

Laboruntersuchungen zur Stabilität von Eisensulfidschlämmen

Volker Preuß, Ralph Schöpke, Roland Koch

Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik & Siedlungswasserbau,
Siemens-Halske-Ring 8, 03046 Cottbus, preuss@tu-cottbus.de

Bei der Sanierung bergbauversauerter Grund- und Oberflächenwässer durch Sulfatreduktion fallen Eisensulfidschlämme als Abprodukte an. Frisch gefällt liegt meist Eisenmonosulfid FeS vor, das während eines Alterungsprozesses über Greigit Fe_3S_4 in Pyrit FeS_2 übergeht.

Neben einer Entsorgung der Abprodukte nach Abfallrecht ist die kontrollierte Ablagerung der anfallenden Eisensulfidschlämme im Sediment von Tagebauseen eine denkbare Variante. Gegenwärtig bestehen jedoch Defizite bei der Beurteilung der Stabilität von Eisensulfidschlämmen in der Wechselwirkung mit den herrschenden Milieuverhältnissen sowie im Kontakt mit bergbautypischen Begleitstoffen.

Die untersuchten Schlämme wiesen eine hohe Stabilität gegenüber Säureeinwirkung auf. Der oxidative Angriff, insbesondere in Wechselwirkung mit Eisen(III), führte dagegen zu einer schrittweisen Rücklösung der Eisensulfidschlämme.

The treatment of acid mine drainage (tip groundwater or mining lake water) by microbial sulphate reduction leads to the reaction product iron sulphide. The freshly precipitated reaction product is iron sulphide (FeS), which can be transferred via aging processes into Greigite (Fe_3S_4) and Pyrite (FeS_2). In addition to disposal according to the waste law, the controlled deposition of accumulating iron sulphide sludges in the sediment of mining lakes is an option. But currently there are deficits in the assessment of the stability of iron sulphide sludges in interrelation with the prevailing conditions as well as in the contact with accompanying by-products typical of mining.

The analysed sludges were stable under acidic conditions. But oxic conditions particularly in interaction with ferric iron lead to a stepwise solution of iron sulphide sludges.

1 Einleitung

Für die Behandlung schwefelsaurer Wässer, die als Folge des Bergbaus ein weltweites Problem darstellen, werden biologische Sanierungsverfahren entwickelt. Diese weisen gegenüber anderen Behandlungsverfahren den Vorteil auf, dass durch die Aktivität Sulfatreduzierender Bakterien (SRB) neben der Anhebung des pH-Wertes und der Entfernung von gelöstem Eisen und anderer Schwermetalle auch eine wesentliche Verringerung der Sulfatkonzentrationen erzielt werden kann. Als naturnaher Prozess führt diese Wasserbehandlung zum Reaktionsprodukt Eisensulfid, welches über Alterungsvorgänge langfristig in die vorbergbauliche Form Pyrit / Markasit zurückgeführt werden kann.

Neben einer Entsorgung nach Abfallrecht ist die kontrollierte Ablagerung der anfallenden Eisensulfidschlämme im Sediment von Tagebauseen eine denkbare Variante. Diese wird bereits zur Ablagerung der in Grubenwasserreinigungsanlagen (GWRA) anfallenden Eisenhydroxidschlämme (EHS) praktiziert. Gegenwärtig bestehen jedoch Defizite bei der Beurteilung der

Stabilität von Eisensulfidschlämmen in der Wechselwirkung mit den herrschenden Milieuverhältnissen sowie im Kontakt mit bergbautypischen Begleitstoffen (Eisenhydroxide, Kohletrübe, Tonminerale, organische Sedimente, Carbonate).

Für eine systematische Bewertung der vielfältigen Wechselwirkungsmechanismen wurden die drei Hauptprozesse:

- Angriff durch Säure
- Angriff durch Oxidation
- Einfluss von Komplexbildnern

separat betrachtet, wenn gleich bei der experimentellen Arbeit diese strikte Trennung nicht durchgängig erreicht werden konnte.

Tab. 1: Schlammzusammensetzung für Modellrechnungen.

Mineralphasen	Konzentration [mmol/L]	SI
Fe(OH) ₃ (a)	0	-5
Siderite	10	0
Calcite	10	0
jeweils eine Eisensulfid-Spezies:		
FeS(ppt)	10	0
Mackinawite	10	0
Greigite	10	0
Pyrite	10	0

2 Theoretische Betrachtungen

2.1 Angriff durch Säure

2.1.1 Berechnung von Titrationskurven mit PhreeqC

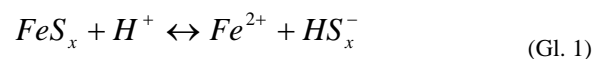
Das Säure-Base-Verhalten eines fiktiven Schlammes wurde im Vorgriff auf die experimentellen Untersuchungen mit dem geochemischen Berechnungsmodell PhreeqC unter Nutzung der implementierten Löslichkeitskonstanten (PARKHURST & APPELO 1999) berechnet. Der Modellschlamm wurde als Gemisch aus Calcit, Siderit und Eisensulfid entsprechend Tab. 1 gewählt. Eisenhydroxid ist im Ausgangsschlamm nicht vorhanden, wird aber als Fällungsprodukt mit der Löslichkeit von Goethit (SI=-5) zugelassen.

Den Verlauf der berechneten Titrationskurve für amorphes Eisenmonosulfid (FeS(ppt)) zeigt Abb. 1. Die Minerale werden in der Reihenfolge Calcit – Siderit - Eisensulfid gelöst. Die jeweiligen Lösungsbereiche (Pufferbereiche) sind durch pH-Sprünge voneinander getrennt.

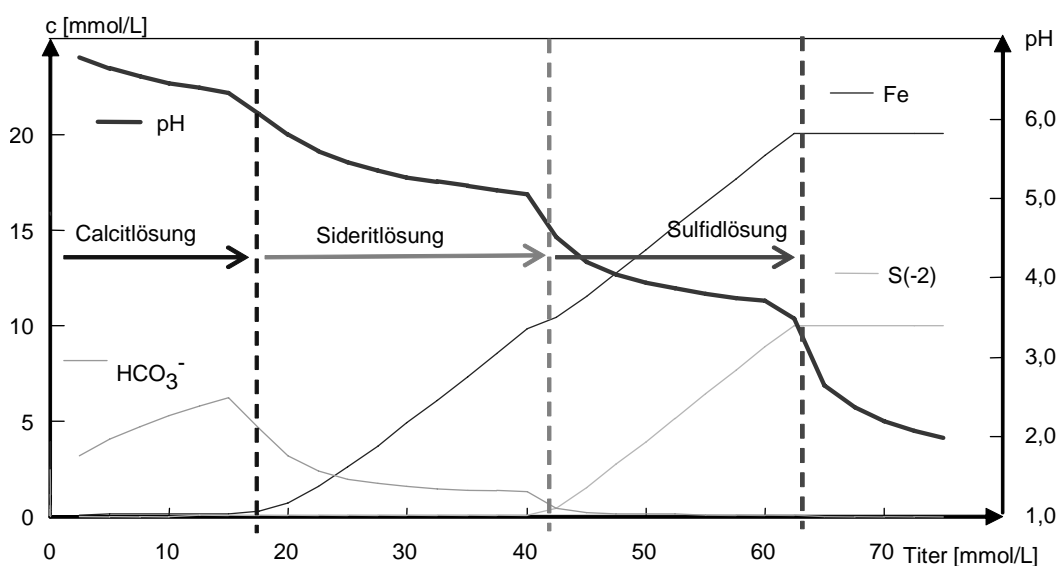
Durch Variation des Eisensulfidminerals lässt sich deren unterschiedliches Lösungsverhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert zeigen (s. Abb. 2). Während das am leichtesten lösliche FeS(ppt) bei pH-Werten um 3,5 bereits vollständig gelöst ist, setzt beim Greigit die Lösereaktion erst in diesem Bereich ein. Pyrit wird bis pH < 1,8 gar nicht gelöst.

2.1.2 Modell zur Ermittlung von Pseudokomponenten unterschiedlicher Löslichkeit

Um die unterschiedlich säurelöslichen Eisensulfide aus Versuchsergebnissen erfassen zu können, erfolgt die Berechnung nach dem fiktiven Löslichkeitsgleichgewicht (Gl. 1)



Dabei wird angenommen, dass die Aktivität aller Sulfid- und Sulfidschwefelphasen Eins ist. Der gebildete Sulfidschwefel stellt damit eine eigene hypothetische Phase dar. Das Massenwirkungsgesetz für jede Pseudokomponente *i* beschreibt Gleichung (2).

**Abb. 1: Gleichgewichtskonzentrationen bei der berechneten Titration von FeS(ppt).**

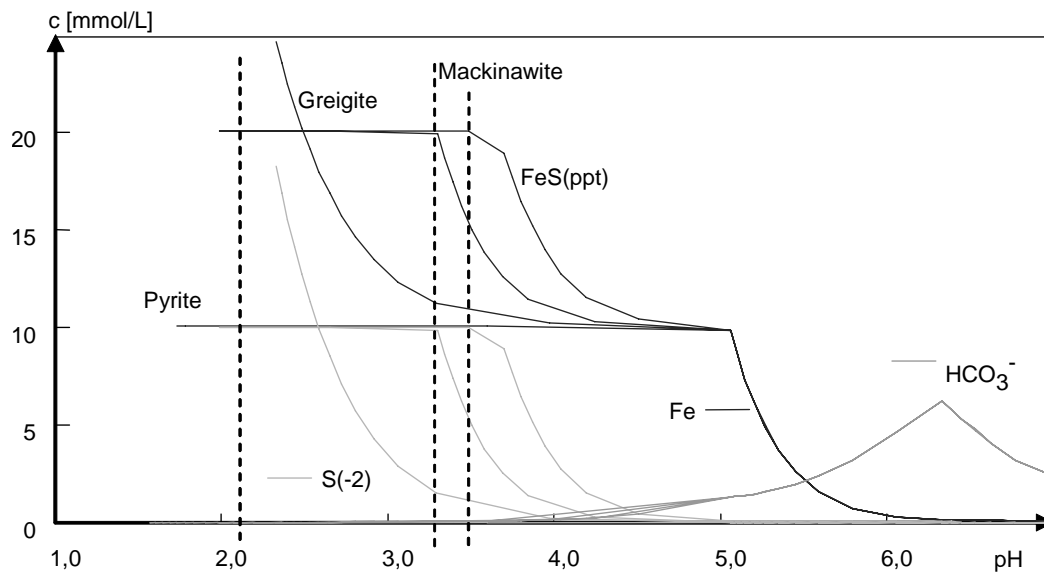


Abb. 2: Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

$$\lg K_i = \lg c_{Fe^{2+}} + pH \quad (\text{Gl. 2})$$

Bei nichtüberlappender Lösung berechnet sich die Gleichgewichtskonzentration nach Gleichung (3).

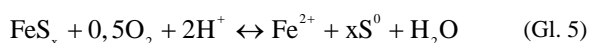
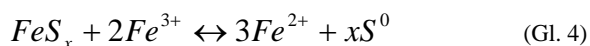
$$c_{FeGl}(i) = 10^{(\lg K_i - pH)} \quad (\text{Gl. 3})$$

Durch Anpassung von Batch-Versuchsdaten an ein System mit mehreren unterschiedlich löslichen Eisenmineralen werden Pseudokomponenten des gebundenen Eisens ermittelt, die sich in ihrer Löslichkeitskonstante unterscheiden und jeweils mit einem entsprechenden Gehalt [mmol/kg] im Schlamm vertreten sind.

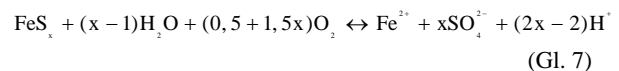
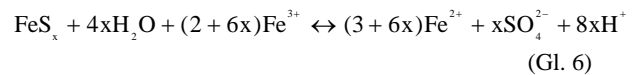
2.2 Angriff durch Oxidation

Die Oxidation der Eisensulfid-Mineralen kann durch diverse Oxidationsmittel erfolgen. Die Protonenbilanz wird dabei von der individuellen Reduktionsreaktion bestimmt. Unabhängig von der Vielfalt möglicher Reaktionen sind in Bezug auf die Stabilität der abgelagerten Schlämme zwei Reaktionspfade zu unterscheiden.

Die Oxidation zum elementaren Schwefel bewirkt keine Veränderung des Säurestatus ($\Delta NP = 0$ mmol/L). Beispielhaft für ein Eisensulfid mit variabler Zusammensetzung verdeutlichen das die Gleichungen (4) und (5).



Die vollständige Oxidation des Sulfid-Schwefels aber auch des elementaren Schwefels zum Sulfat führen dagegen zu einer massiven Versauerung und heben damit den Entsäuerungseffekt der Sanierungsreaktion wieder auf. Die Oxidation des Sulfid-Schwefels wird mit den Gleichungen (6) und (7) beispielhaft dargestellt.



Eine Oxidation des gebildeten Eisen(II) zu Eisen(III) durch Luftsauerstoff kann katalytisch zur Beschleunigung der Oxidationsreaktion führen.

2.3 Einfluss durch Komplexbildner

Die Wirkung bergbautypischer Begleitstoffe kann in die Hauptprozesse Pufferung und Komplexbildung unterteilt werden. Während der Einfluss von Pufferungs-Reaktionen bereits über das Säure-Base-Verhalten diskutiert wurde, verbleibt die Beurteilung von möglichen Komplexbildnern. Eine erste theoretische Betrachtung lässt nur einen geringen Einfluss erwarten. Die detaillierte Untersuchung, auch auf experimentellem Weg, steht allerdings noch aus.

Tab. 2: Zusammenstellung der Ergebnisse der XRD-Analyse von Probe 1.

Mineral	ohne Kristallitgrößenkorrektur [%]	Kristallitgrößenkorrektur mit [%]	Kristallitgrößenkorrektur mit [%]	Anteil Mikrostrain [%]	Ergebnis mit allen Effekten [%]	Kristallitgröße [nm]
amorph	64,7		15,1		2,2	
Greigit	10,6		33,0	0,6	46,1	60
Pyrit	14,0		33,8	0,15	34,1	85
Quarz	10,7		18,1		17,6	130

3 Material und Methoden

3.1 Charakterisierung der Eisensulfidschlämme

Von bereits abgeschlossenen Versuchen zur mikrobiellen Sulfatreduktion (Preuß 2004) wurden aus Festbettreaktoren Eisensulfidschlämme entnommen und für die Untersuchungen zur Schlammstabilität eingesetzt. An gefriergetrockneten Proben einer Schlammcharge erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) eine Mineralanalyse. Ein ursprünglich sehr großer amorpher Anteil konnte unter Berücksichtigung von Mikrostrain und anisotroper Kristallitgrößenkorrektur den Hauptmineralphasen Greigit, Pyrit und Quarz zugeordnet werden (Tab. 2). Damit handelt es sich um einen gealterten Schlamm, bei dem das primär gefällte Eisenmonosulfid nicht mehr nachweisbar war.

Eine Elementanalyse wurde mit diesem Material mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und C-N-S-Analyse vorgenommen. Mit 35,83 M-% Fe, 42,39 M-% S und 6,79 M-% Si ist die ermittelte Mineralzusammensetzung plausibel.

Aus den Analysenergebnissen und den Randbedingungen ihrer Entstehung sind für die weiteren Betrachtungen Eisensulfide mit variabler Stöchiometrie, elementarer Schwefel, sowie Eisen- und Calciumcarbonat als anorganische Nebenbestandteile zu berücksichtigen. Die einzelnen Mineralphasen weisen ein breites Kristallitgrößenpektrum auf. Besonders die feinstkristallinen Mineralphasen weichen vermutlich in ihren Eigenschaften von denen reiner Phasen ab. Zusammen mit organischen Inhaltsstoffen bildet sich eine charakteristische Schlammphase. Zu deren Beschreibung werden nachfolgend Pseudokomponenten definiert, die die makroskopisch messbaren Eigenschaften thermodynamisch sinnvoll beschreiben können.

3.2 Versuchsaufbau und –durchführung

3.2.1 Batch-Ansätze

In 250 mL Schliffflaschen wurden je 10 g Schlamm in ca. 200 mL VE-Wasser suspendiert, mit der jeweiligen Säuremenge (HCl) versetzt, mit VE-Wasser aufgefüllt und luftblasenfrei verschlossen. Die Ansätze wurden 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend analysiert.

3.2.2 Diskontinuierliche Elution

In drei von vier Edelstahlzellen (D = 81 mm, L = 115 mm) einer REV-Fluidzirkulationsanlage wurden verschiedene Mengen Eisensulfid-Schlamm mittig in eine Sandpackung eingebaut, nachdem diese mit dem Prozesswasser über vier Wochen eingearbeitet wurden. Die vierte Zelle war nur mit Sand gefüllt und diente als Referenz. Die Elution erfolgte mit schwefelsaurem Wasser eines Tagebausees (s. Tab. 3), wobei ein Vorlagevolumen von 250 mL in den Kreislauf eingebunden war und in unregelmäßigen Zeitabständen gewechselt und analysiert wurde. Die Versuche wurden bei 10°C durchgeführt.

3.3 Analytik

3.3.1 Batch-Ansätze

Aus den sedimentierten Proben wurden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, das Redox-Potenzial sowie Sulfid-Schwefel gemessen. Die Analyse von Eisen(II), $K_{S4,3}$ sowie Sulfid-Schwefel erfolgte aus filtrierten Proben.

3.3.2 Diskontinuierliche Elution

Die Messung von pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit und Redox-Potenzial erfolgte über Elektroden in jedem Kreislaufsystem, so dass deren zeitliche Entwicklung erfasst werden konnte. Aus den Eluaten wurden Eisen(II), Gesamtisen, Mangan, Aluminium sowie die Titrationskurve im pH-Bereich von 3,5 bis 8,5 gemessen.

Tab. 3: Ausgewählte Parameter des Tageauseewassers.

Parameter	pH	$K_{S4,3}$	Fe_{ges}	Mn	Al	NP	SO_4
Dimension	[-]	[mmol/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]
Wert	3,02	-2,0	22,1	2,7	32,9	-5,75	1320

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Säurelöslichkeit

Die Titration von Eisensulfid-Suspension durch Batch-Ansätze erbrachte eine größere Pufferkapazität als sie durch Schnelltitration im Titrator ermittelt wurde (s. Abb. 3). Die aus den Batch-Ansätzen ermittelten Mengen an Eisen und Sulfid-Schwefel ergeben kein einheitliches Bild. Sulfid-Schwefel wurde unterstöchiometrisch zum Eisen freigesetzt. Teilweise lag in den Suspensionen elementarer Schwefel vor. Eine Analyse aller Schwefel-Spezies ist bislang nicht möglich.

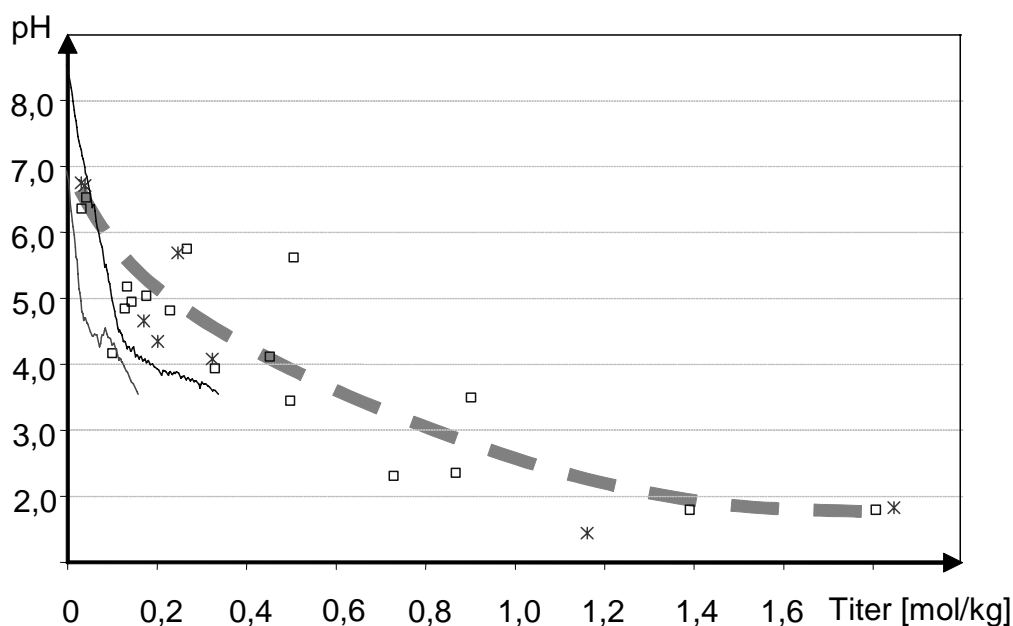
Für die Ermittlung der Löslichkeitskonstanten charakteristischer Fraktionen werden entsprechend der Modellvorstellungen (Abschnitt 2.1.2) die Eisenkonzentrationen und pH-Werte verwendet. Die Auswertung kann für jeden Versuch individuell erfolgen, wobei für mehrere Versuchsreihen eine Vielzahl unterschiedlicher Fraktion gebildet werden würde. Um eine Vergleichbarkeit der Versuchsreihen zu ermöglichen, ist die Anpassung aller Daten an eine geringe An-

zahl von Löslichkeitskonstanten erforderlich. Die Anpassung der Versuchsdaten erfolgte mit vier Fraktionen, deren Löslichkeitskonstanten und Konzentration im untersuchten Schlamm in Tab. 4 dargestellt sind.

Im Zeitraum der Versuchsdurchführung muss eine qualitative Veränderung der Schlammszusammensetzung erfolgt sein. Vermutlich als Folge eines geringen Sauerstoffkontaktes beim mehrfachen Öffnen des Vorratsbehälters nahm der Anteil säurelöslichen Eisens insgesamt ab und der Anteil schwerer löslicher Eisensulfide zu. Aber auch innerhalb der löslichen Fraktionen wurde eine Verschiebung der einzelnen Anteile festgestellt. Diese Entwicklung veranschaulicht Abb. 4.

4.2 Oxidation

Ziel der Untersuchung war primär eine Oxidation durch Eisen(III). Da der Vorlagebehälter im Kontakt mit der Atmosphäre stand, trat zusätzlich eine undefinierte Sauerstoffnachlieferung auf, die vermutlich eine Oxidation von Eisen(II) bewirkt hat.

**Abb. 3:** Titration von FeS-Suspension mittels Titrator (Volllinien) und Batch-Reihen (Punkte).

Tab. 4: Versuchsauswertung für vier Pseudokomponenten und deren säurelösliche Anteile [mmol/kg].

Pseudokomponente	1	2	3	4
log K	$\geq 3,50$	1,85	0,30	-1,80
Versuch A1	5,5	180	11,7	104,0
Versuch A2	5,5	78	136,1	
Versuch A3*	0,7	56	0,0	
Versuch A4	0,6	22	86,4	

* pH nicht < 3,0 eingestellt, deshalb keine schwerlösliche Fraktion

Die Einwirkung der Oxidationsmittel führte zu einer Lösereaktion, die sich in zwei Phasen unterteilte. Innerhalb der ersten 24 Stunden wurden ca. 2 mmol/L Eisen(II) gelöst. Dabei kam es aber zu keiner signifikanten Änderung des Neutralisationspotenzials (s. Abb. 5 und Abb. 6). In diesem Versuchsabschnitt erfolgte offenbar eine Oxidation von Sulfid-Schwefel zum elementaren Schwefel.

Im weiteren Verlauf führte der oxidative Angriff zur Lösung von Eisen(II), welche von einer starken Versauerung begleitet wurde. Das Neutralisationspotential sank mit einer Rate von ca. $-0,04 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$. In diesem Versuchsabschnitt erfolgte die Oxidation bis zum Sulfat.

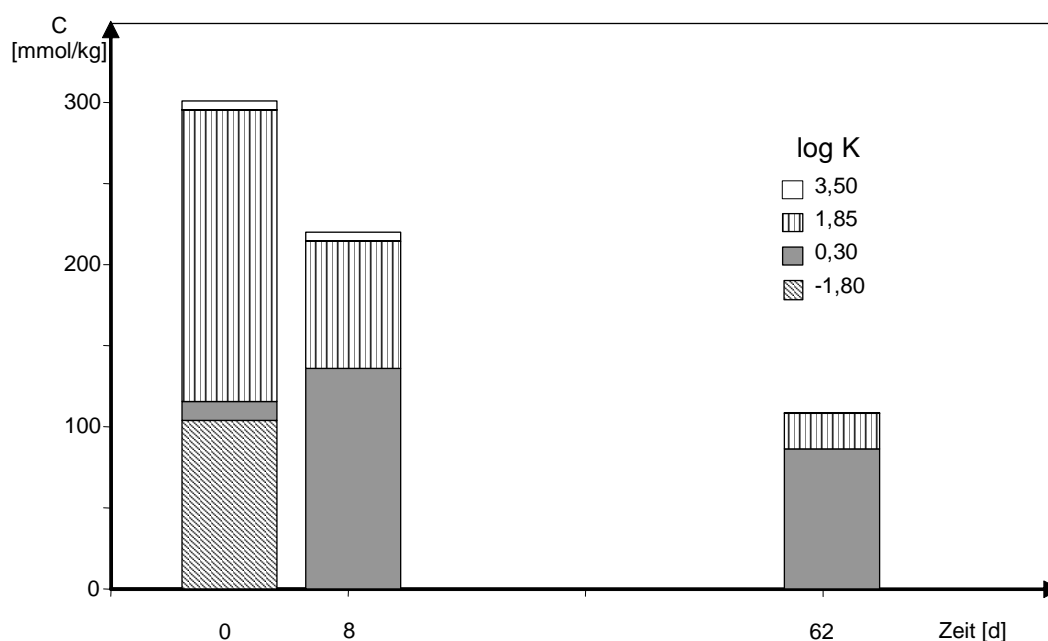
5 Zusammenfassung

Bei den untersuchten Eisensulfid-Schlammten handelte es sich um gealterte Schlammten, die überwiegend aus den stabileren Mineralphasen Greigit und Pyrit gebildet wurden. Ein differenziertes Lösungsverhalten dieser Phasen kann

durch unterschiedliche Kristallitgrößen erklärt werden.

In Hinblick auf die Möglichkeit der Ablagerung von Eisensulfid-Schlammten im Sediment von Tagebauseen stellt der Kontakt mit anaerobem, potenziell saurem Kippengrundwasser keine Gefahr dar. Im relevanten pH-Bereich ($\text{pH} > 4$) ist keine Lösung der Sulfide zu besorgen. Ein intensiver Kontakt mit sauerstoffhaltigem Seewasser muss allerdings verhindert werden, da sonst die Rückoxidation zur Freisetzung der in den Eisensulfid-Schlammten deponierten Säure führt. Ein Abdecken bzw. Übersichten der abgelagerten Sulfide in den Phasen der Vollzirkulation ist erforderlich. Nur kurzzeitiger Kontakt mit Oxidationsmitteln führt lediglich zur Eisenlösung, da die Sulfide zum elementaren Schwefel oxidiert werden.

Die Fortführung dieser Untersuchungen hat die Überprüfung der Erkenntnisse mit relativ frisch gefällten Eisensulfiden sowie die Wechselwirkung mit Komplexbildnern zum Inhalt.

**Abb. 4: Zeitliche Veränderung der säurelöslichen Fraktionen des Eisensulfid-Schlammtes.**

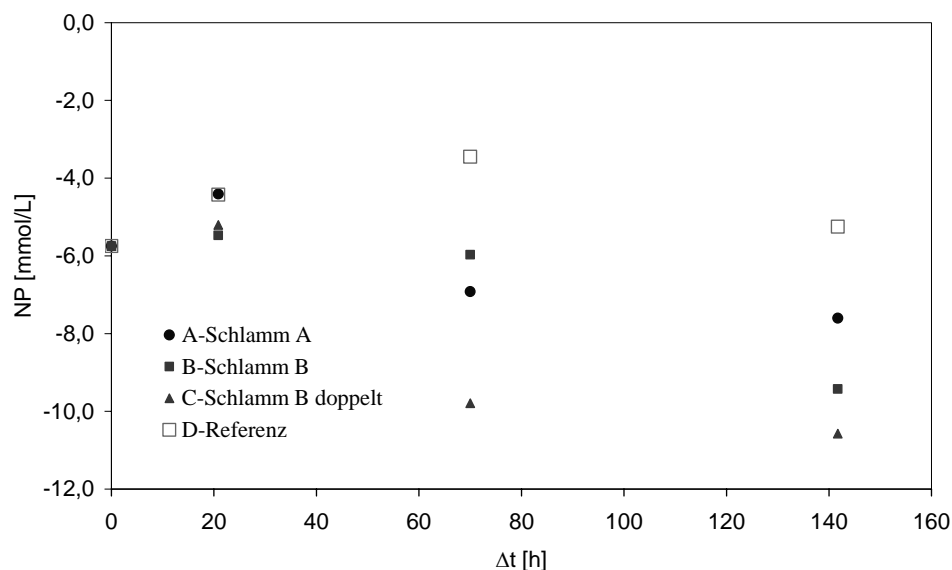


Abb. 5: Entwicklung des Neutralisationspotentials über die Elutionszeit.

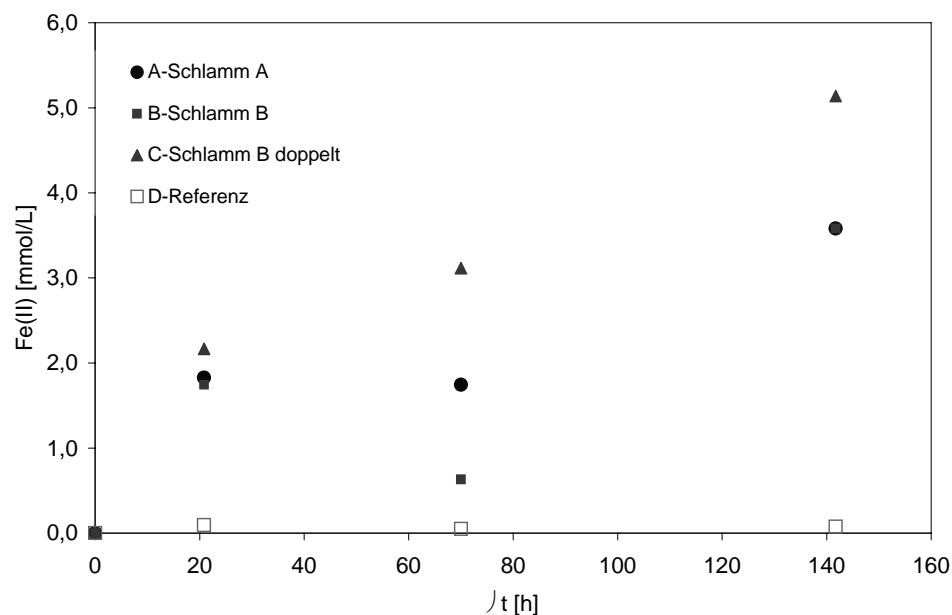


Abb. 6: Entwicklung der Eisen(II)-Konzentration über die Elutionszeit.

6 Danksagung

Die durchgeführten Untersuchungen erfolgten im Auftrag der LMBV mbH im Rahmen des BMBF-geförderten Vorhabens „Stärkung des Entwicklungspotenzials von Bergbaufolgelandschaften durch den Schutz von Oberflächengewässern vor schwefelsauren Grundwasserzuflüssen mittels reaktiver Reinigungswände“. Wir danken für die bereitgestellten Finanzmittel.

7 Literatur

- PARKHURST, D.L. & APPELO, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC, a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- PREÜß, V. (2004): Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebauseen. Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 9. Zugl. Cottbus, Univ., Diss., 2004.