

---

# ABTRENNUNG VON ARSEN, FLUORID UND VON IONEN DER ÜBERGANGSMETALLE AUS GRUBENWASSER DER ZINNERZGRUBE EHRENFRIEDERSDORF

(WIR!-RECOMINE-VERBUNDVORHABEN

TERZINN „TECHNOLOGIEENTWICKLUNG UND ERPROBUNG FÜR NACHHALTIGES WASSERMANAGEMENT UND ADDITIVE ROHSTOFFGEWINNUNG AM MODELLSTANDORT ZINNERZGRUBE EHRENFRIEDERSDORF)“

---

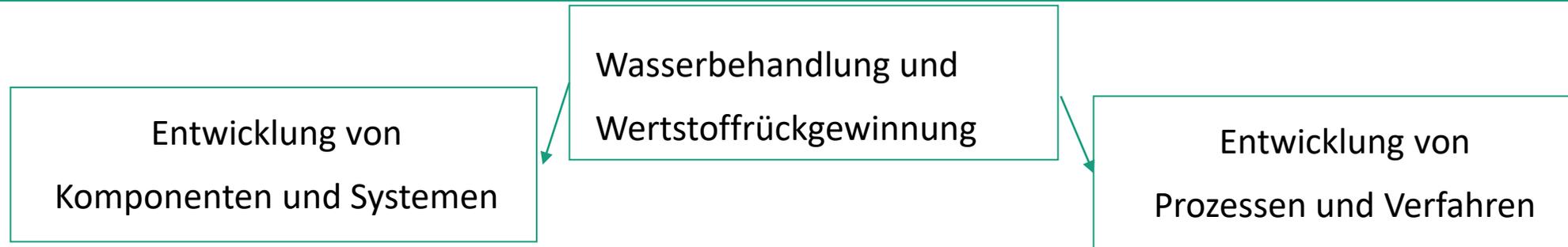
H.- J. Friedrich, IKTS / R. Stopp, ZEE / U. Jenk, Wismut GmbH



# Gliederung

- Kurze Vorstellung IKTS
- Die Zinnerzgrube Ehrenfriedersdorf
- Hydrochemie (Eigenmonitoring)
- Ansätze zur Reinigung des Grubenwassers
- Ergebnisse
- Perspektiven

# AKTIVITÄTEN IM GF WASSER (+UMWELTVERFAHRENSTECHNIK)



- Elektroden und elektrochem. Reaktoren
- Fermentationsreaktoren
- Keramischen Membranen für die NF
- AOP-Systeme auf Keramikschaumbasis
- Komplett-Systeme bis TRL 6
- Anwendungsspez. modulare Lösungen

- Aktive und passive Wasserbehandlungsverfahren
- Nährstoff- und Energierückgewinnung (N, P, K, C-org-Vergärung zu Biogas)
- Zerstörung endokrin wirksamer Spurenstoffe und von hochpersistenten Industriechemikalien (eTO)
- Recycling von Prozesschemikalien
- (Rück)Gewinnung strategischer Metalle

# Die Zinnerzgrube Ehrenfriedersdorf



- Bis zur Einstellung 1990 ca. 750 Jahre Bergbau mit vielem Auf- und Ab über die Jahrhunderte
- Förderung von insgesamt ca. 9,75 Mio t Haufwerk (Grubenhohlräume)
- Jahresförderleistung ca. 250 t Sn, 450 t As und 10 -15 t W

# Die Zinnerzgrube Ehrenfriedersdorf



- Ständiger Austrag von As, F, Fe
- Großes Inventar in Grube und in den Spülhalden  
(auch Erzvorräte)
- → „Langzeitproblem“
- Hohe As-Belastung für  
gesamte Willisch, stromab belastet  
(ca. 4 x Grenzwert, Zschopau)
- Bisher keine Behandlung

## Schadstoffaustrag über Tiefen Sauberger Stolln in die Willisch

Messstelle	Bezeichnung	Frachten						"Salzfracht"
		Al kg/a	As kg/a	Fe kg/a	Mn kg/a	Ni kg/a	F kg/a	
Versturz Haldensickerwasser	MS 2-MiWa SH1+2	168	90	673	449	16	706	100.915
Sickerwasserschacht	SH1/ RS5	99	59	407	151	5	237	43.362
Mundloch Tiefer Sauberger Stolln	MS 5 TSS	374	1091	717	593	#WERT!	7485	1.029.125
Gesenk 2. Sohle	MS3	196	196	52	620	10	186	351.451

# Ergebnisse hydrochemisches Monitoring

- Untersuchungsumfang ca. 50 Parameter/ chemische Elemente
- Wasserproben filtriert/nicht filtriert, Sedimentproben
- Kaum Spurenelemente im Grubenwasser, ausgenommen As, Mn, Ni, Zn und F
- In Sedimenten teilweise erhebliche Anreicherungen

# Erste Ergebnisse

## ■ AP 3 – technologische Probenahme und Grundlagenuntersuchungen im Labor

### ■ Eigenmonitoring IKTS – Wasserproben 04.08.2021

Parameter	Gesenk Grube	Versturz Rigole 28	Eichlerteich	Heide-Teich
Elektr. Leitf. mS/cm	0,6	<b>0,8</b>	<b>1,39</b>	0,55
Arsen ( $\mu\text{g/l}$ )	<b>75</b>	<b>465</b>	<b>463</b>	<b>190</b>
Eisen (mg/l)	<0,1	<b>2,7</b>	1,4	1,4
Mangan (mg/l)	0,6	<b>2,6</b>	<b>6,3</b>	<0,1
Nickel ( $\mu\text{g/l}$ )	13	<b>111</b>	<b>242</b>	12
Zink ( $\mu\text{g/l}$ )	<b>174</b>	<b>1.650</b>	-	-
Chlorid (mg/l)	24	24	34	18
Fluorid (mg/l)	<b>6,5</b>	<b>4,7</b>	<b>10,3</b>	2,1
Nitrat (mg/l)	5	16	4,4	9,2
Sulfat (mg/l)	149	<b>265</b>	<b>514</b>	99

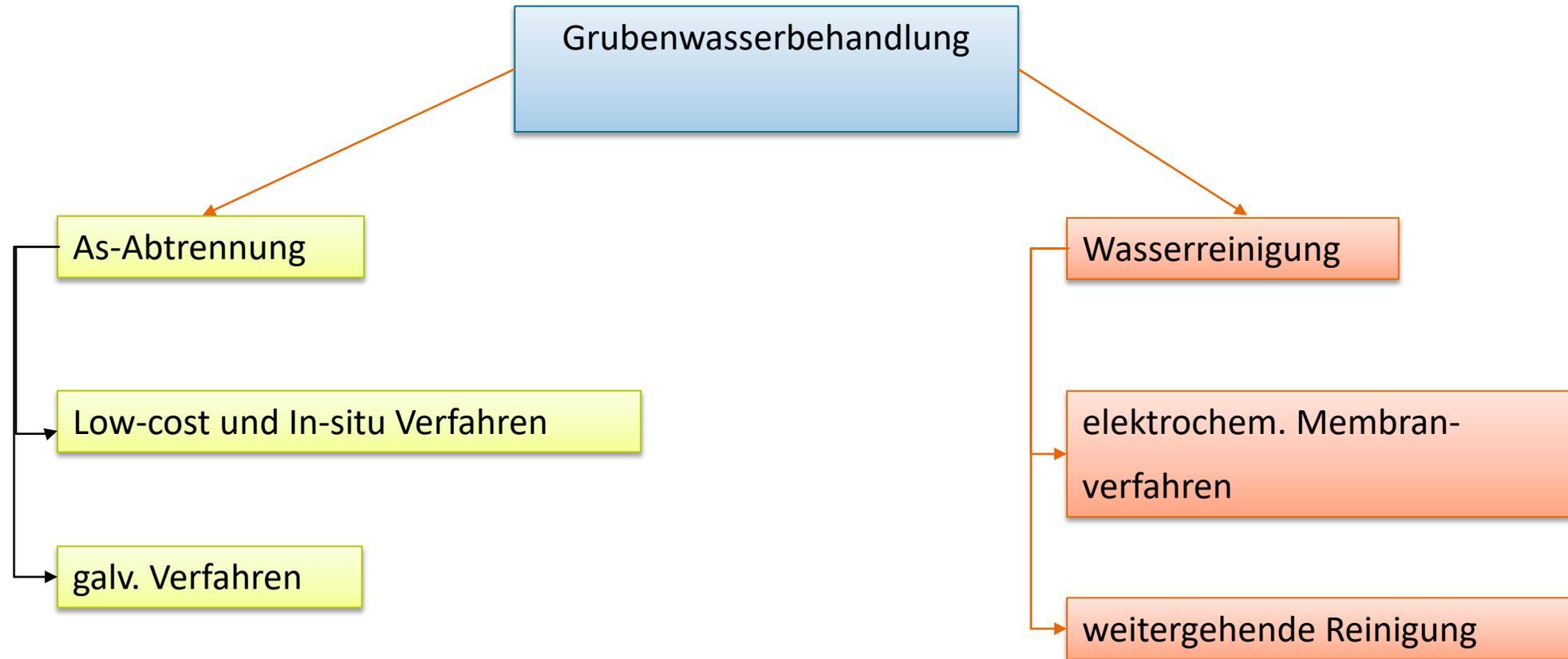
As z.T. dreiwertig

# Ergebnisse hydrochemisches Monitoring

- Eigenmonitoring IKTS – Sedimentproben 04.08.2021, Angaben in mg/kg

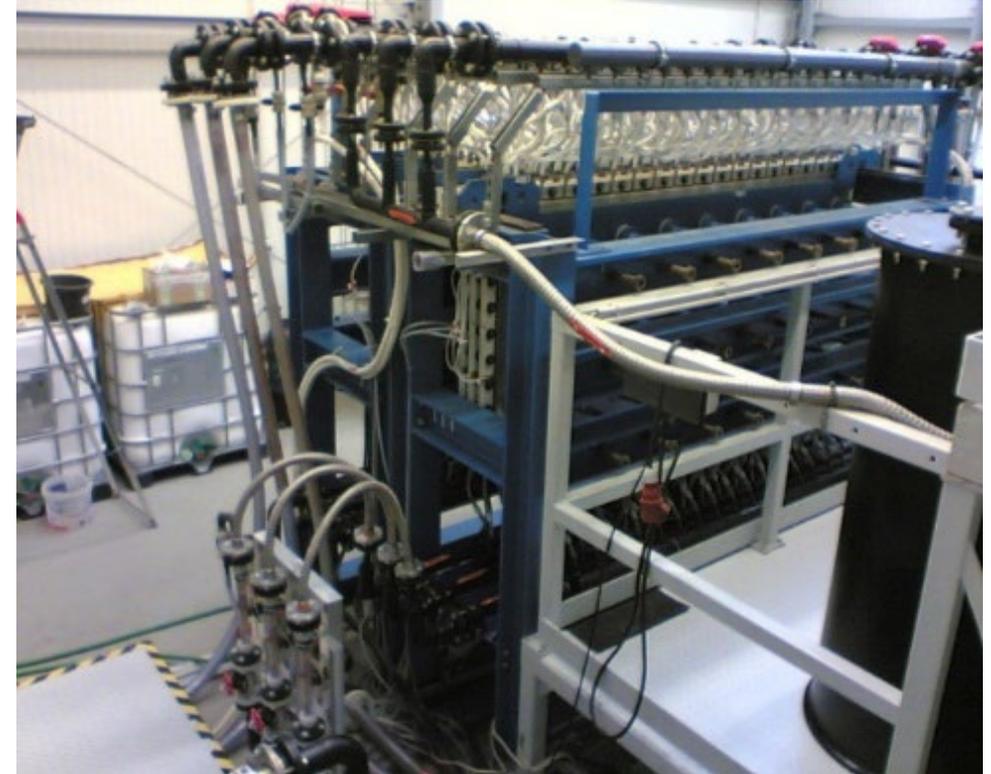
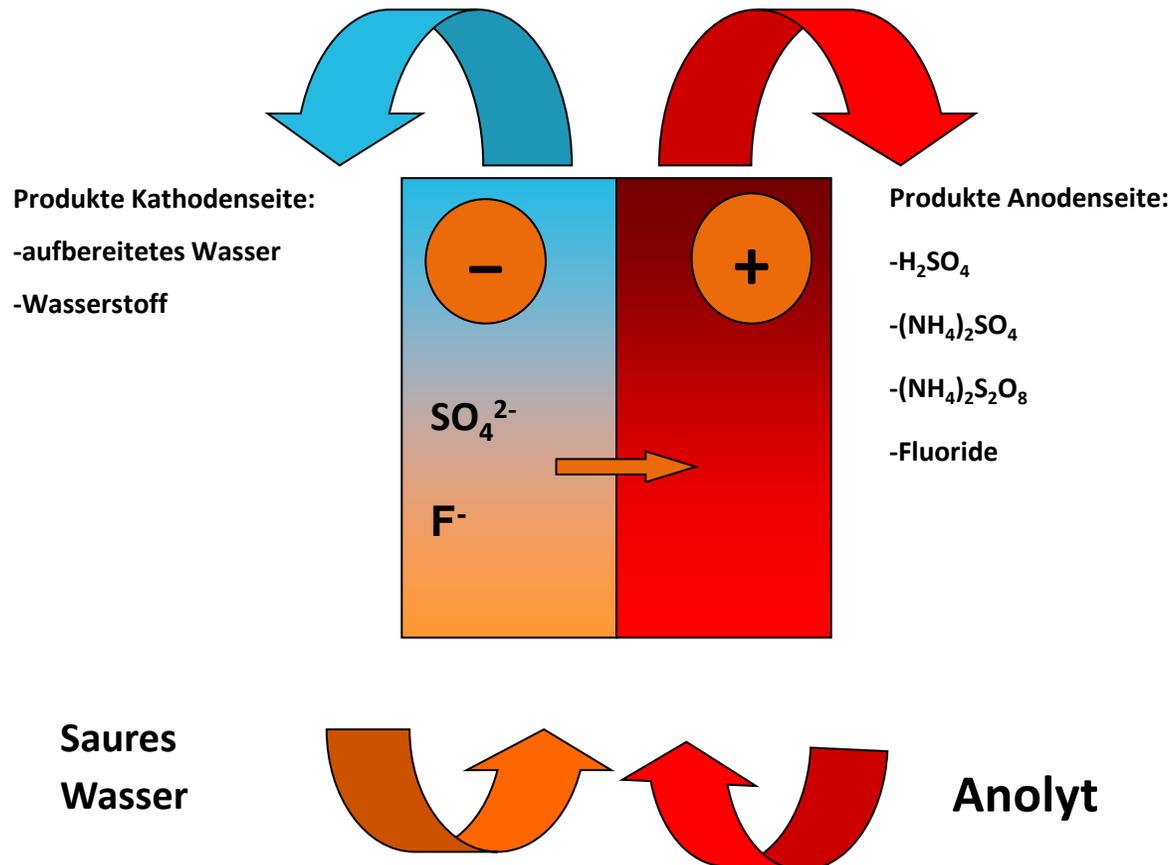
Parameter	Gesenk Grube	Versturz Rigole 28	Eichlerteich	Heide-Teich
Arsen	-	35.900	62.900	63.300
Cadmium	-	-	0,5	3,2
Eisen	-	228.000	290.000	321.000
Kupfer	-	-	104	-
Mangan	-	2.920	2.200	5.050
Nickel	-	285	-	-
Palladium	-	3,3	2,6	3,7
Zinn	-	-	0,5	3,2
Wolfram	-	9	29	22
Uran	-	34	82	14

# Verfahren zur Wasserbehandlung (Labor / Technikum Untertage)



# Elektrochemische Verfahren –

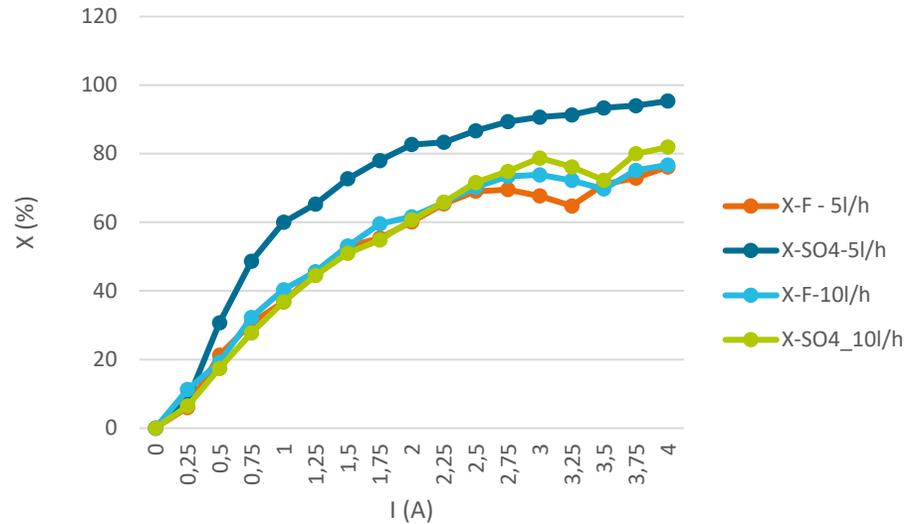
## ■ Membranelektrolyse (RODOSAN®)



Pilotanlage Sulfatabtrennung

# Ergebnisse Behandlung durch Membranelektrolyse

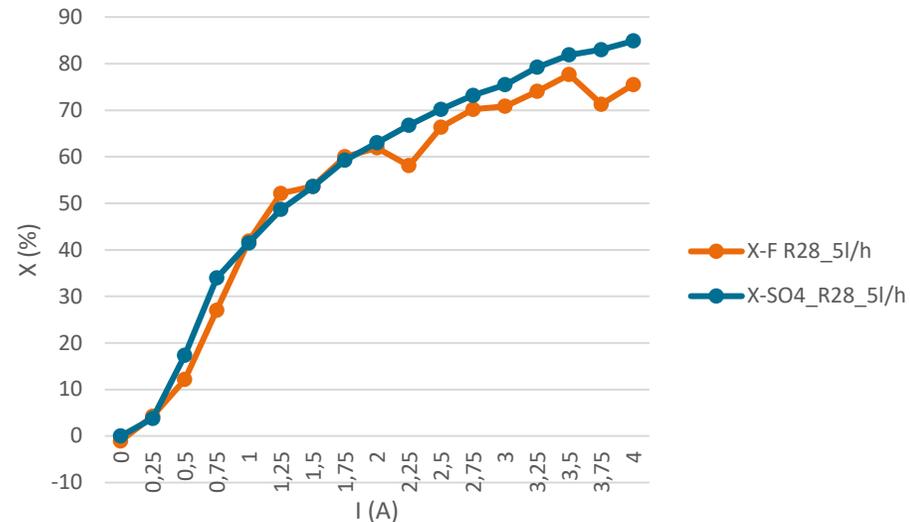
- Elektrochemische Sulfat-/Fluoridabtrennung RODOSAN®-Verfahren für mehrere Teilströme



**Gesenk** (Überlauf auf 3. Stollnsohle)

SO<sub>4</sub>-Abtrennung nicht erforderlich,

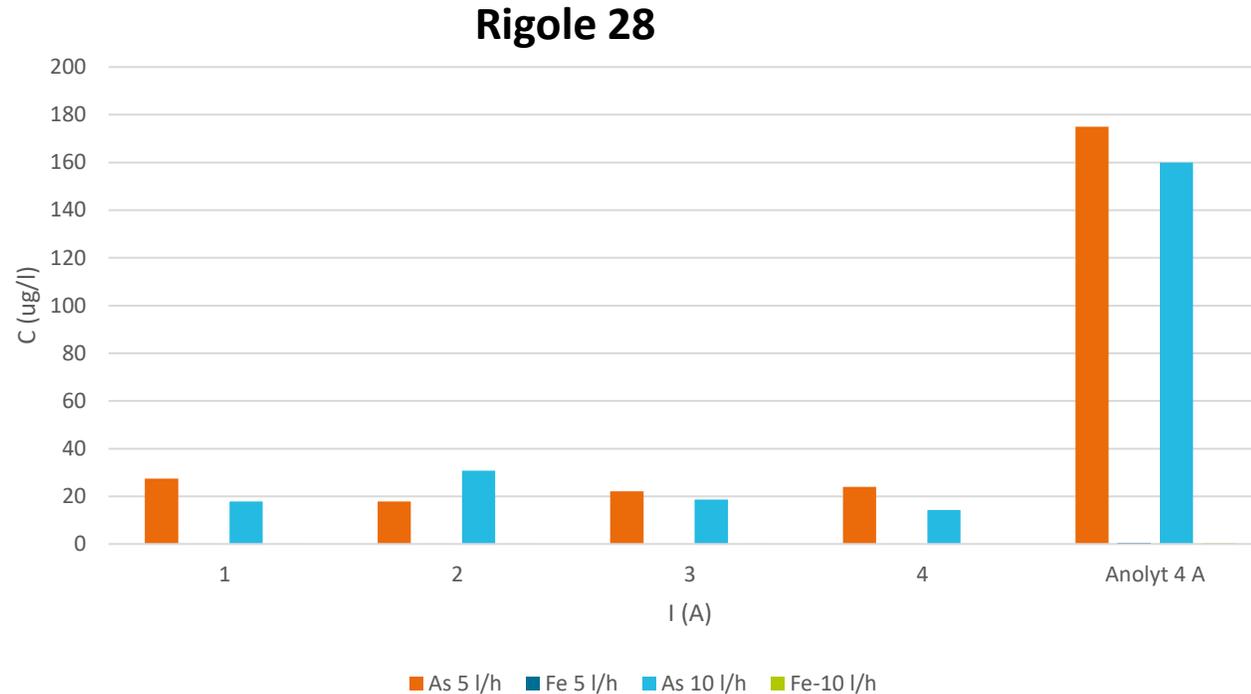
Aber für Fluorid



**Rigole 28** (Versturz aus Spülhalden  
von Übertage)

# Ergebnisse Membranelektrolyse

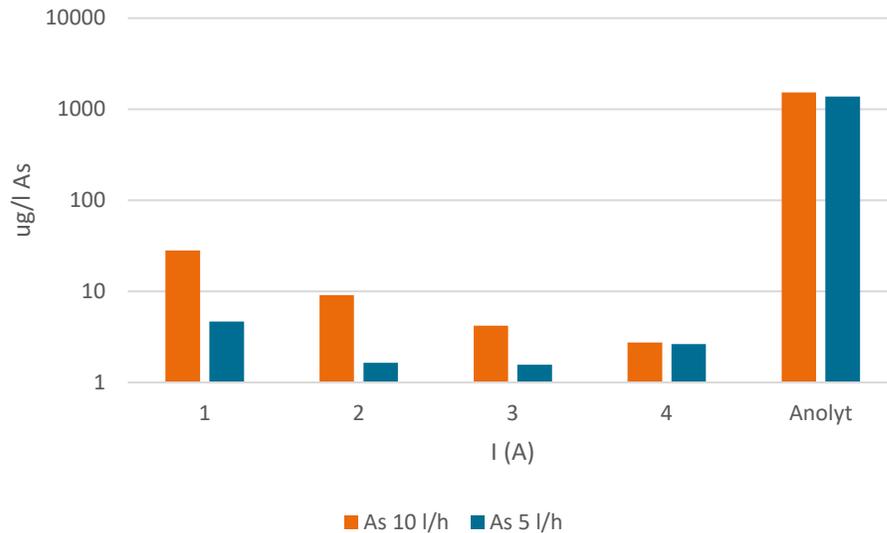
- RODOSAN<sup>®</sup>-Verfahren – As/Fe-Abtrennung/As-Anreicherung, 500 cm<sup>2</sup>-RODOSAN-Zelle
- As-Gehalt im Anolyten kann durch Membrantyp und Stromdichte beeinflusst werden



- As-Abreicherung vorwiegend über Fällung im Kathodenraum,
- As-Anreicherung Anolyt moderat
- Fe wird nahezu quantitativ entfernt

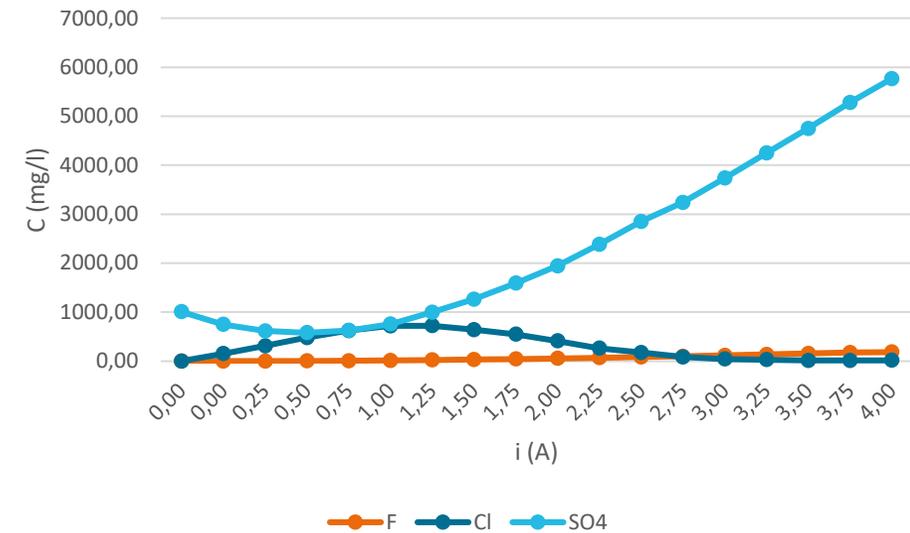
# Ergebnisse Membranelektrolyse

## Gesenk 2022 SPK Anreicherung F, Cl, SO<sub>4</sub>-alternative Membran



As-Abtrennung (logarith.), Übergang/Anreicherung im Anolyten

→ alternative Membran erlaubt bessere As Abtrennung



Anreicherung Anionen im Anolyten 10 l/h

(Cl<sup>-</sup> wird zu Cl<sub>2</sub> oxidiert)

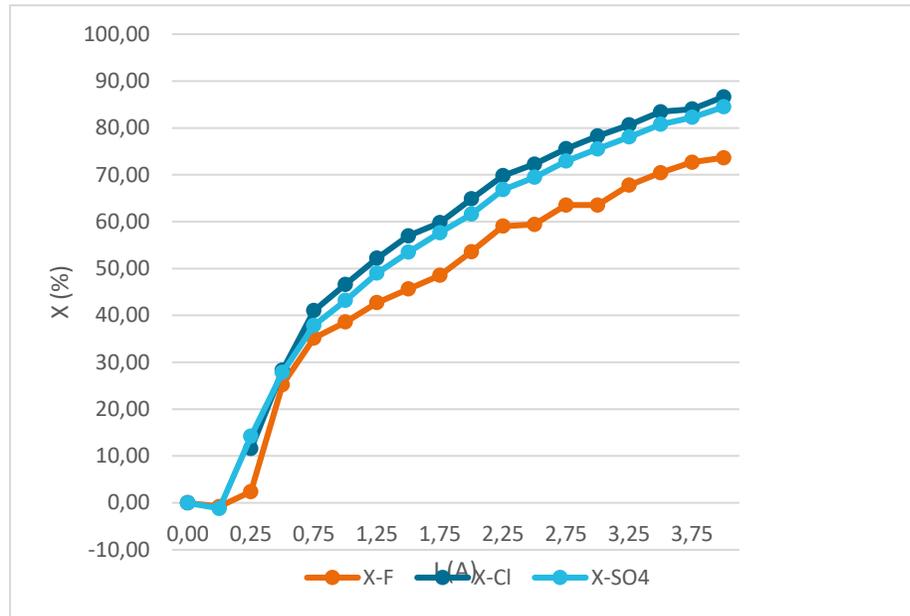
Produkt: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / F<sup>-</sup> Konzentrat + AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

# Erste Ergebnisse

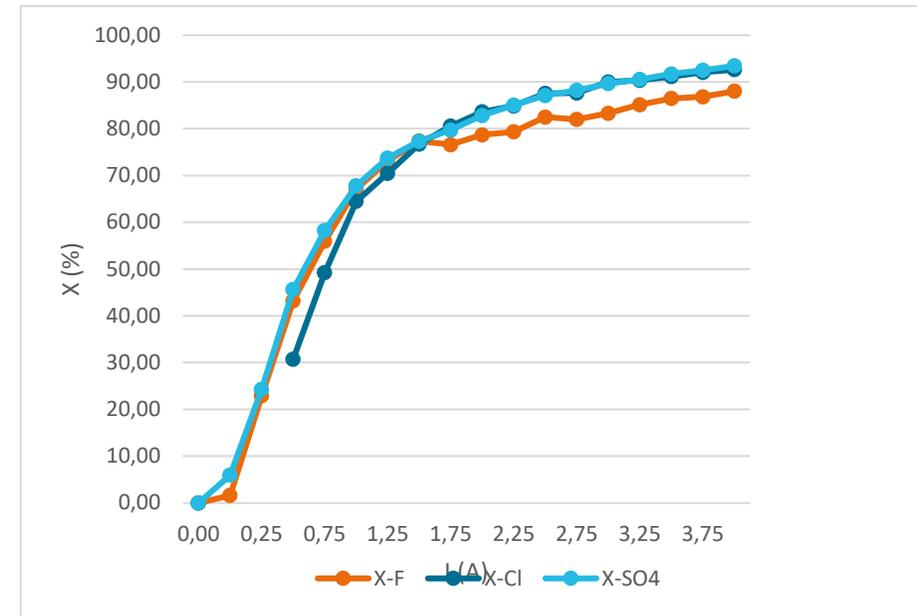
- Elektrochemische Sulfat-/Fluoridabtrennung RODOSAN®-Verfahren

Gesenk 2022

SPK Abtrennung F, Cl, SO<sub>4</sub> –Alternative Membran



10 l/h

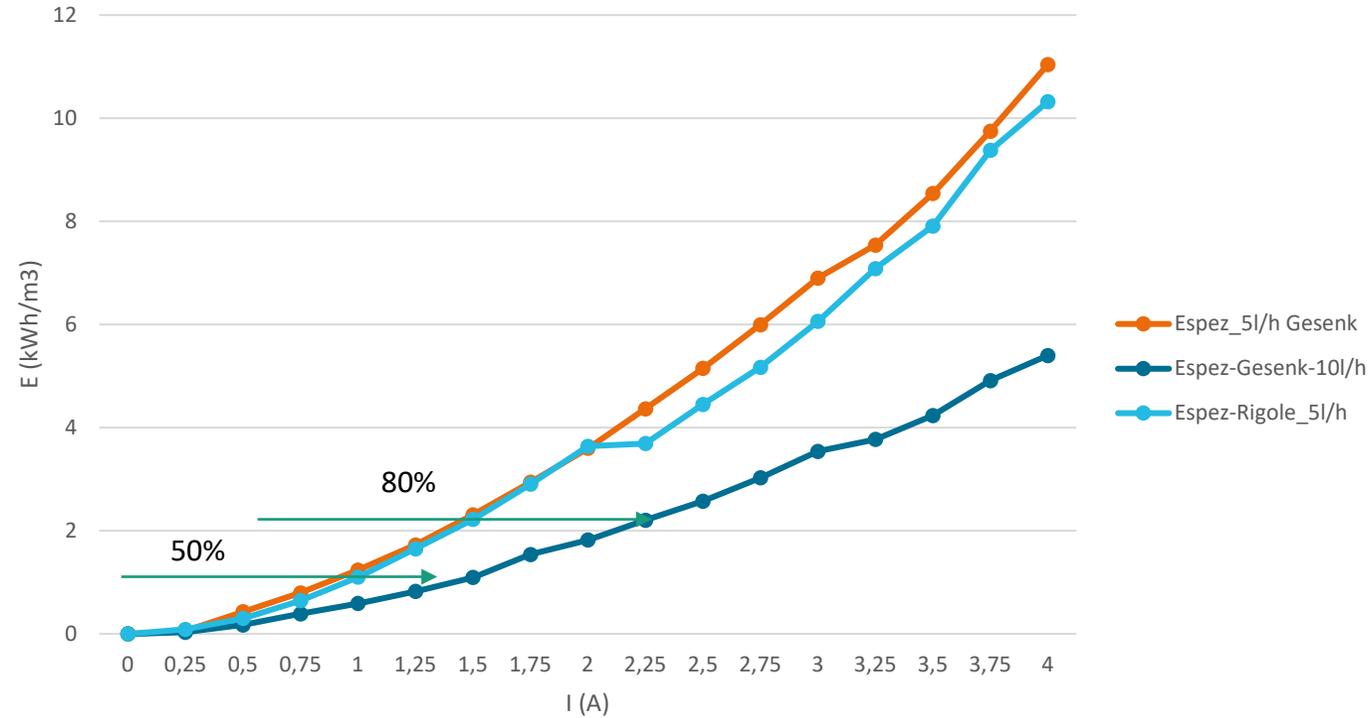


5 l/h

-deutlicher Einfluss auf F-Abtrennung erkennbar, ca. 10 % besser bei sonst gleicher Fahrweise

# Ergebnisse Membranelektrolyse

## ■ Energiebedarf und Abtrennung

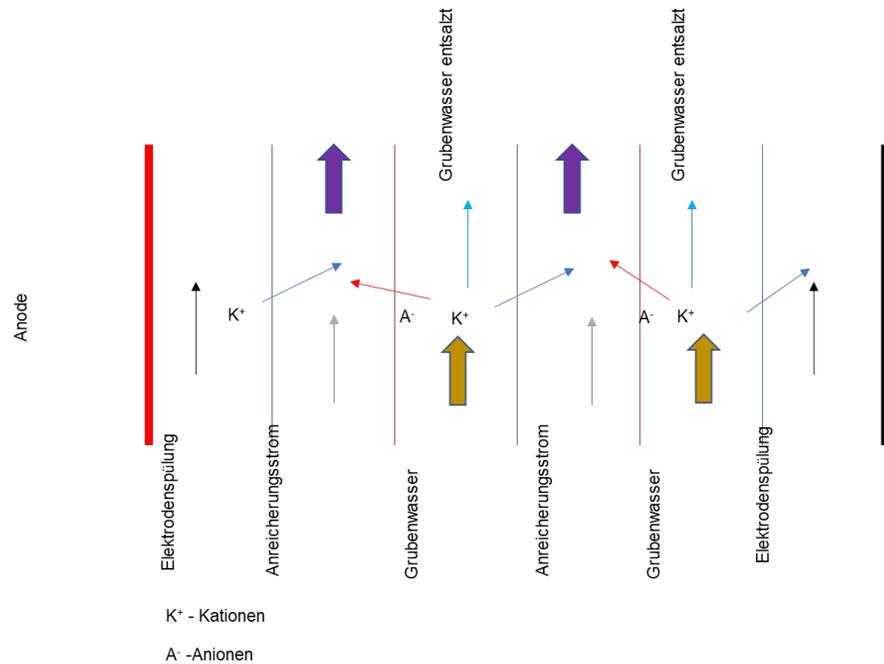


Spezifischer Energieverbrauch

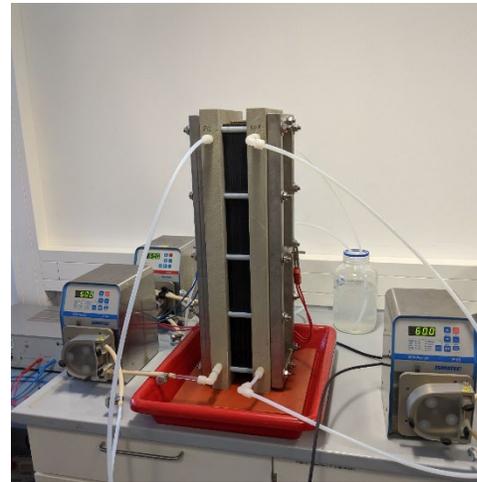
→ Mit ca. 1,5 – 2,5 kWh/m<sup>3</sup> sehr gute As-/F-Abtrennung möglich

# Weitere elektrochemische Verfahren zur Wasserbehandlung

- Elektrodialyse – keine chemische Umsetzung, nur An-/Abreicherung von Ionen
- Elektrochemische Totaloxidation zur Oxidation von  $\text{AsO}_2^-$  zu  $\text{AsO}_4^{3-}$  als Vorstufe zur As-Abtrennung mittels ED oder auf galvanisch-sorptivem Wege



Prinzip ED



ED-stack



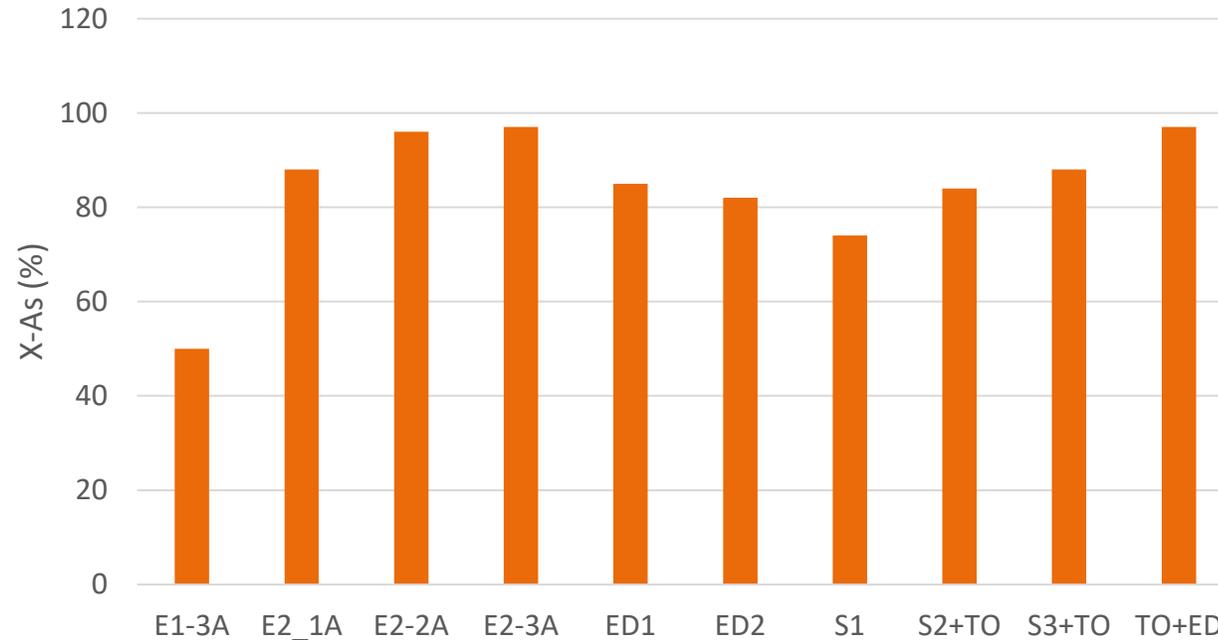
Elektrochemische Totaloxidation

# Ergebnisse Laboruntersuchungen (Zusammenfassung)

## ■ Elektrochemische As-abtrennung

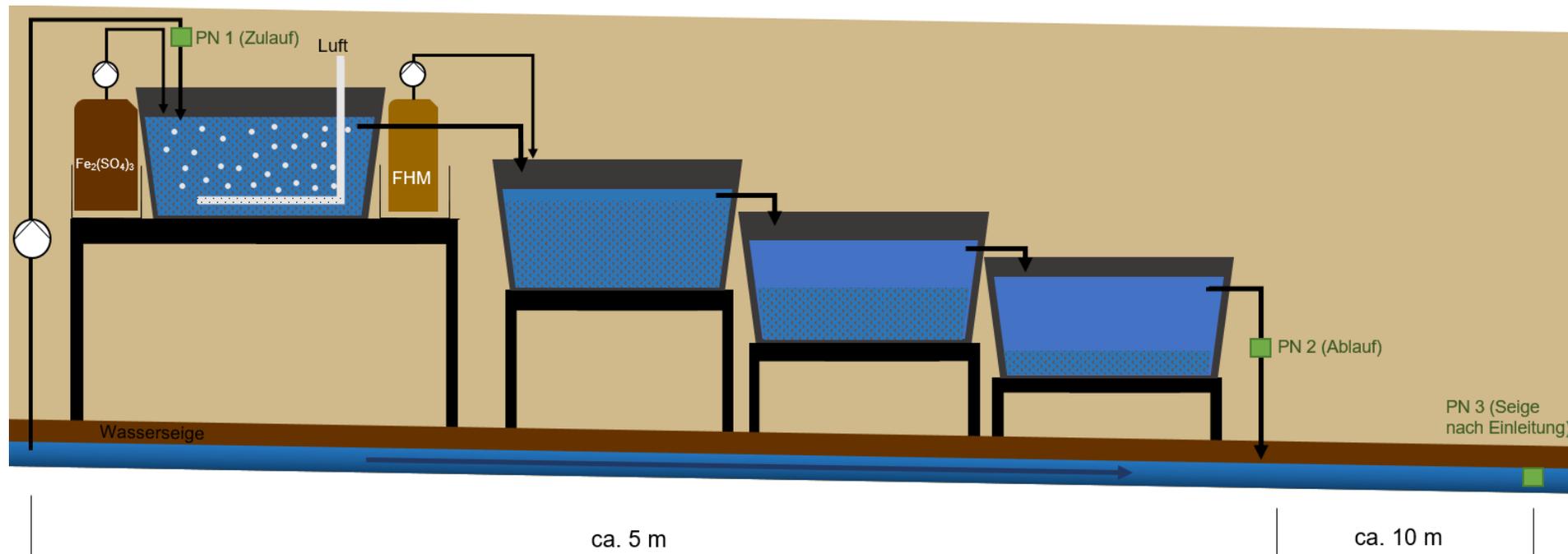
- RODOSAN®-Verfahren –Stromdichte und Art der Membran beeinflussen As-Abtrennung
- Elektrodialyse mit vorheriger As-Oxidation deutlich bessere As-Abtrennung als ohne
- Dgl. passive As-Abtrennung

Fe wurde bei den Versuchen bis auf Spuren abgetrennt



schwimmfähige Fe/  
Keramikkugeln für As-Ads.

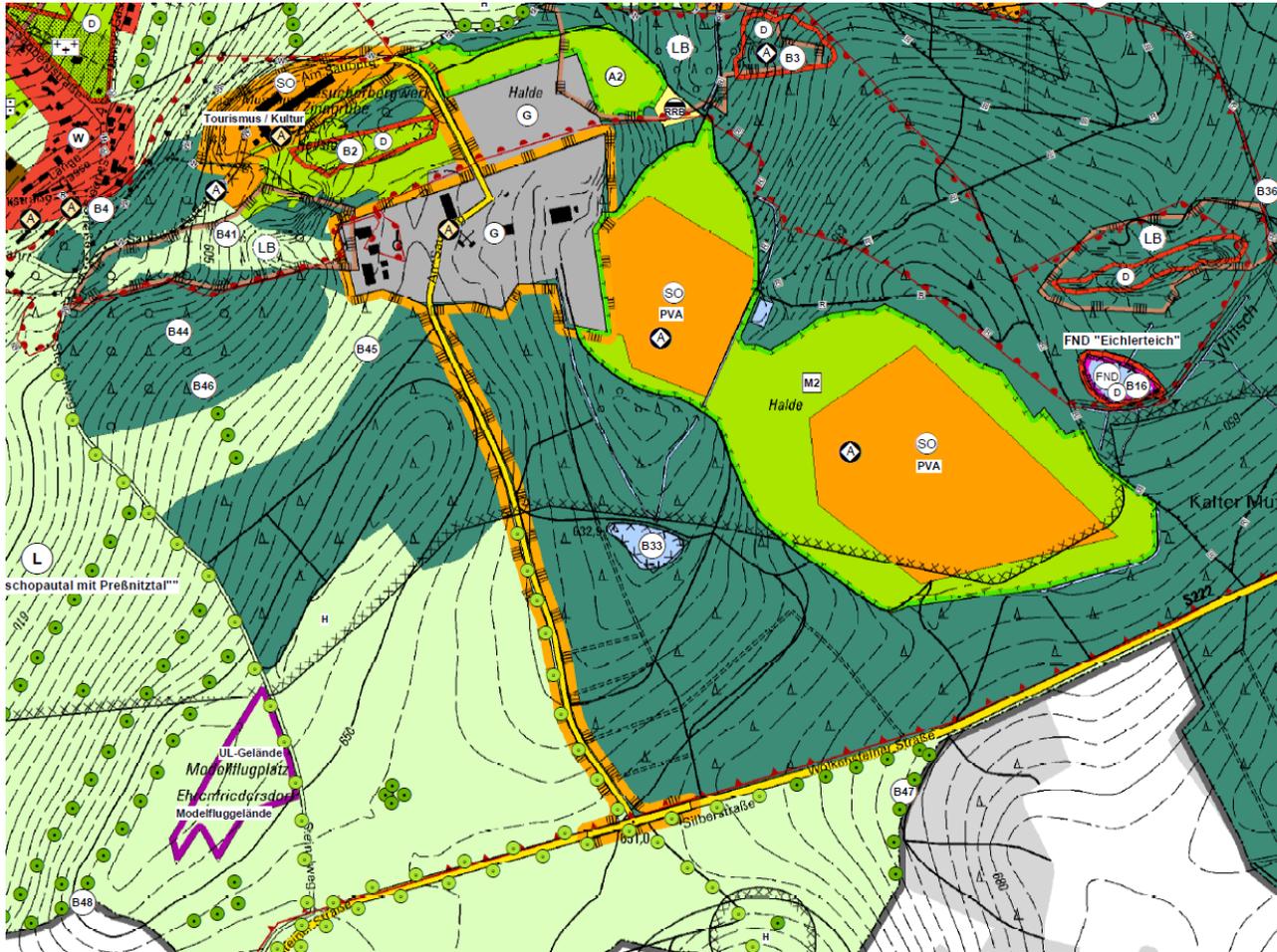
# Aktive Verfahren As-Abtrennung –As-Immobilisation im Grubenraum (Wismut)



# Perspektive für Standorttransformation

- Einige Fakten...
- Stadt Ehrenfriedersdorf plant in Zusammenarbeit mit ZEE großflächige PV-Anlagen am Standort, Erzeugungskapazität insges. >50 MWpeak (vgl. FNP)
  - Bekanntes Problem: Disparität von Erzeugung und Bedarf, Lösung : Speicherung über H<sub>2</sub>
  - Ausreichend für ca. 10 – 20 MW Elektrolysekapazität H<sub>2</sub>
  - Elektrolyse benötigt hochreines Wasser, **woher nehmen?**
- **...Angespannte Versorgungssituation bei Trinkwasser in der Region**
  - (Talsperre Cranzahl, Niederschlagsdefizite, sinkende Grundwasserpegel)
  - Überleitungen im Versorgungsgebiet mit ca. 140 Tsd. Abnehmern (80 l/s, = **Ablauf Sauberger Stolln**)
- →Chancen für Alternative Lösungen – **Erlöspotential ca. 0,25 – 1 Mio. €/a**
- Weiteres Problem: starke Erhöhung der Entsorgungskosten für Klärschlamm (ca. + 40% in den letzten 3 Jahren (As-Gehalte))

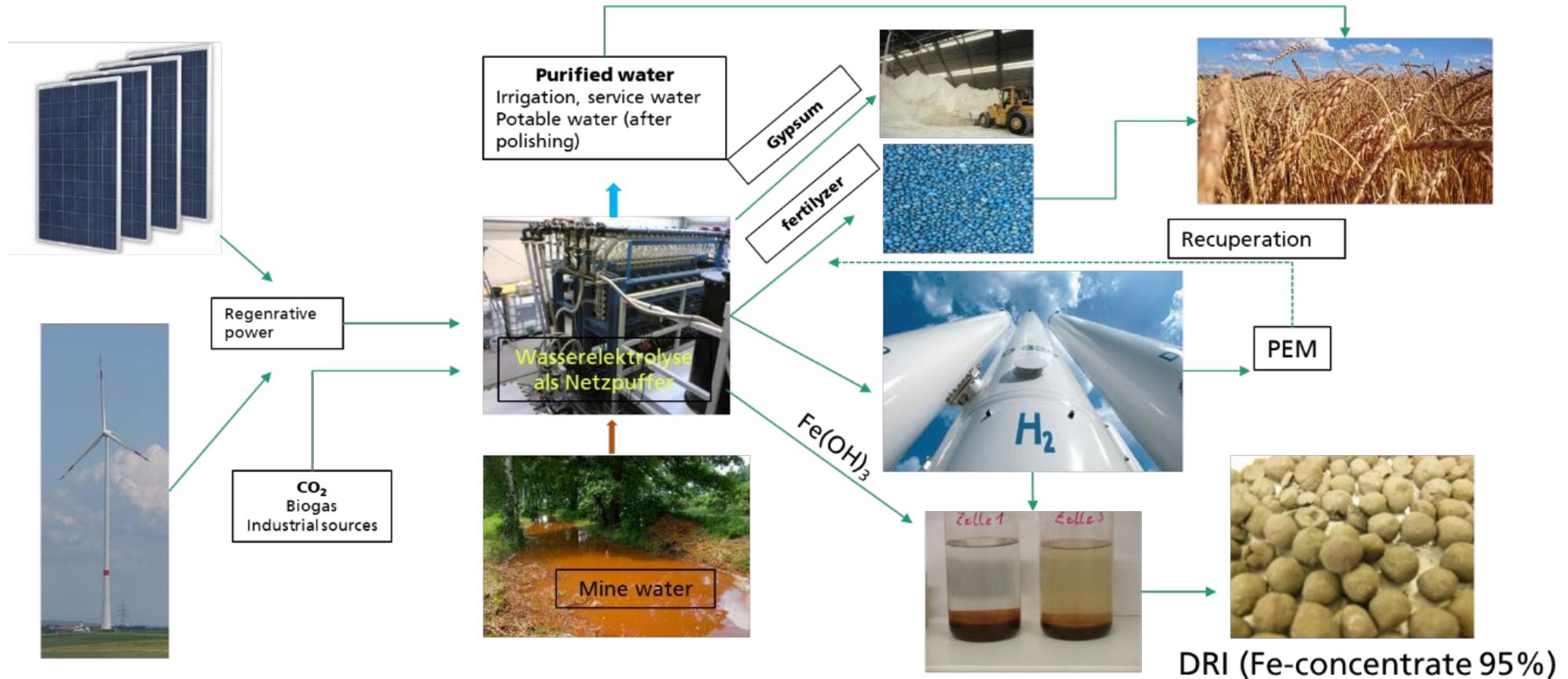
# Perspektive Verwertung – kommunale Planung



- Verwertungskonzept deckt sich mit Bauleitplanung der Kommune
- Wichtige Voraussetzung für spätere konfliktarme Umsetzung

<https://www.stadt-ehrenfriedersdorf.de/wirtschaft-bauen/bauleitplaene.html>

# Perspektive: Verwertungsketten auf Basis von Bergbauwasser



PV-Leistung (MWp)	Elektrolyse-kapazität (MW)	H <sub>2</sub> -Erzeugung m <sup>3</sup> /a (5.000 h)	Wert (bei ca. 6 €/kg)	Abwärme (MW)	Wasserbedarf (20 μS/cm), m <sup>3</sup> /a
22	4	4.160.000	2.080.0000 €	ca. 1,3	14.000
60	10,9	11.310.000	5.660.000 €	ca. 3,54	38.100

# ■ Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

- Dank an BMBF für die Förderung