

h66R
TIC 200
G.

BT



DMT- Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH

DMT-Institut für chemische Umwelttechnologie

Abteilung Umweltschutzverfahren

Leitung : Dr. J. Klein

Untersuchungsbericht

Abscheidung von Schwermetallen aus saurem Grubenwasser

Auftraggeber : Fluß- und Schwerspat GmbH, Rottleberode
Auftrag : ICU-14/109/92
Verantwortlich : Dipl. Ing. Norbert Patalas u. Anette Förster
Datum : 28.10.92
Auftragsnr.: 2311-92-122

Anhang 1

1. Ausgangssituation

Das Grubenwasser des Betriebes Straßberg der Fluß- und Schwerspat GmbH, Rottleberode, enthält bei pH-Werten zwischen 4 und 6 neben den Hauptbelastungen Eisen und Mangan auch erhebliche Mengen Nickel, Kupfer und Zink. Als untergeordnet anzusehen sind Arsen, Blei und Cadmium. Die hohen Metallgehalte stammen primär aus der oxidativ-mikrobiologischen Solubilisierung sulfidischer Erze verbunden mit der Freisetzung von Schwefelsäure und den durch die entstandene Schwefelsäure sekundär aus dem Gestein gelösten Erzen bzw. Metallen. Das aus dem Revier Hauptschacht der Grube Straßberg gehobene, saure Grubenwasser bedarf vor der Einleitung in die Selke einer Aufbereitung. Hierbei sind die noch festzulegenden Anforderungen an die Qualität des abzuleitenden Wassers zu beachten.

2. Aufgabenstellung

In Laborversuchen sollen die (Schwer-)Metalle Arsen, Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel und Zink weitgehend entfernt werden. Die einzuhaltenden Grenzwerte für die Abgabe des aufzubereitenden Wassers mit den o.g. Kontaminanden sollten mindestens der Indirekteinleiterverordnung NW entsprechen.

Als Verfahren zur Eliminierung bietet sich aufgrund der Randbedingungen eigentlich nur die Fällung als Metall-Hydroxide bzw. Misch-Hydroxide und deren Abtrennung aus dem Wasser über eine Filtration an. Als alkalisches Fällungsmittel kommen Natriumhydroxid oder Calciumhydroxid in Betracht.

Ziel dieser Untersuchung ist die Klärung der prinzipiellen Abscheidbarkeit sowie eine erste Abschätzung der Verfahrenskosten für eine Anlage mit einem Durchsatz von nominal ca. 200 m³ / h.

3. Probenmaterial

Die Untersuchungen wurden an drei Proben durchgeführt mit der Herkunft Grube Straßberg, Betrieb Rottleberode. Im folgenden sind die Proben gekennzeichnet mit : Probe 1, Probe 2 und Probe 3.

Probe Nr. 1:

Grubenwasser aus der Probennahme vom 14.05.92 mit pH-Wert von 3,5.

Probe mit foranthe verfälscht → *kann nicht wieder gelöst werden*

Probe Nr. 2:

Hierbei handelt es sich um die ursprüngliche Probe Nr. 1, deren pH-Wert jedoch innerhalb eines Monats auf 3,3 abgesunken war.

Probe Nr. 3:

Grubenwasser aus einer unter definierten Bedingungen wiederholten Probenahme im August '92 mit pH=5,8. Die ursprünglich angelieferte Probe Nr. 1 wurde nach einer Versuchsreihe für nicht repräsentativ erklärt, da die ermittelten Rohwasserdaten von denen der zukünftig zu erwartenden stark abwichen.

Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung der Proben 1-3.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Ausgangsproben

Probenbezeichnung	Rohwasser pH = 3,5 Probe Nr. 1	Rohwasser pH = 3,3 Probe Nr. 2	Rohwasser pH = 5,8 Probe Nr. 3
Parameter: in mg/l			
Arsen	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Blei	0,007	< 0,003	0,005
Cadmium	0,035	0,024	0,035
Eisen	1,23	< 0,02	11,3
Kupfer	23,9	0,054	2,56
Mangan	67,1	52,3	102,0
Nickel	4,01	1,29	2,31
Zink	26,8	1,03	11,7

4. Versuchsparameter

4.1 Reagenzien

- Natronlauge, 10 %ig, zur Fällung der Metalle als Hydroxide, die Ergebnisse aus diesen Versuchen sind in den Tabellen 2, 4 und 5 enthalten.
- Calciumoxidlösung, gesättigt, zur Fällung der Metalle als Hydroxide, die Ergebnisse aus diesen Versuchen sind in den Tabellen 2 und 3 zu finden. $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Krosorb, als Fällungshilfsmittel für hochgradig schwermetallbelastete Wässer. (s. Tab. 3+4)
- FA 1360, als Flockungshilfsmittel zur Erhöhung der Absetzgeschwindigkeit der gefällten Hydroxide (s. Tab. 5).

4.2 pH-Werte

Die Entfernung des Eisens kann in der Regel bereits durch Belüftung (Oxidation des Eisens von $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$) erfolgen. Positiv wirkt sich hierbei allerdings ein pH-Wert von 7,0 oder darüber aus. Für die Entmanganung eines Wassers reicht des öfteren eine kräftige Belüftung verbunden mit einer oberflächenaktiven Filtration. Im betrachteten Fall jedoch liegt das Mangan wahrscheinlich vollständig in zweiwertiger Form und in sehr hoher Konzentration in einer (komplexen) Matrix vor, so daß vermutlich für eine vollständige Entmanganung der pH-Wert oberhalb von pH 8,7 liegen und eine vollständige Oxidation des Mangans von $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ durchgeführt werden muß.

Die Untersuchungen wurden bei pH-Werten von 3,3 / 5,2 / 7,0 / 7,5 / 8,0 / 8,5 und 9,0 durchgeführt.

4.3 Durchführung der Versuche

Alle Versuche erfolgen in einem 1000 ml-Becherglas auf einem Magnetrührer bei einer Rührgeschwindigkeit von 500 U/min und kontinuierlicher pH-Wert-Kontrolle. Lediglich die Versuche unter Zugabe von Krosorb werden bei einer Rührgeschwindigkeit von 1000 Upm durchgeführt.

Vor der Entnahme des erforderlichen Probevolumens wird das angelieferte Grubenwasser homogenisiert. Nach der Fällung wird eine Absetzzeit von 1 Stunde eingehalten. Danach erfolgt das Dekantieren bzw. Filtrieren der Proben über einen Faltenfilter. Zur Belüftung bzw. Oxidation dient eine kleine Glasfritte (Druckluft ca. 20 l/h).

5. V Versuchsergebnisse

5.1 Versuchsreihe mit Rohwasser Nr.1

Zunächst wurde eine Fällung bei einem pH-Wert von 5,2 durchgeführt. Zur Alkalisierung dienten zum Vergleich Natronlauge (NaOH) und gesättigte Lösung gelöschten Kalks (CaO bzw Ca(OH)_2). Wie die Ergebnisse in Tab. 2 zeigen, besteht hier bei der wahlweisen Verwendung von Natronlauge oder Kalk kein genereller Unterschied im Fällungsverhalten. Jedoch eröffnet die Verwendung von Kalk die Möglichkeit, Sulfat in Konzentrationen oberhalb von 2000 mg/l simultan auf Werte knapp unterhalb von 2000 mg/l zu eliminieren. Verbunden hiermit jedoch ist die Gefahr, daß aufgrund des hohen Gipsanteiles in der Fällung bzw. dem erhaltenen Schlamm die Entwässerung erschwert und eine eventuelle Wiederverwendung der Metallhydroxide gem. Abfallwirtschaftskonzept bzw. TA-Abfall statt einer Deponierung der Schlämme von vornherein aussichtslos ist.

Kalkmilch

Tabelle 2

Probenbezeichnung	Nr. 1 Rohwasser pH = 3,5	Nr. 1.1 + NaOH pH = 5,2	Nr. 1.2 + CaO pH = 5,2
Parameter : in mg/l			
Arsen	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Blei	0,007	0,002	0,002
Cadmium	0,035	0,035	0,035
Eisen	1,23	0,021	0,034
Kupfer	23,9	19,8	17,7
Mangan	67,1	65,8	65,2
Nickel	4,01	4,26	4,01
Zink	30,0	26,8	27,4

5.2 Versuchsreihe mit Rohwasser Nr. 2

Hier wird die prinzipielle Wirkung des Fällungs- bzw. Fällungshilfsmittels getestet. Das mineralische Krosorb enthält aktive Polymere, so daß eine Fällung auch schon bei recht niedrigen pH-Werten durchführbar ist. Das an der Probe 2 exemplarisch durchgeführte Experiment bei einem pH-Wert von 3,3 zeigt jedoch als Ergebnis in Tabelle 3, daß dieses Mittel aufgrund des Eigengehaltes an freisetzbaren Metallen für eine "Feinreinigung" nicht einsetzbar ist, sondern nur für die Ursprungsaufgabe, das Reinigen hoch schwermetallbelasteter Wässer. Zwar zeigen höhere Mengen Krosorb prinzipielle Verbesserungen im Abscheidegrad der Metalle, jedoch wäre eine weitere Verbesserung nur oberhalb einer Dosierung von 500 mg / l möglich. Diese Dosis ist jedoch aus Kostengründen irrelevant. Der Ausgangs-pH-Wert von 3,3 ändert sich je nach Zugabe an Krosorb auf 3,5 bzw. 4,0 bzw. 4,8.

Tabelle 3

Probenbezeichnung	Nr. 2 Rohwasser pH = 3,3	Nr. 2.1 + Krosorb 50 mg / l	Nr. 2.2 + Krosorb 200 mg / l	Nr. 2.3 + Krosorb 500 mg / l
Parameter : in mg/l				
Arsen	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Blei	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Cadmium	0,024	0,029	0,029	0,027
Eisen	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Kupfer	0,054	0,085	0,048	0,038
Mangan	52,3	58,4	56,5	49,8
Nickel	1,29	1,69	1,77	1,49
Zink	1,03	3,58	3,55	2,38

5.3 Versuchsreihe mit Rohwasser Nr. 3

Mithilfe von Natronlauge bzw. gelöschtem Kalk wird eine Fällung bei einem pH-Wert von 7,0 durchgeführt. Zwar ergeben sich bei dem höheren pH-Wert deutlich bessere Abscheidegrade, jedoch bleibt hiervon die Manganabscheidung unberührt. Auch die Zugabe von Krosorb bringt diesbezüglich keine Verbesserung, vielmehr bestätigt sich, wie Tabelle 4 zeigt, daß zusätzliche Metallionen eingeschleppt werden.

Tabelle 4

Probenbezeichnung	Nr. 3	Nr. 3.1 + NaOH	Nr. 3.2 + CaO	Nr. 3.4 + Krosorb	Nr. 3.5 + Krosorb	Nr. 3.6 + Krosorb
Parameter : in mg/l	pH = 5,8	pH = 7,0	pH = 7,0	50 mg/l	200 mg/l	500 mg/l
Arsen	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Blei	0,005	0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Cadmium	0,035	0,032	0,025	0,031	0,033	0,032
Eisen	11,3	0,631	1,03	0,435	2,37	1,23
Kupfer	2,56	0,114	0,266	0,115	0,211	0,189
Mangan	102,0	97,4	97,8	101,0	105,0	104,0
Nickel	2,31	1,88	1,67	1,97	2,06	2,02
Zink	11,7	7,95	7,73	8,05	9,41	9,16

5.31 Versuche mit Rohwasser Nr.3 unter alkalischen Fällungsbedingungen und mit Belüftung

Abschließend werden mithilfe von Natronlauge Fällungen bei pH-Werten von 7,5 und 8,5 durchgeführt. Da im Endeffekt eigentlich nur noch Eisen und insbesondere Mangan interessieren, wird aus Kosten- bzw. Zeitgründen auf die Analyse der anderen Elemente verzichtet. Wie zu erwarten und in Tabelle 5 gezeigt, reicht jedoch ein höherer pH-Wert allein zur Manganabscheidung nicht aus. Daher werden die Proben 3.14 und 3.16 bei pH 7 und pH 8,5 fünf Minuten lang, die Proben 3.15 und 3.17 bei pH 8 und pH 9 zehn Minuten lang belüftet. Deutlich zu erkennen aus Tab. 5 ist die pH-abhängige Abscheidung des Mangans. Parallel zu erkennen ist eine Verbesserung der Eisenabscheidung. Um eine quantitative Manganfällung zu erreichen, sind pH-Werte möglichst >9 und längere bzw. intensivere Belüftungen notwendig.

Zusätzlich gelangt bei den letzten beiden Proben das Flockungshilfsmittel FA 1360 zum Einsatz. Dies führt zu deutlich besserer Flockenbildung und reduziert die Absetzzeit der Fällung (durchschnittlich 0,75-1,5 h) auf rund 2/3 der sonst notwendigen Zeit. Desweiteren werden die Filtriereigenschaften des Schlammes deutlich verbessert.

→ Bedeutung für
Prozess...

Tabelle 5

Probenbez.	ohne Belüftung (mg/l)			mit Belüftung (mg/l)			
	3	3.12	3.13	3.14	3.15	3.16	3.17
Parameter	pH 7,0	pH 7,5	pH 8,5	pH 7,0	pH 8,0	pH 8,5	pH 9,0
Arsen	< 0,003						
Blei	0,003						
Cadmium	0,032						
Eisen	0,631	1,05	1,03	1,50	< 0,02	1,50	0,023
Kupfer	0,114						
Mangan	102,0	102,0	101,0	98,0	85,8	71,0	62,5
Nickel	1,88						
Zink	7,95						

d.h.
pH eingestellt
≥ 9 !!!
aber fällungserfolg
für Eisenbelüftung
!!!

6. Kostenschätzung

Geht man von einer Anlage aus, die für einen nominalen Durchsatz von 200 m³ / h und einem max. Durchsatz von 500 m³ / h ausgelegt ist, so ergeben sich Schätzkosten für die Investitionen von ca. 2 - 2,5 Mio DM. Dies bedeutet bei einem Kapitaldienst von 24 %/a einen kapitalabhängigen Aufwand von rund 0,30 DM/m³ Wasser (2 Mio m³ Wasser/a). Bei den betriebsabhängigen Kosten fällt in erster Linie das Fällungsmittel ins Gewicht. Hier müssen z.B. für Natriumhydroxid (Natronlauge) rund 0,45 kg / m³ Wasser angesetzt werden. Daneben werden noch Hilfs-Chemikalien erforderlich und im wesentlichen Energiekosten. Als Summe sind, je nach verwendeter Chemie und eventueller Deponierungskosten für die Schwermetallhydroxide, ca. 0,40-0,80 DM/m³ Wasser anzusetzen.

Es fallen Personal, Energie, Wasser, etc. hinzu
150 TDE
500 TDE

0,40 - 0,80 DM/m³

1. Kapitalkosten
2. Energie
3. Deponierungskosten

7. Zusammenfassung

Das saure Grubenwasser des Betriebes Straßberg der Fluß- und Schwerspat GmbH enthält hohe Belastungen an Eisen und Mangan sowie bedenkliche Konzentrationen an Nickel, Kupfer und Zink. Nach einer Oxidation mittels Luftsauerstoff bei pH-Werten um 9 können die Metallionen als Hydroxide ausgefällt werden. Niedrigere pH-Werte führen zu einer unvollständigen Manganausfällung, deutlich höher pH-Werte bewirken eine Rücklösung des ausgefällten Zinks und verursachen wegen der notwendigen pH-Senkung vor der Einleitung in die Selke unnötige Kosten. Eine Primärfällung, z.B. mit einer Aluminiumverbindung, ist nicht notwendig, eine Zugabe an Flockungshilfsmittel jedoch ratsam. Bei der Konzeptionierung einer Anlage ist die Wiederverwendbarkeit der auszufällenden Metalle zu berücksichtigen. Eventuell besteht in einer sequentiellen Fällung, also einer Trennung der Metallhydroxide, eine Möglichkeit, die Deponierung z.T. zu vermeiden. Die allgemeinen Auflagen über das Einleiten von (Schwer-) Metallen in öffentliche Gewässer, gemäß Abwasser-VwV bzw. Indirekteinleiter-Verordnung, können sicherlich erfüllt werden. Eine noch weitergehende Reinigung des Wassers, z.B. nach Trinkwasserverordnung (TVO), führt aber aufgrund anderer, kritischer Parameter u.U. zu einer Kostenvervielfachung. Eine unter diesen Aspekten geplante Wasseraufbereitung mit einem Nominaldurchsatz von 200 m³/h bedarf nach einer ersten Schätzung einer

L. Z.
Das Blei
wird
rationeller
Fällung
Klärbecken

Investition von 2 - 2,5 Mio DM. Die Behandlungskosten dürften bei ca. **1,00 DM / m³ Wasser** oder etwas darunter liegen. Dies hängt im wesentlichen von den verwendeten Chemikalien und den evtl. erforderlichen Deponierungskosten ab. Der Wahl der Entnahmestelle des Grubenwassers ist besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Das Wasser sollte derart abgezogen werden, daß möglichst wenig Sauerstoff über z.B. Regenwasser in die Grube eingetragen wird und möglichst kurze Kontaktzeiten zwischen Wasser und dem Gestein bzw. Erz resultieren.