

Sanierung schwermetallbelasteter Wässer durch natürliche Zeolithe

U. Wingenfelder⁽¹⁾ & C. Hansen⁽²⁾



(1) Eidgenössisch Technische Universität Zürich, Institut für Terrestrische Ökologie
(2) Technische Universität Clausthal, Institut für Geologie und Paläontologie



1. Einleitung

Grubenwässer in stillgelegten Bergwerken sind häufig durch niedrige pH-Werte, hohe Eisen- und Sulfatkonzentrationen sowie erhöhte Schwermetallgehalte gekennzeichnet (Wolkersdorfer & Younger, 2002) und stellen damit ein erhebliches Gefährdungspotenzial für die Umwelt dar. Um eine Neutralisation und Schwermetallimmobilisierung durch Fällungs- und Adsorptionsprozesse zu erreichen, müssen oftmals große Mengen an Additiven wie Calciumkarbonat, „Kalkmilch“ oder Flugasche zugeführt werden, die nach ihrem Verbrauch sekundäre Abfallstoffe (Metallhydroxidschlämme, Gips) bilden (Matlock et al, 2002).

Zeolithe sind Gerüstsilikate, die durch den isomorphen Ersatz von Silizium durch Aluminium permanente negative Ladungen in ihrem Kristallgitter tragen und diese durch die Adsorption von Kationen (z.B. Na, Ca, Mg, K) ausgleichen. Diese Kationen können gegen Schwermetallkationen wie Pb, Cd, Zn und Cu ausgetauscht werden (Yuan et al., 1999).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die potentielle Eignung natürlicher Zeolithe bei der Dekontamination schwermetallbelasteter Wässer zu untersuchen.

2. Methoden

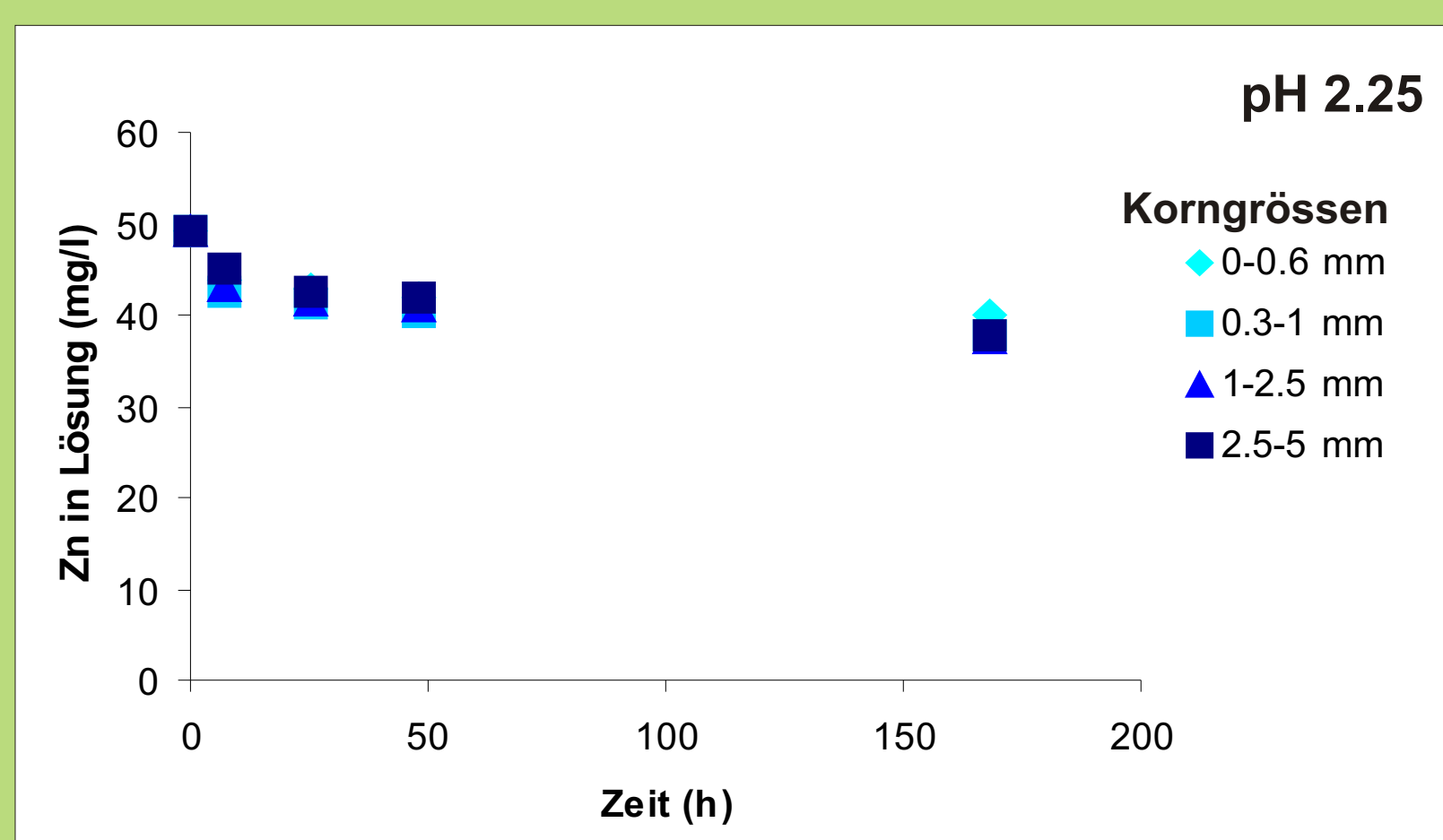
Schwermetalladsorption in Abhängigkeit Korngröße und Versuchsdauer

Je 1g Zeolithpulver verschiedener Korngrößen wird in je 50 ml eines sauren und eines schwach sauren synthetischen Grubenwassers suspendiert (Typ I: pH 2.25, Fe 500 ppm, Pb u. Cd 5 ppm, Zn 50 ppm; Typ II: pH 5.70, Fe 0 ppm, Pb 10 ppm, Cd 5 ppm, Zn 40 ppm). Zur Untersuchung der Adsorptionsgeschwindigkeit und Langzeitstabilität werden Schwermetallkonzentrationen nach Versuchsdauern zwischen 30 min und 168 h bestimmt.

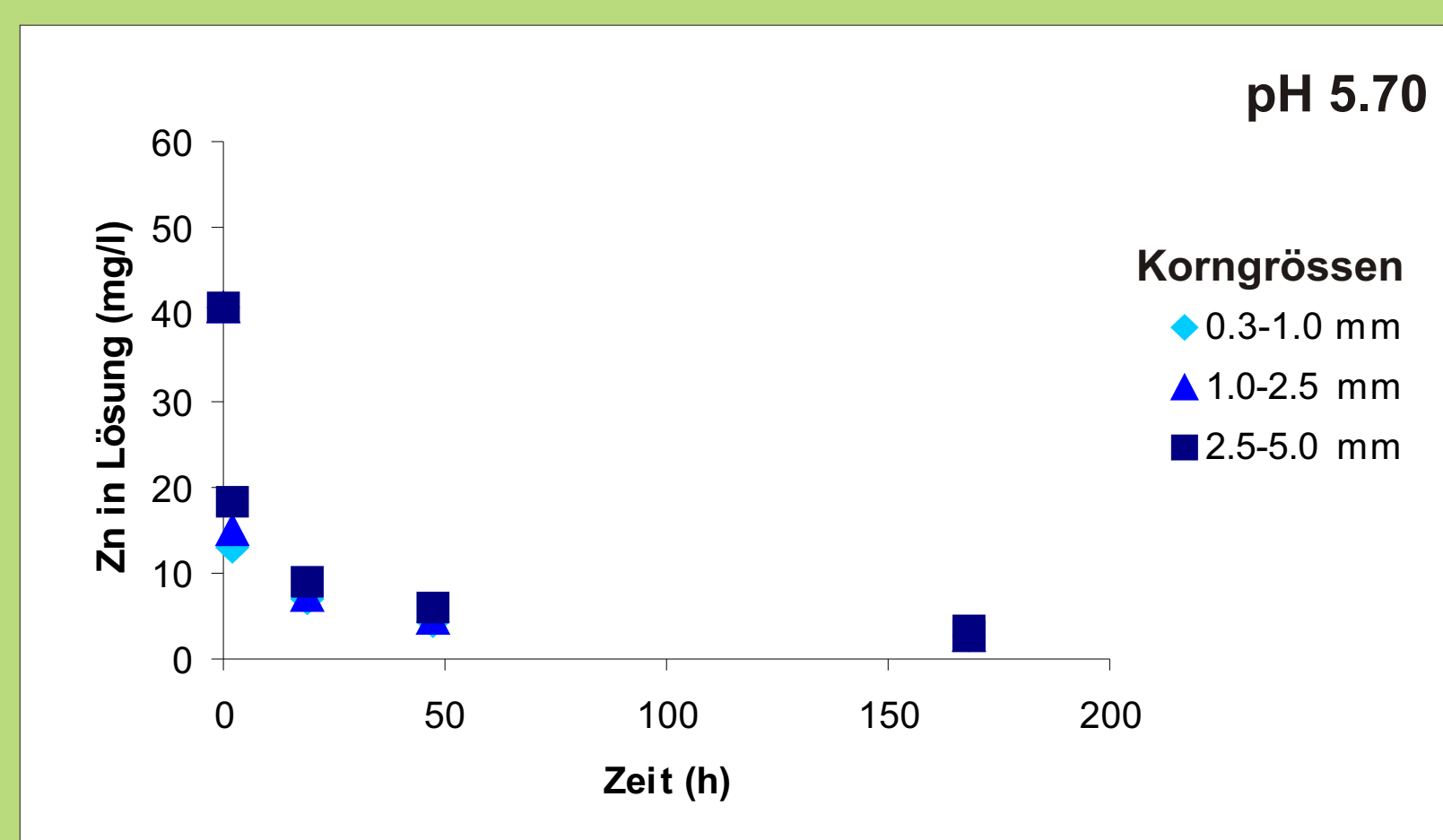
Schwermetallfixierung bei Verwendung als Aufbereitungsadditiv

Je 2g Zeolithpulver (Ø1.0-2.5mm) werden in 100 ml eines sauren synthetischen Grubenwassers (Typ I) suspendiert und über 30 min durch Zugabe von 0.1 und 0.01 M NaOH bis pH 7,0 titriert. Anschließend wird die Suspension einschließlich der neu gebildeten Hydroxidniederschläge mit 0.1 M HNO₃ rüchtitriert. Schwermetallkonzentrationen in Lösung werden für unterschiedliche pH- Milieus bestimmt.

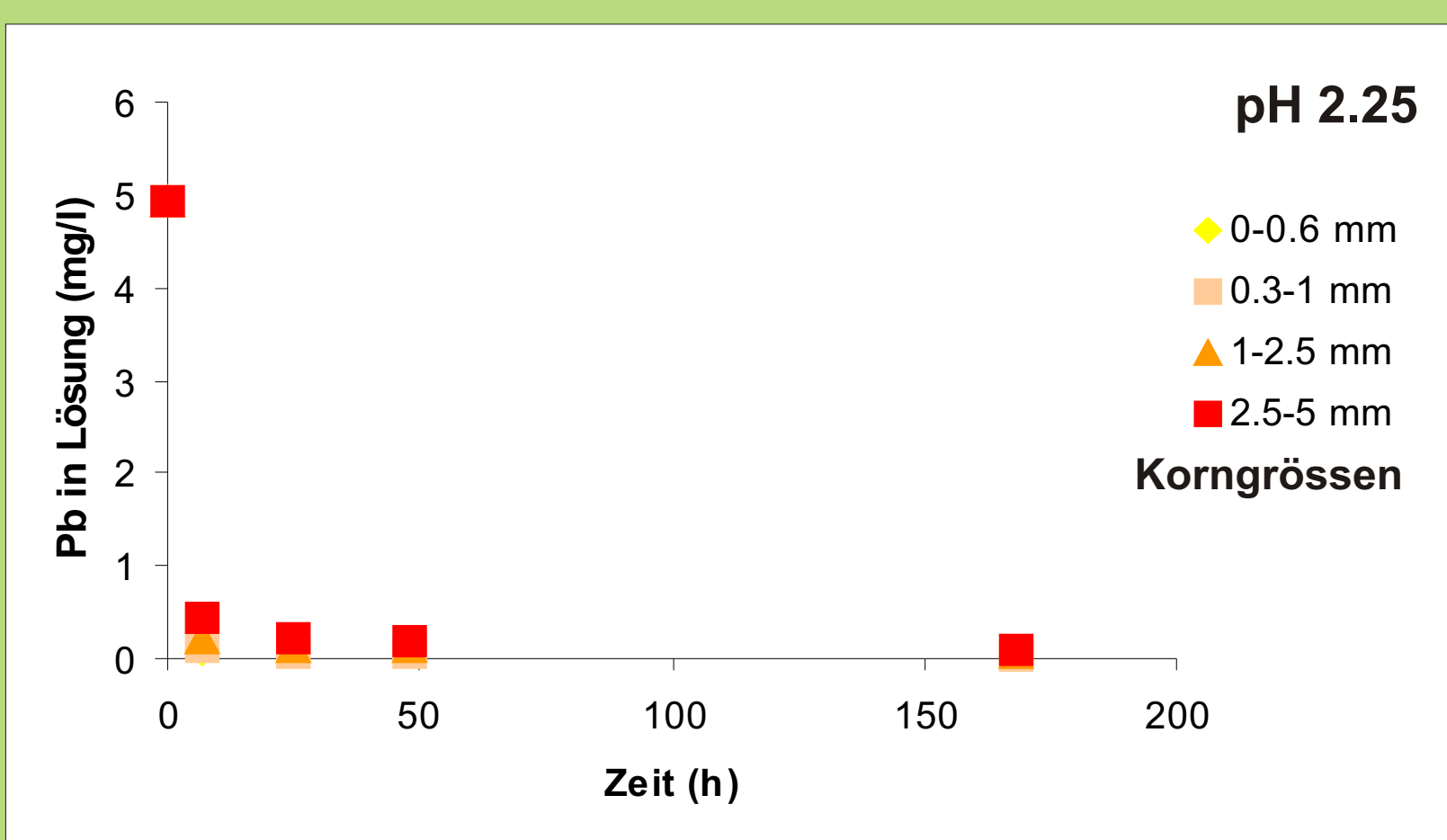
3a. Zinkadsorption bei verschiedenen pH-Werten



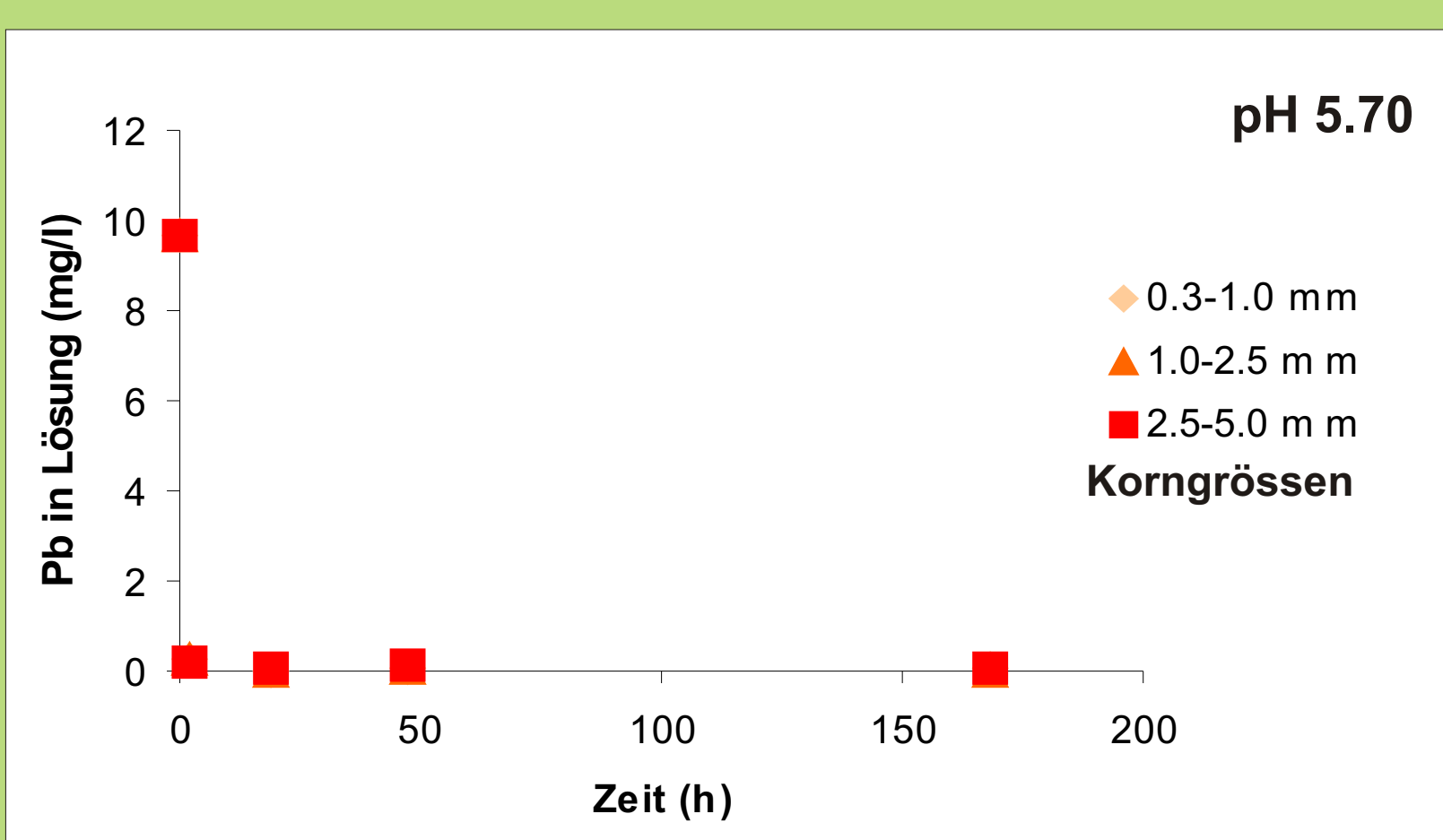
- geringe Zinkadsorption unter sauren Bedingungen (pH 2.25)
- langsame aber nahezu vollständige Zinkfixierung unter neutralen bis schwach sauren Milieubedingungen
- Adsorptionsgeschwindigkeit und demobilisierte Zinkmenge sind nahezu unabhängig von der Mahlfineinheit des Zeolithmaterials



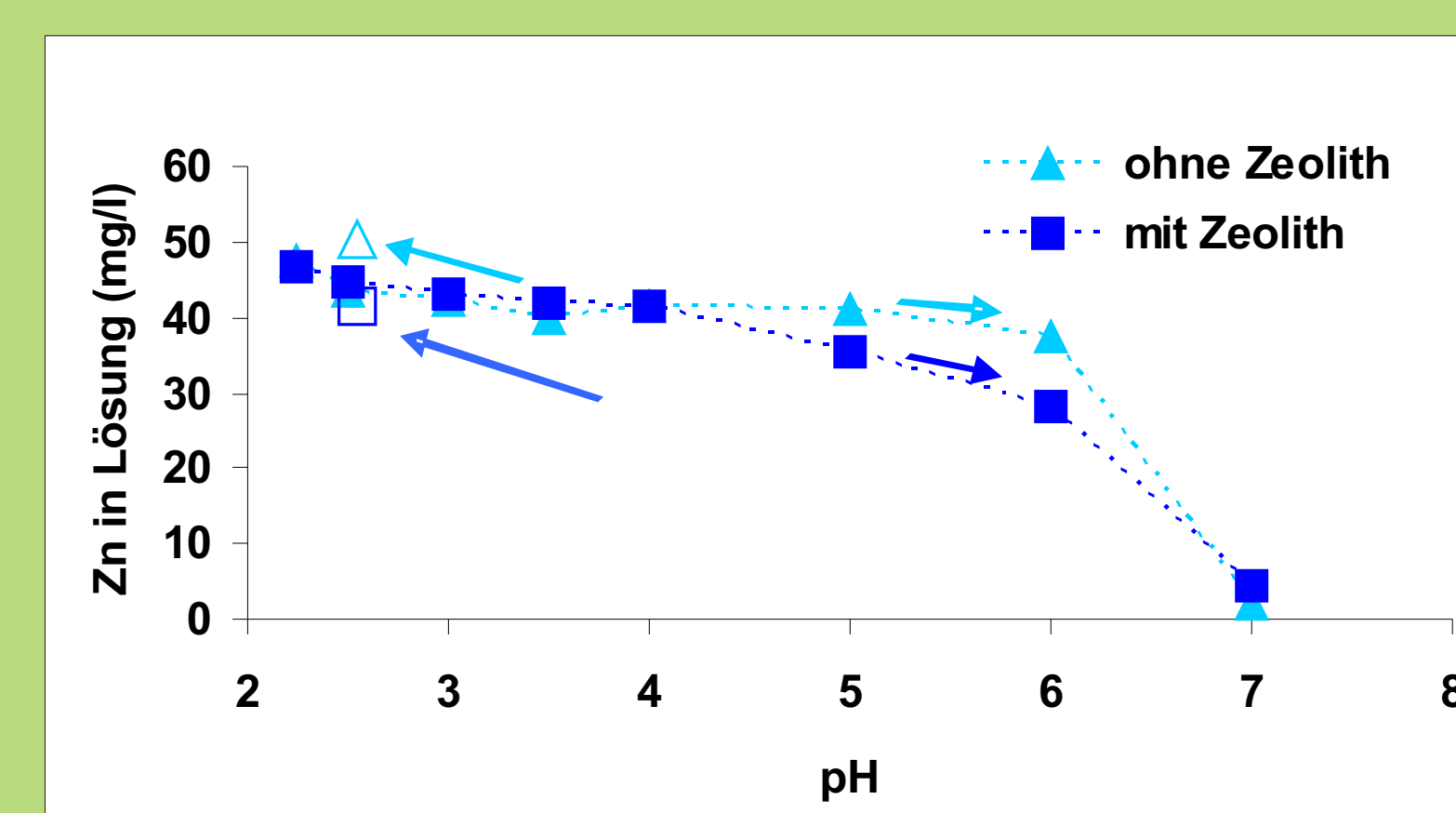
3b. Bleiadsorption bei verschiedenen pH-Werten



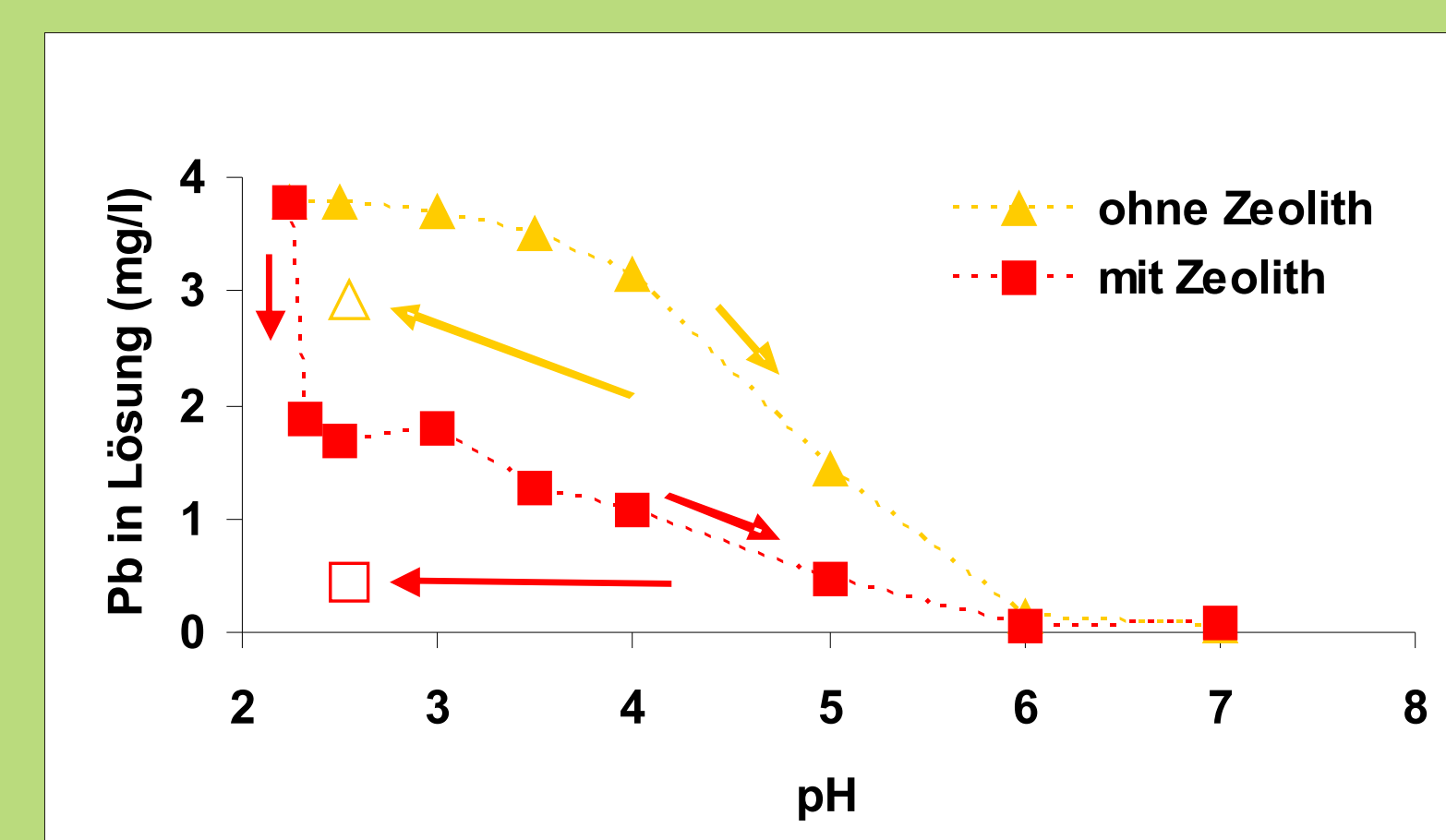
- vollständige und schnelle Bleiadsorption unter sauren und neutralen Milieubedingungen. Blei wird vollständig aus der Lösung entfernt.
- Adsorptionsgeschwindigkeit und demobilisierte Bleimenge sind nahezu unabhängig von der Mahlfineinheit des Zeolithmaterials



4. Schwermetalladsorption bei der Aufbereitung saurer Grubenwässer mit und ohne Zeolith



- Bei der Neutralisation nimmt die Zinkkonzentration erst > pH 5 deutlich ab, unabhängig von der Zeolithzugabe und der > pH 3 einsetzenden Fällung von Eisenhydroxid. Die Rücktitration führt zu einer vollständigen Zink-Remobilisierung.



- In beiden Versuchsreihen sinken die Bleikonzentrationen > pH 6 unter die Nachweisgrenze. Die Zeolithzugabe führt zu einer schnelleren und stabileren Immobilisierung; Blei wird sonst in Form von leicht remobilisierbaren Hydroxiden ausgefällt.

5. Zusammenfassung/Ausblick

- Die durchgeführten Versuche zeigen, dass das untersuchte natürliche Zeolithmaterial für eine schnelle und weitgehend irreversible Blei-Demobilisation geeignet ist.
- Zeolithe könnten somit für die in-situ Reinigung bleikontaminierter Wässer oder für die geochemische Langzeit-Stabilisierung bleihaltiger Aufbereitungsabgänge eingesetzt werden.
- Die bleispezifischen Adsorptionseigenschaften des untersuchten Zeoliths werden durch unterschiedliche Calciumkonzentrationen (nach Ladung und Ionenradius Konkurrenz zum Blei) nur unwesentlich vermindert (Versuche nicht dargestellt).
- Die Zink- und Cadmiumadsorption (nicht gezeigt) wird dagegen sowohl durch niedrige pH-Werte als auch durch erhöhte Calciumkonzentrationen deutlich vermindert, so dass der hier untersuchte Zeolith für die Immobilisierung dieser Metallkationen nur bedingt geeignet ist.

Literatur:
Wolkersdorfer, C., Younger, P.L. (2002): Passive Grubenwasserreinigung als Alternative zu aktiven Systemen. - Grundwasser, 2, 67-77.
Matlock, M.M., Howerton, D.S. & Atwood, D.A. (2002): Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. - Wat. Res. 36: 4757-4764.
Yuan, G., Seyama, H., Soma, M., Theng, B.K.G. & Tanaka, A. (1999): Adsorption of some heavy metals by natural zeolites: XPS and batch studies. - J. Envir. Sci. Health, 34(3): 625-648.

Ulla Wingenfelder, ETH Zürich, Institut für Terrestrische Ökologie, Grabenstrasse 3, CH-8952 Schlieren, wingenfelder@ito.umnw.ethz.ch
Carsten Hansen, TU Clausthal, Institut für Geologie und Paläontologie, Leibnizstrasse 10, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, carsten.hansen@tu-clausthal.de