

KALI Südharz AG
Geschäftsbereich Kaliforschung
Abt. Laboratorien

Kl.

K : FSG, Kenn Dener
BA, Kenn Duralol
BT, am 31.10.1991
O : Kiege BT

hblm

110700/

B e r i c h t

Über Laboruntersuchungen zur Senkung der Schwermetallgehalte und
der Acidität in Sickerwässern der Grube Straßberg

Verantw. Bearbeiter:

Dipl.-Chem. A. Grüschow

Sondershausen, den 31. 10. 1991



Röser
Leiterin Laboratorien

1. Problemstellung

Die Sickerwässer der Grube Straßberg werden z. Z. in die Selke geleitet. Durchgeführte Analysen zeigten, daß diese Wässer bezüglich ihrer Acidität und ihrer Schwermetallgehalte über den zulässigen Richtwerten (Holland-Liste, Indirekteinleiterverordnung) liegen. Eine Verringerung der Schadstoffgehalte ist deshalb unbedingt erforderlich. Auf Vorschlag des Auftraggebers soll eine Reduzierung der Kontaminationen dadurch erreicht werden, daß die Sickerwässer über ein schon vorhandenes, mit Kalkstein aufzufüllendes Becken geleitet werden. In welchem Maße die angestrebte Kontaminationsverringerung so möglich ist, sollen die untenbeschriebenen Laborversuche ausweisen. Die Prämissen seitens des Auftraggebers für die durchzuführenden Laborversuche lagen in einer möglichst praxisnahen Gestaltung und in der Möglichkeit der schnellen und kostengünstigen Überführung in den großtechnischen Maßstab.

2. Laborversuche

Um eine möglichst weitgehende Praxisnähe zu sichern, wurde für die Ausgangsmaterialien auf originales Sickerwasser aus der Grube Straßberg mit möglichst schlechten Parametern (hohe Schadstoffkonzentrationen und niedriger pH-Wert) zurückgegriffen. Die Analyse des Sickerwassers, die auf, aus vorangegangenen Analysen als relevant erkannte Parameter beschränkt wurde, enthält Anlage 1. Die Tabelle der Anlage 1 enthält darüber hinaus die Richtwerte für die Beurteilung der Schadstoffkonzentrationen. Die Festlegung solcher Richtwerte ist Länderhoheit. Da für das Land Thüringen bzw. Sachsen-Anhalt z. Z. noch keine verbindlichen Festlegungen getroffen worden sind, wurde auf entsprechend andere Richtwerte zurückgegriffen. Da jedoch die Unterschiede in den Richtwerten der einzelnen Bundesländer nur geringfügig sind, sind auch nach Inkraftsetzen eigener Richtwerte keine gravierenden Änderungen zu erwarten.

Als Richtwerte wurden die B-Werte (= Richtwerte für weitere Untersuchungen) der Holland-Liste herangezogen. Die Richtwerte für Fe und Mn, aber auch für Ca, K, Mg, Na, Cl und SO_4 fehlen, da sie als geogene Stoffe erheblichen natürlichen Schwankungen unterliegen. Darüber hinaus sind die Werte des Abwasserabgabengesetzes vom 2.11.1990 BGBl. I S. 2425 (Direkteinleiterverordnung) angeführt.

Kalkstein (CaCO_3) und Kalk (Ca(OH)_2) wurden ebenfalls vom Auftraggeber zur Verfügung gestellt und ohne Veränderung der Korngröße und der Konsistenz eingesetzt.

In einem Vorversuch wurde unter, für die Umsetzung kontaminiertes Wasser-Kalkstein, günstigen Bedingungen, d.h. Verhältnis von Kalkstein zu Sickerwasser = 1:1, Korngröße Kalkstein < 4 mm, ca. 8 h intensives Rühren, getestet, welcher pH-Wert maximal zu erreichen ist. Die Messungen ergaben eine pH-Wert-Erhöhung von 2,8 auf 7,4.

Der prinzipielle Versuchsaufbau und die wichtigsten Versuchsparmeter sind der Anlage 2 zu entnehmen. Die Verweilzeit wurde aus dem in der Praxis vorgegebenen Reaktionsvolumen und Durchsatz berechnet. Sie beträgt 25 Minuten. Mit dem im Labor vorgelegten Reaktionsvolumen von 500 ml errechnet sich ein Durchsatz von $1,2 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ im Labor. Diese Durchsatzmenge wurde aus dem Vorratsgefäß (1) so auf den Boden des Reaktionsgefäßes (3) gepumpt, daß möglichst viel Kalkstein in die Reaktion einbezogen wird. Es konnte trotzdem nicht verhindert werden, daß sich Fließwege entwickelten, die eine vollständige Einbeziehung des Kalksteins in das Reaktionsgeschehen verhinderten. In unserem Falle waren vermutlich nur ca. 50 % des Kalksteins an der Umsetzung beteiligt. Danach floß das Sickerwasser mittels Überlauf in ein Stapelgefäß (4) mit 25 l Inhalt, in dem das Sickerwasser gut abklärte.

Das Ergebnis dieses Versuches ist als Anlage 3 beigelegt. Die Entwicklung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Zeit und des in dieser Zeit durchgesetzten Sickerwassers zeigt, daß der pH-Wert in den ersten fünf Stunden von 2,8 auf 5,2 stetig ansteigt, um dann bis auf einen relativ konstanten Wert von durchschnittlich 3,7 abzunehmen. Mit diesem pH-Wert wird der Richtwert des Landesamtes für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen von 5,5 bis 10,0 nicht erreicht. Die Abnahme wird nur durch die pH-Werte nach zehn bzw. elf Stunden unterbrochen. Diese tendenziell höheren Werte resultieren aus der Tatsache, daß der Versuch über Nacht stand und sich in dieser Standzeit im Reaktionsgefäß kurzzeitig höhere pH-Werte einstellten. Da innerhalb der letzten 8 h keine Dynamik in der pH-Wert-Entwicklung erkennbar war, wurde der Versuch nach 16 h abgebrochen. Die zu diesem Zeitpunkt dem Stapelgefäß entnommene Lösung hat die als Anlage 1 aufgeführten Inhaltsstoffe. Der Vergleich mit dem unbehandelten Sickerwasser zeigt, daß sich die Schwermetallkonzentrationen nicht bzw. nur geringfügig erniedrigt haben. Die Richtwertüberschreitungen für Cd, Cu, Ni, Pb und Zn werden nicht behoben. Der Ca-Gehalt nimmt wegen Auflösung des CaCO_3 erwartungsgemäß zu, der Fe-Gehalt wegen Ausfällung von FeCO_3 ab.

Zur Verbesserung des Umsetzungsgrades wurde der Versuchsaufbau dahingehend geändert, daß an Stelle des breiteren Reaktionsgefäßes ($\varnothing \sim 9 \text{ cm}$, Einfüllhöhe Kalkstein $\sim 7 \text{ cm}$) ein schmales Glasrohr ($\varnothing \sim 4,5 \text{ cm}$, Einfüllhöhe Kalkstein $\sim 35 \text{ cm}$) als Reaktionsgefäß verwendet wurde. Innerhalb dieses Rohres durchströmt das Sickerwasser den Kalkstein von unten nach oben. Damit konnte eine vollständige Einbindung des Kalksteins in die Reaktion erzwungen werden. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind als Anlage 4 enthalten. Der Vergleich mit den Ergebnissen des vorangegangenen Versuchs zeigt, daß die pH-Wert-Erhöhung sehr viel größer ist. Das Maximum tritt schon nach 2 h auf und liegt bei 6,6. Danach geht der pH-Wert bis auf einen in etwa konstanten Wert von 5,5 zurück und wird somit dem obenangeführten Richtwert gerecht. Der Anstieg nach den nächtlich bedingten Ruhepausen ist auch hier festzustellen. Auffällig ist der stetig rückläufige Durchsatz in der Zeit von 18 bis 24 h, der auf ein Zusetzen der im Glasrohr befindlichen Fritte zurückzuführen ist. Nach der Reinigung der Fritte liegt der pH-Wert etwas höher, eine weitere Verfolgung der pH-Wert-Entwicklung war nicht

möglich, da kein Sickerwasser mehr vorhanden war. Die chemischen Analysen der Sickerwässer sind in der Tabelle der Anlage 1 enthalten. Unter (1) ist das Wasser zu verstehen, das als erstes in die Salze fließen wird (25 l Labolvolumen des Stapelgefäßes \approx 5000 m³ in der Praxis), die (2) charakterisiert das Wasser am Ende des Versuches (nach ca. 31 l Sickerwasser \approx 6200 m³ in der Praxis). Entsprechend der geringen Unterschiede bezüglich des durchgesetzten Volumens wird der Fortgang der Reaktion nur an Hand der Fe- und Ca-Gehalte transparent. Geringfügig auftretende Konzentrationserhöhungen sind als nicht signifikant zu betrachten. Die Wirksamkeit der veränderten Versuchsdurchführung zeigt der Vergleich mit den Sickerwasserkonzentrationen entsprechend Anlage 3, der eine deutliche Abnahme des Cr-, Cu-, Fe- und Zn-Gehaltes und eine deutliche Zunahme des Ca-Gehaltes ausweist. Trotzdem gelingt auch hier keine Unterschreitung der Richtwerte.

Eine weitere Möglichkeit der Umsatzsteigerung ist die Verwendung von Kalk (Ca(OH)_2) als Reaktant, der a priori eine größere pH-Wert-Erhöhung zuläßt. Als Versuchsparameter wurde eine Anlage entsprechend Anlage 2 benutzt. Bei der Verwendung von Kalk wurde nach ca. 2 h eine erhebliche Volumenvergrößerung (ca. 300 %) festgestellt, die dazu führte, daß ein Teil des Kalks in das Stapelgefäß überlief. Der Versuch, dessen Ergebnisse als Anlage 5 beiliegen, wurde deshalb nach nur 5 h abgebrochen. Die pH-Wert-Erhöhung ist so stark, daß die Richtlinien jetzt im basischen Bereich überschritten werden.

Der vorangegangene Versuch wurde mit einer wesentlich geringeren Menge an Kalk - mit 100 ml - wiederholt. Die damit verfolgten Ziele, den pH-Wert nicht so drastisch zu erhöhen und ein Überlaufen des Kalks in das Stapelgefäß zu verhindern, wurden erreicht. Die als Anlage 6 enthaltenen Versuchsergebnisse weisen zwar das pH-Wert-Maximum nach 4 h mit einem Wert von 12,2 aus, danach nimmt der pH-Wert jedoch deutlich ab und liegt im Durchschnitt im Bereich des Richtwertlimits. Bemerkenswert und für die Praxis von großem Interesse ist die Tatsache, daß sich über dem als feste Schicht zu charakterisierenden Kalk ein flockig, wolziger Niederschlag bildet, der ungefähr das 3fache Volumen der Kalkschicht einnimmt. Deutlich erkennbar ist weiterhin, daß nur maximal 50 % des Kalks an der Umsetzung beteiligt sind. Um die Menge des "aktiven" Kalks zu erhöhen, wurde jeweils nach der nächtlich bedingten Pause der Inhalt des Reaktionsgefäßes per Hand kräftig durchgerührt. Die dadurch erreichte pH-Wert-Erhöhung ist deutlich erkennbar. Die chemischen Analysen der mit Kalk behandelten Sickerwässer sind ebenfalls in der Tabelle der Anlage 1 aufgeführt. Die Unterscheidung in (1) und (2) entspricht analog den unter Anlage 4 beschriebenen, auch hier sind die Unterschiede erwartungsgemäß gering. Vergleicht man die Wirksamkeit der Reaktanten Kalkstein bzw. Kalk miteinander, so kann man signifikante Unterschiede feststellen. In Übereinstimmung mit dem deutlich niedrigeren Löslichkeitsprodukt der Hydroxide im Vergleich zu den Carbonaten sind v.a. die Gehalte an Cu, Ni und Zn deutlich niedriger. Das Erreichen der Richtwerte ist jedoch nur für Cu absehbar. Das Absinken des Mg-Gehaltes wird durch das Ausfällen von Mg(OH)_2 verursacht, das Absinken des SO_4 -Gehaltes durch die auf erhöhten

Ca-Gehalt zurückzuführende CaSO_4 -Ausfällung.

Nach Abschluß der Versuche entsprechend Anlage 4 und 5 wurde die Menge des im Stapelgefäß befindlichen Bodenkörpers bestimmt. Sie liegt für den Versuch mit Kalkstein bei ca. 1 g/l und für den Versuch mit Kalk bei ca. 3 g/l.

3. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sowohl die Acidität als auch der Schwermetallgehalt durch Zusatz von Kalkstein bzw. Kalk gesenkt werden kann.

Zum Erreichen des Richtwertes bezüglich des pH-Wertes sind verfahrenstechnische Maßnahmen notwendig. Für das Betreiben mit Kalkstein müßte das "Reaktionsgefäß" so gestaltet sein, daß eine vollständige Einbeziehung des Kalksteins garantiert werden kann. Günstig wären zwei "Reaktoren", damit einer bei Notwendigkeit mit frischem Kalkstein gefüllt werden kann.

Für das Betreiben mit Kalk wird eine Dosiereinrichtung für eine Kalkemulsion als die günstigste Variante vorgeschlagen.

Mittels dieser Dosiereinrichtung könnte über eine Anhebung des pH-Wertes auf Werte von 7 bis 9 evtl. auch eine Senkung der Schwermetallgehalte von Cd, Ni, Pb und Zn unter die Richtwerte erreicht werden. Das müßte in weiteren Versuchen untersucht werden.

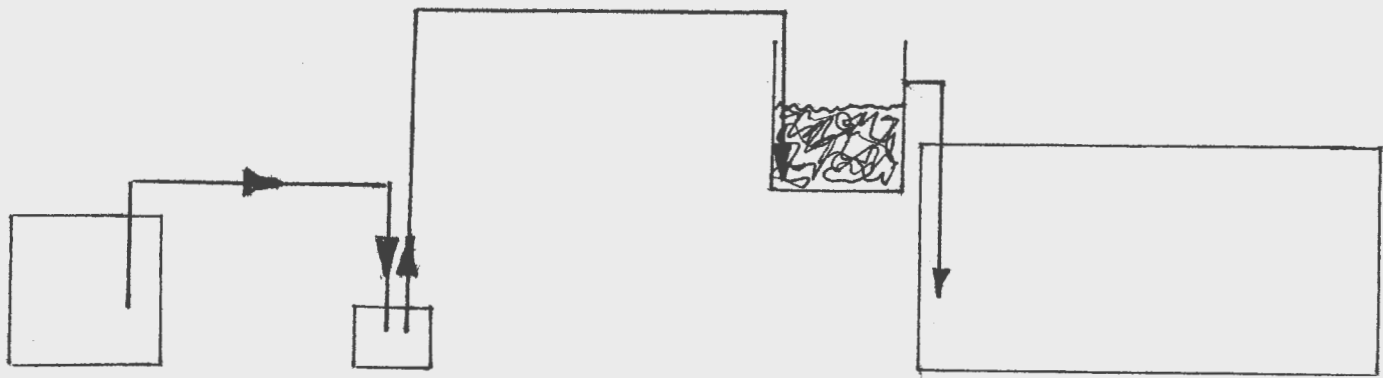
Chemische Analyse der unbehandelten und behandelten Sickerwässer und Richtwerte der Holland-Liste (B = Richtwert für weitere Untersuchungen) bzw. der Direkteinleiterverordnung

	As	Cd	Cr	Cu	Fe ges.	Fe gelöst	Hg	Mn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
unbehandeltes Sickerwasser	<0.01	0.015	0.021	4.5	129.4	67.6	<0.00001	8.7
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 3	<0.01	0.015	0.010	4.0	33.9	25.9	<0.00001	8.6
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 4 (1)	<0.01	0.015	0.006	1.7	9.1	1.7	<0.00001	8.5
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 4 (2)	<0.01	0.015	0.006	1.4	3.1	0.44	<0.00001	8.9
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 6 (1)	<0.01	0.015	0.012	0.6	1.8	0.08	<0.00001	5.4
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 6 (2)	<0.01	0.015	0.012	0.1	1.1	0.04	<0.00001	5.4
Holland-Liste B-Wert	0.03	0.003	0.050	0.050	-	-	0.0005	-
Direkteinleiterverordnung	-	0.005	0.050	0.100	-	-	0.001	-

	Ni	Pb	Zn	Ca	K	Mg	Na	Cl
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
unbehandeltes Sickerwasser	2.0	0.098	8.6	261	4.2	114	27.6	34.3
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 3	1.9	0.083	8.4	329	4.9	122	28.6	32.7
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 4 (1)	1.6	0.075	7.6	417	5.2	117	28.5	31.7
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 4 (2)	1.8	0.088	7.9	449	5.8	112	29.9	35.6
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 6 (1)	1.0	0.078	4.1	469	4.9	63	29.5	31.7
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 6 (2)	1.0	0.081	2.4	489	4.7	78	28.5	31.6
Holland-Liste B-Wert	0.050	0.050	0.200	-	-	-	-	-
Direktleinleiterverordnung	0.050	0.050	-	-	-	-	-	-

	SO ₄	Flot.-rückstand
	[mg/l]	[mg/l]
unbehandeltes Sickerwasser	1541	0.5
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 3	1541	0.25
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 4 (1)	1504	0.25
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 4 (2)	1566	1.0
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 6 (1)	1400	0.5
Sickerwasser beh., entspr. Anlage 6 (2)	1410	0.5
Holland-Liste B-Wert	-	-
Direktleinleiterverordnung	-	-

Prinzipskizze der Versuchsanordnung und Versuchsparameter



Vorrats-
gefäß

Pumpe

Reaktions-
gefäß mit
Überlauf und
Kalkstein bzw.
Kalk

Stapelgefäß

Versuchsparameter

Volumen Kalkstein: 0,5 l (* Praxis: 100 m³)

Volumen Stapelgefäß: 25 l (* Praxis: 5000 m³)

Temperatur im Reaktionsgefäß: 15 - 20 °C

Verweilzeit: $\tau = \frac{V}{D}$

τ ---> Verweilzeit [min]

V ---> Volumen [m³]

D ---> Durchsatz [m³.min⁻¹]

Praxis: $\tau = \frac{100}{4}$

*V = 100 m³

$\tau = 25 \text{ min}$

*D = 4 m³.min⁻¹

Labor:

$D = \frac{V}{\tau}$

$\tau = 25 \text{ min}$

= 0,02 l . min⁻¹
= 1,2 l . h⁻¹

V = 0,5 l

* Die praxisrelevanten Parameter wurden vom Auftraggeber vorgegeben.

Anlage 3

pH-Wert in Abhängigkeit von der Zeit und dem durchgesetzten Sickerwasservolumen

pH-Wert	Zeit [h]	Sickerwasservolumen [l]
2.8	0	0
	1	1.68
3.8	2	2.48
3.4	3	3.28
4.9	4	4.88
5.2	5	6.08
5.1	6	7.28
4.9	7	8.70
4.0	8	10.30
3.7	9	11.60
= 4.7	10	12.80
4.2	11	14.00
3.7	12	15.20
3.5	13	16.40
3.6	14	17.60
3.7	15	18.80
4.0	16	20.00

$$D_{16h} = 1.25 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$$

= ---> markiert die nächtlich bedingten Ruhepausen

Der pH-Wert nach 1 h kann noch nicht angegeben werden, da nicht genug Meßflüssigkeit im Stapelgefäß vorhanden ist.

Anlage 1

pH-Wert in Abhängigkeit von der Zeit und dem durchgesetzten Sickerwasservolumen bei Verwendung eines Glasrohres als Reaktionsgefäß

pH-Wert	Zeit [h]	Sickerwasservolumen [l]
2.8	0	0
	1	1.2
6.6	2	2.4
6.3	3	3.6
6.5	4	4.8
6.0	5	6.0
5.8	6	7.0
5.8	7	8.2
5.6	8	9.4
5.6	9	10.6
5.5	10	11.8
= 5.9	11	13.2
5.9	12	14.4
5.9	13	15.6
5.7	14	16.6
5.6	15	17.8
5.5	16	19.0
5.3	17	20.2
5.4	18	20.8

pH-Wert	Zeit [h]	Sickerwasservolumen [l]
5.5	19	21.4
= 5.4	20	22.0
5.6	21	22.6
5.5	22	23.1
5.5	23	23.7
5.5	24	24.0
*= 5.9	25	24.9
5.9	26	26.1
5.8	27	27.1
5.8	28	28.5
5.9	29	29.7
5.8	30	31.3

$$D_{30h} = 1.04 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$$

= ---> markiert die nächtlich bedingten Ruhepausen

* ---> Reinigung der Fritte

Der pH-Wert nach 1 h kann noch nicht angegeben werden, da nicht genug Meßflüssigkeit im Stapelgefäß vorhanden ist.

pH-Wert in Abhängigkeit von der Zeit und dem durchgesetzten Sickerwasservolumen mit Kalk als Reaktanten

pH-Wert	Zeit [h]	Sickerwasservolumen [l]
2.8	0	0
	1	1.2
12.8	2	2.4
12.8	3	3.6
12.8	4	4.5
12.8	5	5.7

$$D_{5h} = 1.14 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$$

Der pH-Wert nach 1 h kann noch nicht angegeben werden, da nicht genug Meßflüssigkeit im Stapelgefäß vorhanden ist.

Anlage 6

pH-Wert in Abhängigkeit von der Zeit und dem durchgesetzten Sickerwasservolumen mit Kalk als Reaktanten (100 ml)

pH-Wert	Zeit [h]	Sickerwasservolumen [l]
2.8	0	0
	1	1.38
11.5	2	2.58
11.8	3	3.28
12.2	4	4.28
10.4	5	5.58
6.8	6	6.78
5.9	7	7.98
5.9	8	9.18
5.2	9	10.46
4.0	10	11.78
= 6.3	11	12.98
6.3	12	13.98
6.0	13	15.18
5.7	14	16.38
4.9	15	17.58
4.4	16	18.98
4.1	17	20.18
4.4	18	21.38
3.8	19	22.58
3.8	20	23.78
= 6.0	21	25.00
5.9	22	26.2
5.9	23	27.36
6.3	24	28.56
6.5	25	29.76
6.6	26	31.00

$$D_{26h} = 1.19 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$$

= ---> markiert die nächtlich bedingten Ruhepausen