

Schutz der Hydrosphäre vor der negativen Einwirkung von hochschwefelhaltigen Deponien der Kohlegewinnungs- und Aufbereitungsabgänge

Mikhail G. Zilberchmidt¹, Juriy F. Agafonov¹, Aleksey P. Dmitriev¹, Mikhail J. Spirt²

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

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

There have been accumulated in dumps vast amounts (near 100 mln.t.) of sulfur-coal bearing solid wastes (SSCW) as a result of mining and preparation in Moscow lignite basin. Relatively high contents of sulphur (>1.5-2%) and harmful trace elements (Zn, Mn, Ni, Co, As, V and oth.) in them create ecological problems (pollutions of ground, underground waters and soils and oth.). The laboratory experiments were fulfilled with working out the prognosis of probable phase transformations of storing SSCW wastes under the influence of air and waters flowing through dump. It was shown that the decreasing of oxidation rates of sulphides therefore the formation of water soluble toxic compounds may be achieved if natural and technogenic mineral raw (limestone, fly ashes and others) may be used as such additives.

The experimental plot was constructed near one of the dump to check these conclusions. It is the square (8 x 8m) divided in four equal sections. Each section is partitioned from neighbor sections with the special wall and contains nearly 10m³ of wastes. The thickness of wastes layer is 0.7—0.8 m. These sections have 0, 10, 20 or 30% (mas) of local limestone. So the waters filtering through the wastes or wastes with limestone go to the separate tube and then are collected in the separate tank outside of the section. There were determined volumes of collected waters, chemical compositions, pH and amounts of soluble substances in collected waters. The methods of chemical and physical methods were used. It was determined after 3 month observation that the limestone adding provides pH increasing of water from 3—3.2 till 7.0—7.2 with simultaneous decreasing more than in 10 times concentrations of the majority of toxic trace elements compounds, e.g. natural waters filtrating through wastes with limestone are ecologically safe

1 Einleitung

Auf dem Territorium Russlands befinden sich in mehreren Zentralregionen technogene Bildungen, die die Kohlegewinnungs- und -aufbereitungsabgänge enthalten. Die meisten Kohlen, deren Lagerstätten im europäischen Teil Russlands liegen, gehören zur Kategorie von hochschwefelhaltigen, und die darin vorkommenden mineralischen Stoffe sind ökologisch bedenklich. Aus diesem Grund bildet sich und wird aufgehaldet in den Räumen des Moskau-, des Petchorabeckens, des östlichen Donezbeckens u.a. eine enorme Menge (über 100 Mill. Tonnen) von festen mineralischen Abfällen mit einer Schwefelkonzentration von ($S_t > 2,5 \%$), die auch organische Substanzen beinhalten.

So sind z.B. im Raum des Moskaukohlenbeckens, das die Gouvernements Tula, Rjasan, Kaluga mitumfasst, mehr als 50 technogene Bildungen vorhanden, die die hochschwefeligen Abgänge der Braunkohlegewinnung und -aufbereitung enthalten (Abb. 1).

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der davon aufgenommene Mineralstoff im Durchschnitt 10 bis 15 % des organischen Kohlenstoffs enthält, während dessen anorganische Teil durch Kaolinit, Quarz, Pyrit, Siderit, Gips und sonstige Minerale vertreten ist. Einige Merkmale der kohlenhaltigen Abfälle gehen aus der Tabelle 1 hervor (SHPIRT *et al.* 2002)

Darüber hinaus sind darin in verschiedener Form Beimengungen von toxischen Elementen enthalten, dessen Daten im Diagramm (Abb. 2) dargestellt sind (ZILBERCHMIDT *et al.* 2002).

Eines der Verfahren zum Umweltschutz vor den schädlichen ökologischen Einwirkungen derartiger Kohlenabgänge ist deren Verwertung, die auf der thermischen Verarbeitung beruht.

Die genetischen Besonderheiten der Kohlenentstehung im Moskaukohlenbecken, rufen das Auftreten von Schwefel in den Gewinnungs- und Aufbereitungsabgängen in mehreren Erscheinungsformen hervor (Tab. 1). Die größte poten-



Abb. 1: Hochschwefelige Abgänge der Braunkohlengewinnung enthaltende technologische Bildung (Moskaukohlenbecken).

tielle Umweltgefahr solcher Abgänge hängt mit Schwefel in Form von Eisensulfiden (Pyrit und zum Teil Markasit) zusammen, dessen relative Gehalt im Durchschnitt 60 bis 70 % vom Gesamtschwefel erreicht.

Darüber hinaus sind darin in verschiedener Form Beimengungen von toxischen Elementen in hochschwefelhaltigen Abfällen enthalten, dessen Daten im Diagramm (Abb. 2) vorgestellt sind.

Beim Vergleich der Versuchsdaten über die Zusammensetzung der Kohlenabgänge mit den maximal zulässigen Konzentrationen der chemischen Stoffe im Boden ist festzustellen, dass die durchschnittliche Konzentration von Kobalt, Chrom, Blei, Mangan, Kupfer, Zink, Nickel, Arsen, Antimon, Blei, Kadmium darin die MZK überschreitet. Es ist einzusehen, dass bei der Filtration von natürlichem Wasser durch die hochschwefeligen Kohlenabgänge die Gehalte an giftigen Elementen in der Endlösung die zulässigen Konzentrationen weitaus überschreiten (ZILBERCHMIDT *et al.* 2004).

2 Problembeschreibung

Beim Deponieren derartiger Abgänge erfolgen nach dem Kontakt mit dem Luftsauerstoff und der Atmosphärenfeuchtigkeit die Dispergierung der kohlenstoffhaltigen Komponente, die Oxydation von Schwefelsulfidverbindungen und Schwermetallen mit der Bildung der leicht löslichen Verbindungen und der Schwefelsäure. Die Endergebnisse dieser Vorgänge sind die Verunreinigung des Geländes durch die Produkte der Winderosion, der Abfall des pH-Wertes von dem durch die Halde filtrierte Tau- und Regenwassers sowie die Migration und das Eindringen von gefährlichen Inhaltsstoffen in die Hydrosphäre. Deshalb werden in Form von Verbindungen der Giftelemente durch diese Wasserflüsse die Fe-, Zn-, As-, Mn-, Sr-, Cr-, Hg- und andere Verbindungen in das Grundwasser mittransportiert, deren Konzentration die maximal zulässigen erheblich überschreiten kann, was wiederum eine ernstzunehmende Gefahr für die Pflanzen- und Tierwelt, auch für die Bodenmikroorganismen darstellt (KOMNITSAS *et al.* 2001).

Viele dieser Elemente, wie z.B. Zink, Arsen, wahrscheinlich Nickel und Kobalt, treten in Gesteinen in Form praktisch schwer löslicher Sulfide auf, d.h. sie scheinen keine negative Einwirkung auf die Umwelt auszuüben. Jedoch unterliegt ein in einer technologischen Bildung befindlicher hochschwefel- und kohlenhaltiger mineralischer Stoff, der eigentlich ein heterogenes Mehrphasensystem darstellt, hypergenen Umwandlungen, wenn er durch die physikalischen und stofflichen Felder (Fluiden) beeinflusst wird. Infolge des Kontaktes mit der Feuchtigkeit (aus Schneetauen und Niederschlägen) erfolgen eine schrittweise Oxydation von Eisensulfiden, die Auflösung von sich bildenden Sulfatverbindungen, d.h. die Erhöhung der Konzentration von Eisen und einigen anderen Metallen in den Wasserabflüssen aus einer Halde.

Bekanntlich wird die Eisen- und Schwefeloxydation im Pyrit (FeS_2) durch die Bildung der Schwefelsäure begleitet:

Tab. 1: Durchschnittlicher S- und C-Gehalt in den Kohlenabfällen des Moskaubeckens.

Element	Vassiljewskajahalde Gehalt, Gew, %	Belkowskajahalde Gehalt, Gew, %	Bergedepot Kimowsky Gehalt, Gew, %
C_t^a	9—25,3	13,4—18,8	2,1—46,0
A^a	55,1—81,6	67—73	29,2—85,0
S_t^a	1—8,9	1,17—4,3	0,4—2,8
S_{MeS}	0,6—7,1	0,70—3,4	0,2—2,2
S_{SO_4}	0,15—0,8	0,17—0,4	0,05—0,3
S_0	0,05—0,14	0,03—0,2	0,04—0,1

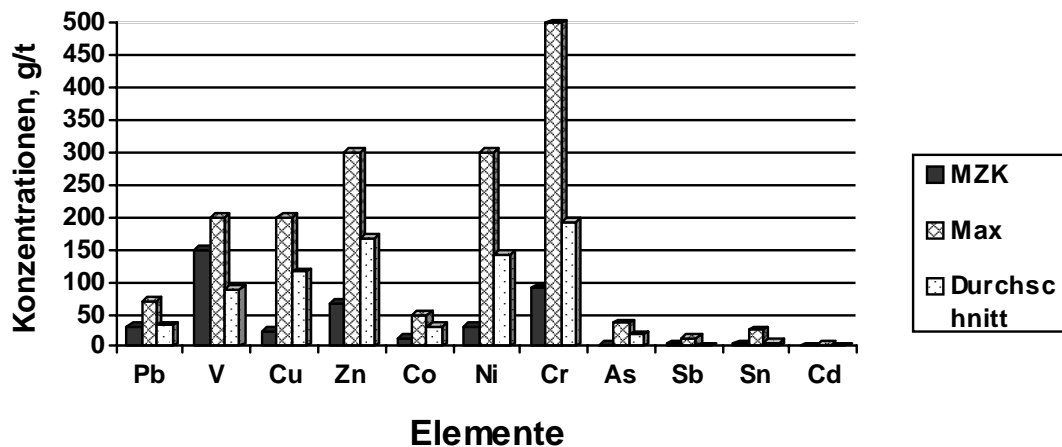
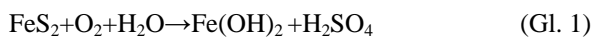


Abb. 2: Elementkonzentration in hochschwefelhaltigen Kohlenabgänge der Grube „Wassiljewskaja“ des Moskaukohlenbeckens.

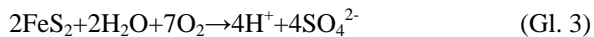


Die Bildung der Schwefelsäure macht das infiltrierte Wasser sehr sauer (pH bis 1,5 bzw. 2). Dabei können sich die ursprünglich unbedenklichen Komponenten des mineralischen Stoffes, der in einer technogenen Bildung vorliegt, „aktivisieren“.



Me – Co, Ni, Zn, ...

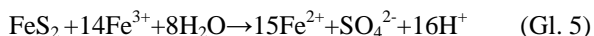
Die erhöhte Azidität kann die Löslichkeit der ehemals schwer löslichen Verbindungen erhöhen und ein Giftigwerden der Gewässerökosysteme verursachen. Der Oxydationsprozess der Eisensulfide wird durch die Mikroorganismen gefördert, was durch die folgenden Reaktionen simuliert werden kann:



Weiter erfolgt die Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} :



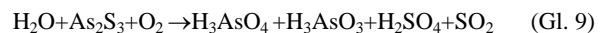
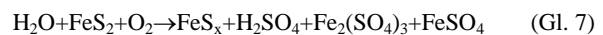
Die Oxydation läuft nur sehr langsam bei hohen pH-Werten des infiltrierten Wassers ab. Unter pH 3,5 wird jedoch die Eisenoxydation durch die Bakterien *Thiobacillus ferrooxidans* katalysiert. Das dreiwertige Eisen kann weiter mit dem Pyrit wechselwirken:



Bei pH-Werten über 3 setzt sich das Eisen (III) als Goethit ab:



Diese Vorgänge führen zur Bildung der wasserlöslichen Verbindungen von Zn, As, Co, Ni und anderen Elementen, die ursprünglich im Gestein in Form von Sulfiden angesammelt sind, und sie können schematisch neben den genannten Reaktionen z.B. durch die Gleichungen:



beschrieben werden.

Im Ergebnis dieser Vorgänge erfolgt eine Aziditätserhöhung (bis $\text{pH} \leq 3 \div 3,2$) der ursprünglich beinahe neutralen Wasserzuflüsse in die Halde, so dass eine teilweise Auslaugung der potentiell gefährlichen Elemente (Vanadium, Mangan, Chrom, Strontium u.a.) stattfinden kann.

Diese Schlussfolgerungen stimmen voll und ganz mit den Ergebnissen der in-situ-Simulierung der Fluidinfiltration durch den mineralischen Stoff von hochschwefelhaltigen Kohlenabgänge des Moskaukohlenbeckens im Zeitraum Juli bis September, angestellt im Gouvernement Tula, überein.

In der Tabelle 2 ist der Gehalt an einigen chemischen Elementen im Wasser dargestellt, das durch eine Schicht der Kohlenabfälle von 0,8 Meter Stärke durchfiltriert wurde. Diese Angaben zeugen davon, dass ihre Mengen die MZK weitaus übertreffen.

Tab. 2: Konzentration bestimmter Elemente im Wasser, durchfiltriert durch die hochschwefelhaltigen Kohlenabfälle des Moskauer Beckens.

Element	Gehalt, mg/l	Zulässig, mg/l
Al	60.0	0.5
V	0.275	0.2
Mn	1.6	.2
Co	2.5	1.0
Ni	2.5	0.2
Cu	1.2	0.2
Zn	14.0	2.0
Cd	0.062	0.001
Hg	0.00275	0.0005

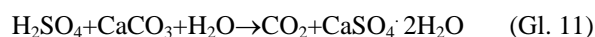
Das durchgeführte Bodenmonitoring in den Deponieregionen von Ansammlungen hochschwefelhaltiger Kohlenabgänge ergab eine Konzentrationserhöhung der Verbindungen einer der oben aufgeführten giftigen Elemente.

Insbesondere wurden auf einer Fläche von 4 x 6 km, in deren Mitte die Halde der Grube „Wassiljewskaja“ insgesamt ca. 135 Proben nach einem rechteckigen Netz mit 400-m-Teilung entnommen und analysiert. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die durch die Analyse ermittelten Chrom-, Zink-, Kobalt-, Nickel- und Kupferkonzentrationen praktisch auf dem ganzen überwachten Gelände die MZK überschreiten. Diese Ergebnisse zeugen davon, dass die hochschwefelhaltigen Kohlenabfälle der Grube „Wassiljewskaja“, ebenso wie die ähnlichen Kohlegewinnungs- und -aufbereitungsabgänge der anderen Kohlenbecken Russlands, der Umwelt einen ökologischen Schaden zufügen.

3 Prozesssimulation

Als aussichtsreiches Verfahren des Umweltschutzes wurde für das betrachtete Problem die Methode gewählt, die dem Einsatz von durchlässigen Reaktionsbarrieren (PRB) identisch ist (KOMNITSAS *et al.* 2004; KONTOPOULOS *et al.* 1995). Eine Vielzahl von billigen natürlichen und künstlichen Stoffen kann als Reaktionsmedium benutzt werden, in dem ein Komplex von Änderungsprozessen der Fluidazidität, der Lokalisierung von ökologisch gefährlichen Komponenten infolge der Adsorption, der Bildung neuer stabiler Verbindungen usw. ablaufen kann. In diesem Beitrag werden die Ergebnisse bei der Benutzung des Kalziumkarbonats (CaCO₃) als Reaktionsmedium vorgestellt (ZILBERCHMIDT & SHPIRT 2004).

Die Schwefelsäure reagiert mit dem Kalziumkarbonat, und der Schwefel wird zum Gips gebunden:



Das Ergebnis ist die Erhöhung des pH-Wertes des gefilterten Wassers und die Hemmung der Auflösung der schwere und toxische Metalle enthaltenden Verbindungen. Durch die Bildung von Aggregaten des schwach löslichen Gipses erfolgt die Lokalisierung von ökologisch gefährlichen chemischen Elementen in der festen Phase von in der Halde liegenden hochschwefeligen Abfällen.

Das Studium der Wirksamkeit dieses Verfahrens für die kohlenhaltigen mineralischen Abgänge des Moskauer Beckens fand auf der neben der Halde der Grube „Wassiljewskaja“ eingerichteten Versuchsstrecke statt. An der methodischen Unterstützung dieser Arbeit waren unsere Kollegen von der Athener technischen Universität beteiligt.

Die Versuchsstrecke stellt im Plan ein Quadrat mit Abmessungen von 8 mal 8 Meter dar, das bedingt in vier gleichgroße Teile (Karten) aufgeteilt ist.

Jeder Teil ist vom benachbarten durch eine wasserundurchlässige Trennwand getrennt. In jedem Teil sind hochschwefelhaltige Kohlenabfälle enthalten, die der nahe gelegenen Halde entnommen und in eine Schicht von 60 cm Stärke aufgeschüttet sind. Von der Außenseite ist das Quadrat der Versuchsstrecke durch eine Schutzwand begrenzt. Die Abfälle werden auf eine wasserfeste Folie gelagert, die zur Mitte hinfällt, was die Sammlung der ganzen durch die Kohlenabfallschicht durchsickerten Flüssigkeit in einem speziellen Behälter ermöglicht.

Auf dem Grund jeder Karte ist eine Konstruktion aus Polyethylenröhren vorverlegt, welche die Erfassung und Abführung der durch die Kohlenabfälle durchgefilterten Flüssigkeit nach außerhalb der Versuchsstrecke in die speziell dazu eingerichteten Wasseraufnahmebrunnen ermöglichen. Die einzelnen Streckenteile enthalten verschiedene Kalksteinmengen (0, 10, 20, 30 %). Das Wasser gelangt in den Wassersammler und wird über ein Rohr außerhalb der Versuchsstrecke in einem Aufnahmebehälter abgeleitet.

4 Ergebnis

Die Untersuchung des von jeder Karte gesammelten Wassers wurde im 10-Tage-Intervall ab Zeitpunkt der Einrichtung der Versuchsstrecke durchgeführt. Zunächst wurde das Gesamtvolumen des durch die Karte in diesem Zeitintervall durchgefilterten Wassers untersucht. Das allgemeine Analysenschema ist in der Abb. 3 dargestellt.

Des Weiteren wurden zwei Wasserproben entnommen, von denen die eine für die chemische Analyse mit der Ermittlung des pH-Wertes bestimmt war (Abb.4).

Die Untersuchungen haben ergeben, dass die Zugabe vom Kalkstein zu den Kohlenabgängen die Qualität des dadurch filtrierten Wassers wesentlich erhöht. Strömte durch die Kohlenabfälle mit einem Nullgehalt an CaCO_3 ein Wasserfluss durch, in dem die Elementenkonzentration weit über der MZK lag (Tabelle 1), so würde ein Kalksteinzusatz diese MZK um mehr als eine Größenordnung verringern. In den Abb. 4 bis 6 sind einige Graphiken dargestellt, die die Änderung des pH-Wertes sowie den Gehalt an bestimmten Elementen im durch die hochschwefelhaltige mit unterschiedlichen Kalksteinzugaben Kohlenabgänge durchgefilterte Wasser in der Versuchsstrecke darstellen.

Diese Ergebnisse zeugen davon, dass ein Zusatz von 10 % Kalkstein zu den Kohlenabfällen deren ökologisch unbedenkliche Deponie sicherstellen kann. Für den Umweltschutz vor den bestehenden technogenen Bildungen (Halden), die hochschwefelige Kohlenabgänge enthalten, müssen spezielle Filterbarrieren errichtet werden, in denen das

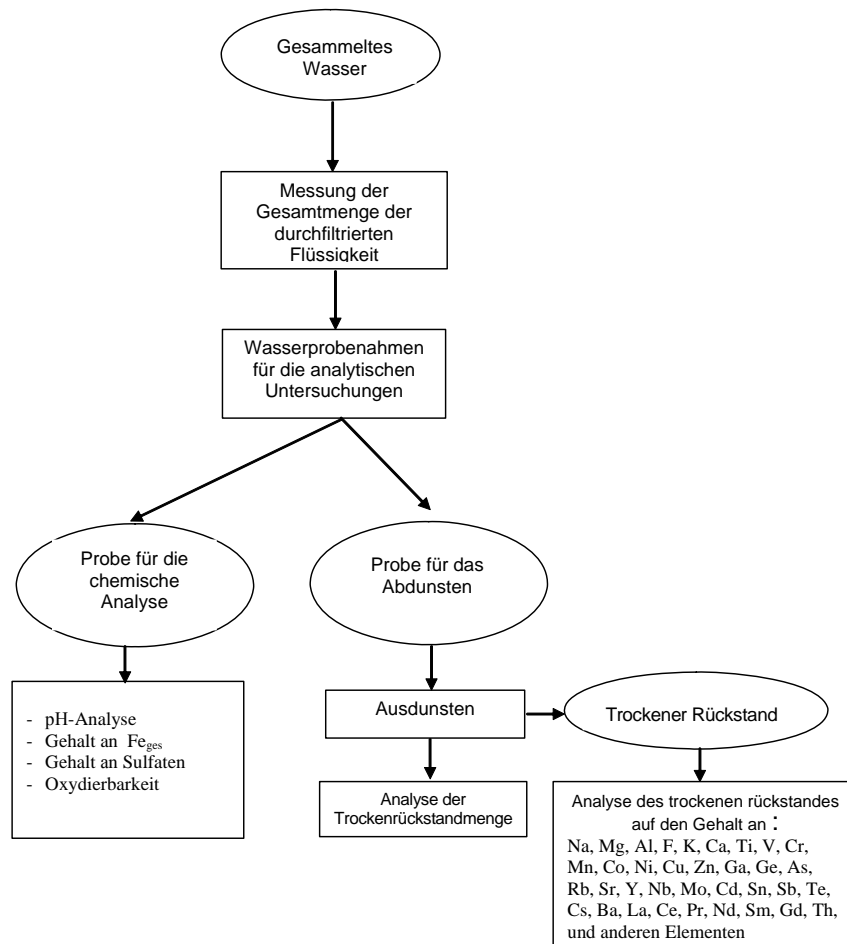


Abb. 3: Allgemeines Untersuchungsschema des durch die hochschwefelhaltige Kohlenabgänge bei der in-situ-Simulierung gefilterten Wassers.

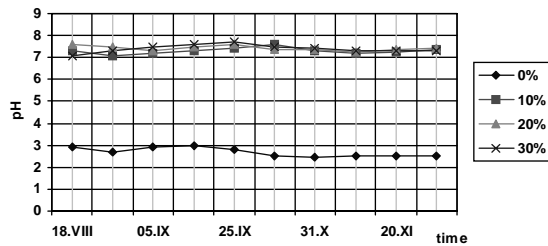


Abb. 4: Änderung des pH-Wertes des durch die Kohlenabgänge mit verschiedenem Kalksteingehalt durchfiltrierten Wassers in der Zeit der Beobachtung in einer Versuchsstrecke.

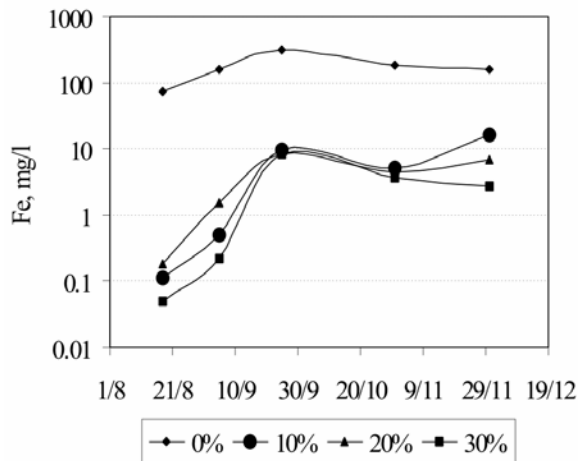


Abb. 5: Änderung des Eisengehalts von durch die Kohlenabgänge mit verschiedenem Kalksteingehalt durchfiltriertem Wasser in der Beobachtungszeit der Versuchsstrecke.

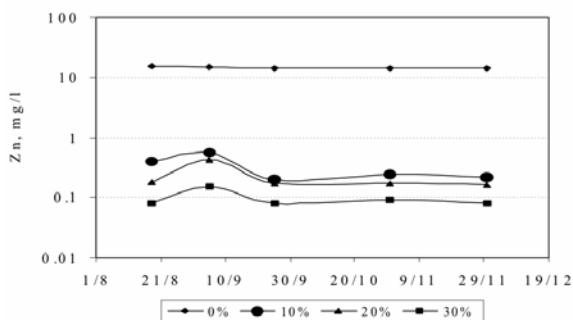


Abb. 6: Änderung des Eisengehalts von durch die Kohlenabgänge mit verschiedenem Kalksteingehalt durchfiltriertem Wasser in der Beobachtungszeit der Versuchsstrecke.

Vorhandensein von Kalkstein in der Lage ist, die Schwermetallverbindungen und toxische Elemente zu lokalisieren.

Somit kann die Anwendung einer thermischen Verarbeitung, in Verbindung mit den Maßnahmen der Wasserneutralisation und der Lokalisierung von schädlichen Komponenten im mineralischen Stoff eine ökologisch unbedenkliche Deponie und eine Ressourcensparende Verwertung von hochschwefelhaltigen Abfällen der Kohlegewinnung und -aufbereitung sicherstellen.

5 Danksagung

Die Arbeit wurde mit der Unterstützung des russischen Fundes der fundamentalen Forschungen erledigt (Grant № 05-05-64807a)

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., (2002) , Environmental and economic potential of thermal treatment of high-sulfur coal wastes, SWEMP 2002, Environmental Issues and Waste management in Energy and Mineral production, Italy, p.507 – 514.

KOMNITSAS, K., PASPALIARIS, I., ZILBERCHMIDT, M., GROUDEV, S. (2001): Environmental Impacts at coal waste disposal sites. Efficiency of desulphurization technologies, Global Nest: the International Journal, 3 (2), pp. 135-142.

ZILBERCHMIDT M., SHPIRT M., KOMNITSAS K., PASPALIARIS I. (2004), Thermal processing of sulfur bearing coal wastes, Minerals Engineering, 17, 175-182.

ZILBERCHMIDT M., SHPIRT M. (2004) Rehabilitation of coal waste dumps. Field pilot application, Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, Hania 2004, Greece, 455-460.

KONTOPOULOS, A., KOMNITSAS, K., XENIDIS, A., PAPASSIOPI, N. (1995): Environmental characterisation of the sulphidic tailings in Lavrion, Minerals Engineering 8(10), p.p 1209-1219.

K.KOMNITSAS, G. BARTZAS, I. PASPALIARIS (2004), Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. Mineral Engineering, 17, pp. 44 – 56.