



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 43 07 468 B4** 2007.09.20

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **P 43 07 468.5**
(22) Anmeldetag: **10.03.1993**
(43) Offenlegungstag: **15.09.1994**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **20.09.2007**

(51) Int Cl.⁸: **G21F 9/04** (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)
G21F 9/10 (2006.01)
A62D 3/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Wismut GmbH, 09117 Chemnitz, DE

(72) Erfinder:
Schreiter, Matthias, Dr.-Ing., 07549 Gera, DE;
Neudert, Albrecht, Dr.-Ing., 07549 Gera, DE; Hitzig,
Dieter, Dipl.-Chem., 08066 Zwickau, DE; Weigelt,
Horst, Dipl.-Ing., 08062 Zwickau, DE; Priester,
Jürgen, Dipl.-Chem., 07973 Greiz, DE; Dullies,
Frank, Dipl.-Ing., 07549 Gera, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 27 24 954 C2
DE 37 36 145 A1
DE 37 32 329 A1
DE 37 17 848 A1
DE 35 12 230 A1
US 44 36 645 A
US 45 01 691
EP 02 77 422 A2
JP 79-75474 Referat aus Chemical Abstracts:
Vol. 91, 1979, Ref. 162688m, S. 320;
Vol. 86, 1977, Ref. 126662m, S. 336;
R. Otto, P. Hecht: "Über die Verwendbarkeit eini-
ger Adsorbentien zur Dekontamination radioakti-
ver Abwässer." In: DE-Z: Isotopenpraxis 9 (1973) 3,
S. 101-104;

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Fällung von Schwermetallen, Uran und toxischen Metallen bei der Sanierung von bergbaulichen Anlagen, insbesondere aus kontaminierten Wässern**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Fällung von Schwermetallen, Uran und toxischen Metallen aus mit Natururan und seinen natürlichen Zerfallsprodukten kontaminierten Wässern bei der Sanierung bergbaulicher Anlagen, wobei zur Fällung ein beton- oder mörtelhaltiger Bauschutt, der gleichfalls radioaktiv kontaminiert sein kann, als Reststoff verwendet wird, dessen Alkalitätsträger in Form des Kalk- und/oder Zementmörtels und/oder Betons vorliegt, aufgeschlossen und in einem Mengenverhältnis von 10 bis 220 g beton- und mörtelhaltiger Bauschutt in einem Liter Wasser kontaktiert wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Fällung von Schwermetallen, Uran und toxischen Metallen bei der Sanierung von bergbaulichen Anlagen, insbesondere aus kontaminierten Wässern.

[0002] Die Sanierung von bergbaulichen Anlagen, insbesondere von mit Uran und seinen natürlichen Zerfallsprodukten kontaminierten Wässern ist ein langwieriger Prozeß. Die kontaminierten Wässer sind nach bekannten Verfahren zu reinigen und in das hydrografische Netz abzustoßen. Es ist zu erreichen daß:

- die in den Absetzbecken, die ehemals der Deponierung der Uranaufbereitungsberge dienen, befindlichen Freiwässer während der Sanierung gereinigt werden,
- die als Sickerwässer am Fuße der Dämme von Absetzbecken und Halden austretenden Wässer möglichst vollständig gefaßt und danach gereinigt werden und
- bei der Konsolidierung der Schlammzone der Absetzbecken freiwerdende Wässer einer Reinigung zugeführt werden.

[0003] Außerdem sind kontaminierte Abwässer:

- die bei der Reinigung bzw. dem Abbruch von ehemaligen Betriebsanlagen,
- die bei der Dekontamination von Anlagen, Anlagenteilen und kontaminierten Böden und
- die bei der Fassung von kontaminiertem Grundwasser oder Oberflächenwasser bis zur endgültigen Flächenanierung anfallen in einem analogen Prozeß zu reinigen.

[0004] Diese bergbaulichen Abwässer können mehrere Millionen Kubikmeter pro Jahr betragen. Ein Abstoß genannter Wässer in das hydrografische Netz ist nur möglich, wenn die wasserrechtlichen Vorgaben bzw. die spezifischen gesetzlichen und behördlichen Auflagen eingehalten werden.

[0005] Aus diesen Gründen werden an die Reinigung der anfallenden Wässer von radioaktiven Bestandteilen und toxischen Komponenten hohe Anforderungen gestellt. Die Reinigung genannter Wässer, die aufgrund ihrer Entstehung in weiten Grenzen schwankende Gehalte an Natururan aufweisen, erfolgt bekanntermaßen in mehreren Etappen, wobei die Ausfällung höherer Gehalte an Uran in der Größenordnung von mehreren Milligramm pro Liter, als erste Etappe erfolgt.

[0006] Verwendet werden die allgemein bekannten Methoden der Fällung der radioaktiven oder toxischen Metallkationen durch Zugabe von Hydroxylionen. Die gebräuchlichste Methode ist die Zugabe von Kalziumhydroxid. Dabei werden die im zu reinigenden Wasser enthaltenen Uranylkarbonato- oder Uranylsulfatkomplexe zerstört und das Uran fällt als wasserunlösliches Diuranat aus.

[0007] Man erreicht Urangelhalte am Abgang dieser Stufe bis 0,1 mg/l. Das ausgefällte Uran ist im alkalischen und neutralen Medium wasserunlöslich. Die Fällprodukte gelangen zurück in die ehemals der Deponierung der Uranaufbereitungsberge dienenden Absetzbecken.

[0008] Der in der Regel vorhandene Gehalt an Magnesium in den vorliegenden Wässern schwankt in der Größenordnung von 100 bis 3000 mg/l. Aufgrund der Reaktion $Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Mg(OH)_2 + Ca^{2+}$ wird unter diesen Bedingungen die mit dem Kalziumhydroxid zugeführte Alkalität zur Fällung von Magnesium verbraucht.

[0009] Aus diesem Grunde steigt der pH-Wert des gereinigten Wassers nicht über $pH > 8$ an, obwohl die zur Uranfällung notwendige Kalziumhydroxidzugabe in dem gereinigten Wasser einen pH-Wert > 10 erwarten läßt.

[0010] Die zur Reinigung der Wässer in der ersten Reinigungsstufe notwendigen Kalziumhydroxidmengen bewegen sich zwischen 300 und 10 000 mg/l. Dadurch treten bei der Grobreinigung des natururanhaltigen Wassers erhebliche Kosten auf.

[0011] Die Verwahrung der Absetzbecken, die ehemals der Deponie der Abgänge der Uranerzaufbereitung (sogenannte Berge oder Tailings) dienen und mehrere Millionen Kubikmeter Inhalt besitzen können, erfordert eine teilweise Konturierung der entstehenden Mulden bei der Entfernung des Freiwassers aus den Absetzbecken bzw. bei der Konsolidierung der Schlammzone dieser Becken.

[0012] Dazu sind in der Regel viele Millionen Kubikmeter geeignete feste Stoffe erforderlich.

[0013] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das:

- das kostenintensive, kommerzielle Kalziumhydroxid durch ein Abprodukt der Sanierung der bergbauli-

chen Anlagen bzw. ein bei sonstigen Sanierungsmaßnahmen als Abfallstoff anfallendes Produkt ersetzt ohne daß der technisch/technologische Effekt der Fällung von Uran und anderer Schwermetalle verringert wird,

- gleichzeitig bei der Sanierung anfallende in unterschiedlichem Maße mit Natururan kontaminierte Sanierungsabprodukte, die kostenintensiv entsorgt werden müssen, bei der Fällung des Natururans und anderer Schwermetalle aus den bergbaulichen Wässern als Reststoff verwertet,
- die bei der Sanierung der Absetzbecken ehemaliger Uranaufbereitungsanlagen zur Ausfüllung der das Freiwasser enthaltenden Mulden erforderlichen Feststoffe liefert und
- den umweltrelevanten Transport der als Reststoffe verwerteten unterschiedlich durch Natururan kontaminierten Sanierungsabprodukte an seinen Bestimmungsort in Form einer Trübe in Rohrleitungen gewährleistet.

[0014] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur Fällung von Schwermetallen und/oder Uran und/oder toxischen Metallen ein beton- oder mörtelhaltiger Bauschutt, der gleichfalls radioaktiv kontaminiert sein kann, als Reststoff verwendet wird, dessen Alkalitätsträger in Form des Kalk- und/oder Zementmörtels und/oder Betons vorliegt, aufgeschlossen und in einem Mengenverhältnis von vorzugsweise 10 bis 220 g des mörtel- oder betonhaltigen Bauschuttes pro Liter kontaminiertes Wasser, kontaktiert wird.

[0015] Zerkleinert man abgebundenen Kalk- oder Kalk-Zementmörtel oder kalk- oder kalkzementmörtelhaltigen Bauschutt und suspendiert den Feststoff in Wasser, so reagiert die Lösung stets stark alkalisch.

[0016] Die Ursache dafür liegt in folgendem begründet. Der bei der Zubereitung des sogenannten Luftmörtels eingesetzte Löschkalk (Kalziumhydroxid), der im Verhältnis von etwa 10 bis 12% Kalk, 15% Wasser und bis zu 75% mit Sand gemischt wird, härtet unter Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft entsprechend der Reaktionsgleichung $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Bildung von Kalziumkarbonat und Wasser aus. Der Sand ist an der Reaktion nicht beteiligt, erleichtert aber das Eindringen der Luftkohlendioxid an die tieferliegenden, inneren Mörtelstellen.

[0017] Da der Löschkalk aus mehr oder weniger kleinen Partikeln besteht, die sich in Abhängigkeit von der Intensität der Mischung mit dem Sand erhalten bzw. zu Klumpen zusammenbacken können, wird das Eindringen der Luftkohlendioxid erschwert oder teilweise unmöglich.

[0018] Aus diesem Grunde reagiert selbst Mörtel aus mittelalterlichen Anlagen noch alkalisch (Römpf, H.: Chemie Lexikon, Dritte neu bearbeitete Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 1952, S. 258).

[0019] Wird der Mörtel durch Zerkleinerung aufgeschlossen, so werden die noch nicht abgebundenen Kalziumhydroxidpartikel freigelegt und stehen für eine Reaktion erneut zur Verfügung.

[0020] Zerkleinert man abgebundenen Beton oder betonhaltigen Bauschutt und suspendiert den Feststoff in Wasser, so reagiert die Lösung ebenfalls stark alkalisch. Die hierbei auftretenden Reaktionen entsprechen den oben bereits beschriebenen.

[0021] Zementmörtel besteht in der Regel aus Zement und Sand im Verhältnis 1 zu 2 bis 4 und Beton aus Zement und Kies im Verhältnis 1 zu 2 bis 3.

[0022] Bei der Herstellung von Zement vermischt man kalkreiche und tonreiche Materialien wie Kalkstein und Ton oder Mergel so, daß sich ein Verhältnis von $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ zu CaO von 1 zu 1,7 ergibt. Nach erfolgter Feinmahlung wird dieses Gemisch bei 1400 bis 1459°C gesintert.

[0023] Portlandzement enthält ca. 63% CaO , 1,5% MgO , 21% SiO_2 , 7% Al_2O_3 , 3% Fe_2O_3 , u. a. (Römpf, H.: Chemie Lexikon, Dritte neu bearbeitete Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 1952, S. 2047).

[0024] Römpf erklärt die Erstarrung des Zementes aus der allmählichen Zersetzung des Trikalziumsilikates ($3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) in Monokalziumsilikat und Kalziumhydroxid entsprechend der Reaktion: $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{Ca(OH)}_2$.

[0025] Die Aluminate und Ferrite reagieren nach Römpf auf ähnliche Weise. Die entstehenden Reaktionsprodukte bilden ultramikroskopische Kristalle, die sich nach und nach verfilzen und verfestigen.

[0026] In Robert, S.: Systematische Baustofflehre, Bd. 1, Verlag für Bauwesen, Berlin 1987 wird dieser Vor-

gang wie folgt beschrieben: "Bei der Zementhärtung erfolgen durch Reaktion mit dem Anmachwasser Hydrationsvorgänge. Dabei reagieren die Kalziumsilikate und es bilden sich Kalziumsilikathydrate sowie ungebundene $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle".

[0027] Aus dieser Erklärung folgt der beobachtete Effekt der starken Alkalisierung der flüssigen Phase bei der Suspendierung von zerkleinertem Beton in Wasser.

[0028] Die bergbaulichen Wässer enthalten bis zu mehreren Gramm Sulfat pro Liter Wasser.

[0029] Sulfate wirken bekanntermaßen aufgrund der Bildung von Gips mit dem freien Kalziumhydroxid entsprechend nachstehender Gleichung stark zementzerstörend: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} == \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaOH}$

[0030] Außerdem kann sich Kalziumaluminiumsulfat bilden, das im Kristallwasser 30 Moleküle H_2O enthält und unter Zerspaltung des Zementgefüges auskristallisiert.

[0031] Dieser Effekt wurde an einem zerkleinerten Beton der Korngrößenklasse 0,5 bis 1,0 mm in einem Wasser, das 8000 mg/l Sulfat enthält, untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß in jeweils 7 Tagen ca. 10% des Betons auf eine Korngröße kleiner 0,5 mm unter Bildung von freiem Hydroxid zerfallen.

[0032] Aus diesem Grunde wird in diesen Wässern über längere Zeit der gesamte freie Kalziumhydroxidinhalt freigesetzt, von dem ein Teil unter Bildung von Gips ausfällt. Der verbleibende Anteil steht für die Uran- und Schwermetallfällung zur Verfügung.

[0033] Genannte Fällung erfolgt an der Phasengrenze fest/flüssig und damit auch bei pH-Werten in der flüssigen Phase kleiner $\text{pH} = 11$ bereits effektiv, bei denen eine Zerstörung des Uranyl-sulfato- bzw. Uranylkarbonatkomplexes noch nicht zu erwarten ist.

[0034] Bei der Sanierung ehemaliger bergbaulicher Anlagen der Urangeinnung, d. h. bei deren Liquidierung fallen erhebliche Mengen an Sanierungsabprodukten, wie mineralischer Bauschutt aller Arten an, der zum Teil erheblich mit Natururan und seinen natürlichen Zerfallsprodukten kontaminiert ist.

[0035] Die radioaktive Kontamination kann durch abnehmbare Komponenten (Staub, Salze) aber auch durch Kontaktierung mit uranhaltigen Lösungen erfolgt sein. Meist tritt eine Mischung beider Möglichkeiten auf. Aus diesem Grunde verursacht die umweltrelevante Deponierung großer Mengen dieser Produkte erhebliche Schwierigkeiten bei der Auswahl und der Vorbereitung geeigneter Deponien. weitere Probleme bestehen beim Transport, der Einlagerung, der Abdeckung und der Verwahrung der Deponie selbst, da jede Entwicklung von Staub radioaktive Kontaminationen freisetzen kann, die eine Gefährdung von Mensch und Umwelt darstellen.

[0036] Außerdem muß die Radonemanation und die daraus resultierende Ausbreitung an langlebigen Alphastrahlern während der Einlagerung wirksam verhindert werden.

[0037] Die technologische Umsetzung der Fällung von Schwermetallen und/oder Uran und/oder toxischen Metallen mit zerkleinertem Bauschutt kann in fünf Varianten erfolgen:

1. Dem von Natururan und anderen Schwermetallen zu reinigenden Wasser wird in einem Rührbehälter zerkleinerter Bauschutt in einer bestimmten Menge als Feststoff oder als Suspension zugesetzt und die Fällung durch Suspendieren des Bauschuttes über eine bestimmte Zeitdauer vollzogen. Danach wird die Suspension mittels Pumpe und Rohrleitung in die Absetzbecken der ehemaligen Uranaufbereitungsanlagen abgestoßen.
2. Dem von Natururan und anderen Schwermetallen zu reinigenden wasservolumenstrom wird in einer Rührkaskade, aus vorzugsweise drei und mehr Rührwerksbehältern, zerkleinerter Bauschutt im ersten Rührwerksbehälter kontinuierlich in Form eines Feststoffes oder einer Suspension in einem bestimmten Verhältnis zugesetzt und die Suspension aus dem letzten Behälter mittels Pumpe und Rohrleitung in die Absetzbecken der ehemaligen Uranaufbereitungsanlagen transportiert.
3. Dem von Natururan und anderen Schwermetallen zu reinigenden und zur Zwischenstapelung in den Absetzbecken vorgesehenen Wasservolumenstrom wird in einem Pumpensumpf zerkleinerter Bauschutt kontinuierlich in Form eines Feststoffes oder einer Suspension in einem bestimmten Verhältnis zugesetzt und die Suspension mittels Pumpe und Rohrleitung in die Absetzbecken der ehemaligen Uranaufbereitungsanlagen abgestoßen. Die turbulente Vermischung in der Rohrleitung sowie die Transportzeit über eine Rohrlänge von teilweise mehreren Kilometern ist zur Uranfällung ausreichend.

4. Der von Natururan und anderen Schwermetallen zu reinigende Wasservolumenstrom wird über eine Kolonne geleitet, in der sich zerkleinerter Bauschutt befindet. Das anfallende, klare und von Natururan und anderen Schwermetallen gereinigte Wasser wird einer zweiten Fällstufe zur Einstellung des pH-Wertes und zur Fällung anderer toxischer und radioaktiver Komponenten (Arsen, Radium) geleitet. Nach einer entsprechenden Zeit wird der Bauschutt aus der Kolonne entfernt und ebenfalls als Suspension über eine Pumpe und Rohrleitung in die Absetzbecken der ehemaligen Uranaufbereitungsanlagen abgestoßen.

5. Der von Natururan und anderen Schwermetallen zu reinigende Wasservolumenstrom wird unter der Voraussetzung, daß er mehrere Gramm Sulfationen pro Liter Wasser enthält (für bergbauliche Wässer in der Regel der Fall), über eine Schicht Bauschutt in unzerkleinerter Form geleitet. Das sulfathaltige Wasser zerstört den Mörtel oder Beton und setzt die zur Fällung notwendige Menge an Alkalität frei.

[0038] Die zur satzweisen Fällung erforderliche Bauschuttmenge richtet sich nach der Art des Bauschuttes, d. h. dem Anteil an Alkalitätsträgern wie Mörtel oder Beton sowie der Konzentration des zu fällenden Urans im zu reinigenden Wasser bzw. der zu reinigenden uranhaltigen Lösung.

[0039] Für ein Wasser mit einer Urankonzentration bis 10 mg/l ist die Zugabe einer Bauschuttmenge zwischen 10 und 40 g Bauschutt pro 1 Liter zu reinigendes Wasser ausreichend.

[0040] Aus Lösungen mit hoher Urankonzentration, z. B. bis 200 mg/l, muß die eingesetzte Bauschuttmenge bis zu 220 g Bauschutt pro 1 l zu reinigendes Wasser betragen.

[0041] Zementaußenputz ist meist stark verwittert und enthält einen mehrfach geringeren Anteil an Alkalitätsträgern als z. B. Kalkinnenputz.

[0042] Bei Mischung aller beim Abbruch von Bauwerken anfallenden mineralischen Baustoffen ergibt sich o. g. Verhältnis.

[0043] Eine Rolle spielt auch die zur Fällung zur Verfügung stehende Zeit, die vorzugsweise zwischen 10 und 30 Minuten liegen sollte. Diese Zeit läßt sich verkürzen, wenn der Bauschutt naß zerkleinert und als Suspension zugesetzt wird.

[0044] Komplikationen bei der Durchströmung von Säulen (Fällung entsprechend Punkt 3) können auftreten, wenn das Wasser zusätzlich Hydrogenkarbonationen (HCO_3^-) enthält. Diese reagieren mit dem gebildeten freien Hydroxid unter Bildung von Karbonat.

[0045] Ist der zerkleinerte Bauschutt relativ grob (größer 5 mm) und enthält keinen Feinstkornanteil, sinkt der Strömungswiderstand für das zu reinigende Wasser. Aufgrund der großen durchströmenden Wassermenge und der verhältnismäßig geringen freien Oberfläche der Alkalitätsträger (Beton, Mörtel) kann der Fall eintreten, daß die durch das Hydrogenkarbonat im zu reinigenden Wasser verbrauchte Hydroxilionenmenge größer ist als die Neubildung. In diesem Fall setzt die Fällwirkung aus.

[0046] Es kann sogar der Fall eintreten, daß das bei der Umsetzung der Hydroxilionen mit dem im Wasser enthaltenen Hydrogenkarbonat gebildete Karbonat (CO_3^{2-}) das als wasserunlösliches Diuranat ausgefällte Uran wieder in den wasserlöslichen Uranylkarbonatokomplex überführt, wodurch bereits gefälltes Uran wieder freigesetzt wird.

[0047] Dieser Effekt wird umgangen, wenn der Bauschutt auf kleiner 5 mm zerkleinert wird und die zu durchströmende Höhe mehr als einen Meter beträgt, da in diesem Fall die durchströmende Wassermenge begrenzt wird und das Gleichgewicht nicht auf die Seite der Uranlösung (Uranlaugung) verschoben wird.

[0048] Die Durchströmung des zerkleinerten Bauschuttes besitzt noch einen erheblichen Nachteil. Dieser besteht darin, daß der oben bereits angeführte Zerfall des Zementes durch Sulfate zu einer Volumenvergrößerung führt, die die Kolonne zersprengen kann.

[0049] Aus diesem Grunde ist die Fällung in der Suspension bedeutend zweckmäßiger und über die Bauschuttzugabemenge problemlos beherrschbar.

[0050] Wird stückiger Bauschutt in sulfathaltiges Wasser gebracht oder von sulfathaltigem Wasser durchströmt, wird der Mörtel oder Beton von dem im Wasser enthaltenen Sulfat nach dem oben beschriebenen Mechanismus zersetzt und die zur Fällung erforderliche Alkalität freigesetzt. Die Zersetzung ist ein Langzeitpro-

zeß, so daß nur kleine Wassermengen bei entsprechend großer Dicke der Schüttschicht wirksam behandelt werden können.

[0051] Verfahrenstechnisch ist dieser Prozeß schwer beherrschbar, da sich die Bedingungen dynamisch verändern.

[0052] Wird der zerkleinerte Bauschutt als Suspension in Rohrleitungen in die Schlammzone der Becken zur Deponierung der ehemaligen Uranaufbereitungsberge (Tailings) gefördert, setzt er sich dort am Boden ab. Ziegelschutt besitzt einen Anteil an Mörtel im Verhältnis zum Ziegel von ca. 40% (Fugendicke 10 mm) und Beton enthält in der Regel 70% Zuschlagstoffe, die ebenso wie der Ziegel nicht zerfallen. Insofern ist es aufgrund der sich einstellenden Korngrößenzusammensetzung auszuschließen, daß sich über der Schlammzone eine Schicht mit niedrigerem Filtrationskoeffizienten als der der Schlammschicht ausbildet.

[0053] Die Filtrationsgeschwindigkeit durch die aufgebrauchte Schicht wird also durch die darunter befindliche Schlammschicht limitiert. Bis zur endgültigen Entfernung des Beckenfreiwassers und Abdeckung noch durch diese Schicht drainierendes Wasser ist durch die weitere Langzeitfällwirkung des Bauschuttes uran- und schwermetallfrei.

[0054] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich mehrere erhebliche umweltrelevante, technisch/technologische und ökonomische Vorteile miteinander verbinden.

[0055] Die erheblichen umweltrelevanten, technisch/technologischen und ökonomischen Vorteile bei Einsatz eines zerkleinerten, mörtel- bzw. betonhaltigen Bauschuttes bei der Abtrennung von Uran und anderen Schwermetallen aus dem kontaminierten Wasser bergbaulicher Anlagen bestehen im wesentlichen in:

1. einer teilweisen bzw. völligen Einsparung des kostenintensiven Kalziumhydroxides zur Fällung des Natururans und anderer Schwermetalle bei der Reinigung bergbaulicher Abwässer,
2. einer Verwertung des bei der Liquidierung bergbaulicher Anlagen anfallenden mineralischen Bauschuttes als Reststoff anstelle des kostenintensiven Kalziumhydroxides,
3. einer Nutzung des bei der Liquidierung bergbaulicher Anlagen anfallenden mineralischen Bauschuttes zur Ausfüllung der bei der Entfernung des Beckenfreiwassers aus den Absetzbecken entstehenden Mulden, die möglichst ausgefüllt oder konturiert werden müssen, da sich aufgrund der großen Fläche dieser Becken stets wieder Regenwasser sammelt,
4. einem umweltrelevanten Transport des Bauschuttes als Suspension in Rohrleitungen anstelle eines Transportes in trockenem oder feuchtem Transport in Containern über Straßen und Wege sowie
5. einer Langzeitwirkung des am Boden der Beckenfreiwasserzone abgesetzten, feinteiligen Bauschuttes zur Fällung von Uran und anderen toxischen Metallionen aus bis zur endgültigen Abdeckung austretendem Drainagewasser.

[0056] Der Punkt 4 ist von besonderer Bedeutung. Aufgrund der Fällwirkung des beschriebenen Bauschuttes für Uran z. B. an Betonoberflächen, die über lange Zeit uranhaltigen Lösungen ausgesetzt waren, können in einer äußerst dünnen Oberflächenschicht sehr hohe Urankonzentrationen auftreten, während das Innere des Betons nahezu kontaminationsfrei ist.

[0057] Beim Transport, der Be- und Entladung kann es durch Abreiben dieser Schicht und Austrocknung des Bauschuttes daher leicht zur Freisetzung von mit Natururan und seinen natürlichen Zerfallsprodukten kontaminierten Stäuben kommen, die mit der Luftströmung transportiert werden.

[0058] Der Transport des zerkleinerten Bauschuttes als Suspension in einer Rohrleitung bis zum Ort der Deponierung schließt diese Möglichkeit aus.

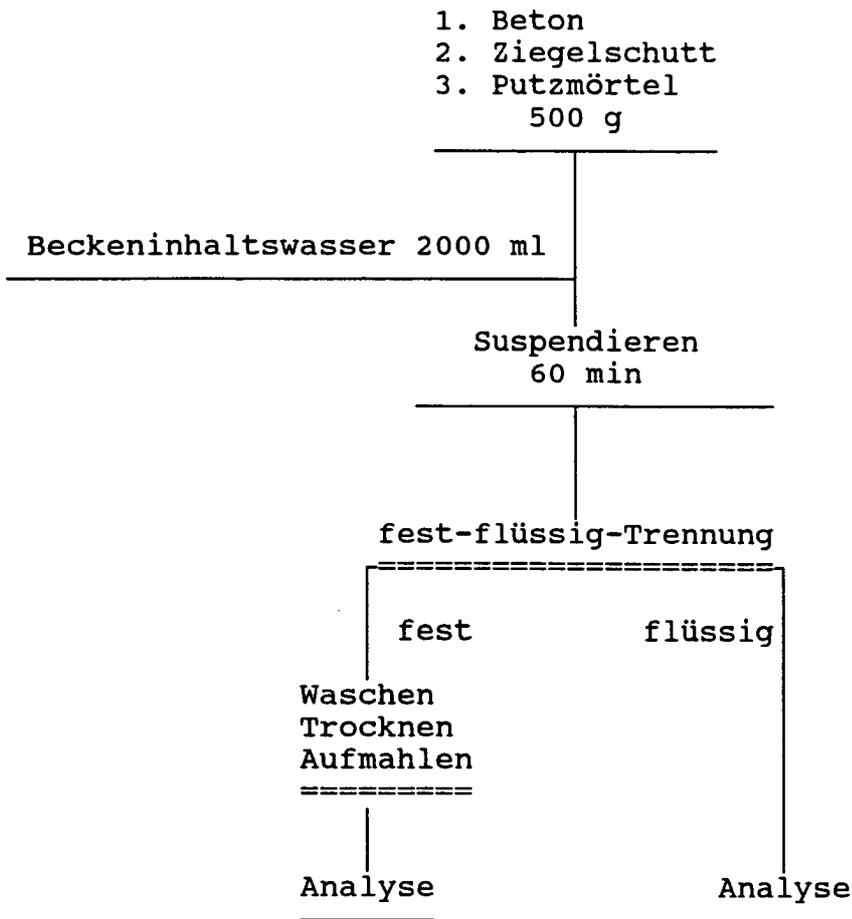
[0059] Die Spülstrände der Absetzbecken werden bei Absenkung des Beckenfreiwassers stets mit einer Zwischenabdeckung versehen, so daß die Gefahr der Windersion ausgeschlossen wird.

[0060] Nachfolgend sind die getroffenen Aussagen in Ausführungsbeispielen dargestellt und erläutert:

Ausführungsbeispiel 1:

[0061] Es werden zerkleinerter Beton oder Ziegelschutt oder Putzmörtel jeweils im Verhältnis 1 Teil Bauschutt zu 4 Teilen uranhaltiges Wasser eines ehemaligen Absetzbeckens einer Natururanaufbereitungsanlage über

den Zeitraum einer Stunde entsprechend folgendem Schema suspendiert:



[0062] Die eingesetzten Feststoffe besaßen folgende Korngrößenzusammensetzung:

| Korngrößen zusammen- setzung | Masseanteil | | |
|------------------------------------|-------------|--------------|------------|
| | Beton | Ziegelschutt | Putzmörtel |
| mm | % | % | % |
| +0,5 | 0 | 0 | 0 |
| 0,045 - 0,5 | 63,5 | 45,7 | 61,9 |
| -0,045 | 36,5 | 54,3 | 38,1 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

[0063] Das zur Fällung eingesetzte Wasser sowie die flüssige Phase nach der Uranfällung besaßen folgende Zusammensetzung:

| Verbindung | Dimension | zu reinigendes Ausgangswasser | Lösungszusammensetzung nach der Uranfällung | | |
|-------------------------------|-----------|-------------------------------|---|--------------|------------|
| | | | zur Uranfällung eingesetztes Material | | |
| | | | Beton | Ziegelschutt | Putzmörtel |
| U | mg/l | 6,800 | 0,049 | 0,065 | 0,006 |
| Th | mg/l | n.b. | 0,000 | 0,029 | 0,000 |
| Ra | mBq/l | 1190 | 129 | 113 | n.b. |
| As | mg/l | 0,202 | 0,014 | 0,021 | 0,006 |
| Ca | mg/l | n.b. | 101 | 137 | 339 |
| Mg | mg/l | n.b. | 0,38 | 230 | 0,320 |
| SO ₄ ²⁻ | mg/l | 8070 | 6680 | 8510 | 7920 |
| Cl ⁻ | mg/l | 1190 | 1170 | 1190 | 1190 |
| NaOH | mg/l | 0 | 1040 | 0 | 376 |
| CO ₃ ²⁻ | mg/l | 96 | 240 | 0 | 108 |
| HCO ₃ ⁻ | mg/l | 757 | 0 | 574 | 0 |
| pH | - | 8,15 | 11,2 | 8,20 | 9,0 |

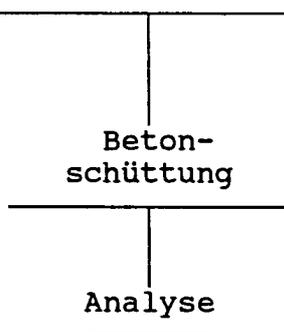
[0064] Es ist zu sehen, daß Uran, teilweise Arsen und Radium, aus dem zu reinigenden Wasser gefällt werden.

Ausführungsbeispiel 2:

[0065] Es wird zerkleinerter Beton mit der unter Ausführungsbeispiel 1 gezeigten Korngrößenzusammensetzung in eine Glaskolonnen mit einem Verhältnis Durchmesser zu Höhe von ca. 1:15 gefüllt und von oben mit dem von Uran zu reinigenden Wasser beschickt.

[0066] Das durchströmende, von Uran befreite Wasser wird am unteren Auslauf der Kolonne entnommen und auf seine Zusammensetzung analysiert.

zu reinigendes Wasser



[0067] Das eingesetzte Wasser stellt ein Freiwasser eines ehemaligen Absetzbeckens für Abgänge der Aufbereitung von Uranerzen dar, in dem der Urangehalt von 0,2 mg/l durch Zusatz von Uran in Form des Uranyl-

sulfatokomplexes auf ca. 15,2 mg/l aufgestockt wurde. Bestimmt wurden die Durchflußmenge des Wassers pro Zeiteinheit kumulativ (V_{kum}). Aus der Uranbilanz errechnete man die vom Beton zurückgehaltene Uranmenge U_{spez} , angegeben in mgU/kg Beton.

[0068] Die Fällwirkung für Uran konnte über den Zeitraum von 11 Wochen deutlich sichtbar nachgewiesen werden.

[0069] Nach 11 Wochen kontinuierlicher Beschickung mit dem Uran- und Sulfationen enthaltendem Wasser zeigte sich eine Volumenzunahme durch den zerfallenden Beton, die zur Zerstörung der verwendeten Glaskolonne führte.

[0070] Daran zeigt sich, daß ein Aufschluß des zur Fällung erforderlichen Hydroxides über einen langen Zeitraum auch durch sulfathaltiges Wasser erreicht werden kann.

[0071] Das zur Fällung eingesetzte Wasser sowie die flüssige Phase nach der Uranfällung besaßen folgende Zusammensetzung:

| Verbindung | Dimension | zu reinigendes Ausgangswasser | Lösungszusammensetzung nach der Uranfällung | | | | |
|-------------------------------|-----------|-------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|
| | | | Laufzeit der Kolonne in Wochen | | | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| V _{kum} | l | - | 1,95 | 4,52 | 7,96 | 10,82 | 13,43 |
| U | mg/l | 15,179 | 0,014 | 0,025 | 0,008 | 0,014 | 0,025 |
| Ca | mg/l | 480 | 246 | 543 | 532 | 376 | 383 |
| NaOH | mg/l | 0 | 503 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| CO ₃ ²⁻ | mg/l | 0 | 360 | 266 | 360 | 341 | 304 |
| HCO ₃ ⁻ | mg/l | 159 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| pH | - | 8,15 | 11,5 | 11,3 | 11,3 | 11,1 | 11,1 |
| U _{spez} | mg/kg | - | 39 | 76 | 99 | 125 | 162 |

| Verbindung | Dimension | Lösungszusammensetzung nach der Uranfällung | | | | | |
|-------------------------------|-----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | Laufzeit der Kolonne in Wochen | | | | | |
| | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| V _{kum} | l | 15,95 | 18,51 | 20,81 | 23,36 | 26,86 | 30,16 |
| U | mg/l | 0,019 | 0,048 | 0,024 | 0,065 | 0,022 | 0,001 |
| Ca | mg/l | 365 | 313 | 361 | 388 | 425 | 417 |
| NaOH | mg/l | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CO ₃ ²⁻ | mg/l | 291 | 194 | 125 | 130 | 127 | 94 |
| HCO ₃ ⁻ | mg/l | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 12 |
| pH | - | 11,1 | 11,1 | 11,4 | 11,3 | 11,6 | 11,6 |
| U _{spez} | mg/kg | 199 | 246 | 288 | 335 | 393 | 448 |

[0072] Aus vorstehender Tabelle folgt, daß ein zerkleinerter Beton mehr als 448 mg Uran pro kg Feststoff aufnehmen kann und der Fällereffekt immer noch wirksam ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Fällung von Schwermetallen, Uran und toxischen Metallen aus mit Natururan und seinen natürlichen Zerfallsprodukten kontaminierten Wässern bei der Sanierung bergbaulicher Anlagen, wobei zur Fällung ein beton- oder mörtelhaltiger Bauschutt, der gleichfalls radioaktiv kontaminiert sein kann, als Reststoff verwendet wird, dessen Alkalitätsträger in Form des Kalk- und/oder Zementmörtels und/oder Betons vorliegt, aufgeschlossen und in einem Mengenverhältnis von 10 bis 220 g beton- und mörtelhaltiger Bauschutt in einem

Liter Wasser kontaktiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aufschluss durch die Zerkleinerung des Bauschuttes und die Freisetzung der wirksamen Alkalität durch die mechanische Einwirkung auf den Bauschutt in Übereinstimmung mit der chemischen Reaktivität der zu reinigenden Wässer gebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der nach der Uranfällung verbleibende uran-kontaminierte Bauschutt in die Schlammzone der Absetzbecken der zu sanierenden bergbaulichen Anlagen eingelagert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aufschluss der Alkalitätsträger in nicht zerkleinertem Bauschutt in einer losen Schüttung durch das zu reinigende, sulfathaltige Wasser selbst erfolgt, indem das Wasser die Schüttung von unten nach oben oder von oben nach unten durchströmt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen