

THEISENSCHLAMM- OXIDATIONS-PROZESS (TSOP) – LÖSUNG FÜR EIN RESTSTOFF- PROBLEM

Holger Weiß, Klaus Freyer,
Maurice Morency und Birgit Daus

Abbau und Verarbeitung von Kupferschiefer über Jahrhunderte haben im Mansfelder Land eine industrielle Monokultur entstehen lassen, die mit der Stilllegung der Hüttenbetriebe im Jahr 1990 eine Reihe von Umweltbelastungen mit zum Teil dramatischen Ausmaßen hinterlassen hat. So gehen von den ehemaligen Produktionsstandorten und Altablagerungen erhebliche Kontaminationen mit Schwermetallen und Radionukliden aus. Bei der Verhüttung des Kupferschiefers wurde das Gestein in Hochöfen bis auf circa 1300 Grad Celsius erhitzt, um als Zwischenprodukt den kupferreichen sogenannten Rohstein zu erzeugen. Die Flugstäube dieser Öfen enthielten neben den flüchtigen Metallen auch erhebliche Mengen an Kohlenwasserstoffen und Radionukliden. Das bei der



Bild 1: Theisenschlammablagerungen im Quellgebiet des Baches Glume (Helbra), im Hintergrund »Teich X« (Foto: Holger Weiß)

Nassabscheidung dieser Stäube entstehende Produkt wird nach dem Erfinder des Waschverfahrens als Theisenschlamm bezeichnet [1-4]. Der Schlamm wurde bis 1978 als Ausgangsmaterial für eine Reihe metallurgischer Prozesse verwendet; nach der damaligen Stilllegung dieser Produktionszweige fielen 220.000 Tonnen dieser Schlämme an und wurden an verschiedenen Standorten in ungesicherten Deponien eingelagert. Das Material stellt bis heute in der Region die Hauptschadstoffquelle für die Kontamination von Grund- und Oberflächenwässern dar.

Für dieses Umweltproblem im Mansfelder Land eine dauerhafte Lösung zu finden, war das Ziel eines gemeinsamen Forschungsprojektes zwischen dem Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle (UFZ) und der Université du Québec à Montréal, Kanada (UQAM).

Der Theisenschlamm

Theisenschlamm enthält erhebliche Mengen an Schwermetallen, organischen Verbindungen, darunter polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK's), Dioxine und Furane, und weist eine Radioaktivität von 5.000 bis 40.000 Becquerel pro Kilogramm auf. Diese ist auf einen erhöhten Gehalt an den natürlichen Radionukliden Blei-210 und Polonium-210 zurückzuführen [1,2]. Bemerkenswert sind auch die Konzentrationen der toxischen Elemente Arsen, Cadmium und Thallium sowie einiger Wertmetalle wie Silber, Rhenium und Germanium.

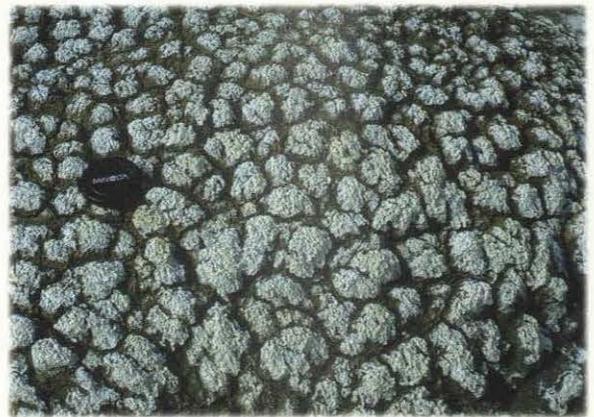


Bild 2: Oberfläche von ausgetrocknetem Theisenschlamm, weiß: Ausblühungen von Zinksalzen (Foto: Holger Weiß)

Konzentrationen einiger Elemente im Theisenschlamm

Element	Konzentration
Blei (Pb)	15 - 18 %
Zink (Zn)	14 - 16 %
Arsen (As)	0,4 - 0,6 %
Silber (Ag)	400 - 520 µg/g
Cadmium (Cd)	350 - 400 µg/g
Thallium (Tl)	300 - 400 µg/g
Quecksilber (Hg)	100 µg/g
Rhenium (Re)	100 µg/g
Germanium (Ge)	60 µg/g

Der Theisenschlamm ist ein äußerst feinkörniges Material mit einer mittleren Korngröße von 1,2 Mikrometer, wobei Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop gezeigt haben, dass diese Teilchen Aggregate aus Partikeln im Submikrometerbereich sind. Die überwiegenden Mineralphasen sind Galenit (Bleisulfid, PbS), Wurtzit und Sphalerit (Zinksulfid, ZnS) und sekundärer Anglesit (Bleisulfat, PbSO₄).

Seit 1978 wurden verschiedene Versuche unternommen, um die Wertmetalle des Materials durch hydrometallurgische oder pyrometallurgische Verfahren zu gewinnen, wobei sich aus verschiedenen Gründen keines der Verfahren als anwendbar erwies [1, 2 und 5]. Die Aufarbeitung des Materials erfordert eine flexible und möglichst emissionsfreie Technik, die in der Lage ist, den oben beschriebenen Eigenschaften Rechnung zu tragen und die verwertbaren Stoffe möglichst vollständig zu gewinnen. Keine konventionelle Trenntechnik kann für die agglomerativen Strukturen und die geringen Korngrößen angewendet werden.

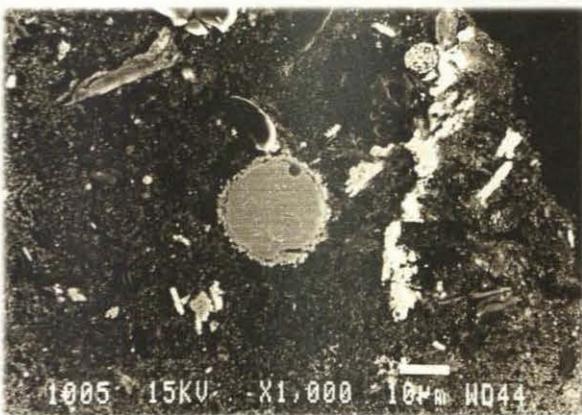


Bild 3: Die Rasterelektronenmikroskopaufnahme zeigt, dass der Theisenschlamm ein äußerst feinkörniges Material ist. Es handelt sich um Aggregate aus Partikeln im Submikrometerbereich.



Bild 4: »Teich X«, Theisenschlammdeponie am Hüttenstandort Helbra (Foto: Holger Weiß)

Der TSOP-Prozess

Eine Serie von Experimenten wurde durchgeführt, um einen Niedrigtemperaturoxidationsprozess zu entwickeln, der die sulfidischen Phasen in Sulfate überführt, und so eine Trennung der löslichen Zinksulfate von den schwerlöslichen Bleisulfaten zu ermöglichen. Das kann offensichtlich nur gelingen, wenn das Oxidationsmittel in der Lage ist, die komplexen Phasen, wie sie im Theisen-



Bild 5: In der zweiten Phase des Oxidationsprozesses steigt die Temperatur rasch auf circa 97 Grad Celsius an. (Foto: Birgit Daus)

schlamm vorliegen, anzugreifen. Der Vorteil dieser Verfahrens-idee ist, dass zum einen die organischen Schadstoffe zerstört werden und zum anderen die radioaktiven Bestandteile mit dem Blei in einer Fraktion konzentriert und abgetrennt werden können [5, 6].

Die bisher im Labormaßstab durchgeführten Untersuchungen zeigten die nahezu vollständige Oxidierbarkeit der Sulfidphasen durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) [7]. Zwei Reaktionsschritte können dabei unterschieden werden. Nach der Mischung des Schlammes mit H_2O_2 erfolgt zunächst die Oxidation der organischen Komponenten unter Temperaturerhöhung um circa 10 Grad Celsius. Nach etwa einer Stunde erreicht die stark exotherme Oxidationsreaktion der Mineralphasen ihren Höhepunkt, begleitet von einem raschen Temperaturanstieg auf etwa 97 Grad Celsius. Nach Abschluss der Reaktion liegen eine feste und eine flüssige Phase vor.

In Bild 6 sind die Ergebnisse der Elementtrennung zusammengestellt. Die einzelnen Elemente sind in Abhängigkeit von ihrer Konzentration im Theisenschlamm als Prozent Wiederfindung in der flüssigen beziehungsweise festen Phase nach der Reaktion dargestellt. Beim Prozess werden die Bleisulfide in schwerlösliches Bleisulfat umgewandelt, während das Zink in Form hydratisierter Sulfate in Lösung

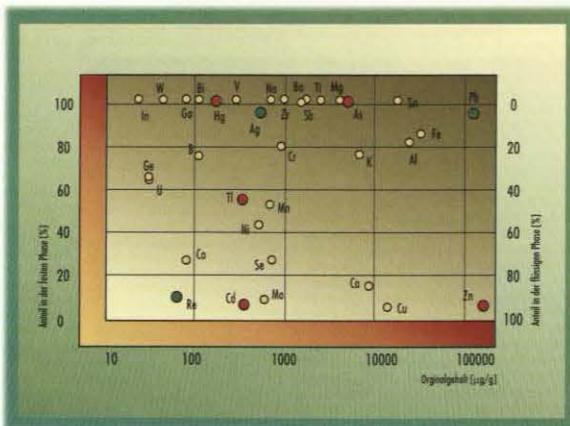


Bild 6: Elementverteilungsmuster nach der TSOP-Reaktion (Prozent der Elemente in der flüssigen bzw. festen Phase in Abhängigkeit von ihrem Gehalt im Ausgangsmaterial, toxische Elemente - rot, Wertmetalle - grün)

geht. Weitere Bestandteile des Theisenschlammes, die entweder ökonomisch (Silber, Rhenium) oder toxikologisch (Arsen, Cadmium, Quecksilber) relevant sind, werden ebenfalls in einer der beiden Phasen konzentriert und können somit separiert werden.

Konzentrationen und Stoffklassen der organischen Komponenten des Theisenschlammes, insbesondere PAK's und Bi-

phenyle werden durch den Oxidationsprozess so verändert, dass die entsprechenden B-Werte der »Holland-Liste« in den Reaktionsprodukten nicht mehr überschritten werden. Die Radioaktivität des Ausgangsmaterials folgt dem Blei und ist in der festen Phase konzentriert; inwieweit sich daraus möglicherweise Verwendungseinschränkungen für das Bleikonzentrat ergeben, ist derzeit noch nicht abschließend zu beurteilen.

Die Trennung des Bleis und des Zinks bedeutet nicht nur eine Verringerung der Abfallmasse, sondern die Verwertbarkeit der entstehenden Produkte. Sowohl das Bleisulfat (möglicherweise mit Einschränkungen) als auch die Zinkphasen stellen ein Ausgangsmaterial zur Metallerzeugung dar. Außerdem ist die Gewinnung der Wertstoffe Rhenium und Silber möglich.

Mit dem beschriebenen, einfachen Prozess können aus dem umweltgefährdenden Reststoff Theisenschlamm Wertstoffe gewonnen werden. Die Prozesskosten werden im wesentlichen durch das Wasserstoffperoxid bestimmt und können zumindest teilweise durch die Metallproduktion kompensiert werden.

Die Ergebnisse zeigen einen neuartigen, kostengünstigen Weg zur Lösung dieses Umweltproblems auf. Das Verfahren wurde unter Az 196 13 746.2 zum Patent angemeldet.

Ausblick

Mit deutschen und kanadischen Firmen wird über eine Vermarktung der Technologie diskutiert, und es wird eine Machbarkeitsstudie für den Standort Helbra im Mansfelder Land vorbereitet. Eine Anwendung auf andere sulfidische Reststoffe des Metallbergbaus und der Hüttenindustrie wird derzeit untersucht.

Literatur:

- [1] Lorenz, R. (1994): Erfahrungen, Versuche und Projekte zur Theisenschlammverwertung.- In: Sanierungsverbund Mansfeld e.V. (Hrsg.): Theisenschlamm-Tagungsband zum Kolloquium vom 7.12.93; Mansfeld
- [2] Lorenz, R., Tacke, M., Hartmann, K. und Weilandt, E. (1992): Theisenschlämme im Mansfelder Revier, Verwertung oder Deponie? - Ein Konzept zur Verwertung.- *Metall*, 46/9: 955-957; Frankfurt/Main
- [3] Arbeitsgemeinschaft TÜV Bayern/L.U.B. Lurgi-Umwelt-Beteiligungsgesellschaft (1991): Abschlußbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben »Umweltsanierung des Großraumes Mansfeld«.- 1403 S. + Anlagen; Eisleben
- [4] H. Weiß, M. Morency, K. Freyer, J. Bourne, D. Fontaine, B. Ghaleb, R. Mineau, M. Möder, P. Morgenstern, P. Popp, M. Preda, H.-C. Treutler, R. Wennrich (1997): Physical and chemical characterisation of a complexly contaminated scrubber dust - a by-product of copper smelting in Sachsen-Anhalt, Germany.-*The Science of the Total Environment*, 203 (1997), 65-78
- [5] Weilandt E. (1994): Verfahren zur Aufarbeitung des Mansfelder Theisenschlammes zu einem Einsatzstoff für Zink- und Bleihütten, In: Sanierungsverbund Mansfeld e. V. (Ed.): Theisenschlamm-Tagungsband zum Colloquium vom 7.12.93, Mansfeld
- [6] Leipner, K., Korb, J. und Hein, K. (1991): Technisch-wissenschaftliche Betrachtungen zur Verarbeitung von Mansfelder Theisenschlamm (Flugstaub).- *Erzmetall* 44/11: 560-565; Weinheim
- [7] Morency, M., Weiss, H., Freyer, K., Bourne, J., Fontaine, D., Möder, M., Morgenstern, P., Popp, P., Treutler, H.-C., Wennrich, R. (1998): Oxidation treatment of a complexly contaminated scrubber dust from copper smelting in the Mansfeld region, Germany. *The science of the total Environment*; in press

*English Abstract**Theisen sludge oxidation process (TSOP) – a solution to a residue material problem*

Centuries of copper slate mining and processing in Mansfelder Land have resulted in the development of a monoculture which in conjunction with the closure of smelting plants in 1990 has left behind a whole series of environmental pollution problems of sometimes breathtaking magnitude. The disused production plants and dumps are sources of considerable contamination by heavy metals and radionuclides. During the smelting of copper slate, the rock was heated in blast furnaces up to about 1,300°C in order to produce copper-rich 'raw matte' as an intermediate product. As well as the volatile metals, the fly ash from these blast furnaces also contained considerable quantities of hydrocarbons and radionuclides. The product formed during the wet scrubbing of this ash is known as Theisen sludge after the inventor of the scrubbing technique [1-4]. Until 1978, this sludge was used as feedstock for a whole range of metallurgical processes. Following the closure of these production sectors, about 220,000 tons of these sludges accrued and were stored at various locations in unprotected dumps. This material is still the main source of pollutants in the region contaminating both groundwater and surface water.

Finding a permanent solution to this environmental problem in Mansfelder Land was the goal of a joint research project by the UFZ and the Canadian Université du Québec à Montréal (UQAM).

JAHRESBERICHT / ANNUAL REPORT

1996 - 1997

Gewässerforschung Magdeburg
RS

Jahresbericht 1996-1997

Herausgeber:

UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
Mitglied der Hermann von Helmholtz-
Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren
(HGF)
Permoserstraße 15
04318 Leipzig
Telefon 0341/235-0

Konzept und Redaktion:

Dipl.-Chem. Doris Böhme
Dipl.-Agr.-Päd. Susanne Hufe
Telefon 0341/235-2278

Translation:

Abbey & Friedrich GbR
»The english people«, Leipzig

Fotos:

Norma Neuheiser u.a.

Luftbilder S. 118, 128:

Aerokart Delitzsch

Titel- und Layoutgestaltung,

Foto S. 8/16 und Produktion:
Peter Barczewski

Satz:

Silvio André
Karsten Heim
Bernd Jünger
Kerstin Kummer

Belichtung:

Design To Print GmbH

Druck und Verarbeitung:

Messedruck Leipzig GmbH

© August 1998

Abdruck (auch von Teilen) oder sonstige
Verwendung nur nach vorheriger Absprache
mit dem UFZ gestattet.

Gedruckt auf umweltfreundlichem,
chlorfrei gebleichtem Papier

ISSN 0948-6925