

Aufbereitung von Acid Mine Drainage (AMD) mittels Membranverfahren

Georg Härtel¹, Roland Haseneder¹, Benjamin Pukade¹, Paul Steinberger¹, André Rieger¹ & Michael Riebensahm²

¹TU Bergakademie Freiberg, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Umwelt- und Naturstoffverfahrenstechnik, Leipziger Str. 28, 09596 Freiberg

²Siemens AG, Metals Technologies I&S MT MI Schuhstraße 60, 91052 Erlangen

Zur Aufbereitung von Acid Mine Drainage (AMD) untersucht das Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Umwelt- und Naturstoffverfahrenstechnik der TU Bergakademie Freiberg ein innovatives Behandlungskonzept. Durch den Einsatz geeigneter Membranverfahren sollen hierbei die sonst für diesen Bereich üblichen chemischen Vorbehandlungsstufen möglichst umgangen werden.

Membranen der Nanofiltration (NF), sowie der Umkehrosmose (RO) ermöglichen eine Trennung gelöster Komponenten bis in den molekularen Bereich. Diese Möglichkeit soll für die untersuchte Gruppe der sauren Bergbauwässer untersucht und anschließend adaptiert werden, um gezielt relevante Spurenstoffe und Säurebildner zu entfernen.

Ziel des praktischen Teils dieser Arbeit wird die experimentelle Überprüfung der technischen Anwendbarkeit dieser Verfahren im Labormaßstab sein. Es werden hierbei Polymer- und Keramikmembranen untersucht und deren Einsatzmöglichkeiten bewertet.

The institute for thermal and environmental process engineering of TU Bergakademie Freiberg is investigating an innovative treatment process for the purification of Acid Mine Drainage AMD. By the employment of suited membrane processes, the conventional chemical treatment processes shall be avoided.

Nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes allow the separation of dissolved components and very small molecules. So this feature shall be under examination and later on applied for the treatment of AMD to selectively separate the water from trace metals and acid generating components.

The goal of the practical part of this work is the experimental assessment of the technical viability of these processes for AMD treatment. Furthermore polymer and ceramic membranes shall be tested and compared.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Entstehung von Acid Mine Drainage

Saure Minenabwässer sind ein weit verbreitetes Phänomen bei bergbaulichen Aktivitäten und werden als „Acid Mine Drainage“ (AMD) bezeichnet. Sie entstehen durch die Verwitterung von Schwefelhaltigem Erz. Unter dem Aspekt der Umweltverträglichkeit von bergbaulichen Aktivitäten ist AMD, neben den Minen selbst sowie den Abraumhalden (Tailings), als eine große Herausforderung anzusehen. Die Umweltbelastung durch AMD ist besonders umweltrelevant, da sich die Kontaminationen über große Flächen erstrecken können. Sie sind unter Anderem

gekennzeichnet durch sehr geringe pH-Werte, hohe Gehalte an Schwermetallen und hohen Sulfatwerten.

Ein anderer, in der Fachliteratur häufig zu findender Begriff ist „Acid Rock Drainage“ (ARD). Im Wesentlichen beschreiben beide Ausdrücke das gleiche Medium, letzterer wird häufiger in Verbindung mit Kohleminen genannt. Der Schwerpunkt dieser Untersuchung liegt im Bereich der Minenabwässer aus dem Metallbergbau – hier wird üblicherweise der Begriff AMD verwendet.

Die Entstehung von AMD ist ein komplexer Vorgang, der als Verwitterung von schwefelhaltigen Mineralien, vor allem Eisen(II)-disulfid (Pyrit (FeS_2)) und Eisen(II)-sulfid (Pyrrhotin

(FeS)), beschrieben wird. Die Verwitterung ist ein natürlich ablaufender Prozess, bei dem diese Minerale durch den Kontakt mit Wasser und Luft, zersetzt werden. Es entstehen sehr saure Abwässer mit pH-Werten von 0–4 (BOOREGAART *et al.* 2000), welche Schwermetalle wie Eisen, Blei, Mangan, Arsen, Aluminium, Molybdän und Zink auswaschen können (STEWART *et al.* 1997). Das Auswaschen wird als “Leaching” bezeichnet. Neben den mobilisierten Schwermetallen und niedrigen pH-Werten zeigen AMD-Wässer aufgrund ihrer Genese einen hohen Sulfatgehalt, der ebenfalls als relevanter Parameter anzusehen ist. Der abiotische Verwitterungsprozess läuft vergleichsweise langsam ab. Hierfür zeichnet zum einen die Reaktionskinetik der Verwitterungsprozesse verantwortlich und zum anderen ist die Verfügbarkeit von Sauerstoff und Wasser als limitierender Faktor anzusehen. Der Verwitterungsprozess wird durch Mikroorganismen, deren bedeutenster Vertreter im Zusammenhang mit AMD *Acidothiobacillus ferrooxidans* ist, katalysiert, wodurch die Reaktionskinetik um 2 bis 3 Zehnerpotenzen beschleunigt wird.

1.2 Aufbereitungsverfahren

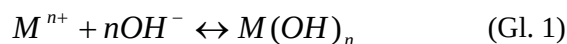
Die durch die Entstehung von AMD mobilisierten Schadstoffe können sowohl den Menschen als auch seine Umwelt erheblich gefährden. Wird von einer Behandlung solcher Wässer abgesehen, können sich die Schadstoffe – speziell die Schwermetalle – ungehindert in der Umwelt ausbreiten, ablagern und anreichern. Neben den

Schwermetallen stellen die extremen pH-Werte und der hohe Sulfatgehalt eine erhebliche Belastung dar.

Für die Behandlung und Aufbereitung von AMD gibt es verschiedene Methoden und Verfahrenskombinationen. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit beschäftigten sich mit der Anwendbarkeit von Membranverfahren zur Behandlung von AMD. Als klassisches Verfahren wurde auf die als Standardverfahren geltende Fällung zurückgegriffen.

1.2.1 Fällungsverfahren

Als aktuelles Standardverfahren gilt bis heute die Fällung der gelösten Metalle, durch Anhebung des pH-Wertes mittels Chemikalien. Durch Zugabe von pH-Wert anhebenden Chemikalien können Metalle in schwerlösliche Hydroxid- oder Komplexverbindungen überführt und somit gefällt werden. Als Hauptagzien für die Behandlung haben sich Ca(OH)_2 (als Kalkmilch oder Löschkalk) und CaCO_3 durchgesetzt. Die Agzien setzen bei Ihrem Einsatz Hydroxid frei, das zu einer Anhebung des pH-Werts und der Fällung schwerlöslicher Metallhydroxide, wie Fe(OH)_3 oder Al(OH)_3 , entsprechend Gleichung 1 führt.



Zur Fällung von Eisen, Zink und Kupfer sind dabei pH-Werte von >9,5 notwendig, während Metalle wie Nickel und Cadmium erst ab $\text{pH} > 10,5$ ausfallen (AUBÉ 2004). Die Löslichkeiten der am häufigsten auftretenden Schwermetalle sind in Abbildung 1 dargestellt.

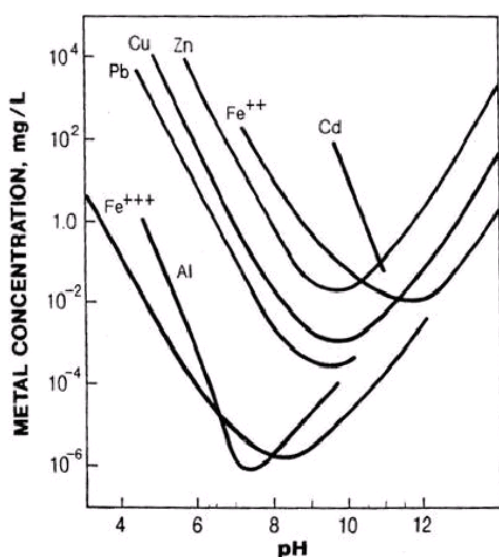


Abb. 1: Löslichkeiten von Metallhydroxiden in Abhängigkeit vom pH-Wert (aus AUBÉ & ZINCK 1999)

Weiterhin kann Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gefällt werden, wodurch der Sulfatgehalt üblicherweise auf Gehalte zwischen 1000 und 2000 mg/L (Löslichkeit von Gips) sinkt. Niedrigere Sulfatrestgehalte werden aufgrund der Gipslöslichkeit nicht erreicht. Neben dem ausgefallenen Gips werden weitere Komponenten (überwiegend Schwermetalle) mitgefällt. Größter Nachteil der Fällungsverfahren ist der entstehende Schlamm mit Wassergehalten von 70-95% (AUBÉ 2004). Der Schlamm besteht zu großen Teil aus Gips, Mg(OH)_2 und Metallhydroxiden. Aufgrund der Zusammensetzung ist der Schlamm nach der Entwässerung mittels (bspw.) Filterpressen zu deponieren oder zu entsorgen. Aufgrund der toxischen Schwermetalle ist von hohen Deponierungs-/ Entsorgungskosten auszugehen. Für die Lagerung der Rückstände existieren mehrere Möglichkeiten:

- Verbringung an einen anderen Ort
- Ablagerung im Schacht
- Ablagerung mit der Gangart
- Schlammponds
- Auffüllung von Tälern (Leachinggefahr)

Die Wahl einer geeigneten Deponie hängt u.a. von den gesetzlichen Vorgaben des jeweiligen Landes, der Stabilität des Schlamms, der produzierten Menge, des verfügbaren Platzes und dem Budget ab.

1.2.2 Membranverfahren

Als Membranen werden Materialien bezeichnet, die gasförmige oder fluide Phasen (hierbei auch zwei Volumina) einer mit unterschiedlicher Zusammensetzung existierenden gleichen Phase voneinander trennen können. Die besondere Fähigkeit der Membranen liegt dabei in der transmembranen Stoffaustauschmöglichkeit (STAUDE 1992). Daraus ergeben sich für alle Membranverfahren zwei typische Eigenschaften:

- Die Trennung erfolgt rein physikalisch, ohne dass die zu trennenden Komponenten thermisch, chemisch oder biologisch verändert werden. Folglich ist im Prinzip eine Wiedergewinnung und -verwendung der separierten Komponenten möglich (RAUTENBACH 1997).
- Membranverfahren sind modular aufgebaut, und damit auf nahezu jede Kapazität anpassbar.

Klassische Membranverfahren wie Mikro-, Ultra- und Nanofiltration (MF, UF, NF) sowie Umkehrosmose (RO) sind in den letzten 40 Jahren wesentlich verbessert worden und haben, vor allem in der Aufbereitung von wässrigen Lösungen, eine sehr große Bedeutung erlangt. Gerade für Anwendungen im industriellen Maßstab existieren seit Jahren gute Erfahrungen bei der Aufbereitung von hochsalzigen Lösungen. Da die Umkehrosmose und auch die Nanofiltration geeignet sind, Bestandteile bis in den molekularen Bereich und sogar Ionen zu trennen, sind sie für die Aufbereitung von AMD als sehr interessant einzustufen. In der Fachliteratur finden sich allerdings nahezu keine Informationen oder Referenzobjekte für die Anwendung von Membranverfahren bei der Aufbereitung von AMD, so dass die Anwendung dieser Verfahren auf saure Gruben und- Sickerwässer als innovativ anzuse-

hen ist. **Ein entscheidender Vorteil** der Membranverfahren ist die prinzipielle Erreichbarkeit einer hohen Output-Qualität. So ist es möglich, den Feedstrom so aufzubereiten, dass Wasser in hoher Qualität erhalten wird. Die im Retentat enthaltenen aufkonzentrierten „Spurenstoffe“ (z.B. Kupfer, Gold, Molybdän, Sulfat etc.) können mit geeigneter Technologie (Ionenaustausch, Elektrolyse, Elektrodialyse, Fällung und Eindickung, thermische Behandlung oder Extraktion mit organischen Polymeren) ggf. separiert, als Wertstoffe zurückgewonnen oder müssen immobilisiert werden. Bei Wertstoffrückgewinnung bietet sich die Möglichkeit einer (partiellen) Gegenfinanzierung. **Zu erwartende Schwierigkeiten** sind vor allem die Beständigkeit der Membranmaterialien bei niedrigen pH-Werten und die sehr hohe Konzentration der Inhaltsstoffe. Letzteres kann zur Folge haben, dass es bei weiterer Aufkonzentrierung zur Ausfällung von Komponenten auf der Membranoberfläche aufgrund der Überschreitung des Löslichkeitsproduktes kommen kann – dem so genannten Scaling. **Der entscheidendste Vorteil von anorganischen (Keramikmembranen) im Gegenteil zu organischen (Polymermembranen)** ist die chemische Beständigkeit in aggressiv-saurem Milieu (bis pH=0,5). Hiermit ließe sich die Neutralisation mit ihren oben beschriebenen Folgen umgehen und das AMD könnte unbehandelt ins System gebracht werden. Der Umstand, dass die Trennung bei der Nanofiltration und der Reversosmose im Bereich geladener Moleküle und polyvalenter Ionen liegt, rückt ein weiteres entscheidendes Phänomen, das im Zusammenhang mit Keramikmembranen auftritt, in den Vordergrund. Die elektrischen Wechselwirkungen zwischen der Membranoberfläche und dem Elektrolyten (also AMD-Wässer) gewinnen bei diesen Teilchengrößen neben dem sterischen Effekt allein an Bedeutung für den Trennerfolg und können weiterhin zur selektiven Trennung von An- und Kationen genutzt werden. Das bekannte amphotere Verhalten von Keramikmembranen ist auf die pH-abhängige Oberflächenladung der Membran zurückzuführen. Das bedeutet, dass je nach pH-Wert des Elektrolyts die Oberfläche der Membran eine positive oder negative Ladung besitzt und folglich entweder positiv oder negativ geladenen Ionen besser abhält (CONDOM *et al.* 2004). Als markante Größe sei hier der isoelektrische Punkt (IEP) genannt, der über das Strömungspotential bestimmt werden kann und den pH-Wert angibt, bei dem die Oberfläche pH-abhängig gesamt elektrisch neutral scheint. Die gezielte Verwendung von bestimmten Oberflä-

Tab. 1: Zusammensetzung des chilenischen Grubenwassers, dass als AMD-„Referenzwasser“ im Rahmen der Versuche an der TU Bergakademie Freiberg, Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umweltverfahrenstechnik eingesetzt wurde.

Messobjekt	Wert	Messobjekt	Wert
pH-Wert	2,71	Leitfähigkeit	11.100 $\mu\text{S}/\text{cm}$
CSB	364 mg/L	TOC	70 mg/L
Sulfat	14.100 mg/L	Chlorid	16,55 mg/L
Kalium	910 mg/L	Nickel	3,97 mg/L
Bor	11,5 mg/L	Natrium	19,5 mg/L
Kupfer	2830 mg/L	Blei	2,38 mg/L
Eisen	983 mg/L	Kadmium	0,26 mg/L
Aluminium	1310 mg/L	Mangan	262 mg/L
Kalzium	413 mg/L	Barium	$\leq 0,1$ mg/L
Magnesium	759 mg/L	Chrom	$\leq 0,1$ mg/L

chenladungen – im Bereich der NF meist mehrwertige funktionelle Gruppen – wirkt sich vorteilhaft auf die Abtrennung von Ionen und geladenen Molekülen sowie die Selektivität der Membran aus (ARKI 2002). Bei der Aufbereitung von AMD könnte dies ein entscheidender Vorzug sein, da z.B. selektiv die schwer entfernbaren Sulfate zurückgehalten werden.

Nanofiltration ist aufgrund von hohem Flux (Permeatfluss je Filtrationsfläche) und vergleichsweise niedrigen Betriebsdrücken (3 bis 30 bar) zwischen Ultrafiltration und RO einzuordnen. Die NF scheint unter Berücksichtigung der zuvor genannten Fakten die geeignetste Methode zur Behandlung anorganisch belasteter Industrie- und Grubenwässer zu sein. Die Abtrennung kleinster molekularer Verbindungen und der Rückhalt polyvalenter Ionen, ist dabei für die Behandlung von Grubenwässern ausreichend, da diese vorwiegend mit mehrwertigen Ionen belastet sind. Zur Einschätzung der Eignung für den Bereich der sauren Bergbauwässer sind dennoch folgende Überlegungen zu berücksichtigen:

- Der Rückhalt von Sulfat durch RO stellt kein Problem dar. Die Abtrennung von Sulfaten oder anderen Inhaltsstoffen ist hierbei aber, im Gegensatz zur NF, relativ unspezifisch.
- Es kann verstärktes Scaling als Folge der Überschreitung des Löslichkeitsproduktes auftreten.
- Eine Vorbehandlung durch Mikrofiltration zur Partikelentfernung ist dringend erforderlich und auch in Meerwasserentsalzungsanlagen gängig.
- Das Retentat enthält nun alle gelösten Substanzen in hoher Konzentration. Dieser

Strom muss nachbehandelt werden, um die Wertstoffe zu separieren.

- Ein wesentlicher Nachteil der RO gegenüber der NF ist der deutlich höhere Energiebedarf (Druck).
- Eine pH-Wert Regulierung ist notwendig, da die Polymermembranen empfindlich gegen extreme pH-Werte sind. Problematisch ist hierbei die Verwendung von CaCO_3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als „Regulator“. Durch die Verbindung von Calcium und Sulfat kann es schnell zur Bildung einer CaSO_4 -Schicht auf der Membranoberfläche kommen.

2 Material und Methoden

2.1 Referenzwasser und Analytik

Im experimentellen Teil wurde der Vergleich der relevanten Membranfiltrationsvarianten zur Aufbereitung von AMD durchgeführt. Hierbei sollten im Speziellen die Verfahren der Nanofiltration und der Umkehrosmose im Hinblick auf ihre technische Anwendbarkeit geprüft werden. Hierzu wurden Polymer- und Keramikmembranen untersucht und in der anschließenden Diskussion verglichen.

In den Experimenten wurde mit Modelllösungen (CuSO_4 , 50 $\text{mgCu}^{2+}/\text{L}$) und mit einem realen AMD-Referenzwasser gearbeitet. Dieses Wasser entstammt einer chilenischen Kupfermine und hat die typischen Charakteristika saurer Grubenwässer, wie sie zuvor besprochen wurden. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 1 dargestellt und zeigt einen pH=2,71 und 14 g/L Sulfat. Weiterhin dominieren die Parameter Eisen, Kupfer und Aluminium die Zusammensetzung des Wassers.

Tab. 2: Übersicht der Membranen, die durch Vorversuche auf hohen Rückhalt und Flux untersucht wurden. Der Betriebsdruck wurde mit 10 bar festgelegt, der Feed-Volumenstrom auf 500 L/h eingestellt.

Membranbezeichnung	Rückhalt (bei 10 bar)	Flux (bei 10 bar)
Osmonics DK (NF)	83%	4,2 [L/m ² h bar]
Osmonics HL (NF)	76%	6,7 [L/m ² h bar]
Alfalaval NF99 (NF)	85%	3,9 [L/m ² h bar]
Alfalaval DSS HR98PP (RO)	89%	2,2 [L/m ² h bar]

Die pH-Werte wurden mittels HACH Sensation378 oder WTW pH340 gemessen. Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte ebenfalls mit dem HACH Sensation378 oder mit dem Messgerät Cond 340i der Firma WTW. Die Sulfatgehalte wurden durch Trübungsmessung mit einem Schnelltest der Firma HACH Lange (LCK153, 40–150 mg/L) bestimmt. Die Proben wurden entsprechend dem Messbereich verdünnt. Die Bestimmung der Kationen erfolgte mittels ICP-UV/VIS.

2.2 Versuche mit Keramikmembranen

Da keramische Membranen Oberflächenladungen tragen und der IEP pH-Wert-abhängig ist, wurde in den durchgeführten Versuchen der pH-Wert variiert. Die Messung des Strömungspotentials und der selektive Rückhalt der einzelnen Komponenten sollten ermittelt werden. Da sich die im Elektrolyt befindlichen Ionen gegenseitig komplex beeinflussen, wurde in einem 1. Versuch zur besseren Interpretierbarkeit eine Modelllösung aus Kupfer(II)-sulfat verwendet. In einem weiteren Versuch wurde das AMD-Referenzwasser in Verdünnung 1:20 verwendet, da sich sonst die charakteristische Ladungsverteilung in der Helmholtz'schen Doppelschicht nicht ausbilden kann. Die hohe Konzentration der Ionen in der Flüssigkeit verhindert einen effizienten Aufbau der Ladungsverteilung auf der Membranoberfläche (Adsorptiv), der ein Großteil der Trennwirkung zukommt.

Die Versuche wurden mit einer keramischen Einkanalröhre aus TiO₂ durchgeführt. Diese Membranen mit dem Markennamen Inopor® werden vom Hermsdorfer Institut für technische Keramik (HITK) gefertigt und haben einen Porenradius von 0,9 nm, womit sie zu den feinsten Nanofiltrationsmembranen gehören, die derzeit erhältlich sind. Die Messung des Strömungspotentials erfolgte bei einer Durchflussmenge von 4,5 L/min entsprechend einer mittleren Überströmungsgeschwindigkeit von 230 m/s. Es wur-

den ein Versuch unter pH-Variation zur Ermittlung des IEP und ein weiterer Versuch zur Bestimmung des Gesamtrückhalts (gemessen an der Leitfähigkeit) und der Ionenrückhalte durchgeführt. Die Resultate werden in Abschnitt 3.1 gezeigt und diskutiert. Die pH-Variation erfolgte durch Zugabe von 0,05 M H₂SO₄ bzw. 0,05 M Natronlauge.

2.3 Versuche mit Polymermembranen

Die wichtigsten Merkmale im Hinblick auf die Eignung der untersuchten Membranen waren natürlich ein möglichst hoher Rückhalt für die im AMD gelösten Ionen und hohe Flux-Werte, die bei variierenden Drücken erzielt werden können. In den Versuchen wurden Membranen verschiedener Hersteller auf ihre Eignung zur Aufbereitung von AMD untersucht. Neben vorhandenen Membranen stellte die Firma Alfa Laval® für diese Zwecke freundlicherweise Nanofiltrationsmembranen des Typs NF99 und Umkehrosmosemembranen des Typs DSS HR98PP zur Verfügung. In den Versuchen erfolgte eine Variation der Parameter Druck und Konzentration. So konnten die Abhängigkeiten von Flux und Rückhalt von diesen Einflussgrößen geprüft werden. Des Weiteren wurde die Überströmungsgeschwindigkeit verändert, um Veränderung des Fluxes und die Ausbildung von Scaling zu untersuchen.

In Vorversuchen wurden alle Membranen hinsichtlich Rückhalt und Flux in Abhängigkeit vom Betriebsdruck (10 bar) untersucht und die vier in Tabelle 2 genannten Membranen für weitere Untersuchungen ausgewählt.

In den folgenden Versuchen mit den in Tabelle 2 genannten Membranen wurde auf eine Neutralisation verzichtet. Zum einen konnte so verstärktes Scaling durch Aufkalkung des AMD-Referenzwassers vermieden werden, so dass lediglich das natürliche Scaling-Potential des Wassers eine Rolle spielte. Weiterhin musste aufgrund des beschränkten Vorrates des Referenz-

renzwassers auf eine pH-Wert-Variierung verzichtet werden. Im Rahmen einer Beständigkeitsuntersuchung wurden die vier genannten Membranen allerdings für drei Wochen in das AMD-Referenzwasser eingelegt.

3 Resultate und Diskussion

3.1 Keramikmembranen

Abbildung 2 zeigt die Resultate der Bestimmung des isoelektrischen Punktes. Der Rückhalt von Ionen wurde über die Leitfähigkeit bestimmt, die mit der tatsächlichen Ionenkonzentration stark korreliert. Bei $\text{pH} < 6$ konnte kein nennenswerter Rückhalt (lediglich 0 bis 20%) ermittelt werden. Erst bei $\text{pH} > 6 \dots 6,5$ erhöhten sich sowohl der negative Anstieg (Zur besseren Veranschaulichung wurden die Werte der Steigung mit (-1) multipliziert.) der Regressionsgeraden des Strömungspotenzials als auch der Rückhalt. Die zuvor beschriebenen Oberflächeneffekte scheinen also zur Geltung zu kommen. Für eine Behandlung von unneutralisiertem AMD scheint die gewählte Membran also ungeeignet, da der IEP zu hoch liegt und entsprechende Rückhalte erst nach Neutralisation eintreten würde.

Wie Abbildung 3 zeigt wurden Eisen und Aluminium über den gesamten untersuchten pH-Bereich gut zurückgehalten. Lediglich bei $\text{pH} = 3,7$ (Originalzustand des Wassers) fand sich ein Minimum des Metallionenrückhalts. Der Kupferrückhalt verblieb im pH-Bereich zwischen 3 und 5 relativ konstant mit Werten um 30% bis 40% und stieg ab $\text{pH} = 6$ stark auf Werte über 90% an. Es ist zu vermuten, dass neben der Trennung durch die Membran auch $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($3 < \text{pH} < 4$, nach LUAB 2001) und $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($4,5 < \text{pH} < 5,5$, nach LUAB 2001) sowie in höheren pH-

Bereichen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ausgefallen sind und somit ebenfalls zum Rückhalt beigetragen haben.

Sulfat wurde bemerkenswerterweise am besten bei $\text{pH} 3$ separiert. Diese Beobachtung kann durch eine Adsorption von Sulfationen an der protonierten Membranoberfläche sowie auf die Ansäuerung mit Schwefelsäure zurückgeführt werden. Auch wenn im Vergleich eine Verringerung des Sulfatgehaltes im Permeat auf ca. 60 mg/l (Vermutlich durch Bindung an die Membranoberfläche) eingetreten war, so war durch Zugabe von Schwefelsäure der Sulfatgehalt von ca. 150 mg/L ($\text{pH} = 3,7$) auf 220 mg/L ($\text{pH} = 3$) im Feed angestiegen, was zu einer teilweise ausschließlich rechnerischen Erhöhung des Rückhalts führte. Ansonsten lag der beobachtete Sulfatgehalt zwischen 30% und 40%. Vergleicht man die Resultate mit Abbildung 2 so kann diese Vermutung auch bestätigt werden. Im Bereich unterhalb des IEP ist die pH-Wert abhängige Änderung des Strömungspotential vergleichsweise konstant und darüber hinaus nahe 0, was auf eine gleichmäßige Ladungsabsättigung der Membranoberfläche schließen lässt, wodurch nicht mit einer wesentlichen Verbesserung der Trenneigenschaften durch elektrische Wechselwirkung bei niedrigeren pH-Werten zu rechnen ist.

Keramikmembranen scheinen insoweit ungeeignet, da der IEP bei TiO_2 -Membranen des Typs Inopor® zu hoch liegt, um Sulfat erfolgreich zurückzuhalten. Kationen konnten dagegen gut bis sehr gut entfernt werden, was neben der Membrantrennung auch auf einen Rückhalt durch Fällung zurückgeführt wurde. Vergleichbare Membranen mit niedriger liegendem IEP (z. B. SiO_2 -Membranen) sollten deshalb in zukünft-

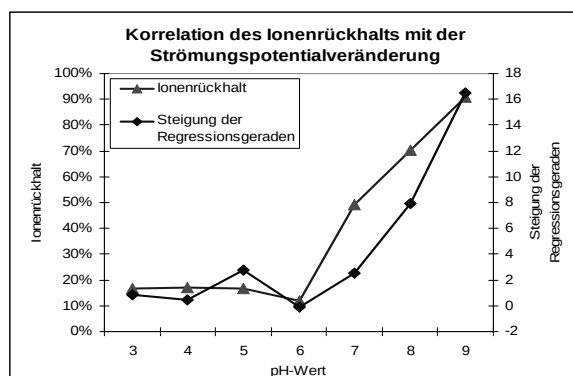


Abb. 2: Korrelation Ionenrückhalt und Strömungspotential Versuch 1.

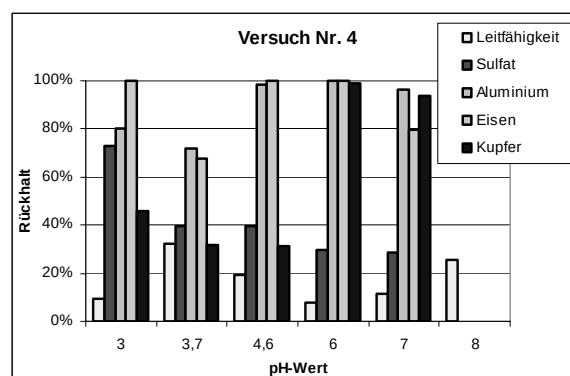


Abb. 3: Rückhalt der einzelnen Ionen aus dem Versuch mit AMD.

tigen Versuchen auf ihre Eigenschaften bezüglich des Sulfatrückhaltes untersucht werden. Weiterhin wäre eine Verfahrenskombination mit einer Fällungstufe interessant. Die Restgehalte an Schwermetallen und Sulfat könnten über die untersuchte Membran reduziert werden. Da nach einer Kalkmilchfällung allerdings eine Anreicherung mit Ca^{2+} erfolgt, ist mit Scaling zu rechnen.

3.2 Polymermembranen

Abbildung 4 zeigt die Gesamtionenrückhalte gemessen an der Leitfähigkeit der vier aus Tabelle 2 untersuchten Membranen über dem Betriebsdruck, der zwischen 5 und 40 bar (Betriebsdrücke für NF < 50 bar, für RO < 200...300 bar) variiert wurde. Wie zu erkennen ist zeigen die beiden Osmonics-NF-Membranen vergleichsweise geringe Rückhalte. Im Gegensatz erreichen die Alfalaval-Membranen (NF99: Nanofiltration, DSS HR98PP: Umkehrosiose) Rückhalte um 90%. Der asymptotische Verlauf

der Kurven deutet für die Alfalaval-Membranen auf finale Rückhaltewerte zwischen 95% und 100% hin, während die Osmonics-NF-Membranen im betrachteten Versuch nur Werte zwischen 80% und 90% erreichten.

Abbildung 5 können Aussagen über die Selektivität der untersuchten Membranen gegenüber unterschiedlichen Kationen und Sulfat entnommen werden. Offensichtlich lag der Rückhalt jeder Spezies höher als der Gesamtrückhalt, was auf die hohe Gesamtionenkonzentration zurückzuführen ist. Ein linearer Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Gesamtionenkonzentration ist nur in geringen Konzentrationsbereichen zu erwarten. Weiterhin kann bestätigt werden, dass die Rückhaltewirkung der Umkehrosiosemembran (Alfalaval DSS HR98PP) relativ unspezifisch ist. Alle Einzelionenrückhalte zeigen für die RO-Membran vergleichbare Werte. Die NF-Membranen (Osmonics, Alfalaval NF99) zeigten bei den durchgeführten Versuchen das

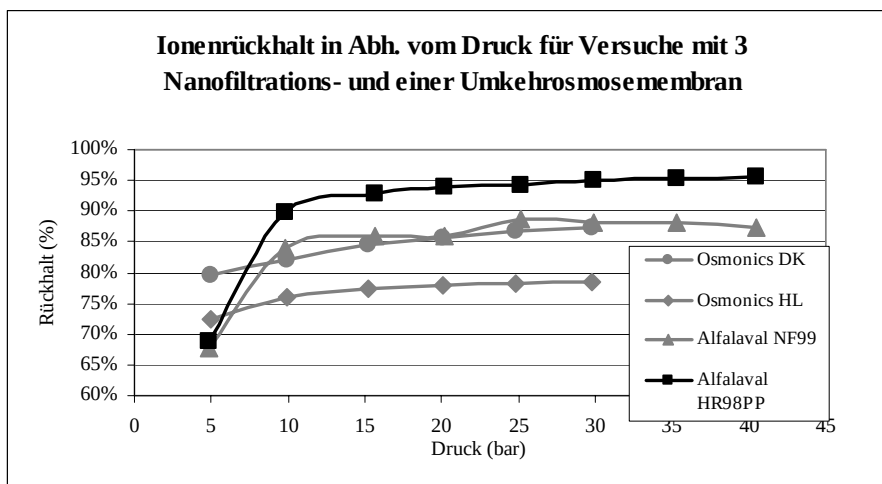


Abb. 4: Ionenrückhalt in Abhängigkeit vom Druck für eine Umkehrosiosemembran (Alfalaval DSS HR98PP) und 3 Nanofiltrationsmembranen (Osmonics DK und HL, Alfalaval NF99).

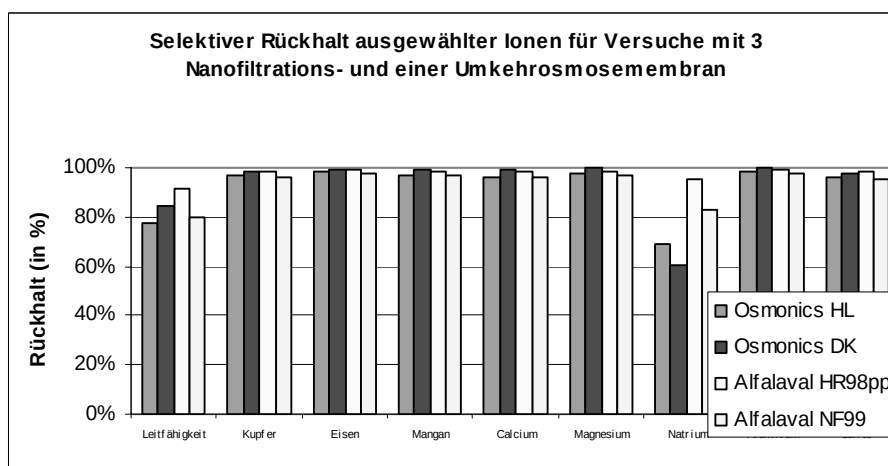


Abb. 5: Selektiver Rückhalt ausgewählter Ionen.

gleiche Verhalten. Der geringere Rückhalt von Natriumionen durch die untersuchten NF-Membranen ist auf deren monovalenten Charakter zurückzuführen.

4 Zusammenfassung

Ziel der Experimente war die Überprüfung der technischen Eignung und Anwendbarkeit der Membranfiltration für die Aufbereitung von AMD. Im Mittelpunkt der Versuche stand ein Vergleich zwischen Keramik- und Polymermembranen, sowie eine Gegenüberstellung von NF und RO-Membranen.

Die beispielhafte Untersuchung einer TiO_2 – Keramikmembran brachte aufgrund des hoch liegenden isoelektrischen Punktes lediglich (pH ca. 6,5) geringe Ionenrückhalte. Keramikmembranen mit niedriger liegendem IEP könnten dagegen auch bei niedriger liegenden pH-Werten etwa im Bereich von unbehandelten AMD-Wässern zufriedenstellende Ergebnisse liefern. Weiterhin bestünde die Möglichkeit bei Einsatz von TiO_2 – Membranen eine Verfahrenskombination mit einem vorgeschalteten Fällungsverfahren anzustreben. Hierbei ist aber verstärkt auf Scaling zu achten, vor allem wenn die Fällung mit Kalkmilch oder CaCO_3 erfolgt.

Die Experimente mit Polymermembranen zeigten hingegen gute Ergebnisse für die Behandlung von unbehandeltem AMD. Die untersuchten Nanofiltrations- und RO-Membranen lieferten gute bis sehr gute Outputqualitäten entsprechend der erzielten Rückhalte. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass RO Membranen im Vergleich zu NF Membranen üblicherweise niedrigere Permeatflüsse liefern, was in den Versuchen bestätigt wurde. Es ist zu überlegen, ob NF-Anlagen im Gegensatz zu energie- und damit kostenintensiveren RO-Anlagen eine sinnvollere Alternative darstellen, selbst wenn eine zweite NF-Behandlungsstufe notwendig ist, um die geforderte Outputqualität zu erreichen. Die Untersuchung einer höheren Ausbeute (Permeatfluss je Feedfluss) konnte im Rahmen der Untersuchungen aufgrund der technischen Spezifikationen der Anlage nicht erfolgen. Es ist aber anzunehmen, dass bei großer Ausbeute verstärkt Scaling auftritt, und dass dieses Problem eine potentielle Beschränkung der Anwendung darstellt.

Zunächst scheinen Membranverfahren zur Aufbereitung von AMD geeignet. Dabei können NF oder RO Membranen einen entscheidenden Beitrag zur zweckmäßigen Aufbereitung leisten. Allerdings sind weitere Untersuchungen zur

Abschätzung des Scalings bei höherer Ausbeute und zum Einfluss des pH-Wertes bei keramischen und Polymermembranen notwendig. Die Entsorgungsfrage blieb im Rahmen dieser Arbeit weitestgehend offen. Da das Retentat nun alle gelösten Substanzen in höherer Konzentration enthält, muss dieser Strom nachbehandelt werden. Neben der Immobilisierung der Inhaltsstoffe des Retentats wäre auch eine Wertstoffrückgewinnung denkbar, die eine partielle Gegenfinanzierung der Behandlungsanlage ermöglicht. Für die Immobilisierung scheint dabei lediglich die Präzipitation und Trocknung des anfallenden Schlammes mit anschließender Deponierung möglich. Für die Wertstoffrückgewinnung müssen Verfahren wie Ionenaustausch, Elektrolyse, Elektrodialyse etc. auf ihre Anwendbarkeit untersucht werden.

5 Literaturhinweise

- ARKI, P. (2002): Untersuchung des Einflusses der Oberflächenladung von keramischen Ultra- und Nanofiltrationsmembranen auf deren Filtrationseigenschaften in wässrigen Medien. – Dissertation TU Bergakademie Freiberg.
- AUBÉ, B. (2004): The Science of Treating Acid Mine Drainage and Smelter Effluents. – Quebec.
- AUBÉ, B. & ZINCK, J. M. (1999): Comparison of AMD Treatment Processes and their Impact on Sludge Characteristics. – Proceedings for Sudbury '99, Mining and the Environment II.
- BORREGAARD, N. *et al.* (2000): Confronting sustainability in the mining sector – what role for a sustainability fund? – Report to UNEP, October 2000.
- CONDOM S. *et al.* (2004): Use of ultra- and nanofiltration ceramic membranes for desalination. – Desalination Magazine, **168**.
- LUAB: Landesumweltamt Brandenburg (2004): Tagebauseen: Wasserbeschaffenheit und wassergütwirtschaftliche Sanierung – Konzeptionelle Vorstellungen und erste Erfahrungen. – Band 35, Cottbus.
- MILLS, C. & ROBERTSON, A. (1995): An introduction to Acid Rock drainage.
<http://technology.infomine.com/enviromine/ard/home.htm> (Stand 04.2007)
- RAUTENBACH, R. (1997): Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. – Berlin Heidelberg (Springer).
- STAUDE, E. (1992): Membranen und Membranprozesse. – VCH: 219-243.
- STEWART, D., NORMAN, T. *et al.* (1997): Utilisation of a ceramic membrane for acid mine drainage treatment. – Tailings and mine waste.