

Verfahren und kleintechnische Anlage zur Aufbereitung schwefelsaurer Grubenwässer (RODOSAN®-Verfahren)

H. – J. Friedrich, A. Zaruba, S. Meyer, R. Knappik, VKTA Rossendorf e.V.
W. Stolp, Uhde GmbH Dortmund
F.C. Benthäus, LMBV mbH, Senftenberg

1. Einleitung

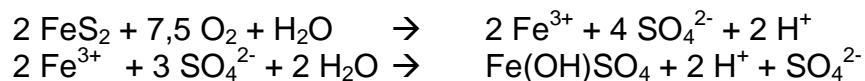
Die Bildung schwefelsaurer Wässer oder von acid mine drainage gehört auch im globalen Maßstab zu den bedeutendsten Umweltschäden, die zumeist im Gefolge des Kohle- und Erzbergbaus zu verzeichnen sind. Oftmals sind ganze Flusseinzugsgebiete betroffen, so z.B. in Deutschland im Bereich der sächsischen und brandenburgischen Lausitz oder die südliche Appalachenregion in den USA.

Hervorgerufen wird diese Art der Gewässerversauerung durch die Auslaugung der bei der Oxidation sulfidischer Minerale gebildeten Schwefelsäure mit aufgehendem Grundwasser bzw. durch Sickerwasser. Diese Minerale werden bei der Förderung von Kohle oder Erzen teils in großem Umfang freigelegt. Neben der Schwefelsäure enthalten solche Wässer weitere Wasserschadstoffe in gelöster Form, wie Eisen- und Aluminiumsulfat, aber auch Schwermetallsalze sowie teilweise größere Mengen von Calcium- und Magnesiumsulfat. Die Wässer wirken stark oxidierend und korrodierend. Sie sind darüber hinaus wegen der hohen Sulfatgehalte als betonaggressiv und allgemein als sehr schwierig behandelbar anzusehen. Abbildung 1 vermittelt einen Eindruck von der territorialen Ausdehnung eines aktiven Tagebaus, von wo aus die Versauerung ihren Ausgang nimmt.



Abb. 1 Pyrithaltiges Kohleflöz und pyrithaltige Schichten im Anschnitt eines Braunkohletagebaus

Bei der Oxidation des Pyrits zu Schwefelsäure laufen dabei vereinfacht folgende Reaktionen ab:



Die klassische Technologie zur Behandlung solcher Wässer besteht in einer Neutralisation durch Zugabe von basischen Stoffen, in der Hauptsache Kalk, Brantkalk oder auch Soda. Auf diese Weise können die Wässer zwar neutralisiert und Eisen- und Aluminiumionen durch Fällung abgetrennt werden. Eine substanzelle Verminderung der Salzfrachten und insbesondere der störenden Sulfatgehalte kann dabei jedoch nicht erzielt werden.

Um für dieses Problem der Verminderung des Sulfatgehaltes eine technische Lösung zu finden, wurde in den zurückliegenden Jahren ein Verfahren entwickelt, dass zumindest eine teilweise Abtrennung von Sulfat zulässt. Dieses Verfahren ist u.a. durch die Markenbezeichnung „RODOSAN®“ geschützt.

Im März 2006 erteilte die Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungs-gesellschaft (LMBV) mbH, Senftenberg dem Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA) den Auftrag zur Erprobung des Verfahrens im Pilotmaßstab.

2. Verfahrensprinzip

Das Prinzip des RODOSAN®-Verfahrens ist in Abbildung 2 dargestellt.

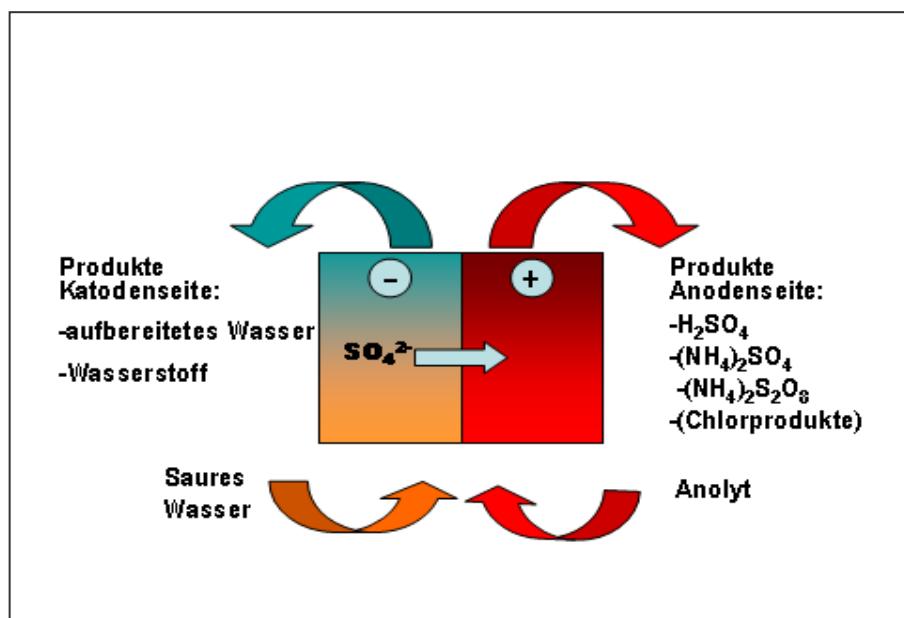


Abb. 2 Funktionsprinzip RODOSAN®-Verfahren

Bei diesem Verfahren handelt es sich verfahrenstechnisch um eine Kombination aus Elektrolyse und Elektrodialyse, die in einer Membranelektrolysezelle realisiert wird. Anoden- und Kathodenraum sind durch eine Anionenaustauschermembran voneinander getrennt. Der Kathodenraum der Zelle wird vom aufzubereitenden schwefelsauren Wasser durchströmt. Im Zuge der Elektrolyse werden an der Kathode Wasserstoffionen aus der Schwefelsäure sowie Wassermoleküle reduziert. Dabei entstehen hochreiner Wasserstoff und Hydroxidionen. In der Folge erhöht sich der pH-Wert im Kathodenraum bis in den vorgegebenen Bereich, so dass hydrolisierbare Kationen (u.a. Fe, Al) gefällt werden. Gleichzeitig wird die Konzentration der Kationen erheblich vermindert. Da die Ladungsneutralitätsbedingung in jedem Falle gewahrt bleiben muss, migrieren nun überschüssige Sulfationen vom Kathoden- in den Anodenraum, wo sie je nach Modifikation des

Verfahrens zu Koppelprodukten wie Schwefelsäure, Ammoniumsulfat oder Ammoniumperoxodisulfat umgesetzt, angereichert und schließlich aus dem Prozess ausgeschleust werden.

Bei diesem Verfahren wird also im Gegensatz zu bekannten Verfahren Schwefelsäure aus dem zu behandelnden Wasser abgetrennt und in verwertbare Koppelprodukte eingebunden. Damit einher gehen eine deutliche Verminderung von Salinität und Sulfatgehalt.

Bei der Elektrolyse kommen modifizierte Zellen des Anlagenbauers Uhde GmbH, Dortmund zum Einsatz, die nach Vorgaben des VKTA gefertigt wurden.

3. Kleintechnische Versuchsanlage Rainitz

Die Verfahrenserprobung in der betrieblichen Praxis erfolgt am Standort der Grubenwasserreinigungsanlage Rainitz der LMBV mbH nahe Großräschen/Sentenberg. Nach Auftragserteilung durch die LMBV erfolgte die Planung und Errichtung der Anlage im Zeitraum April – November 2006. Die Anlage ist modular aus fünf baugleichen Elektrolysezellen aufgebaut und für die Aufbereitung von maximal 10 m³/h schwefelsaurem Wasser aus dem Sedlitzer See ausgelegt. Mit der Abnahme durch den Auftraggeber am 06.12.2006 ging die Anlage in den Erprobungsbetrieb. In Abbildung 3 sind die blockweise angeordneten Zellen dargestellt.



Abb. 3 Zellenblöcke der Versuchsanlage

Jede Zelle verfügt über separate Zu- und Ableitungen für das zu behandelnde Wasser sowie für den Anolyten. Die Steuerung und Überwachung erfolgt SPS-basiert. Es kommt ein Prozessleitsystem vom Typ Siemens-Simatic zum Einsatz. Dabei können die in den Förderstrecken befindlichen Pumpen zur Regelung des Volumenstromes jeweils einzeln und die zur Gleichstromversorgung dienende Gleichrichteranlage blockweise angesteuert werden. Die Anlagenperipherie besteht aus den Vorlagebehältern für die Betriebsmedien mit Füllstandssensoren, einer Gaswäsche für das Anodengas und einer Gaswarnanlage, die die Anlage im Falle einer Störung automatisch abschaltet.

Der Anlagenbetrieb erfolgt dreischichtig. Die elektrischen Parameter werden dabei kontinuierlich und die chemischen Summenparameter im ein- bis zweistündigem Abstand überwacht. Auf Basis dieser Daten erfolgt die Einstellung der Steuerparameter Elektrolysestrom und Volumenstrom des schwefelsauren Wassers.

Mit der Versuchsanlage wurde eine Maßstabsvergrößerung im Verhältnis 1:100 im Vergleich zu den Laboruntersuchungen realisiert.

4. Bisherige Ergebnisse

Im Rahmen des Erprobungsbetriebs sollen drei Varianten des Prozesses, die sich durch die Art der erzeugten Koppelprodukte und damit auch in der Prozessführung unterscheiden, untersucht werden. An erster Stelle stand dabei eine Prozessvariante mit gekoppelter Erzeugung von Ammoniumsulfat aus der aus dem Wasser abgetrennten Schwefelsäure. Wesentliche Teile der Erprobung dieses Prozesses konnten bis Juni 2007 abgeschlossen werden, u.a. ein Dauerversuch über 2500 h zum Nachweis der Funktionsfähigkeit unter teilweise harschen Praxisbedingungen.

Im Verlaufe dieser Dauerbetriebsphase konnten folgende Resultate erzielt werden:

- Anhebung des pH- Wertes von ca. pH=3,0 auf den geforderten Bereich von pH = 6 bis 8
- Quantitative Entfernung der Schwefelsäure aus dem Wasser, teilweise mit Eintrag von Pufferkapazität durch Erzeugung von Hydroxidionen
- Nahezu quantitative Abtrennung von Al – und Fe- Ionen, Restkonzentrationen <<1 mg/l
- Verminderung der Salinität um im Mittel 18 - 23%
- Verminderung der Sulfatkonzentration um im Mittel 13 – 17%

An den allgemein als empfindlich angesehenen Ionenaustauschermembranen waren innerhalb des Versuchszeitraums von nahezu 8 Monaten, abgesehen von zwei mechanischen Beschädigungen infolge von Montagefehlern, weder Schäden noch Leistungseinbußen feststellbar.

Der spezifische Energiebedarf für die Aufbereitung lag bei durchschnittlich 0,5 – 0,7 kWh/m³ und damit exakt in jenem Bereich, der auf der Grundlage vorheriger Laboruntersuchungen prognostiziert worden war. Dies gilt auch für die übrigen Parameter. Es ist jedoch vor dem Hintergrund wasserwirtschaftlicher Erwägungen wünschenswert, den Grad der Sulfatabtrennung noch weiter zu steigern. Orientierende Versuche in der Anlage bzw. im Labor weisen darauf hin, dass dies möglich ist. Mit einer zunächst nur im Labormaßstab getesteten Weiterentwicklung des Verfahrens scheinen derzeit Abtrennungsgrade von 50 – 60 % bei Sulfat möglich.

Da die verwendeten Zellen in gleicher Größe und Bauart auch in großtechnischen Anlagen Verwendung finden können, ist nunmehr eine Anpassung an nahezu beliebige Anlagenkapazitäten durch einfache Vervielfachung der Zellenanzahl möglich.

Danksagung

Dem BMBF/Projekträger Wassertechnologie und Entsorgung, Karlsruhe und dem Sächsischen Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden sei für die Unterstützung bei der Entwicklung des Verfahrens ausdrücklich gedankt.