

Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen aus Baggerschlick - Stand der Untersuchungen, offene Fragen, Probleme der Umsetzung

Wolfgang Calmano

Kurzfassung

Schwermetalle lassen sich mit Auslaugungsverfahren aus dem Schlick entfernen. Unter diesen Möglichkeiten ist die Behandlung mit Säuren derzeit am besten untersucht. Bei pH-Werten kleiner 2 werden die meisten Schwermetalle freigesetzt.

Ein Verfahren zur Auslaugung von Neckarbaggergut mit Salzsäure wurde bereits vorgestellt /1/. In unserer Arbeitsgruppe wurden Untersuchungen zur Entgiftung von Baggerschlamm aus dem Hamburger Hafen mit Hilfe eines kombinierten Verfahrens von chemischer und bakterieller Laugung durchgeführt. Bei dieser Methode kann die Säurezugabe deutlich vermindert werden.

Die Hauptproblematik der Auslaugungsverfahren dürfte wohl in den ungeheuren Mengen an Schlick liegen, die jährlich im Hamburger Hafen anfallen und zu bewältigen sind. Weitere offene Fragen sind die Aufbereitung der sauren Extraktionslösungen, die Wiedergewinnung oder Unterbringung der Schwermetallextrakte, die Art der Zusammensetzung sowie die umweltgerechte Beseitigung der entstehenden Abwässer und die Verwertung oder Unterbringung der behandelten Bodenmassen.

Dr.-Ing. Wolfgang Calmano
Technische Universität Hamburg-Harburg
Arbeitsbereich Umweltschutztechnik
Eissendorfer Strasse 38
2100 Hamburg 90

1. Einleitung

Schwermetalle sind im Schlick mehr oder weniger fest an die unterschiedlichsten Komponenten der Partikel gebunden. Sie befinden sich in relativ leicht austauschbaren Positionen, sind in karbonatischen, hydroxidischen, oxidischen, sulfidischen Phasen angereichert, werden von organischen Substanzen komplexiert oder sind in kaum zugänglichen, inerten Gitterpositionen von Mineralien festgelegt. Daß ein Teil der Schwermetalle - bei bestimmten Metallen sogar der größte Teil - relativ fest gebunden wird, ist für eine Ablagerung oder Deponierung einerseits von Vorteil, weil diese Schwermetallanteile geringe Mobilitäten und damit auch geringe Pflanzenverfügbarkeit besitzen. Auf der anderen Seite besteht die Möglichkeit, daß bestimmte Schwermetalle, oder Anteile davon, bei einer Änderung der äußeren Bedingungen, freigesetzt und damit verfügbar werden. Es stellt sich daher die Frage, ob es sinnvoll und möglich ist, Schwermetalle aus dem Schlick vor der Ablagerung oder Weiterverwertung zu entfernen.

In diesem Zusammenhang können 2 Behandlungsmöglichkeiten näher in Betracht gezogen werden:

- die chemische Extraktion der Schwermetalle mit Säure, und
- die Abtrennung der Schwermetalle mit Hilfe der bakteriellen Laugung, bei der praktische Erkenntnisse aus der Erzaufbereitung vorliegen.

2. Auslaugung von Schwermetallen mit Säuren

Die meisten Erfahrungen mit Auslaugungsverfahren liegen bisher bei der Säureextraktion von Klärschlämmen vor. Bei pH-Werten kleiner 2 wird - wie Abb. 1 am Beispiel von Cadmium und Zink zeigt - ein Großteil der Schwermetalle freigesetzt, soweit sie nicht an inerten Gitterpositionen der Partikel gebunden sind. Kiff und Kollegen /2; 3/ untersuchten die Auslaugung mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

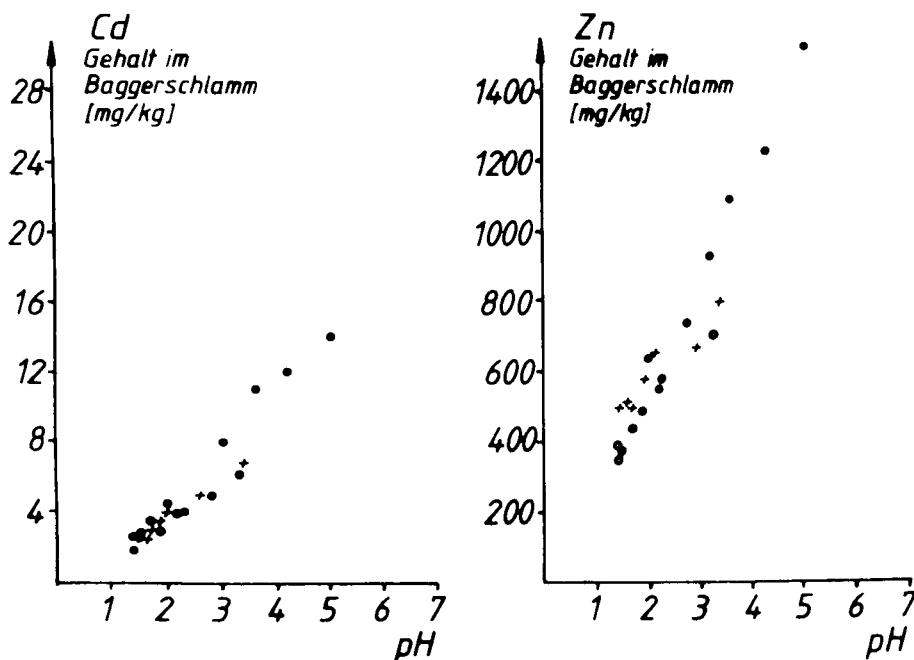


Abb. 1: Schwermetallgehalte im Hamburger Hafenschlick in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Die besten Ergebnisse wurden mit Salzsäure erreicht. Auch Wozniak und Huang /4/ behandelten Abwasserschlämme mit Salzsäure und untersuchten vor allem die Freisetzung der Schwermetalle in Abhängigkeit von pH-Wert, Feststoffgehalt und Einfluß der Behandlungszeit. Schwefelsäure als Extraktionsmittel bei Klärschlamm wurde von Oliver und Carey /5/ und von Jenkins et al. /6/ eingesetzt. Diese Methode hat allerdings den Nachteil, daß Blei nur unvollständig gelöst wird.

In der Bundesrepublik gibt es nur wenige Untersuchungen, die sich mit diesem Gebiet beschäftigen. Ein komplettes Verfahren zur Auslaugung von Neckarbaggergut stellten Müller und Riethmayer /1/ vor.

Es beruht auf

- einer Extraktion der Schwermetalle durch Behandlung mit

Zur Befreiung von groben Bestandteilen wird der Schlamm mehreren Siebvorgängen unterworfen.

Noch vor der Siebung wird der Schlamm, der mit einer mittleren Trockensubstanz von 33,3 % anfällt, mit Wasser auf die optimale Verarbeitungskonzentration von 25 % verdünnt.

Das Herauslösen der Schwermetalle erfolgt durch Ansäuerung mit 30 %iger HCl in einer Ansäuerungsrinne mit eingebauten Wehren während einer Reaktionszeit von einer Stunde. Dabei gehen neben den Schwermetallen noch die Karbonatbestandteile (im Neckar ca. 20 %) unter CO_2 -Entwicklung in Lösung. Das CO_2 wird zum kleinen Teil für die Karbonatisierung am Schluß des Verfahrens benutzt, der Hauptteil kann gereinigt und verflüssigt in den Handel gebracht werden, was die Kalkulation des gesamten Verfahrens begünstigt. Die Salzsäuredosierung wird dabei automatisch über den pH gesteuert; der End-pH liegt zwischen 0,5 und 1.

Die nächsten Verfahrensschritte bestehen in wiederholtem Separieren und Waschen. Zum Separieren eignen sich Dekanterzentrifugen; zwischen den einzelnen Zentrifugievorgängen wird jeweils mit frischem Wasser aufgenommen. Auf diese Art kann das schwer filtrierbare Material "ausgewaschen" werden.

Es reicht, vier Zentrifugen hintereinander zu schalten und dreimal dazwischen mit Wasser aufzunehmen.

Setzt man den Schwermetallgehalt, der dem Schlamm vor dem Durchgang durch die erste Zentrifuge wegen des Feuchtigkeitsgehaltes noch anhaftet, gleich 1, so beträgt dieser nach der vierten Zentrifuge nur noch 0,01, also 1 Prozent.

Durch Wiederholung dieser Operation könnte der dem dekontaminierten Schlamm noch anhaftende Restgehalt an Schwermetallen weiter gesenkt werden, was jedoch weder notwendig noch opportun erscheint.

Bei der Zentrifugierung fällt der ausgewaschene Schlamm mit

im Mittel 50 % TS an.

Die Hydroxidfällung und die Karbonatisierung erfolgen in getrennten Fällbehältern von jeweils 80 m³ mit ringförmigen Strömungsblechen bei einer Verweilzeit von jeweils einer Stunde.

Die Hydroxidfällung erfolgt vorzugsweise mit einer 20 %igen Kalkmilchaufschlämmung, deren Dosierung automatisch durch den pH gesteuert wird. Der End-pH liegt um 10.

Die Karbonatisierung erfolgt durch Einleiten des bei der Ansäuerung entwickelten CO₂, auch hier durch automatische pH-Steuerung bis auf einen End-pH von 9.

Das ausgefällte Schwermetallkonzentrat - im wesentlichen Hydroxide - wird durch kontinuierliche Filtration vom Filtrat abgetrennt. Das Filtrat soll nach Neutralisation in den Fluß bzw. den Hafen eingeleitet werden; es enthält ca. 3 % CaCl₂.

Der dekontaminierte Schlamm kann deponiert oder im Landschaftsbau verwendet werden. Auch die Verarbeitung zu Ziegeln wurde in Betracht gezogen.

3. Kombinierte chemische/bakterielle Laugung von Schwermetallen

In unserer Arbeitsgruppe wurden Versuche im Labormaßstab zur Entfernung von Schwermetallen aus Hamburger Hafenschlick mit schwefliger Säure und bakterieller Laugung durchgeführt.

Aufgrund von Erfahrungen bei der Manganknollen-Aufbereitung /7/ untersuchten wir zuerst die Behandlungsmöglichkeiten mit gelöstem Schwefeldioxid. Diese Behandlungsmethode hat folgende Vorteile:

- Geringere Materialanforderungen an die Extraktionsapparaturen als bei der Verwendung von starken Säuren.

- Der niedrigere Säuregehalt der Extraktionslösungen ist bei anschließenden Neutralisationsschritten günstig, da weniger Neutralisationsmittel verbraucht wird.
- Schwefeldioxid ist ein Schadstoff, fällt bei der Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen als unerwünschtes Nebenprodukt an und muß auch den Rauchgasen entfernt werden; die Kosten dürften demnach bei einer Gesamtbetrachtung der Systeme für den Einsatz von Schwefeldioxid niedriger liegen als beim Einsatz von Mineralsäuren.

Die Extraktionszeit ist für alle untersuchten Metalle sehr kurz. Abbildung 3 zeigt die gelösten Metallanteile als Funktion der Schüttelzeit bei einer Suspension mit einem Feststoffgehalt von 10 %. Die gelösten Metallanteile und damit der Wirkungsgrad steigen mit sinkenden pH-Werten und Feststoffkonzentrationen.

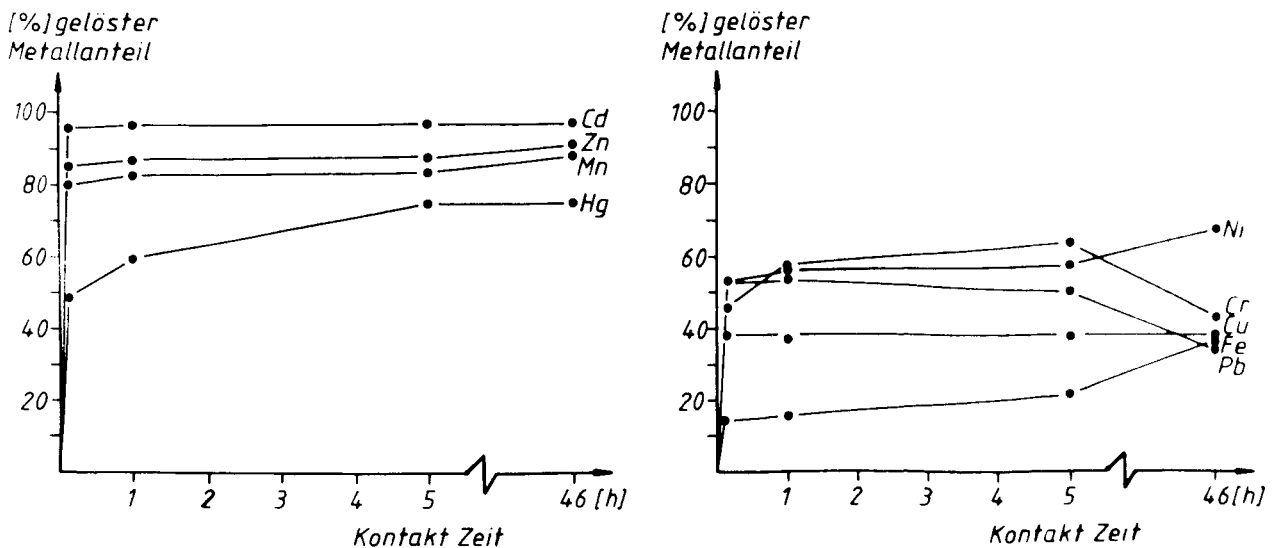


Abb. 3: Mit schwefliger Säure (6 %) gelöste Metallanteile im Hamburger Hafenschlick als Funktion der Schüttelzeit.

Bei einer Schlicksuspension mit einem Feststoffanteil von 4 % werden 40 bzw. 70 l 6 % ige schweflige Säure pro m³ benötigt, um pH-Werte von 5 bzw. 4 zu erreichen.

PH-Werte im Bereich von 4 bis höchstens 5 sind die Startvoraussetzungen für die bakterielle Laugung.

Die bakterielle Laugung beruht auf der Fähigkeit bestimmter Thiobakterien, wenig lösliche Metallverbindungen in wasserlösliche Metallsulfate überzuführen /8/. Eine wichtige Rolle spielen die Spezies *Thiobacillus thiooxidans* und *Thiobacillus ferrooxidans*. Sie wachsen in sauerstoffreicher Umgebung und verwenden das CO_2 der Luft als einzige Kohlenstoffquelle. Sie existieren ausschließlich in saurem Milieu und beginnen bei pH-Werten von ca. 4 - 5 zu arbeiten; der optimale pH-Wert liegt etwa zwischen 2 und 2,5.

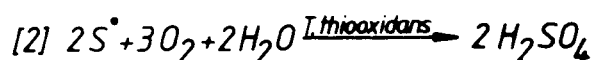
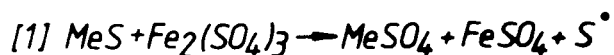
Generell können zwei Reaktionsmechanismen unterschieden werden: die direkte und indirekte bakterielle Laugung. Bei der direkten bakteriellen Laugung besteht ein unmittelbarer Kontakt zwischen Bakterien und Metallsulfid.

Direkte Laugung:



Der indirekte Mechanismus umfaßt Vorgänge, bei denen das laugende Agens durch Mikroorganismen lediglich produziert oder regeneriert wird. Sulfidische Mineralien können z. B. ausschließlich geochemisch durch Fe^{3+} -Ionen oxidiert werden. Den Bakterien kommt bei diesem Laugungsvorgang nur eine katalytische Funktion zu, indem sie die unter Normalbedingungen, d. h. in Abwesenheit der Bakterien, nur sehr langsam verlaufende Fe^{2+} -Oxidation beschleunigen. Der gleichzeitig entstehende Schwefel wird durch *Thiobacillus thiooxidans* zur Schwefelsäure oxidiert, wodurch der pH-Wert erniedrigt und damit günstige Bedingungen für das Wachstum von *Thiobacillus ferrooxidans* und für die Eisenoxidation geschaffen werden.

Indirekte Laugung:



Während der Laugung muß die Suspension gut belüftet werden. Die schweflige Säure wird dabei zur Schwefelsäure oxidiert, wodurch der pH-Wert um ca. 1 Einheit sinkt. Durch anschließende bakterielle Tätigkeit wird der pH-Wert weiter erniedrigt, so daß sich nach ca. 10 - 15 Tagen ein Wert von pH 2,1 - 2,5 einstellt.

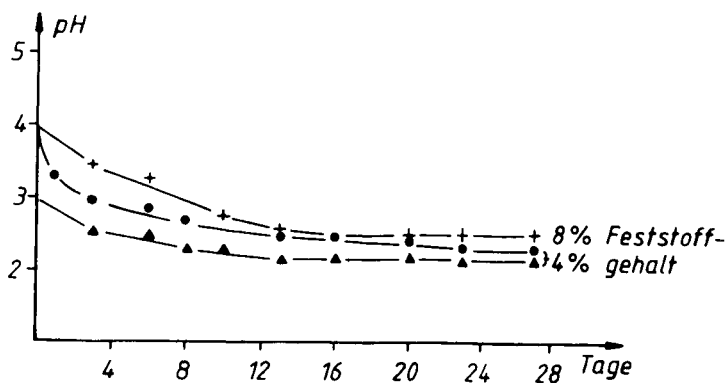


Abb. 4: pH-Werte bei der bakteriellen Laugung von Hamburger Hafenschlick bei unterschiedlichen Feststoffgehalten als Funktion der Laugungszeit.

Im Vergleich zur Laugungsmethode mit Schwefeldioxid gibt es keine großen Unterschiede für die gelösten Metallanteile bei diesem kombinierten Verfahren. Wie Tab. 1 zeigt, gibt es Ausnahmen nur für Blei, das in stärkerem Maße mit der Schwefeldioxid-Methode freigesetzt wird, und Kupfer, das bei der kombinierten Methode wesentlich bessere Ergebnisse zeigt.

	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Mn	Fe	Co	Hg
SO ₂	98	(54)	91	38	44	68	88	37		75
B.L.	99	18	95	(84)	45	66	91	37	99	

Tab. 1: Extrahierbare Metallanteile (%) mit SO₂ und bakterieller Laugung.

Der Hauptvorteil des kombinierten Verfahrens mit Schwefeldioxid und Bakterien besteht darin, daß die Säurezugabe erheblich vermindert werden kann; weniger als 10 % der Säuremengen, die in den Experimenten ohne Bakterien verwendet wurden, sind notwendig, um den pH-Wert von ca. 4 einzustellen, der für den Start der bakteriellen Aktivität in der Schlicksuspension Voraussetzung ist.

4. Diskussion

Bisher liegen für die beschriebenen Verfahren nur Erfahrungen im Modell- oder Laboratoriumsmaßstab vor.

Die bakterielle Laugung wird zwar inzwischen industriell genutzt, um insbesondere Kupfer und Uran aus Armerzen und Rückständen des konventionellen Bergbaus zu gewinnen. Die technische Durchführung beschränkt sich aber im wesentlichen darauf, daß man erzhaltiges Gestein aufschüttet, in geeigneter Weise mit einer bakterienhaltigen Suspension bewässert, die abfließende Laugungsflüssigkeit sammelt und die darin gelösten Metalle extrahiert.

In der Praxis werden 3 Verfahren eingesetzt /8/:

- Haldenlaugung,
- Haufenlaugung,
- In-situ-Laugung.

Eine Übertragung dieser Verfahren auf den feinkörnigen Hafenschlick ist nicht möglich, weil in diesem Fall einige wichtige Einflußfaktoren - z. B. ausreichende Sauerstoff- und CO₂-Versorgung, Durchlässigkeit des Materials und Feuchtigkeitsverhältnisse - nicht gegeben sind. Infrage käme wohl nur eine Art Suspensionsleaching in großen Becken oder Rührtanks, aber dieses Verfahren befindet sich gegenwärtig noch im Entwicklungs- bzw. halbtechnischen Stadium, obwohl der Einsatz zur Extraktion von sulfidischen Erzkonzentraten durchaus realistisch erscheint.

Allerdings ist Hafenschlick kein sulfidisches Erzkonzentrat, und es muß noch sehr viel Entwicklungsarbeit in ein solches

Laugungsprojekt hineingesteckt werden - auch im halbtechnischen Maßstab - bevor die Durchführbarkeit und Anwendung in der Praxis einigermaßen realistisch abgeschätzt werden kann.

Ein weiteres, großes Problem der Auslaugungsverfahren liegt in den ungeheuren Mengen an Schlick, die jährlich im Hamburger Hafen anfallen. Selbst wenn man davon ausgeht, daß von den ca. 2 Mio m³ Baggergut der relativ saubere Sand abgetrennt wird, blieben immer noch 900.000 m³ Schlick, bzw. nach der Entwässerung noch rund 600.000 m³ stichfestes Material zu bewältigen. Die Anlage, die Müller und Riethmayer /1/ für ihr Salzsäure-Laugungsverfahren vorstellten, hätte eine Kapazität von 125.000 m³/Jahr, wobei eine Feststoffkonzentration von 25 % angenommen wird. Eine solche Anlage mag für die Verarbeitung des Baggergutes aus dem Neckar - was die Mengen betrifft - durchaus realistisch sein; sie erscheint aber für die Hamburger Verhältnisse zu klein dimensioniert.

Für eine großtechnische Anwendung der bakteriellen Laugung ist der Mengendurchsatz ein noch größeres Problem. Vorausgesetzt, das Verfahren würde in diesem Maßstab als Suspensionsleaching funktionieren, könnte man sich die Durchführung in großen runden Belüftungsbecken, wie sie bei Kläranlagen zum Einsatz kommen, vorstellen. Geht man weiter davon aus, ein solches Becken hätte einen Durchmesser von 25 m und eine Tiefe von 6 m, dann erhält man ein Fassungsvermögen von ca. 3.000 m³ Schlicksuspension. Für eine erforderliche Verweildauer der Suspension von 10 Tagen - so lange brauchen die Bakterien für ihre Arbeit unter Laborbedingungen - errechnet sich ein Durchsatz von 108.000 m³/Jahr, wenn die Anlage das ganze Jahr in Betrieb wäre. Für die 900.000 m³ klassierten Schlick müßte man also 9 Becken in dieser Größenordnung bauen.

Als nächstes stellt sich die Frage: wie entfernt man die gelaugten Schwermetalle wieder aus der Lösung, und ist es

möglich, das Abwasser soweit zu reinigen, daß es umweltgerecht beseitigt werden kann?

Müller und Riethmayer /1/ schlagen vor, die Metalle durch eine Hydroxidfällung mit anschließender Carbonatfällung aus der sauren Extraktionslösung abzutrennen. Dies ist Stand der Technik, wird bei der Abwasserbehandlung in der metallverarbeitenden Industrie eingesetzt und wäre auch für die bakterielle Laugung ein denkbare Verfahren. Voraussetzung wäre in diesem Fall eine Kreislaufführung mit Aufkonzentrierung der Laugungsflüssigkeit, um den Volumenstrom der aufzuarbeitenden Extraktionslösung möglichst gering zu halten.

Das vom Calciumhydroxid-Carbonat-Niederschlag durch kontinuierliche Filtration abgetrennte Filtrat enthält, nach Auskunft von Müller, noch ca. 3 % CaCl_2 und Schwermetallkonzentrationen in der Größenordnung von 1 mg/l bei Blei, Chrom, Zink und Eisen und weniger als 1 mg/l für Cadmium, Nickel, Kupfer, Kobalt und Mangan. Für die bakterielle Laugung, bei der mit Schwefelsäure gearbeitet wird, wäre im Abwasser ohne Neutralisation nach einer Übersichtsrechnung - mit einer Sulfatkonzentration in der Größenordnung von ca. 0,05 % zu rechnen. Eine direkte Einleitung dieser Abwässer in den Fluß sollte nicht angestrebt werden. Es wäre daher zu prüfen, ob z. B. durch den Einsatz von - allerdings kostspieliger - Ionenaustauschverfahren die Schadstoffkonzentrationen weiter gesenkt werden können, um somit zusätzliche Umweltbelastungen zu vermeiden.

Die nächsten Fragen betreffen den mit Schwermetallen angereicherten Calciumhydroxid-Niederschlag. Sind die Schwermetallkonzentrationen - oder die Konzentrationen bestimmter Metalle - so hoch, daß es sich lohnt, an eine Aufbereitung zu denken? Welche Art der Aufbereitung käme in Frage? Läßt sich das Material als Rohstoff in der Industrie verwenden? Oder muß es deponiert werden? Wenn ja, wie läßt sich eine umweltgerechte Endlagerung bewerkstelligen?

All diese Fragen bedürfen noch weiterer, intensiver Untersuchungen, und solange die Verfahren nicht wenigstens im halbertechnischen Maßstab durchgeführt worden sind, lassen sich darauf nur schwer Antworten finden. Vor allem die Antwort auf die Frage, ob ein Recycling der Metalle möglich ist, wird stark von der Prozeßführung der Verfahren abhängen.

Es stellt sich weiter die Frage, was mit dem dekontaminierten Baggerschlamm geschehen soll. Eine Deponierung oder Verwendung im Landschaftsbau dürfte relativ problemlos sein, wenn einige noch offene Fragen geklärt sind, auf die am Schluß noch kurz eingegangen wird. Über Verwertungs- oder Einsatzmöglichkeiten als Sekundärrohstoff zur Herstellung von Baumaterialien wird nachgedacht. Es ist jedoch nicht ganz absehbar, inwieweit das Material durch die Säurebehandlung verändert wird, und ob die Verwertungsmöglichkeiten dadurch reduziert - oder vielleicht auch erweitert - werden.

Das gleiche Problem stellt sich auch bei der Frage nach dem Aufbringen des dekontaminierten Schlamms auf landwirtschaftlich genutzten Flächen. Wird das Material durch die Säure so verändert, daß der Anbau von Nutzpflanzen illusorisch ist? Auch hierauf ist noch keine Antwort möglich, weil Untersuchungen zu dieser Problematik meines Wissens bisher nicht durchgeführt worden sind. Abgesehen davon werden mit keinem der beschriebenen Verfahren für alle Metalle die Bodengrenzwerte nach der Klärschlammverordnung erreicht.

Obwohl Cadmium, Zink, Mangan und Kobalt nahezu vollständig extrahiert werden, bleibt die Entfernung von Blei und vor allem Quecksilber, welches im Hamburger Hafenschlick in relativ hohen Konzentrationen vorliegt, weiter problematisch. Ebenfalls offen ist das Verhalten von Arsen, das nicht gemessen wurde, und der ganzen Palette der organischen Schadstoffe, deren Auslaugbarkeit bei keinem der Verfahren untersucht wurde. Man kann aber davon ausgehen, daß nur ein geringer Anteil der organischen Schadstoffe mit Säure extrahiert wird.

Solange all dies noch offen ist, muß vor einer zu optimistischen Einschätzung der Möglichkeiten von Auslaugungsverfahren gewarnt werden. Wenn Interesse an der Weiterentwicklung dieser Verfahren besteht, und vor allem die finanziellen Möglichkeiten zur Durchführung vorhanden sind, dann sollten als nächstes die Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab durchgeführt werden.

Bis dahin ist es empfehlenswert, den kontaminierten Schlick auf einer Deponie abzulagern, die mit einer Dichtung der Sohle zum Untergrund sowie einer vernünftigen Abdeckung ausgestattet ist und den Vorteil hat, daß der Schlick unter kontrollierten Bedingungen konzentriert, auf einer relativ kleinen Fläche untergebracht wäre. Dies wäre auch von Vorteil, sollte einmal die Möglichkeit oder Notwendigkeit bestehen, das Material weiterzubehandeln.

Literatur

- (1) Müller, G. und Riethmayer, S.: Chemische Entgiftung: das alternative Konzept zur problemlosen und endgültigen Entsorgung Schwermetall-belasteter Baggerschlämme. Chemiker Ztg. 106 (1982) Nr. 7/8, S. 289/292.
- (2) Kiff, R.J. und Brown, S.: The Development of an Oxidative Acid Hydrolysis Process for Sewage Sludge Detoxification. Proc. Int. Conf. "Heavy Metals in the Environment" (1981), S. 159/162.
- (3) Kiff, R.J., Cheung, Y.H. und Brown, S.: Heavy Metal Removal from Sewage Sludges - Factors Governing Detoxification Process Efficiency. Proc. Int. Conf. "Heavy Metals in the Environment" (1983) S. 401/404.
- (4) Wozniak, D. und Huang, Y.C.: Variables Affecting Metal Removal from Sludge. Journal WPCF 54 (1982) Nr. 12, S. 1574/1580.
- (5) Oliver, B.G. und Carey, J.H.: Acid Solubilization of Sewage Sludge and Ash Constituents for Possible Recovery. Water Research 10 (1976), S. 1077/1081.
- (6) Jenkins, R.L. et al.: Metals Removal and Recovery from Municipal Sludge. Journal WPCF 53 (1981) Nr. 1, S. 25/31.
- (7) Khalafalla, S.E. und Pahlman, J.E.: Selective Extraction of Metals from Pacific Sea Nodules with Dissolved Sulfur Dioxide. Journal of Metals 35 (1981), S. 37/42.
- (8) Präve, P. et al.: Handbuch der Biotechnologie. Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden 1982.