

Re-Mining von Grubenwasserschlämmen: Grubenwasser als Wertstoffstrom?



Hintergrund

Kritische Rohstoffe / Metalle (Europäische Kommission 2023)

H	(Erd-)Alkali-Metalle																Metalle						Nicht-Metalle				He
Li	Be											B*	C*	N	O	F	Ne										
Na	Mg	Übergangsmetalle										Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
Cs	Ba*	●	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og										
Lanthanoide / Seltene Erden		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu											
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr											

Ba*: Als Baryt
 B*: Als Borat
 C*: Als Graphit

European Commission 2023: Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 - Final Report - ISBN (PDF): 978-92-68-00414-2.

Insgesamt wurden **55**
Elemente analysiert:

- **kritische Elemente** in blauer Füllung exkl. B, Si, As) und
- (Übergangs-) **Metalle** mit schwarzer Schrift
- ICP-MS

Rohstoffabhängigkeit: Beispiele

*Germanium: Beschichtung von
Glasfasern, Satellitentechnik*



Kommunikation



Silizium: Photovoltaik



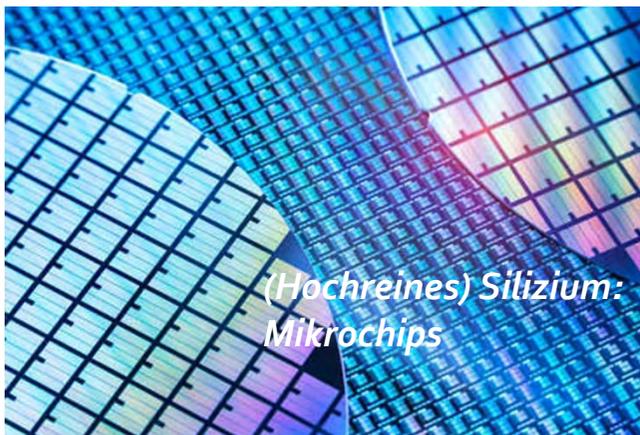
*Vanadium,
Wolfram, Titan,
Tantal, Niob etc.:
Hochfeste
Legierungen /
Stahlerzeugung*

Industrieproduktion

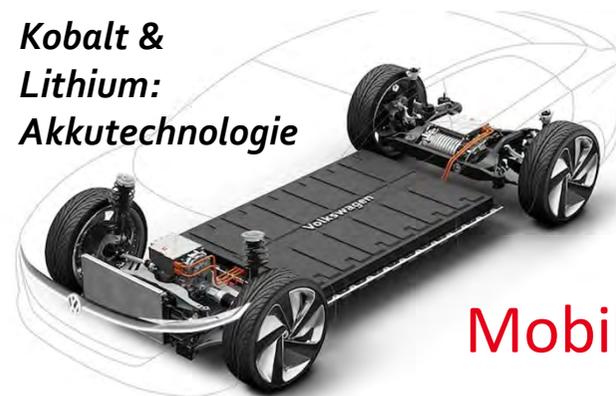


*Seltene Erden:
Erneuerbare Energien
(Permanente Magnete)*

Energieversorgung



*(Hochreines) Silizium:
Mikrochips*



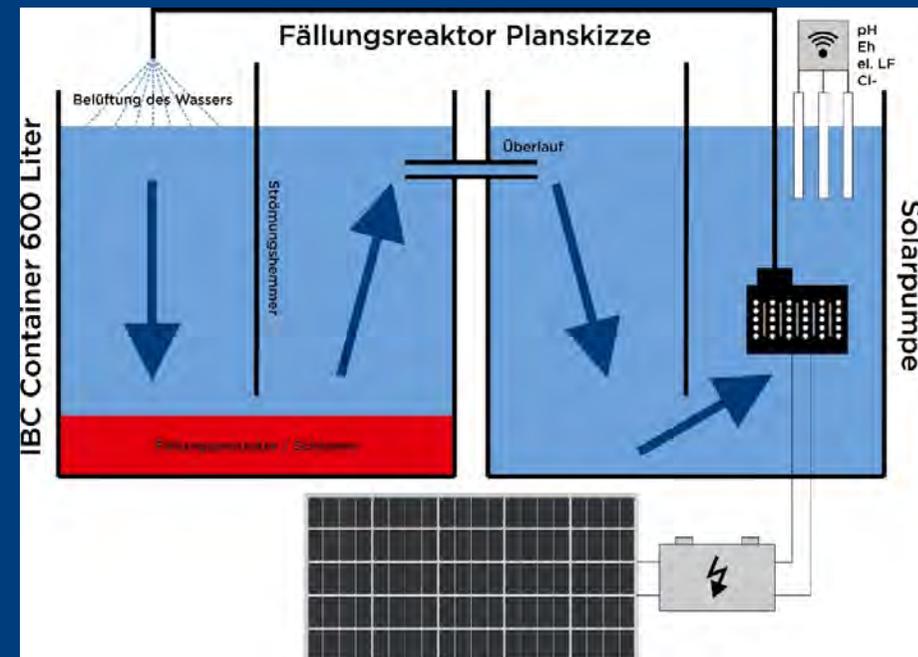
*Kobalt &
Lithium:
Akkutechnologie*

Mobilität



*Magnesium:
Motorenbau*

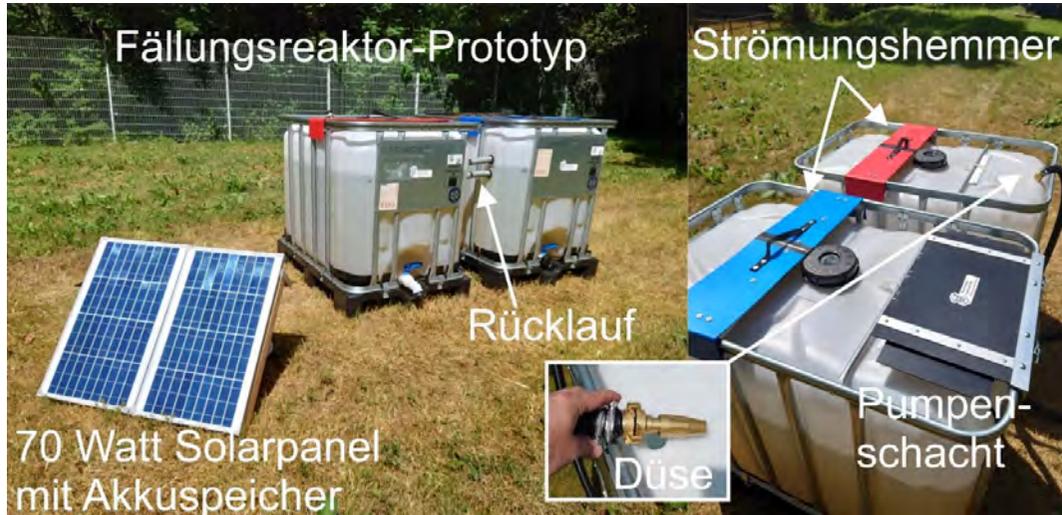
Fällungsreaktoren Konzeption, Bau und Betrieb



Planskizze des Fällungsreaktor-Prototypen

Betrieb der Fällungsreaktoren

Typ 1: Niedrig mineralisierte Grb.Wässer



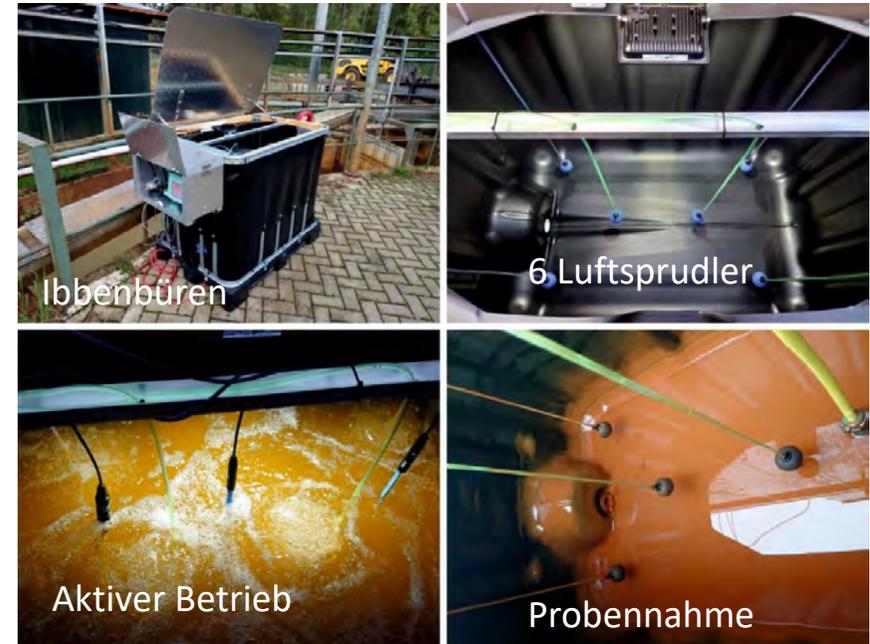
Vorteil: Einsatz im Gelände ohne Netzanschluss möglich, doppeltes Volumen.

Nachteil: Verockerung der eingesetzten Pumpe, Ausfälle bei schlechtem Wetter.

→ Einsatz auf **Friedlicher Nachbar**, auch für die Wässer von **Robert Müser** und **Heinrich**.



Typ 2: Hoch mineralisierte Grb.Wässer



Vorteil: Keine mechanischen / elektrischen Bauteile im Wasser, daher keine Verockerungen; besserer Zugang.

Nachteil: Netzanschluss erforderlich, halbes Volumen.

→ Einsatz auf **Walsum**, in **Ibbenbüren** und auf **Duhamel** (Saarland).

Analyseergebnisse Überblick



Fördergerüst der Zeche Ewald (Herten, NRW)

Analyseergebnisse IAW33

g/t	FN-AB	FN-FR	RM-FR	HR-FR	WS-FR	IB-AB	IB-FR
(Erd)Alkali*	5.276	10.363	14.243	9.189	5.159	11.821	443
Üb. Metalle (exkl. Fe)	30.962	1.802	1.301	1.768	4.710	14.346	220
(Halb-) Metalle	387	121	63	120	4.349	13.754	1.624
Seltene Erden	8	1	1	1	1	100	5
Eisen	644.600	21.300	1.270	18.804	722.000	153.411	701.363
Summe (g)	681.234	33.588	16.877	29.882	736.218	193.432	703.655
<i>Metallanteil</i>	≅ 68,1 %	≅ 3,4 %	≅ 1,7 %	≅ 3,0 %	≅ 73,6 %	≅ 19,3 %	≅ 70,4 %

ICP-MS Analysen der Fällungsprodukte, umgerechnet in Gramm pro Tonne – FN: Friedlicher Nachbar; RM: Robert Müser; HR: Heinrich; WS: Walsum; IB: Ibbenbüren; AB = Absetzbecken; FR = Fällungsreaktor; * exkl. Na, K, Ca etc.

Analyseergebnisse Friedlicher Nachbar



Absetzbecken Friedlicher Nachbar



Fällungsreaktor Prototyp (Typ 1) am Standort Friedlicher Nachbar

Analyseergebnisse Friedlicher Nachbar

Status Probenahme: abgeschlossen

Ertrag: 600 g aus 4.000 l → ca. 0,15 g/l

Prognose: 12 g Eisen + andere Metalle (bei 3 mg Fe pro Liter)

Resultat: **3,4 %** Metallgehalt im Fällungsprodukt → *19,8 g Summe der Metalle*

Beiprodukte: Schwebstoffe, Organik sowie Kalk, Aragonit, Spuren von Quarz (XRD-Analyse)

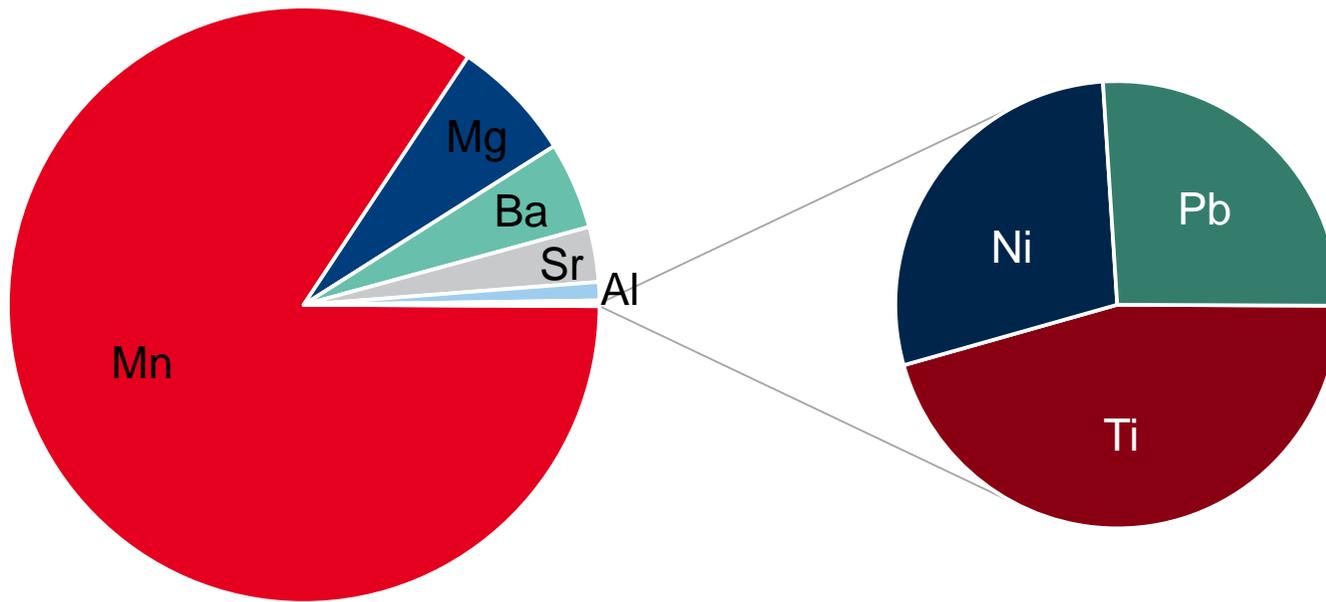
Metallanteil im Absetzbecken: **68,1 %**

	FN-AB		FN-FR	
	g/t	%	g/t	%
(Erd)Alkali	5.276	0,77	10.363	30,85
Üb.Metalle*	30.962	4,55	1.802	5,37
(Halb-) Metalle	387	0,06	121	0,36
Seltene Erden	8	0,00	1	0,00
Eisen	644.600	94,62	21.300	63,42
Summe	681.234	100,00	33.588	100,00

Fällungsreaktor:
*Deutliche Erhöhung
des Anteils an
(Erd)Alkalimetallen
(v.a. Strontium),
aber deutlich
weniger Eisen.*
→ Reaktionszeit
→ Karbonate

Analyseergebnisse der Fällungsprodukte am ICP-MS, umgerechnet auf Gramm pro Tonne. *exkl. Fe

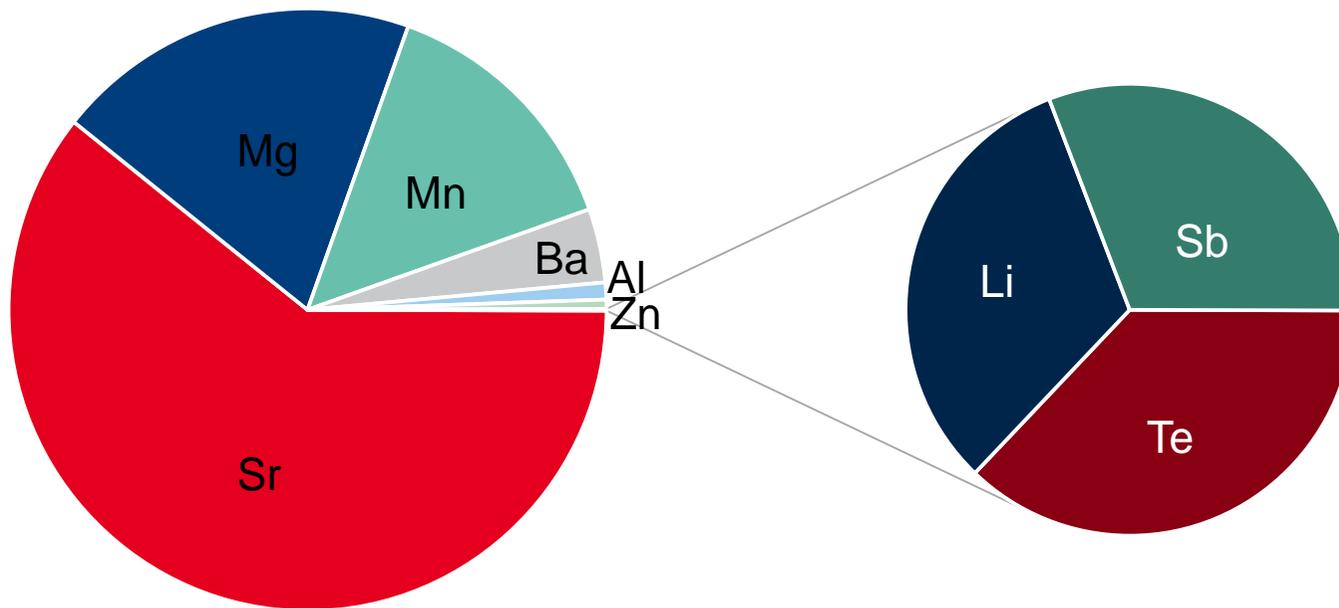
Analyseergebnisse Fr. Nachbar Absetzbecken



■ Mangan ■ Magnesium ■ Barium ■ Strontium ■ Aluminium ■ Zink ■ Titan ■ Nickel ■ Blei

Element	g/t
Eisen (n. darg.)	644.600
Mangan	30.800
Magnesium	2.446
Barium	1.727
Strontium	1.090
Aluminium	361
Zink	61
Titan	23
Nickel	15
Blei	13

Analyseergebnisse Fr. Nachbar Fällungsreaktor



■ Strontium ■ Magnesium ■ Mangan ■ Barium ■ Aluminium ■ Zink ■ Tellur ■ Lithium ■ Antimon

Element	g/t
Eisen (n. darg.)	21.300
Strontium	7.446
Magnesium	2.427
Mangan	1.733
Barium	486
Aluminium	111
Zink	61
Tellur	4
Lithium	4
Antimon	4

Analyseergebnisse Walsum



Betrieb des Fällungsreaktors (Typ 2) auf Walsum

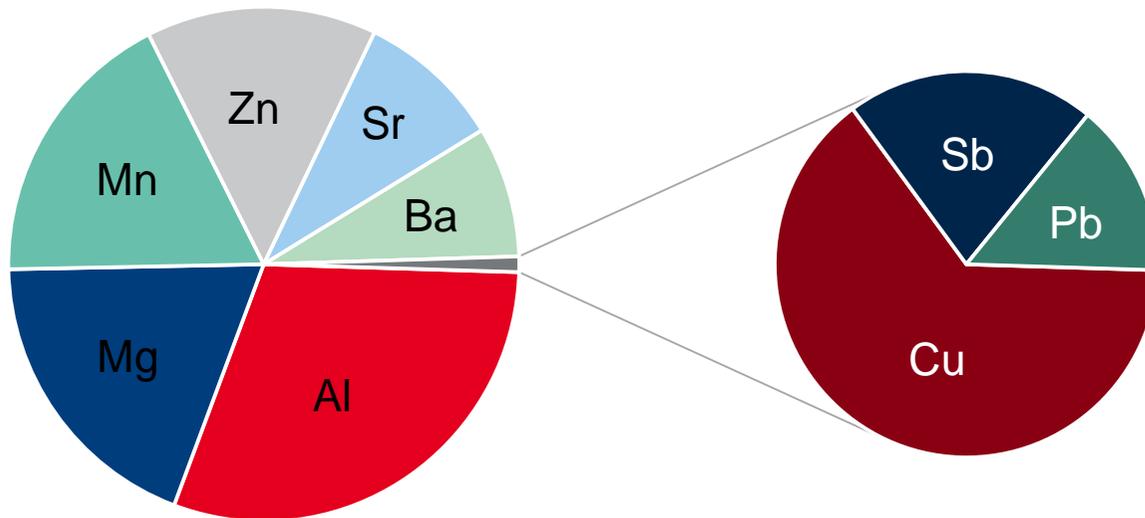
Analyseergebnisse Walsum

Status Probenahme: abgeschlossen

Ertrag: 29 g aus 2000 l

Prognose: 20 g Eisenocker + andere Metalle (bei 5 mg Fe pro Liter)

Resultat: **73,6 %** Metallgehalt im Fällungsprodukt, davon 98,1 % Fe



■ Aluminium ■ Magnesium ■ Mangan ■ Zink ■ Strontium ■ Barium ■ Kupfer ■ Antimon ■ Germanium

Element	g/t
Eisen (n. darg.)	722.000
Aluminium	4.279
Magnesium	2.685
Mangan	2.529
Zink	2.066
Strontium	1.293
Barium	1.165
Kupfer	89
Antimon	29
Germanium	20

Analyseergebnisse Ibbenbüren



Befüllung des Fällungsreaktors in Ibbenbüren mit Grubenwasser aus dem Dickenberger Stollen

Analyseergebnisse Ibbenbüren

Status Probenahme: abgeschlossen (*Gestaffelte Fällung: aktiv*)

Ertrag: 405 g aus 2000 l (70% Metallanteil = 285 g)

Prognose: 300 g Eisenocker + andere Metalle (bei 150 mg Fe pro Liter)

Resultat: **70,4 %** Metallgehalt im Fällungsprodukt

Beiprodukte: weitere Analysen in Arbeit (XRD)

Metallanteil im Absetzbecken: **19,3 %** (exkl. Ca im Neutralisationsmittel)

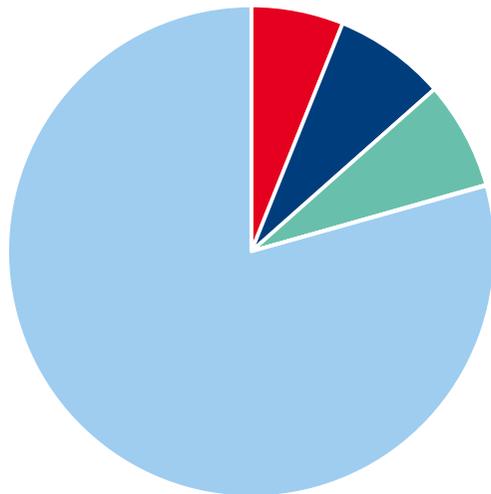
	IB-AB		IB-FR	
	g/t	%	g/t	%
(Erd)Alkali	11.821	6,11	443	0,06
Üb.Metalle*	14.346	7,42	220	0,03
(Halb-) Metalle	13.754	7,11	1.624	0,23
Seltene Erden	100	0,05	5	<0,01
Eisen	153.411	79,31	701.363	99,67
Summe	193.432	100,00	703.655	100,00

Analyseergebnisse der Fällungsprodukte am ICP-MS, umgerechnet auf Gramm pro Tonne. *exkl. Fe

Analyseergebnisse Ibbenbüren – Vergleich AB-FR

Absetzbecken

Massenanteile IB-AB

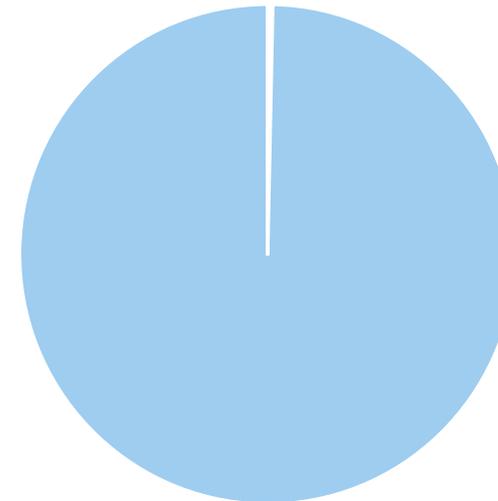


- (Erd)Alkali-Metalle
- Übergangsmetalle ex. Fe
- Metalle & Halbmetalle
- Seltene Erden
- Eisen

Deutlich höhere Konzentrationen an (Erd)Alkali-Metallen, Übergangsmetallen, (Halb-)Metallen und Seltenen Erden.

Fällungsreaktor

Massenanteile IB-FR



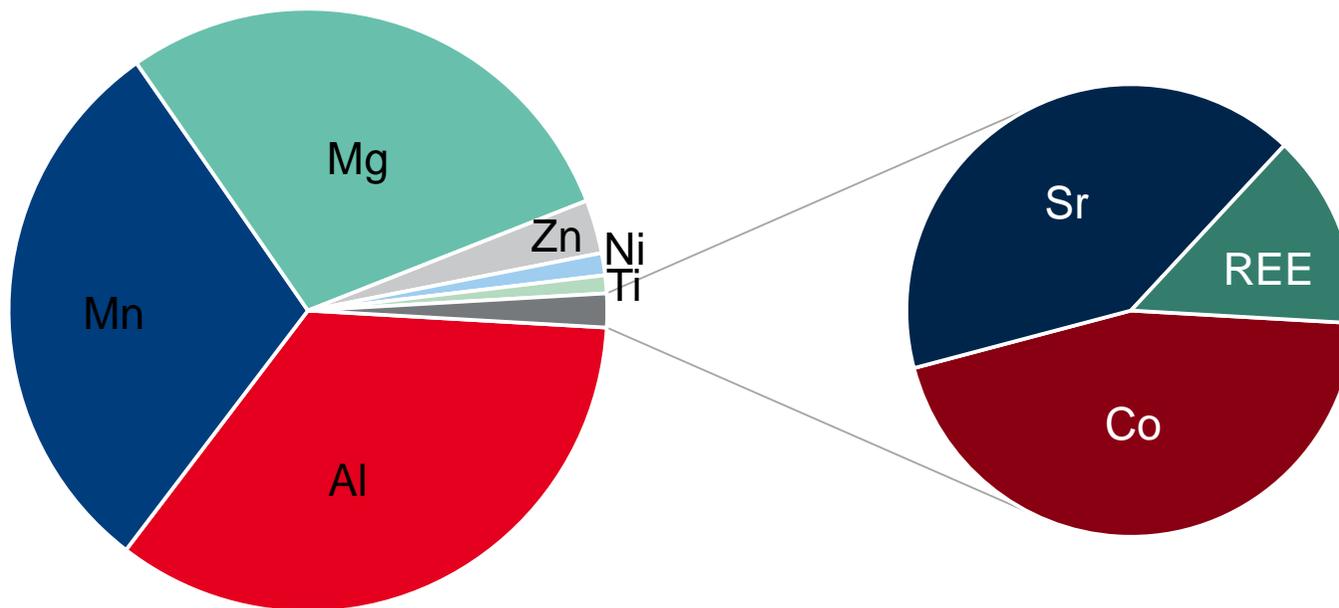
- (Erd)Alkali-Metalle
- Übergangsmetalle ex. Fe
- Metalle & Halbmetalle
- Seltene Erden
- Eisen

Fehlende Pufferung des pH-Wertes → Zweiter Durchlauf mit gestaffelter Fällung läuft!



Analyseergebnisse Ibbenbüren (exkl. Fe)

Absetzbecken



■ Aluminium ■ Mangan ■ Magnesium ■ Zink ■ Nickel ■ Titan ■ Cobalt ■ Strontium ■ REE

Element	g/t
Eisen (<i>n.darg.</i>)	153.411
Aluminium	13.723
Mangan	11.893
Magnesium	11.447
Zink	1.143
Nickel	472
Titan	383
Cobalt	323
Strontium	295
Seltene Erden	100

Fazit Ibbenbüren

Jährliche Gesamt-Eisenfracht: $4,4 \text{ Mio. m}^3 \times 150 \text{ mg/l} = 660.000 \text{ kg}$

Jährliche Gesamt-Metallfracht: $660.000 \text{ kg} / 0,7931 \text{ (IB-AB)} = 832.000 \text{ kg}$, davon

- **1,7 t Titan,**
- **1,4 t Cobalt,**
- **2,0 t Nickel,**
- **59 t Aluminium,**
- **0,4 t Seltene Erden.**

- Direkte Gewinnung aus dem Volumenstrom technisch aufwändig.
- Verwertung der Fällungsprodukte aus den Absetzbecken vielversprechend..
- Erhöhung der kritischen Elemente durch gestaffelten Fällungsprozess
- Gewinnung der Metalle mittels Lichtbogen / Plasmareduktion? → Jovičević-Klug et al. (2024).

Matic Jovičević-Klug, Isnaldi R. Souza Filho, Hauke Springer, Christian Adam & Dierk Raabe (2024): Green steel from red mud through climate-neutral hydrogen plasma reduction. – In: Nature, Vol. 625, S. 703-717.

Ibbenbüren: Rohstoffe im Absatzbecken



Fläche: ca. **236.000 m²**
Dichte: ca. **1,3 t/m³**
Feststoffanteil: ca. **32,5 %**
Metallanteil: ca. **19,5 %**

- Pro Meter Schlamm ca. **305.000 t Masse**, davon **100.000 t Feststoff**, davon **19.500 t Metalle**, inkl:
- 32 t Cobalt
 - 47 t Nickel
 - 38 t Titan
 - 10 t REE
 - 1.400 t Aluminium
 - 1.100 t Magnesium
 - 15.000 t Eisen
- Mächtigkeit der Schlammschicht unbekannt, schätzungswise **2-4 m**.

Ausblick Ibbenbüren: Gestaffelte Fällung

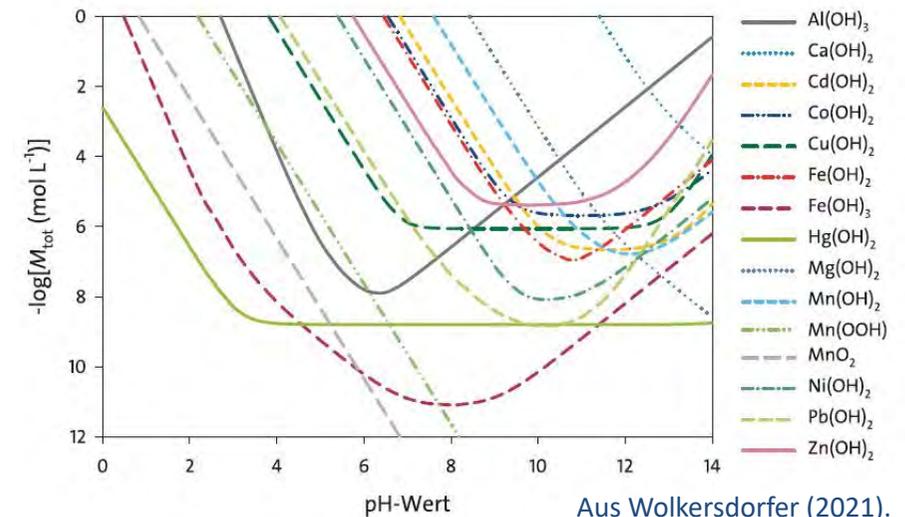
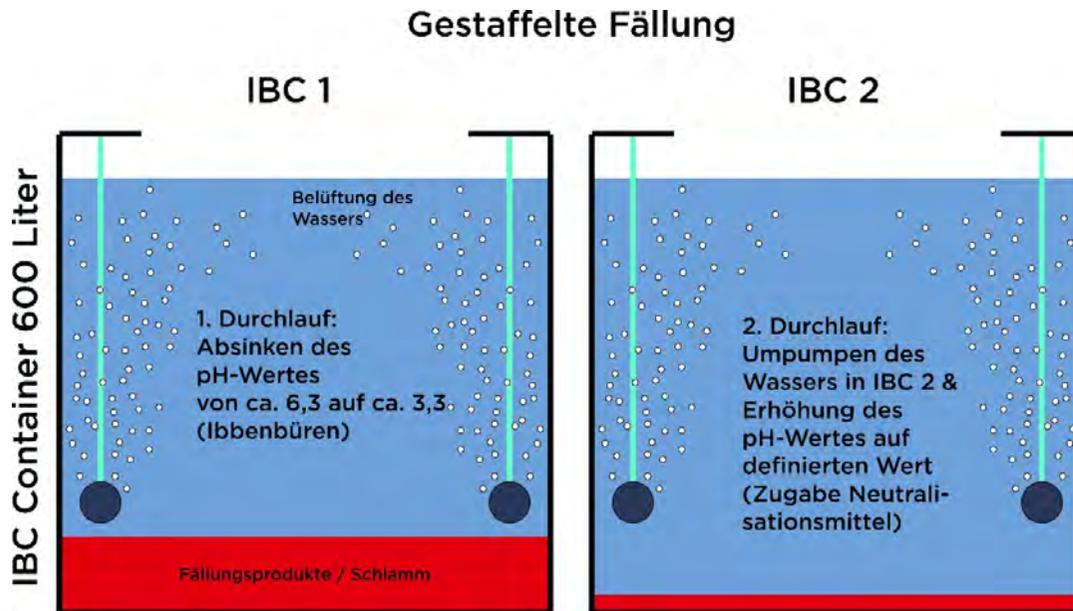


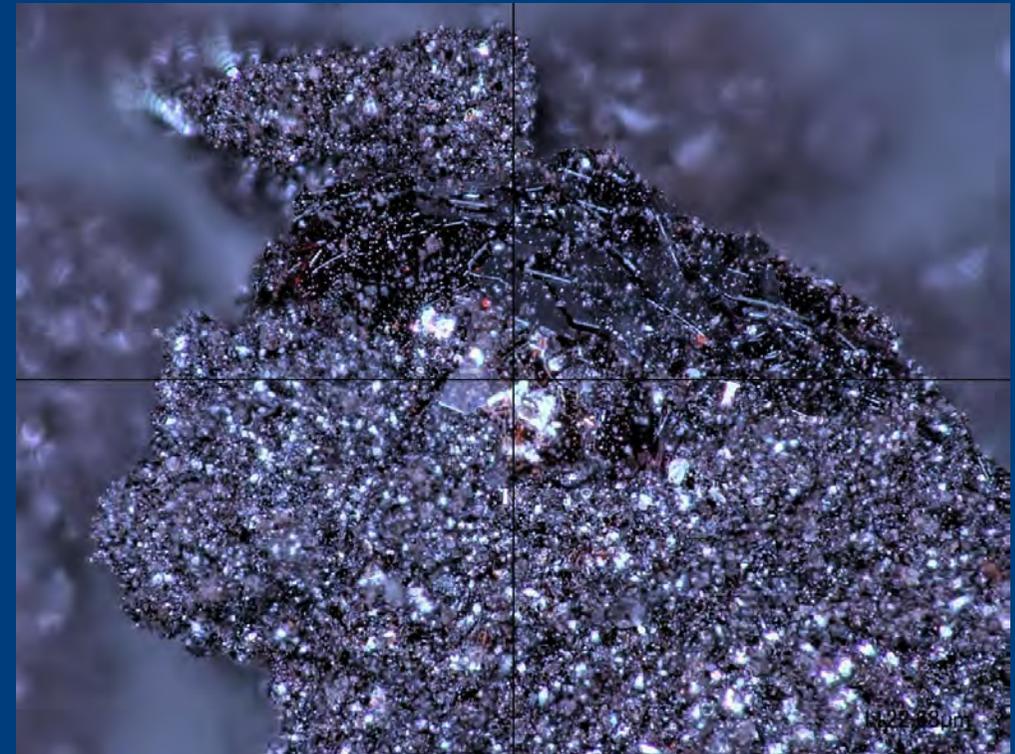
Abb. 3.3 pH-Wert-abhängige Löslichkeit von Metallhydroxiden. (Verändert und ergänzt nach Cravotta 2008, Originaldaten erhalten von Charles A. Cravotta III, pers. Mitt. 2013)

Verschiedene Stabilitätsbereiche und Löslichkeiten von Metallen in Abhängigkeit vom pH-Wert: Mit Hilfe eines zweiten Fällungsreaktors soll das Grubenwasser einer **gestaffelten Fällung** mit der Einstellung unterschiedlicher **pH-Werte** unterzogen werden. Nach jedem Durchlauf werden die entstandenen Fällungsprodukte gesammelt und das Wasser einem weiteren Durchlauf unterzogen. Die Produkte der jeweiligen Stufen werden dann getrennt voneinander am ICP-MS analysiert.

Fazit & Ausblick

3. Projektjahr

IAW₃₃



Mikroskopaufnahme (200x) einer in einer Salzschnmelze bei 1100°C gesinterten Probe von IB-AB.

Zusammenfassung

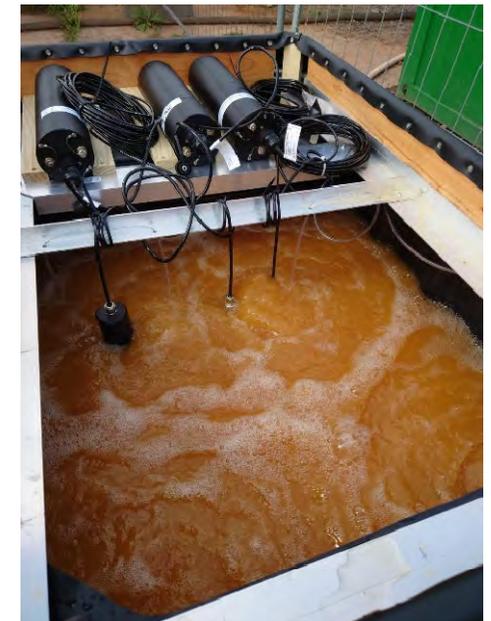
Zentrale Ergebnisse der ersten Projektphase:

Wertstoffgewinnung:

- **Hohes Potential:** Ibbenbüren.
- **Mittleres Potential:** Friedlicher Nachbar.
- **Niedriges Potential:** Heinrich, Robert Müser, Walsum.
- **Neue Forschungsergebnisse** deuten auf einen vielversprechenden Ansatz zur Rohstoffgewinnung aus Schlämmen / Fällungsprodukten hin.

Geplante Maßnahmen der zweiten Projektphase:

- **Ibbenbüren:** Gestaffelte Fällung und Evaluierung mit ICP-MS.
- **Saarland:** Erweiterung der Untersuchung an den Standort Duhamel.
- **Gewinnungsmethoden:** Analyse und Evaluierung.



Inbetriebnahme des FR (Typ 2)
bei Duhamel mit Daten-
Fernübertragungssystem

Danke für Ihre Aufmerksamkeit und **Glückauf**



Altes Gerüst auf dem Gelände der ehem. Zeche Walsum in Duisburg.