

Lokalisierungsmechanismen von umweltgefährlichen Komponenten der hochschwefelhaltigen Kohlenabgänge in der festen Phase bei der Filtration des Wasserfluidums

Mikhail G. Zilberchmidt¹, Juriy F. Agafonov¹, Aleksey P. Dmitriev¹ & Mikhail J. Shpirt²

¹Moscow State Mining University, Leninsky pr., 6, 117935, Moskau, Email: zilberchmidt@msmu.eu.org

²Institut für brennbare Fossilien Leninsky pr., 26, 117910, Moskau

Vorgestellt werden die Ergebnisse von ingenieurmäßigen Maßnahmen, die einen Schutz der Hydrosphäre vor der negativen Beeinflussung durch die Deponien von hochschwefelhaltigen Kohlegewinnungs- und Aufbereitungsabgängen bieten.

Es wird die Methodologie der Simulierung von Prozessen des Zusammenwirkens des Wasserfluids mit der mineralischen Substanz von hochschwefelhaltigen Kohlegewinnungs- und Aufbereitungsabgängen ausgewertet, die es ermöglicht, die Gesetzmäßigkeiten der Parameteränderung des gefilterten Wassers und der Umwandlung der mineralischen Substanz der Festphase zu studieren. Analysiert werden die bei der Untersuchung des Lokalisierungsvorganges von umweltgefährlichen Komponenten anfallen Daten, die sowohl mit der Bildung von neuen mineralischen Komponenten, welche ein neues stabiles Mineralaggregat bilden, als auch mit der Hemmung der Oxydationsprozesse von in den Abfällen enthaltenen Sulfiden im Zusammenhang stehen. Es wurden die chemisch-physikalischen Grundvorgänge herausgestellt, die die Umwandlung der mineralischen Substanz der Festphase von mineralischen Abfällen unter Einwirkung des Wasserfluidums hervorrufen und die die Bildung von schwerlöslichen Komponenten begünstigen, welche die Lokalisierung der gefährlichen Bestandteile in der festen Phase sicherstellen.

Die Ergebnisse einer dauerhaften In-Situ-Modellierung von Umweltschutzmaßnahmen unter den Klimaverhältnissen des Zentralteils Russlands weisen die Effektivität der Nutzung von Karbonatgesteinen beim Aufbau von geochemischen Barrieren nach, die eine Konzentrationsabnahme von umweltgefährlichen Komponenten in den Wasserflüssen herbeiführen, welche durch die mineralische Substanz der Kohlegewinnungs- und Aufbereitungsabgänge mit hohem Schwefelgehalt filtriert werden.

1 Einleitung

Die Lösung des Problems einer ökologisch unbedenklichen Deponie von Bergbauabfällen mit einem hohen Schwefelgehalt ist der Untersuchungsgegenstand in verschiedenen Ländern. In Russland wurden wirksame Verfahren zu dessen Lösung in Anwendung auf die mineralischen Aufbereitungsabgänge von Sulfiderzen verschiedener Metalle entwickelt.

Zu gleicher Zeit beeinflussen die Kohlegewinnungs- und -aufbereitungsabgänge, die in den Halden und Stauteichen konzentriert sind, nach wie vor negativ den Zustand der Hydrosphäre. Dabei steigt trotz des erfolgten Abbaus der Gesamtumfänge der Kohlenförderung die Aktualität des Umweltschutzes auf den Territorien von Kohlenabfalldponien nur noch weiter. Das hängt damit zusammen, dass in den technogenen Bildungen Russlands bereits über 400 Mill. Ton-

nen hochschwefeliger Kohlegewinnungs- und -aufbereitungsabfälle deponiert sind. Sie sind auf dem Territorium mehrerer Regionen des europäischen Teils des Landes (Ostdonezbecken, Moskauer, Kiselower Becken, Lagerstätte Inta und andere Lagerstätten) konzentriert, wo mehr als 15 Mill. Menschen wohnhaft sind. Die hypergenen Vorgänge, die durch die Wechselwirkung der desintegrierten mineralischen Substanz mit den Naturfluiden verursacht werden, führen neben der Schwefelsäure zur Bildung neuer gut lösbarer Verbindungen, welche beim Zusammenwirken mit Wasser dessen Azidität und den Gehalt an ökologisch gefährlichen Verbindungen, den sogenannten Schwermetallen (Cu, Ni, Co, As u.a.) erhöhen.

Da in den Abfällen der Kohlegewinnung und -aufbereitung der Schwefel in einigen Formen (Sulfid, Sulfat und organischen Schwefel) anwesend ist, ist der Grad deren Einwirkung auf die

aktuelle Umweltsituation unterschiedlich (SHPIRT *et al.* 2002).

Die Spezifik der mineralischen Zusammensetzung von Kohlenabgängen bedingt im großen Maße die Inhomogenität der Schwefelverteilung über das Volumen der technogenen Bildungen. Insbesondere wird unter den Bedingungen des Moskauer Kohlenbeckens der Wechselwirkungsprozess der organischen Kohlenstoffsubstanz mit Naturfluiden von deren Abbau bis zu einem feindispersen Zustand mit anschließendem Transport von Festteilchen durch die Luftströme über die großen Entfernungen von der Halde begleitet. Aus diesem Grund hat die obere Schicht einer Kohlenabfalldeponie einen erhöhten Schwefelgehalt, weil die in der mineralischen Kohlenstoffsubstanz enthaltenen Pyriteinschlüsse sich langsamer zersetzen und weniger der Migration mit den Luftströmen ausgesetzt sind.

2 Problembeschreibung

Die Untersuchung der mineralischen Substanz von hochschwefelhaltigen Kohlegewinnungs- und -aufbereitungsabgängen des Moskauer Beckens hat ergeben, dass diese 10 bis 15 % der kohlenstoffhaltigen organischen Substanz enthält (ZILBERCHMIDT *et al.* 2004).

Einige weitere Eigenschaften der kohlenstoffhaltigen Abfälle sind in der Abbildung 1 dargestellt. Die anorganische Komponente der Kohlenabfälle, deren chemische Zusammensetzung aus der Abbildung 2 ersichtlich ist, besteht grundsätzlich aus den Silizium-, Aluminium-, Eisen-, Kalzium- und Magnesiumverbindungen, die die tonigen Minerale (wie Koalinit u.a.), Hydroglimmer, Quarz, Pyrit bilden, welche die mineralischen Hauptbestandteile sind.

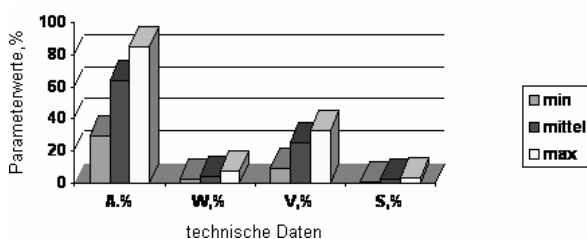


Abb. 1: Einige gewichtete technische Parameter von Kohlenabgängen des Moskauer Beckens (A –Aschegehalt, W – Feuchtigkeit, V – Flüchtigengehalt, umgerechnet in die brennbare Masse, S – Gesamtschwefelgehalt).

Im Ergebnis der Oxydation von Sulfidverbindungen bilden sich daraus saure Wasserströme, die die darin enthaltenen Schwermetallverbindungen und Giftstoffe auflösen und deren Migration sowie das Eindringen in die Atmosphäre begünstigen. Eben deshalb muss die mineralische Substanz von technogenen Bildungen, die hochschwefelige Kohlenabfälle enthalten, entweder sicher deponiert oder verwertet werden.

In den hochschwefeligen Kohlegewinnungs- und -aufbereitungsabgängen sind in verschiedenen Formen die Beimengungen von Schwermetallen und toxischen Elementen enthalten, deren Angaben der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass in den hochschwefelhaltigen Abfällen der Kohlegewinnung und -aufbereitung des Moskauer Beckens die Konzentrationen von Co, Cr, Cu, Zn, Ni, Cd die maximal zulässigen Konzentrationen um das mehrfache überschreiten (siehe Tabelle 1 und 2; ZILBERCHMIDT *et al.* 2006).

Solche Elemente wie Zink, vermutlich auch Nickel und Kobalt liegen in den Kohlenabfällen in Form von bei $\text{pH} > 5$ schwer löslichen Sulfiden vor. Überdeckt durch das kohlenführende Gebirge üben sie scheinbar keinen negativen Einfluss auf die Umwelt aus. Befindet sich jedoch die kohlenhaltige mineralische Substanz, die an sich ein heterogenes mehrphasiges System darstellt, in einem desintegrierten Zustand innerhalb einer technogenen Bildung, so unterliegt sie den hypergenen Umwandlungen unter Einwirkung von physischen und stofflichen Feldern (Fluiden). Durch den Kontakt mit Wasser und Atmosphärensauerstoff erfolgen eine allmähliche Oxydation von Eisensulfiden, eine Auflösung von entstehenden Sulfatverbindungen, d.h. eine Erhöhung des Gehaltes an Eisen und einigen anderen Metallen in den Wasserabflüssen der Halden.

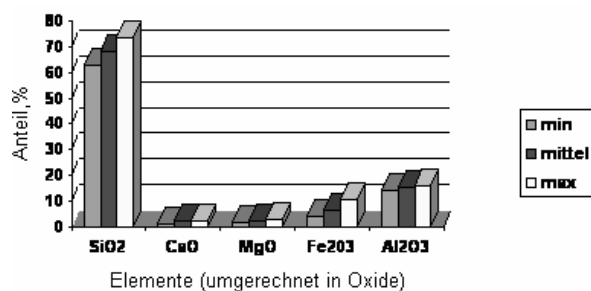


Abb. 2: Gewichtete chemische Zusammensetzung von Kohlegewinnungs- und -aufbereitungsabfällen des Moskauer Beckens.

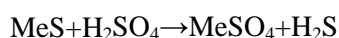
Tab. 1: Vergleich der MZK von Elementen mit deren Konzentrationen in den Kohlenabfällen der Grube "Wassiljewskaja"

Element	MZK (g/t)	Durchschnittswert (g/t)	Höchstwert (g/t)
Kobalt	13	31,5	50
Chrom	90	193	500
Vanadium	150	89	200
Blei	30	32,5	70
Mangan	1500	315	500
Kupfer	25	115	200
Zink	68	168	300
Nickel	30	143	300
Arsen	2	18	36
Antimon	4,5	0,96	14
Zinn	4,5	4,9	26

Bekanntlich wird die Oxydation von Eisen und Schwefel im Pyrit (FeS_2) durch die Bildung der Schwefelsäure begleitet

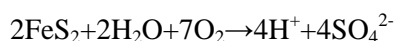


Die Bildung der Schwefelsäure macht die filtrierten Wasser stark sauer. Dabei können sich die eingangs ungefährlichen Bestandteile der mineralischen Substanz "aktivieren".

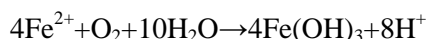


Me–Co, Ni, Zn

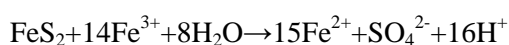
Somit kann die erhöhte Azidität die Löslichkeit früher schwer löslicher Verbindungen vergrößern und die Giftigkeit von wässrigen Ökosystemen verursachen. Der Oxydationsvorgang von Eisensulfiden aktiviert die Mikroorganismen, was durch die folgenden Reaktionen modelliert werden kann:



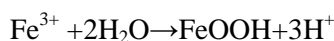
weiter folgt dann die Oxydation von Fe^{2+} in Fe^{3+}



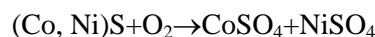
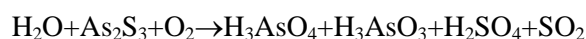
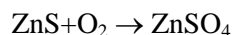
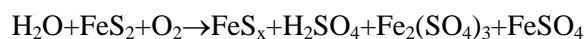
Die Oxydation von Eisensulfiden geschieht nach diesem Mechanismus sehr langsam bei hohen pH-Werten von filtrierten Wassern. Bei Werten unter pH 3,5 wird jedoch die Eisenoxydation durch Bakterien *Thiobacillus ferrooxidans* katalysiert. Das dreiwertige Eisen kann weiter mit Pyrit wechselwirken



Bei pH-Werten höher 3 fällt das Eisen (III) als Goethit aus:



Diese Vorgänge führen zur Bildung wasserlöslicher Verbindungen von Zn, As, Co, Ni und anderen Elementen, die anfangs in den Abfällen in Form von Sulfiden konzentriert sind und die sich schematisch neben den erwähnten Reaktionen auch zum Beispiel durch die folgenden Gleichungen beschreiben lassen:



Im Ergebnis dieser Prozesse erhöht sich die Azidität (bis zu pH-Werten $\leq 3-3,2$) der ursprünglich fast neutralen Wasserzuflüsse in die Halde, was von einer teilweisen Auslaugung der anderen potentiell gefährlichen Elemente (Vanadium, Mangan, Chrom, Strontium u.a.) begleitet werden kann.

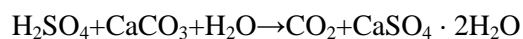
Tabelle 2 zeigt den Gehalt des durch eine Kohlenabfallschicht von 0,6 m Mächtigkeit des Moskauer Beckens durchfiltrierten Wassers an einigen chemischen Elementen. Diese Angaben zeugen davon, dass ihre Menge die MZK weitaus übersteigt.

Es sind verschiedene Verfahren zur Unterbindung einer Migration von Schwermetallen und toxischen Elementen in die Hydrosphäre bekannt (KOMNITSAS *et al.* 2002). Sie hängen mit dem Einsatz von Antifiltrationsschirmen, der Einführung von Aschen der Kohlenverbrennung sowie von mineralischen, chemischen und Mikrobiologischen Sonderzusätzen in die mineralische Substanz der Kohlenabfälle zusammen.

Unter Berücksichtigung der Spezifik der mineral-rohstofflichen Basis der Regionen des Zentralrusslands wurde bei den Untersuchungen ein besonderer Wert auf die Nutzung von Kalkstein für die Lokalisierung von umweltschädlichen Komponenten gelegt.

Bei der Beimengung des Kalksteins zu den Kohlenabfällen ändert sich die geochemische Situation in einem polymineralischen System.

Die Schwefelsäure reagiert mit Kalziumkarbonat, so dass der Schwefel zu Gips gebunden wird:

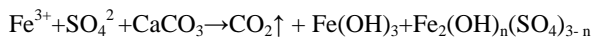


Infolgedessen nimmt die Azidität des filtrierten Wassers ab, und die Auflösung der die Schwermetalle und Giftstoffe enthaltenden Verbindungen verlangsamt sich.

Tab. 2: Konzentration einiger Elemente im durch die hochschwefelhaltige Kohlenabgänge des Moskauer Beckens durchfiltrierten Wasser.

Element	Gehalt , mg/l	Maximal zulässige Konzentration, mg/l
Al	53,6	0,5
V	0,32	0,2
Mn	1,32	0,2
Co	2,64	1,0
Ni	2,75	0,2
Cu	1,32	0,2
Zn	12,3	2,0
Cd	0,068	0,001
Hg	0,00244	0,0005

Es sind auch Reaktionen mit Kalkstein der Sulfate von Fe, Zn und anderen Metallen mit der Ausfällung (in Abhängigkeit vom pH-Endwert) von Basen-(Oxy-)Sulfaten und Hydroxiden möglich, wie zum Beispiel,



Durch die Bildung von Aggregaten eines schwach löslichen Gips erfolgt die Lokalisierung von umweltschädlichen chemischen Elementen in der festen Phase der hochschwefelhaltigen Haldenabfällen (ZILBERCHMIDT & SHPIRT 2004).

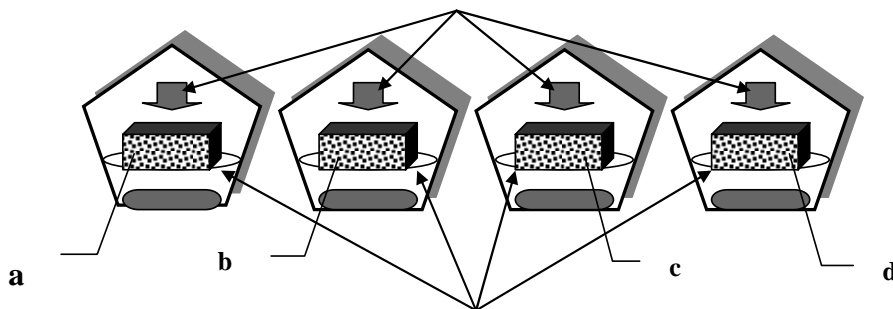
3 Prozesssimulation

Um die Wirksamkeit dieses technologischen Handgriffs nachzuweisen, wurde eine Labormodellierung ausgeführt, deren allgemeines Schema in der Abbildung 3 dargestellt ist.

In jedes der 4 begrenzten Volumina zylindrischer Form wurde die mineralische Substanz von vergleichmäßigten hochschwefelhaltigen Kohlenabfällen von je 3 kg Gewicht mit verschiede-

nem Kalksteinanteil aufgegeben. Die Probe bestand aus gleichmäßig vermischten mineralischen Teilchen der Kornklasse 3 bis 5 mm. In den Versuchen wurden 4 Kohlenabfallproben eingesetzt, die im Folgenden die Nummern 1, 2, 3, 4 erhielten und in denen der Kalksteingehalt entsprechend 0, 10, 20, 30 % betrug. Durch die Kohlenabfälle wurde in einem 7-Tage-Intervall eine Wasserfluidmenge von 1,5 Liter filtriert. Dabei wurde in jedem Filtrationszyklus das aus dem vorherigen Zyklus anfallende Fluidum eingesetzt. Es wurden Sondermaßnahmen getroffen, um dessen Verdunstung zu vermeiden. In den gleichen Zeitabständen wurden die pH-Werte, einige weitere Parameter und die Wasserzusammensetzung kontrolliert. Darüber hinaus wurde eine regelmäßige Analyse der Änderungen in der Zusammensetzung der festen Phase vorgenommen. Um die Zusammensetzung zu bestimmen wurden die Methoden der fluoreszenten Röntgenspektroskopie, der Röntgendiffraktometrie angewandt. Als filtrierendes Ausgangsfluidum wurde das destillierte Wasser mit einem pH von 5,8 eingesetzt.

Periodische pH-Messung und Bestimmung der Zusammensetzung des durch die mineralische Substanz der Kohlenabfälle mit verschiedenen Kalksteinzusätzen filtrierten Wasserfluidums



Regelmäßige Untersuchung von Änderungen der mineralischen und chemischen Zusammensetzung der festen Phase

Kalksteingehalt in verschiedenen begrenzten Volumina: (a) – 0%, (b) – 10%, (c) – 20%, (d) – 30% .

Abb. 3: Modellierungsschema des Filtrationsprozesses durch die mineralische Substanz hochschwefelhaltiger Kohlenabgängen mit verschiedenen Kalksteinzusätzen.

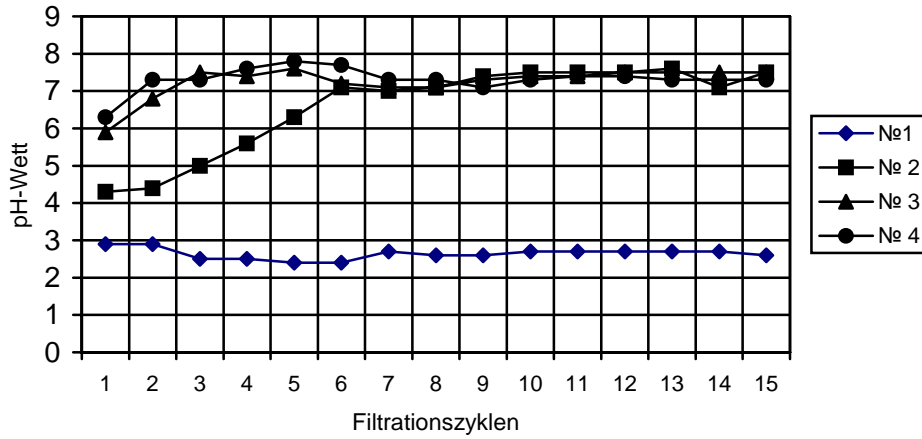


Abb. 4: Änderung des pH-Wertes des Wasserfluidums nach der Filtration durch die Kohlenabfälle.

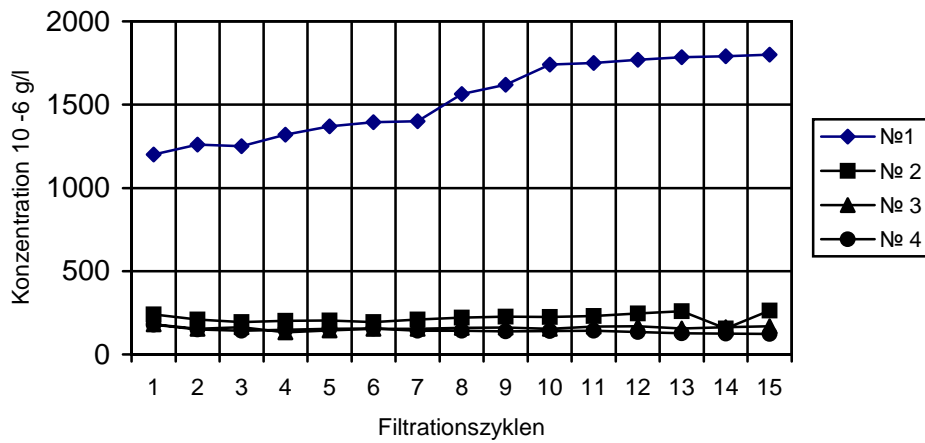


Abb. 5: Änderung der Cu-Konzentration in einem Wasserfluidum bei der Filtration durch die Kohlenabfälle mit verschiedenen Kalksteinbeimengungen.

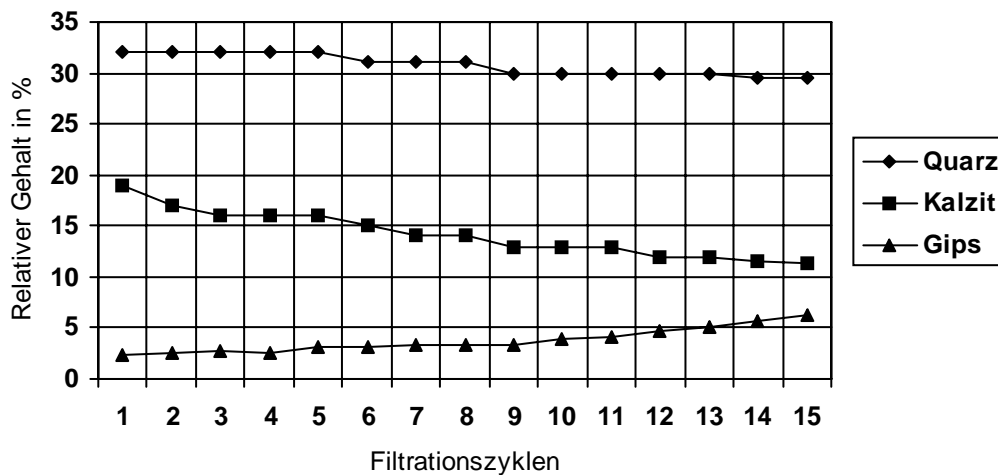


Abb. 6: Änderung des Gehaltes an mineralischen Grundkomponenten in den Kohlenabfällen mit 20 %iger Kalksteinbeimengung bei der Filtration des Wasserfluidums.

Die Versuche haben ergeben, dass die Kalksteinbeimengung zu den Kohlenabfällen den pH-Wert, die anderen Parameter und die Wasserzusammensetzung stark beeinflussen kann. Die Untersuchungen zeigen, dass sich gleich nach dem ersten Filtrationszyklus aus den Kohlenabfällen ohne Kalksteinzusätzen ein saures Wasserfluidum mit $\text{pH} = 2,4$ bildet und in den Kohlenabfällen mit einem Kalksteingehalt von 20 % und 30 % eine Neutralisation des Wasserfluidums stattfindet. Interessant ist, dass nach dem 6. Filtrationszyklus die pH-Werte des durch die Kohlenabfälle mit Kalksteingehalten von 10 %, 20 % und 30 % durchfiltrierten Wassers praktisch ausgeglichen werden.

Dabei wurde eine sprunghafte Konzentrationsabnahme der Ionen von ökologisch gefährlichen chemischen Elementen im Wasserfluidum beobachtet. Die Versuche haben ergeben, dass die Konzentrationen von Cu, Ni, Co, Al und anderen Elementen darin die entsprechenden MZK um das vielfache unterschreiten.

Gemäß den Untersuchungen führt die Kalksteinbeimengung zu den Kohlenabfällen zu einer wesentlichen Qualitätsverbesserung des dadurch filtrierten Wassers. Geht durch die Kohlenabfälle mit einem Nullgehalt an CaCO_3 ein Wasserfluss durch, in dem die Elementkonzentration weit über der MZK liegt (siehe Tabelle 2), so setzt ein Kalksteinzusatz diese um mehr als eine Größenordnung herab. Die Abbildung 4 bis 6 zeigen einige Graphiken, die die Änderung des pH-Wertes sowie den Gehalt an einigen Elementen

im Wasser illustrieren, das durch die hochschwefelhaltige Kohlenabgänge mit verschiedenen Kalksteinbeimengungen durchfiltriert wurde.

4 Ergebnis

Die erhaltenen Ergebnisse zeugen davon, dass die Kalksteinbeimengung zu den Kohlenabfällen zu einer Lokalisierung von Schwermetallen und toxischen Elementen in der festen Phase führt. Dieser Prozess geht mit den Änderungen der mineralischen Zusammensetzung einher, was auch durch die Angaben der Abbildung 6 bestätigt wird.

Der Lokalisierungsprozess von umweltschädlichen chemischen Elementen in der festen Phase von Kohlenabfällen ist mehrstufig und wird durch viele Faktoren beeinflusst. Die unter Anwendung der elektronischen Rastermikroskopie und der Mikrosondenanalyse durchgeführten Oberflächenuntersuchungen von Kalksteinteilchen, die der Einwirkung eines Wasserfluidums ausgesetzt wurden, zeigten, dass in der Anfangsstadium des Prozesses das Wasserfluidum die in der mineralischen Substanz enthaltenen Eisensulfate auflöst sowie an der Oxydation der Eisensulfide teilnimmt, in deren Ergebnis eine lokale Abnahme des pH-Wertes stattfindet. Die Kalksteinteilchen werden durch das saure Wasserfluidum aufgelöst, das dadurch neutralisiert wird. Die erhöhte Konzentration von Kalziumionen führt zur Bildung von Gipskristallen auf der Oberfläche der mineralischen Teilchen (Abbildung 7).

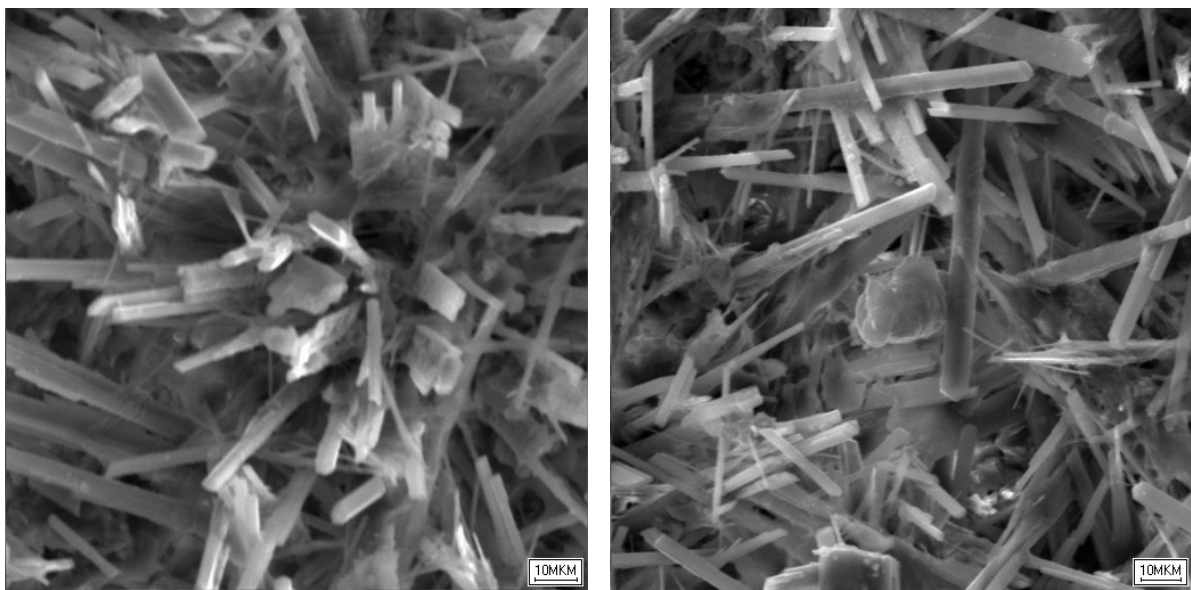


Abb. 7: Wachstum von Gipskristallen auf der Oberfläche der Kalksteinteilchen bei der Wechselwirkung mit dem durch die hochschwefelhaltigen Kohlenabfälle durchfiltrierten Wasserfluidum.

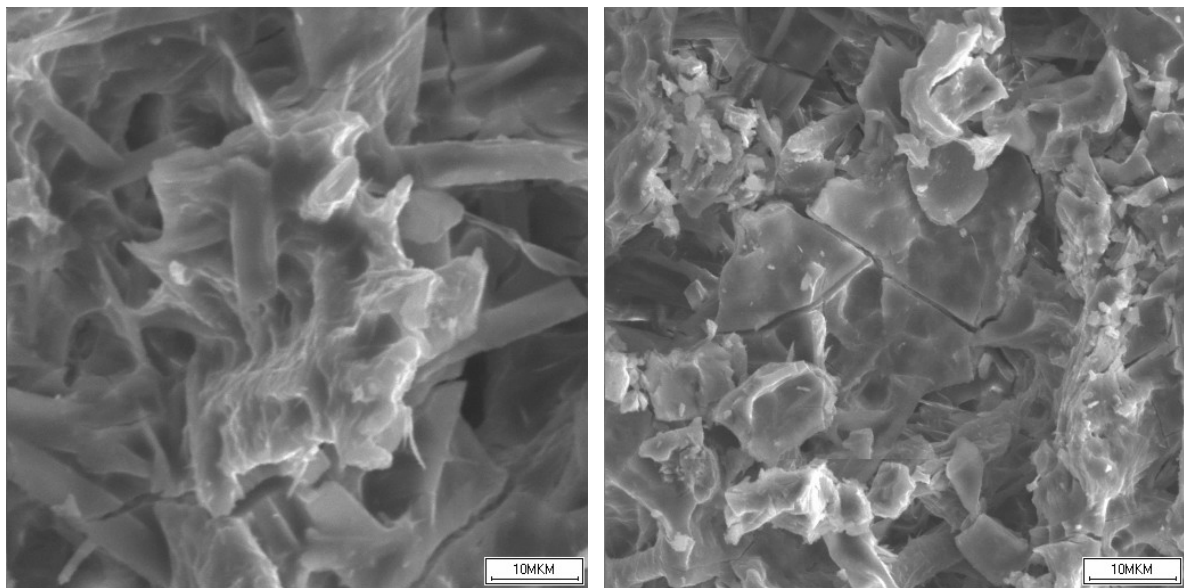


Abb. 8: Aufbau eines neuen mineralischen Aggregats infolge der Bildung von Eisenhydroxiden (Goethit) und Hydrosulfaten von Aluminium, Eisen, Kupfer, Nickel und anderen Elementen auf der Oberfläche der Kalksteinteilchen bei der Wechselwirkung mit dem durch die hochschwefelhaltigen Kohlenabfälle durchfiltrierten Wasserfluidum.

Anschließend beginnt die Bildung eines neuen quasiamorphen mineralischen Aggregats, das den Hohlraum zwischen den Gipskristallen ausfüllt, die Eisenhydroxide, Aluminium-, Eisen-, Kupfer-, Nickeloxysulfate und sonstige Begleitstoffe in Form von Einschlüssen bzw. isomorphen Substitutionen enthalten (Abbildung 8).

Die erhaltenen Ergebnisse zeugen davon, dass der Einsatz von Kalkstein als der den hochschwefelhaltigen Kohlenabfällen beizumengenden mineralischen Substanz eine Lokalisation von umweltschädlichen Komponenten in einer technogenen Bildung sicherstellen und deren Migration in die Hydrosphäre verhindern kann.

5 Danksagung

Die dargestellten Ergebnisse wurden bei finanzieller Unterstützung des Russischen Fonds der Grundlagenforschung (RFFI), Zuschuss Nr. 05-05-64807-a, erhalten.

6 Literatur

- SHPIRT, M., ZILBERCHMIDT, M., WELESSEWITSCH, I. & AMELTSCHENKO, S. (2002) Die Zusammensetzung und Eigenschaften der festen schwefelhaltigen Abgänge der Gewinnung- und Aufbereitung von Kohlen des Moskauer Becken, *Chemistry of Solid Fuels*, № 3, pp 57 - 73.
- ZILBERCHMIDT, M., SHPIRT, M., KOMNITSAS, K. & PASPALIARIS, I. (2004) Feasibility of thermal treatment of high sulfur coal wastes, *Mineral Engineering*, vol.17, pp. 175-182.
- ZILBERSHMIDT, M., DMITRIEV, A., AGAFONOV, YU. & SHPIRT, M., (2006) Schutz der Hydrosphäre von der negativen Einwirkung von hochschwefelhaltigen Deponien der Kohlegewinnungs- und Aufbereitungsabgänge, *Wissenschaftliche Mitteilungen*, 4, pp. 189 – 195.
- KOMNITSAS, K., PASPALIARIS, I., ZILBERCHMIDT, M., GROUDEV, S. (2002) Environmental impacts at coal waste disposal sites – efficiency of desulfuration technologies, *Global Nest: the Int. J.* Vol 3, No 2, pp 109 – 116
- ZILBERCHMIDT, M. & SHPIRT, M. (2004) Rehabilitation of coal waste dumps. Field pilot application, *Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology*, Hania, Greece, pp. 455-460.

