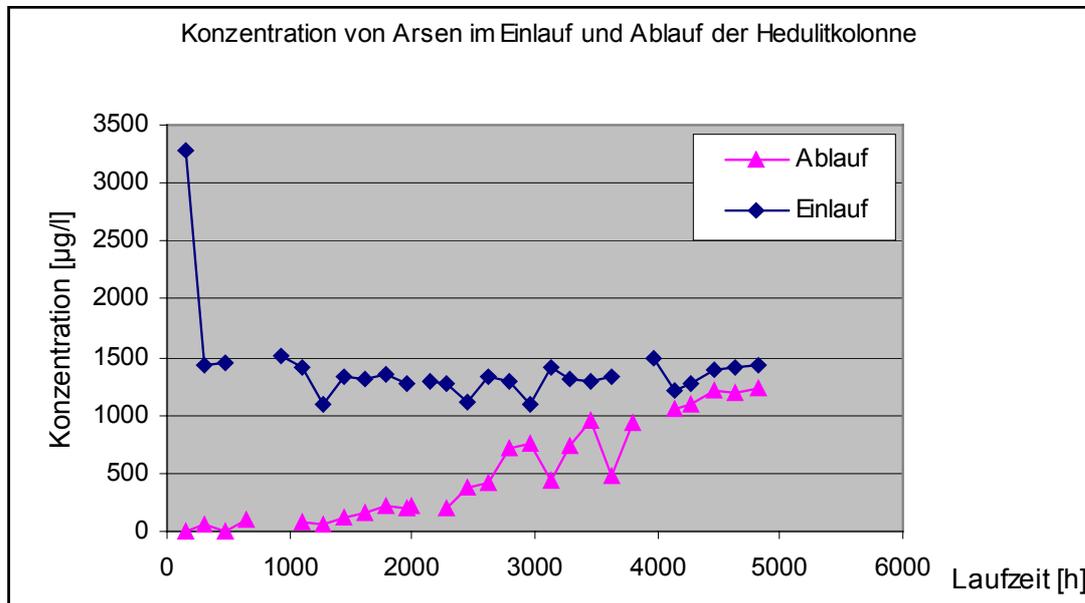
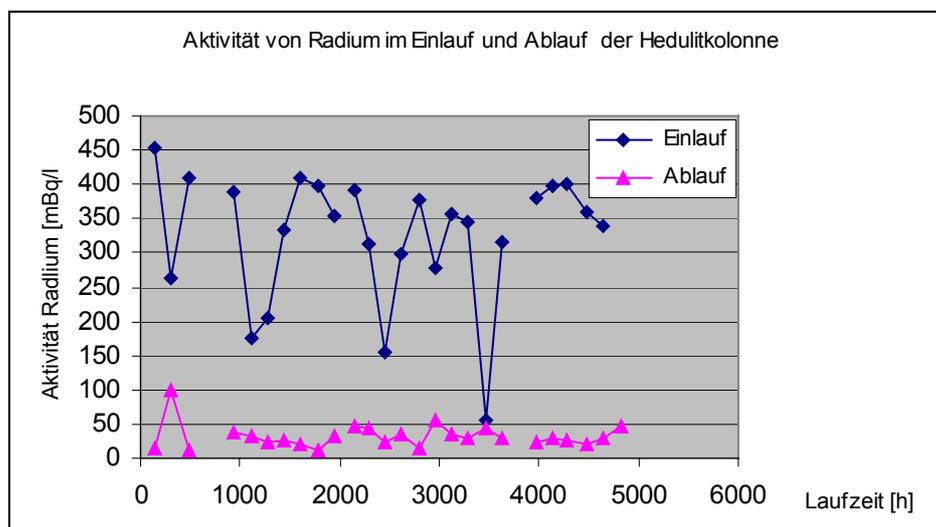


Abbildung 13 Radiumabtrennung in der Hedulitkolonne



7.5.5 Bewertung der Versuchskolonnen

Am Standort Helmsdorf sind Arsen und Uran gleichermaßen relevant, so daß vorrangig reaktive Materialien zum Einsatz kommen sollten, welche beide Stoffe gleichzeitig abtrennen. Dies ist durch Eisenschwamm gegeben. Eisenschwamm zeigt für Uran und Arsen über die gesamte bisherige Betriebsdauer stabile Abtrennleistungen. Es handelt sich dabei um eine Oxidation des nullwertigen Eisens zu Eisen(II). Die Kolonnen wurden zum Zeitpunkt der Erstellung des Zwischenberichtes noch weiterbetrieben, so daß eine Aussage, in welcher Form sich Uran und Arsen ablagern, nicht getroffen werden kann. Denkbar sind zwei Wege:

1. Es findet eine Anlagerung auf den Eisenoberflächen statt, d.h. der Elektronentransfer tritt unmittelbar auf der Oberfläche ein. Plattige Ablagerungen von Uran wurden bei Versuchen an anderen Standorten (z.B. Schlema-Alberoda, Pöhla) beobachtet. Auf diese Weise ist mit einer schrittweisen Verblockung der Eisenoberfläche durch Reaktionsprodukte zu rechnen.
2. Die Ausfällung der Reaktionsprodukte erfolgt nicht auf den gesamten Eisenoberflächen, sondern nur an bestimmten Stellen (Keimen), so daß eine Verblockung der Eisenoberfläche auch langfristig nicht zu erwarten ist.

Es muß nach Abschalten der Kolonnen geklärt werden, welcher Mechanismus der Abscheidung von Reaktionsprodukten vor sich geht. Erst auf dieser Basis kann eine Abschätzung der maximal möglichen Betriebsdauer der Eisenkolonnen erfolgen. Mit den bisherigen Ergebnissen der Wasseranalysen kann lediglich eine Aussage über die mindestens behandelbare Grundwassermenge (ausgedrückt in Bettvolumen) abgeleitet werden. Aus Tabelle 6 kann abgelesen werden, daß mindestens 1362 Porenvolumen behandelt werden können. Die Abtrennleistung von Eisenschwamm, welche am Standort mindestens erzielt werden kann, beträgt

Wassermenge x mittlere Konzentrationsdifferenz / Masse Eisenschwamm =

Uran: $15,8 \text{ m}^3 \times (13,5 - 2) \text{ mg/l} / 22,8 \text{ kg} = \mathbf{8 \text{ g Uran / kg Eisenschwamm}}$
Arsen: $15,8 \text{ m}^3 \times (1,4 - 0,25) \text{ mg/l} / 22,8 \text{ kg} = \mathbf{0.8 \text{ g Arsen / l Eisenschwamm}}$

Die Ferrosorp-Kolonne zeigt nicht die aus den Vorversuchen erwartete Abtrennwirkung für Arsen. Es wurde in den Kleinkolonnenversuchen eine Beladungskapazität von 1800 mg/kg ermittelt; die Feststoffanalyse der Ferrosorp-Füllung der halbtechnischen Kolonne zeigte lediglich 700...1400 mg/kg und eine unzureichende Kinetik, so daß eine echte Abreicherung nicht erfolgte. Eine Erklärung für diese Diskrepanz kann nicht gegeben werden. Aufgrund der unzureichenden Ergebnisse wird Ferrosorp für den Standort Helmsdorf nicht weiter betrachtet.

Die Arsenabtrennung an Hedulit bestätigt die Erwartungen aus den Kleinkolonnenversuchen. Es zeigte sich über die Laufzeit der On-site-Kolonnen

ein deutlicher Durchbruch mit Halbwertszeit von ca. 3300 h und einer Verbreiterung der Durchbruchkurve (T_{broad}) von etwa 1000 h, wobei aufgrund der Fluktuationen nur eine größenordnungsmäßige Schätzung möglich ist. Daraus können entsprechend den Modellansätzen (siehe Abschnitt 8.2) die folgenden Parameter abgeleitet werden:

Volumenbezogene Beladungskapazität der Kolonne:

$$n_0 = 14,9 \text{ m}^3 \times 3200 \text{ h} / 4815 \text{ h} \times 1,4 \text{ mg/l} / 11,6 \text{ l Hedulit} = 1,2 \text{ g / l Hedulit}$$

Kinetische Konstante (γ):

$$\gamma = 2 T_{\text{Laufzeit}} / c_0 Q_{\text{ges}} T_{\text{broad}} = 2 \times 4815 \text{ h} / (1,4 \text{ mg/l} \times 14,9 \text{ m}^3 \times 1000 \text{ h}) = 0,46 \text{ g}^{-1}$$

Der Anfangsschlupf $c_0 \exp(-\gamma n_0 V)$ beträgt mit diesen Angaben etwa 2 $\mu\text{g/l}$. Die Wasseranalysen zeigen Arsenkonzentrationen für $t=0$ unterhalb der Nachweisgrenze.

7.6 Standort 3 (3 Kolonnen) - Zinnborn

7.6.1 Charakterisierung der Wässer am Standort Zinnborn

In Tabelle 7 sind die Mittel-, Minimum- und Maximumwerte der untersuchten Parameter des Sickerwassers für den Versuchszeitraum 15.03.2000 bis 06.09.2000 zusammengefaßt.

Tabelle 7 Mittel-, Minimum- und Maximumwerte der untersuchten Parameter des Sickerwassers Zinnborn M - 232

	Einheit	Mittelwert	Minimum	Maximum
pH	-	7,4	6,9	7,6
Eh	mV	218	13	300
LW	µS/cm	2426	1500	2643
Uran	mg/l	0,89	0,23	1,27
Radium	mBq/l	148	112	169
Arsen	µg/l	<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1
Zink	µg/l	29	19	37
Molybdän	µg/l	30	30	30
Eisen	µg/l	111	51	220
Mangan	µg/l	399	316	614
Magnesium	mg/l	46	23,6	50
Calzium	mg/l	80	53,6	90,2
Sulfat	mg/l	456	243	597
Chlorid	mg/l	315	166	346
HCO ₃	mg/l	305	153	358
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5
AOX	mg/l	0,056	0,042	0,086
DOC	mg/l	10	1	15
Ammonium	mg/l	38	14	46
Nitrat	mg/l	64	41	85
Phosphat	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1

Typisch für das Sickerwasser vom Zinnborn ist der neutrale pH-Wert. Die Hauptinhaltsstoffe sind Sulfat, Chlorid, Hydrogencarbonat, Magnesium und Kalzium. Der mittlere Hydrogencarbonat-Gehalt beträgt 305 mg/l, damit kann davon ausgegangen werden, daß Uran mit 0,89 mg/l in Form von stabilen Karbonatkomplexen vorliegt. Bei den anderen analysierten Komponenten ist nur

Mangan in höheren Konzentrationen vorhanden. Die mittlere spezifische Aktivität von Radium beträgt 148 mBq/l.

Für die weiteren Betrachtungen sind die wichtigsten Parameter für die Reagentien und die halbtechnischen Kolonnen in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 8 Zusammenfassung von Eigenschaften der Reagentien und Parameter der halbtechnischen Kolonnen

	Industrietorf	Carbion®:	„Hedulit“:
Körnung [mm]	1 - 6	1 – 2	1 – 3
Schüttdichte [kg/l]	0,318	0,47	0,535
TS-Gehalt [%]	77,6	34,4	95
Nennvolumen [l]	11,6	11,6	11,6
Trockenmasse, Einsatz [kg]	2,84	1,88	5,95
Laufzeit [h]	3062*	3062	3062*
Sickerwassermenge [m³]	10,5	9,6	8,3
Bettvolumen [m³/m³]	905	828	716

* Beladepazität der Reagentien ist noch nicht erschöpft, Kolonnen werden durch WISMUT weiterbetrieben

7.6.2 Betrieb der Kolonnen am Standort Zinnborn

Am Standort Zinnborn müssen für die Installation der Halbtechnische Kolonnen folgende Bedingungen berücksichtigt werden:

- die Kolonnen können in einem Brunnenschacht eingebaut werden,
- die Förderung des zu behandelnden Wassers erfolgt mittels Schlauchpumpen aus dem Brunnen,
- am Standort ist kein Anschluß an das öffentliche Stromnetz vorhanden,
- die Stromversorgung muß über 12 V Batterien abgesichert werden,
- für die zugriffssichere Verwahrung der 12 V Batterien muß ein Schaltschrank aufgebaut werden.

Nach Schaffung der oben genannten Voraussetzungen erfolgte die Inbetriebnahme der drei Kolonnen am 08.03.2000. Die Bilder 21, 22 und 23 in der Bilddokumentation geben einen Überblick zu den örtlichen Gegebenheiten am Standort Zinnborn.

Die Kolonnen können im Brunnenschacht installiert werden, ebenso die Schlauchpumpe zur Beaufschlagung der Kolonnen mit kontaminiertem Wasser. Jede Kolonne wird jeweils über 2 Schläuche beaufschlagt.

Die Kolonnen am diesem Standort wurden am 08.03.2000 in Betrieb genommen. Carbion® und „Hedulit“ können im Originalzustand in die jeweiligen Kolonnen eingebaut werden. In den Kleinkolonnen-Versuchen mit Industrietorf (10 – 25) mm zeigte sich, daß die aktiven Oberflächen in der Ausgangsspezifikation hinreichend gut sind. Ein entsprechender Torfanteil < 10 mm kann die Reaktivität des Materials aber noch verbessern. Aus diesem Grund wird der Torf noch aufgebrochen und als Fraktion (1 – 6) mm in die Kolonne eingebaut. Wie die Standorte Culmitschau und Helmsdorf, Hauptdamm Vorland erfolgt auch an diesem Standort eine wöchentliche Beprobung mit routinemäßigem Austausch der Pumpenschläuche und Kontrolle der Pumpenköpfe.

7.6.3 Besonderheiten während der wöchentlichen Beprobung

Am Standort Zinnborn traten bis zum Abschalten der Kolonnen keine Besonderheiten auf.

Kolonne mit Hedulit:

Laufzeit: 08.03.2000 bis 31.07.2000

Kolonne mit Carbion®:

Laufzeit: 08.03.2000 bis 31.07.2000

Kolonne mit Industrietorf:

Laufzeit: 08.03.2000 bis 17.07.2000

Nach dem Abschalten der Kolonnen wurde diese ausgebaut und entleert. Jede Kolonne wird in Schichten von ca. 10 cm entleert. Beginnend von Oben, also mit der Beaufschlagungs- bzw. Fließrichtung des Wassers, werden jeweils 10 Teilproben entnommen. Die Beladepazität der Feststoffe wird im Labor Seelingstädt untersucht.

7.6.4 Ergebnisse der Beprobung

Abbildung 14 Uranabtrennung in der Hedulitkolonne

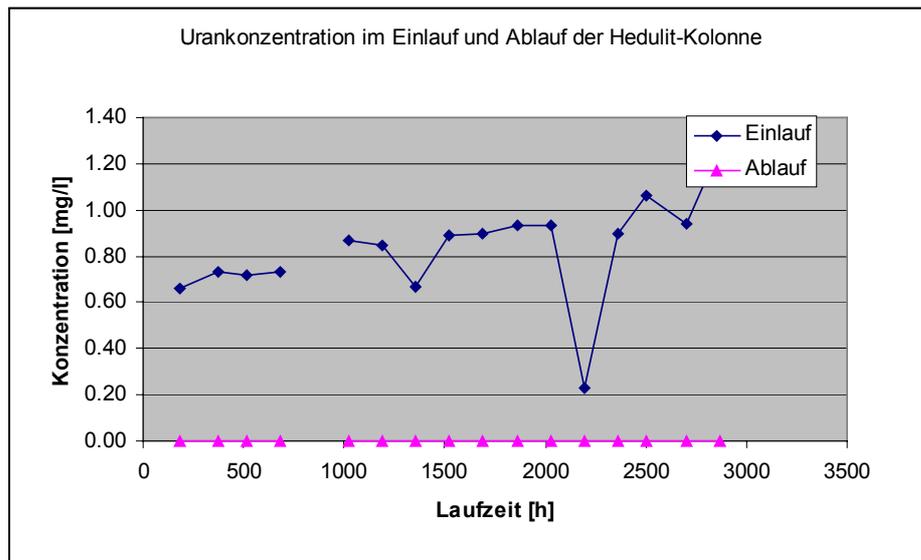


Abbildung 15 Radiumabtrennung in der Hedulitkolonne

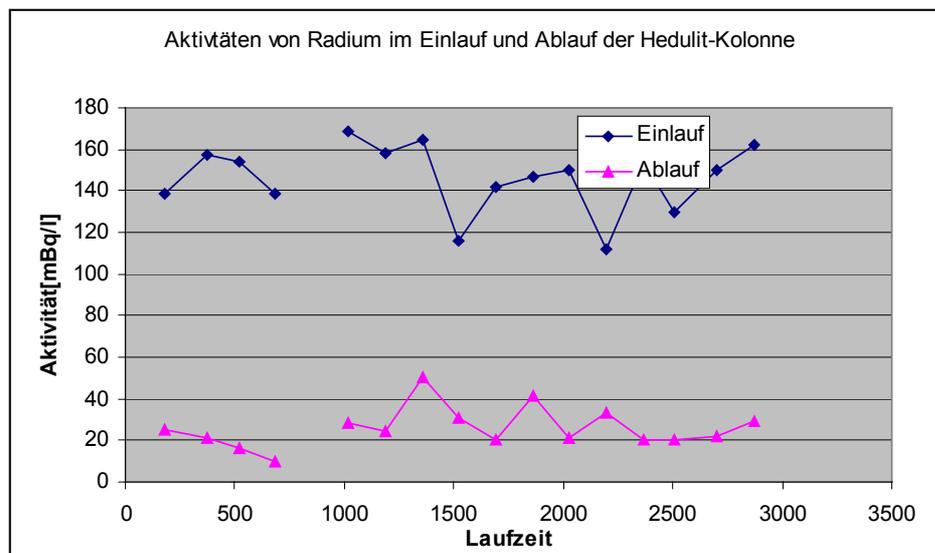


Abbildung 16 Uranabtrennung in der Torf-Kolonne

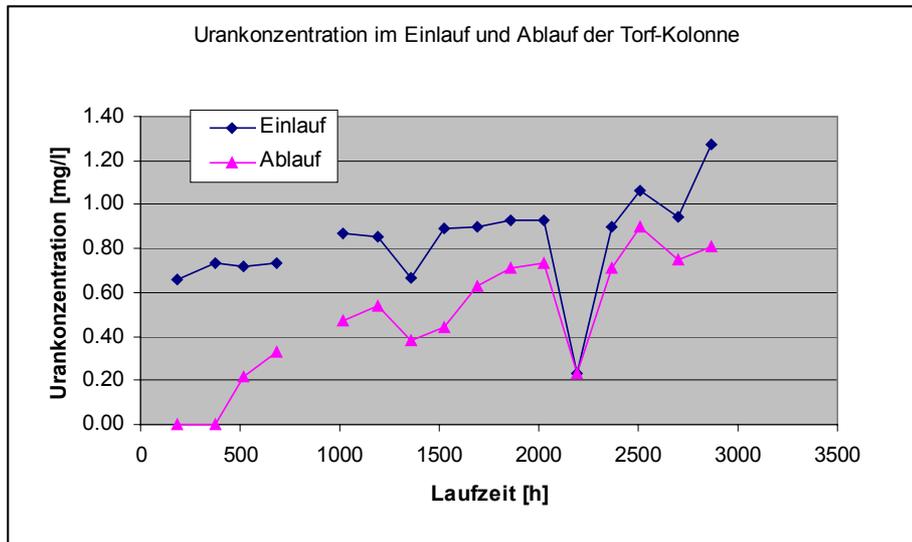


Abbildung 17 Uranabtrennung in der Carbin-Kolonne

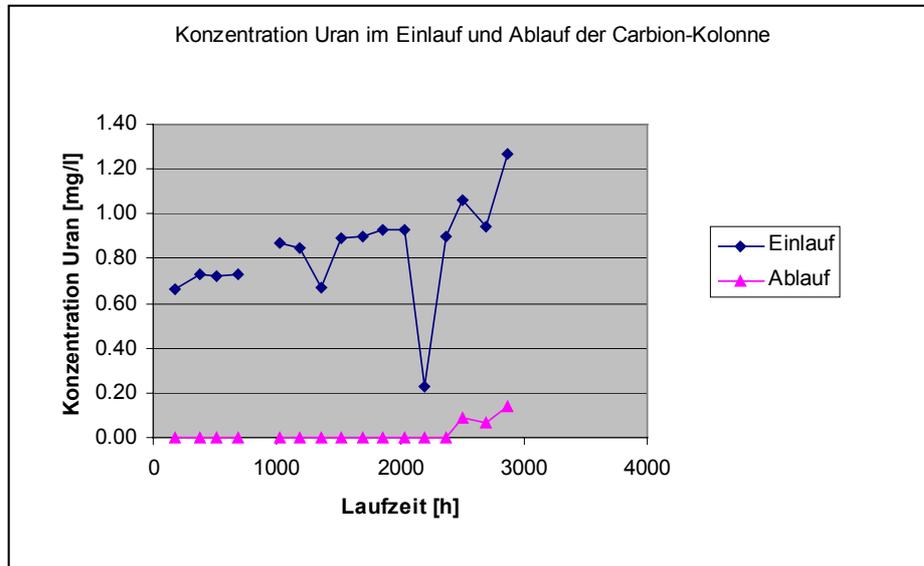
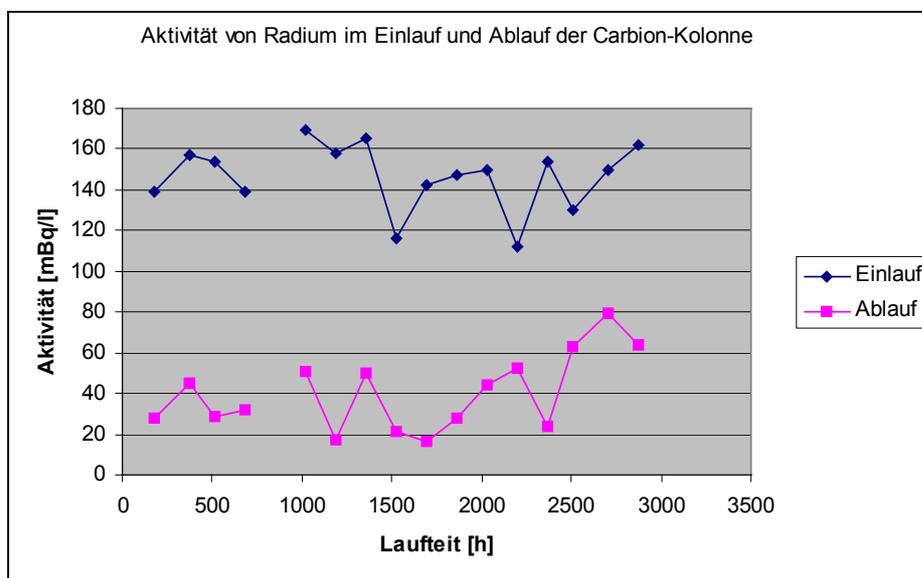


Abbildung 18 Radiumabtrennung in der Carbionkolonne



7.6.5 Bewertung der Versuchskolonnen

Die Carbionkolonne zeigt eine sehr stabile Abtrennleistung bezüglich Uran. Sie wurde deshalb bis zur Fertigstellung des vorliegenden Abschlußberichtes nicht abgeschaltet. (Es sind lediglich erste Anzeichen eines beginnenden Durchbruchs zu erkennen.) Deshalb liegen auch bislang keine Feststoffanalysen vor. Es kann aber auf der Grundlage der Wasseranalysen folgende Abschätzung für die Beladungskapazität durchgeführt werden:

bisherige Wassermenge x mittlere Konzentrationsdifferenz / Sorbensmasse =
 $9.6 \text{ m}^3 \times 0.89 \text{ mg/l} / 1.88 \text{ kg} = \mathbf{4.5 \text{ g Uran / kg Carbion (TS)}}$

Noch bessere Ergebnisse wurden mit der Hedulit-Kolonne erzielt (keine anzeichen für einen Durchbruch), die deshalb bislang ebenfalls weiterbetrieben wurde. Eine Abschätzung der Beladungskapazität anhand der bisherigen Wasseranalysen ergibt

bisherige Wassermenge x mittlere Konzentrationsdifferenz / Sorbensvolumen =
 $8.3 \text{ m}^3 \times 0.89 \text{ mg/l} / 5.95 \text{ kg} = \mathbf{1.24 \text{ g Uran / kg Hedulit}}$

Die Torfkolonne zeigte bereits einen deutlichen Durchbruch und wurde deshalb außer Betrieb genommen. Aus dem Konzentrationsverlauf der Wasseranalysen kann eine volumenbezogene Beladungskapazität von

Wassermenge bis $T_{1/2} \times \text{Zulaufkonzentration} / \text{Sorbensvolumen} \approx$
 $10.5 \text{ m}^3 \times 1000 \text{ h} / 3062 \text{ h} \times 0.89 \text{ mg/l} / 2.8 \text{ kg} = \mathbf{1.1 \text{ g Uran / kg Torf (TS)}}$

Die Ergebnisse der Feststoffanalyse bestätigen diese Abschätzung (mittlere Uranbelastung 1011 mg/kg).

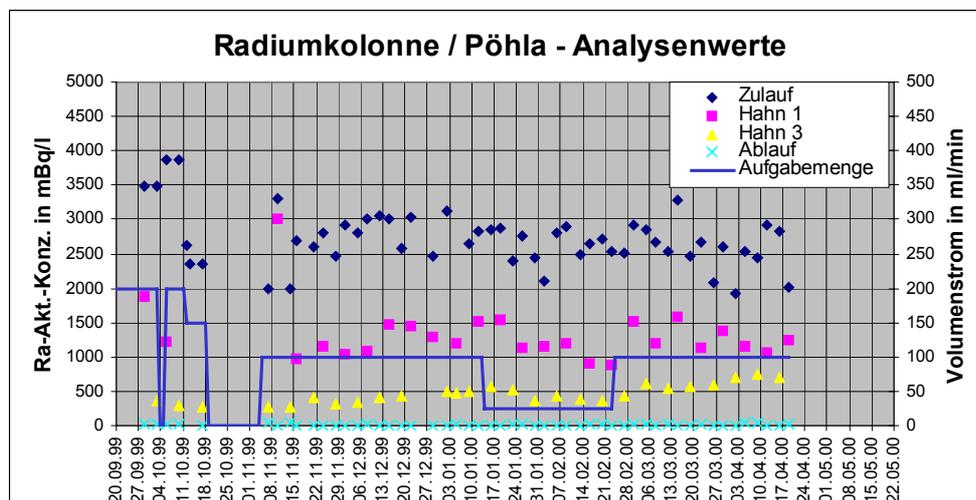
7.7 Standort 4 (1 Kolonne) – WBA Pöhla

7.7.1 Betrieb der Kolonne

An diesem Standort wurde im September 1999 durch B.P.S. Engineering GmbH die Kolonne mit „Hedulat“ befüllt und installiert. Betrieben, kontrolliert und gewartet wird die Kolonne durch die WISMUT GmbH. Entsprechende Auswertungen und Dokumentationen werden deshalb durch WISMUT erarbeitet.

7.7.2 Ergebnisse der Beprobung

Abbildung 19 Meßdaten für die Hedulat-Kolonnen (Radiumabtrennung Pöhla)



8 Modellierung der Abtrennvorgänge in der reaktiven Wand

8.1 Zielstellung und allgemeine Anforderungen

Zielstellung der Modellierung der Abtrennvorgänge in der reaktiven Wand ist die Bereitstellung eines Werkzeuges, mit dem sich die Versuchsergebnisse der Kolonnenversuche interpretieren lassen und das die Dimensionierung der reaktiven Wand im Pilotmaßstab ermöglicht bzw. unterstützt.

Ein Modell soll die ablaufenden Prozesse so genau wie nötig, aber so einfach wie möglich abbilden, um daraus Schlußfolgerungen für die technische Umsetzung der reaktiven Wand zu ziehen. Dazu sind insbesondere Versuche zur Bestimmung der technisch relevanten Parameter zu planen. Das Verständnis allgemeiner Gesetzmäßigkeiten kann dazu beitragen, die Versuche effizient zu gestalten, den Aufwand zu minimieren und die maximale Information aus den Meßreihen zu gewinnen. Die Einordnung der Modellierung in das Gesamtprojekt zeigt Abbildung 1.

Zur Beschreibung von Stofftransport und -rückhaltung in porösen Medien kann grundsätzlich ein Modellansatz mit Advektions- und Dispersionsterm sowie einem Retardationsfaktor verwendet werden:

Gleichung 1
$$R c_t(\underline{r}, t) = -v c_r(\underline{r}, t) + D^2 c_{rr}(\underline{r}, t),$$

wobei vektorielle Größen unterstrichen sind. Die Indices r und t bezeichnen jeweils partielle Ableitungen nach dem Ort und der Zeit. $R = 1 + \rho k_d/n$ ist der Retardationsfaktor, der durch die Adsorptionseigenschaften des porösen Mediums bestimmt wird.

Dieser Ansatz ist in der Literatur ausführlich beschrieben worden. Mögliche Erweiterungen betreffen vor allem chemische Reaktionen sowie Zerfalls- und Umwandlungsprozesse. Er gestattet die Berechnung der Konzentration an allen Orten \underline{r} der reaktiven Wand.

Die für die technische Auslegung einer permeablen reaktiven Wand wesentliche Größe ist der Retardationskoeffizient R in Gleichung 1. Er führt mathematisch zu einer zeitlichen Streckung aller Transportvorgänge um den Faktor R . Er wird in der allgemeinen Literatur zu Strömungs- und Transportprozessen im Grundwasser (z.B. [4]), aber auch im Zusammenhang mit der Abschätzung der Standzeit einer reaktiven Wand häufig als einfache und gut handhabbare Größe zugrundegelegt (z.B. in [1]). Er ist somit eine praktikable Größe, auf die auch im vorliegenden Projekt zu Vergleichszwecken zurückgegriffen wird.

Die Retardationszeit aus diesem Ansatz beträgt (unter der Annahme $R \gg 1$)

Gleichung 2
$$T_r = B \rho V / Q c_0,$$

wobei B die bei einer vorgegebenen Konzentration im Zulaufwasser sich einstellende spezifische Beladung des Sorbens ist.

Bei der Ableitung dieses Retardations-Ansatzes wurde eine Reihe von Vereinfachungen gemacht, die zu einer eingeschränkten Verallgemeinerungsfähigkeit führt. Dies betrifft insbesondere die folgenden Aspekte:

- Die Prozesse der Adsorption und Desorption werden als unendlich schnell angenommen. Dies führt dazu, daß im (hypothetischen) Fall eines dispersions- und diffusionsfreien Transports ($D=0$ in Gleichung 1) die Schadstofffront durch die Adsorption nur verzögert wird, aber nicht zeitlich "auseinanderläuft".
- Im einfachen Fall einer linearen Adsorptionsisotherme wird ein konstanter Adsorptionskoeffizient (k_d) angenommen; Sättigungseffekte bleiben unberücksichtigt. Damit ist das reaktive Material praktisch unbegrenzt aufnahmefähig. Diese Annahme ist ungeeignet, da ein schnellerer Durchbruch der reaktiven Wand zu erwarten ist, wenn die Konzentrationen im Anstrom hoch sind. Dieser Mangel wird auch bei Verwendung nichtlinearer Zusammenhänge wie der Fröhlich- oder Langmuir-Isotherme nur unvollständig behoben.
- Es ist nicht möglich, mehrere gleichzeitig wirkende Adsorptionsprozesse, die jedoch mit unterschiedlicher Effizienz und Kinetik ablaufen, in das Modell einzubeziehen. Dies kann jedoch bei einigen reaktiven Materialien erforderlich sein, in denen neben der Anlagerung von Schadstoffen an den Wänden der Makroporen (um die Granulatkörner herum) auch eine Diffusion in die Mikroporen der Körner erfolgen kann, die zwar wesentlich langsamer ist, aber aufgrund der hohen inneren Oberfläche eine größere Sorptionskapazität bietet (siehe dazu Abbildung 20 und Abbildung 21).
- Eine Aussage über die Steilheit des Durchbruches läßt sich aus dem mit Gleichung 1 beschriebenen Modellansatz nicht ableiten. Die Steilheit der Schadstofffront wird dort lediglich durch den Dispersionsterm beschrieben, was jedoch nichts über die ablaufenden Sorptionsprozesse und deren Sättigung aussagt.

Abbildung 20 Makro- und Mikroporen in einem granulierten reaktiven Material

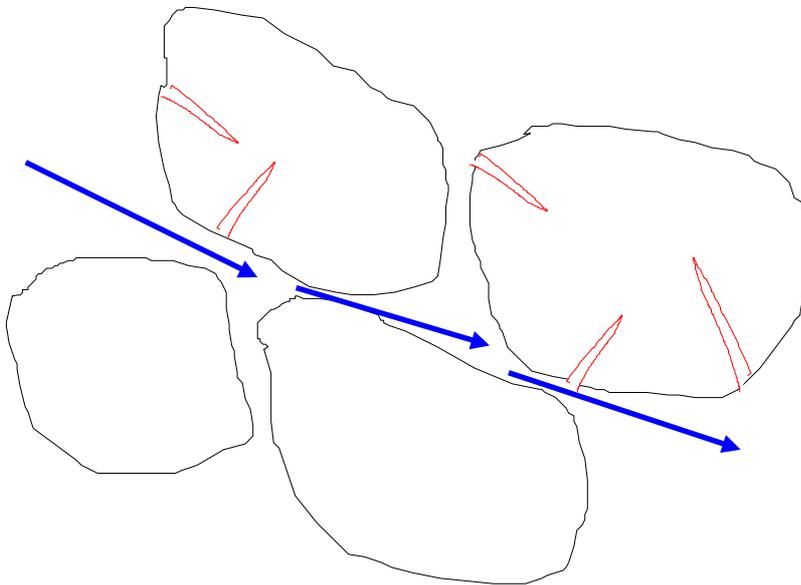


Abbildung 21 Laminare Grenzschicht und Mikropore an einem einzelnen Korn



Mit den folgenden Ausführungen wird deshalb ein Modellkonzept vorgestellt, welches diese Vereinfachungen überwindet und dabei handhabbar bleibt. Dennoch verbleiben auch hier Einschränkungen der Allgemeingültigkeit, die in Abschnitt 8.2.2 diskutiert werden.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß der im folgenden vorgestellte Modellansatz vorrangig für Adsorptions- und Ionenaustauschprozesse anwendbar ist. Die Kinetik von Reduktionsprozessen kann damit nicht beschrieben werden.

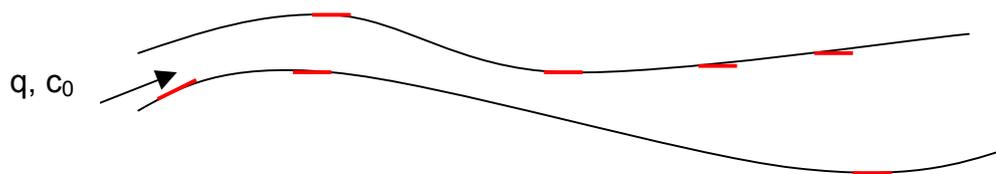
8.2 Modellansatz

8.2.1 Grundlagen

Es wird zunächst eine einzelne Pore eines reaktiven Materials betrachtet, in die ein Volumenstrom q [m^3/s] mit einer molaren Konzentration c_0 [mol/m^3] hineinströmt. Im Folgenden wird stets angenommen, daß die Konzentration und der Volumenstrom am Zulauf der reaktiven Wand zeitlich konstant sind.

Es wird angenommen, daß in der gesamten Pore zum Zeitpunkt $t=0$ insgesamt N_0 Plätze zur Anlagerung (Sorption) bzw. für eine chemische Reaktion (Reaktionspartner) zur Verfügung stehen (siehe Abbildung 22). Mit zunehmender Zeit werden diese Plätze besetzt, und die Zahl der freien Plätze, $N(t)$, nimmt ab.

Abbildung 22 Modellpore mit Sorptions- bzw. Reaktionsplätzen (rot)



Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül im Wasser auf einen der Reaktions- oder Sorptionsplätze stößt und dort gebunden wird, sei $1-p$. Die Wahrscheinlichkeit P , daß ein Molekül die Pore wieder verläßt, ohne sorbiert worden zu sein, ist demnach

Gleichung 3
$$P = p^{N(t)} = e^{N(t) \ln p},$$

wobei $p = 1-r$ ist. Zur Vereinfachung schreiben wir $-\ln p = \gamma$. Die Konzentration am Ende der Pore läßt sich somit ausdrücken durch

Gleichung 4
$$c(t) = c_0 e^{-\gamma N(t)}.$$

In der Wahrscheinlichkeit p bzw. in dem daraus abgeleiteten Parameter γ sind in phänomenologischer Weise alle Prozesse enthalten, die Einfluß auf

- die Bewegung des Schadstoffmoleküls in der Pore
- die Kinetik der Anlagerung bzw. Reaktion an der Wand

besitzen. Dazu zählt auch die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers. Eine mikroskopische Beschreibung dieser Prozesse ist kaum mit vertretbarem Aufwand

möglich. γ kann aber durch Messungen und unter Beachtung einiger Annahmen bestimmt werden.

Es ist zu anzumerken, daß dem Modellansatz entsprechend Gleichung 3 die Annahme einer irreversiblen Adsorption an den freien Sorptionsplätzen zugrundeliegt. Diese Vereinfachung erscheint zunächst im Interesse eines handhabbaren Modells gerechtfertigt. Die Überprüfung des Ansatzes erfolgt in den folgenden Abschnitten.

Die zeitliche Entwicklung der Zahl freier Sorptionsplätze $N(t)$ ist bestimmt durch die Konzentrationsdifferenz zwischen Zu- und Ablauf der Pore. Die Rate, mit der die Plätze besetzt werden, ist gleich der Zahl der Schadstoffmoleküle, die zwischen Ein- und Ausgang der Pore je Zeiteinheit abgetrennt werden:

Gleichung 5
$$d/dt N(t) = - q (c_0 - c(t)) = - q c_0 (1 - e^{-\gamma N(t)})$$

Gleichung 5 mit der Anfangsbedingung $N(0) = N_0$ spiegelt ein Modell wider, in dem die Zahl der Reaktionspartner bzw. Sorptionsplätze begrenzt ist. Sie entspricht damit im wesentlichen einer Langmuir-Isotherme.

Gleichung 5 ist analytisch nicht lösbar. Sie kann für beliebige Zeiten numerisch gelöst werden. Für ausgewählte Grenzfälle sind Näherungen auch analytisch angebar. Diese Grenzfälle sowie allgemeine Aussagen werden im Weiteren zusammengestellt.

Der Übergang zwischen dem Bild einer einzelnen Pore, die mit dem Volumenstrom q durchströmt wird, und dem Gesamtvolumen V des reaktiven Materials mit der spezifischen Beladungskapazität n_0 (in mol/kg) und der Dichte ρ , das über den Querschnitt A mit dem Strom Q durchflossen wird, geschieht durch die Substitution

$$q \rightarrow Q/A,$$
$$N_0 \rightarrow n_0 V \rho / A.$$

8.2.2 Einschränkungen des Modellansatzes

Es wurde bereits oben angemerkt, daß der Modellansatz die irreversible Besetzung von Sorptionsplätzen durch eine Schadstoffkomponente beschreibt. Davon ausgehend sind zwei Erweiterungen denkbar:

Es findet eine gleichzeitige Besetzung der Sorptionsplätze durch zwei oder mehrere Schadstoffkomponenten statt. Sie ist jedoch weiterhin irreversibel. Dieser Fall wird in Abschnitt 8.6 diskutiert.

Es findet eine Verdrängung einer schneller, aber reversibel adsorbierten Komponente durch eine zweite Komponente mit langsamerer Adsorptionskinetik statt. Dieser Fall wird anhand eines Beispiels in Abschnitt 9.1 beschrieben.

8.3 Grenzfälle und allgemeine Eigenschaften

8.3.1 Monotonie

Zunächst ist festzustellen, daß $N(t)$ streng monoton fallend ist. Damit ist $c(t)$ streng monoton steigend.

8.3.2 Anfangsschlupf

Der Schlupf bei $t=0$ wird bestimmt durch das Produkt γN_0

Gleichung 6
$$S(0)=c(0)/c_0 = \exp(-\gamma N_0).$$

Ein kleiner Anfangsschlupf kann erreicht werden durch eine hohe Anzahl von Sorptionsplätzen oder durch eine Wahrscheinlichkeit p , mit der die Schadstoffmoleküle mit den Sorptionsplätzen zusammentreffen. Ist nur die zweite Bedingung erfüllt, so steigt die Konzentration am Ausgang der Pore von einem sehr niedrigen Anfangswert schnell an.

8.3.3 Statische Beladungskapazität

Die Größe N_0 ist ein Maß für die Beladungskapazität im statischen Fall (d.h., bei unendlich kleiner Fließmenge q). Die Zeit bis zum Durchbruch in diesem Grenzfall kann abgeschätzt werden mit der Beziehung

Gleichung 7
$$T_0 = N_0 / q c_0$$

Durch die Substitution am Ende von Abschnitt 8.2 in Gleichung 7 ergibt sich

Gleichung 8
$$T_0 = n_0 V \rho / Q c_0$$

8.3.4 Wendepunkt der Durchbruchskurve

Aus einer Analyse von Gleichung 4, in die Gleichung 5 eingesetzt wurde, ergibt sich, daß $c(t)$ die steilste Steigung (d.h. den Wendepunkt) dann besitzt, wenn

$$\text{Gleichung 9} \quad d^2N(t)/dt^2 = \gamma [dN(t)/dt]^2.$$

Dies ist dann erfüllt, wenn $\gamma N(t) = \ln 2$ beträgt. Wird dieser Wert in Gleichung (3) eingesetzt, so zeigt sich, daß im Wendepunkt die Konzentration am Ausgang der Pore $c_0/2$ ist.

Der Anstieg der Konzentration am Wendepunkt beträgt

$$\text{Gleichung 10} \quad dc(t)/dt = c_0^2 q \gamma / 4$$

Daraus läßt sich die charakteristische Zeit T_{broad} folgendermaßen ableiten:

$$\text{Gleichung 11} \quad dc(t)/dt T_{\text{broad}} = c_0/2$$

bzw.

$$T_{\text{broad}} = 2/c_0 q \gamma.$$

T_{broad} ist ein Maß für die Verbreiterung der Durchbruchskurve.

Mit Hilfe von Gleichung 11 läßt sich eine Näherung angeben, welche Stoffmenge beim Erreichen des Wendepunktes auf dem Sorbens abgelagert wurde (gültig für $N_0\gamma \gg 1$):

$$\text{Gleichung 12} \quad N(T_{1/2}) \approx q c_0 T_{1/2} / (1+\ln(2)/2) \approx 0.74 q c_0 T_{1/2}.$$

8.3.5 Grenzfälle für γN_0

Es lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

a) $\gamma N_0 \gg 1$

In diesem Fall ist der Anfangsschlupf sehr klein, d.h., $c(0) \ll c_0$. Dieser Fall ist der für praktische Anwendungen interessantere. $N(t)$ kann für Zeiten, die wesentlich kleiner sind als $T_0 = N_0/q c_0$, approximiert werden durch

Gleichung 13
$$N(t) \approx N_0 - q c_0 t.$$

In diesem Fall läßt sich $c(t)$ näherungsweise beschreiben durch

Gleichung 14
$$c(t) \approx c_0 \exp[-\gamma(N_0 - q c_0 t)].$$

Terme höherer Ordnung in t werden dominant, wenn t in die Größenordnung von T_0 kommt. Eine geschlossene Form für $N(t)$ und $c(t)$ kann dann nicht mehr angegeben werden.

b) $\gamma N_0 \ll 1$

Für diesen Grenzfall sind näherungsweise analytische Lösungen für $c(t)$ und $N(t)$ für alle Zeiten t angebar:

Gleichung 15
$$N(t) = N_0 \exp(-c_0 q \gamma t),$$

Gleichung 16
$$c(t) = c_0 \exp(-\gamma N_0 \exp(-c_0 q \gamma t)).$$

Dieser Fall ist für die technische Anwendung von reaktiven Wänden von geringer Bedeutung, da der Anfangsschlupf bereits sehr groß ist. In Abschnitt 9 werden wir jedoch auf diesen Fall zurückkommen, da sich daraus Möglichkeiten einer Kalibrierung der Modellparameter anhand laborativer Messungen ergeben.

8.3.6 "Kurze" und "lange" reaktive Wände

Aus einem Vergleich zwischen $T_0 = N_0/q \cdot c_0$ (Zeitdauer bis zum Einsetzen des Durchbruchs im technisch interessanten Grenzfall $\gamma N_0 \gg 1$, siehe Abschnitt 8.3.5) und der Zeit T_{broad} (Zeitdauer, innerhalb derer sich der Durchbruch vollzieht, siehe Abschnitt 8.3.4) läßt die Unterscheidung zwischen zwei Typen reaktiver Wände zu:

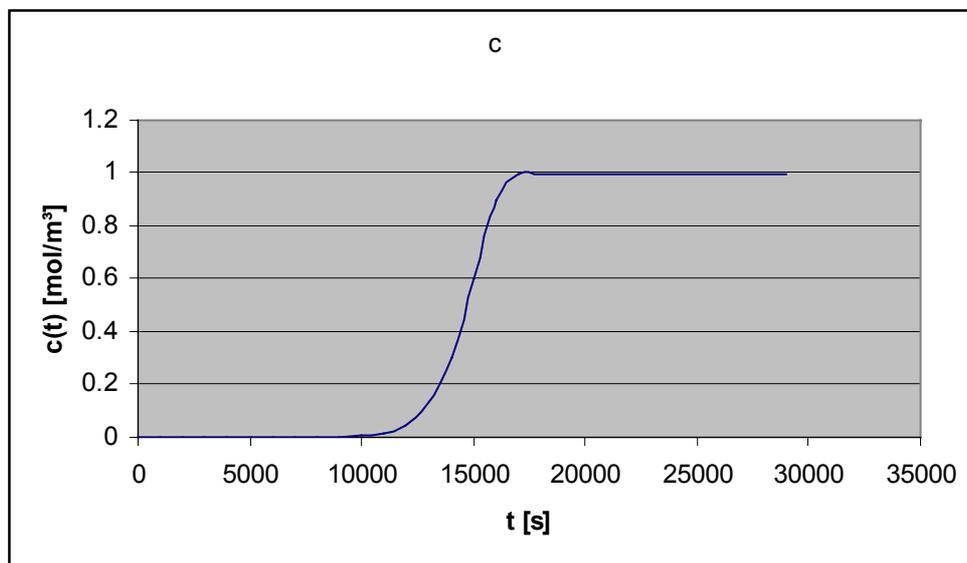
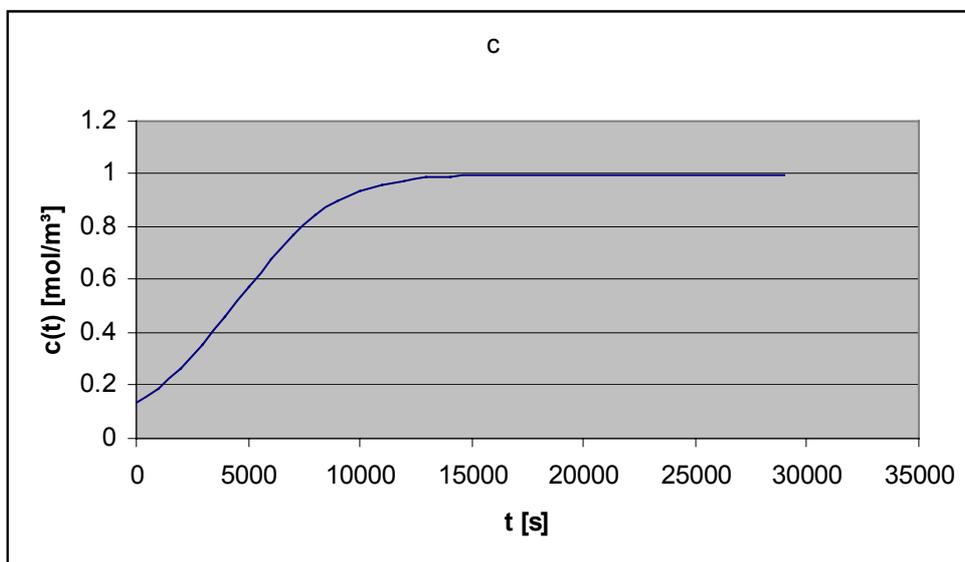
- "Lange" Wände, bei denen $T_{\text{broad}} \ll T_0$ gilt bzw. bei denen die Zeitdauer bis zum Beginn des Durchbruches wesentlich länger ist als die Zeitdauer des Durchbruchs selbst. Dem Durchbruch geht eine lange Zeit relativ kleiner Konzentrationen am Ablauf voraus. Lange Wände sind gekennzeichnet durch die Relation

Gleichung 17 $\gamma N_0 \gg 2$.

In Abbildung 23 ist ein Beispiel für diesen Grenzfall gezeigt.

- Im Gegensatz dazu stehen "kurze" Wände, bei denen $\gamma N_0 \ll 2$ ist. Abbildung 24 zeigt ein Beispiel zur Veranschaulichung.

Es zeigt sich, daß "lange" Wände ($\gamma N_0 \gg 2$) gleichzeitig Wände mit geringem Anfangsschlupf ($\gamma N_0 \gg 1$) sind.

Abbildung 23 Durchbruch bei einer "langen" Wand (Beispiel $\gamma N_0 = 15$)Abbildung 24 Durchbruch bei einer "kurzen" Wand (Beispiel: $\gamma N_0 = 2$)

8.4 Inhomogenitäten und bevorzugte Fließwege

Ein in den bisherigen Ausführungen vernachlässigter Aspekt besteht in der Bildung bevorzugter Fließwege (Bypass) im Material der reaktiven Wand bzw. in Inhomogenitäten, in denen ein großer Anteil des Wassers fließt, aber die Abtrennwirkung des Sorbens gering ist. Dies kann insbesondere bei Wänden mit geringer Dicke zu einer deutlichen Erhöhung der Ablaufkonzentration führen.

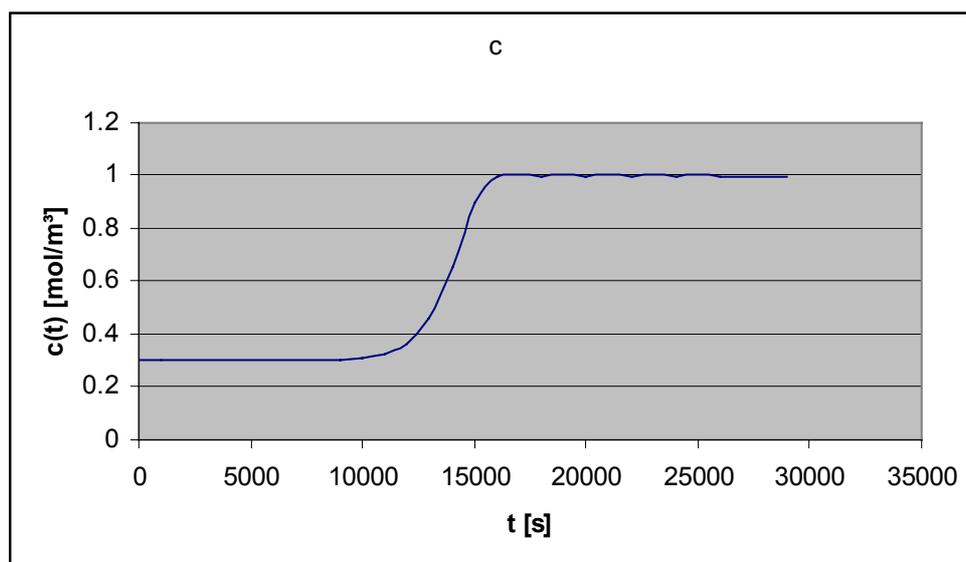
Im ungünstigsten Fall, der hier beispielhaft betrachtet werden soll, findet entlang eines Bypasses keine Abtrennung statt. Die sich einstellende Konzentration am Ablauf der reaktiven Wand ist

Gleichung 18
$$c_{\text{eff}}(t) = c(t) (1-\alpha) + c_0 \alpha,$$

wobei α der Anteil der gesamten Wassermenge ist, die durch Bypässe oder inaktive Bereiche fließt. Damit kann der in gezeigte Fall eintreten, daß

- der Anfangsschlupf zwar relativ groß ist,
- aber die Zeit bis zum Durchbruch dennoch sehr lang ist.

Abbildung 25 Auswirkung inaktiver Bereiche und/oder Bypässe auf den Durchbruch



Die Messung des Anfangsschlupfes liefert somit kein sicheres Kriterium für die Abschätzung der Standzeit. Die Wirkung eventuell vorhandener Bypässe muß dabei berücksichtigt werden:

Gleichung 19
$$c_{\text{eff}}(0) = c_0 [(1-\alpha) S(0) + \alpha].$$

Bypässe und/oder inaktive Bereiche der reaktiven Materialien stellen eine erhebliche Unsicherheit dar. Ihnen kann mit einer hinreichenden Mächtigkeit der reaktiven Wand entgegengewirkt werden.

Der tatsächliche Wert von α in einer fertiggestellten reaktiven Wand kann nur anhand statistischer Auswertungen vorliegender Labor- und kleintechnischer Versuche abgeschätzt werden.

8.5 Bestimmung der Modellparameter

Die Abschätzung der Standzeit einer reaktiven Wand kann überschlägig anhand von Gleichung 7 erfolgen. Die daraus ermittelte Zeit T_0 gibt größenordnungsmäßig die Dauer bis zum Einsetzen des Durchbruchs an.

Die dafür benötigte Sorptionskapazität N_0 kann prinzipiell anhand statischer Versuche (Batchversuche) bestimmt werden. Es hat sich aber in der Praxis gezeigt, daß sich die aus Batchversuchen sowie an Laborkolonnen gewonnenen Ergebnisse deutlich unterscheiden können. Deshalb wird im Folgenden auf eine Bestimmung der Modellparameter unter Zugrundelegung möglichst praxisnaher Versuchsbedingungen (Strömungsgeschwindigkeit, Verweildauer etc.) orientiert. Die aus Batchversuchen bestimmte Beladungskapazität N_0 ist jedoch ein wichtiger Orientierungswert für die Planung der weiteren Messungen.

Mit Versuchen an Laborkolonnen kann N_0 auch anhand der Zeit bis zum Beginn des Durchbruches ermittelt werden. Dazu dient Gleichung 7.

Ein besseres Verfahren zur Bestimmung von N_0 ist die Bestimmung des Schlupfes sowie, wenn mit hinreichend kleinem Fehler meßbar, der Steigung der Konzentration $dc(t)/dt$ bei $t=0$. Entsprechend Gleichung 6 kann aus dem Schlupf das Produkt γN_0 bestimmt werden. Aus $dc(t)/dt$ bei $t=0$ wird die Größe γ bestimmt:

Gleichung 20
$$\gamma = [dc(0)/dt] / c_0^2 q (1-S(0)) S(0)$$

Für N_0 ergibt sich somit

Gleichung 21
$$N_0 = -\ln S(0) c_0^2 S(0) (1-S(0)) q / [dc(0)/dt]$$

Alternativ bietet sich die Nutzung von Gleichung 10 zur Bestimmung von γ als unabhängiger Vergleich an:

Gleichung 22
$$\gamma = 4 [dc(\text{Wendepkt.})/dt] / c_0^2 q$$

Dieser Weg besitzt den Vorteil, daß der Anstieg der Konzentration im Wendepunkt einfacher zu messen ist als der u.U. relativ geringe Anstieg bei $t=0$. Darüberhinaus ist Gleichung 22 im Gegensatz zu Gleichung 21 unabhängig von der Konzentration am Ablauf. Sie wird somit nicht durch Bypässe und inaktive Bereiche innerhalb des reaktiven Materials (s. Abschnitt 8.4) verfälscht. Es ist dabei darauf zu achten, daß die $c(0) > c_0/2$ ist, um überhaupt einen Wendepunkt in $c(t)$ zu erhalten.

Insbesondere bei langen Kolonnen im Pilotmaßstab ist die Bestimmung des Schlupfes sowie des Anstieges der Konzentration zum Zeitpunkt $T=0$ schwierig, da die Ablaufkonzentrationen in der Nähe oder unterhalb der Nachweisgrenze liegen können und/oder die Schwankungen der Konzentration eine Bestimmung des ohnehin flachen Anstiegs unmöglich machen. Die langen Versuchsdauern bis zum Durchbruch an langen Kolonnen sind ebenfalls ungünstig. Ein Konzentrationsanstieg in kurzer Zeit läßt sich auch mit einer hohen Fließgeschwindigkeit erzielen. Da jedoch der Parameter γ stark von den konkreten Strömungsverhältnissen im reaktiven Material abhängen kann, sollte er unter Bedingungen ermittelt werden, die den im Grundwasserleiter vorherrschenden nahekommen.

Die Messungen sollten deshalb an "kurzen" Kolonnen im Sinne von Abschnitt 8.3.6 durchgeführt werden. Kurze Kolonnen bieten die Möglichkeit,

- den Schlupf bei $t=0$ anhand einer Ablaufkonzentration messen zu können, die noch in der gleichen Größenordnung liegt wie die Ausgangskonzentration
- in relativ kurzer Zeit einen Anstieg der Konzentration am Ablauf beobachten zu können, woraus eine Bestimmung des Parameters γ möglich ist.

Eine weitere Methode zur Ermittlung des Produktes $N_0\gamma$ sowie von N_0 besteht in der Bestimmung der Feststoffkonzentration. Das Produkt $N_0\gamma$ ergibt sich aus dem Anstieg der Feststoffkonzentration bei $t=0$ entsprechend

Gleichung 23
$$N_0\gamma = - \ln [1-(dN(0)/dt)/c_0 Q].$$

N_0 wird aus der Asymptote der Feststoffkonzentration nach hinreichend langer Versuchsdauer ermittelt. Dieser Weg besitzt den Vorteil, daß Feststoffkonzentrationen besser meßbar sind als sehr kleine Konzentrationen in der Flüssigphase. In Abschnitt 9.1 wird dieser Fall anhand von Meßreihen diskutiert.

Die Wirkung von Inhomogenitäten und Bypässen ist bei kurzen Wänden besonders zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 8.4). Deshalb ist bei den Versuchen sicherzustellen, daß diese Effekte keine dominierende Rolle spielen (z.B. durch Parallelversuche).

8.6 Gemeinsame Abtrennung mehrerer Komponenten, konkurrierende Sorptionsprozesse

Bisher wurde nur der Fall betrachtet, daß ein einzelner Schadstoff durch das reaktive Material zurückgehalten wird. In der Praxis kann jedoch nicht ausgeschlossen werden (und ist oft sogar erwünscht), daß mit einem reaktiven Material mehrere Schadstoffe aus dem Wasser abgetrennt werden. In diesem Fall ist die Modellierung der Schadstoffabtrennung wesentlich komplizierter.

Im folgenden wird gezeigt, welche Konsequenzen sich aus der gemeinsamen Abtrennung von zwei Komponenten durch den gleichen Sorptionsmechanismus aus dem Wasser ergeben. Diese Betrachtungen sind auch auf den Fall übertragbar, daß parasitäre Komponenten an den Sorptionsplätzen zurückgehalten werden.

Die Konzentrationen der beiden Komponenten werden mit $c(t)$ und $c'(t)$ bezeichnet. Für jede einzelne Komponente gilt Gleichung 4 sinngemäß, d.h.,

$$\text{Gleichung 24} \quad c(t) = c_0 e^{-\gamma N(t)}.$$

$$\text{Gleichung 25} \quad c'(t) = c_0' e^{-\gamma' N(t)}.$$

Die Zahl der freien Sorptionsplätze ist wiederum auf N_0 begrenzt. Mit zunehmender Beladung nimmt sie in Analogie zu Gleichung 5 ab:

$$\begin{aligned} \text{Gleichung 26} \quad d/dt N(t) &= -q (c_0 + c_0' - c(t) - c'(t)) \\ &= -q [c_0 (1 - e^{-\gamma N(t)}) + c_0' (1 - e^{-\gamma' N(t)})]. \end{aligned}$$

Gleichung 26 ist wiederum nur analytisch lösbar im Grenzfall $\gamma N_0 \ll 1$, $\gamma' N_0 \ll 1$. Ist dieser Grenzfall nicht erfüllt, sind numerische Verfahren anzuwenden.

Für die Zeitdauer bis zum Einsetzen des Durchbruches kann als grobe Näherung in Analogie zu Gleichung 7 angenommen werden

$$\text{Gleichung 27} \quad T_0 = N_0 / q (c_0 + c_0').$$

Zur Bestimmung der statischen Beladungskapazität N_0 kann der Schlupf bei $t=0$ für beide Komponenten herangezogen werden, wobei wie in Abschnitt 8.5 beschrieben die jeweiligen Parameter γ und γ' unabhängig bestimmt werden müssen.

Der Wendepunkt des Konzentrations-Zeit-Verlaufes (d.h., der steilste Anstieg von $c(t)$) tritt bei einer Komponente ein, wenn jeweils die Bedingung

Gleichung 28
$$d^2N(t)/dt^2 = \gamma [dN(t)/dt]^2 \text{ (für Komponente 1)}$$

Gleichung 29
$$d^2N(t)/dt^2 = \gamma' [dN(t)/dt]^2 \text{ (für Komponente 2)}$$

erfüllt ist. Da die Parameter γ und γ' verschieden sein können, tritt der Wendepunkt bei beiden Komponenten nicht notwendigerweise zur gleichen Zeit ein.

Durch die gegenseitige Beeinflussung der Sorptionsvorgänge ist sowohl die rechnerische als auch eine meßtechnische Bestimmung der Modellparameter stark erschwert.

8.7 Mehrere Typen von Sorptionsplätzen

Eine Erweiterung des in Abschnitt 8.2 beschriebenen Modells besteht in der Einbeziehung mehrerer Typen von Sorptionsplätzen und -prozessen. Beispielsweise sind die Sorptionsplätze an der äußeren Oberfläche der Körner leichter zugänglich als Sorptionsplätze in den Mikroporen, ihre Zahl ist jedoch aufgrund der geringeren äußeren Oberfläche wesentlich geringer.

Diese Typen von Sorptionsplätzen unterscheiden sich somit sowohl hinsichtlich ihrer Anzahl N_0 als auch des Parameters γ , der ihre Erreichbarkeit für ein Schadstoffmolekül im Wasser beschreibt.

Werden beispielhaft zwei Typen von Sorptionsplätzen betrachtet, ist Gleichung 4 folgendermaßen zu modifizieren:

Gleichung 30
$$c(t) = c_0 e^{-\gamma N(t) - \gamma' N'(t)}.$$

Die Zeitabhängigkeit der Beladung der beiden Typen wird durch die modifizierte Gleichung 5 beschrieben:

Gleichung 31
$$d/dt (N(t) + N'(t)) = -q (c_0 - c(t)) = -q c_0 (1 - e^{-\gamma N(t) - \gamma' N'(t)}).$$

Die ungleichen Koeffizienten γ und γ' verhindern die Schritte, die für das einfache Modell aus Abschnitt 8.2 zur Ableitung einfacher Grenzfälle und allgemeiner Aussagen möglich waren. Eine Lösung der Gleichungen ist nur noch numerisch möglich.

8.8 Diskussion und Zusammenfassung

In Tabelle 9 sind

- der k_d -Ansatz (Retardationsfaktor) entsprechend Gleichung 1
- der Wahrscheinlichkeitsansatz, wie er in Abschnitt 8.2 beschrieben wurde,

übersichtsartig gegenübergestellt.

Ein Vergleich zwischen der Retardationszeit T_r , die sich aus dem k_d -Ansatz entsprechend Gleichung 2 ergibt, und der Standzeit T_0 entsprechend Gleichung 7 zeigt die grundsätzliche Übereinstimmung beider Modellansätze bezüglich dieses für die Dimensionierung einer reaktiven Wand wesentlichen Parameters

Tabelle 9 Gegenüberstellung der Modellansätze

Kriterium	Modellansatz	
	k_d-Ansatz (Retardationsfaktor)	N₀-Ansatz (Wahrscheinlichkeit)
Modellparameter	k _d	N ₀ , γ
Bestimmung der Modellparameter	k _d : <ul style="list-style-type: none"> - statische Sorptionsversuche, - Messung der Zeit bis zum Durchbruch an Laborkolonnen 	N ₀ : <ul style="list-style-type: none"> - statische Sorptionsversuche, - Messung der Zeit bis zum Durchbruch an Laborkolonnen - Messung des Schlupfes S(0) γ: <ul style="list-style-type: none"> - Anstieg der Konzentration im Wendepunkt - Messung des Schlupfes S(0) - Anstieg der Konzentration bei t=0 (siehe Abschnitt 8.5)
Sättigungsverhalten	Zeit bis zum Durchbruch unabhängig von Zulaufkonzentration	Standzeit umgekehrt proportional zur Zulaufkonzentration
Berücksichtigung reversibler Prozesse	ja	nein
Einbeziehung der Adsorptionskinetik	nein	in γ enthalten
Zeit bis zum Durchbruch	$T_0 = N_0 / c_0 q$ (c ₀ in mol/l, N ₀ in mol) <i>oder</i> $T_0 = n_0 V \rho / c_0 Q$ (c ₀ in mg/l, n ₀ in mg/m ³)	$T_0 = k_d / c_0 q$ (c ₀ in mg/l, k _d in l/kg)
Breite des Durchbruchs	keine Aussage möglich	$T_{\text{broad}} = 2 / c_0 q \gamma$
Einbeziehung mehrerer Sorptionstypen	nur bei statischer Betrachtungsweise	numerisch, Parameter schwierig zu bestimmen
Einbeziehung konkurrierender Kontaminanten	nur bei statischer Betrachtungsweise	numerisch, Parameter schwierig zu bestimmen
Verlauf der Durchbruchskurve	keine Aussagen	Aussagen zu <ul style="list-style-type: none"> - Anfangsschlupf - Anstieg - Steigung im Wendepunkt

Aus Tabelle 9 zeigt sich, daß die wesentliche Aussagen (Standzeit) aus beiden Ansätzen gleichermaßen gewonnen werden kann. Darüber hinausgehende Aussagen liefert der hier entwickelte Modellansatz. Bei der Auswertung der Kolonnenversuche werden beide Ansätze gleichberechtigt verwendet und die erzielten Ergebnisse verglichen. Dabei wird untersucht,

- ob die im reaktiven Material ablaufenden Prozesse mit dem N_0 -Ansatz interpretiert werden können oder aber die zugrundegelegten Vereinfachungen zu erheblichen Abweichungen führen, die den Einsatz dieses Modells gegenüber dem einfacheren k_d -Ansatz nicht rechtfertigen,
- ob die Bestimmung des zusätzlichen Parameters γ im N_0 -Ansatz anhand der verfügbaren Datenlage überhaupt belastbar durchführbar ist bzw. wie groß die Abweichung zwischen den verschiedenen Wegen seiner Bestimmung sind,
- ob die Vernachlässigung der vorstehend diskutierten Erweiterungen wie die Einbeziehung mehrerer konkurrierender Kontaminanten (bzw. die Verblockung des reaktiven Materials) und die Einbeziehung mehrerer Typen der Sorptionsprozesse zu vertretbaren Ergebnissen führt,
- inwieweit die zusätzlichen Aussagen des Wahrscheinlichkeitsansatzes zu einer verbesserten Dimensionierung der reaktiven Wand führen können.

Es wird aufgrund der Komplikationen der verfeinerten Ansätze (Abschnitt 8.6 und 8.7) zunächst versucht, mit dem einfacheren Ansatz aus Abschnitt 8.2 zu arbeiten.

Aus allgemeinen Erfahrungen ist bekannt, daß sich sowohl die Modellparameter als auch die Parameter, die das zu behandelnde Wasser beschreiben (Fließrate, Konzentrationen) oft nur mit erheblichen Schwankungen bestimmt werden können. Schwankungsbreiten um den Faktor 2 sind durchaus üblich. Daraus wird ersichtlich, daß auch die Prognose der Standzeit nur größenordnungsmäßig erfolgen kann.

Eine Prognosegenauigkeit, die besser als ein Faktor 2 ist, erscheint deshalb unter praktischen Bedingungen nicht realisierbar. Dies führt automatisch zu der Forderung, daß die Unsicherheiten explizit in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen einzubeziehen sind.

9 Vergleich der Modellansätze mit vorliegenden Meßreihen

In diesem Abschnitt soll anhand der bisher vorliegenden Kolonnenversuche geprüft werden, ob die in Abschnitt 8 formulierten Modellansätze die real ablaufenden Prozesse widerspruchsfrei beschreiben können. Diese Erkenntnisse können in diesem Stadium des Projektes dazu genutzt werden, um das Beprobungsprogramm der Halbtechnische Kolonnen zu optimieren.

9.1 Kleinkolonnenversuche

In Kleinkolonnenversuchen wurde die Zeitabhängigkeit der Beladung verschiedener ausgewählter Sorbentien mit verschiedenen Wässern (Sickerwasser Helmsdorf, Culmitzsch, Zinnborn) untersucht. Dazu wurden nur die Feststoffkonzentrationen, nicht jedoch die Konzentration im Wasser ermittelt. Diese Versuche gestatten jedoch eine gute Übersicht über die Beladungskapazität sowie die Kinetik der Sorbentien.

In den folgenden Abbildungen sind ausgewählte Ergebnisse dargestellt.

Abbildung 26 Sorption von Uran an Eisenhydroxid-Granulat (Sickerwasser Culmitzsch)

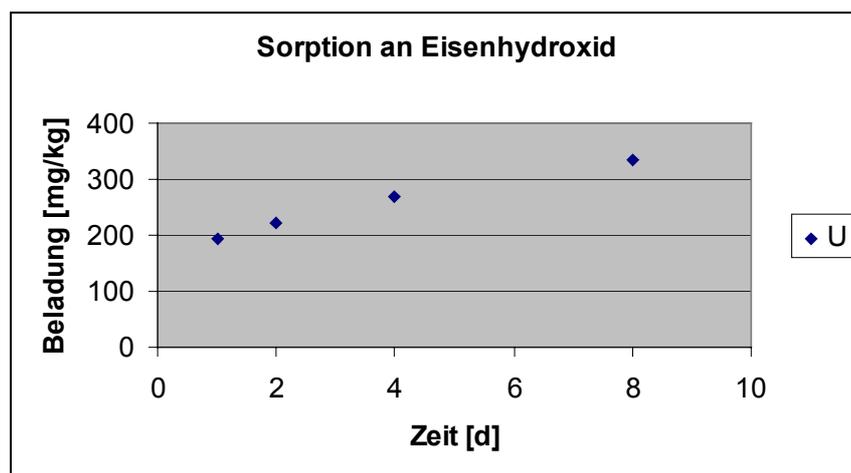
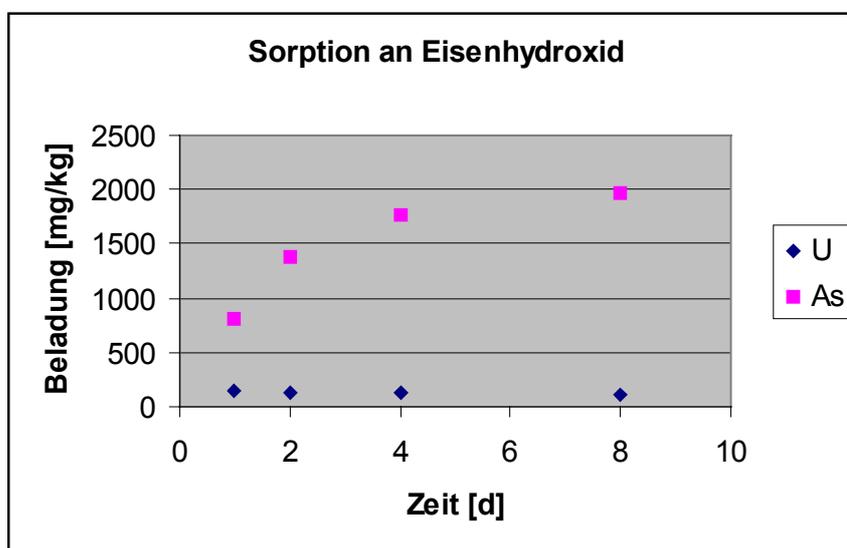


Abbildung 27 Sorption von Arsen und Uran an Eisenhydroxid-Granulat (Sickerwasser Helmsdorf)



In Abbildung 27 ist zu erkennen, daß die Uranbeladung mit zunehmender Zeit abnimmt. Möglicherweise handelt es sich dabei um einen Verdrängungseffekt, wie er in Abschnitt 8.2.2 diskutiert wurde.

Die zeitabhängigen Beladungskurven können entsprechend Gleichung 5 verwendet werden, um aus dem Anstieg das Produkt $N_0 \gamma$ zu ermitteln. Der Grenzwert der Beladung, dem die Kurve zustrebt, liefert die Sorptionskapazität des reaktiven Materials. In den folgenden Beispielrechnungen wird die Vorgehensweise verdeutlicht.

Die Basisparameter der Untersuchungen sind in Tabelle 10 zusammengefaßt:

Tabelle 10 Basisdaten der Kleinkolonnenversuche

Versuch	c_0 [mg/l]	m [g]	Q [ml/h]	$dN(0)/dt$ [mg/kg d]	N_0^{**} [mg]
As-Helmsdorf	1.6	10	100	800	25*
U-Culmitzsch	1.2	10	100	195	4*

* Es ist zu beachten, daß die maximale Beladungskapazität in beiden Versuchen noch nicht erreicht wurde.

** Abschätzung anhand der Graphiken in Abbildung 26 und Abbildung 27 sowie unter Berücksichtigung der Sorbensmasse von 10g

Die Meßdaten für die Reihe As-Helmsdorf sind inkonsistent, da sich aus der Beladung des Sorbens z.B. nach 1 Tag eine abgetrennte Arsenmenge von 8 mg ergibt, während die gesamte mit der Lösung zugeführte Arsenmenge lediglich ca. 3,8 mg betrug. Die Ursache für diesen Widerspruch konnte nicht aufgeklärt werden. Die Daten der Reihe As-H können deshalb nicht für die weiteren Berechnungen verwendet werden.

Aus der Beladungskapazität N_0 von 4 mg U_{nat} (Versuch U-C) ergibt sich eine volumenbezogene Beladungskapazität entsprechend

Tabelle 11 Beladungskapazitäten

Versuch	Volumenbezogene Sorptionskapazität [g/m ³]
U-Culmitzsch	200

Entsprechend Gleichung 23 kann das Produkt $N_0\gamma$ bestimmt werden aus dem Anstieg der Beladung zum Zeitpunkt $t=0$. Da die Beladungskapazität N_0 entsprechend Tabelle 10 annähernd bekannt ist, kann auch der Parameter γ bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12 Abschätzung der Modellparameter N_0 und γ für die Kleinkolonnenversuche

Versuch	$N_0\gamma$	N_0 [mg]	γ [1/g]
U-C	1.2	4	300

Da die Beladungskapazität N_0 noch nicht vollständig erreicht wurde, ist davon auszugehen, daß γ in der Realität niedriger liegt als in Tabelle 12 angegeben.

9.2 Labor-Kolonnenversuche mit Arsen

Abbildung 28 bis Abbildung 30 zeigen die Rohdaten der Labor-Kolonnenversuche für Arsen, das an Eisenhydroxid abgetrennt wurde.

Abbildung 28 Eingangs- und Ausgangskonzentration, Versuch As 1
rot: c_0 , blau: $c(t)$

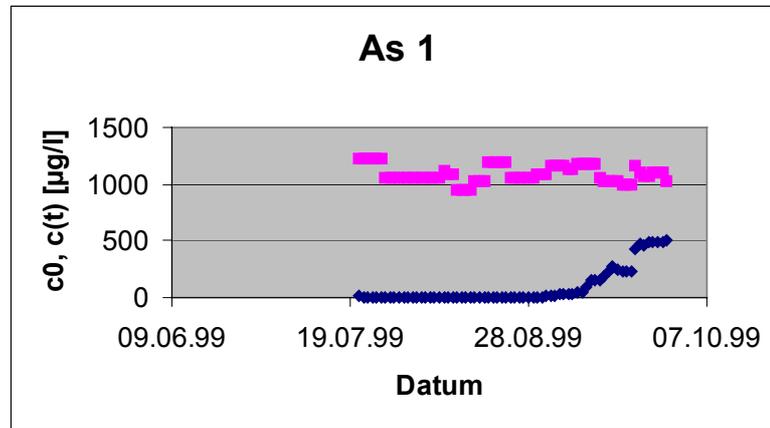


Abbildung 29 Eingangs- und Ausgangskonzentration, Versuch As 2

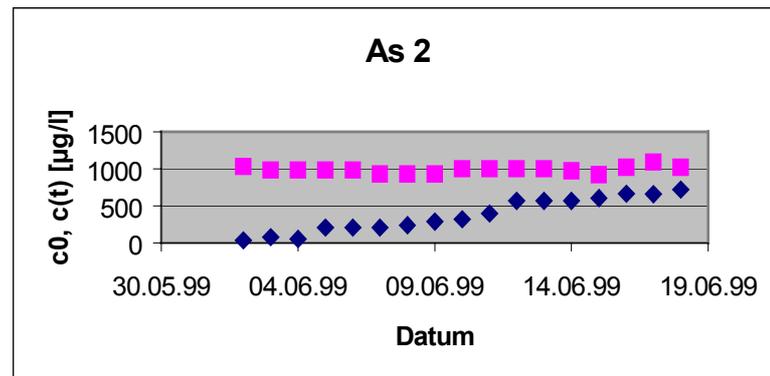
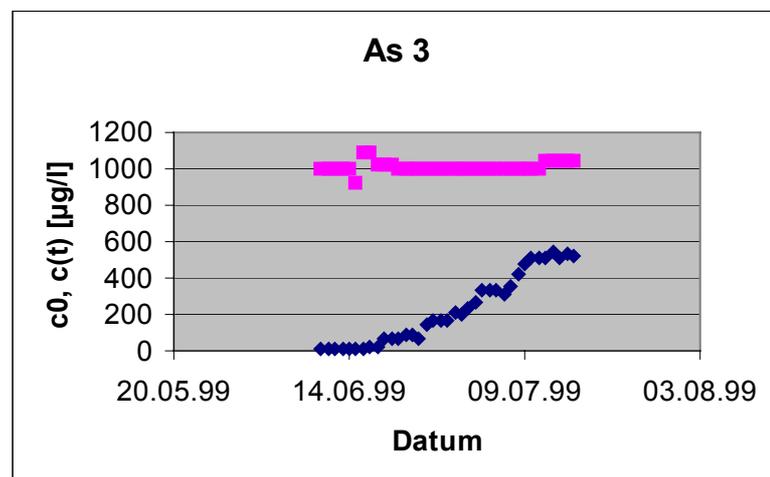


Abbildung 30 Eingangs- und Ausgangskonzentration, Versuch As 3



Es ist bereits visuell zu erkennen, daß As 1 eine "lange" Kolonne realisiert wurde, während As 2 eine "kurze" Kolonne ist, bei der nach einem großen Anfangsschlupf der Durchbruch bereits eingesetzt hat. As 3 liegt zwischen beiden Extrema.

In Tabelle 13 sind die daraus ermittelten Grunddaten der Kolonnenversuche zur Abtrennung von Arsen zusammengestellt.

Tabelle 13 Grunddaten der Kolonnenversuche

Vers.-Nr.	c_0 [mg/l]	m [g]	Q [ml/h]	A [m ²]	L [m]	$\frac{dc(0)}{dt}$ [$\mu\text{g/l d}$]	$\frac{dc_{1/2}}{dt}$ [$\mu\text{g/l d}$]	S(0)	T_0 [d]*
As 1	1.1	72	360	6E-4	0.24	n.a.	25	1E-3	70
As 2	1.0	10	360	6E-4	0.03	40	45	34E-3	10
As 3	1.0	10	100	6E-4	0.03	n.a.	21	7 E-3	36

* Die Durchbruchzeiten wurden anhand der Ablaufkonzentration $c(T_0)=c_0/2$ bestimmt. Dabei handelt es sich aufgrund der Schwankungen in den Kurvenverläufen nur um Abschätzungen.

Entsprechend Gleichung 8 kann aus $V=LxA$, Q und T_0 die spezifische Sorptionskapazität abgeschätzt werden. Es ergibt sich:

Tabelle 14 Spezifische Sorptionskapazität für Arsen an Eisenhydroxid

Versuch	n_0 [g/m ³]
As 1	4620
As 2	4120
As 3	4120

Diese Werte liegen in relativ engen Grenzen, so daß daraus auf eine Beladungskapazität von ca. 2 kg/m³ geschlossen werden kann. Unter Berücksichtigung der Schüttdichte von ca. 0,48 t/m³ ergeben sich ca. 4 kg/t.

Zur Bestimmung der kinetischen Konstante γ existieren entsprechend Abschnitt 8.5 mehrere Möglichkeiten: die Bestimmung über den Anfangsschlupf (unter Einbeziehung von N_0) sowie über den Anstieg der Konzentration bei $t=0$ und im Wendepunkt.

Die entsprechenden Berechnungsergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Tabelle 15 Berechnung von γ (in 1/g)

Versuch	γ aus Anfangsschlupf	γ aus Anstieg bei $t=0$	γ aus Anstieg in Wendepunkt
As 1	10.3	n.a.	9,5
As 2	39	14	21
As 3	58	n.a.	35

Der Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 15 zeigt, daß die Übereinstimmung der verschiedenen Wege zur Berechnung des Parameters γ bei langen Säulen (As 1) am besten ist, während bei kurzen Säulen Abweichungen innerhalb eines Faktors 2 bis 3 auftreten können.

Größere Diskrepanzen liegen insbesondere bei den kurzen Säulen hinsichtlich des Anfangsschlupfes vor. Dies resultiert wahrscheinlich aus

- Anlaufprozessen (Freispülen einzelner Fließwege etc.)
- den aufgrund der geringen Ablaufkonzentrationen größeren statistischen Unsicherheiten der Messungen.

Insofern erscheint es sinnvoll, den Parameter γ aus dem besser meßbaren Anstieg der Durchbruchkurve im Wendepunkt zu ermitteln.

Es zeigt sich weiterhin anhand Tabelle 15, daß wahrscheinlich bei geringeren Fließgeschwindigkeiten (As 3: 100 ml/h) der Parameter γ größer ist als bei höheren Durchsätzen (As 1, As 2: 360 ml/h). Dies ist aus der Bedeutung von γ zu erwarten (Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß sich Teilchen an Sorptionsplätzen anlagern). Diese Tendenz muß jedoch in weiteren Versuchen bestätigt werden.

Abbildung 31 Vergleich zwischen Modellrechnungen und Meßwerten, As 1

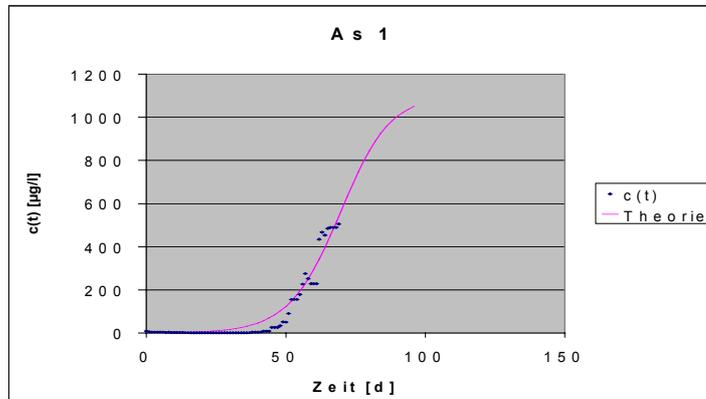


Abbildung 32 Vergleich zwischen Modellrechnungen und Meßwerten, As 2

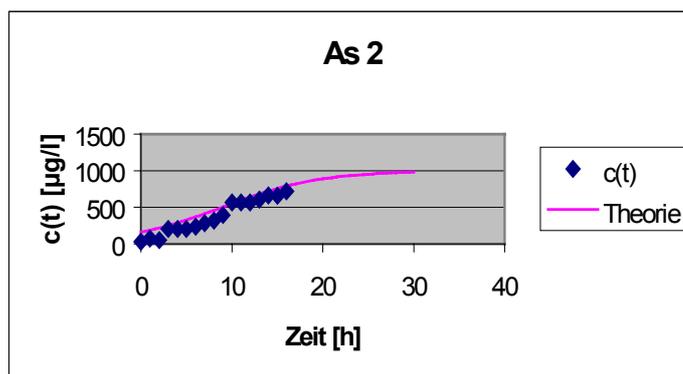
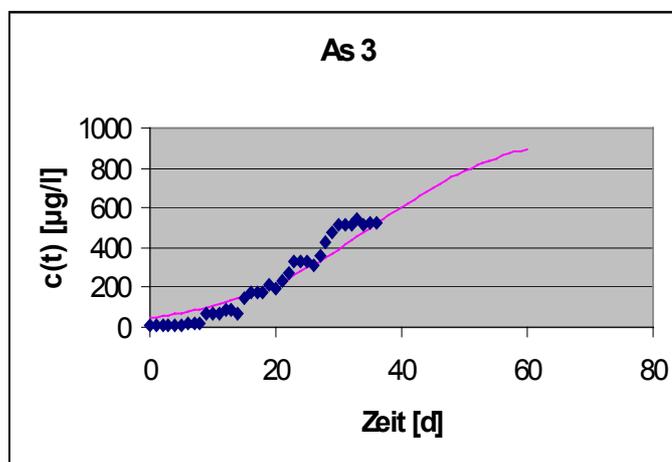


Abbildung 33 Vergleich zwischen Modellrechnungen und Meßwerten, As 3



Zusammenfassend läßt sich aus den Darstellungen die vorläufige Schlußfolgerung ableiten, daß mit der entwickelten Modellkonzeption das Durchbruchverhalten der FeO(OH)-Säulen hinreichend gut beschreiben läßt und somit für die praktische Anwendung geeignet ist.

9.3 Auswertung der Hedulat-Kolonnenversuche zur Radiumabtrennung

Die Kolonnen zur Radiumabtrennung mit in Geopolymer eingebundenem Bariumsulfat ("Hedulat") wurden seit September 1999 betrieben. Es stehen für die Aktivitätskonzentration an verschiedenen Abläufen der Kolonnen Meßwerte fast lückenlos zur Verfügung.

Die zum gegenwärtigen Zeitpunkt vorliegenden Daten sind graphisch in Abbildung 19 dargestellt.

Es ist erkennbar, daß zwischen September und Oktober 1999 sowohl sehr hohe Durchsätze gefahren wurden als auch die Ra-Aktivitätskonzentration im Zulauf sehr stark schwankte. Es liegen nur wenige Meßpunkte für die Abläufe Hahn 1 und Hahn 3 vor. Wir konzentrieren uns deshalb im weiteren auf den Zeitraum ab 08.11.1999.

Zunächst fällt anhand von Abbildung 19 auf, daß auch nach der bisherigen relativ langen Laufzeit kein Durchbruch erreicht wird. Eine ansteigende Tendenz in den Ablaufwerten ist aufgrund der Schwankungen nur schwierig festzustellen. Allenfalls läßt sich aus dem Verlauf der Aktivitätskonzentration an Hahn 1 mit Vorsicht als Bereich nahe des Durchbruchs (Ablauf- etwa 1/2 der Zulaufkonzentration) interpretieren. Dies wird in den folgenden Betrachtungen (z.B. Tabelle 16) angenommen.

In Tabelle 16 sind die für das Modell relevanten Grunddaten der Hedulat-Kolonne zusammengestellt.

Tabelle 16 Basisdaten der Hedulat-Kolonne (Pöhla)

Meßpunkt	c_0 [mBq/l]	m [g]	Q [l/h]	A [m ²]	L [m]	c(0) [mBq/l]	dc0/dt [mBq/ld]	dc _{1/2} /dt [µBq/ld]	S(0)	T ₀ [d]
Zulauf	2700		6							
H 1			6	0.011	0.10	1030	n.a.*	n.a.*	0.38	n.a.
H 3			6	0.011	0.30	270	1.9	n.a.	0.10	n.a.
Ablauf			6	0.011	1	<10	n.a.	n.a.	< 4E-3	n.a.

* Aufgrund der starken Streuungen erscheint die Ermittlung eines Anstieges wenig sinnvoll.

Zunächst ist zu prüfen, ob sich das Exponentialgesetz für den Anfangsschlupf (Gleichung 6) reproduzieren läßt. Da die Fließgeschwindigkeiten entlang der Kolonne

konstant sind, ist zu erwarten, daß die Größen $S(0)$ an Hahn 1 und 3 sich verhalten wie

$$\ln[S(0, \text{Hahn 3})] = 3 \ln[S(0, \text{Hahn 1})]$$

Die tatsächlichen Verhältnisse sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17 Schlupf bei $t=0$

Durchfluß	$-\ln[S(0, \text{Hahn 3})]$	$-\ln[S(0, \text{Hahn 1})]$	Verhältnis Hahn 1/Hahn 3
200 ml/h	2.52	0.86	2.9
100 ml/h	2.30	0.96	2.4

Beide Ergebnisse liegen hinreichend gut zusammen. Für das Produkt aus kinetischer Konstante γ und Beladungskapazität N_0 einer Fließstrecke zwischen zwei Hähnen ergibt sich somit ein Wert von etwa $N_0\gamma = 0.9$.

Im nächsten Schritt erfolgt die Berechnung des Parameters γ . Dafür stehen entsprechend Abschnitt 8 zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

$$\gamma = [dc(0)/dt] / [c_0^2 q (1-S(0)) S(0)]$$

$$\gamma = 4 [dc(\text{Wendepkt.})/dt] / c_0^2 q$$

Da mit einiger Sicherheit nur für Hahn 3 ein Anstieg ermittelt werden kann, kann nur die erste der zwei Gleichungen herangezogen werden. Es ergibt sich

$$\gamma = 1,5E-5 \text{ Bq}^{-1}.$$

Aus dem oben ermittelten Produkt $N_0\gamma$ sowie γ läßt sich die Beladungskapazität N_0 für die Sorbensmenge zwischen zwei Hähnen ermitteln. Sie beträgt etwa 67 kBq bzw., bezogen auf das Sorbensvolumen von 0,001 m³, ca. 67 MBq/m³.

Es ist jedoch zu beachten, daß die zugrundeliegenden Meßwerte starken Schwankungen unterliegen und deshalb auch in den daraus ermittelten Parametern entsprechende Abweichungen auftreten können.

10 Dimensionierung der reaktiven Wand im Pilotmaßstab

10.1 Dimensionierungsgrundlagen

Für die Dimensionierung einer reaktiven Wand sind Anforderungen an die Standzeit, die Schadstoffkonzentration des Grundwassers nach Verlassen des reaktiven Materials, die Einhaltung hydraulischer Anforderungen (z.B. eines maximalen hydraulischen Überstandes über dem reaktiven Material bei Ex-situ-Anlagen) sowie ggf. die Vorgabe der Dauer des Durchbruches ausschlaggebend.

Die Standzeit der reaktiven Wand beträgt

$$T_0 = n_0 \rho V / c_0 Q.$$

Die Konzentration des Grundwassers nach Passieren der reaktiven Wand beträgt entsprechend dem Modellansatz

$$c(t) = c_0 \exp(-\gamma N'(t)).$$

Das Produkt $\gamma N'(0)$ kann aus den Versuchen an Labor- oder On-site-Säulen bestimmt werden³. Dafür wurden im Zusammenhang mit der Modellierung mehrere Ansätze vorgestellt.

Für die Verbreiterung des Durchbruches (bei sorptiven Reagentien) wurde die Beziehung

$$T_{\text{broad}} = 2 A / c_0 Q \gamma'$$

abgeleitet. Diese Größe ist insofern für die Auslegung der reaktiven Wand relevant, da sie die zeitlichen Abstände des Monitorings bestimmt. Je steiler der Durchbruch durch die reaktive Wand erfolgt, umso häufiger sind Beprobungen durchzuführen.

Hinsichtlich des hydraulischen Gefälles über die reaktive Zone wurde bereits bei der Auswahl der reaktiven Stoffe bzw. der Konfektionierung sichergestellt, daß eine ausreichende Durchströmung sichergestellt ist, da der k_f -Wert des reaktiven Materials mindestens gleich, vorzugsweise jedoch deutlich größer als der zu erwartende k_f -Wert des Grundwasserleiters sein soll.

³ $N'(t) = N(t)/L$, wobei L die Dicke der Sorbensschicht ist.

10.2 Kostenmodell

Ziel dieses Abschnittes ist die Erstellung eines realitätsnahen Kostenmodells, welches die Berechnung der mit dem Betrieb einer reaktiven Wand entstehenden Kosten über einen vorgegebenen Betriebszeitraum ermöglicht. Ein weiteres Ziel besteht darin, eine Optimierung der Gesamtkosten durch Variation der Designparameter Volumen, Dicke und Querschnittsfläche innerhalb der sich aus den technischen Anforderungen ergebenden Bereichen zu ermöglichen.

Für die Ermittlung der Kosten einer reaktiven Wand wird ein Betriebszeitraum zugrundegelegt, der sich aus den Prognoserechnungen der Schadstoffkonzentration im Sicker- oder Grundwasser ergibt. Die notwendige Betriebsdauer T_B wird als gegeben vorausgesetzt; sie folgt aus dem zwischen WISMUT und den Genehmigungsbehörden abgestimmten Sanierungskonzept für die einzelnen Standorte und den daraus abgeleiteten Anforderungen an die Grundwasserbeschaffenheit.

Für den Bau und Betrieb einer reaktiven Wand sind die im folgenden zusammengestellten Kostenkomponenten zu berücksichtigen. Dabei wird unterschieden zwischen

fixen Kosten (weitgehend) unabhängig von der Auslegung, Volumen, Querschnitt u.s.w. der reaktiven Wand
variablen Kosten (näherungsweise) proportional zu Dimensionierungsgrößen wie z.B. Fläche oder Dicke der reaktiven Wand.

K Gesamtkosten =

I_F fixe Investkosten (Baugrunduntersuchungen, Gutachten, Baustelleneinrichtung) +

$V \cdot I_V$ variable Investkosten (Ausschachten, Sichern der Grube etc.) +

$V \cdot K_M$ Kosten für reaktives Material +

$V \cdot K_B$ Kosten für Einbau des reaktiven Materials +

$V \cdot K_E \cdot F(T_B)$ Kosten für Ausbau und Entsorgung des verbrauchten reaktiven Materials, diskontiert und über Betriebsdauer aufsummiert +

$V \cdot K_M \cdot F(T_B)$ Kosten für neues reaktives Material, diskontiert und über Betriebsdauer aufsummiert +

$V \cdot K_B \cdot F(T_B)$ Kosten für Einbau neuen reaktiven Materials, diskontiert und über Betriebsdauer aufsummiert +

- $K_A \cdot F(T_B)$ fixe Kosten für den Austausch des reaktiven Materials (z.B. zwischenzeitliche aktive Maßnahmen der Grundwasserbehandlung, Baustelleneinrichtung)
- $M \cdot D(T_B)$ Kosten für Wartung und Monitoring, diskontiert und über Betriebsdauer aufsummiert

Aufgrund der Langfristigkeit passiver Wasserbehandlungsmaßnahmen ist die Einführung eines geeigneten Diskontierungsansatzes sinnvoll, der sich in den Faktoren $F(T_B)$ und $D(T_B)$ widerspiegelt. Kosten besitzen in Abhängigkeit vom Zeitpunkt ihres Eintretens unterschiedliches Gewicht für eine Entscheidung in der Gegenwart; in der Regel werden Kosten, die weiter in der Zukunft liegen, ein geringeres Gewicht gegenüber Kosten besitzen, die zu einem frühen Zeitpunkt anfallen.

Im Rahmen von Optimierungsbetrachtungen bei WISMUT und bei anderen Betrachtungen der Umweltökonomie wird eine (mittlere) Diskontierungsrate von $z=3.5\%$ für Maßnahmen bis zu einer Laufzeit von etwa einer Generation (maximal 50 Jahre) verwendet [ROB 96-1, WIS 96-4, BS 98-3, PEL 96-1]. In der Literatur wird vorgeschlagen, für darüber hinausgehende Zeiträume eine reduzierte Diskontierungsrate von beispielsweise 1.5% zugrunde zu legen [RAB 96-1]. In den folgenden Betrachtungen zu reaktiven Wänden soll jedoch nur ein Zeitraum von zunächst maximal 50 Jahren angenommen werden, so daß die Komplikationen unterschiedlicher Diskontierungsraten entfallen.

Die Faktoren $F(T_B)$ und $D(T_B)$ beschreiben den Einfluß der Diskontierung auf die Summation der in der Zukunft anfallenden Kosten:

$$D(T_B) = \sum_{i=1 \dots T_B} 1/(1+z)^i \approx T_B/(1+z \cdot T_B)$$

$$F(T_B) = \sum_{i=1 \dots N} 1/(1+z)^{T_i} \approx T_B/T_i(1+z \cdot T_B)$$

$D(T_B)$ beschreibt eine einfache diskontierte Summation jährlich anfallender Kosten (z.B. Wartung und Monitoring) über den gesamten Betriebszeitraum. $F(T_B)$ beschreibt die diskontierte Summation von Kosten, welche jeweils nach Ablauf der (designabhängigen) Standzeit T_i anfallen.

Die Standzeit T_i einer Materialfüllung der reaktiven Wand hängt von ihrer Auslegung ab. Es wird angenommen, daß das reaktive Material ausgewechselt wird, wenn die Konzentration des Grundwassers nach passieren der reaktiven Wand mehr als die Hälfte der Ausgangskonzentration beträgt (d.h. im Wendepunkt der Durchbruchkurve).

Die Zeit bis zum Erreichen der halben Zulaufkonzentration beträgt entsprechend der Modellierung

$$T_i' = k_B \cdot \rho \cdot V / (Q \cdot c(t))$$

wobei

k_B die massenbezogene Beladungskapazität des Sorbens
 ρ die Schüttdichte des Sorbens
 V das Volumen der Schüttung
 Q der mittlere Volumenstrom des Grundwassers
 $c(t)$ die im Betrachtungszeitraum mittlere Konzentration des Grundwassers

ist. Damit kann der Diskontierungsfaktor $F(T_B)$ mit

$$F(T_B) \approx T_B * Q * c / (k_B * V * \rho * (1+z*T_B))$$

genähert werden.

Die minimalen Gesamtkosten ergeben sich rechnerisch bei einem Optimalvolumen

$$V_{opt} = (T_B * Q * c * K_A / [k_b * \rho * (1+T_B z) * (I_v + K_M + K_B)])^{0.5}$$

Allerdings ist der Verlauf der Gesamtkosten in der Umgebung des Minimums sehr flach (siehe z.B. Abbildung 34), so daß ein Abweichen vom rechnerisch ermittelten Optimalvolumen, insbesondere hin zu größeren Volumina, zu vernachlässigbaren Mehrkosten führt. Lediglich bei einem sehr kleinen Volumen beginnen die fixen (volumenunabhängigen) Austauschkosten (K_A) die Gesamtkosten zu dominieren.

Für die Auslegung der reaktiven Wand ist somit ein zu großes Volumen unkritischer als ein zu kleines. Dieser Aspekt kommt auch dem Aspekt einer möglichst hohen Betriebssicherheit entgegen.

10.3 Beispiel: Arsenabtrennung an Eisenhydroxid

Zur Verdeutlichung wird in diesem Abschnitt ein realitätsnahes Beispiel vorgestellt. Die Parameter sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Annahmen zu Unsicherheitsbereichen, welche bei der Kostenschätzung zu berücksichtigen sind, wurden ebenfalls in Tabelle 18 angegeben. Angenommen wurde insbesondere eine Durchflußrate von 1 m³/h und eine spezifische Beladungskapazität von 3000 mg/kg, wobei die in Abschnitt 9.1 aus Kleinkolonnenversuchen ermittelte Beladungskapazität zur Sicherheit um ca. 1/3 verringert wurde.

Tabelle 18 Beispiel für Kostenmodell einer reaktiven Wand: Arsenabtrennung mittels Eisenhydroxidgranulat

	Wert	Einheit	Unsich. [%]
T_B	50	a	0
Q	1	m ³ /h	10
c	1	mg/l	20
K_A	10000	DM	10
k_B	3000	mg/kg	25
ρ	1	g/cm ³	0
z	0.035	1/a	0
I_v	200	DM/m ³	10
K_M	3000	DM/m ³	10
K_B	200	DM/m ³	10
I_F	100000	DM	10
K_E	500	DM/m ³	10
M	35000	DM/a	10
V_{opt}	12.5	m ³	

In Abbildung 34 sind die Gesamtkosten der reaktiven Wand unter Annahme der Werte in Tabelle 18 dargestellt. Bei einem Volumen von ca. 12 m³ sind die Gesamtkosten minimal und betragen etwa 1 Mio. DM.

Die durch die ebenfalls angegebenen Unsicherheitsbereiche entstehenden Schwankungsbreiten der Kosten sind in Abbildung 35 dargestellt.

Die auf das gesamte behandelte Grundwasservolumen bezogenen Kosten der reaktiven Wand betragen bei der zugrundegelegten Betriebsdauer von 50 Jahren etwa 2,30 DM/m³.

Abbildung 34 Gesamtkosten als Funktion des Volumens der reaktiven Wand entsprechend Tabelle 18

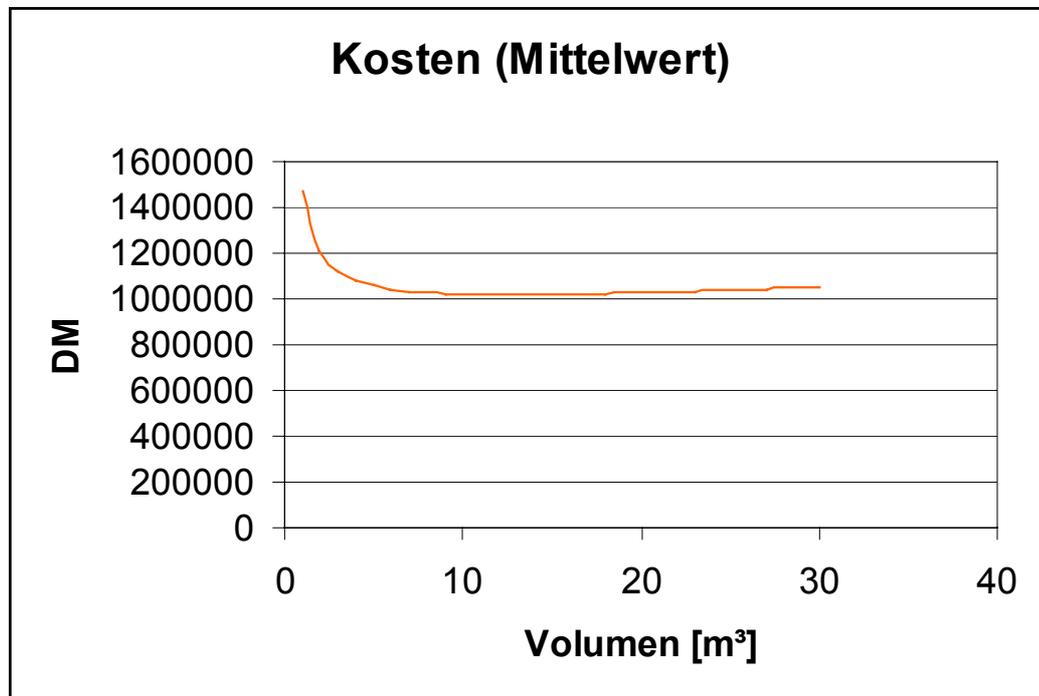
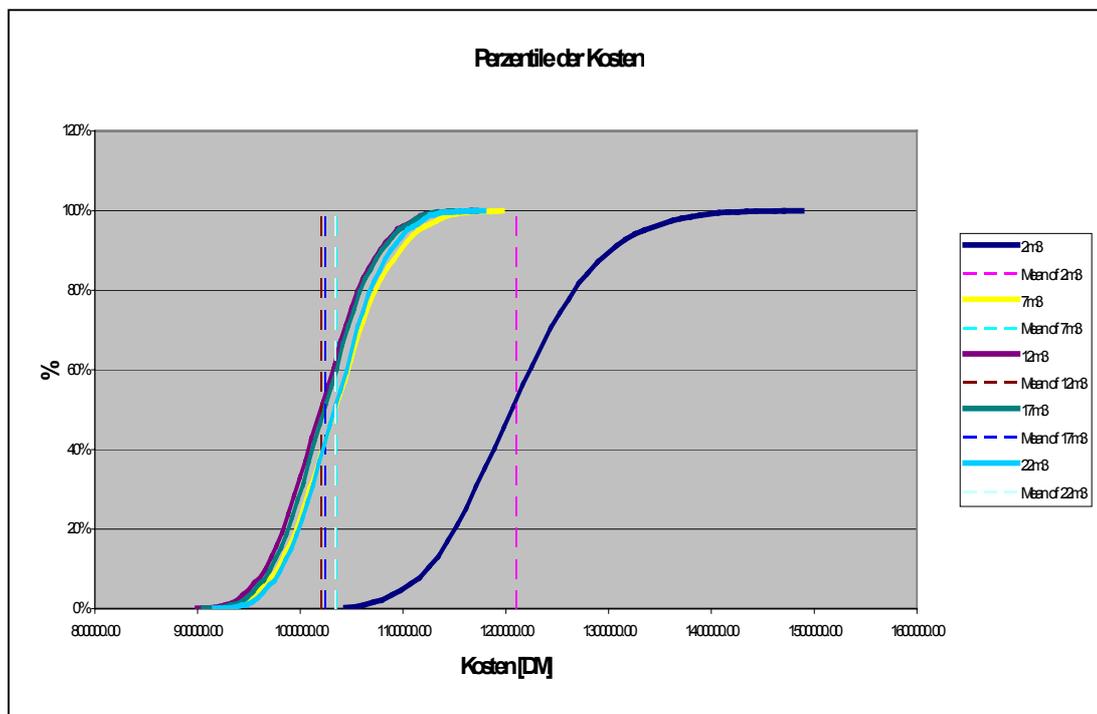


Abbildung 35 Unsicherheitsbereiche der Kosten im Beispiel nach Tabelle 18



10.4 Vorläufige Materialauswahl und Kostenschätzung für die Phase 2

10.4.1 IAA Culmitzsch

Ein potentieller Standort für die passive Behandlung kontaminierter Sickerwässer der IAA Culmitzsch ist der Norddambereich (Wolfersdorf). Die Wässer zeichnen sich durch eine relativ hohe Urankonzentration in der Größenordnung von 5 mg/l aus.

Für die Beladungskapazitäten der im halbtechnischen Versuch getesteten reaktiven Materialien wurden die in Tabelle 19 enthaltenen Werte ermittelt.

Tabelle 19 Beladungskapazitäten und spezifische Kosten der reaktiven Stoffe

Stoff	Beladungskapazität [mg/kg]	Kosten in DM je t TS (Mittelwert)	Spezifische Kosten der Schadstoff-abtrennung [DM/g Uran]
Hedulit	1800	5000	2.78
Torf	500 (Flüssigbilanz)	2000	4
	1000 (Feststoffbilanz)		2
Carbion	ca. 4000	40000	10

Hedulit und Torf liegen bezüglich ihrer spezifischen Kosten in der gleichen Größenordnung, wobei bei Torf die nicht aufgeklärte Diskrepanz zwischen Feststoff- und Flüssigbilanz zu beachten ist. Für die Entscheidung zwischen Hedulit und Torf sind auch die Dichte und der TS-Gehalt bedeutsam, da hiervon das Volumen der Pilotanlage abhängt. Da Hedulit mehr Trockenmasse je Volumeneinheit ("TS-Dichte" entsprechend Tabelle 2) aufweist, ist es wahrscheinlich die kostengünstigere Variante.

Die spezifischen Kosten bei Einsatz von Hedulit betragen bei einer für den Standort Wolfersdorf typischen Urankonzentration von 5 mg/l etwa 14 DM/m³.

Carbion kann wegen der sehr hohen Kosten trotz einer sehr guten Beladungskapazität nicht als wirtschaftliche Lösung empfohlen werden.

10.4.2 IAA Helmsdorf

Gegenwärtig ist die Durchführung eines Pilotversuches zur passiven Grundwassersanierung an der IAA Helmsdorf nicht geplant, da die Sanierungsarbeiten an der IAA noch nicht abgeschlossen sind. Dennoch kann bereits an dieser Stelle aus dem Vergleich der halbtechnischen Versuche geschlußfolgert werden, daß Eisenschwamm wahrscheinlich das am besten

geeigneten reaktive Material darstellt, da es sowohl Uran als auch Arsen abtrennt und gegenüber Hedulit relativ geringe Kosten aufweist. Es wird aber erforderlich sein, die Verweildauer des Wassers in der Eisenbarriere gegenüber den halbtechnischen Versuchen zu erhöhen, da die bisher erzielte Abreicherung wahrscheinlich nicht ausreichend ist.

Aus der bisher beobachteten stabilen Abtrennung, die noch keine Erschöpfung oder Sättigung zeigt, läßt sich eine Kapazität von mindestens 8 g/kg Uran und 0,8 g/kg Arsen ermitteln. Mit der mittleren Uran- und Arsenkonzentration von 13 mg/l bzw. 1,4 mg/l und Kosten des Eisenschwamms von ca. 400 DM/t ergeben sich spezifische Kosten des reaktiven Materials für die Behandlung des Grundwassers, welche deutlich unterhalb von 6.50 DM/m³ liegen werden.

10.4.3 IAA Dänkrütz/Zinnborn

Für den Zinnborn wurden aus den halbtechnischen Versuchen folgende spezifische Beladungskapazitäten ermittelt:

Tabelle 20 Beladungskapazitäten und spezifische Kosten der reaktiven Stoffe

Stoff	Beladungskapazität [mg/kg]	Kosten in DM je t TS (Mittelwert)	Spezifische Kosten der Schadstoff-abtrennung [DM/g Uran]
Torf	1100	2000	1.82
Carbion	4500	40000	8.89
Hedulit	>1240 (On-site) 1270 (Kleinkolonne)	5000	ca. 4

Aus Tabelle 19 ist ersichtlich, daß Torf für den Einsatz im Zinnborngebiet am kostengünstigsten ist. Allerdings war bisher die Beladungskapazität von Hedulit noch nicht erschöpft. Gegenüber der in den Kleinkolonnenversuchen ermittelten Beladungskapazität (1270 mg/kg) kann sich durchaus eine deutlich höhere Beladungskapazität und damit wesentlich günstigere spezifische Kosten ergeben.

Aus der Beladungskapazität und den Kosten für Torf sowie aus der typischen Urankonzentration am Standort Zinnborn (ca. 1 mg/l, jedoch abhängig vom genauen Ort der Grundwasserbehandlung) können spezifische Kosten für das reaktive Material (ohne Einbau und Austausch) abgeschätzt werden, die in der Größenordnung von ca. 2 DM/m³ liegen.

Carbion ist aufgrund der sehr hohen Kosten trotz der guten Abtrennleistung eine unwirtschaftliche Variante.

Konkrete Anforderungen an die Standzeit und Durchflußrate werden zu Beginn der Phase 2 formuliert. Daraus lassen sich die Dimensionierungen präzisieren.

11 Literatur

- [1] G.Teutsch, P.Grathwohl, H.Schad, P.Werner: Passive Sanierung durch in-situ-Reaktionswände. Grundwasser (1), 1996, Springer-Verlag
- [2] J.Schulze, F.Arnecke, M.Kötter: Torf als Geologische Barriere. altlasten spektrum #5, S. 288 ff. (1998)
- [3] R.Wienberg: Diffusionsuntersuchungen und Transportberechnungen zum Schadstoffrückhaltevermögen mineralischer Dichtschichten. altlasten spektrum #5, S. 274 ff. (1998)
- [4] B.Hölting: Hydrogeologie. 5. Auf., Enke-Verlag Stuttgart 1996

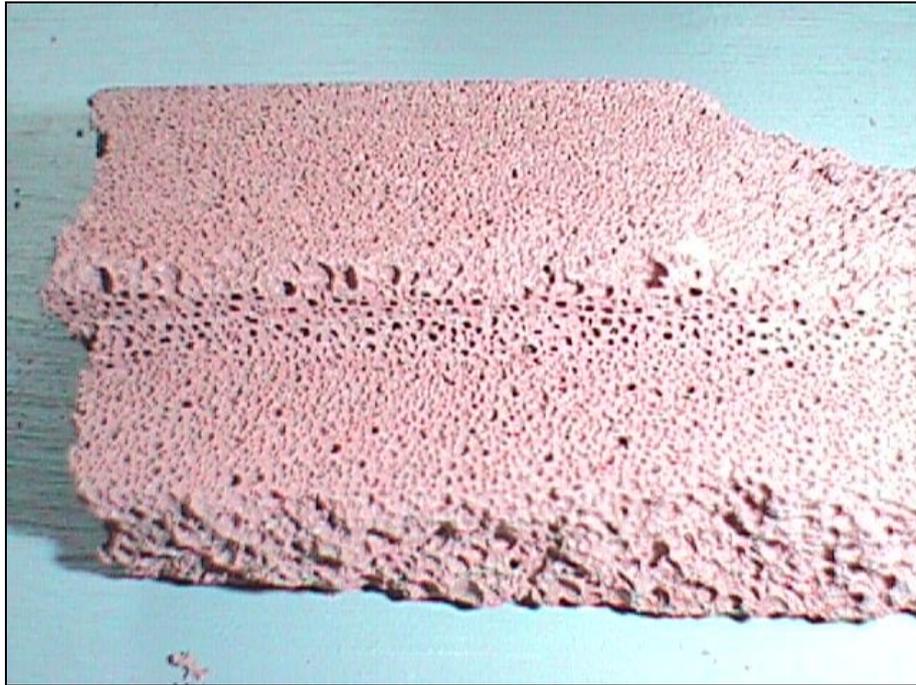


Bild 1 geschäumtes Geopolymer mit maximalem Bariumsulfatanteil



Bild 2 gebrochenes und abgeseibtes Granulat

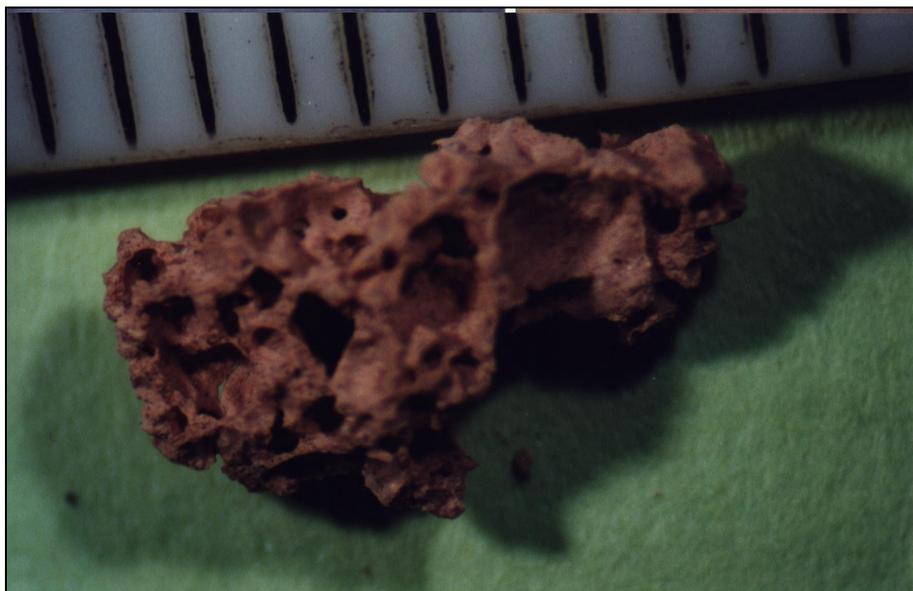


Bild 3 Mikroskopaufnahme eines mit Bariumsulfat gefülltem Geopolymergranuals



Bild 4 Titanoxidhydrat im Ausgangszustand



Bild 5 Granuliertes Titanoxidhydrat „Hedulit“



Bild 6 Mikroskopbild eines „Hedulit“-Granulas



Bild 7 Kleinkolonnenversuche im Labor

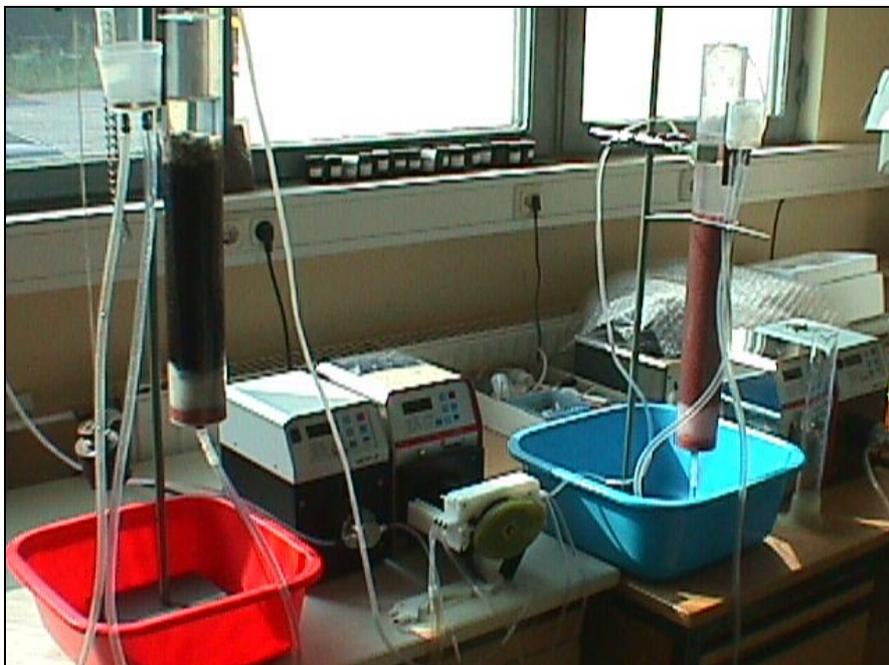


Bild 8 Laborkolonnen zur Bestimmung von hydraulischen Parametern



Bild 9 Eisenschwamm 8 – 15 mm



Bild 10 Carbion® als lose Schüttung



Bild 11 Mikroskopbild von Carbion®



Bild 12 Industrietorf 10 – 25 mm



Bild 13 Mikroskopbild eines Torfgranulas



Bild 14 Ferrosorp® als lose Schüttung



Bild 15 Ferrosorp® - Mikroskopaufnahme



Bild 16 ungefüllte halbtechnische Kolonne vor dem Einbau

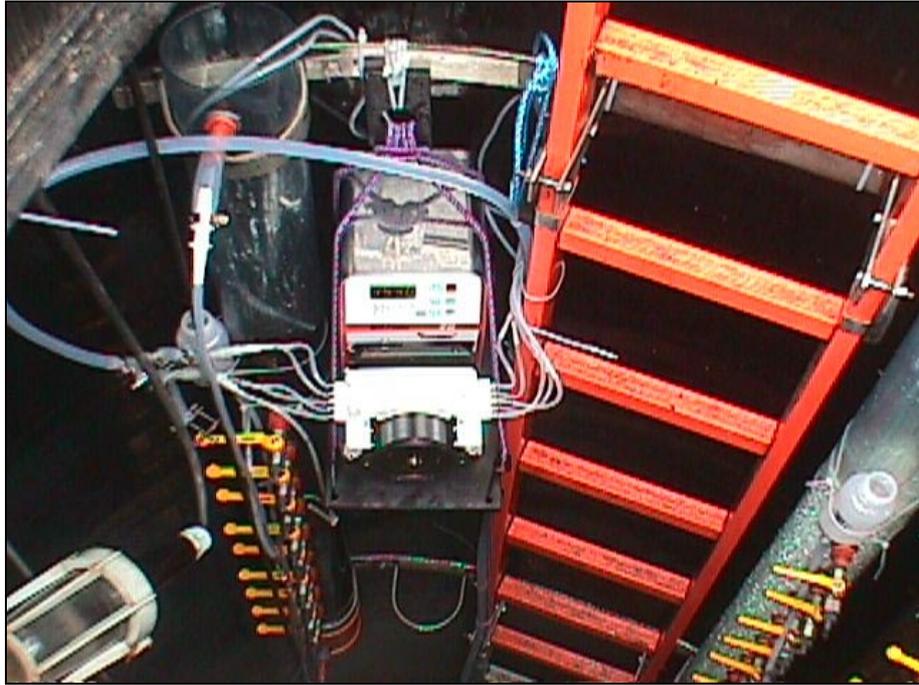


Bild 17 Installation der Schlauchpumpe am Standort Culmitschau

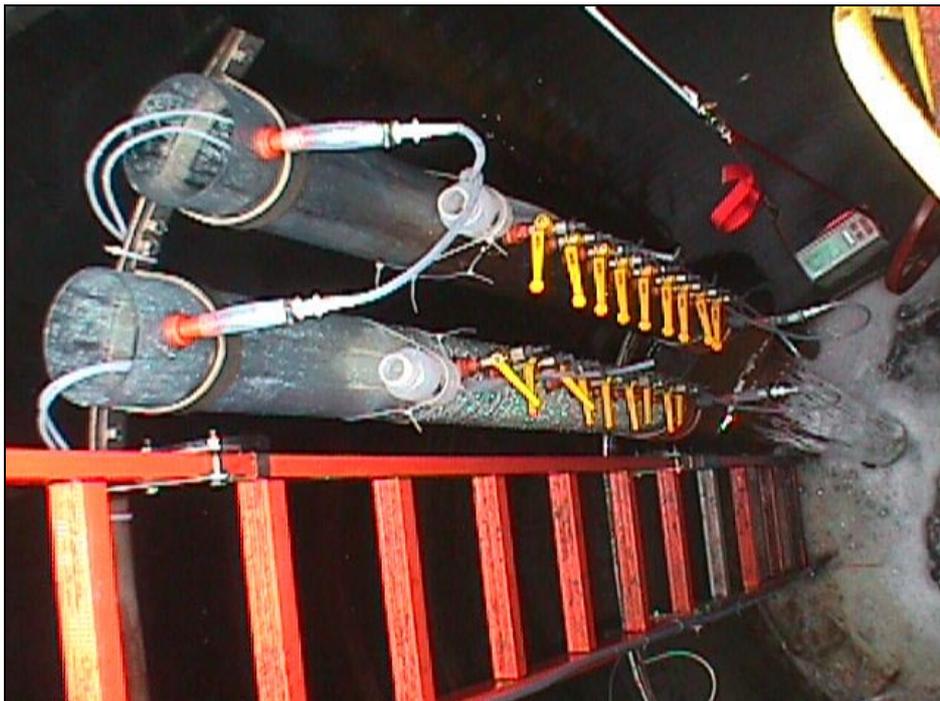


Bild 18 Anordnung der halbtechnischen Kolonnen im Brunnenschacht

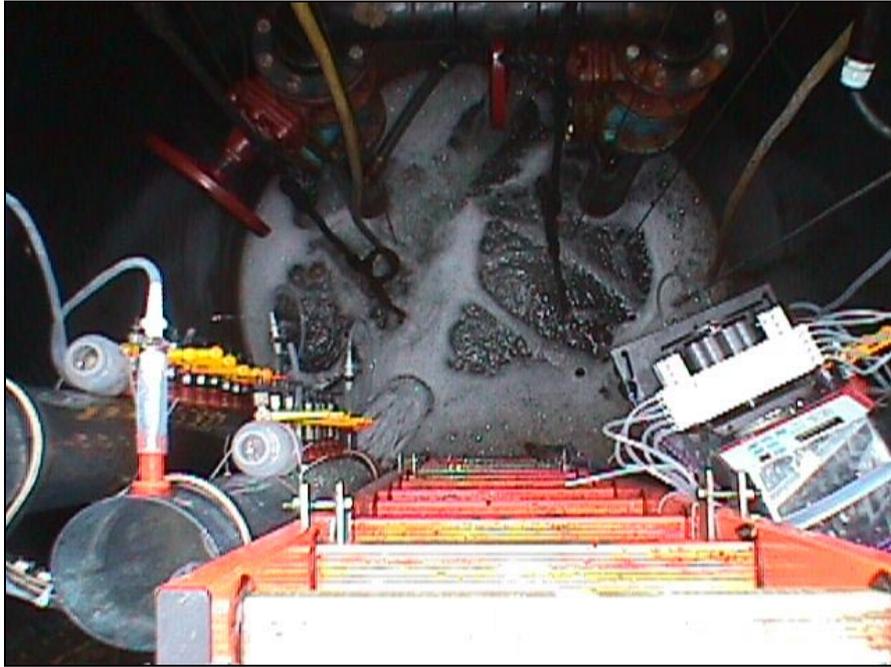


Bild 19 Brunnensumpf, Abgriff des zu behandelnden Wassers



Bild 20 Kolonnenstation am Standort Helmsdorf, Hauptdamm Vorland



Bild 21 Abdeckung zu dem Brunnen, in den die Kolonnen eingebaut werden

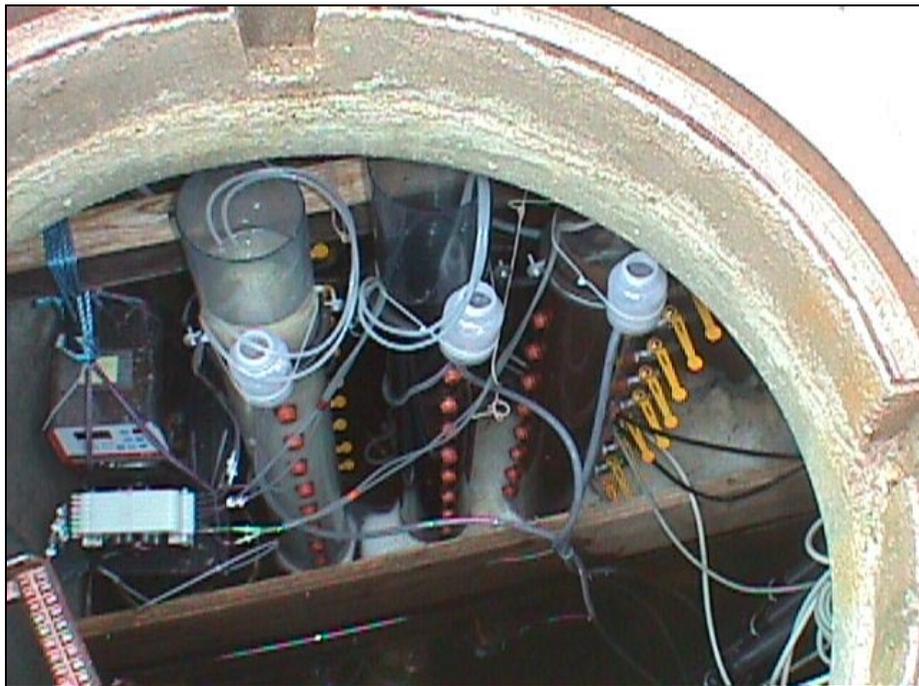


Bild 22 Im Brunnenschacht installierte Kolonnen



Bild 23 Schaltschrank zur Verwahrung der 12 V Batterien

Daten Wasser Eisenschwamm-Kolonne, Hauptdamm Helmsdorf M - 207

Datum		06.01.00	12.01.00	19.01.00	26.01.00	02.02.00	09.02.00	16.02.00	23.02.00	01.03.00	08.03.00	15.03.00	23.03.00	29.03.00
Zeit		12:00	15:45	09:30	14:00	11:00	13:30	14:30	13:20	11:15	11:35	13:30	14:15	14:45
ausgelitert		50	176	158	0	69	0	28	34	60	67	76	64	56
Laufzeit			147,75	161,75	172,50	291,50	170,50	169,00	166,83	165,92	168,33	169,92	3,75	144,50
umme Laufzeit			147,75	309,50	482,00	938,50	1109,00	1278,00	1444,83	1610,75	1779,08	1949,00	2141,75	2286,25
pH	-	9,4	9,45	9,45	9,45	9,45	10,6	9,7	9,6	9,6	9,6	9,5	9,65	9,5
Eh	mV	-250	190	20	-160	30	45	-120	-200	90	115	35	-80	100
LW	µS/cm	19200	19190	19400	19400	19000	10230	20250	20040	19750	20200	19070	17400	17500
Uran	mg/l	10,8	11,7	11,1	10,1	8,5	0,1	0,83	1,75	5,04	3,25	2,98	0,65	2,97
Radium	mBq/l	71	94	86	74	107	56	37	24	18	11	40	58	51
Arsen	µg/l	1298	1393	1342	1020	993	<50	199	103	235	<50	124	88	202
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	6	<5	<5	<5	<5	<5
Molybdän	µg/l	3172	3132	3190	3145	2551	2743	2734	3034	2907	2690	2593	2507	2584
Eisen	µg/l	205	407	328	353	250	<20	180	163	187	192	212	214	183
Mangan	µg/l	29	29	28	23	23	<5	<5	5	9,5	6,5	6	5	10
Magnesium	mg/l	41,9	42,7	39,3	40,9	35,8	2,07	25,4	28,9	34,2	31,8	32	26,6	48,5
Calzium	mg/l	17	35	15,6	14,5	12	5,67	4,98	6,82	10,6	9,34	8,93	8,19	16,4
Sulfat	mg/l	6395	6085	6765	6122	6116	3224	6245	6765	6641	6415	6049	6129	6044
Chlorid	mg/l	1210	1240	1240	1220	1230	597	1270	1280	1260	1290	1230	1070	1120
Bikarbonat	mg/l	3113	2900	2960	2840	2650	2750	2337	2530	2780	2900	2870	2320	2440
Karbonat	mg/l	1200	1020	960	1020	1080	810	1266	1200	1080	1080	990	990	960
AOX	mg/l	0,018	0,025	0,018	0,013	0,014	<0,01	<0,01	0,018	<0,01	<0,01	0,012	0,015	<0,01
DOC	mg/l	2,9	2,4	2,4	1,6	1,4	10	1,2	2	2,7	1,6	1,1	1,8	1,3
Ammonium	mg/l	1,7	1,9	1,6	1,3	1,7	1,8	1,7	2,4	2,4	2,4	2,1	1,6	2,1
Nitrat	mg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	4	<1	2	<1
Phosphat	mg/l	6,76	6,53	6,55	6,75	5,87	0,24	1,36	2,32	8,05	3,93	3,99	3,08	3,74

Daten Wasser Eisenschwamm-Kolonne, Hauptdamm Helmsdorf M - 207

05.04.00	12.04.00	19.04.00	26.04.00	03.05.00	10.05.00	17.05.00	24.05.00	07.06.00	14.06.00	20.06.00	28.06.00	05.07.00	13.07.00
14:50	14:45	13:55	10:30	15:30	14:10	15:00	14:30	13:10	15:00	11:30	15:00	12:00	12:00
64	64	59	0	75	75	0	64	66	75	66	70	68	
168,08	167,92	167,17	164,58	173,00	166,67	168,83	167,50	167,17	169,83	140,50	195,50	165,00	192,00
2454,33	2622,25	2789,42	2954,00	3127,00	3293,67	3462,50	3630,00	3964,67	4134,50	4275,00	4470,50	4635,50	4827,50
9,4	9,6	9,5	9,75	9,3	9,35	9,45	9,35	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
100	120	100	85	110	100	100	145	169	150	160	160	160	190
17460	17900	18290	18700	18000	19080	14970	19010	19880	19820	19700	20250	19970	20210
3,49	4,9	3,42	0,54	1,88	2,32	0,78	2,02	3,86	2,48	2,73	4,61	4,7	5,22
18	20	16	56	49	14	50	13	21	30	45	17	16	48
463	681	621	111	101	180	90	90	230	156	245	230	300	260
<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
15	11	7	<5	<5	<5	9	8	15	6	<5	12	6	11
2661	2875	2933	2933	2861	3182	2530	3390	3570	2998	3116	3810	3800	3750
214	276	293	321	153	177	40	230	290	268	228	450	420	300
16	19	23	9	7	9	<5	<5	10	8	6	7	6	7
51,4	53,2	51,9	25,3	40,3	44,9	16	40,6	47,3	39,4	39,9	42,6	43,8	40
16,2	16,1	16,2	10,8	10,9	11,7	11,2	40,6	11,8	8,8	8,59	9,78	9,43	9,53
5776	5836	5889	6083	6057	6078	4690	5740	5910	5808	5322	6150	6120	6510
1110	1130	1200	1220	1200	1220	1150	1202	1250	1240	1270	1300	1300	1280
2410	2680	2590	2230	2680	2780	1310	2380	2780	2870	2440	2960	2930	3110
960	870	930	1110	960	960	510	1140	1010	1020	1200	1020	1080	1020
0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,011	<0,01	<0,01
3,7	1,5	2,2	11	2,1	2,2	4,3	1,8	2,1	1,3	1,9	1,3	1,8	2,1
1,7	1,8	1,9	2,1	1,9	1,6	1,3	1,8	1,7	1,6	1,6	1,4	1,2	1
<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
4,06	4,15	3,85	4,5	3,48	3,97	1,75	3,61	3,32	4,13	4,19	4,47	4,5	4,86

Daten Wasser Ferrosorp-Kolonne, Hauptdamm Helmsdorf M - 207

Datum		06.01.00	12.01.00	19.01.00	26.01.00	02.02.00	09.02.00	16.02.00	23.02.00	01.03.00	08.03.00
Zeit		12:00	16:45	12:45	14:00	11:30	13:00	14:30	13:10	11:15	11:15
ausgelitert	ml/min	42	154	0	35	64	0	68	0	62	32
Laufzeit	h		148,75	164,00	169,25	291,00	169,50	169,50	166,67	166,08	168,00
Summe Laufz	h		148,75	312,75	482,00	938,50	1108,00	1277,50	1444,17	1610,25	1778,25
pH	-	9,45	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4
Eh	mV	20	220	170	170	180	190	170	150	140	160
LW	µS/cm	19000	19250	19400	19600	19050	19470	20250	19870	19630	20170
Uran	mg/l	13,4	13,8	12,5	13,4	12,1	13,4	13,6	13,5	14	13,6
Radium	mBq/l	50	25	14	28	25	43	51	36	<10	<10
Arsen	µg/l	265	919	659	1091	1045	659	944	964	1109	1127
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	22	<20	26	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	7	<5	<5
Molybdän	µg/l	3206	3270	3221	3212	2992	3126	3126	3150	3053	2831
Eisen	µg/l	<20	<20	<20	54	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Mangan	µg/l	<5	<5	<5	<5	<5	18,1	<5	<5	<5	<5
Magnesium	mg/l	40,1	42	43,4	41,6	35,4	36,2	36,2	34,1	35,7	32,7
Calzium	mg/l	9,69	11,3	9,93	10,9	9,29	7,55	8,94	9,62	9,17	8,47
Sulfat	mg/l	6631	6285	6608	6102	6444	6693	6204	6546	6333	6711
Chlorid	mg/l	1210	1250	1250	1250	1220	1230	1280	1270	1260	1290
Bikarbonat	mg/l	2670	2750	3110	2840	2990	3080	3094	2870	2810	3080
Karbonat	mg/l	1120	1080	900	1020	870	840	918	1050	1080	960
AOX	mg/l	0,011	0,023	<0,01	0,01	<0,01	n.b.	<0,01	<0,01	<0,01	0,022
DOC	mg/l	2,9	2,5	18	2,3	2,2	n.b.	2	7,2	2,5	0,97
Ammonium	mg/l	<0,05	<0,05	0,14	<0,05	<0,05	0,53	<0,05	0,08	<0,05	<0,05
Nitrat	mg/l	4	4	<1	<1	5	<1	2	<1	<1	3
Phosphat	mg/l	5,56	7,91	6,62	7,64	7,51	6,42	7,68	8,12	8,02	8,25

Daten Wasser Ferrosorp-Kolonne, Hauptdamm Helmsdorf M - 207

15.03.00	23.03.00	29.03.00	05.04.00	12.04.00	19.04.00	26.04.00	03.05.00	10.05.00	17.05.00	24.05.00
13:30	14:00	14:30	14:30	14:35	13:40	10:30	15:00	14:30	15:00	14:15
40	66	60	62	66	64	0	75	75	0	64
170,25	3,50	144,50	168,00	168,08	167,08	164,83	172,50	167,50	168,50	167,25
1948,50	2141,00	2285,50	2453,50	2621,58	2788,67	2953,50	3126,00	3293,50	3462,00	3629,25
9,4	9,5	9,5	9,4	9,6	9,5	9,4	9,2	9,3	8,9	9,3
180	200	180	140	160	120	190	120	130	140	150
19200	17600	17350	17660	18000	18290	18660	18800	19250	16120	18900
13,2	14,1	12,4	12,1	13,9	12,3	11,3	14	15,3	8,22	15,8
39	48	32	<10	14	30	47	13	21	41	50
1022	329	835	874	1161	1281	199	681	1281	500	960
<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	30	30
<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
<5	8	<5	10	10	<5	<5	<5	<5	<5	8
2710	2727	2504	2594	2907	2903	2778	2893	3324	2070	3470
<20	<20	<20	<20	29	<20	53	<20	<20	50	<20
<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	7	5	9	<5
34,5	28,9	51	53,1	53,7	55,1	47,7	45,7	48,2	32,5	43,3
7,66	6,93	9,7	10	10,2	12,2	8,9	8,66	9,2	15,4	6,1
6546	6306	6231	5178	5587	5791	5880	6322	5949	4840	5740
1220	1090	1100	1100	1130	1180	1190	1200	1210	1127	1215
3080	2590	2590	2870	2650	2780	2960	2750	2840	2530	2860
870	900	870	750	870	840	750	930	900	360	900
0,01	0,02	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
1,2	5,5	1,1	2,6	1,9	2,3	18	2,6	2	5,2	2
<0,05	0,77	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,5	0,06	<0,05	0,82	<0,05
7	<1	4	7	4	6	<1	3	7	5	4
7,58	6,14	6,29	7,01	7,23	7,17	5,4	6,64	7,7	3,83	6,9

Daten Wasser Hedulit-Kolonne, Hauptdamm Helmsdorf M - 207

Datum		06.01.00	12.01.00	19.01.00	26.01.00	02.02.00	09.02.00	16.02.00	23.02.00	01.03.00	08.03.00	15.03.00	23.03.00	29.03.00
Zeit		12:00	16:00	12:30	14:00	11:55	13:10	14:30	13:00	11:15	11:00	13:30	13:30	14:15
ausgelitert	ml/min	28	170	22	52	70	0	40	80	62	65	0	70	64
Laufzeit	h		148,00	164,50	169,50	291,17	169,25	169,33	166,50	166,25	167,75	170,50	3,00	144,75
umme Laufzeit	h		148,00	312,50	482,00	939,08	1108,33	1277,67	1444,17	1610,42	1778,17	1948,67	2140,67	2285,42
pH	-	8,9	9,4	9,4	9,4	9,4	9,5	9,4	9,4	9,4	9,5	9,5	9,5	9,5
Eh	mV	35	190	120	80	100	170	140	150	130	150	180	200	180
LW	µS/cm	18500	19100	19300	19500	19000	19500	20320	19860	19640	20200	19400	17730	17500
Uran	mg/l	14,6	13,4	12,6	13,4	13,4	13,3	13,4	13,3	13,7	14,8	13,6	127	12,2
Radium	mBq/l	20	14	98	11	37	33	24	25	21	11	33	47	44
Arsen	µg/l	<50	53	<50	104	87	63	115	153	219	190	210	194	381
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	10	<5	<5	<5	41	<5	11	<5	<5	<5	6	6	<5
Molybdän	µg/l	385	3146	2593	2985	2795	3349	3349	3355	2834	3053	2717	3226	2626
Eisen	µg/l	<20	56	<20	157	<20	<20	121	<20	<20	<20	<20	35	<20
Mangan	µg/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Magnesium	mg/l	0,88	34,5	26,9	48,2	39,7	39,4	40,2	37	38,7	35,7	37,4	29,6	51,2
Calzium	mg/l	1,79	1,63	1,69	2,65	2,46	0,78	2,65	4,06	4,84	4,71	5,01	4,22	7,59
Sulfat	mg/l	6747	6490	6431	6142	6774	6386	6611	6732	6392	6537	6790	6370	6220
Chlorid	mg/l	1210	1230	1230	1270	1110	1250	1280	1280	1270	1290	1240	1080	1100
Bikarbonat	mg/l	3150	2780	2930	2780	2780	2930	2800	2930	2750	3050	2840	3050	2680
Karbonat	mg/l	552	1020	900	1020	1020	900	1062	1020	1110	990	990	780	840
AOX	mg/l	0,131	0,023	<0,01	0,016	0,015	0,032	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,022	0,02	<0,01
DOC	mg/l	15	2,6	5,7	1,9	1,1	9	1,2	2,2	2,6	1,3	2,1	2,4	1,1
Ammonium	mg/l	0,11	0,59	0,14	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,07	<0,05
Nitrat	mg/l	4	4	7	<1	8	<1	7	6	2	<1	<1	7	5
Phosphat	mg/l	<0,1	0,68	0,15	0,87	1,12	0,58	1,24	2,1	2,73	2,67	2,56+	2,34	3,47

Daten Wasser Hedulit-Kolonne, Hauptdamm Helmsdorf M - 207

05.04.00	12.04.00	19.04.00	26.04.00	03.05.00	10.05.00	17.05.00	24.05.00	07.06.00	14.06.00	20.06.00	28.06.00	05.07.00	13.07.00
14:10	14:25	13:30	10:30	14:15	13:30	15:00	14:00	12:50	14:50	11:15	14:30	11:45	11:45
62	68	62	0	75	75	0	68	64	75	70	65	64	
167,92	168,25	167,08	165,00	171,75	167,25	169,50	167,00	167,17	170,00	140,42	195,25	165,25	192,00
2453,33	2621,58	2788,67	2953,67	3125,42	3292,67	3462,17	3629,17	3964,00	4134,00	4274,42	4469,67	4634,92	4826,92
9,4	9,6	9,5	9,4	9,25	9,25	9,1	9,3	9,25	9,3	9,2	9,3	9,3	9,2
130	150	120	170	120	130	140	150	180	150	170	180	200	190
17620	17900	18420	18600	18900	19180	16700	19100	19880	19800	19830	20390	20140	20310
11,6	13,9	12	12,9	14,1	15,4	6,66	15,6	15,8	12,9	13	17,1	17,1	17,4
24	35	14	55	36	30	45	29	22	28	26	21	28	48
416	721	762	428	737	961	470	940	1060	1088	1223	1190	1240	1270
<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
<20	<20	<20	<20	<20	<20	30	30	<20	<20	<20	<20	<20	30
<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
15	7	6	<5	<5	<5	10	9	24	<5	<5<5	<5	<5	5
2521	3017	2939	3450	3161	3299	1700	3710	3580	3131	3129	3930	3780	3810
<20	96	67	561	<20	<20	20	60	<20	<20	<20	80	50	70
<5	<5	<5	<5	<5	<5	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
52,8	56,8	55,7	51,5	48	49,4	84,7	41,1	51,9	41,1	42,5	46,1	47,3	43,4
9,37	11,1	12,8	10,5	11,1	11,2	21,8	12,7	12,3	8,75	8,63	10,3	10,4	10,6
5157	5793	5809	6173	6445	5994	5000	5810	5830	6055	5233	6010	6090	6360
1100	1130	1140	1200	1190	1210	1320	1247	1240	1250	1250	1300	1290	1302
2650	2680	2870	2930	2780	2870	2380	2990	2870	3170	2720	2990	2990	3270
840	870	840	780	930	930	510	870	964	870	1080	1050	1050	930
0,016	<0,01	0,01	0,022	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2,2	1,8	2,3	9	2	2,6	2,4	1,1	2	1,9	2	2,2	2,2	2
<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,57	<0,05	0,06	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	0,05
7	6	8	2	5	7	6	5	4	5	7	5	4	5
4,41	5,18	5,27	4,1	5,33	6,23	3,22	6,48	6,59	6,81	6,99	7,52	7,45	8,01

Daten Wasser Carbion-Kolonne, Zinnborn M - 232											
Datum		15.03.00	23.03.00	29.03.00	5.4.00	19.04.00	26.04.00	03.05.00	10.05.00	17.05.00	24.05.00
Zeit		11:15	12:00	11:45	0,5	12:20	12:30	12:30	12:45	11:30	12:05
ausgelitert	ml/min	50	65	58	36	60	67	75	60	65	60
Laufzeit	h	179,25	192,75	143,75	168,25	167,00	168,17	168,00	168,25	166,75	168,58
Laufzeit, kum.	h	179,25	372,00	515,75	684	1020,33	1188,50	1356,50	1524,75	1691,50	1860,08
pH	-	6,1	6	7,3	7,35	7,5	7,4	7,2	7,2	7,2	7,3
Eh	mV	145	210	230	200	190	150	200	220	195	220
LW	µS/cm	2220	2324	2280	2340	2412	2417	2008	2454	2540	2483
Uran	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Radium	mBq/l	28	45	29	32	51	17	50	21	16	28
Arsen	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	10	5	<5	<5	<5	<5	<5	7	8	8
Molybdän	µg/l	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Eisen	µg/l	110	112	108	100	110	102	90	109	110	100
Mangan	µg/l	<5	<5	14	15	14	13	16	16	15	19
Magnesium	mg/l	0,25	2,68	53,3	48,2	47,9	47,8	49,6	48,5	45,9	46,6
Calzium	mg/l	0,71	0,77	55,5	72,6	80,7	79,5	83,1	84,7	79,6	80,7
Sulfat	mg/l	406	425	414	444	468	454	373	430	484	473
Chlorid	mg/l	287	306	298	299	336	320	250	250	323	315
Bikarbonat	mg/l	92	84	244	259	269	272	245	271	290	293
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
AOX	mg/l	0,055	0,05	0,035	0,046	0,052	0,051	0,044	0,046	0,049	0,047
DOC	mg/l	11	11	10	11	10	9,4	12	10	9,8	10
Ammonium	mg/l	79	50	35	35	35	35	21	37	26	36
Nitrat	mg/l	82	71	68	65	63	37	57	66	69	69
Phosphat	mg/l	1,81	1,34	1,48	2,62	1,55	1,1	1,56	2,05	1,35	1,07

Daten Wasser Carbion-Kolo							
Datum		07.06.00	14.06.00	20.06.00	28.06.00	05.07.00	13.07.00
Zeit		12:10	12:45	10:25	12:00	13:45	13:45
ausgelitert	ml/min	68	65	62	70	22	
Laufzeit	h	169,17	168,58	141,67	193,58	169,75	192,00
Laufzeit, kum.	h	2196,17	2364,75	2506,42	2700,00	2869,75	3061,75
pH	-	7,3	7,2	7,25	7,3	7,3	7,2
Eh	mV	227	290	260	260	260	290
LW	µS/cm	2533	1590	2570	2608	2560	2530
Uran	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	0,09	0,07	0,14
Radium	mBq/l	44	52	24	63	79	64
Arsen	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Blei	µg/l	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Nickel	µg/l	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Kupfer	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cobalt	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chrom	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Cadmium	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zink	µg/l	5	6	<5	<5	11	8
Molybdän	µg/l	<30	<30	<30	<30	<30	40
Eisen	µg/l	120	81	102	30	120	110
Mangan	µg/l	36	51	84	125	159	191
Magnesium	mg/l	49,5	35	46,1	48,2	48,8	46,6
Calzium	mg/l	84,2	59,6	77,5	84,9	86,8	82,7
Sulfat	mg/l	476	274	457	462	470	538
Chlorid	mg/l	316	182	328	331	333	326
Bikarbonat	mg/l	296	209	311	317	319	314
Karbonat	mg/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5
AOX	mg/l	0,047	0,052	0,053	0,048	0,055	0,05
DOC	mg/l	10	13	10	9,9	11	10
Ammonium	mg/l	40	19	38	37	39	39
Nitrat	mg/l	60	49	68	70	65	69
Phosphat	mg/l	1,12	1,37	<0,1	0,78	3,69	0,83



Fraunhofer Institut
Angewandte
Polymerforschung

Abschlußbericht

zum Projekt

Permeable reaktive Wände

für die

Wismut GmbH

Juli 2000

FhG-Institut Angewandte Polymerforschung

Golm

Bearbeiter Dr. U. Gohlke



Inhalt

1	Zusammenfassung	4
2	Einleitung	6
3	Kenntnisstand zur Abtrennung von Tricarbonatouranaten aus Wasser	6
4	Aufgabenstellung	9
5	Experimentelle Details	10
5.1	Einsatz wasserlöslicher Polyelektrolyte	11
5.2	Wasserunlösliche Polyelektrolyte	12
5.2.1	Ionenaustauscher	13
5.2.1.1	Lewatit	13
5.2.1.2	Varion	14
5.2.2	FerroSorp	14
5.2.3	EFAPUR – Reaktionstrennmittel	14
5.2.4	Silikate	15
5.2.5	Polyvinylpyridin	15
5.2.6	IAP-Produkte	15
5.2.7	BASF- Produkte	18
6	Ergebnisse der Uranatabtrennung	19
6.1	Wasserlösliche Polymere	19
6.2	Wasserunlösliche Polymere	23
7	Diskussion der Ergebnisse	25
7.1	Wasserlösliche Polymere	25
7.1.1	Kationische Polyelektrolyte	25
7.1.2	Polyelektrolyttitration des Polykations Superfloc C-475	28
7.1.3	Konzentrationsabhängigkeit	29
7.1.4	Einfluß der Polymerkonzentration	30
7.1.5	Versuche zur Vernetzung der wasserlöslichen Polyelektrolyte	31



Fraunhofer Institut
Angewandte
Polymerforschung

7.1.6	Bewertung der Versuche zur Uranatbindung mit kationischen Acrylamidcopolymeren	32
7.2	Wasserunlösliche Polymere	32
7.2.1	Polyfunktionelle Polymere	32
7.2.2	Polyvinylpyridin	39
7.2.3	Adsorbentien für die Uranatabtrennung	41
7.2.3.1	Uranatabtrennung an Substanzen mit Clatratstrukturen	41
8	Gesamteinschätzung.	42
9	Literatur	43



1 Zusammenfassung

Aus Rückständen der Aufbereitung von Uranerzen fallen Sickerwässer an, die zu einer Kontamination von Grundwässern führen. Aus den Grundwässern sind Tricarbonatouranate in permeablen reaktiven Barrierewänden abzutrennen.

Für die Abtrennung dieser anionischen Komplexe waren kationische oder adsorptiv wirkende Polymere zu finden, die eine wirksame langjährige Fixierung der Tricarbonatouranate aus dem Grundwasserstrom ermöglichen.

Die Untersuchungen wurden an Wasser aus Helmsdorf (pH =9,2; 12 mg/l Uran) und aus Culmitzsch (pH=7,2; 1,2mg/l Uran)durchgeführt.

Für die Abtrennungen wurden zunächst technisch verfügbare, wasserlösliche Polyelektrolyte untersucht. Kationische Poly(AM/ADAM) eignen sich auf grund einer ausgeprägten Hydrolyse der Esterbindung nicht für die Fixierung. Die analogen copolymeren kationischen Amide (Poly(AM/APTAC)) sind hydrolysestabiler und eignen sich für die Tricarbonatouranatfixierung. Die Abtrennung erfolgte durch Ultrafiltration.

Systematische Versuche zur Quantifizierung der Abtrennung zeigen, daß eine Bindung des Tricarbonatouranates durch sterische Fixierung in dem unter der Wirkung der kationischen Ladungen aufgeweiteten Polymerknäuel anzunehmen ist, die durch die Kationen unterstützt wird. Es zeigte sich aber, daß auch das Poly(AM/APTAC) nicht über lange Zeit hydrolysestabil ist.

Darüber hinaus ist die Vernetzung dieser Polymeren durch eine Polykondensation zur Erreichung von Unlöslichkeit in einer Barriere nicht gelungen.

Die besser gegen eine Hydrolyse beständigen Poly(DADMAC) eignen sich vermutlich auf Grund zu hoher Kettensteifigkeit der Polymermoleküle und damit ungeeigneter Knäueldimensionen in Lösung nicht für die Tricarbonatouranatbindung. Auch mit Polyethyleniminen bzw. mit Polypropyleniminderivaten konnte keine befriedigende Abtrennung des Uranats aus den Wässern erreicht werden.



Fraunhofer
Institut
Angewandte
Polymerforschung

Unter den bereits wasserunlöslich verfügbaren Polyelektrolyten eignen sich vorrangig die bewährten, basischen Ionenaustauscher als Sperrschichten in geologischen Barrieren. Von Vorteil bei der Verwendung der Ionenaustauscher ist die hohe Bindungskapazität für den anionischen Tricarbonatouranatkomplex und die sichere Fixierung der Verbindung. Als geeignet haben sich der ungarische Ionenaustauscher Varion (ein Polyvinylpyridin) und das Lewatit M 504 erwiesen. Durch Extrapolation der Adsorptionsisothermen (Bindung von Tricarbonatouranat an die Ionenaustauscher) lassen sich durch nichtlineare Regression mit der Vorgabe der Langmuir-Gleichung die Grenzwerte der Uran-Aufnahme bestimmen und für Vergleiche verwenden. Neben den kommerziellen Ionenaustauschern wurden weitere Substanzen gefunden, die sich für die Abtrennung der Tricarbonatouranate eignen:

Ermittelt wurde die Effektivitätsabfolge

Varion > Lewatit M 504 > PEI/Zellulose > PVP > PUR/PEI(25%) > PEI/Tannin

Die für Lewatit wird mit 99,7 mg / g Harz ermittelte Grenzbeladung übertrifft die theoretisch aus der Ionenaustauscherkapazität zu erwartende Beladung. Ursache dafür kann eine zu großer Abstand der experimentell ermittelten von den extrapolierten Werten sein. Andererseits scheint es eine Abhängigkeit des Adsorptionsergebnisses von der Ausgangskonzentration des Sorbats zu geben, denn mit den niedriger konzentrierten Wässern aus Culmitzsch wurden deutlich geringere Beladungsgrenzwerte bei 1,33 mg/g gefunden. Eine ähnliche Beobachtung beschreibt auch Braun (1996). Die Ergebnisse zeigen, daß die Effektivitätsabfolge der Abtrennung von der Ausgangskonzentration der Tricarbonatouranate unbeeinflusst bleibt.

Nachteilig bei der Verwendung von Ionenaustauschern für die Metallionenabtrennung in reaktiven Wänden ist die Volumenänderung der Austauscher mit zunehmender Beladung. Diesem Nachteil könnte durch Einbringen der Austauscher in Geotextilien begegnet werden, die in trogartigen Behältern mit perforierten Stirnwänden einzubringen wären. Die Tröge müßten dazu bis in von dem Grundwasserstrom nicht erfaßte Höhen reichen.



2 Einleitung

Die Rückstände der Aufbereitung von Uranerzen durch die ehemalige SDAG Wismut am Standort Crossen werden unter anderem in den Absetzbecken Helmsdorf und Dänkritz gelagert. Aus den Absetzbecken in den Untergrund versickerndes Porenwasser führt zu einer Belastung des Grundwassers insbesondere mit Uran, Radium und Arsen.

Besondere Schwierigkeiten ergeben sich bei der Abtrennung der Uranverbindungen aus dem Wasser. Das Uran liegt als stabiler Tricarbonatouranat-Komplex $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, also anionisch gebunden in Lösung vor, so daß die erprobten Verfahren zur Abtrennung von Uranylkationen hier nicht anwendbar sind. Der Uranatkomplex verunreinigt insbesondere die Grundwässer im Abstrom der Absetzbecken der Uranerzaufbereitung.

3 Kenntnisstand zur Abtrennung von Tricarbonatouranaten aus Wasser

In der Literatur wird häufig die Abtrennung von Uran aus seinen kationischen Verbindungen in wässriger Phase beschrieben. Dabei wird besonders in den älteren Arbeiten die Gewinnung von Uran aus Meerwasser untersucht (z.B. Egawa und Harada 1979). Nach Schwochau et al. 1983 liegt Uran bei pH 8,2 im Meerwasser als Tricarbonatouranat $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ Anion in Konzentrationen von $1,37 \cdot 10^{-8}$ mol/l vor. Der Tricarbonatouranatkomplex ist labil gegenüber pH-Veränderungen. Nach Schwochau ist bereits bei pH 7,2 die Hälfte des Komplexes zum Dicarbonatouranat $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{2-}$ umgewandelt.

Die geringe Konzentration des Komplexes im Wasser bedingt, daß er leicht durch einen Komplexbildnerüberschuß umkomplexiert werden kann. Dazu eignen sich besonders Verbindungen mit komplexbildenden Amidoxim- und Hydroxamsäurestrukturen.

Die Verwendung von derartigen Substanzen hat sich auch für die Fixierung von Uranylionen aus schwach sauren Sicker- und Flutungswässern des ehemaligen Uranerzbergbaues bewährt (Gohlke, Otto und Kießig 1995).



In Gegenwart von hohen Konzentrationen der komplexbildenden Carbonate in Wässern aus der basischen Erzlaugung ist die Uranfixierung mit Amidoximgruppen tragenden Polymeren dagegen nicht möglich. Von Schwochau et.al 1983 werden unter Verwendung hoher Bicarbonatkonzentrationen Elutionen des Urans vom Polyacrylamidoximgranulat beschrieben.

Chemisch sind derartige Verhältnisse etwa in den Tailing- und Sickerwässern aus Helmsdorf realisiert. Erst in neuerer Zeit wird die Behandlung von derartigen Reaktionswässern Sanierungs- und Forschungsthema (Braun 1996). Die Abtrennung des Urans erfolgt hier zweckmäßig aus sodaalkalischen Wässern durch Ionenaustausch und Nanofiltration.

Für die Bindung der Uranatderivate können Anionenaustauscher verwendet werden. Das sind z.B. Ionenaustauscher, wie sie in Tab.1 genannt werden. Besonders effektiv war dabei die Abtrennung mit dem zwischenzeitlich nicht ständig verfügbaren ungarischen Ionenaustauscher Varion, einem Polyvinylpyridin. Von Chanda und Rempel (1992) wurde für die Uranabtrennung aus sauren Laugungswässern ein Poly(4-vinylpyridin) unter der Bezeichnung Reillex 425 der Reilly industries Inc., Indianapolis, IN, erfolgreich verwendet. Dabei handelt es sich um ein poröses macroreticuläres Produkt von 18-50 mesh Korngröße, das eine Oberfläche von 90 m²/g besitzt und in Wasser 12-16 % quillt. Die Tabelle 1 ist der Dissertation von Braun (1996) entnommen.

Tabelle 1 Ionenaustauscher für die Bindung von Uranationen

Nr.	Ionenaustauscher	Funktionelle Gruppe
1	Lewatit M500	quaternäres Amin
2	Lewatit M504	quaternäres Amin
3	Dowex 21k	quaternäres Amin
4	Duolite A 101	quaternäres Amin
5	Wofati SBT	quaternäres Amin
6	Varion	Polyvinylpyridin

Eine Reihe von an Freiwasser und an Sickerwasser der Uranerzaufbereitung in Helmsdorf bei pH > 7 getesteten Kationenaustauschern waren nach Braun (1996) den Anionenaustauschern deutlich unterlegen bis unwirksam.



Carmen und Kunin (1986) konnten aber zeigen, daß auch protonierte, schwach saure Kationenaustauscher in der Lage sind, Uran aus carbonathaltigen Wässern zu binden. Das Wasserstoffion reagiert in diesem Fall mit dem Carbonatliganden unter Bildung freier Kohlensäure und Freisetzung des Uranylions, das dann an dem Ionenaustauscher gebunden wird.

Dieser Weg der Uranfixierung wäre interessant, da die Verwendung von Anionenaustauschern eine Reihe von Nachteilen mit sich bringt. Von Carmen & Kunin (1986) werden als nachteilig bei der Bindung des Gesamtkomplexes an dem Anionenaustauscher benannt:

- Die Konkurrenzbindung von Humaten und Silicaten und weiteren Anionenkomplexen,
- eine aus deren Bindung folgende schwierige Regenerierbarkeit des Ionenaustauschers, die bis zum Verlust der Regenerierbarkeit bei Bindung von Polythionaten führen kann,
- eine im Lauf der Betriebszeit eintretende Zersetzung von quaternären Ammoniumgruppen zu tertiären und sekundären Aminen, die zu Verlusten an Basizität des Ionenaustauschers und damit zu Verringerungen der Bindungskapazität für Uran führen können.

Demgegenüber sind schwach saure Kationenaustauscher (Carboxylgruppen als Funktionsträger) gegen Abbau stabil, leicht regenerierbar und auch physikalisch stabiler als stark basische Ionenaustauscher. Sie erfordern aber mindestens schwachsaure Reaktionsbedingungen, die in den zu reinigenden Sickerwässern nicht gegeben und nicht nachträglich einstellbar sind. (Schreiter und Dullis, 1999). Die Wässer mit den niedrigsten pH-Werten sind in den von Dullis vorgenommenen Untersuchungen Wässer aus Zinnborn mit pH 7,1 und Culmitzsch Seelingstädt mit pH 7,2.

Bei pH-Werten < 6,5, die auch durch CO₂-Dosierung einstellbar sind, sind nach Yan (19982) Kapazitätssteigerungen des dann in nicht austauschbarer Form auf dem Harz abgeschiedenen Urans möglich. Nach Song & Wang et al. (1999) liegt der Uranatkomplex in Gegenwart von Carbonat bei pH > 8,5 als Tricarbonatouranat mit vier anionischen Ladungen vor. Im pH-Bereich von 6,5 bis 8,5 soll das am Harz gebundene Uran als U₂O₇²⁻ vorliegen, während in Lösung dann der Dicarbonatouranatkomplex dominiert.



Fraunhofer
Institut
Angewandte
Polymerforschung

Besonders effektive Uranabtrennungen wurden von Song & Wang et al. (1999) bei 6,5 bis 7,5 gefunden und mit der Uranat-Fixierung erklärt. Dieser pH-Bereich wird auch sonst für die Abtrennung an Anionenaustauschern empfohlen, da hier auch Langzeitstabilitäten der quaternären Amine zu erwarten sind.

Aus Arbeiten von Chanda & Rempel (1989) zur Uranimmobilisierung aus carbonathaltigen Lösungen sind ebenfalls optimale Uranfixierungen in diesem pH-Bereich, hier als Uranylionen an Phenolharzen, berichtet worden.

Diese Feststellung zu den günstigsten Bedingungen der Uranabtrennung in publizierten Untersuchungen sind für den Einsatz in permeablen reaktiven Wänden für die Schadstoffabtrennung aus Grundwasserströmen nicht umsetzbar. Chemische Optimierungen der Wasserbeschaffenheit für den Trennungsschritt sind von den zu bearbeitenden Volumenströmen und den dabei entstehenden Kosten her nicht realisierbar. Kostenerwägungen und Realisierungsmöglichkeiten beeinflussen auch die Auswahl der zur Schadstoffbindung eingesetzten Chemikalien.

4 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung für das Gesamtprojekt besteht in der Entwicklung von verfahrenstechnischen Lösungen zur Sanierung der Grundwasserschäden mit Hilfe von permeablen reaktiven Wänden.

Die Teilaufgabe der Bearbeitung im IAP innerhalb des Projektes besteht in der Suche und Erprobung von kationischen Polymeren, die mit den Tricarbonatouranatkomplexen spezifisch reagieren. Im Detail gliedert sich die Aufgabe folgendermaßen:

Der anionische Uranatkomplex ist an ein geeignetes organisches Polymer zu binden. Es wird erwartet, daß das Polymer unlöslich ist oder wird und eine große Bindungskapazität für das Tricarbonatouranat besitzt.

Das Polymer und der Polymer-Uranatkomplex muß chemisch über mindestens 20 Jahre stabil bleiben.

Das Uranat bindende Polymer muß in der Barriere fest verankert sein.



5 Experimentelle Details

Die Untersuchungen zur Fixierung der Tricarbonatouranate erfolgten an Testwässern, die von der Wismut GmbH zur Verfügung gestellt wurden. Analytisch charakterisiert werden diese Wässer durch Angaben von Dullies (1999), die in Tabelle 2 dargestellt sind.

Tabelle 2 Kennwerte für uranhaltige Sickerwässer

Meßgröße		Culmitzschau Seelingstädt	Hauptdamm Helmsdorf
pH		7,2	9,3
Eh	mV	490	390
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	15670	18260
Uran	mg/l	2,2	13,1
Radium	mBq/l	117	150
Arsen	mg/l	<0,05	1,36
Calcium	mg/l	330	25
Magnesium	mg/l	720	64
Mangan	mg/l	2,4	0,04
Chlorid	mg/l	980	1030
Karbonat	mg/l	<5	900
Bikarbonat	mg/l	430	2870
Sulfat	mg/l	8360	6100

Für eine Bindung von Tricarbonatouranat wurden verschiedene Polymere untersucht. Zunächst wurde dafür das Helmsdorfer Wasser eingesetzt. Dieses Wasser besitzt nicht nur den höheren Urangelalt, es ist vor allem wegen der hohen Bikarbonat- und Sulfatfracht bei dem pH-Wert > 9 ein Wasser, aus dem die Uranatabtrennung nach Dullies (1999) Schwierigkeiten bereitet. Dieses Wasser wurde ausgewählt, da zu erwarten ist, daß bei erfolgreicher Abtrennung aus diesem Wasser die Uranfixierung auch aus den übrigen Testwässern gelingen wird. Für die Untersuchungen wurde folgendermaßen vorgegangen:



5.1 Einsatz wasserlöslicher Polyelektrolyte

Für die Untersuchungen zur Abtrennung der Tricarbonatouranate wurden die in Tabelle 3 genannten wasserlöslichen Polymere untersucht.

Tabelle 3 Handelsübliche wasserlösliche Polymere für die Uranabtrennung.

Polymer	Bezeichnung	Herkunft
Poly (AM/ADAM)	SF C-492	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Poly (AM/ADAM)	SF C-496	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Poly (AM/ADAM)	SF C-498	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Poly(AM/APTAC)	SF C-472	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Poly(AM/APTAC)	SF C-475	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Poly(AM/APTAC)	SF C-476	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Poly(DADMAC)	SF C-591	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Poly (2- hydroxypropenimin) (quaternär)	SF C-581	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Poly (2- hydroxypropenimin) (quaternär)	SF C-577	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Poly (2- hydroxypropenimin) (quaternär)	SF C-567	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Poly (2- hydroxypropenimin) (tertiär)	SF C-521	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Polyacrylamid/ quaternäres Mannich-Produkt	SF C-2535	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Melamin/Formaldehyd- Polykondensat	SF C-507	CYTEC INDUSTRIES B.V.
Kation. Stärke DS 0,7	F 5537	Versuchsmuster
Chitosan		Fluka,Bestellnr. 22743
Polyethylenimin,50proz	PEI	Fluka,Bestellnr. 03880

Die Untersuchungen wurden nach folgender Verfahrensweise vorgenommen:

Zu 100 ml des Probewassers wurde das durch Ultrafiltration (mit einem cut off von 50.000 Dalton) von den niedermolekularen, möglicherweise wasserlöslichen Oligomeren befreite Polymer in definierten molaren Überschüssen zum Uran dosiert, 1 Stunde mit dem Magnetanker (150 rpm) gerührt und über eine Membran mit



einer Ausschlußgrenze von 3000 Dalton filtriert. In dem Filtrat erfolgte die Uranbestimmung mittels ICP-OES.

5.2 Wasserunlösliche Polyelektrolyte

Für die Untersuchungen zur Abtrennung der Tricarbonatouranate mit wasserunlöslichen Polymeren wurden die in Tabelle 4 genannten Produkte untersucht.

Tabelle 4 Handelsübliche wasserunlösliche Polymere für die Uranatkomplex-abtrennung

Polymer	Bezeichnung	Herkunft	Bestellnr.
Lewatit	M504	Bayer	
Varion Ionenaustauscher		Ungarn	über Dr. Kießig
Polyvinylpyridin		Aldrich(99)	38 912-9
Polyvinylpyridin	vern. quat.PVP	Aldrich	43 639-9
Kieselgel 60		(Fluka)	60741
Zeolith			
EFAPUR-KW	KW	EFA Verfahrens- und Umwelttechnik GmbH	
EFAPUR-KW-KA	KW-KA	EFA Verfahrens- und Umwelttechnik GmbH	
GoPur 2000		HeGo-Biotec GmbH	
GoPur 3000		HeGo-Biotec GmbH	
FerroSorp®Plus		HeGo-Biotec GmbH	
Experimentalproben			
PEI/Cellulose		IAP	
PEI/Tannin	R98/107	IAP	
Cellulose+ H ₃ PO ₄ + Harnstoff	R0015	IAP	
Holzmehl(Cellulose) + H ₃ PO ₄ + Harnstoff	R0021	IAP	
PEI-vernetzt mit Epichlorhydrin	R0054	IAP	
Cellulosephosphat		IAP	
DEAE- Pericellulose			
DEAE-Cellulose			
Chitosan/ Tannin			
Basotect	2156.007e	BASF	
PUR/PEI	1856.077	BASF	
PUR/PEI	1856.157	BASF	
PUR	2074.74.80	BASF	
PUR	2074.75.80	BASF	
Cucurbituril		Deutsches Textil- forschungszentrum	über Dr. Buschmann



Fraunhofer
Institut
Angewandte
Polymerforschung

Für die Untersuchungen zur Tricarbonatouranatabtrennung wurde hier folgende Verfahrensweise gewählt:

Das wasserunlösliche Polymer (1g bezogen auf TS) wurde im batch-Versuch unter Schütteln mit 150 Hüben / Minute jeweils 24 Stunden mit 100 ml des abzureichernden Wassers behandelt und anschließend über Schleicher und Schüll-Filter 1505 filtriert. Die Uranbestimmung erfolgte in dem Filtrat mittels ICP-OES. Der nächste Beladungsschritt erfolgte mit jeweils frischem Sickerwasser.

Zu den wasserunlöslichen Polymeren, die für die Versuche eingesetzt wurden, waren folgende Produktdaten verfügbar:

5.2.1 Ionenaustauscher

Die Aufnahmekapazität von kommerziellen Ionenaustauschern liegt bei 1-4 Äquivalenten / kg und damit theoretisch bei > 110 g Tricarbonatouranat / kg trockenem Ionenaustauscher. Sie ist damit unübertroffen hoch. In geologischen Barrieren eingesetzt, geht der Vorteil der Regenerierbarkeit des Produktes verloren. Das mindert die Wirtschaftlichkeit.

Es wäre deshalb vorteilhaft, wenn die Abtrennung der Hauptmenge des Uranatkomplexes an einem preiswerteren Adsorber erfolgen würde und der Ionenaustauscher als Polzeifilter der Hautbarriere nachgeschaltet würde.

5.2.1.1 Lewatit

Lewatit M 504 ist ein Ionenaustauscherharz, das bereits von Braun (1996) für die Abtrennung von Tricarbonatouranaten untersucht wurde. Es gehört zur Gruppe der starkbasischen gelförmigen Anionenaustauscher. Die für den Ionenaustausch wirksame funktionelle Gruppe ist ein quaternäres Amin, das an einer Polystyrolmatrix fixiert ist.

In Tabelle 5 sind die wichtigsten Produktdaten und Betriebsbedingungen für das Lewatit M 504 zusammengestellt



Tabelle 5 Produktdaten und Betriebsbedingungen für Lewatit M 504 nach Herstellerangaben

	Dimension	Daten
Totale Kapazität	equ/l	1,2
Korngrößenbereich mind. 90%	mm	0,4-1,25
Effektive Korngröße	mm	0,55(±0,05)
Schüttdichte (± 5%)	g/l	700
Dichte	ca. g/ml	1,07
Wassergehalt	%	55-59
Volumenänderung $\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$	ca.%	28
Beständigkeit bei pH 0-14	°C	1-100
Lagerfähigkeit	Mind. Jahre	2
Betriebstemperatur	max. °C	70
pH-Arbeitsbereich		0-12
Schichthöhe	mind. mm	800
Druckverlustfaktor (15°C) je m/h	ca. kPa/m	1,1
Druckverlust, zulässig	kPa	150
Beladungsgeschwindigkeit	bis m/h	50

5.2.1.2 Varion

Varion ist ein aus Ungarn verfügbares kationisches Ionenaustauscherharz mit Pyridineinheiten als funktionellen Gruppen, das bereits von Braun für die Abtrennung von Tricarbonatouranaten empfohlen wurde. Für diesen Ionenaustauscher gelten vermutlich dem Lewatit M504 vergleichbare Produkt- und Betriebsbedingungen.

5.2.2 FerroSorp

FerroSorp® Plus (Fa. HeGoBiotec GmbH) ist ein durch ein spezielles Verfahren körnig hergestelltes Eisenoxidhydrat mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g. Der mittlere Porenradius beträgt ca. 200 nm, die Gesamtporosität 70%.

5.2.3 EFAPUR – Reaktionstrennmittel

Die Produkte EFAPUR-KW und KW-KA sind Reaktionstrennmittel der EFA Verfahrens- und Umwelttechnik GmbH auf der Basis von mit Polyelektrolyten modifizierten Bentoniten.



5.2.4 Silikate

Kieselgel und Zeolith sind native und preiswerte Adsorptionsmittel.

5.2.5 Polyvinylpyridin

Das wasserunlösliche Polyvinylpyridin ist ein vernetztes und partiell quaternisiertes Produkt. Es wurde in einem Polyurethanschaum fixiert und zur Elution des Uranates aus dem Wasser verwendet. Folgende Verfahrensweise wurde gewählt:

Für den Einsatz in einer Adsorptionssäule wurde das PVP in einen aufgeschnittenen PUR-Stanzkörper inkorporiert. Dieser PUR-Körper wurde in eine Säule eingebracht und mit dem uranhaltigen Wasser geflutet. Der Versuch wurde so durchgeführt, daß je 100 ml des Wassers einen Tag im Kreislauf über das Polymer gefahren werden, bevor das Wasser abgelassen und der Urangehalt bestimmt wird. Im nächsten Beladungsschritt wird erneut Originalwasser aufgebracht und wieder 1 Tag im Kreislauf über die Säule gefahren.

5.2.6 IAP-Produkte

Die aus dem IAP für die Untersuchungen verwendeten Polymere wurden wie folgt hergestellt:

PEI / Cellulose feuchte makroporöse Perlcellulose mit einem Cellulosegehalt von 6 Masse-% wurde mit einer ca. 25 %igen Lösung von Polyethylenimin (PEI), der kurz vor der Zugabe etwas Epichlorhydrin zugesetzt wurde, imprägniert, abgesaugt und in Chlorbenzol dispergiert, die Dispersion wurde dann 2 h auf 50 °C erhitzt, nach dem Abkühlen abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen, mit verdünnter HCl neutralisiert und erneut mit Wasser chloridfrei gewaschen, dann wurde mit Ethanol entwässert und bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

PEI/ Tannin Eine 25 %ige Lösung von PEI und eine 25 %ige Tannin-Lösung wurden in stöchiometrischem Verhältnis gemischt. Dabei bildet sich ein in Wasser unlöslicher Komplex, der anschließend mit wäßrigem Ethanol und schließlich mit Ethanol gewaschen wurde. Anschließend erfolgte die Trocknung bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank.



Chitosan/ Tannin In analoger Weise wie die Herstellung des PEI / Tannin wurde aus dem stöchiometrischen Gemisch von Chitosan und Tannin ein unlöslicher Polyelektrolytkomplex hergestellt. Das Chitosan wurde dabei als 2 %ige Lösung in Essigsäure eingesetzt. Die Reinigung und die Trocknung erfolgten wie beschrieben.

DEAE -Perlcellulose Perlförmige Diethyl-Amino-Ethyl-Cellulose mit einer Austauschkapazität von ca. 1 mmol/g, wurde durch Umsetzung von Perlcellulose mit 2-Chlorethyl-diethylammoniumchlorid hergestellt.

DEAE- Cellulose kommerziell erhältliche DEAE-Cellulose (Whatman) mit einer AK von ca. 1 mmol/g

Cellulosephosphat kommerziell erhältliches Cellulosephosphat (Whatman) mit einer AK von ca. 3,5 mmol/g

R 0015 Linters-Zellstoff wurde mit 85 %iger Phosphorsäure und Harnstoff im Knetter imprägniert, getrocknet und anschließend 2 h auf 135 °C erhitzt.
Die Reinigung erfolgte mit Wasser und Ethanol. Die Substanz wurde bei 60°C im Vakuumtrckenschrank getrocknet.
Analyse: 4,2 % N, 8,2 % P

R 0021 Holzmehl wurde mit 85 %iger Phosphorsäure und Harnstoff im Knetter imprägniert, getrocknet und anschließend 2 h auf 135 °C erhitzt.
Die Reinigung erfolgte mit Wasser und Ethanol Die Substanz wurde bei 60°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.
Analyse: 6,0 % N, 8,8 % P

R0054 500 g Polyethylenimin (50 %ig) wurde mit 500 ml Wasser verdünnt. In die Lösung wurden 100 ml Epichlorhydrin eingerührt. Nach 6 stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das entstandene feste Gel im Fleischwolf zerkleinert, mit wäßrigen Ethanol gewaschen, mit HCl in die Chloridform überführt, erneut gewaschen und anschließend getrocknet.
Analyse : 18,4 %N, 23,3 Cl



Fraunhofer
Institut
Angewandte
Polymerforschung

R 0055 Die Synthese erfolgte wie für das R0054 beschrieben, jedoch wurde als Vernetzer das weniger toxische Epoxypropyl-trimethoxysilan verwendet.
Analyse: 18,7 % N, 20 % Cl

5.2.7 BASF- Produkte

PUR-PEI Die Modifizierung von Polyurethan mit Polyethylenimin (PEI) erfolgte durch Tränken mit PEI-Lösung. Anschließend wurde 48 Stunden bei 100°C getempert. Dann wurde die Probe gewaschen. Die so hergestellten Proben besitzen folgende Konzentrationen kationischer Ladungen

PUR 1856.077: 0,182 mmol/g

PUR 1856.157: 0,007 mmol/g Copolymer aus Vinylformamid und DADMAC

Von der BASF wurden zwei Copolymere aus Vinylformamid und Diallyl-Dimethyl-Ammoniumchlorid (DADMAC) hergestellt, die sich durch die Größe des DADMAC-Anteils unterscheiden. Die Probe PUR 2074.74.80 enthält 50% des Copolymers mit 80 Gewichts % DADMAC und PUR 2074.75.80 50 % des Copolymers mit 95 Gewichts% DADMAC.

Die Herstellung der Schäume erfolgte durch direktes Mitverschäumen des Copolymers mit dem Polyurethan. Die untersuchten Produkte haben folgende Eigenschaften

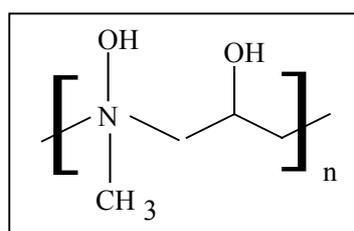
PUR 2074.74.80: 0,385/ 0,428mmol/g kationische Gruppen am Schaum

PUR 2074.75.80: 0,774/ 0,754 mmol/g kationische Gruppen am Schaum

Durch 48stündige Elution mit Wasser ließen sich kationische Ladungen aus wasserlöslichen Copolymeranteilen aus beiden Schäumen eluieren.

Luresin modifizierter Schaum

Zur Herstellung kationischer Schäume wurde von der BASF weiter ein kationisches Harz folgender Struktur





als 16 prozentige Tränklösung in den Schaum eingebracht. Die Fixierung erfolgte durch Temperung bei 125°C. Als Basisschaum diente in diesem Fall ein Melamin-Formaldehyd-Schaum (Basotect 2156.007e) mit 1,47 mmol/g kationischen Ladungen. Bei der Elution mit Wasser verliert auch dieser Schaum kationische Ladungen in das Wasser. Die Bestimmung der kationischen Ladungen erfolgte durch Titration der Chloride als Gegenionen zu der eigentlichen kationischen Gruppe.

Tabelle 6 Charakterisierung der Basotect-Schaumproben 1856.198c1 / 2156.007e

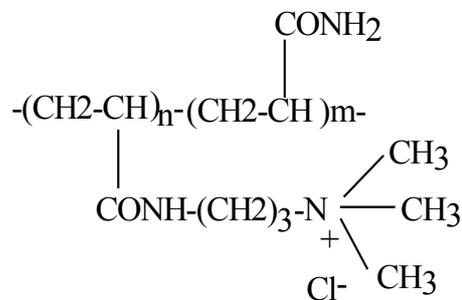
Probe	Kation. Gr. am Feststoff [mmol/g PUR]	Chlorid/ kation. Gr. im Filtrat [mmol/g]	CSB [mg O ₂ /l]	Oberfl.sp. [mN/m]
1856.198c1	1,473	0,428	1916	55,48
2156.007e	1,48	0,458		

Die Probe 2156.007e wurde absprachegemäß zur Wismut für Adsorptionsversuche gegeben.

6 Ergebnisse der Uranatabtrennung

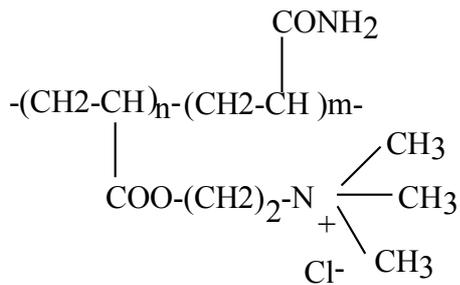
6.1 Wasserlösliche Polymere

Für die Uranatabtrennung wurden zunächst handelsübliche kationische Polymere untersucht. Dazu wurden 2 Copolymere mit Acrylamid
Poly(AM/APTAC)



Poly (acrylamido propyl trimethyl ammonium chlorid) APTAC

Poly(AM/ADAM)



Poly(trimethylaminoethylacrylat) = ADAM =

neben Poly (diallyl dimetyl ammoniumchlorid) (PolyDADMAC)
Polyethyleniminen, Polypropyleniminen und einem Polyvinylpyridin als mögliche
polymere Gegenionen zum Uranat untersucht.

Tabelle 7 Versuche zur Uranabtrennung aus Sickerwasser vom Hauptdamm Helmsdorf

Polymer / Chemische Struktur	Handels- produkt	pH- Wert	Dosierung [mg/l]	Dosierung Mol /MolU	Rest Uran [mg/l]
	ohne	9,2			11,55
Poly(AM/ADAM(60%)) (Ester)	SF C-496	9,2	1265	138,8	8,86
Poly(AM/ADAM(90%)) (Ester)	SF C-498	9,2	1416	155,3	11,1
Poly(AM/ APTAC (80%))(Amid)	SF C-476	9,2	1607	158,2	1,3
Poly(AM/ APTAC (50%))(Amid)	SF C-475	9,2	1766	138,8	0,5
Poly(AM/ APTAC (20%))(Amid)	SF C-472	9,2	3193	138,7	8,5
Poly(DADMAC)	SF C-591	9,2	107,8	13,8	11,2
Poly(DADMAC)	SF C-591	9,2	1078/1000	138,8	6,7/5,7
Poly(DADMAC)	SF C-591	9,2	15000	1931,4	7,2
Poly(DADMAC)	SF C-591	9,2	20000	2575,1	6,1
Poly(DADMAC)	SF C-591	9,2	10780	1381,9	4,4



Polymer / Chemische Struktur	Handels- produkt	pH- Wert	Dosierung [mg/l]	Dosierung Mol /MoU	Rest Uran [mg/l]
Poly (2- hydroxypropenimin) (quaternär)	SF C-567	9,2	1000	150,5	3,87
Poly (2- hydroxypropenimin) (quaternär)	SF C-567	9,2	1500	225,75	4,2
Poly (2- hydroxypropenimin) (quaternär)	SF C-567	9,2	2000	301	4,8
Poly (2- hydroxypropenimin) (quaternär)	SF C-567	9,2	5000	752,5	6,57
Poly (2- hydroxypropenimin) (quaternär)	SF C-577	9,2	1000	150,5	5,8
Poly (2- hydroxypropenimin) (quaternär)	SF C-577	9,2	1500	225,75	4,3
Poly (2- hydroxypropenimin) (quaternär)	SF C-577	9,2	2000	301	5,0
Poly (2- hydroxypropenimin) (quaternär)	SF C-581	9,2	1000	150,5	10,3
Poly (2- hydroxypropenimin) (quaternär)	SF C-581	9,2	1500	225,75	8,3
Poly (2- hydroxypropenimin) (tertiär)	SF C-521	9,2	919/1000	153,8	9,4/ 8,1
Poly (2- hydroxypropenimin) (tertiär)	SF C-521	9,2	1500	251,1	8,22
Poly (2- hydroxypropenimin) (tertiär)	SF C-521	9,2	2000	334,8	10,9
Poly(ethylenimin)	PEI	9,2	208	138,8	12,07
Poly(ethylenimin)	PEI	9,2	2657	1774,5	11,17
Polyacrylamid/ quat. Mannich-Produkt	SF C-2535	9,2	1000		9,75
Polyacrylamid/ quat. Mannich-Produkt	SF C-2535	9,2	5000		3,5
Poly(vinylpyridin)	PVP	9,2	710,6	138,8	11,8
Poly(vinylpyridin)	Copo, vernetzt	9,2	1678,3	138,8	0,51



Polymer / Chemische Struktur	Handels- produkt	pH- Wert	Dosierung [mg/l]	Dosierung Mol /MolU	Rest Uran [mg/l]
Melamin/Formaldehyd- Polykondensat	SF C-507	9,2	1000	138,8	10,55
Mod. (Dicyandiamid) PAN	GoPUR 2000	9,2	557	138,8	10,1
Mod. (NH ₂ OH) PAN	GoPUR 3000	9,2	557	138,8	11,2
Kation. Stärke DS 0,7	F 5537	9,2	1500		11,59
Symplex					
	SF-C581/P70	9,2	1000/1136		3,38

In weiteren Versuchen wurde der pH-Einfluß auf die Abtrennung untersucht. Dazu wurde das Sickerwasser vom Hauptdamm Helmsdorf partiell neutralisiert.

Tabelle 8 Versuche zur Uranabtrennung aus dem partiell neutralisierten Wasser Hauptdamm Helmsdorf

Chemische Struktur	Polymer	pH-Wert	Dosierung [mg/l]	Dosierung Mol Kation/MolU	Rest Uran [mg/l]
	ohne	7,5			11,53
Poly(AM/APTAC (80%))(Amid)	SF C-476	7,5	1607	158,2	0,59
Poly(AM/APTAC (50%))(Amid)	SF C-475	7,5	1766	138,8	0,1
Poly(AM/APTAC (20%))(Amid)	SF C-472	7,5	3193	138,7	8,3
Poly(AM/ADAM(90%))(Ester)	SF C-498	7,5	1416	155,3	11,4
Poly(DADMAC)	SF C-591	7,5	10780	1381,9	4,61
Poly(vinylpyridin)	Copo,vernet zt	8,3	1678,3	138,8	0,54
Poly(ethylenimin)(UF)	PEI UF	7,5	2657	1774.5	0,27
Poly(ethylenimin)(UF)	PEI UF	5,2	2657	1774.5	0,31
Poly(ethylenimin)	PEI	7,5	2657	1774.5	10,29
Poly(ethylenimin)	PEI	5,2	2657	1774.5	0,51

Tabelle 9 Versuche zur Uranabtrennung aus Sickerwasser aus Culmitzsch

Chemische Struktur	Polymer	pH-Wert	Dosierung [mg/l]	Rest-Uran [mg/l]
	ohne	7,2		1,1
Poly(DADMAC)	SF C-591	7,2	1000	1,13
Poly (2-hydroxy-propenimin) (tertiär)	SF C-581	7,2	1000	1,0
Poly (2- hydroxypropenimin) (tertiar)	SF C-521	7,2	1000	0,7
	SF C-507	7,2	1000	0,1
FerroSorp		7,2		0,42
Chitosan		7,2		1,24

6.2 Wasserunlösliche Polymere

Weitere Versuche wurden mit wasserunlöslichen Substanzen zur Abtrennung von Tricarbonatouranat unternommen

Tabelle 10 Abtrennung von Tricarbonatouranat aus Sickerwässern aus Helmsdorf/ Crossen (12,3 mg/lUran)

Sorbens	wirksame Chem. Struktur	pH-Wert	Beladungs- schritte	geb. Uran [mg/g]
ohne		9,2		
Lewatit	quat. Ammonium	9,2	49	24,2
Varion	PVP	9,2	27	16,3
PVP	PVP	9,2	10	3,9
IAP-Experimental- proben				
P93/994	PEI/Cellulose	9,2	15	11,4
R98/107	PEI/Tannin	9,2	7	3,25



Sorbens	Chem. Struktur	pH-Wert	Beladungs- schritte	geb. Uran [mg/g]
R0015	Cellulose+ H ₃ PO ₄ + Harnstoff	9,2	3	1,73
R0021	Holzmehl + H ₃ PO ₄ Harnstoff	9,2	3	2,62
R0054	PEI-vernetzt (Epichlorhydrin)	9,2	3	< 2,14
R0055				
DEAE-Pericellulose	tert. Amin	7,0	1	0,37
DEAE-Cellulose	tert. Amin	7,0	1	0,71
Cellulose phosphat	Adsorption, Amin	7,0	1	1,1
Chitosan -Tannin	Amin	7,0	1	0,77
BASF-Proben				
Basotect 1856.198c1 2156.007e	quat. Amin	9,2	4	< 0,6 < 0,76
PUR/PEI 1856.077	quat. Amin	9,2	11	0,98
PUR/PEI 1856.157	quat. Amin	9,2	6	0,14
PUR 2074.74.80	quat. Amin	9,2	6	2,75
PUR 2074.75.80	quat. Amin	9,2	6	2,1
GoPur 3000	Amidoxim/Hydroxamsäure Adsorption	7,0	5	0,21
FerroSorp	Adsorption	9,2	7	<0,19
Cucurbituril	Adsorption	9,2	1	4,89
Cucurbituril	Adsorption	7	1	3,36
Zeosorb	Adsorption	9,2	1	0
Kieselgel 60 (Fluka)	Adsorption	9,2	1	0,17
Zeolith	Adsorption	9,2	1	0,02
EFAPUR-KW	Adsorption	9,2	1	0,19
EFAPUR-KW-KA	Adsorption	9,2	1	0,19
Chitosan	Amin	9,2	1	0,143



In der folgenden Tabelle werden die Ergebnisse der Fixierung des Uranates im Elutionsversuch an trägerfixiertem Polyvinylpyridin vorgestellt.

Tabelle 11 Uranadsorption an Poly(vinylpyridin)

Beladungsschritte	Urankonzentration (mg/100ml)
1	1,15
2	2,3
3	3,45
4	4,6
5	5,75
6	6,9
7	8,05
8	9,2
9	10,35
10	11,5

7 Diskussion der Ergebnisse

7.1 Wasserlösliche Polymere

7.1.1 Kationische Polyelektrolyte

In den Tabellen 7 bis 9 sind die Ergebnisse der Abtrennung von Tricarbonatouranaten aus dem Sickerwasser vom Hauptdamm Helmsdorf und aus Culmitzsch zusammengestellt. Für die Abtrennung wurden wasserlösliche kationische Polymere verwendet. Dabei ergeben sich für die verschiedenen Polymere Unterschiede bei der Abtrennung des Tricarbonatouranatkomplexes.

Es zeigt sich, daß die Polyacrylamid-Copolymere mit esterartig gebundenen quarternären Amingruppen als funktionellen Gruppen (Poly(AM/ADAM)) praktisch kein Tricarbonatouranat aus dem alkalischen (pH = 9,2) Wasser zu binden vermögen. Bei den Versuchen tritt eine Trübung der Wässer auf, die nicht, wie zunächst vermutet, mit der Carbonatfracht des Wassers zusammenhängt.



Vielmehr erfolgt eine Hydrolyse der esterartig gebundenen Amine und ein Ausfallen der Polymere. Die Polymere mit esterartiger Bindung der Trimethylaminopropyleinheit als kationischer funktioneller Gruppe erweisen sich damit als für die Abtrennung aus alkalischen Wässern ungeeignet.

Trübungstitrationsen der wässrigen Lösungen der Polymere, die pH-abhängig vorgenommen wurden, zeigen daß die Polymere auch für die Tricarbonatouranatabtrennung aus neutralen Wässern ungeeignet sind. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Ester macht sich bei der hier vorgenommenen Anwendung als kationisches Reagenz zur Metallionenbindung besonders gravierend bemerkbar und übertrifft die von Aksberg und Wagberg (1989) generell beschriebene Hydrolyseempfindlichkeit der kationischen Polyacrylamidderivate.

Polymere, die statt der Esterbindung eine Amidstruktur aufweisen (Poly (AM/APTAC)) sind hydrolysestabiler. Hier wird eine optimale Abtrennung bei ca.50 % kationischer Ladung (Superfloc C-475) und Einsatz von 139 Mol Polykation /Mol Uran mit einer Verringerung der Uranfracht auf 0,52 mg/l festgestellt. Bei Dosierung von Homologen mit höherer oder niedrigerer Ladungsdichte sind die Uranrestgehalte höher.

Neben den Polyacrylamidderivaten mit sehr hohen Molmassen wurden quaternäre Polypropylenimine zur Komplexfixierung untersucht, deren Molmassen wie in Tabelle 12 dargestellt deutlich niedriger sind.

Tabelle 12 Molmassen von quaternären Polypropyleniminen, die zur Tricarbonatouranatabtrennung erprobt wurden

Polymer	Molmasse
SF C-567	10000
SF C-577	75000
SF C-581	250000

Das Polypropylenimin SF C-567 mit der niedrigsten Molmasse trennt die Tricarbonatouranate am effektivsten ab. Die höhermolekulare SF C-581 bindet dagegen praktisch kein Uranat . In gleicher Weise ungeeignet ist das tertiäre Polypropylenimin C-521. Eine Erklärung der besseren Eignung der mit M =10000 Dalton niedrigmolekularen Polymerprobe könnte mit der erhöhten Kettenflexibilität der Polyamine bei der Reaktion mit dem polyfunktionellen Tricarbonato-Komplex zusammenhängen.



Fraunhofer
Institut
Angewandte
Polymerforschung

Die relativ steifkettigen Poly(DADMAC) des SF C-591 mit Molmassen von 500000 in Tabelle 7 liefern erst bei sehr hohen Dosierungen Abtrennungen. Erst dann liegen ausreichend kationische Gruppen in der Nähe des polyfunktionellen Komplexes in der Lösung vor, um eine wirksame Einbindung des Komplexes in das Polymerknäuel zu bewerkstelligen.

Auch die hochmolekulare kationische Stärke mit einem Durchschnittssubstitutionsgrad von 0,7 mit ihrem steifkettigen Molekül bindet den Uranatkomplex nicht effektiv.

Die untersuchten Polyethylenimine und das unvernetzte Polypyridin reagieren bei pH 9,2 des Wassers aus Helmsdorf nicht effektiv mit dem Uranatkomplex. Bei partiell neutralisierten Wässern sind dagegen bessere Abtrennungen mit den PEI möglich(vgl. Tabelle 8).

Die Primärflockungsmittel auf Basis modifizierter Polyacrylonitrile reagieren bei pH 9,2 nicht mit den Tricarbonatouranaten.

Untersuchungen an Sickerwässern aus Helmsdorf, die partiell neutralisiert wurden, bestätigen (vgl. Tabelle 8) die guten Abtrennergebnisse mit kationischen Amidderivaten und die mangelnde Eignung der entsprechenden Ester. Das Poly(DADMAC) eignet sich auch hier wieder nicht gut für die Abtrennung der Uranate. Wirksame Abtrennungen sind dagegen mit den Polyethyleniminen und mit dem vernetzten und quaternisierten Polyvinylpyridin zu erreichen.

Diese Ergebnisse bestätigen sich bei Untersuchungen mit Sickerwasser aus Culmitzsch (Tabelle 9). Ungeeignet sind Poly DADMAC und die Poly (2-hydroxypropenimine) , wobei das tertiäre Amin noch etwas bessere Ergebnisse als das quaternäre Amin liefert. Gute Abtrennungen wurden mit dem Primärflockungsmittel SF C-507, einem Melamin-Formaldehyd Kondensat erreicht.

Unter den wasserlöslichen Polyelektrolyten ist das Superfloc C-475 am besten für die Tricarbonatouranatifixierung geeignet. Da dieses Polymer wasserlöslich ist, muß es für den Einsatz in einer geologischen Barriere an eine wasserunlösliche Matrix (Trägermaterial) gebunden werden.

Um den Effekt der Einbindung des Polymers quantitativ verfolgen zu können, mußte die Polymerkonzentration in Lösung bestimmt werden.

Für diese Konzentrationsbestimmung stand einmal die Polyelektrolyttitration mit der Bestimmung der Konzentration des Polykations anhand des Verbrauchs einer definierten Menge eines bekannten Polyanions zum anderen aber die Konzentrationsbestimmung anhand der Menge des fixierten Uranates zur Verfügung.

7.1.2 Polyelektrolyttitration des Polykations Superfloc C-475

Die Polyelektrolyttitration des Polykations C-475 verläuft mit Natrium-Polyethylensulfonat (PESNa) nicht linear und damit anders als die Titration von Poly(DADMAC) mit PESNa. Ursache für diese überraschende Tatsache könnte der Acrylamidanteil in der Kettenstruktur des C-475 sein. Offenbar verhindern die hydrophilen Amidgruppen die Oberflächenhaftung der Polymerpartikel an der Teflonoberfläche des PCD und verhindern die zur Messung notwendige Ladungstrennung der Polyelektrolyte von ihren Gegenionen durch mechanische Scherung (Meßprinzip des PCD).

Die ermittelte Abhängigkeit entspricht einer quadratischen Gleichung, die iterativ ermittelten Konstanten sind Abbildung 1 zu entnehmen.

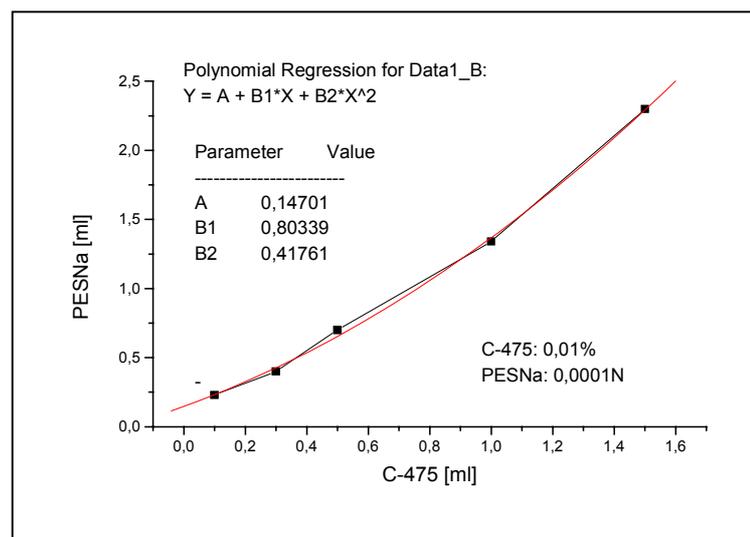


Abbildung 1 Polyelektrolyttitration von Superfloc C-475 gegen PESNa

Da sich auf diese Weise keine stöchiometrische Abhängigkeit bestimmen ließ, sollte die für den Anwendungsfall pragmatische Bestimmung der Konzentrationsbestimmung des Polykations anhand des gebundenen Uranates ermittelt werden.

7.1.3 Konzentrationsabhängigkeit

Es wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Polymerkonzentration und der gebundenen Uranatmenge erwartet. Die experimentell bestimmte Abhängigkeit der Polymerkonzentration von der Urankonzentration zeigt Abbildung 2

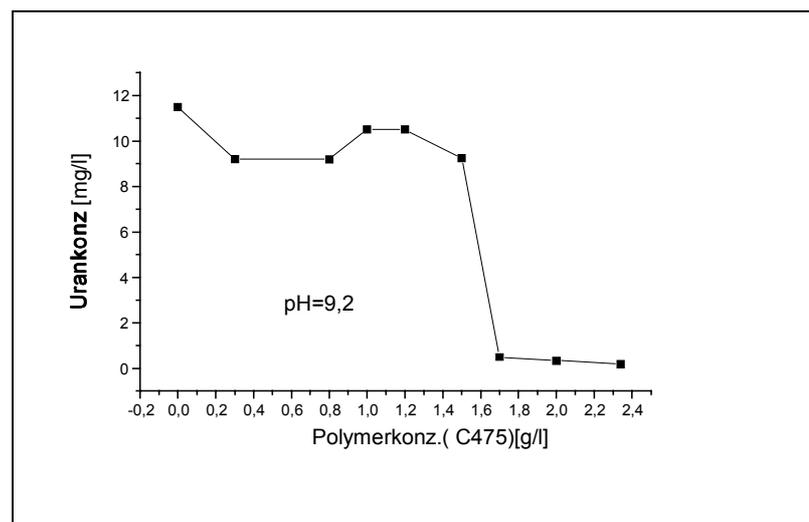


Abbildung 2 Resturan in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (C-475)

Aus den Ergebnissen folgt eine Konzentrationsunabhängigkeit bis zu 1,5 g / l Superfloc C- 475. Erst bei größeren Konzentrationen des Polyelektrolyten wird eine praktisch vollständige Abtrennung des Uranates gefunden. Dieses Ergebnis spricht gegen eine ausschließlich chemische Bindung des Uranates an das Polykation.

Als Hypothese für die Bindung des Tricarbonatouranates ist vielmehr eine sterische Fixierung in dem unter der Wirkung der kationischen Ladungen aufgeweiteten Polymerknäuel anzunehmen, die durch die Kationen unterstützt wird.



Die wirksame Knäuelstruktur wird durch die Polymermolmasse neben der kationischen Ladungsdichte und dem Polymerlösungsmittel bestimmt. Die Polykationen mit quaternären Ammoniumgruppen liegen über den pH-Bereich 0-12 hinweg dissoziiert in Lösung vor.

Die dargestellten Ergebnisse eignen sich nicht für die Konzentrationsbestimmung des Polykations über die Uranatbindung.

7.1.4 Einfluß der Polymerkonzentration

Bei den ausführlichen Untersuchungen der Abtrennung des Uranatkomplexes mit Superfloc C-475 ergab sich die Annahme, daß sterische Faktoren, die sich erst bei einer bestimmten Konzentration des SF C-475 einstellen, für die Fixierung des Tricarbonatouranates verantwortlich sind. Vorstellbar ist die Ausbildung von Hohlräumen in den Polymerknäueln, die gerade das Tricarbonatouranat festhalten können. Dabei ist zu erwarten, daß das Knäuel des Polykations gegenüber einem ungeladenen Polymerknäuel stärker aufgeweitet vorliegt. Eine Erhöhung der Polymerkonzentration wirkt der Knäufelaufweitung entgegen.

Tabelle 13 Darstellung der Beeinflussungsmöglichkeiten des idealen Polymerknäuels

Knäufelaufweitung	Einstellung idealer Knäueldimensionen	Knäuelkompression
ionische funktionelle Gruppen	Salzzusatz	
abnehmende Polymerkonzentration		steigende Polymerkonzentration

Zur Klärung des Einflusses der Knäuelstruktur auf die Uranatfixierung wurde einer für die vollständige Uranatabtrennung unzureichenden Menge SF C-475, Salz in definierten Mengen zu der Lösung zugesetzt. Der Salzzusatz bewirkt eine Ausschaltung des Polyelektrolyteffektes und die Annäherung an die idealen Knäueldimensionen. Tabelle 14 enthält die Abtrennergebnisse :



Tabelle 14 Uranatabtrennung mit Superfloc C-475 nach Salzzusatz aus einem Wasser mit 12,3 mg/l Uran (Helmsdorf)

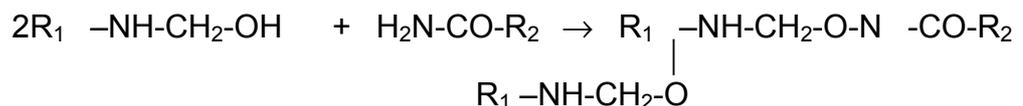
NaCl-Zugabe [g/l]	Rest-Uran im Wasser [mg/l]
Ohne	10,5
1	10,0
2	7,65
3	11,2

Tabelle 14 zeigt, daß bei Salzzusatz von 2 g die in dieser Versuchsreihe optimalen Knäueldimensionen für die Uranatabtrennung vorliegen. Damit bestätigt sich der Einfluß der Knäueldimensionen auf die Uranatabtrennung.

Die nichtstöchiometrische Fixierung des Tricarbonatouranates an das Poly(Trimethylaminopropylamid-co-acrylamid) schränkt die Eignung des Polymers für den Einsatz in einer geologischen Barriere ein. Darüber hinaus mußte zunächst eine Möglichkeit gefunden werden das Polymer unlöslich zu machen um es in einer Barriere einsetzen zu können.

7.1.5 Versuche zur Vernetzung der wasserlöslichen Polyelektrolyte

Wasserlösliche Polymere lassen sich durch Vernetzung der Polymerketten wasserunlöslich machen. Dazu wurde eine Methylierung der Amid- NH-Gruppe versucht. Dieses Methylol sollte durch Kondensation mit partiell unmethylierten Amidgruppen oder mit zugesetztem HF-Harz kondensieren und wasserunlöslich werden.



Diese Reaktion sollte bei vielfacher Wiederholung an den Polymermolekülen wasserunlösliche Produkte entstehen lassen. Tatsächlich führte die Reaktion, die bei pH 4-5 unter Rühren bei 50 °C im Verlauf von 4 Stunden erfolgte, nicht zu wasserunlöslichen Produkten.



Eine analoge Umsetzung des Polyacrylamidderivates C-475 mit einem Methylolmelamin bei pH 5 unter Rühren bei 50°C, die ebenfalls zu vernetzten Produkten führen sollte, konnte auch nicht zu wasserunlöslichen Produkten geführt werden.

7.1.6 Bewertung der Versuche zur Uranatbindung mit kationischen Acrylamidcopolymeren

Die Verwendung wasserlöslicher kationischer Polyelektrolyte für die Fixierung von Tricarbonatouranaten erfordert eine unbegrenzte Stabilität des Polyelektrolyten gegen chemische Reaktionen mit dem Grundwasser. Diese Stabilität besitzen auch die für eine Abtrennung gut geeigneten Poly(Trimethylaminopropylamid-co-acrylamid)e nicht. Darüber hinaus ist die Vernetzung dieser Polymeren zur Erreichung von Unlöslichkeit in einer Barriere nicht gelungen. Die besser gegen eine Hydrolyse beständigen Pol (DADMAC) eignen sich vermutlich auf Grund zu hoher Kettensteifigkeit der Polymermoleküle nicht für die Tricarbonatouranatbindung. Auch mit Polyethylenimininen bzw. mit Polypropyleniminderivaten konnte keine befriedigende Abtrennung des Uranats aus den Wässern erreicht werden.

Diese während der Untersuchungen aufgetretenen Erkenntnisse führen zu intensiverer Suche nach anderen, möglichst bereits wasserunlöslichen Polymeren für den vorgesehenen Einsatz.

7.2 Wasserunlösliche Polymere

7.2.1 Polyfunktionelle Polymere

An wasserunlöslichen Polymeren kann die Bindung der Tricarbonatouranate sowohl über Coulombsche Kräfte als auch, meist weniger effektiv, durch Adsorption erfolgen. In der folgenden Übersichtstabelle sind die Ergebnisse der Uranatabtrennungen aus Wässern aus Helmsdorf / Crossen dargestellt.

Erwartungsgemäß werden hohe Abtrennungen unter Verwendung der kationischen Anionenaustauscher gefunden. Das belegen die Ergebnisse in Tabelle 10. Die für die Abtrennung mit Lewatit und Varion ermittelten Adsorptionsisothermen zeigt Abbildung 3

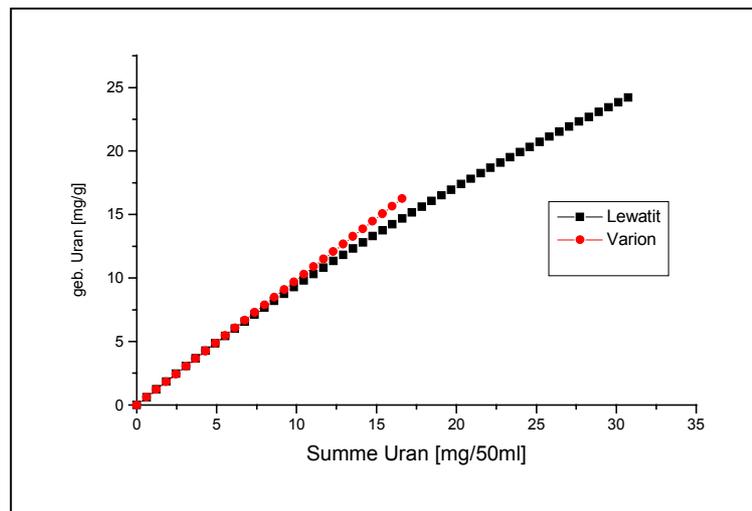


Abbildung 3 Adsorptionsisothermen der Bindung von Tricarbonatouranat an die Ionenaustauscher Lewatit M504 und Varion

Erkennbar wird unter den gewählten Versuchsbedingungen eine effektivere Abtrennung der relativ hochbelasteten Sickerwässer vom Hauptdamm in Helmsdorf mit dem Polyvinylpyridinaustauscher Varion. Relativ gute Abtrennungen wurden weiter mit der Perlcellulose-Experimentalprobe erreicht, die mit Polyethylenimin modifiziert worden war(vgl. Abbildung 4).

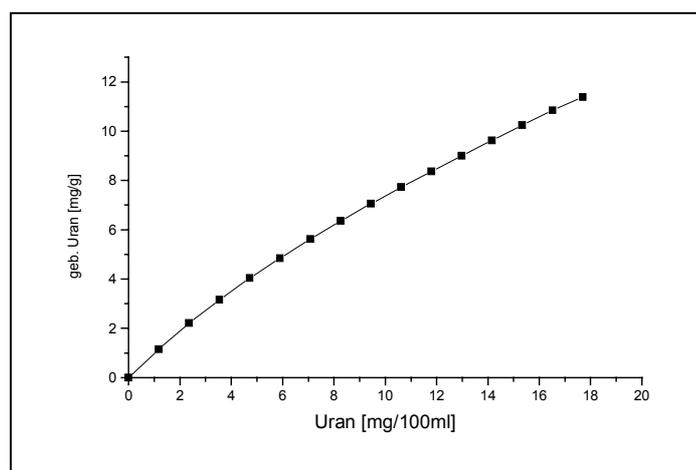


Abbildung 4 Adsorptionsisotherme der Tricarbonatouranatfixierung an eine mit Polyethylenimin modifizierte Perlcellulose (vgl. 4.2.5.1)

Die anderen in Tabelle 10 genannten Experimentalproben erreichen keine Tricarbonatouranatabtrennungen in vergleichbar hohem Ausmaß. Mit einem Beladungsgrenzwert von 5,36 mg/g erreicht die mit Polyethylenimin modifizierte Tanninprobe und ein dem Carbin analoges eigenes Entwicklungsprodukt der Arbeitsgruppe von Dr. Loth aus dem IAP gute Abtrennergebnisse. Die Adsorptionsisotherme der Abtrennung mit PEI/Tannin zeigt Abbildung 5

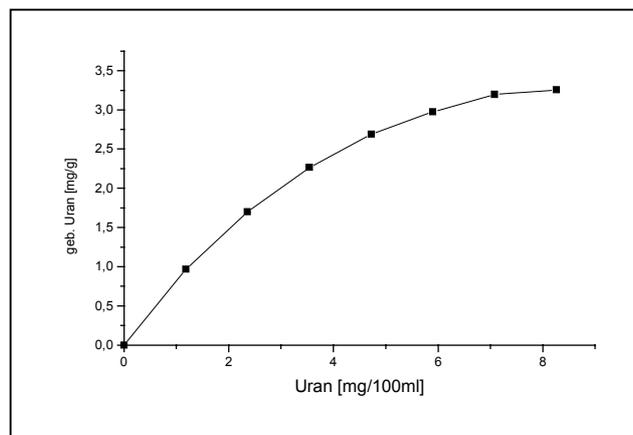


Abbildung 5 Adsorptionsisotherme der Abtrennung von Tricarbonatouran an PEI/Tannin bei 20°C

Die Versuche zur Abtrennung von Tricarbonatouranaten mit modifizierten Schäumen der BASF verliefen, wie Tabelle 10 ausweist, noch verbesserungsfähig. Ergebnisse der Abtrennung von mit PEI modifizierten Polyurethanschäumen zeigt Abbildung 6.

Die relativ bessere Uranatfixierung mit der Probe 1856.077 geht auf eine deutlich höhere Ladungsdichte dieser Probe zurück, die mit 25% PEI modifiziert wurde. Die Probe 1856.157 enthält demgegenüber nur 4% PEI.

Für die mit Polyethylenimin modifizierten Produkte werden Chancen zur wirksamen Abtrennung von Tricarbonatouranat gesehen, die durch eine Weiterführung der Untersuchungen über den Abschluß der Phase 1 zum Thema "Permeable reaktive Wände" hinaus wahrgenommen werden sollten.

Dabei wird es insbesondere auf eine optimale Vernetzung der Polyethyleniminstrukturen ankommen, die bei hinreichender Fixierung der Polymermoleküle eine möglichst weitgehende Beweglichkeit der flexiblen tentakelähnlichen Makromoleküle für eine chelatartige Bindung der Metallkomplexe erlauben sollten.

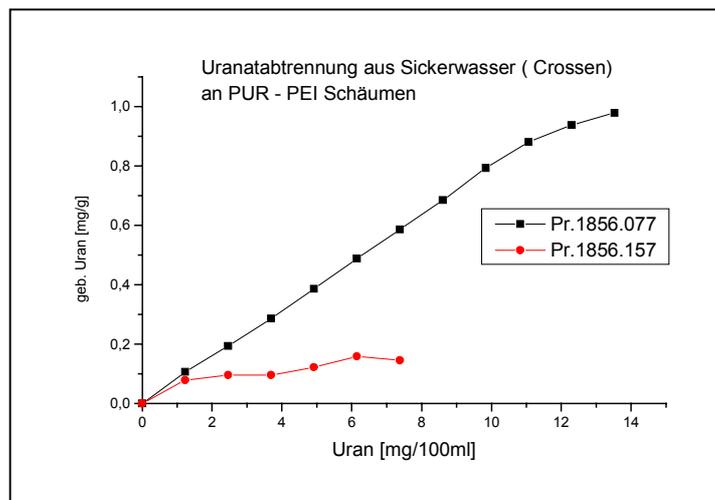


Abbildung 6 Adsorptionsisotherme der Abtrennung von Tricarbonat-uranat an mit PEI modifizierten Polyurethanschäumen.

Weitere kationische Produkte der BASF sind die Proben PUR 2074.74.80 und PUR 2074.75.80. Die Adsorptionsisothermen zeigt Abbildung 7

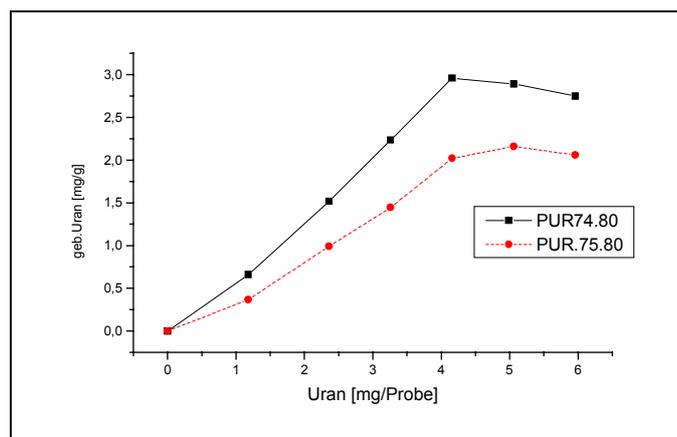


Abbildung 7 Tricarbonat-uranat-Abtrennung (Sickerwasser aus Crossen) an PUR-Schäumen, die mit VFA/DADMAC modifiziert wurden

Da die Proben kationische Ladung in die wässrige Phase verlieren, eignen sie sich nicht für den Einsatz in geologischen Barrieren.

Das Uranat wird auch an das Basotect 2156.007 e der BASF nur im ersten Beladungsschritt wirksam gebunden. Bereits im zweiten Beladungsschritt wird bereits gebundenes Uranat wieder in die wässrige Phase entlassen. Anschließend wird im Streubereich der Fixierung Uranat gebunden und wieder freigesetzt. Das zeigt Abbildung 8

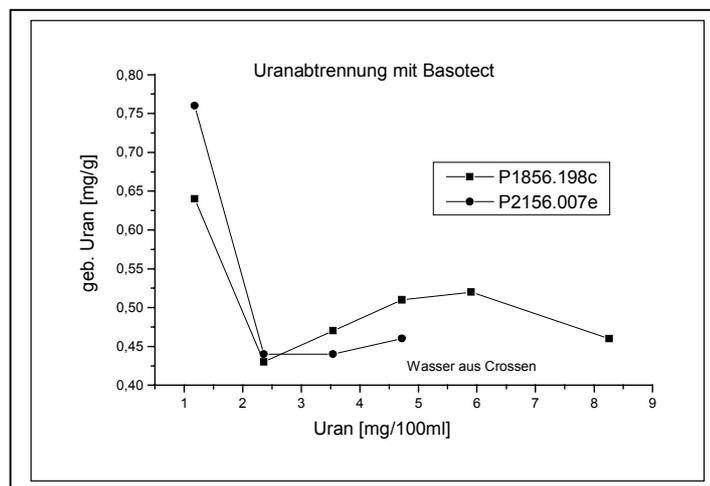


Abbildung 8 Tricarbonatouranabtrennung aus Sickerwässern aus Crossen an mit Luresin modifizierten Basotect-Schäumen.

Alle für die Bindung der Tricarbonatouranate an die wirksamsten Adsorptionsmittel (vgl.Tabelle14) ermittelten Isothermen bei 20°C lassen sich nach Langmuir beschreiben. Die Abhängigkeit lautet dann

$$a = \frac{a_m \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

In der Gleichung bedeuten a die Konzentration des adsorbierten Stoffes und c die Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes in der Lösung.

Der Wert $a_m = \lim_{c \rightarrow \infty} (a)$

beschreibt den Grenzwert für a, der bei der Konzentration c gegen ∞ erreicht wird.



b hat die Bedeutung eines Skalierungsfaktors für die c-Achse. Für $c=1/b$ ist $a=a_m/2$, d.h. $1/b$ ist die Konzentration, bei der a den halben Sättigungswert erreicht.

Der in der Regressionsrechnung des Programmes Origin 5 neben den Fehlern der Werte am und b angegebene Wert χ^2 charakterisiert die Summe der Abweichungsquadrate des Wertes in der Form, daß

$$\chi^2 \cdot (n-2) = \sum \text{Abweichungsquadrate}$$

In der beschriebenen Weise wurden durch nichtlineare Regression mit der Vorgabe der Langmuir Gleichung die Grenzwerte für die experimentell bestimmten Adsorptionen ermittelt.

Die Werte sind als Beladungsgrenzwerte in der Tabelle 15 genannt.

Tabelle 15 Beladungsgrenzwerte wasserunlöslicher Polyelektrolyte für die Fixierung von Tricarbonatouranat

Sorbens	Chem. Struktur	Wasser	pH-Wert	Geb. Uran [mg/g]	Grenzwert [mg/g]	Resturan [mg/l]
		Crossen	9,2			12,3
Lewatit M 504	Quart Ammonium	Crossen	9,2	24,2	99,7*	
Varion	PVP-IA	Crossen	9,2	16,3	> 144,4)**	
PVP	PVP vernetzt	Crossen	9,2	3,9	8,4	
PEI/Cellulose	P93/994	Crossen	9,2	11,4	34,38	
PEI/Tannin	R98/107	Crossen	9,2	3,25	5,36	
PUR/PEI	1856.077	9,2	11	0,98	8,16	
PUR/PEI	1856.157	9,2	6	0,14	0,19	
PUR	2074.74.80	Crossen		2,75	<6,8***	
PUR	2074.75.80	Crossen		2,1	<8,19***	

* Aus der Ionenaustauscherkapazität von 1,2Equ/l ergibt sich eine Grenzbeladung von 58mg/g

**Aus dem Verlauf der Adsorptionsisotherme läßt sich nach 27 Beladungsschritten noch keine Grenzbeladung ermitteln da noch eine strenge Linearität zwischen der fixierten und der vorgelegten Uranmenge besteht.

*** nach Erreichen der angegebenen Grenzbeladung wird in den folgenden Beladungsschritten Uran wieder von dem Adsorptionsmittel abgewaschen.

Mit den Grenzbeladungswerten liegen Zahlenwerte vor, die einen direkten Vergleich der Wirksamkeit der Abtrennung der Tricarbonatouranate erlauben. Danach ergibt sich folgende Effektivitätsabfolge:



Varion > Lewatit M 504 > PEI/Zellulose > PVP>PUR/PEI(25%) > PEI/Tannin

Die aus dem Verlauf der Adsorptionsisothermen ermittelte Effektivitätsabfolge der Grenzbeladungen entspricht den Erwartungen. Bereits Braun (1996) hat besonders hohe Bindungskapazitäten des Varions für das Uranat festgestellt. Die für Lewatit mit 99,7 mg / g Harz ermittelte Grenzbeladung übertrifft die theoretisch aus der Ionenaustauscherkapazität zu erwartende Beladung. Ursache dafür kann die unzureichende Zahl von Adsorptionsmessungen sein. Braun (1996) hat mit maximal 11 mg/g niedrigere als die theoretischen Grenzbeladungen ermittelt.

Untersuchungen wurden auch mit dem schwach uranbelasteten Wasser aus Culmitzsch durchgeführt. Aus den Adsorptionsisothermen wurden die Grenzbeladungen in der beschriebenen Verfahrensweise ermittelt. In Übereinstimmung mit Ergebnissen von Braun (1996) wurden niedrigere Beladungsgrenzwerte als mit dem höherkonzentrierten Wasser aus Helmsdorf/ Crossen erhalten. Braun hatte derartige Unterschiede aus Ergebnissen der Abtrennung von Uranaten aus Freiwasser und Sickerwasser bei der Wasserreinigung am Sanierungsstandort Crossen gefunden. Die Konzentration der abzureichernden Uranatfracht beeinflusst dabei den Adsorptionsvorgang.

Tabelle 16 Uranfixierung aus Sickerwasser aus Culmitzsch

Sorbens	Chem. Struktur	pH-Wert	Beladungs-schritt	geb. Uran [mg/g]	Grenzwert [mg/g]	Resturan [mg/l]
		7,0				1,11
Lewatit		7,0	37	0,75	1,33	
Varion		7,0	44	1,44	5,35	
PVP		7,0	17	0,54	0,73	

Wie die Ergebnisse zeigen, bleibt die Effektivitätsabfolge von der Ausgangskonzentration der Tricarbonatouranate unbeeinflusst:

Varion > Lewatit M 504 > PVP

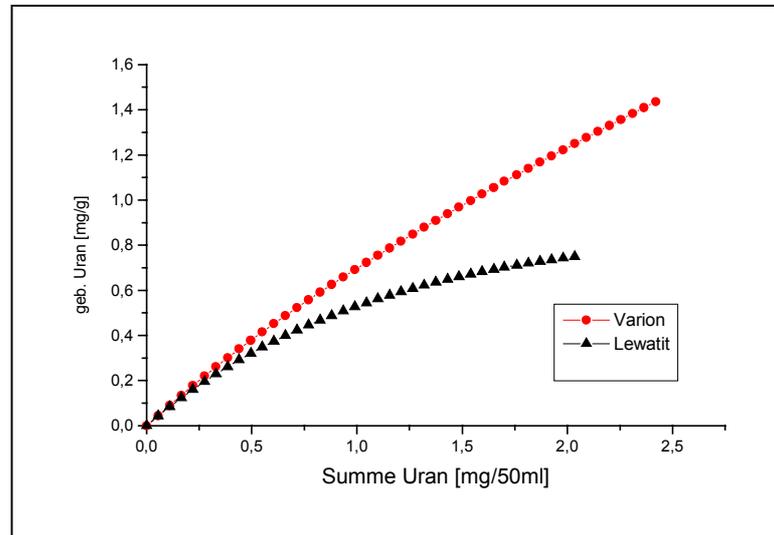


Abbildung 9 Adsorptionsisothermen der kommerziell verfügbaren Ionenaustauscher Varion und Lewatit M 504 für Tricarbonatouranat bei 20°C

7.2.2 Polyvinylpyridin

Mit dem vernetzten quaternisierten Polyvinylpyridin (PVP) sind effektive Abtrennungen von Tricarbonatouranaten möglich, während das nicht quaternisierte unvernetzte PVP praktisch keine Abtrennung bewirkt.

Die kommerziell verfügbare Laborchemikalie (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) ist ein Copolymer aus Vinylpyridin, quaternisiertem Vinylpyridin, Divinylbenzen und Vinyläthylbenzen. Das Handelsprodukt besitzt einen Feuchtegehalt von 55 wt% und eine kugelförmige Gestalt mit Partikeldurchmessern von 300-1000µm.

Im Batchverfahren fixieren 167 mg Polyvinylpyridin 1 mg Uran. Der Restgehalt an Uran nach der Abreicherung in der Lösung ist <0,5 mg/l.

Abbildung 10 zeigt die entsprechende Adsorptionsisotherme des Tricarbonatouranats (Sickerwasser Helmsdorf) an das vernetzte PVP.

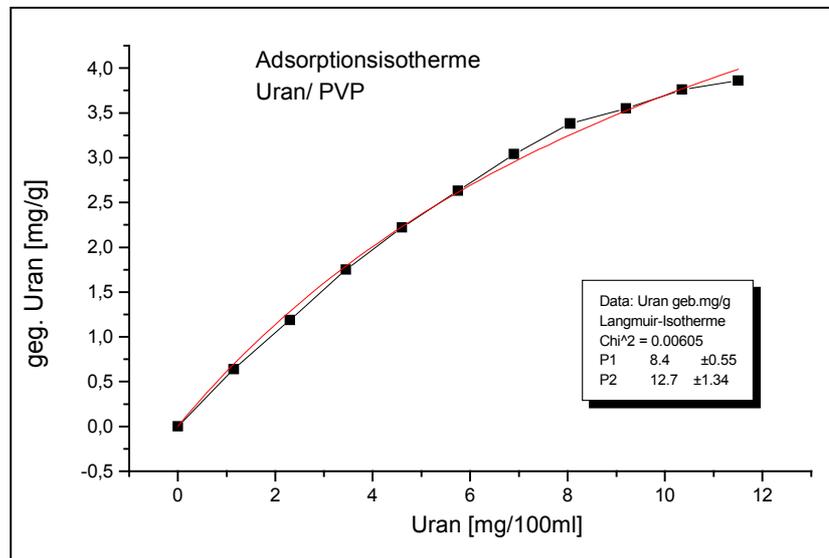


Abbildung 10 Adsorptionsisotherme des Tricarbonatouranats an das quaternisierte vernetzte wasserunlösliche Polyvinylpyridin

In der Adsorptionssäule sollte die eingesetzte Menge von 1670 mg eigentlich zur Abreicherung von 10 Beladungen (100ml mit je 1,15mg Uran) ausreichen. Tatsächlich wird, wie in Abbildung 11 gezeigt, nur die Uranmenge der ersten Beladung bis zum Grenzwert aus dem Wasser abgetrennt. Die nächste Beladung und alle weiteren führen zu geringeren Abreicherungen.

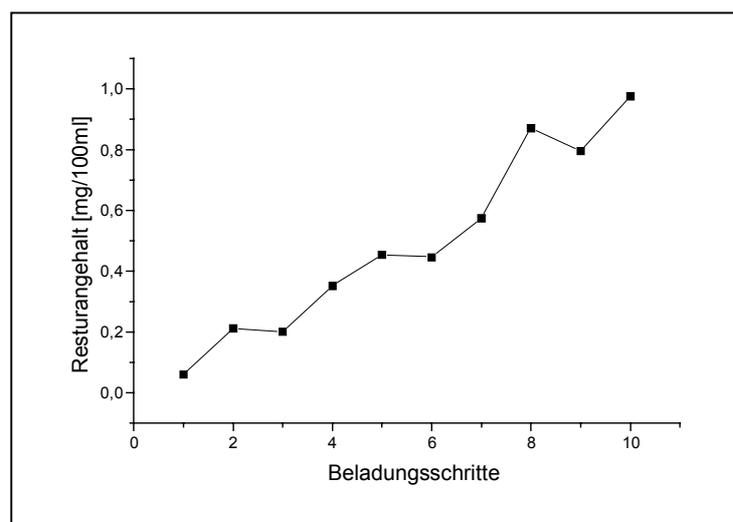


Abbildung 11 Fixierung von Tricarbonatouranat an wasserunlösliches Polyvinylpyridin



Das vernetzte PVP ist chemisch verwandt mit dem Ionenaustauscher Varion. Als Ursache für die geringere Abreicherung des Uranates aus dem Wasser an dem PVP als an dem Varion kommen in Frage:

- die schlechte Zugänglichkeit des Polymers in der PUR-Matrix, also experimentelle Unzulänglichkeiten
- eine oberflächliche Beladung des Polymers mit den Urananionen, die zu einer Abschirmung des Reaktionszentrums führen kann

Zu kurze Reaktionszeiten kommen als Erklärung nicht in Betracht. Die Batchprobe, auf die sich die angenommene Beladungskapazität bezieht, lief eine halbe Stunde, der Beladungsschritt auf der Säule wurde dagegen mit einer Peristaltikpumpe im Kreislauf über einen Tag geführt.

7.2.3 Adsorbentien für die Uranatabtrennung

Mit einer Reihe von Adsorptionsmitteln wurden Vorversuche zur Abtrennung von Tricarbonatouranaten unternommen. Dazu gehörten Substanzen wie Zeosorb, Kieselgel 60, einem in der Aquaristik verwendeten Zeolith, Bentonitabkömmlingen wie den EFAPUR-Produkten, die mit kationischen Flockungshilfsmitteln beladen sind und schließlich dem schwachbasischen Chitosan und den Primärflockungsmitteln GoPur[®] 3000, GoPur[®] 2000 und SF C-507. Alle diese Substanzen adsorbieren Tricarbonatouranate in Mengen <0,2 mg Uran/g. Dabei ist zu erwarten, daß das gebundene Uranat mit fortgesetzter Beladung zunächst noch etwas zunimmt, dann aber wieder von dem Adsorbens abgewaschen wird. Eine Eignung für den Einsatz in einer geologischen Barriere läßt sich daraus nicht herleiten.

7.2.3.1 Uranatabtrennung an Substanzen mit Clartratstrukturen

Die aus der Konzentrationabhängigkeit der Superfloc C-475 abgeleitete Aussage zur Bedeutung sterischer Faktoren für die Uranatabtrennung aus Wässern führte zu Versuchen zur Tricarbonatouranatabtrennung an röhrenförmig strukturierten Polykondensaten, hier dem Curcubituril (Buschmann 1991).

Unter Einsatz von 1g/l des wasserunlöslichen Kondensates wurde eine Abreicherung der Wässer um 40 % auf 7,4 mg/l nach 16 stündigem Schütteln der Substanz mit 150 Hüben /min erreicht.



Entgegen der Eigenschaftsbeschreibung löst sich die Substanz in dem Wasser auf. Bei der nachfolgenden Membranpassage kann Curcubituril mit dem Uranat im Filtrat auftreten.

8 Gesamteinschätzung.

Aus den Versuchen zur Abtrennung von Tricarbonatouranaten aus alkalischen Sickerwässern der ehemaligen Uranerzaufbereitungsbetriebe, die unter den uranbelasteten Grundwässern die am schwierigsten zu reinigenden Wässer sind, eignen sich als Polyelektrolyte vorrangig die bewährten, basischen Ionenaustauscher als Sperrschichten in geologischen Barrieren.

Von Vorteil bei der Verwendung der Ionenaustauscher ist die hohe Bindungskapazität für den anionischen Komplex und die sichere Fixierung der Verbindung.

Nachteilig an Ionenaustauschern könnte die Volumenänderung der Austauscher mit zunehmender Beladung sein. Diesem Nachteil könnte durch Einbringen der Austauscher in Geotextilien begegnet werden, die in trogartigen Behältern mit perforierten Stirnwänden eingebracht werden. Die Tröge müßten dazu bis in von dem Grundwasserstrom nicht erfaßte Höhen reichen.

Ein weiterer aus der Verwendung von Ionenaustauschern bekannter Nachteil ist das Freisetzen AOX-aktiver Substanzen bei Beladung. Das tritt insbesondere bei regenerierten Ionenaustauschern auf und kann bei der hier gewählten Variante der Einmalbeladung des Materials ausgeschlossen werden.

Hier liegt auch der gravierende ökonomische Nachteil des Verfahrens, der durch Kopplung des Verfahrens mit preiswerten Adsorbentien und Einsatz des Ionenaustauschers als nachgeschalteter Polzeifilter gemildert werden könnte.



Fraunhofer
Institut
Angewandte
Polymerforschung

9 Literatur

- Aksberg, R. & L. Wagberg, (1989): Hydrolyse von kationischen Flockungshilfsmitteln, Journal of Applied Polymer Science: 38, p.297-304
- Braun, G. (1996) Dissertation an der TH Aachen zum Thema : Die Abtrennung von Uran aus sodaalkalischen Wässern durch Ionenaustausch und Nanofiltration
- Buschmann, H.-J.; Gardberg, A.; Schollmeyer, E. (1991): Die Entfärbung von textilem Abwasser durch Bildung von Farbstoffeinschlußverbindungen Textilveredlung 26, 153-157
- Carmen, C., R. Kunin (1986): Recovery of Uranium from carbonate leach liquors using weak-acid cation exchange resins , Reactive Polymers 4, p77-89
- Chanda , M., u. Rempel, G.L (1989) , Polybenzimidazole Resin based new Chelating Agent. Uranyl and Ferric Ion Selectivity of Resins with Anchored Dimethylglyoxim, React. Polymer 11 165-176
- Chanda , M., u. Rempel, G.L (1989) , Removal of Uranium from acidic Sulfate Solution by Ion Exchange on Poly (4-Vinylpyridine and Polybenzimidazole in Protonated Sulfate Form React. Polym. 17 159-174
- Dullies, Schreiter , Priester u. Laubrich (1999) 1. Ergebnisbericht zur Stoffauswahl anhand von Batchversuchen zum Projekt „ Permeable reaktive Wände“ Wismut GmbH
- Egawa , H. u. Harada , H. (1979) Recovery of Uranium from Seawater Nippon Kagaku Kaishi 958
- Gohlke , U., Otto, A., u. Kießig, G., (1995) Reinigung von Bergbauwässern des Erzgebirges durch Fällung und Flockung: Vom Wasser 80 , 117-129
- Schwochau, K., Astheimer, L., Schenk, H.-J. u. Witte, E. G. (1983) : Probleme und Ergebnisse der Urangewinnung aus Meerwasser: Chem. Ztg. 107, 177-189



Fraunhofer
Institut
Angewandte
Polymerforschung

Song, Y., Y. Wang, L. Wang, Ch. Song, Z. Z. Yang & A. Zhao (1999)
Recovery of Uranium from Carbonate Solutions using Strongly Basic
Anion Exchanger 4: Column Operation and Quantitative Analysis:
Reactive & Functional Polymers, 39 p.245-252

Yan, T.Y. (1982)

US Patent 4312838