

Großes Geochemisches Praktikum

**Untersuchung der provisorischen
Wasseraufbereitungsanlage Straßberg der
BST-Mansfeld GmbH
(ehemaligen Flußspatgrube Straßberg)**

TU Bergakademie Freiberg

Institut für Mineralogie und Geochemie

Bearbeiter: cand. min. Lutz Kindermann

Betreuer: Priv.-Doz. Dr. habil. W. Klemm,

Bearbeitungszeitraum: 2/96 - 6/96

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Aufgabenstellung.....	4
Beschreibung der Wasserförderung	4
Die Wasseraufbereitung im Überblick	8
Analytik	12
pH Messung	12
Bestimmung des Feststoffgehalts	12
Eisenbestimmung.....	13
Kurzbeschreibung der Durchführung.....	13
Praktische Durchführung	14
Fehlermöglichkeiten bei der Eisenbestimmung.....	15
Berechnung der Ergebnisse.....	15
Manganbestimmung.....	15
Detaillierte Beschreibung der Anlage	16
pH Wert.....	19
Feststoffe.....	19
Der Fällungsprozeß der Schwermetalle	21
Anionen.....	27
Zusammenfassung als Bilanz.....	28
Schlamm	29
Chemische Zusammensetzung des Schlamms.....	29
Röntgenuntersuchung des Schlamms	31
Bestimmung des Schlammvolumens aus der Klärtrübe:	31
Dünnschlamm	32
Dickschlamm	33
Korngrößenverteilungen der Klärtrübe	35
Entwicklung des Chemismus des Sauerwassers im Ü901 nach intensiver Schlammrückführung	41
Literatur	48
Anhang mit Abbildungen.....	

Einleitung und Aufgabenstellung

Die Einstellung der Grubenwasserhaltung der ehemaligen Flußspatgrube Straßberg erfolgte am 31.5.91.

Durch Eindringen sauerstoffhaltiger Oberflächenwässer wird der neben Fluorit im Lagerstättenkomplex enthaltene Pyrit oxydiert. Die Grubenwässer sind dadurch stark eisenhaltig und sauer.

Um ein unkontrolliertes Austreten dieser Wässer in den Vorfluter Selke zu vermeiden, wird der Wasserspiegel in den ehemaligen Grubenbauen auf ca. 355 m NN gehalten. Dies geschieht durch Pumpen im Bereich des Hauptschachts und des Rohrüberhauens 901. *Abbildung 1¹* zeigt einen schematischen Schnitt durch das Grubengebäude und die hydraulische Situation. Eine provisorischen Aufbereitungsanlage reinigt die anfallenden Wässer und gibt sie anschließend in den Vorfluter ab.

Im Rahmen des großen geochemischen Praktikums sollte die provisorische Aufbereitungsanlage hinsichtlich ihrer Effektivität untersucht werden.

Beschreibung der Wasserförderung

Die Förderung des Grubenwassers erfolgt im Bereich des Hauptschacht. In unmittelbarer Nähe ist auch die Wasseraufbereitungsanlage angesiedelt.

Abbildung 2 und *3* zeigen jeweils schematische Schnitte durch den Hauptschacht und das Rohrüberhauen 901 mit Anordnung der Brunnenleitungen und Pumpen. Im Überhauen 901 befinden sich die Pumpen Nummer 1-5 vom Typ Sp 45-18 mit einer Förderleistung von jeweils 800 l/min. bei einer Leistungsaufnahme von je 22 kW. Die Pumpen hängen unterhalb des Wasserspiegels bei ca. 342 m NN. Die Brunnenleitung für Pumpe 4 zieht das Wasser hauptsächlich aus dem Bereich der 2. Sohle bei 328 m NN. Die Pumpen 1-3 haben Fensteröffnungen unterhalb der 2. Sohle und im Bereich der 5 Sohle bei 238m NN. Die Brunnenleitung 1-3 sind im Bereich der 9 Sohle bei 110m NN mit sperrigem Profil und Sand verstopft worden. Man ging von der Annahme aus, daß sich im Laufe der Zeit eine Klarwasserzone in den oberen Sohlen ausbilden würde. Durch die Verfüllung sollte das Abpumpen aus tieferliegenden höherbelasteten Zonen vermieden werden. Im Hauptschacht befinden sich die Pumpen 6 - 9, die auf ca. 340m NN frei hängen. Pumpe 6 und 8 sind vom vorgenannten Typ Sp 45-18 und die Pumpen 7 und 9 vom Typ 75-11 mit einer Förderleistung von 1200 l/min. bei einer Leistungsaufnahme von je 37 kW. Bis Dezember 1994 war Pumpe Nr. 7 auch vom Typ Sp 45-18.

¹ aus: Gutachten der DMT vom 16.3.95

Damit steht im Rohrüberhauen 901 eine Pumpenkapazität von maximal 5 * 800l/min und im Hauptschacht von 2*800 l/min + 2*1200 l/min bei einer maximalen Leistungsaufnahme von 228 kW zur Verfügung. Die aktuelle Förderleistung wird am Stand der Grubenwasserpegel orientiert und durch ab- oder zuschalten einzelner Pumpen angepaßt. Im Mittel beträgt die Förderleistung z.Zt. 4,4 l/min.

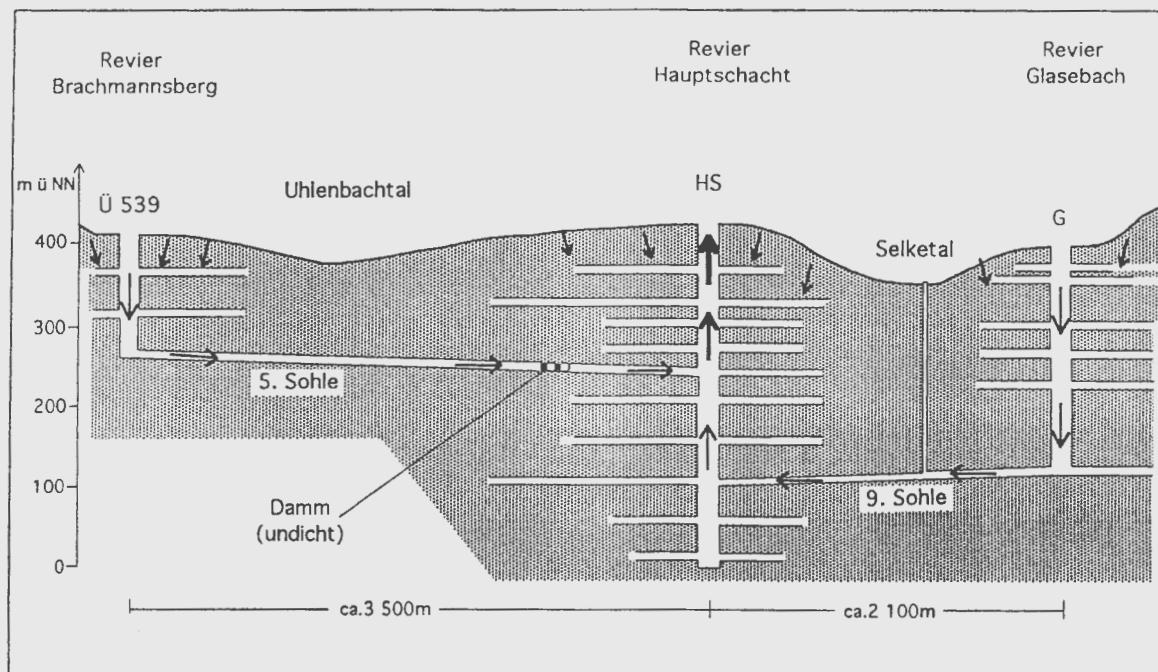
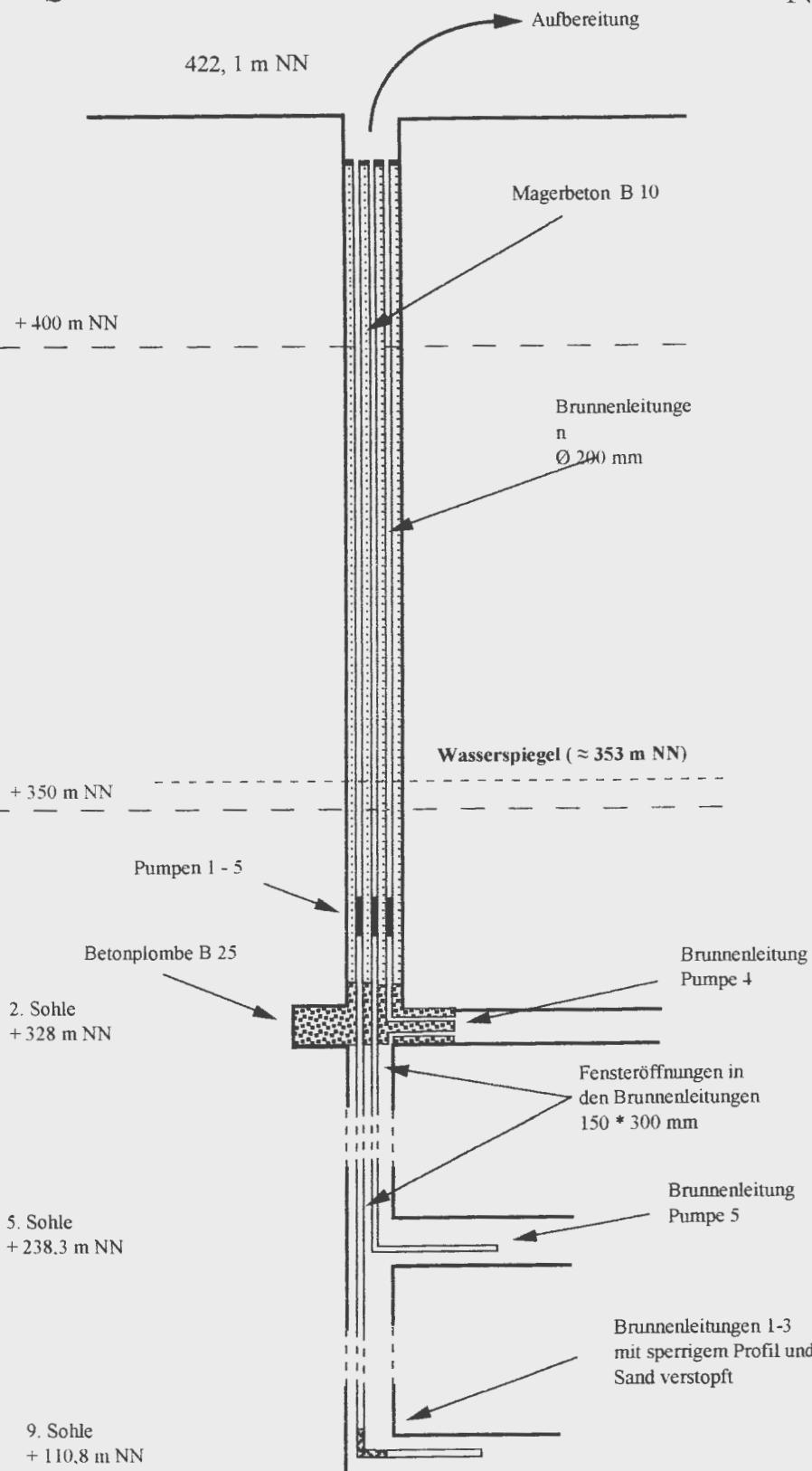


Abbildung 1 Hydraulische Situation der Grube Straßberg

S

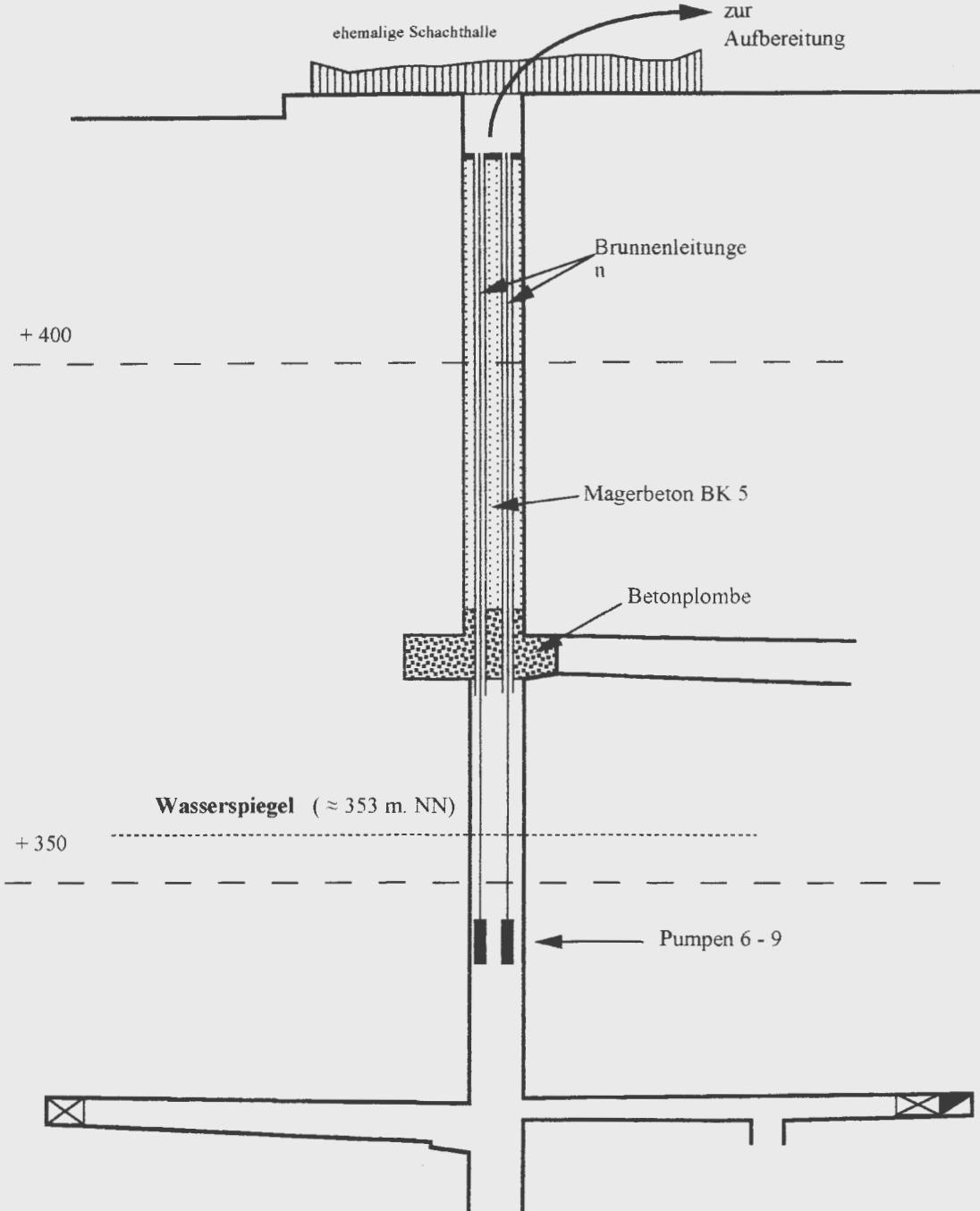
N



BST Mansfeld GmbH
(ehemalige Flusspatgrube Straßberg)
Schnitt Rohrüberhauen 901

mit Anordnung der Pumpen und Brunnenleitungen
- Skizze -

Abbildung 2



BST Mansfeld GmbH
(ehemalige Flußspatgrube Straßberg)

**Schnitt
Förderschacht**

mit Anordnung der Pumpen und Brunnenleitungen
- Skizze -

Abbildung 3

Die Wasseraufbereitung im Überblick

Die Ausgangssituation wird durch das Grubenwasser mit folgender chemischer Zusammensetzung bestimmt². Die Orientierungswerte werden von den örtlichen Umweltbehörden für eine endgültige Wasseraufbereitung vorgegeben.:

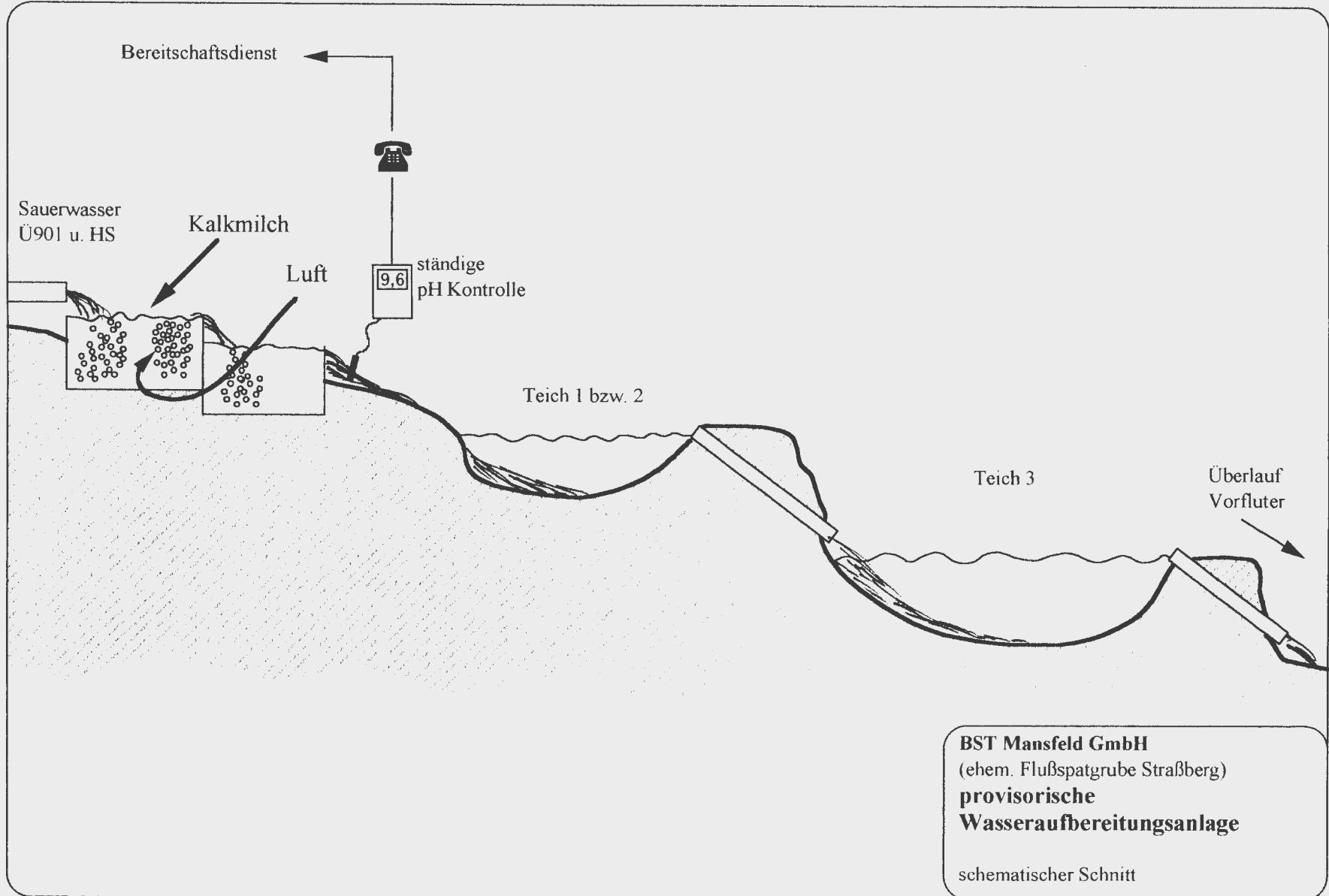
Parameter	Gehalt	Orientierungswerte ³
pH-Wert	6,1	6,5-8,5
Eisen ges.	36,0 mg/l	3,0 mg/l
Sulfat	775,5 mg/l	500 mg/l
Fluorid	12,5 mg/l	5,0 mg/l
Kupfer	0,239 mg/l	0,1 mg/l
Mangan ges.	9,9 mg/l	1,0 mg/l
Nickel	0,161 mg/l	0,1 mg/l
Zink	1,1 mg/l	0,5 mg/l
Arsen	0,448 mg/l	0,05 mg/l

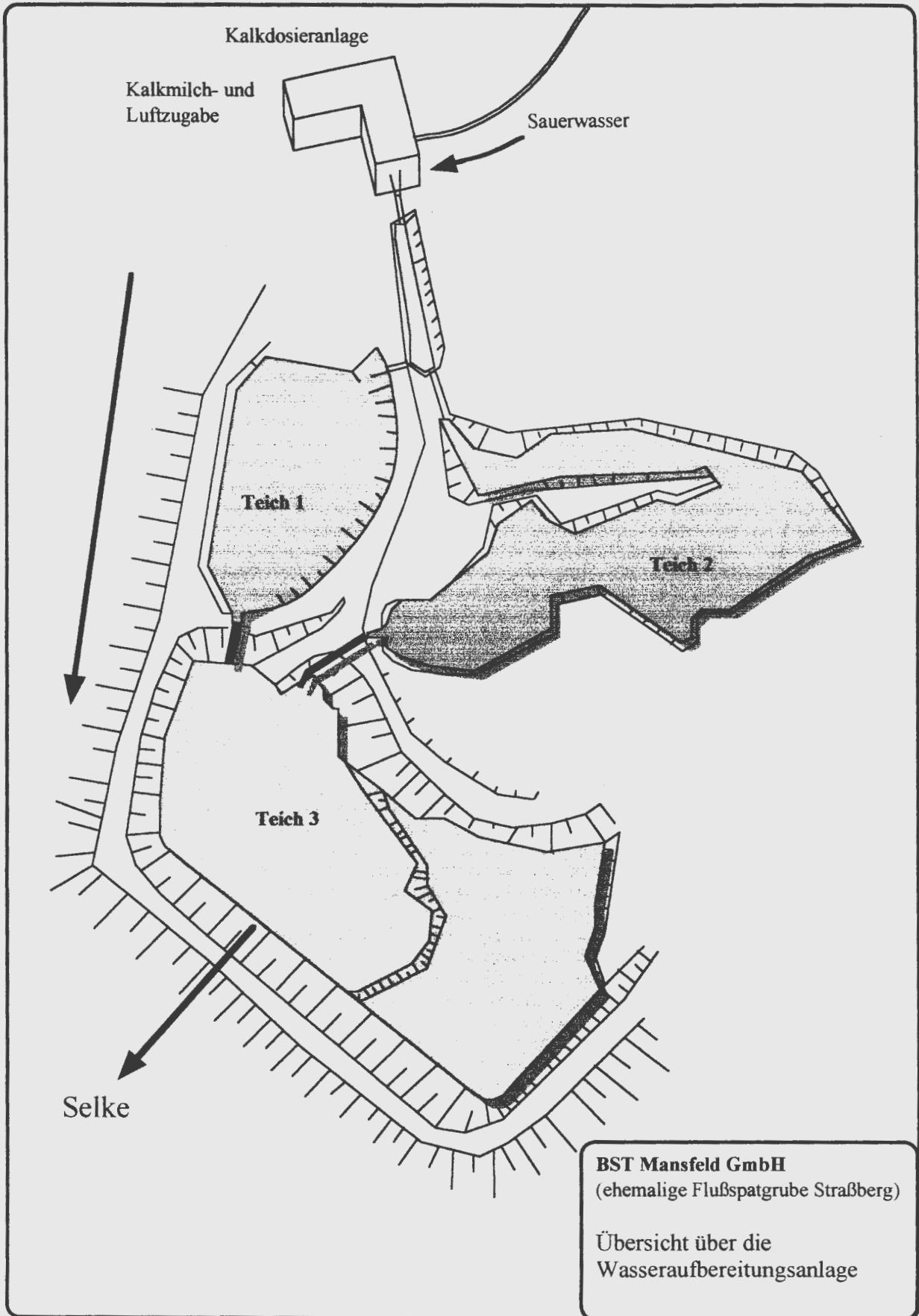
Deutlich erkennbar sind der saure Charakter mit einem pH-Wert von 6,1 sowie die hohen Konzentrationen von Eisen gesamt (36,0 mg/l) und von Mangan (9,9 mg/l). Die Konzentration der Sulfat-Anionen liegt bei 775,5 mg/l. Diese erhöhten Konzentrationen sind charakteristisch für die Oxidation des Pyrits in der Lagerstätte. Ziel der Wasseraufbereitung ist es, u.a. Eisen und Mangan durch Zugabe von Kalkmilch und Luft zu oxydieren und als Hydroxide zu fällen.

Abbildung 4 zeigt einen vereinfachten Schnitt durch die Aufbereitung , *Abbildung 5* gibt einen Überblick über die Anlage.Das anfallende Grubenwasser wird zunächst in die Belüftungsbecken (*Abbildung 6*) geleitet und dort durch Zugabe von Kalkmilch auf einen pH Wert von 9,5 - 10 gebracht. Dabei entstehen Hydroxidschlämme die in zwei nachgeschalteten Klärteichen abgesetzt werden. Hierbei können die Teiche 1 und 2 parallel gefahren werden. Um die Funktionsfähigkeit der Aufbereitungsanlage laufend zu kontrollieren, wird am Auslauf der Belüftungsbecken der pH-Wert ständig gemessen. Bei einem Pumpenausfall würde der pH-Wert stark ansteigen, bei einem Ausfall der Kalkmilchzugabe würde er sinken. Eine Unterschreitung vom unteren Grenzwert (7,5) wird dem Bereitschaftsdienst über Telefon gemeldet. Die in den Teichen abgesetzten Hydroxidschlämme werden in regelmäßigen Abständen über ein Bohrloch wieder in das Grubengebäude zurück gepumpt.

² eigene Analyse vom 29.2.96; Werte für Wasser aus Ü901

³ es handelt sich hier um vorläufige Grenzwerte vom 5.8.93





BST Mansfeld GmbH
(ehemalige Flußspatgrube Straßberg)

Übersicht über die
Wasseraufbereitungsanlage

Abbildung 6 Belüftungsbecken



Analytik

Die Analytik der Sauerwässer schließt die Temperatur- und pH-Messung, die photometrische Eisenbestimmung sowie die Mangan Bestimmung mit Schnelltest ein.

pH Messung

Die pH Messung wurde mit einem digitalen pH Meter der Fa. Hanna und einer Glaselektrode durchgeführt. Sie war zu Beginn des Praktikums beeinträchtigt durch die ungünstige Aufbewahrung der Elektroden in destilliertem Wasser. Nach Reinigung der Elektroden, Auffüllen mit neuem Referenzelektrolyt und Aufbewahrung in einer KCl-Lösung konnten konstantere pH-Messungen durchgeführt werden. Hier war die Kalibrierung der Meßgeräte regelmäßig durchzuführen. Die vorhandenen Pufferlösungen konnten nicht überprüft werden. Eine Veränderung der pH Werte dieser Lösungen ist aber eher unwahrscheinlich.

Auch bei der Feldmessung sollte die Elektrode zwischen den Messungen in die KCl-Lösung getaucht werden, damit sich das Potential wieder aufbauen kann. Wird dies nicht beachtet, benötigt die Elektrode mehr Zeit (ca. 45 - 60 sec.) um einen konstanten pH Wert anzuzeigen. Es kann zu voreilig abgelesenen Meßwerten kommen, der Fehler liegt in diesem Falle bei mindestens. 0,5 pH Einheiten.

Die pH Messung erfolgte temperaturkompensiert mittels des integrierten Thermometers.

Bestimmung des Feststoffgehalts

Zur Bestimmung des Feststoffgehalts wurden jeweils 200 ml. Probe durch ein Druckfiltrationssystem gefiltert. Der Durchmesser der nutzbaren Filterfläche betrug hierbei ca. 4 cm. Der Druck wird durch ein aufgesetztes Kolbensystem erzeugt. Um die Genauigkeit der Filtration zu überprüfen wurden mit dem hauseigenen Filtersystem mit geringerer Filterfläche und angelegtem Unterdruck 500 ml Probe filtriert. Hierzu wurden 35 min. benötigt. Der ausgewogene Feststoffanteil nach dieser Filtration war gleich mit dem der 200 ml Druckfiltration, so daß nur das schnelle Druckfiltrationssystem verwendet wurde. Die Bestimmung des Feststoffgehalts ist weiterhin abhängig von Wägefehlern, bzw. Ablesefehlern an der Waage. Nach einer Überprüfung der Waage mit einem Wägesatz konnte keine Abweichung festgestellt werden. Da es sich auch nur um Differenzwägungen handelt ist ein eventueller Fehler der Waage unbedeutend. Die Wäge- und Ablesefehler an der Waage liegen bei $\pm 0,2$ mg. Daraus ergibt sich bei 200 ml Probe ein Gesamtfehler von höchstens 1 mg/l, bei einer Probemenge von 100 ml läge dieser Fehler bei 2 mg /l. Um den Fehler gering zu halten, sollten in der Regel mindestens 200 ml Wasser filtriert werden.

Viel eher sind gerade bei der Feststoffbestimmung aus dem Rohwasser die Wartezeiten von der Probenahme bis zur Filtration entscheidend. Steht die Probe längere Zeit erhöhen sich die Ausfällungen dreiwertigen Eisens und damit des Feststoffanteils. In den Unterlagen fanden

sich z.B. in Auftrag gegebene Analysen bei denen ein Vielfaches des ursprünglichen Feststoffgehalts bestimmt wurde. Ursache hierfür waren Standzeiten der Proben von mehreren Tagen.

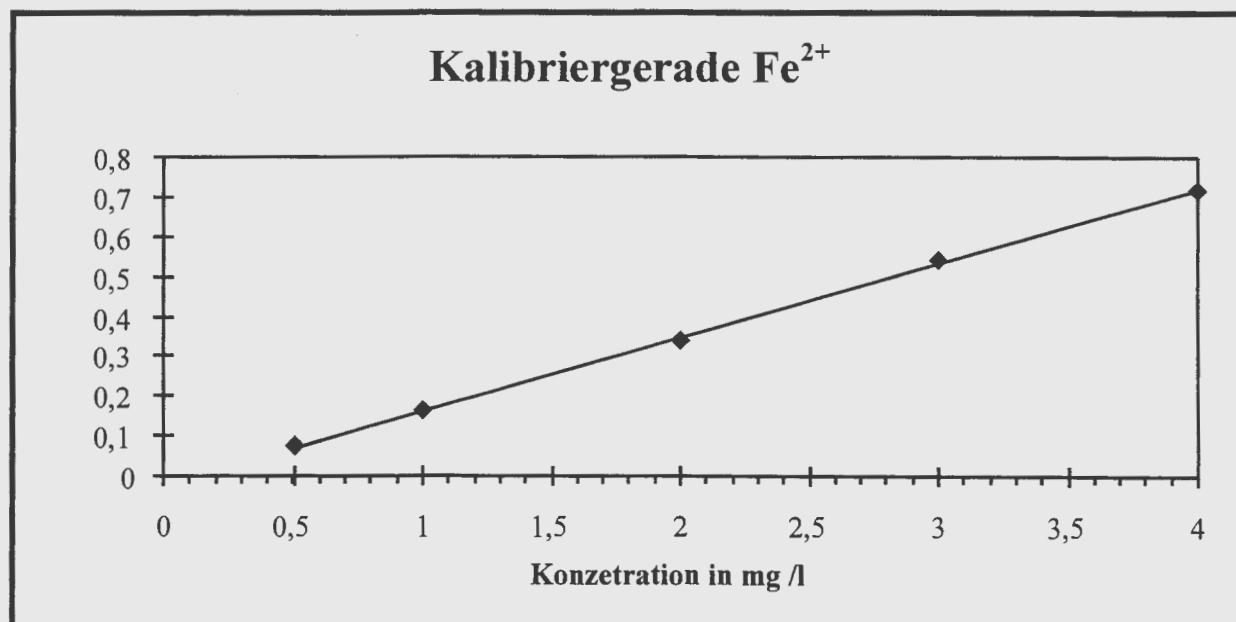
Eisenbestimmung

Die Eisenbestimmung erfolgte mit einem Photometer SPEKOL , wobei Fe^{2+} mit Phenantrolin und Gesamteisen mit Dipyridil bestimmt wurde.

Kurzbeschreibung der Durchführung

Fe 2+ mit Phenantrolin:

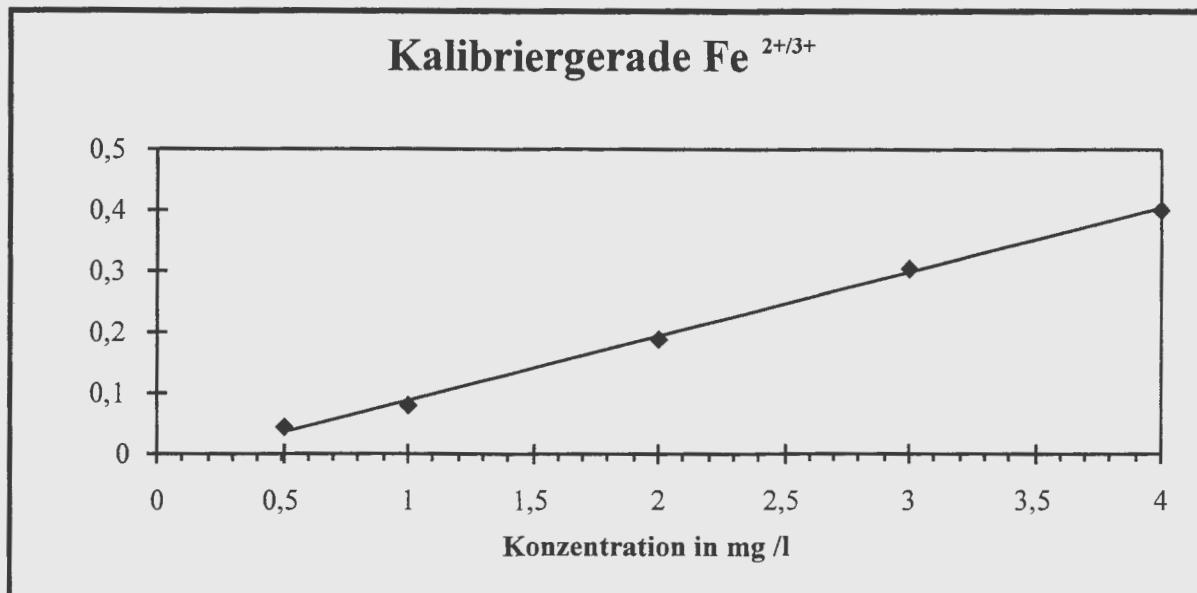
Mit dieser Methode können Fe^{2+} Ionen im Konzentrationsbereich von 0,05 mg /l bis 4 mg/ l nachgewiesen werden. Eine entsprechende Probemenge wird in einem 100 ml Kolben 10 ml Phenantrolinlösung und 10 ml Pufferlösung versetzt. Anschließend wird auf 100 ml aufgefüllt und bei 512 nm photometriert. Es wurde zu Beginn des Praktikums folgende Kalibrierkurve erstellt und diese regelmäßig wieder überprüft:



Gesamteisenbestimmung mit Dipyridil:

Mit dieser Methode können Fe^{2+} - und Fe^{3+} - Ionen als Summe im Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 8 mg/ l nachgewiesen werden. Im Praktikum wurde nur im Konzentrationsbereich bis 4 mg/ l gearbeitet. Eine entsprechende Probemenge wird in einem 100 ml Kolben mit 5 ml Hydroxylammoniumchlorid - Lösung versetzt und mindestens 30 min.

stehengelassen. Es erfolgt eine Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} . Danach wird die Probe mit je 10 ml Dipyridil und Pufferlösung versetzt und wiederum mindestens 60 min. stehengelassen. Es wird dann bei 546 nm photometriert. Die zuvor erstellte Kalibrierkurve hatte folgenden Verlauf:



Praktische Durchführung

Nach der Probenahme wurde zuerst die Fe^{2+} Bestimmung der unfiltrierten Proben vorbereitet. Durch mehrere Versuche konnte gezeigt werden, daß nach dem Versetzen der Proben mit Phenantrolin und Puffer keine weitere Oxidation zu Fe^{3+} erfolgt. Das Photometrieren kann also später mit den anderen Proben erfolgen. Anschließend wurden die Filtrationen mit einem 45 μm Membranfilter und dem Druckfiltrationssystem durchgeführt. Auch hier wurden die Proben so schnell wie möglich mit Phenantrolin und Pufferlösung versetzt um eine weitere Oxidation an der Luft zu vermeiden. Die photometrische Bestimmung wurde mindestens 3 mal je Probe mit verschiedenen Küvetten durchgeführt. Es hatte sich gezeigt, daß die einzelnen Küvetten eine unterschiedliche Absorption besitzen. Die Ermittlung von Blindwerten war i.d.R. nicht erforderlich (Ausnahme s.u.).

Anschließend wurde das Gesamteisen aus den unfiltrierten Probe bestimmt, wobei ein eventuell entstandenes Kolloid durch Ansäuern mit max. 50 μl konz. HNO_3 auf 100 ml Probe aufgelöst wurde. Die filtrierte Probe konnte ohne weitere Behandlung der Gesamteisenbestimmung mittels Dipyridil zugeführt werden.

Bei den Analysen der Wässer aus den Belüftungsbecken, die hauptsächlich Hydroxidausfällungen enthalten, wurde nach dem Versetzen der Proben mit Pufferlösung und Phenantrolin eine gelbe Verfärbung festgestellt. Diese unterschied sich erheblich von der Phenantrolinfärbung. In einem Versuch wurde Probewasser mit der Pufferlösung versetzt und es ergab sich

eine leichte Gelbverfärbung. Die Lösung war weiterhin klar. Nach Zugabe von Phenantrolin wurde die Verfärbung intensiver. Das Versetzen von Kalkmilch und der Pufferlösung brachte dagegen keine Verfärbung. Vermutlich verändert die Zugabe von Kalkmilch und eisenhaltigen Sauerwassers die Farbe des Komplexes. Ein Absorptionsmaximum des Komplexes konnte am Photometer bei ca. 533 nm festgestellt werden. Der Blindwert wurde mit Probewasser und Pufferlösung bestimmt und vom Extinktionswert der Probe subtrahiert

Fehlermöglichkeiten bei der Eisenbestimmung

Zur Kalibrierung des Photometers wurden Eichlösungen im Bereich von 0,5 - 4 mg/l hergestellt. Die Genauigkeit der Kalibrierung ergibt sich durch Pipettierfehler die im Bereich von 0,1 ml liegen. Darüber hinaus ist die Ablesegenauigkeit am Photometer im Bereich bis 0,5 ca. 0,005 Einheiten, darüber liegt sie bei 0,01 Einheiten. Daraus ergibt sich ein maximaler Fehler von 0,2 mg/l für die Kalibrierung des Photometers. Da in der Regel die Konzentrationen 1:10 verdünnt gemessen werden liegt der Meßfehler bei 2 mg/l in der Analytik.

Die untere Nachweisgrenze für die Eisenbestimmungen werden in der Literatur bei 0,5 mg/l genannt. In der praktischen Durchführung wurden jedoch auch Werte darunter (bis 0,125 mg/l) gemessen. Hier war jedoch der Fehler am Photometer entscheidend

Berechnung der Ergebnisse

Es wurde der Fe²⁺- sowie der Gesamteisengehalt der ungefilterten und der gefilterten Probe bestimmt und diese Werte im Protokoll festgehalten. Damit wurden Fe²⁺ gelöst direkt bestimmt. Die anderen Werte lassen sich folgendermaßen errechnen:

$$\text{Fe } 2^+ \text{ gelöst} = \text{Fe } 2^+ \text{ filtriert}$$

$$\text{Fe } 3^+ \text{ gelöst} = \text{Fe } 2^{+3+} \text{ filtriert} - \text{Fe } 2^+ \text{ filtriert}$$

$$\text{Fe } 3^+ \text{ partikulär} = \text{Fe } 2^{+3+} \text{ unfiltriert} - \text{Fe } 2^{+3+} \text{ filtriert} - \text{Fe } 2^+ \text{ partikulär}$$

Fe²⁺ partikulär ist laut *Abbildung 32* im Anhang unter gegebenen Bedingungen nicht stabil

Manganbestimmung

Mangan wurde mit einem Schnelltest der Fa. Riedel de Haën durchgeführt. Es entstand ein brauner Komplex mit Fomaldoxim, dessen Extinktion mit dem Photometer bestimmt werden konnte. Der Meßbereich für unverdünnte Proben lag zwischen 0,05 - 2 mg/l. Für die Manganbestimmung in den Sauerwässern wurde jeweils eine Verdünnung 1:10 vorgenommen.

Detaillierte Beschreibung der Anlage

Die Sauerwässer gelangen zuerst in einen 2m*2m*5m großen Behälter in dem Kalkmilch zugegeben wird (*Abbildung 6*). Die Zugabe der Kalkmilch wird am pH Wert orientiert. *Abbildung 7* zeigt die pH Überwachung. Es gibt keine automatische Regelung. Zur Zeit werden bei einer Förderleistung von 4,4 m³/min 3,5 l Kalkmilch zugegeben. Die wöchentlich angelieferte Kalkmilch unterliegt Schwankungen in der Dichte von 1,15 - 1,28 g/cm³. Ein ständiges Durchmischen und nachträgliches Versetzen der Kalkmilch mit Wasser sind nötig, um einen kontinuierlichen Betrieb mit einer Dichte von 1,18 g/cm³ zu gewährleisten. Die Kalkmilch wird in einem 3m*7m*3m großen Behälter gelagert.

Gleichzeitig mit Zugabe der Kalkmilch erfolgt auch die Belüftung. Dies geschieht durch drei in den Behälter eingetauchte Kreuze, die mit Bohrungen zum Luftaustritt versehen sind. Die Luft wird durch ein Drehkolbengebläse erzeugt, das unter den gegebenen Bedingungen 12,5 m³/min. Luft bei einer Leistungsaufnahme von 15 kW liefert.

In den Belüftungsbecken 1 und 2 erfolgt die Oxidation des Eisens sowie die Fällung auch der anderen Schwermetalle als Hydroxide. Die Verweilzeit in einem Belüftungsbecken kann nur annähernd berechnet werden: Ausgegangen von einer Förderleistung von 4,4 m³/min. benötigt das Wasser ca. 9 min um die Behältervolumina von 2*20 m³ bei vollständiger Durchmischung zu durchfließen. Das stark braun gefärbte Wasser verlässt die Behälter nach einer Beruhigungszone durch die pH Kontrolle und wird parallel in zwei Teiche geleitet. (*Abbildung 9 und 10*). Dort erfolgt der Absatz der Feststoffe. Nachgeschaltet ist ein dritter Teich (*Abbildung 11*) bevor das Wasser in den Vorfluter abgegeben wird (*Abbildung 11*)

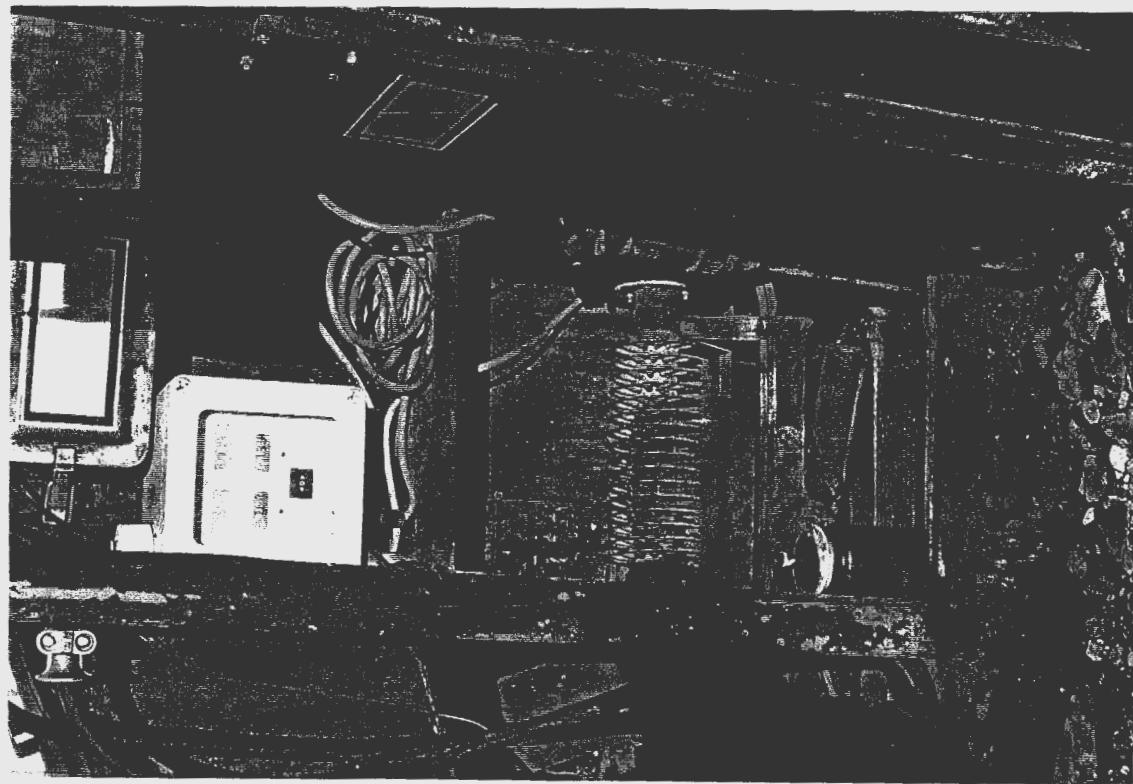
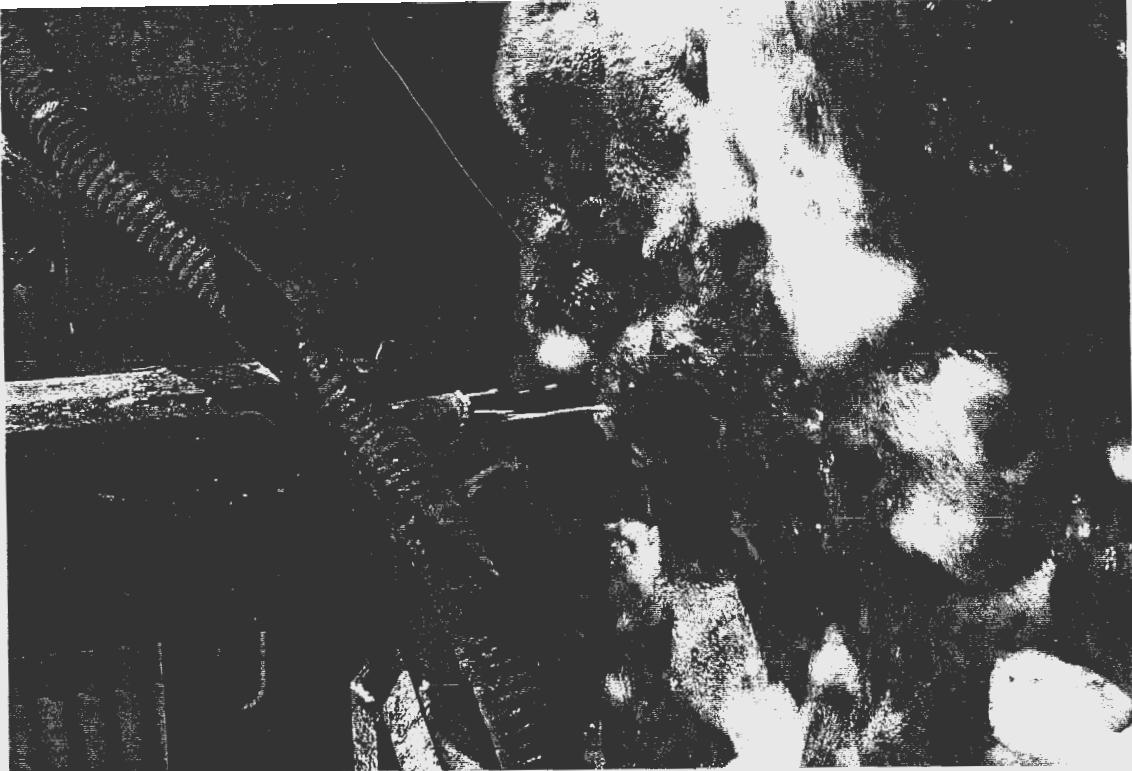


Abbildung 7 (oben) Kalkmilchdosierung

Abbildung 8 pH Kontrolle



Abbildung 9
Teich 1



Abbildung 10
Teich 2



Abbildung 11
Nachklärbecken
Teich 3

pH-Wert

In Abbildung 12 wird die Entwicklung des pH-Werts in der Anlage bei Betrieb mit 2 Teichen verfolgt.

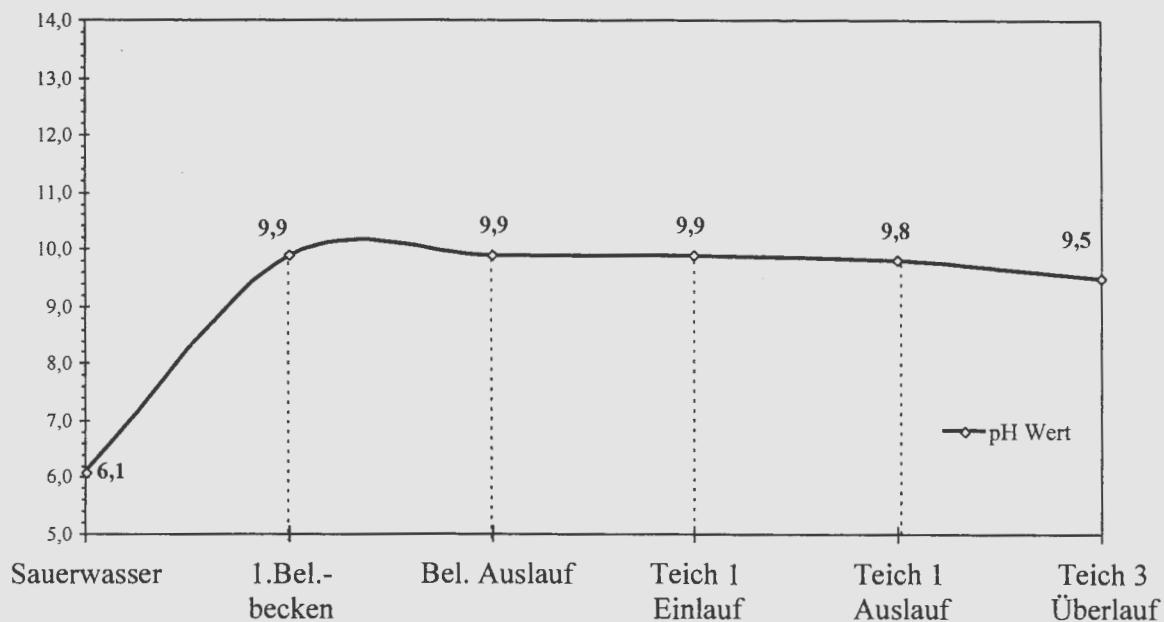


Abbildung 12 Verlauf des pH-Werts

- Sobald die Sauerwässer in der Kalkdosieranlage belüftet und mit Kalkmilch versetzt werden, fällt der pH-Wert auf ca. 9,5, je nach Kalkmilchdosierung und momentaner Förderleistung der Pumpen. Es erfolgt eine augenblickliche Oxidation des Eisens, was an der intensiven Braunfärbung zu beobachten ist.
- Im Teich 1 ist keine Reduzierung des pH-Werts zu verzeichnen.
- Weiterhin fällt der pH-Wert geringfügig in Teich 3 um 0,4 Einheiten.
- Der pH-Wert wurde auch noch nach der Abgabe an den Vorfluter im Wiesenbach weiterverfolgt, hier konnte keine weitere Abnahme auf einigen hundert Metern verzeichnet werden.

Abbildung 13 stellt den pH-Wert nochmals in einer Karte dar

Feststoffe

Abbildung 14 zeigt die Entwicklung des Feststoffgehalts.

- Ab der Ausfällung im 1. Belüftungsbecken wird der Bezugswert von 477 mg/l als 100 % gesetzt auf den sich die folgenden beziehen.
- Bis zum Einlauf in Teich 1 werden noch nahezu alle Feststoffe mittransportiert. Dort erfolgt die Abscheidung von 99,2 % aller Feststoffe, also des Hauptteils.

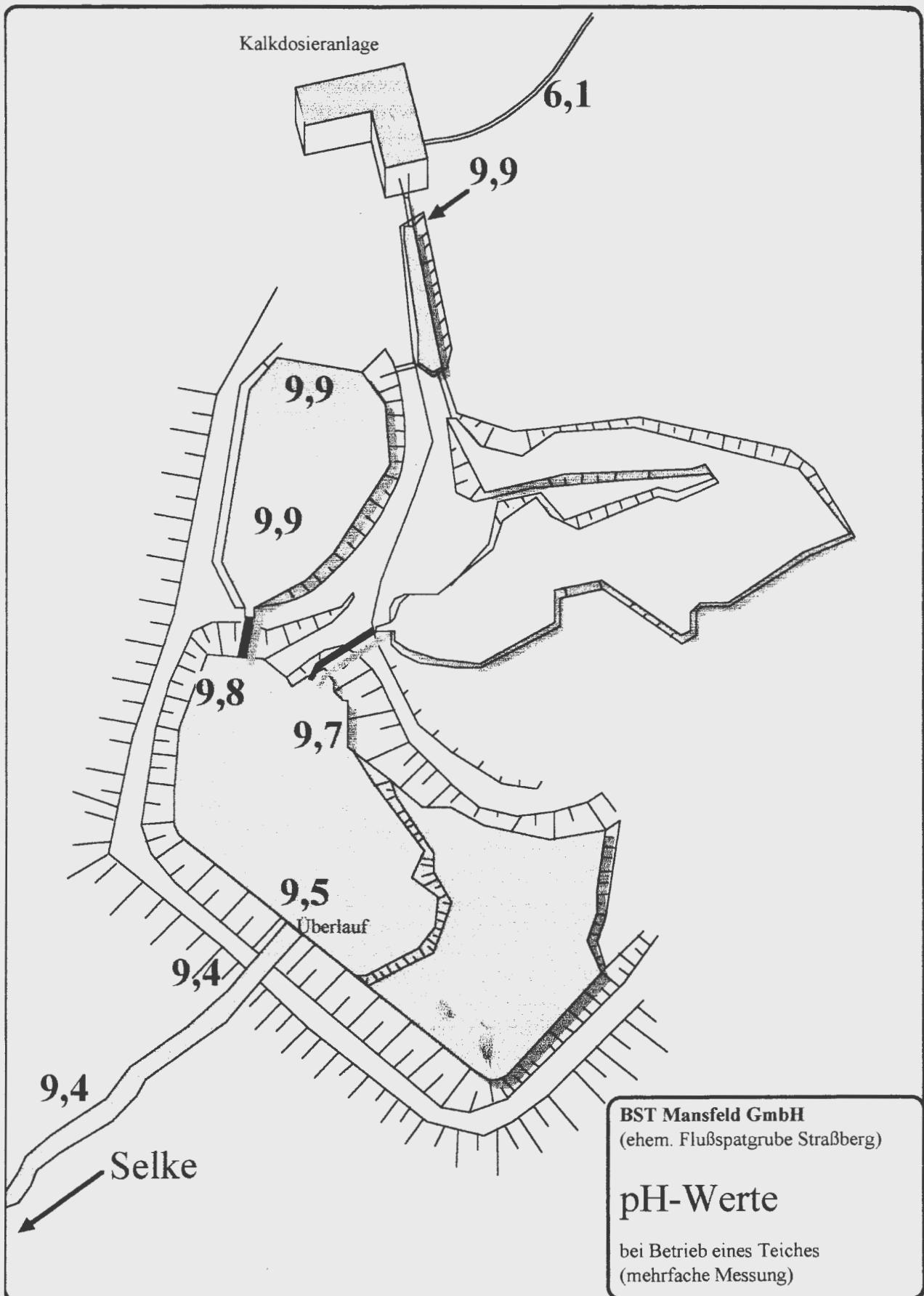


Abbildung 13 pH-Karte

- Nur noch 0,8 % der Feststofffracht verlassen den 1. Teich.
- Am Auslauf des Nachklärteiches können dann nur noch 0,4 % der ursprünglichen Feststofffracht nachgewiesen werden, das sind im Schnitt 2 - 6 mg/l. Bei Betrachtung der geringen Absetzmengen im Nachklärteich sollte an dieser Stelle aber auch die Wichtigkeit eines solchen Teiches erörtert werden. Einerseits zeigen sich in diesem Teich auch deutliche Mengen abgesetzten Materials, das sich über einen längeren Zeitraum ablagert. Auf der anderen Seite ist der Teich eine zusätzliche Sicherung, falls die vorgeschalteten Teiche kurzfristig nicht die nötige Reinigungsleistung erbringen.

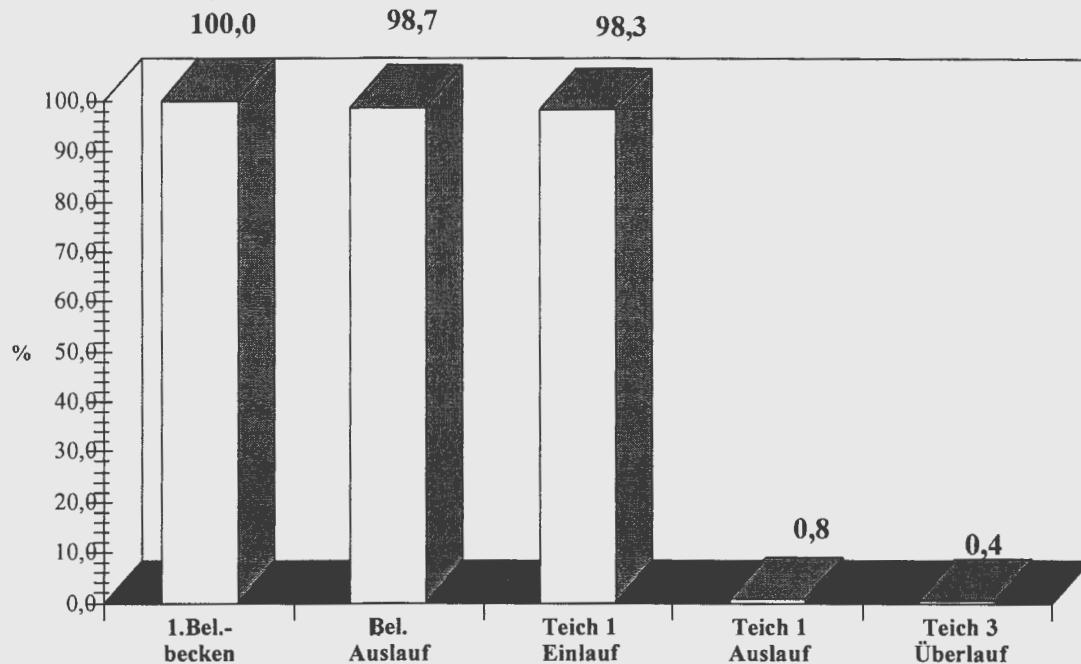


Abbildung 14 Feststoffabsatz in den Teichen

Der Füllungsprozeß der Schwermetalle

Vor Ort wurden die oben beschriebenen Analysen für Eisen und Mangan photometrisch durchgeführt. Im weiteren wurde die Abscheidung folgender Elemente aus dem Sauerwasser untersucht:

Fe, Mn, Ag, As, Zn, Cu, Co, Al, Be, Ba, Ni, Cd,

Probenahme und Analytik

Die Probenahme für die Eisen- und Manganbestimmungen erfolgte kontinuierlich. Für die Labormessungen erfolgte sie am 29.2.96. Es wurden pro Probepunkt je 100 ml filtrierte und unfiltrierte Probe genommen. Die Proben wurden mit 1 ml HNO₃ angesäuert. Der pH-Wert der Anlage lag zu diesem Zeitpunkt bei pH 10. Es wurden zusätzlich am darauffolgenden Tag

noch einmal Proben aus dem Belüftungsbecken genommen, als der pH Wert kurzfristig auf pH 11,7 gestiegen war.

Die Analysen der Wässer wurden mittels ICP-AES im geochemisch-analytischen Labor der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Die Elemente Eisen und Mangan wurden aufgrund ihrer hohen Konzentrationen mit der Flammen -AAS gemessen. Die Analysedaten sind in Tab. 2 im Anhang zusammengefaßt. Alle Angaben sind in mg/l. Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze wurden gleich null gesetzt.

graphische Darstellung

Die Darstellungen für Eisen und Mangankonzentrationen sind im jeweiligen Kapitel genauer erläutert.

Die graphische Darstellung der Labormessungen erfolgte als Säulendiagramm im Anhang. Es sind je ein Diagramm für die Entwicklung der Konzentration im gelösten und partikulären Zustand auf einer Seite zusammengefaßt. Die dunklen Säulen zeigen den Konzentrationsverlauf bei pH 10 . Die hellen Säulen ergänzen die Abbildung im Verlauf durch die Belüftungsbecken bei pH 11,7. Zu hohe Konzentrationen wurden u.U. nicht dargestellt, um den Fällungsprozeß genauer betrachten zu können.

Nahezu alle Diagramme haben gemeinsam, daß die Ausgangskonzentration in den Sauerwässern in gelöstem Zustand vorliegt.

- Beim Durchfließen der Belüftungsbecken sinkt der gelöste Anteil stark ab und bleibt bis zum Einlauf in der ersten Absetzteich konstant.
- Der partikuläre Anteil der einzelnen Konzentrationen ist unterschiedlich. Er nimmt in den Belüftungsbecken sprunghaft mit der Ausfällung zu. Der Feststoffanteil wird hauptsächlich im ersten Teich abgesetzt. Die Sedimentation im dritten Teich ist unbedeutend.

Eisen

In Tabelle 1 im Anhang sind die Ergebnisse der Analysen im Praktikumszeitraum zusammengefaßt. Die Analysen wurden z.T. mehrfach durchgeführt. Zusammengestellt sind die Mittelwerte verschiedener Messungen.

Abbildung 15 zeigt die Verteilung von Fe $^{2+}$ und Fe $^{3+}$ in der gesamten Anlage. Deutlich erkennbar ist die zunehmende Oxidation.

- Im Sauerwasser liegen 38,3 mg/l Fe $^{2+}$ und 4,8 mg/l Fe $^{3+}$ vor
- im Belüftungsbecken erhöht sich der Anteil des Fe $^{3+}$ sprunghaft auf 44 mg/l . Der Anteil des Fe $^{2+}$ sinkt auf 1 mg/l.
- Im Teich 1 wird ein Großteil des gefällten Eisens abgesetzt. Am Auslauf liegen noch 0,7 mg/l Fe $^{2+}$ und 1,2 mg/l Fe $^{3+}$ vor.
- Am Überlauf von Teich 3 werden nur noch 0,4 mg/l Fe $^{3+}$ an den Vorfluter abgegeben.

Weiterhin ist auch die Betrachtung der Bindungsform interessant (*Abbildung 16*):

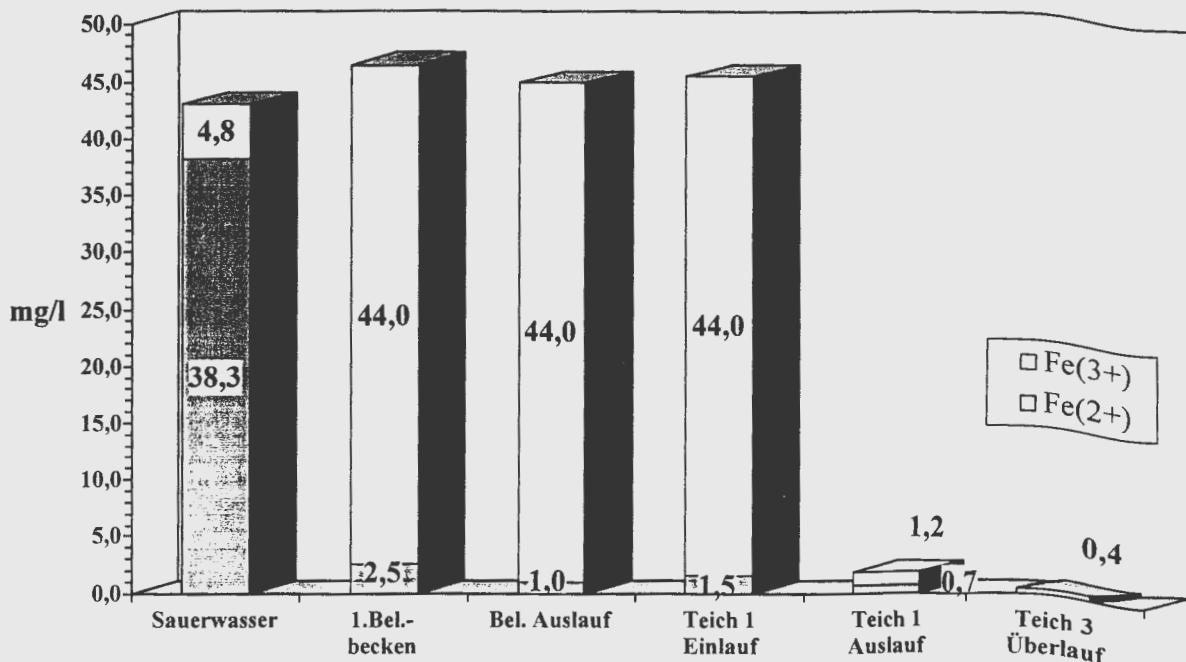


Abbildung 15 Verteilung Fe^{2+} , Fe^{3+}

Im folgenden wurden die Eisenkonzentrationen nach partikulärem oder gelöstem Zustand getrennt aufgetragen.

Im Sauerwasser sind 40 mg/l gelöstes und 3,1 mg/l partikuläres Eisen vorhanden.

- Dieser Anteil kehrt sich sprunghaft um, sobald die Belüftung und Oxidation stattfindet. Hier liegen 45 mg/l partikulär und nur 0-0,5 mg/l gelöstes Eisen vor.
- Nach dem Absetzen im Teich 1 verringert sich die Konzentration partikulären Eisens von 45 mg/l auf 0,7 mg/l. Das ist eine Reduzierung um 99,6%. Schon im ersten Teich konnte kein gelöstes Eisen mehr nachgewiesen werden.
- Am Überlauf konnten nur noch 0,4 mg/l partikuläres Eisen gemessen werden.

Mangan

Für Mangan ist die Entwicklung für die gelöste und partikuläre Konzentration in Abbildung 17 dargestellt

- Die Ausgangskonzentrationen in den Sauerwässern betrugen 10 mg/l für gelöstes und 0,3 mg/l für partikuläres Mangan.
- Nach der Oxidation im ersten Becken kehren sich diese Anteile nahezu um: Es sind noch 0,6 mg/l gelöstes und 10 mg/l partikuläres Mangan vorhanden. Das sind 94,3 % des gesamten Mangans, das in partikuläre Form umgesetzt wird.
- Dieser Anteil erhöht sich bis hin zum Einlauf in den Teich auf 97,3 %. Hier sind nur 0,3 mg/l gelöstes Mangan vorhanden.
- Erstaunlicherweise steigt dieser Wert am Auslauf des 1. Teiches auf 0,9 mg/l an,
- ähnlich hoch ist auch der Gehalt am Auslauf (0,8 mg/l).

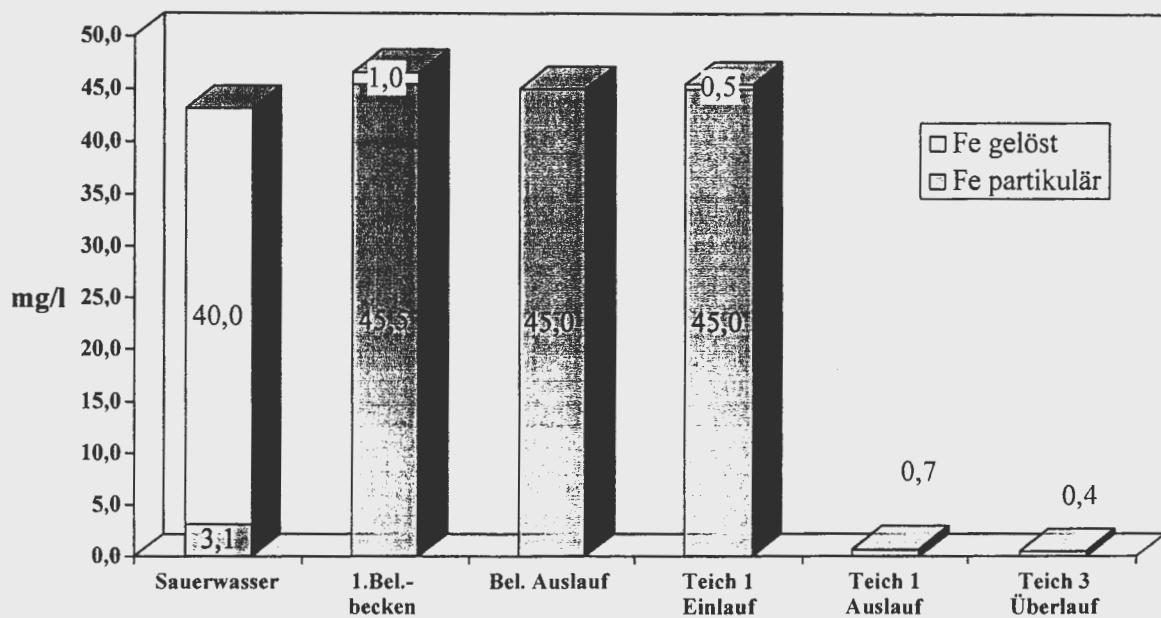


Abbildung 16 Verteilung Eisen partikulär, gelöst

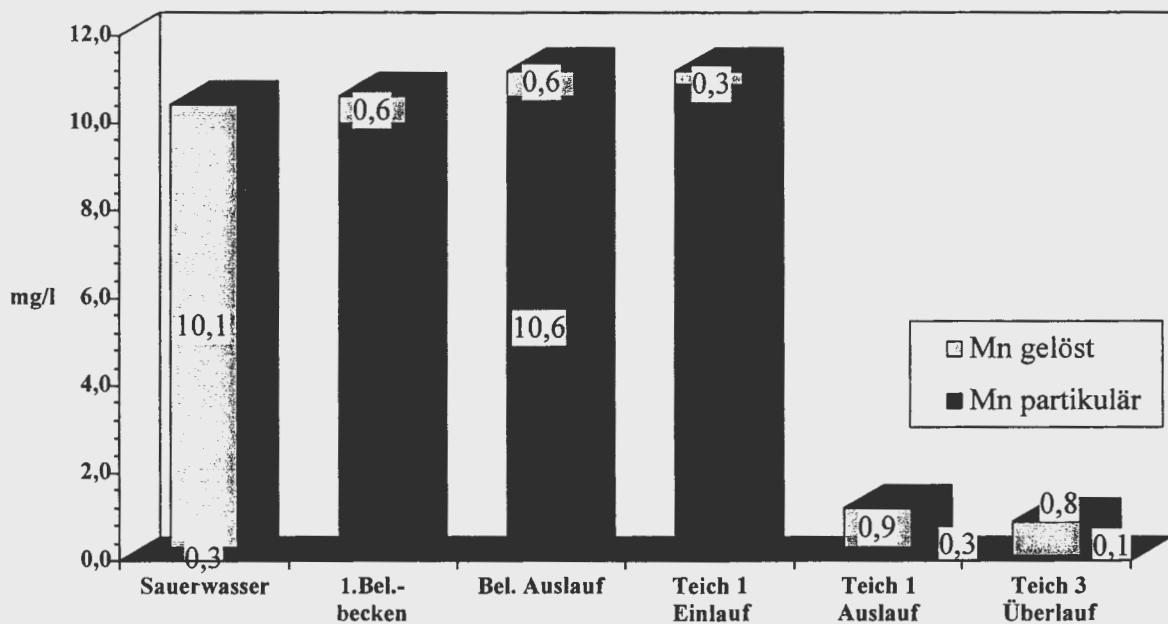


Abbildung 17 Verteilung Mangan partikulär, gelöst

Es läßt sich also eine Rücklösung des Mangans im ersten Teich beobachten. Gründe hierfür können u.U. geringe Verminderungen des pH Werts sein. Ohne den Nachweis der einzelnen Wertigkeitsstufen des Mangans ist aber eine definitive Aussage über eventuelle Reduktionserscheinungen nicht möglich.

Es wurde auch der Fall untersucht, daß die Anlage bei einem höheren pH Wert gefahren wird. Aufgrund eines Pumpenausfalls stieg der pH-Wert in den Belüftungsbecken kurzfristig auf pH 13,5 . Hier lag sämtliches Mangan (10,4 mg/l) in partikulärer Form vor. Es konnte schon im ersten Becken kein gelöstes Mangan nachgewiesen werden. Die Untersuchungen zum Mangangehalt wurden durch eine Laboranalyse bestätigt, wo Mangan mittels Atomabsorption gemessen wurde. Der Rücklöseeffekt zeigte sich hier in einem Anstieg der Konzentrationen des gelösten Mangans :

- vor dem ersten Teich 0,062 mg/l
- nach dem ersten Teich 0,799 mg/l

Diese Konzentration sank auf einen Wert von 0,490 mg/l am Auslauf.

Nickel (Grafik s.Anhang)

Die Konzentrationen in den Sauerwässern liegen bei 0,152 bzw. 0,160 mg/l. Der Fällungsprozeß verläuft nahezu vollständig, so daß am Überlauf von Teich 3 keine Nickel mehr in den Vorfluter abgegeben wird. Die Gehalte des partikulären Nickels zeigen eine Erscheinung, die bei folgenden Elementen auch auftritt: bei pH 10 erfolgt die Ausfällung schlagartig, erkennbar am hohen Gehalt partikulären Nickels im ersten Belüftungsbecken. Bei pH 11,7 verläuft der Fällungsprozeß gleichmäßig über die beiden Belüftungsbecken hinweg. Hier steigen die Gehalte partikulären Nickels stufenweise an. Eine Erklärung für dieses Phänomen wären u.U. Oberflächeneigenschaften des Eisenhydroxids. Bei veränderten pH Werten werden die Schwermetallkationen eventuell an Eisenhydroxid adsorbiert und nur stufenweisen dem Fällungsprozeß zugeführt.

Arsen (Grafik s.Anhang)

Arsen liegt vor allem im Sauerwasser des Ü901 in bedenklichen hohen Konzentrationen von 0,591 mg/l und im Wasser des Hauptschachts von 0,304 mg/l vor. Durch die Fällung kann die Konzentration im Wasser am Überlauf auf 0,051 mg/l reduziert werden. Auch hier tritt der oben erwähnte Effekt der unterschiedlichen Fällung bei variiertem pH-Wert auf. Arsen zeigt auch Tendenzen der Rücklösung in den Absetzteichen. So steigt die Konzentration des gelösten Arsen am Einlauf von Teich 2 von 0,033 mg/l auf 0,051 mg/l am Überlauf.

Silber (Grafik s.Anhang)

Die Konzentrationen an Silber sind mit 0,003 mg/l sehr gering

Zink (Grafik s.Anhang)

Neben Eisen, Mangan und Aluminium ist Zink mit 1,1 mg/l eines der höher konzentrierten Elemente im Sauerwasser. Der Fällungsprozeß verläuft nahezu vollständig, so daß nur noch Konzentrationen in Höhe von 0,051 mg/l an den Vorfluter abgegeben werden.

Kupfer (Grafik s.Anhang)

Kupfer ist im Sauerwasser in Konzentrationen von 0,418 mg/l im Hauptschacht und 0,239 mg/l im Ü901 vorhanden. Der Anteil partikulären Kupfers beträgt nahezu 50 %. Die Fällung reduziert den Anteil gelösten Kupfers am Überlauf auf 0,006 mg/l.

Kobalt (Grafik s.Anhang)

Das Sauerwasser enthält Kobalt-Konzentrationen in Höhe von 0,170 mg/l. Die Konzentration des abgegebenen Wasser ist mit 0,003 mg/l sehr gering.

Cadmium, Beryllium, Barium (Grafiken s.Anhang)

Die Konzentrationen an Cadmium, Beryllium und Barium sind mit < 0,014 mg/l im Sauerwasser sehr gering.

Aluminium (Grafik s.Anhang)

- Die Konzentration der Aluminium-Ionen beträgt im Sauerwasser 4,06 bzw. 4,78 mg/l. Im Fällungsprozeß ist der Anteil des gelösten Aluminiums auf 0,468 mg/l reduziert worden. Auch hier zeigt sich das oben erwähnte Phänomen, daß der Prozeß bei pH 10 schlagartig und bei pH 11,7 stufenweise abläuft.

Anionen

Es wurde Untersuchungen zu einzelnen Anionen mittels Ionenchromatographie durchgeführt. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Die Proben der Sauerwässer wurden mit HNO_3 angesäuert und mußten verdünnt gemessen werden.

Fluorid

In den Sauerwässern war aufgrund des Ansäuerns kein Fluoridgehalt nachweisbar. Nach der Aufbereitungsanlage konnten 12,5 mg/l und am Überlauf noch 7,1 mg/l nachgewiesen werden.

Zur Kontrolle wurden noch einmal unstabilisierte Proben genommen. Die hohen Anionenkonzentrationen machen ein Verdünnen vor der Messung mit Ionenchromatographie notwendig. Hierbei sinken die Fluoridgehalte unter die Nachweisgrenze. In der Bilanz wurden deshalb Meßwerte der FA. KUTEC verwendet.

Chlorid

Chlorid ist in den Sauerwässern in Konzentrationen von 35,6 mg/l bzw. 21,6 mg/l enthalten. Eine mittlere Konzentration von 20,2 mg/l verläßt die Anlage und verringert sich zunächst am Auslauf von Teich 2. Am Überlauf ist dann wieder eine Konzentration von 19,19 mg/l enthalten.

Nitrit

Nitrit ist in keiner Probe nachweisbar.

Bromid

Bromid ist in keiner Probe nachweisbar.

Nitrat

Nitrat ist in den Sauerwässern aufgrund des Ansäuerns nicht nachweisbar. Nach der Anlage besitzen die Wässer einen Gehalt von 4,6 mg/l. Am Überlauf wird schließlich nur noch eine Konzentration von 1,04 mg/l an den Vorfluter abgegeben.

Sulfat

Sulfat ist in den Sauerwässern in Konzentrationen von 574 bzw. 775 mg/l enthalten. Nach der Aufbereitungsanlage hat sich ein Gehalt von 688 mg/l eingestellt. Diese Konzentration steigt nach Teich 2 auf 742 mg/l an und sinkt zum Überlauf hin wieder auf 642 mg/l ab. Man erkennt, daß der überwiegende Teil der Sulfat-Anionen durch die Aufbereitungsanlage hindurch getragen werden. Es kommt so zu keiner wesentlichen Ausfällung einer sulfathaltigen Verbindung. Es kann somit auch kein Gips im Schlamm nachgewiesen werden (vgl. Röntgenuntersuchung).

Zusammenfassung als Bilanz

Die Nachfolgende Bilanz faßt alle chemischen und technischen Parameter der Aufbereitungsanlage und der Wässer zusammen.

Parameter (mg/l)	Eintrag ⁶	Austrag	Differenz	Reinigungsleistung in %
Fe	37,36	0,60	36,76	98,4
Mn	11,80	0,58	11,22	95,1
As	0,44	0,05	0,39	88,6
Zn	1,02	0,01	1,01	99,0
Cu	0,32	0,01	0,31	96,9
Ni	0,16	n.n.	0,16	100
Co	0,16	n.n	0,16	100
Al	4,46	0,46	4,0	89,7
SO₄²⁻	675,27	642,20	33,07	4,9
Cl⁻	28,64	19,19	9,45	33
F⁻	(13,55) ⁷	7,10	6,45	47,6

Weitere Parameter:

1 m³ gefördertes Sauerwasser benötigen⁸

- durchschnittlich 0,46105 kWh Pumpenenergie
- durchschnittlich 0,0568 kWh Belüftungsenergie
- ca. 2,841 m³ Luft im Belüftungsbecken
- ca. 0,8 l Kalkmilch
- benötigen ca. 9 min. für den Durchfluß der beiden Belüftungsbecken
- erzeugen nach 48 h Sedimentation ein Schlammvolumen von 0,033 m³

⁶ Hier wurden die Gehalte der Wässer aus dem Hauptschacht und Ü901 gemittelt

⁷ Hier konnte mittels Ionenchromatographie kein Meßwert ermittelt werden. Der aufgeführte Wert wurde durch Fa. KUTEC am 23.11.95 erstellt.

⁸ bei den derzeit gewählten Bedingungen (4,4 m³ Fördermenge, pH Wert der Anlage 9,9)

Schlamm

Chemische Zusammensetzung des Schlamms

Hauptelemente

Der Schlamm aus Teich 1 wurde einer Elementaranalyse zugeführt. Es wurden Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt. Die Analyse wurde mit dem Elementaranalysator vario el im geochemisch-analytischen Labor der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt.

Angabe in Masse-%	C	N	S
Messung 1	6,7805	0,11859	0,58930
Messung 2	6,8067	0,11774	0,55143
Durchschnitt	6,7936	0,11817	0,57037

Der Anteil des Kohlenstoffs wird hauptsächlich dem Karbonat zugerechnet. Organische Materie kann ausgeschlossen werden.

Bei Umrechnung des Kohlenstoffgehalts in Karbonat über die Molgewichte ergibt sich folgender Gehalt: $6,7936\% \cdot 8,33 = 56,6133\%$.

Es liegen also 56 % des Schlamms als reiner Kalk vor.

Metallanionen

Es wurden Analysen von Klärschlämmen durchgeführt. Die Proben stammen aus den Teichen 1, 2 und 3. Die Schlammprobe aus Teich 2 wurde bei abgesenktem Klarwasserspiegel genommen und ist daher die homogenste und wahrscheinlich repräsentativste Probe. Die anderen Proben wurden bei normalem Wasserspiegel von der Oberfläche der Schlammschicht genommen.

Die Proben wurden mit Königswasser aufgeschlossen und im geochemisch-analytischen Labor der TU Freiberg mittels ICP-AES gemessen.

Probe	Zn	Co	As	Mn	Fe	Ni	Al	Cu
Teich 1	1391	231	750	16614	52447	373	9828	322
Teich 2	3678	540	1764	30982	109388	584	18976	924
Teich 3	1196	199	532	29255	24228	214	12466	947

Alle Angaben in mg/kg

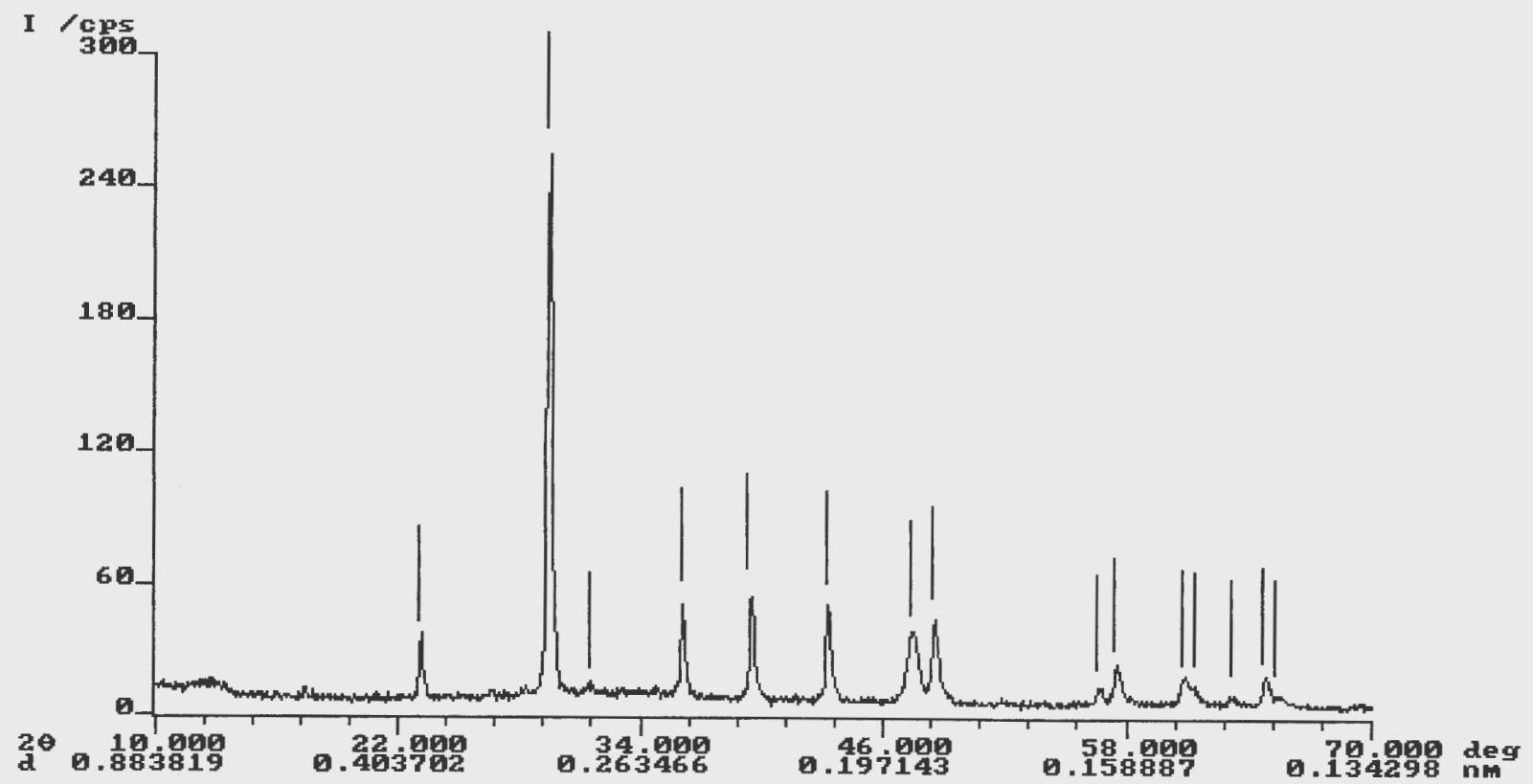


Abb. 18 Röntgendiffraktogramm des Schlams

Röntgenuntersuchung des Schlamms

Der Schlammb aus Teich 1 wurde einer Röntgenuntersuchung zugeführt. Die Probe wurde luftgetrocknet und < 30 µm gemörsert. Die Aufnahme erfolgte an einem Röntgendiffraktometer RD7 der Firma Freiberg Präzisionsmechanik. Die Auswertung erfolgte mit der Software USERSM 3.0 der Fa. Rich. Seifert & Co. Abbildung 18 zeigt das Diffraktogramm. Die Auswertung ergab als einzige kristalline Phase Kalzit (CaCO_3). Es sind alle Peaks gekennzeichnet die Kalzit zuzuordnen sind. Darüber hinaus ist eine geringfügige Aufwölbung des Untergrunds erkennbar, was evtl. durch Anteile amorpher Eisenhydroxide zu erklären ist. Kristalline Eisenverbindungen sowie Gips sind aus dem Diffraktogramm nicht zu entnehmen.

Bestimmung des Schlammvolumens aus der Klärtrübe:

Mit diesem Versuch soll das Schlammvolumen bestimmt werden, das aus einem bestimmten Volumen Sauerwassers entsteht.

Detaillierte Versuchsdurchführung:

Es wurde 2 Proben von jeweils 2 Litern des schlammhaltigen Wasser genommen und zur Sedimentation angesetzt. Das Wasser stammt direkt vom Abfluß des letzten Belüftungsbeckens. Es wurden keine Flockungsmittel zugesetzt. Die Sedimentationshöhe betrug 40 cm.

Hiermit soll die durchschnittliche Sedimentationszeit bei unbewegtem Wasser ermittelt werden.

Diese Sedimentationsversuche wurde auch mit verschiedenen Konzentrationen des Flockungsmittels Sythofloc bereits vor 4 Jahren von der Fa. Sachtleben in einem Gutachten durchgeführt. Das optimale Verhältnis liegt danach bei 5 mg Flockungsmittel pro m³ Wasser. Weitere Versuche mit Flockungsmittel wären an dieser Stelle unnötig, es wird auf das erwähnte Gutachten verwiesen.

Nach 16 h wurden in der überstehenden klaren Lösung der Feststoffgehalt durch Filtration ermittelt, er betrug 5,75 mg/l. Dieser rührte hauptsächlich von Teilchen her, die an den Gefäßwandungen hingen und nicht sedimentieren konnten. Die 2 Meßzyliner wurden abdekantiert und die restliche Suspension in je einem 250 ml Meßzyylinder aufgeschlämmt (Sedimentationshöhe 26,5 cm). Damit wird eine besser Ablesbarkeit des Volumens gewährleistet. Nach einer Sedimentationsdauer von 7 h wurde die überstehende klare Lösung abpipettiert. Ein Feststoffgehalt der Lösung konnte nicht ermittelt werden. Der Filter zeigte lediglich eine gelbliche Färbung. Der pH Wert der Lösung betrug 8,1. Der Gesamteisengehalt der filtrierten überstehenden Lösung betrug 1,5 mg/l. Das Volumen des Schlamms betrug dann 31 ml. Der Schlammb eines Meßzyliners wurde in einem Becherglas im Trockenschrank eingetrocknet, um die Trockenmasse zu bestimmen. Das eingetrocknete Material zeigte eine deutliche Verfärbung zu dunkelbraun, was auf die Bildung von Fe_2O_3 hindeutet. Die

Trockenmasse hatte ein Gewicht von 0,8538 g. Das Material konnte nicht mehr in Lösung gebracht werden und mußte verworfen werden.

Das Volumen des 2. Zylinders betrug nach 9 Studen 30 ml. Nach wiederum 14 Stunden verringerte sich das Volumen lediglich auf 29 ml. An dieser Stelle wurde die Sedimentation abgebrochen. Der noch feuchte Schlamm der 2. Sedimentation wurde mit 11 ml konzentrierter HCl (techn.) versetzt, dabei wurde das Carbonat ausgetrieben und der Schlamm ging weitgehend in Lösung. Nach weiterem Verdünnen wurde ein Verhältnis von 1:50 erreicht, das gemessen wurde. Die gemessene Gesamteisen - Konzentration betrug 0,9 mg/l, das entspricht einer Ausgangskonzentration von 45 mg/l in der Suspension.

Zusammenfassung der gewonnenen Daten:

1 Liter Klärtrübe

nimmt nach 9 Stunden Sedimentationszeit ein Volumen von	30 ml,
nach 25 Stunden	29 ml ein.
hat eine Trockenmasse von 0,4269 g	
und enthält 45 mg Gesamteisen	
hat eine Dichte von 1,00 g/cm³	

- bei einem durchschnittlichen Fe-Gehalt von 45 mg/l entsprechen diese Menge 1 l Rohwasser (darin ist auch der Kalkanteil und sonstige Bestandteile enthalten)
- d.h. im Absetzteich entstehen aus 1 l Rohwasser nach der Aufbereitung 29 ml Schlamm in den ersten 25 h der Sedimentation

Dünnschlamm

Es wurde der Dünnschlamm beprobt, der von der Saugpumpe aus den Absetzteichen direkt ins Bohrloch verbracht wird. Die Verfahrensweise bei Sedimentation und Analytik war dieselbe wie oben beschrieben. Zu Verkürzung wurden jedoch nur 500 ml sedimentiert und analysiert.

Dabei konnten folgende Werte ermittelt werden:

1 Liter des Dünnschlamms

- nimmt nach 48 h Sedimentationszeit ein Volumen von **240 ml** ein
- hat eine Trockenmasse von **9,131 g**
- und enthält **1240 mg** Gesamteisen
- hat eine Dichte von **1,01 g/cm³**
- bei einem durchschnittlichen Fe-Gehalt von 45 mg/l entspricht dies **27,5 l** Rohwasser

Beim Vergleich der Trockenmassen stellt man fest:

1 Liter des zu verbringenden Schlamms bestehen aus 21,3 Litern Klärtrübe. Bei der Umrechnung über den Eisengehalt beträgt der Faktor 27 Liter. Unberücksichtigt davon bleibt der Gesamteisengehalt von ca. 0,6 mg/l, der die Anlage wieder verläßt, die Zugabe von Kalkmilch ist bei der Umrechnung über die Trockenmasse in dieser Bilanz verarbeitet. Unberücksichtigt bleibt allerdings, daß u.U. diese Schlammprobe von der Zusammensetzung und vom Wassergehalt nicht repräsentativ ist.

Dickschlamm

Da die Ergebnisse aus den vorangegangenen Sedimentationsversuchen offenbar zu ungenügenden Ergebnissen führten, wurde eine zweite Bestimmung der Schlammvolumina durchgeführt. Es wird davon ausgegangen, daß die Sedimentation unter Tage ähnlich verläuft wie in den Teichen über Tage. Hierzu wurde eine möglichst gering-wasserhaltige Schlammprobe aus Teich 2 genommen. Der Teich stand zum Zeitpunkt der Probenahme im Mai 96 seit ca. 2 Wochen leer. Ein definiertes Volumen der Schlammprobe wurde eingetrocknet und die Trockenmasse bestimmt.

400 ml des Schlamms haben zum Zeitpunkt der Probenahme eine Masse von 423,9 g.

Daraus ergibt sich eine Dichte von 1,05975 g/cm³. Nach 4 Tagen Lufttrocknung und 3 Tagen Trockenschrank konnte eine Trockenmasse von 72,9 g bestimmt werden.

1 Liter des Schlamms haben eine Trockenmasse von 182,25 g

Der Wassergehalt des Schlamms beträgt 82,8%.

Zur Berechnung der Schlammvolumina wir eine konstante Eisenkonzentration in den Sauerwässern von 45 mg/l angenommen. Weiterhin wird angenommen, daß der Fällungsprozeß vollständig mit einer definierten Menge Kalkmilch zur Einstellung eines pH-Werts im Belüftungsbecken von ca. 9,5 durchgeführt worden ist.

Diesen Annahmen führen zu einem Feststoffanteil von 480 mg/l, der die Anlage wieder verläßt.

Die entsprechend notwendige Menge Sauerwassers bei o.g. Bedingungen beträgt 379,6 l

(182,25g / 0,48g/l = 379,6l)

1 Liter des Dickschlamms

- hat eine Trockenmasse von **182,25 g**
- hat einen Wassergehalt von 82,8%.
- hat eine Dichte von 1,05975 g/cm³
- entspricht einer Rohwassermenge von ca. **380 l** (bei Umrechnung über die Trockenmasse)

Daraus folgt:

380 m³ Rohwasser ergeben 1 m³ Schlamm

Es wurde im Folgenden versucht, ein definiertes Volumen von 100 ml des Dickschlamm wieder aufzurühren. Der pH Wert wurde entsprechend der örtlichen Bedingungen auf ca. 9,5 eingestellt. Die Suspension wurde mehrere Tage zu Sedimentation stehengelassen. Es ergab sich dann ein Volumen von 260 ml. Hieraus wird ersichtlich, daß die Volumenreduktion durch auflastendes Material verursacht wird. Durch das nachträgliche Aufrühren des Schlamm konnte nicht alle Agglomerate wieder aufgelöst werden.

Es wurde weiterhin versucht, dieselbe Sedimentation wurde bei einem veränderten pH Wert von ca. 7 durchgeführt. Es konnten keine anderen Ergebnisse erzielt werden.

Ergänzende Betrachtung:

Um einen Eindruck davon zu erhalten, wie weit sich schon abgesetzter Schlamm noch verdichtet, wurden Meßzylinder zu je 1 l mit Schlamm vom Randbereich des Klärteichs 1 entnommen und zur Sedimentation angesetzt. Der Schlamm war wassergesättigt und das Teichwasser erschien klar.

Die Sedimentationshöhe betrug 30 cm.

Die Dichtebestimmung des Schlamm erfolgte mit einem Aräometer : 1,03 kg/l (bzw. g/cm³)

Sedimentationsvolumina

-nach 1 Tag:	970 ml
-nach 3 Tagen:	900 ml
-nach 4 Tagen:	890 ml
-nach 7 Tagen:	850 ml
- nach 10 Tagen	845 ml

Nach 7 Tagen wurde die Sedimentation noch weiter beobachtet, es konnte aber keine weitere Volumenabnahme des Schlamm gezeigt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Sedimentation im Teich noch nicht vollständig zum Abschluß gekommen war. Die Volumenreduktion des schon im Teich abgelagerten Schlamm um 15 % in 7 Tagen zeigt, daß eine längere Ruhephase eine, wenn auch geringe, Sedimentation bewirkt.

Dieser Versuch sollte keine Zahlenwerte ermitteln, dafür waren die Ausgangsbedingungen (Probenahme) zu unsicher, vielmehr sollte gezeigt werden, daß auch weitgehend abgesetzter Schlamm in längeren Zeitperioden noch sedimentiert, und eine Volumenreduktion eintritt.

Daraus folgt für die oben dokumentierten Sedimentationsversuche mit Klärtrübe und zu verbringendem Schlamm, daß hier nur die oberen Grenzen des Schlammvolumens ermittelt wurden und die Werte über einen längeren Sedimentationszeitraum noch um 10 - 15 % nach unten korrigiert werden müssen.

Zusammenfassung

Es wurden zwei Versuchsreihen zur Sedimentation und eine Untersuchung des Dickschlams aus einem der Teiche vorgenommen. Ziel dieser Versuche war es, das Sedimentationsverhalten des Schlamms zu beschreiben.

Insbesondere die Randbedingungen, vornehmlich das auflastende Material, aber auch der pH-Wert am Ort der Sedimentation und weitere physiko-chemische Bedingungen beeinflussen das Sedimentationsverhalten erheblich. Es kann in keiner Weise abgeschätzt werden, welche Prozesse unter Tage ablaufen und wie stark sich der Schlamm dort mittlerweile verdichtet hat. Eine Probenahme ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich, somit können nur die im Laborversuch ermittelten Werte auf die Situation unter Tage übertragen werden.

Die Werte, die bei der Probenahme aus den Teichen gewonnen wurden scheinen der Realität am nächsten zu kommen. Eine höhere Verdichtung als 182,25 g/l (Trockenmasse pro Liter Schlamm) ist aber durchaus möglich

In weiteren Arbeiten könnten speziell das Sedimentationsverhalten des Schlamms charakterisiert werden. Hierzu könnte zunächst eine Versuchsreihe zum Einfluß des auflastenden Materials durchgeführt werden. Diese Versuche müßten entsprechend groß dimensioniert sein, um die in den Grubenbauen vorhandene Höhe zu simulieren. Auch ein Tiefenprofil der Dichte des Schlamms in einem der Teiche wäre möglich. Weiterhin könnte die Veränderung des pH-Milieus und der Zusatz von Sauerwasser im Sedimentationsraum untersucht werden.

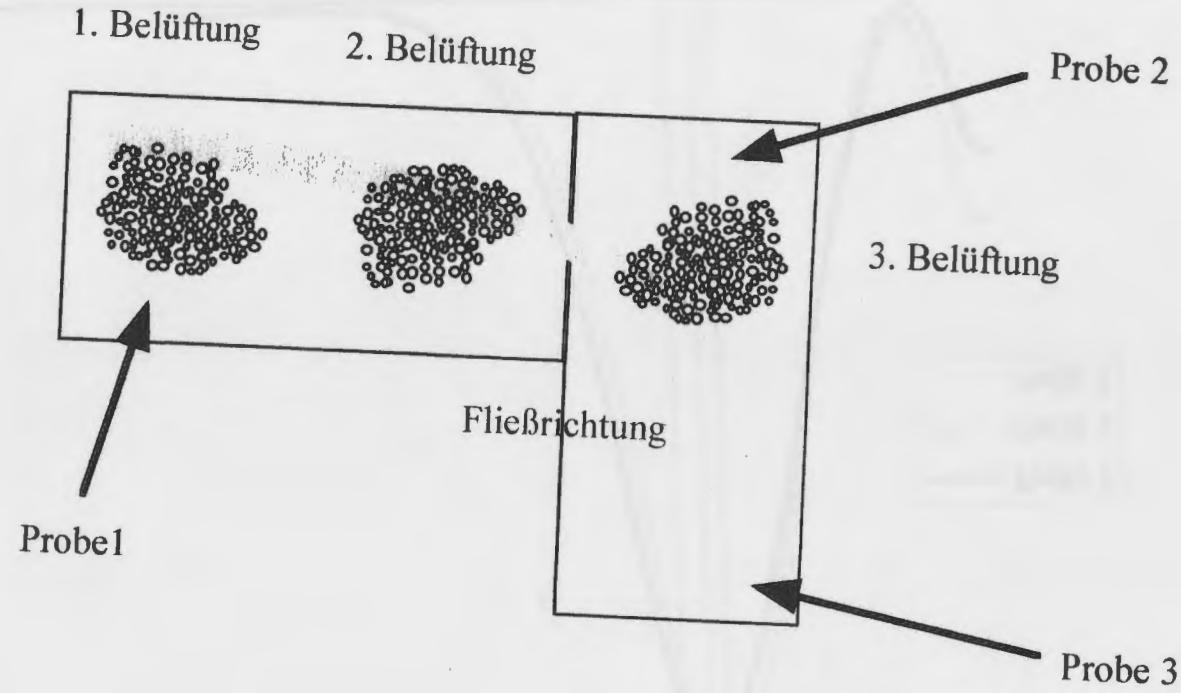
Korngrößenverteilungen der Klärtrübe

Hintergrund dieser Untersuchung war die Frage, welche Korngrößenverteilung der zu verbringende Schlamm besitzt, um eventuell Aussagen zu dessen Transport- und Sedimentationsverhalten im Untergrund machen zu können. Außerdem sollte untersucht werden, ob die zur Zeit vorhandenen drei Belüftungsstrecken in der Anlage einen Einfluß auf die Größe der ausgefällten Flocken haben.

Zunächst sollte ein für die Fragestellungen geeigneter Probenahmeort festgelegt werden. Die Probenahme aus den Absetzteichen ist kaum repräsentativ möglich, da sich verschiedene Bestandteile des Schlamms schon direkt am Einlauf, andere erst in den hinteren Bereichen des Teiches absetzen. Es wurden deshalb drei Proben aus den Belüftungsbecken selbst genommen, *Abbildung 19* zeigt schematisch eine Aufsicht auf die Anlage mit den Probenahmeorten. Es sollten hiervon die Korngrößenzusammensetzungen der ursprünglichen Feststoffpartikel ermittelt werden, die noch nicht von einer Sedimentation beeinflußt waren. Problematisch war jedoch die lange Zeitdauer vom Termin der Probenahme bis hin zur Messung. In dieser Zeit ist es sicher mehrfach zur Agglomeration von Teilchen und anderen Reaktionen gekommen.

Die Bestimmung der Korngrößen erfolgte mittels Laserbeugung im Institut für Mechanische Verfahrenstechnik an der TU Freiberg.

Abb. 19 Probenahmepunkte für die Korngrößenanalyse



Aufsicht auf die Anlage

nicht gerührt

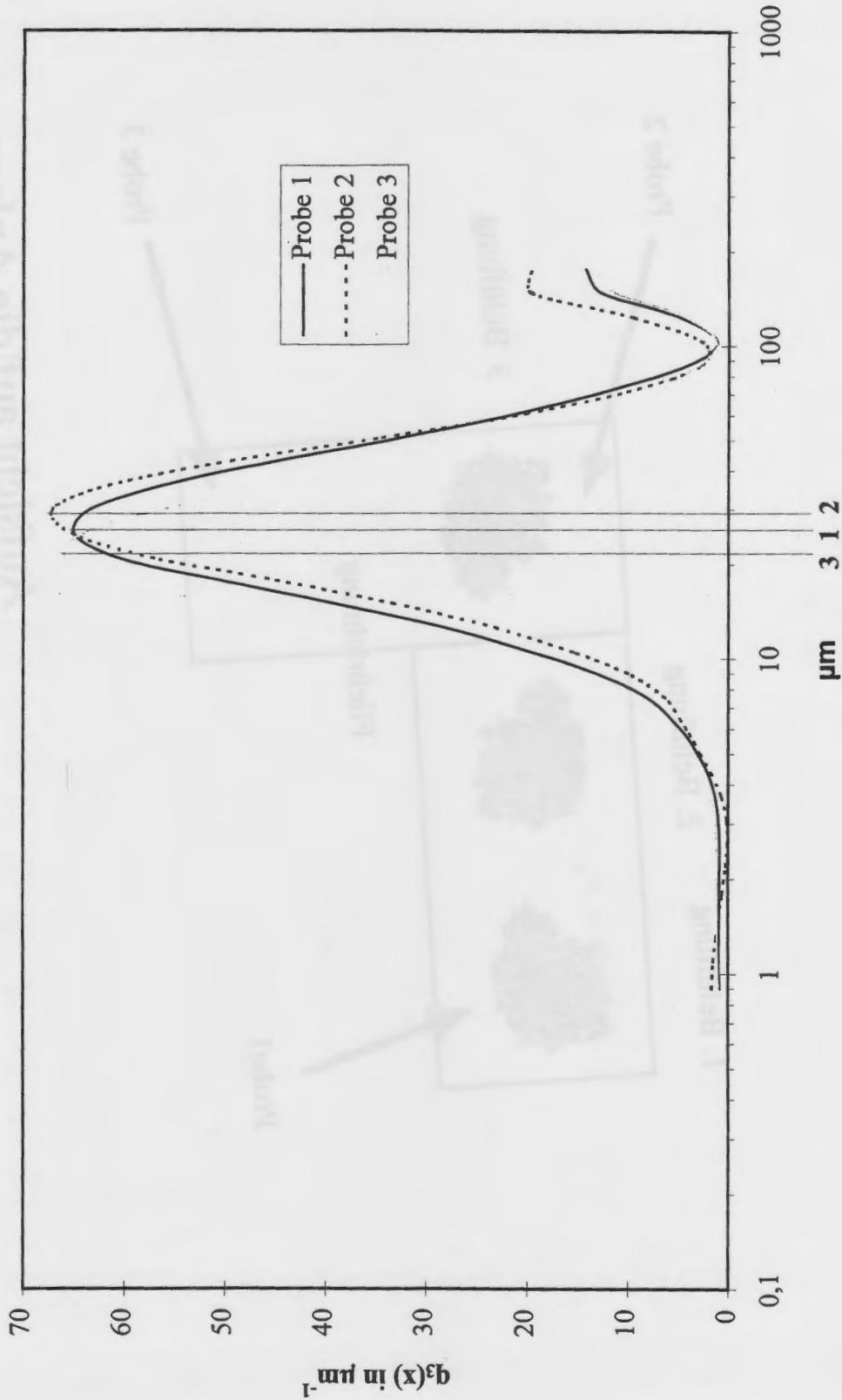


Abb. 20

Rührer Stufe 2

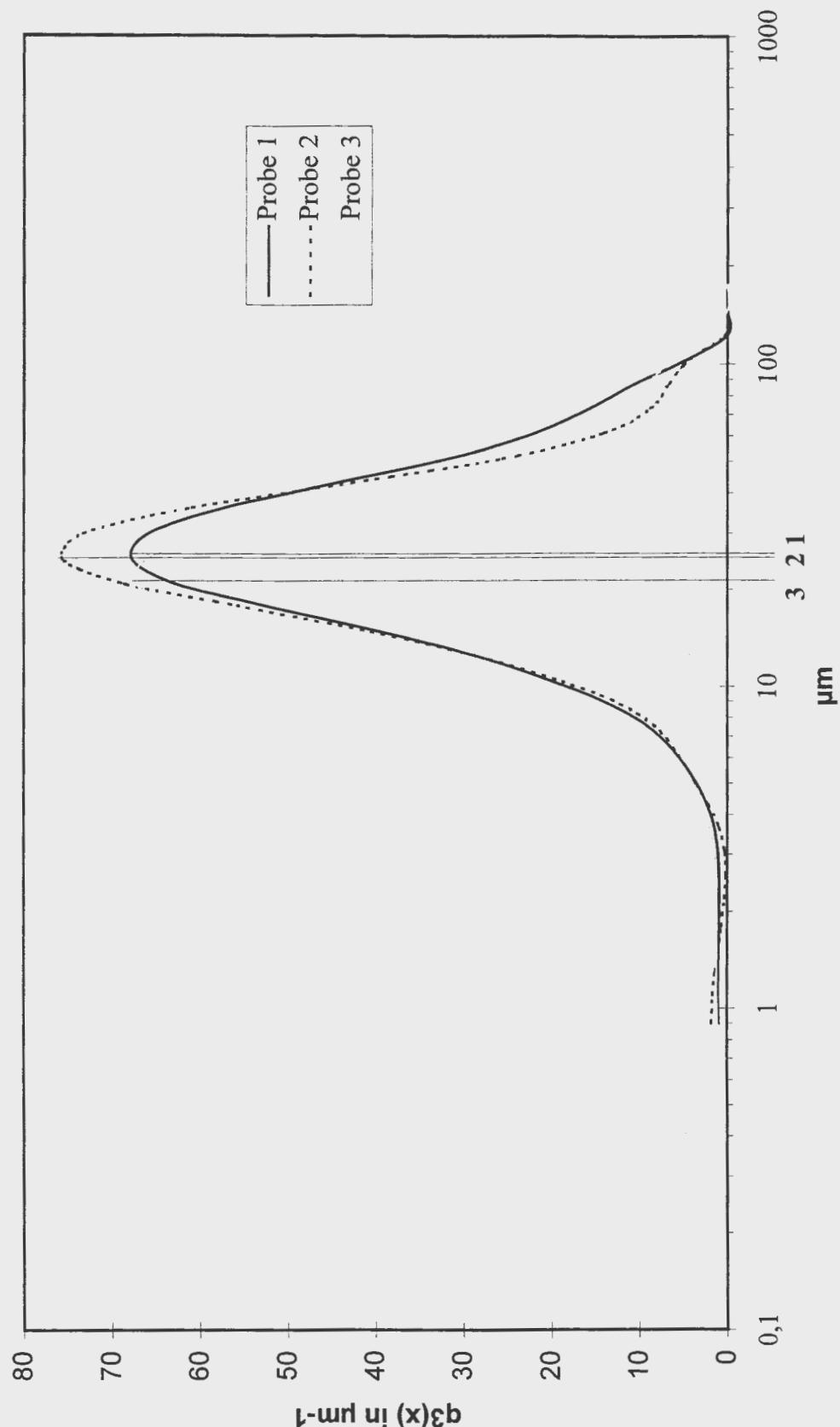


Abb. 21

Rührer Stufe 4

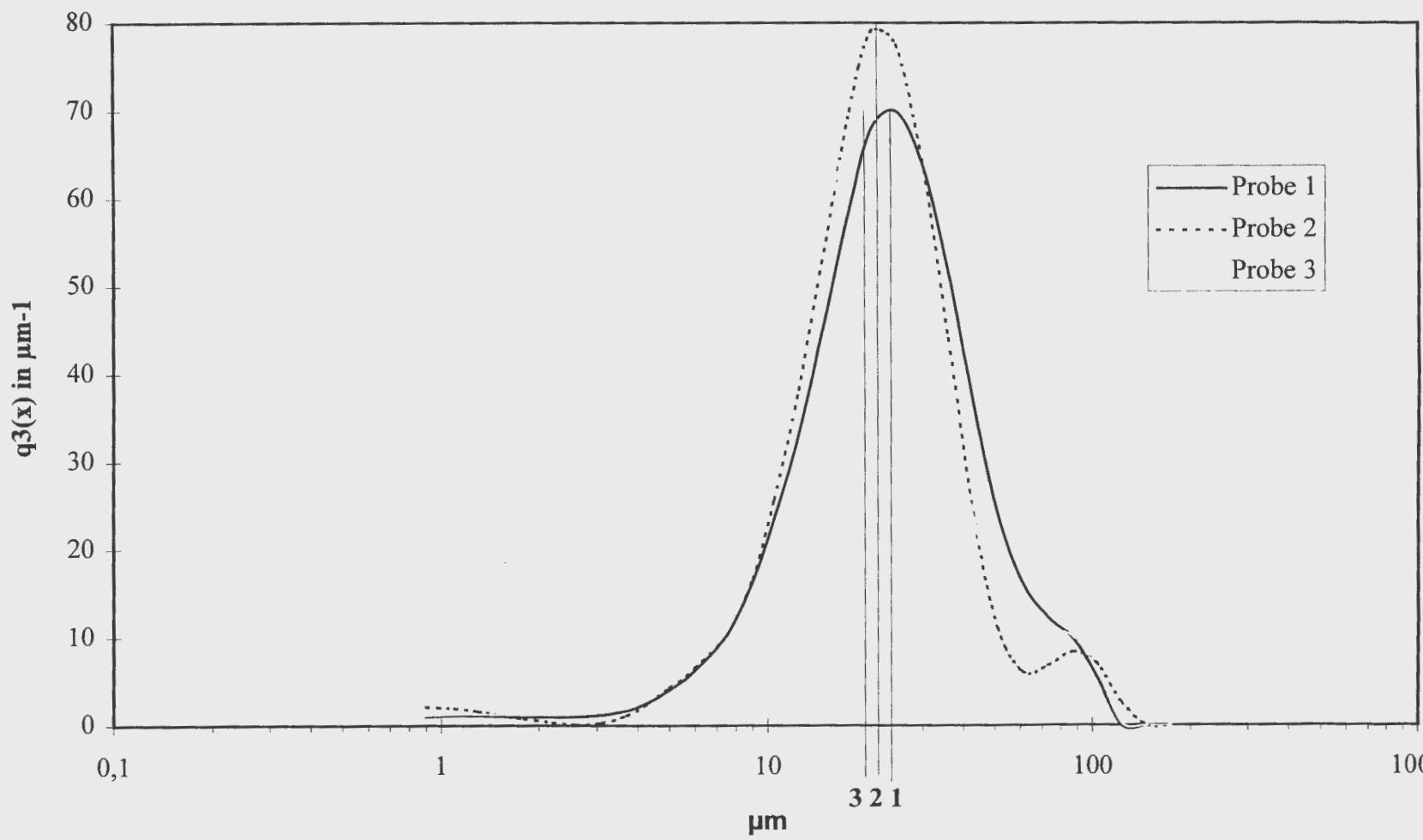


Abb. 22

Um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden alle drei Proben jeweils gleich behandelt. Im ersten Meßzyklus wurden die Proben unbehandelt gemessen, im zweiten Zyklus wurde zur Auflösung eventuell entstandener Agglomerate wurde ein Rührer (Leistungsstufe 1) benutzt. Im dritten Zyklus wurde stärker gerührt (Leistungsstufe 4). Eine Behandlung mit Ultraschall wurde für ungünstig erachtet, da durch die hohe energetische Beanspruchung eine weitgehende Zerstörung der primären Partikel erwartet wird. Es wurden jeweils Volumenverteilungen ermittelt, d.h. es wurde bestimmt, wieviel Vol.-% der Teilchen zu einer bestimmten Korngrößenklasse x gehören. In *Abbildung 20* sind jeweils die Verteilungsdichten $q_3(x)$ für die Proben 1 - 3 ohne Röhren dargestellt. Dabei stellt die x-Achse die Teilchengröße in μm dar und die y-Achse die Verteilungsdichte in μm^{-1} dar. Das Maximum der Verteilung liegt demnach bei allen drei Proben zwischen 20 - 30 μm . Ab 100 μm steigen die Kurven nochmals stark an, was auf größere Agglomerate hindeutet, die sich wahrscheinlich während Transport und Lagerung der Proben gebildet haben. Die Verschiebung der Maxima ist nicht besonders ausgeprägt, gewinnt aber in *Abbildung 21* an Bedeutung, wenn durch Einschalten des Rührers während der Messung schon ein Großteil der Agglomerate wieder aufgelöst wurde. Das wird deutlich daran, daß die Kurven im Korngrößenbereich $> 100 \mu\text{m}$ gegen 0 gehen. Die Maxima der Korngrößenverteilungen ordnen sich von den kleineren hin zu den größeren in der Reihe 3,2,1 an. D.h. Der Schwerpunkt der Verteilung liegt für Probe 3 bei kleineren Teilchen und für Probe 1 bei größeren Korngrößen. Auch bei Rührstufe 4 (*Abbildung 22*) werden Agglomerate noch weiter aufgelöst und die Verteilung der Maxima wird etwas gleichmäßiger. Da die Verschiebung der Maxima nicht so ausgeprägt wie erwartet ausfällt, was die Ursache auch in Veränderungen der Proben während des Transports hat, ist eine Aussage hieraus nur schwer möglich. Man erkennt aber die Tendenz, daß bei höherer Rührstufe sich sekundär (d.h. nach der Probenahme) gebildete Agglomerate wieder lösen lassen. Der Schwerpunkt der Verteilung in der ersten Belüftungsstrecke liegt bei einer größeren Teilchengröße liegt in der zweiten und dritten. Es ist durchaus möglich, daß die dritte Belüftungsstrecke wieder zu einer leichten Reduzierung der Teilchengröße führt, was sich u.U. negativ auf das Sedimentationsverhalten des Schlammes auswirkt. Vorteilhaft wären große und schwere Teilchen, die eine schnelle Sedimentation ermöglichen. Eine gesicherte Aussage kann durch diese Untersuchungen allerdings nicht gemacht werden. Vorteilhaft wäre eine Vor-Ort-Messung der Teilchengröße um Veränderungen an der Substanz während des Transports zu vermeiden.

Entwicklung des Chemismus des Sauerwassers im Ü901 nach intensiver Schlammrückführung

Die Absetzteiche werden in regelmäßigen Abständen mit einer Saugpumpe von einem Schwimmfloß aus gereinigt. Dabei wird zunächst der Klarwasserspiegel des zu reinigenden Teiches abgesenkt und dann die Pumpe im Wasser über den Boden geführt. Die Schlammsuspension wird direkt über eine Rohrleitung in das Bohrloch verbracht. Sedimentationsanalysen und Volumenbestimmungen des Schlammes wurden durchgeführt und sind in einem gesonderten Kapitel dokumentiert.

Nach einer intensiven Schlammrückführung über mehrere Tage hinweg kann im Sauerwasser des Ü901 eine leichte Trübung beobachtet werden. Das Ü901 liegt räumlich näher zum Bohrloch als der Hauptschacht.

In *Abbildung 23* wurde der pH-Wert zusammen mit dem Feststoff- und Gesamteisengehalt aufgetragen. Die unterschiedlichen Skalierungen der einzelnen Parameter sind in der Legende angegeben. Auf der x-Achse wurden die Tage markiert, an denen Schlamm in das Bohrloch gepumpt wurde.

Der pH Wert bleibt während der Schlammrückführung weitgehend konstant. Man erkennt aber deutlich, daß ca. 2 Tage nach Pumpbeginn der Feststoffgehalt ansteigt. Er sinkt mit der gleichen zeitlichen Verzögerung am Ende wieder ab. Der Gesamteisengehalt sinkt während des Pumpens leicht ab. Hier ist die Periodizität evtl. größer als der betrachtete Zeitraum.

In *Abbildung 24* erkennt man, daß mit dem Anstieg des Feststoffgehalts eine Erhöhung des partikulären Eisenanteils und eine leichte Verringerung des gelösten Eisens einhergeht.

Aus der Erhöhung der Feststoffkonzentrationen bei konstantem Gesamteisengehalt im Sauerwasser läßt sich schlußfolgern, daß die Versenkung des Schlammes keine Remobilisation, sondern nur eine Oxidation des im Sauerwasser vorhandenen Eisens zur Folge hat. Das sauerstoffreiche, leicht alkalische Wasser aus der Aufbereitung wirkt im Untergrund oxydierend. Damit scheinen die Sedimentationsbedingungen im Untergrund ausreichend.

pH-Wert / Feststoffgehalt / Gesamteisen

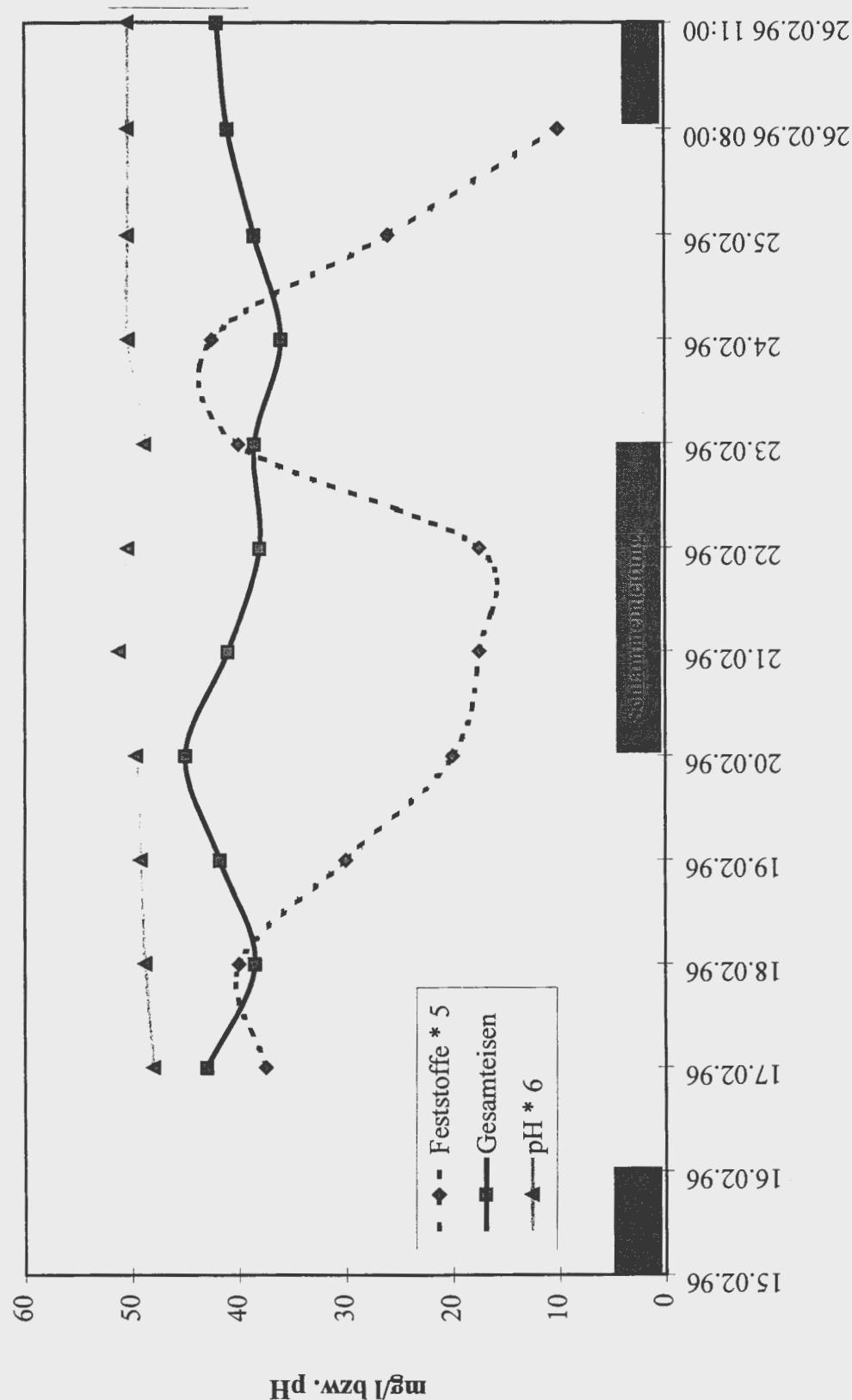


Abbildung 23 Feststoffgehalt, pH-Wert, Gesamteisengehalt
während der Schlammrückführung

Feststoffe / Fe gel. / Fe part.

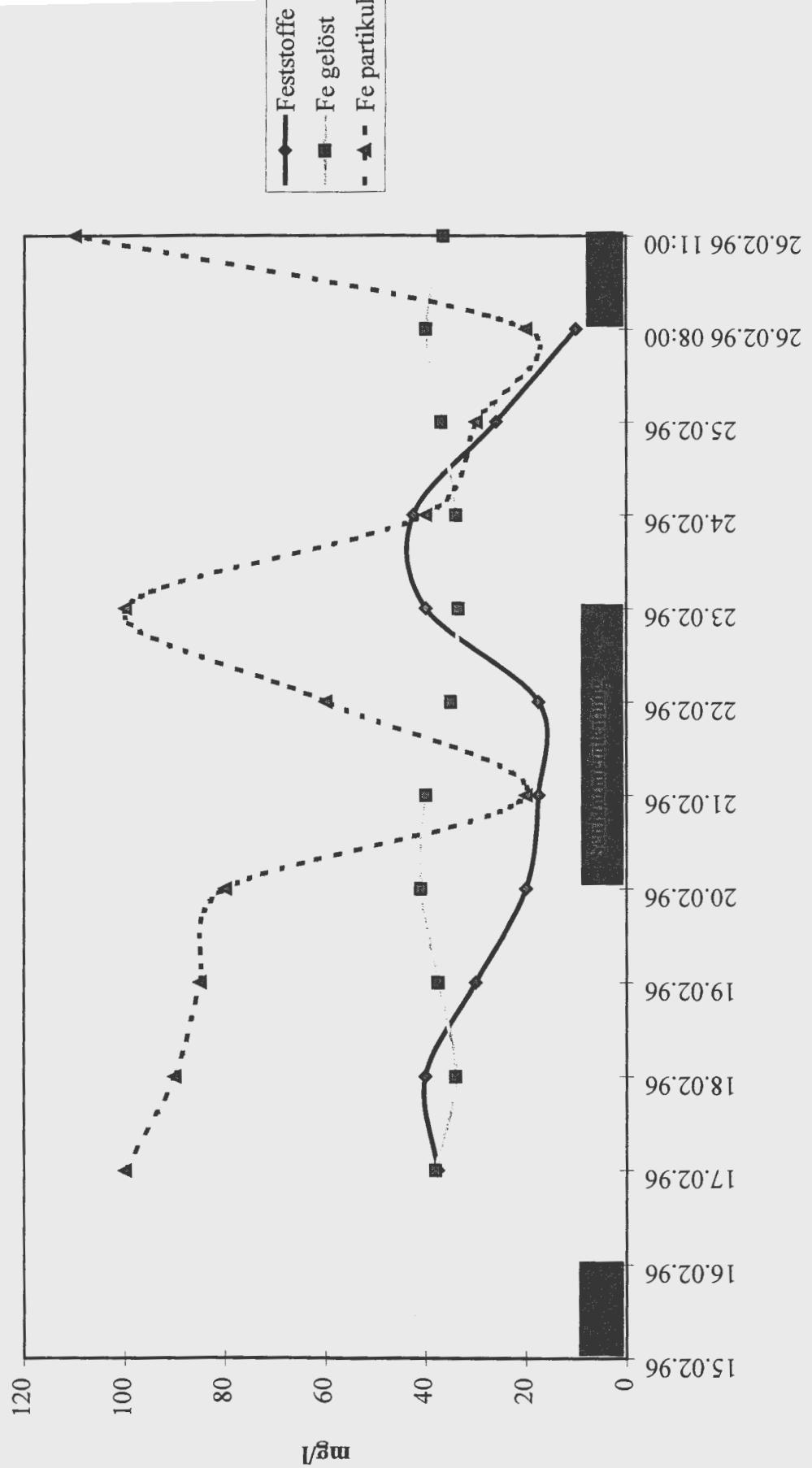


Abbildung 24 Feststoffgehalt, Fe gelöst, Fe partikulär während der Schlammrückführung

Reinigung der Absetzteiche



Abbildung 25
Absenkung des
Klarwasserspiegel

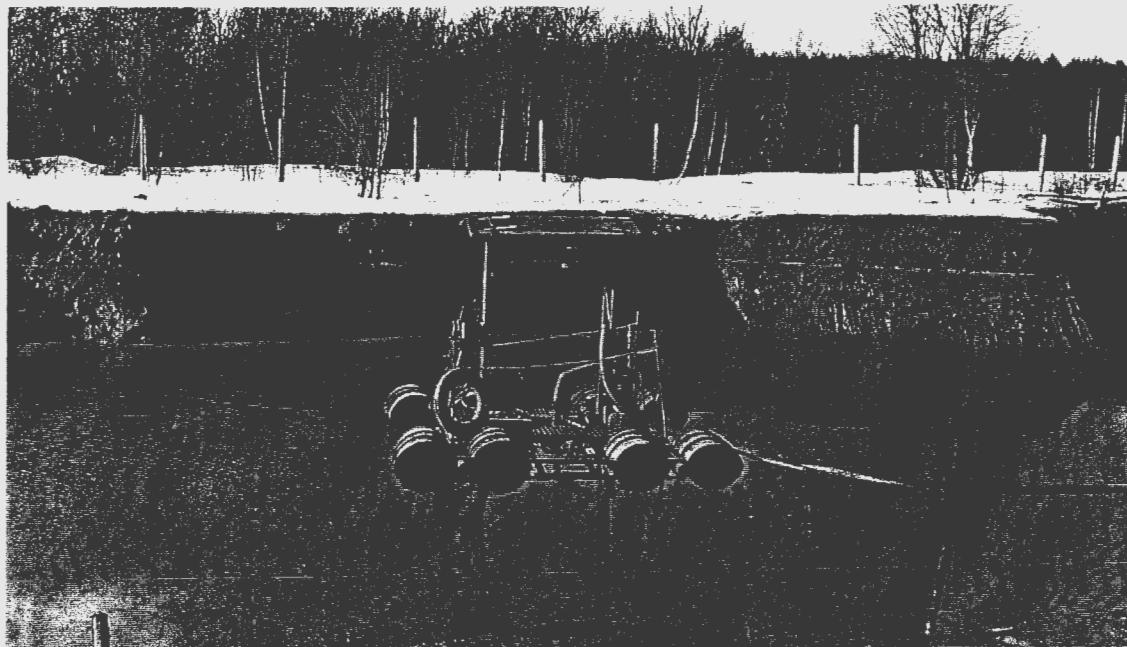


Abbildung 26
Pumpenfloß



Abbildung 27



Abbildung 28 (oben)

Teich 1



Abbildung 29 (rechts)

Einlauf des Wassers in Teich 1
deutlich ist das Absetzen des
Schlamms erkennbar



Abbildung 30 (oben)

Nachklärbecken (Teich 3)

Abbildung 31 (rechts)

Abgabe des Wassers
an den Vorfluter



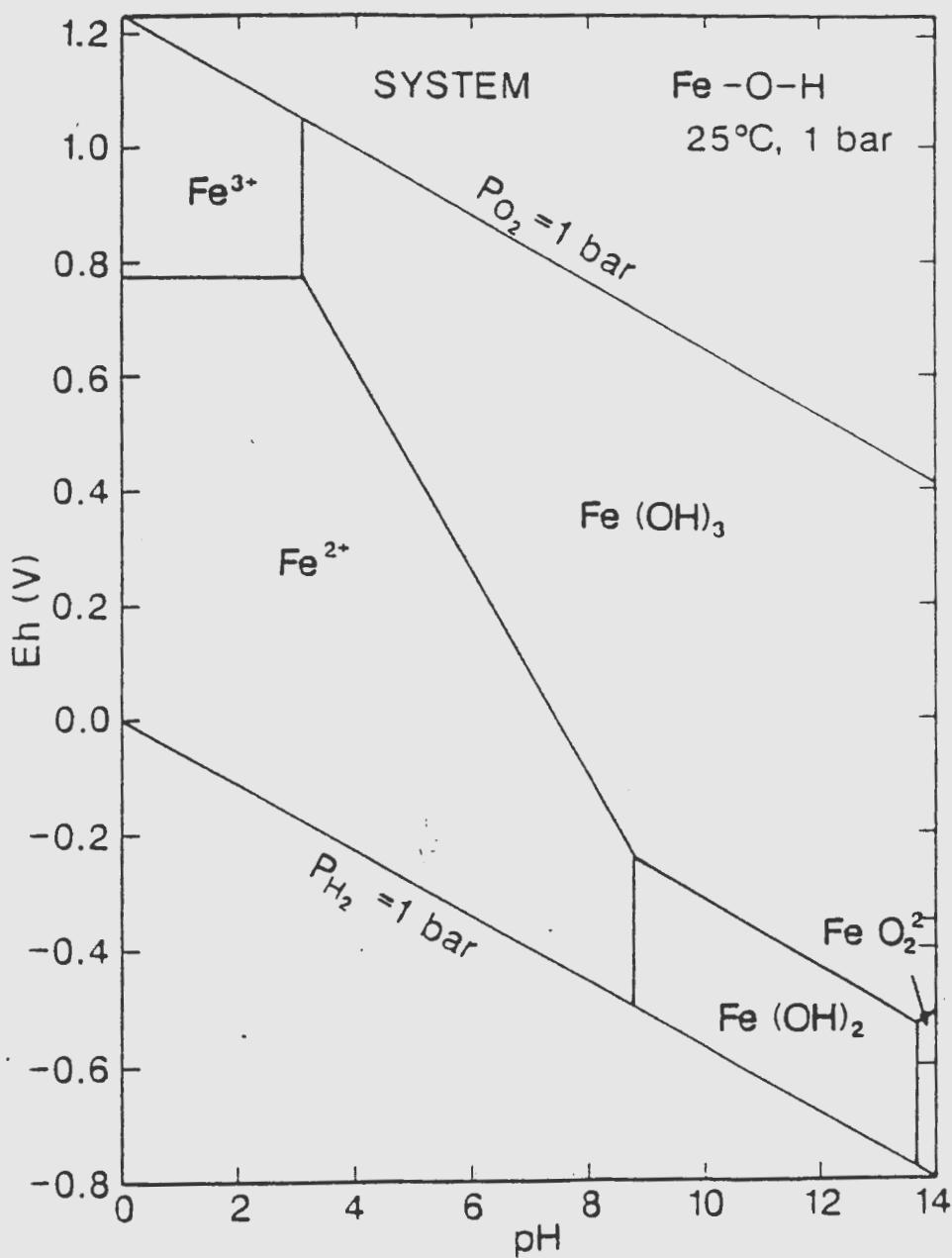


Abbildung 32: Eh-pH Diagramm für das System Fe-O-H mit Fe(OH)_3 als stabile Phase
 $(a_{\text{Fe}} = 10^6)$
 (entnommen aus D. G. Brookins, 1988)

Literatur

- Förster, Patalas **28.10.1992** Untersuchungsbericht zu Abscheidung von Schwermetallen aus sauerem Grubenwasser, DMT, Essen
- Freitag **3.11.1989** Hydrogeologisches Gutachten, VEB Hydrogeologie Nordhausen
- Gutschmidt, Petzold, Wanke, Zerjadtke **29.8.1991** Hydrogeologisches Gutachten zur Einschätzung der hydrochemischen Veränderung während des Flutungsprozesses und der Entwicklung der hydrogeologischen Verhältnisse nach Schließung und Verwahrung der Grube Straßberg, Hydrogeologie GmbH Nordhausen
- Nagel, Wilke **30.6.1981** Hydrolgeologischer Bericht zur Grubenverwahrung, VEB Hydrogeologie Nordhausen
- Lullies **1.6.1993** Versuchsbericht zur Wasseraufbereitung Sachtleben Bergbau GmbH
- Müller, Rüterkamp, Thein **8.2.1993** Gutachten zur Verwahrung der Fluß- und Schwerspatgrube Straßberg, DMT, Essen
- Müller, Rüterkamp, Thein **1.10.1993** 1.Ergänzung zum Gutachten zur Verwahrung der Fluß- und Schwerspatgrube Straßberg, DMT, Essen
- Müller, Rüterkamp, Wedewardt, **13.12.1993** Ergänzende Untersuchungen zum Revier Brachmannsberg, DMT, Essen
- Müller, Rüterkamp **23.8.1994** Fortführende Untersuchungen zur Entwicklung der Wasserqualitäten im Überhauen 539 und im Hauptschacht, DMT, Essen
- Müller, Rüterkamp, Wedewardt, **1.11.94** Auswertung des Großversuchs zur Ableitung der Grubenwässer über den "Neuen Glasebachstollen", DMT, Essen
- Müller Rüterkamp **16.3.1995** Fortführende Untersuchungen zur Entwicklung der Wasserqualitäten im Überhauen 539 und im Hauptschacht sowie Stellungnahme zur Annahme und Aufbereitung der Grubenwässer, DMT, Essen
- Nagel, Wilke **22.5.1980**, Hydrolgeologischer Bericht zur Grubenverwahrung, VEB Hydrogeologie Nordhausen

	Sauerwasser	1.Bel.-becken	Bel. Auslauf	Teich 1 Einlauf	Teich 1 Auslauf	Teich 3 Überlauf
absolute Gehalte in mg/l						
pH Wert	6,1	9,9	9,9	9,9	9,8	9,5
Feststoffgehalt in mg/l	4,5	477,0	471,0	469,0	4,0	2,0
Fe(2+) gelöst	36,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fe(3+) partikulär	1,4	43,0	44,0	43,5	0,5	0,4
Fe(3+) gelöst	3,4	1,0	n.n.	0,5	n.n.	n.n.
Fe(2+)	38,3	2,5	1,0	1,5	0,7	n.n.
Fe(3+)	4,8	44,0	44,0	44,0	1,2	0,4
Mn partikulär	0,3	10,0	10,6	10,9	0,1	0,1
Mn gelöst	10,1	0,6	0,6	0,3	0,9	0,8
Fe partikulär	3,1	45,5	45,0	45,0	0,7	0,4
Fe gelöst	40,0	1,0	n.n.	0,5	n.n.	n.n.

Tabelle1 / Blatt 1

	Sauerwasser	1.Bel.-becken	Bel. Auslauf	Teich 1 Einlauf	Teich 1 Auslauf	Teich 3 Überlauf
absolute Gehalte in mg/l						
pH Wert	6,1	9,9	9,9	9,9	9,8	9,5
Feststoffgehalt in mg/l	4,5	477,0	471,0	469,0	4,0	2,0
Fe(2+) gelöst	36,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fe(3+) partikulär	1,4	43,0	44,0	43,5	0,5	0,4
Fe(3+) gelöst	3,4	1,0	n.n.	0,5	n.n.	n.n.
Fe(2+)	38,3	2,5	1,0	1,5	0,7	n.n.
Fe(3+)	4,8	44,0	44,0	44,0	1,2	0,4
Mn partikulär	0,3	10,0	10,6	10,9	0,1	0,1
Mn gelöst	10,1	0,6	0,6	0,3	0,9	0,8
Fe partikulär	3,1	45,5	45,0	45,0	0,7	0,4
Fe gelöst	40,0	1,0	n.n.	0,5	n.n.	n.n.

Tabelle1 / Blatt 1

	Sauerwasser	1.Bel.-becken	Bel. Auslauf	Teich 1 Einlauf	Teich 1 Auslauf	Teich 3 Überlauf
relative Gehalte in %						
Feststoffabsatz in %		100,0	98,7	98,3	0,8	0,4
Fe(2+) gelöst	84,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fe(3+) partikulär	3,2	92,5	97,8	95,6	64,3	100,0
Fe(3+) gelöst	7,9	2,2	n.n.	1,1	n.n.	n.n.
Fe(2+) gesamt	88,9	5,4	2,2	3,3	35,7	n.n.
Fe(3+) gesamt	11,1	94,6	97,8	96,7	64,3	100,0
Mn partikulär	3,1	94,3	94,6	97,3	n.n.	50,0
Mn gelöst	96,9	5,7	5,4	2,7	100,0	50,0
Fe partikulär	7,2	97,8	100,0	98,9	100,0	100,0
Fe gelöst	92,8	2,2	n.n.	1,1	n.n.	n.n.

Tabelle1 / Blatt 2

<i>alle Angaben in mg/l</i>	Ag (pH10,0)	Ag (pH 11,7)	As (pH10,0)	As (pH 11,7)	Zn (pH10,0)	Zn (pH 11,7)
Ü901 (part.)	n.n.		0,175		n.n.	
Ü901 (gel.)	0,002		0,416		1,1	
HS (part.)	0,001		0,066		0,043	
HS (gel.)	0,002		0,238		0,897	
Bel. Becken 1 (part.)	n.n.	0,001	0,317	0,149	0,656	0,354
Bel. Becken 1 (gel.)	0,001	n.n.	0,064	0,058	0,013	0,028
Bel. Becken 2 (part.)	0,001	0,002	0,256	0,293	0,567	0,775
Bel. Becken 2 (gel.)	n.n.	n.n.	0,054	0,048	0,011	0,012
Bel. Becken Ausl. (part.)	0,001	0,002	0,252	0,306	0,536	0,777
Bel. Becken Ausl. (gel.)	n.n.	n.n.	0,047	0,039	0,012	0,012
Teich 2 Einl. (part.)	0,002		0,31		0,726	
Teich 2 Einl. (gel.)	n.n.		0,033		0,01	
Teich 2 Ausl. (part.)	n.n.		0,001		0,015	
Teich 2 Ausl. (gel.)	n.n.		0,046		0,01	
Teich 3 Überl. (part.)	n.n.		n.n.		0,014	
Teich 3 Überl. (gel.)	n.n.		0,051		n.n.	

Tabelle 2 / Blatt 1

<i>alle Angaben in mg/l</i>	Cu (pH10,0)	Cu (pH 11,7)	Be (pH10,0)	Be (pH 11,7)	Fe (pH10,0)	Fe (pH 11,7)
Ü901 (part.)	0,133		n.n.		6,12	
Ü901 (gel.)	0,106		0,004		29,94	
HS (part.)	0,191		n.n.		2,81	
HS (gel.)	0,227		0,004		35,86	
Bel. Becken 1 (part.)	0,199	0,144	0,001	0,001	37,96	37,3
Bel. Becken 1 (gel.)	0,007	0,014	n.n.	n.n.	0,562	0,309
Bel. Becken 2 (part.)	0,204	0,277	n.n.	0,001	37,62	36,37
Bel. Becken 2 (gel.)	0,008	0,01	n.n.	n.n.	0,185	0,309
Bel. Becken Ausl. (part.)	0,21	0,298	n.n.	0,003	38,803	36,79
Bel. Becken Ausl. (gel.)	0,007	0,009	n.n.	n.n.	0,357	0,214
Teich 2 Einl. (part.)	0,283		0,003		36,85	
Teich 2 Einl. (gel.)	0,008		n.n.		0,183	
Teich 2 Ausl. (part.)	0,005		n.n.		0,811	
Teich 2 Ausl. (gel.)	0,007		n.n.		0,225	
Teich 3 Überl. (part.)	0,006		n.n.		0,5	
Teich 3 Überl. (gel.)	n.n.		n.n.		0,102	

Tabelle 2 / Blatt 2

<i>alle Angaben in mg/l</i>	Cd (pH10,0)	Cd (pH 11,7)	Ni (pH10,0)	Ni (pH 11,7)	Co (pH10,0)	Co (pH 11,7)
Ü901 (part.)	0,001		0,009		0,006	
Ü901 (gel.)	0,005		0,152		0,158	
HS (part.)	0,001		0,006		0,013	
HS (gel.)	0,004		0,16		0,16	
Bel. Becken 1 (part.)	0,005	0,002	0,113	0,065	0,124	0,062
Bel. Becken 1 (gel.)	n.n.	n.n.	0,01	n.n.	0,005	0,001
Bel. Becken 2 (part.)	0,004	0,004	0,099	0,129	0,124	0,141
Bel. Becken 2 (gel.)	n.n.	n.n.	0,013	n.n.	0,004	0,002
Bel. Becken Ausl. (part.)	0,004	0,005	0,095	0,141	0,116	0,137
Bel. Becken Ausl. (gel.)	n.n.	n.n.	0,012	n.n.	0,004	0,002
Teich 2 Einl. (part.)	0,004		0,128		0,136	
Teich 2 Einl. (gel.)	n.n.		n.n.		0,001	
Teich 2 Ausl. (part.)	n.n.		n.n.		0,003	
Teich 2 Ausl. (gel.)	n.n.		n.n.		0,002	
Teich 3 Überl. (part.)	n.n.		n.n.		0,002	
Teich 3 Überl. (gel.)	n.n.		n.n.		0,001	

Tabelle 2 / Blatt 3

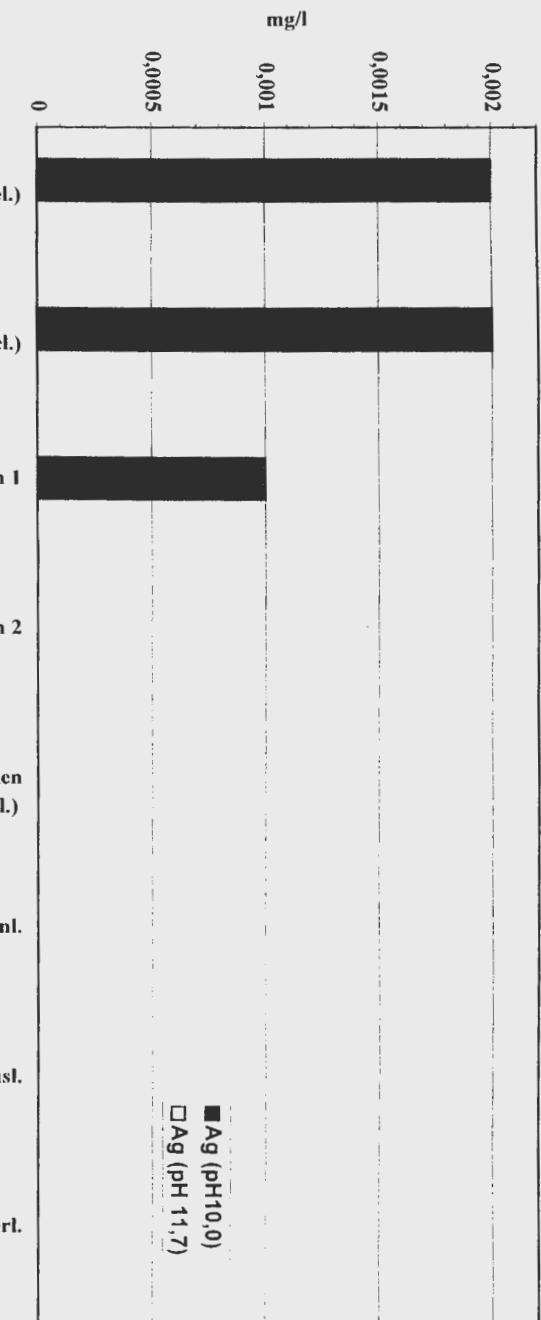
<i>alle Angaben in mg/l</i>	Ba (pH10,0)	Ba (pH 11,7)	Mn (pH10,0)	Mn (pH 11,7)	Al (pH10,0)	Al (pH 11,7)
Ü901 (part.)	n.n.		0,27		0,44	
Ü901 (gel.)	0,014		9,63		3,61	
HS (part.)	n.n.		n.n.		n.n.	
HS (gel.)	0,015		13,7		4,87	
Bel. Becken 1 (part.)	0,008	0,003	9,511	5,66	5,052	2,444
Bel. Becken 1 (gel.)	0,009	0,016	0,689	1,23	0,368	0,426
Bel. Becken 2 (part.)	0,007	0,014	8,85	10,822	4,978	4,751
Bel. Becken 2 (gel.)	0,009	0,008	1,65	0,878	0,352	0,659
Bel. Becken Ausl. (part.)	0,006	0,007	7,285	12,627	3,79	5,648
Bel. Becken Ausl. (gel.)	0,009	0,016	0,915	0,073	0,45	0,442
Teich 2 Einl. (part.)	0,013		12,038		5,395	
Teich 2 Einl. (gel.)	0,009		0,062		0,295	
Teich 2 Ausl. (part.)	0,001		0,271		0,124	
Teich 2 Ausl. (gel.)	0,007		0,799		0,45	
Teich 3 Überl. (part.)	n.n.		0,095		0,084	
Teich 3 Überl. (gel.)	0,007		0,49		0,384	

Tabelle 2 / Blatt 4

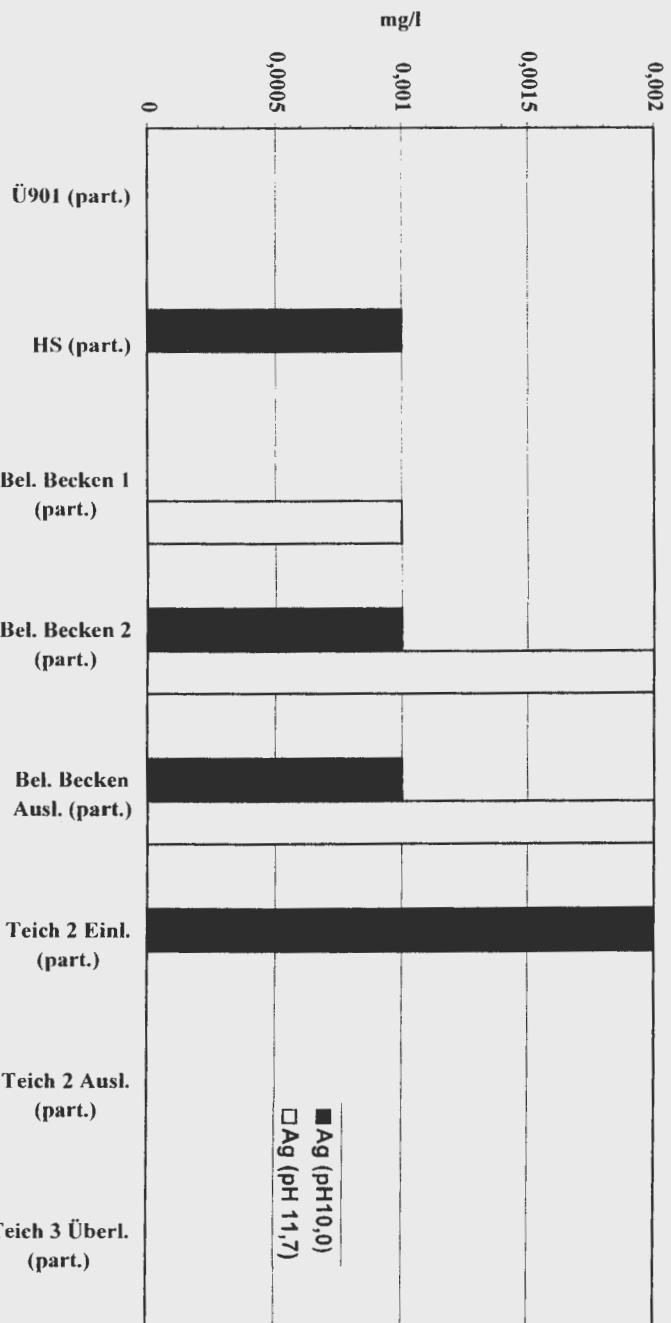
<i>alle Angaben in mg/l</i>	Ca2+	F -	Cl -	NO2 -	Br -	SO4 2-	NO3 -
Ü901 (part.)	gesamt						
Ü901 (gel.)	5,57	n.b.	21,64	n.b.	n.b.	775,58	n.b.
HS (part.)	gesamt						
HS (gel.)	6,89	n.b.	35,63	n.b.	n.b.	574,96	n.n
Bel. Becken 1 (part.)							
Bel. Becken 1 (gel.)							
Bel. Becken 2 (part.)							
Bel. Becken 2 (gel.)							
Bel. Becken Ausl. (part.)	gesamt						
Bel. Becken Ausl. (gel.)	7,57						
Teich 2 Einl. (part.)							
Teich 2 Einl. (gel.)		12,54	20,29	n.b.	n.b.	688,09	4,6
Teich 2 Ausl. (part.)							
Teich 2 Ausl. (gel.)		10,55	16,33	n.b.	n.b.	742	2,32
Teich 3 Überl. (part.)	gesamt						
Teich 3 Überl. (gel.)	7,23	7,1	19,19	n.b.	n.b.	642,2	1,04

Tabelle 2 / Blatt 5

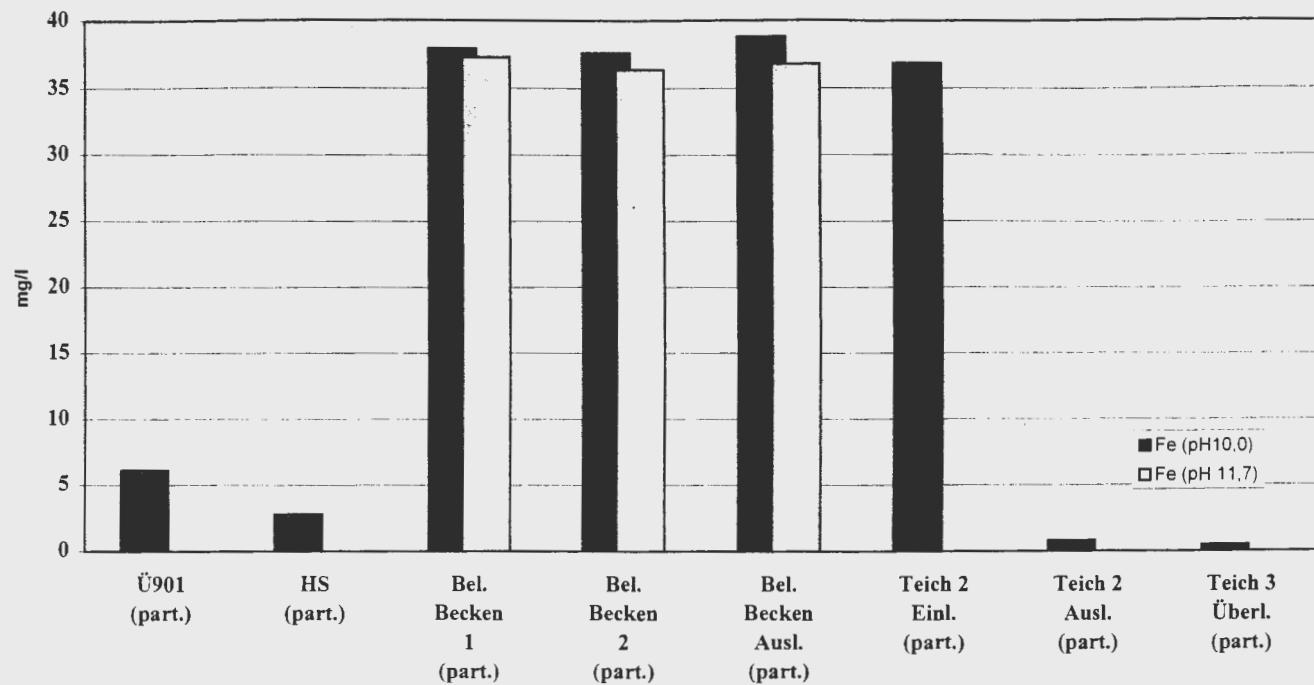
Silber (gelöst)



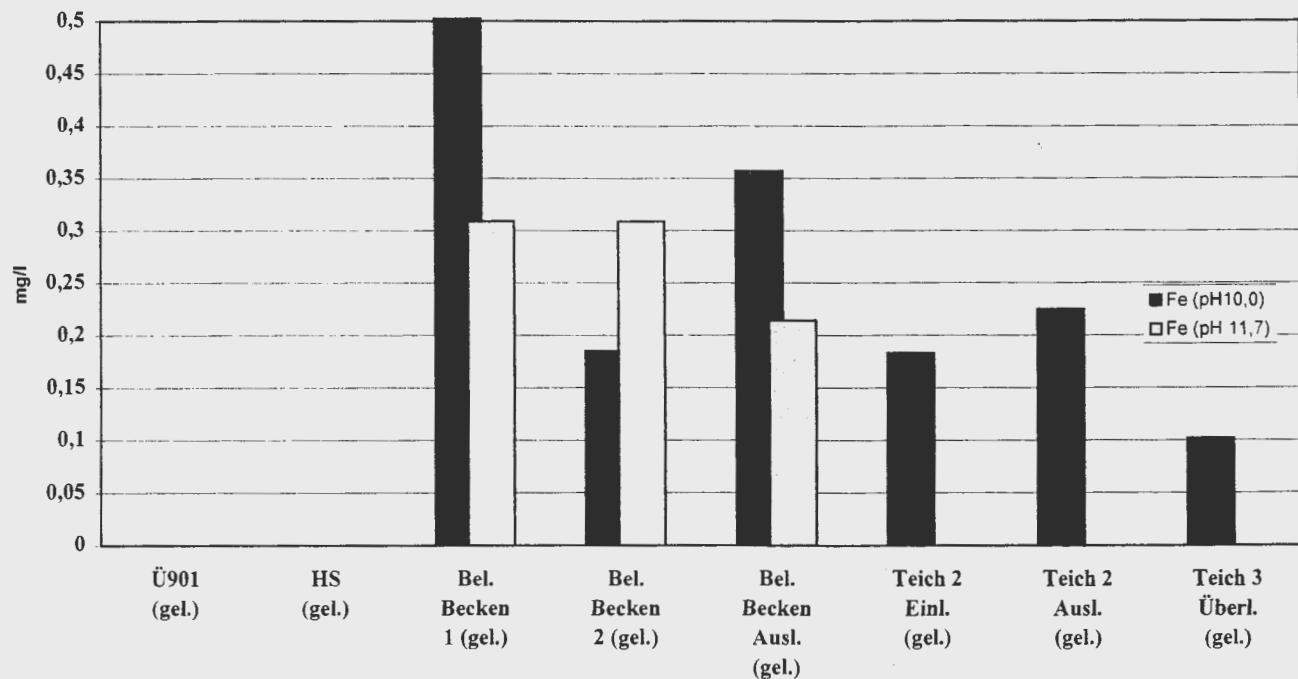
Silber (partikulär)



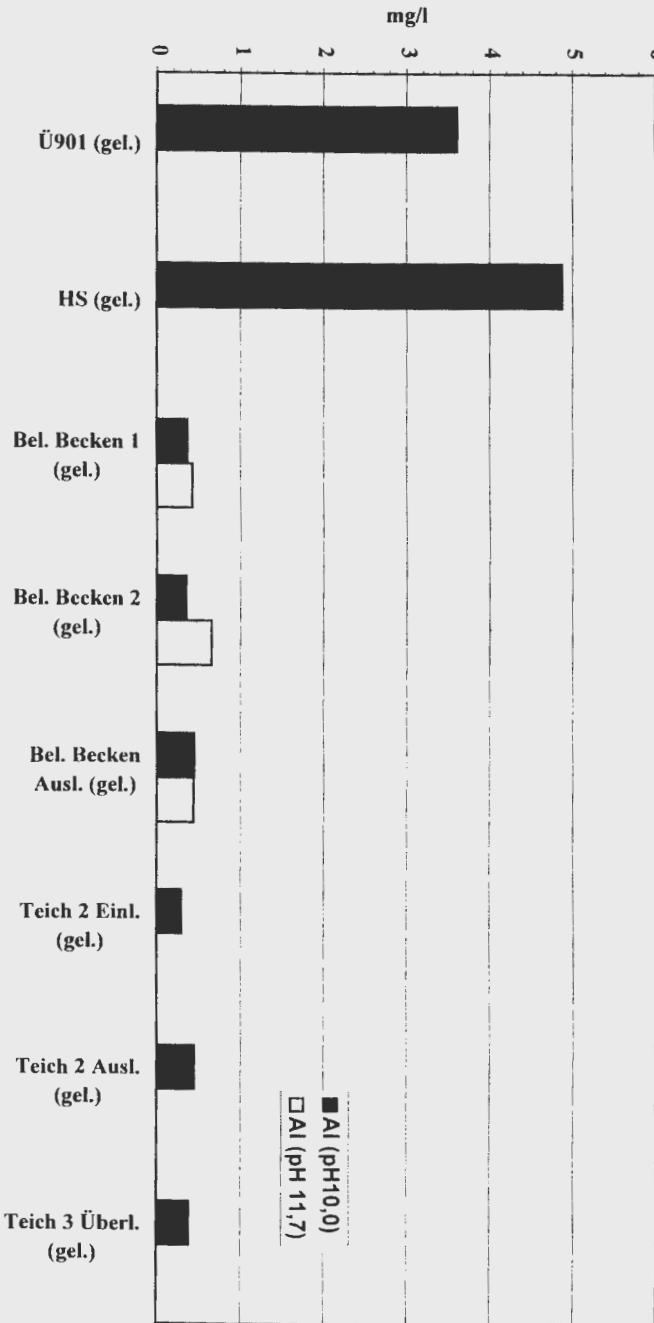
Eisen (partikulär)



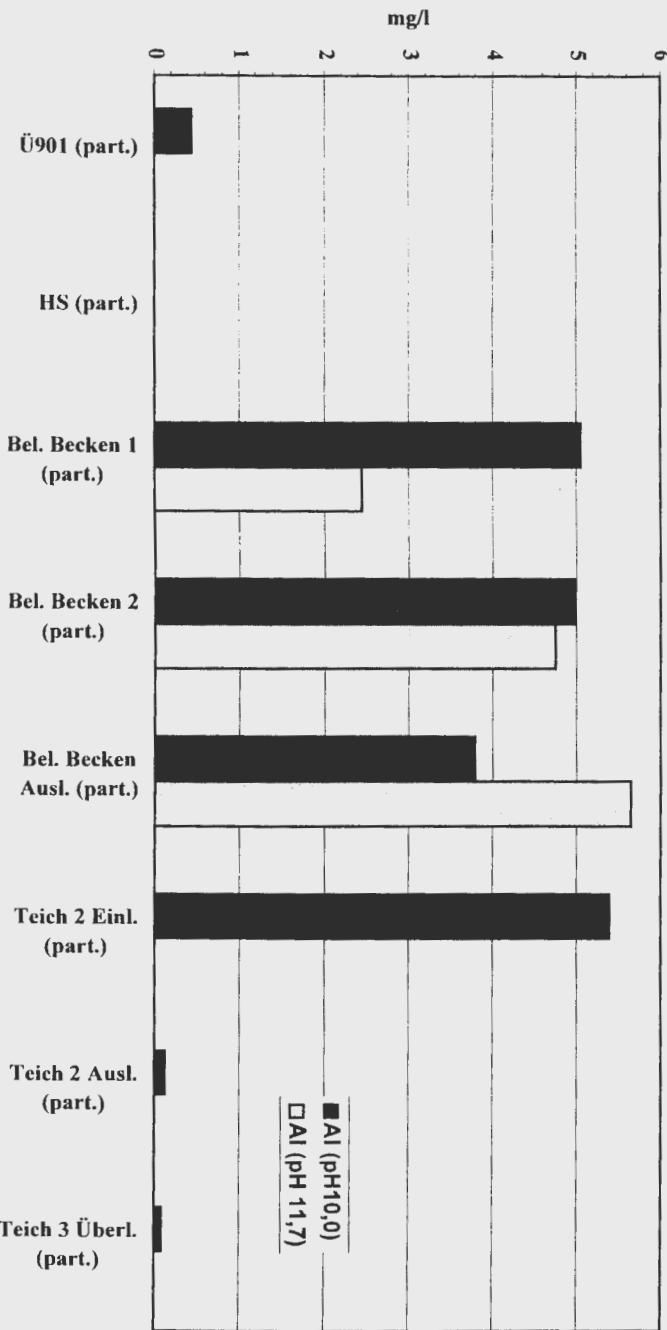
Eisen (gelöst)



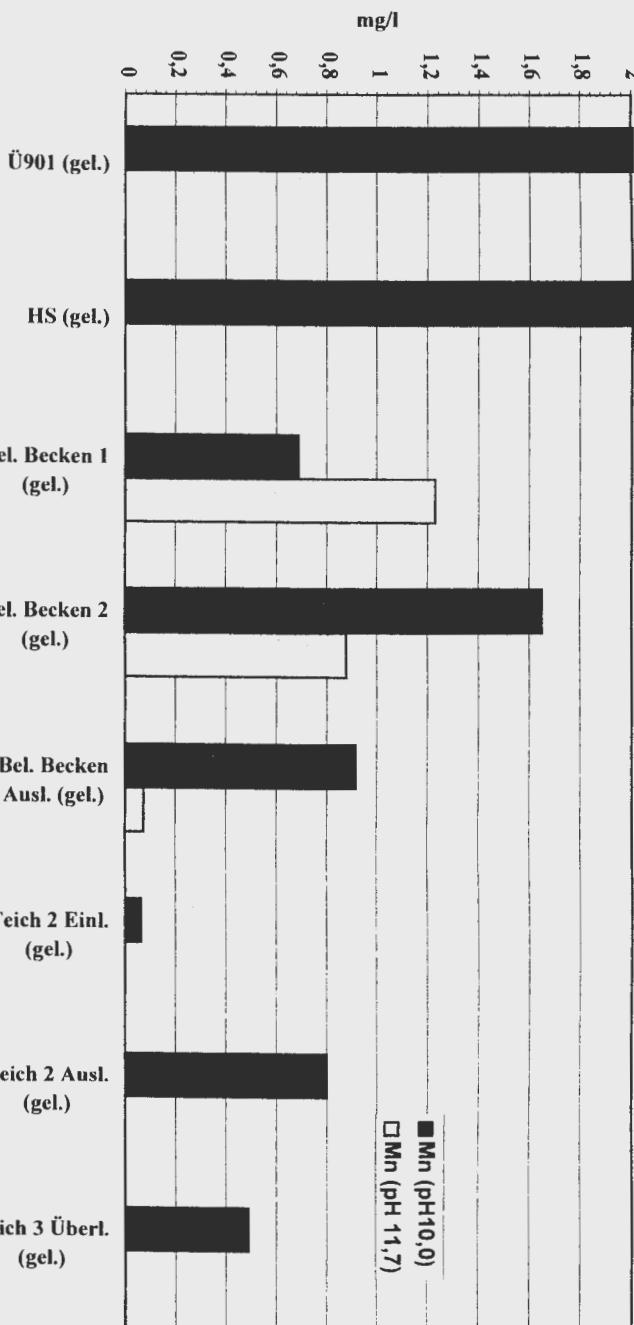
Aluminium (gelöst)



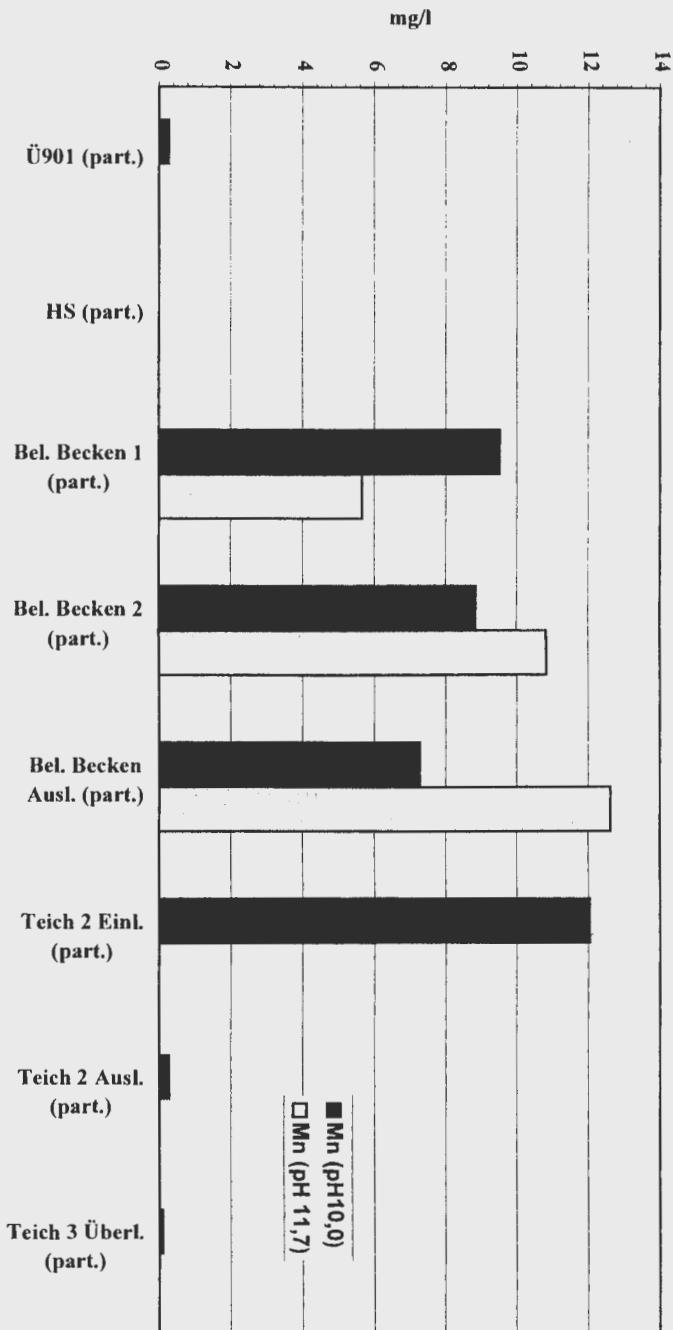
Aluminium (partikular)



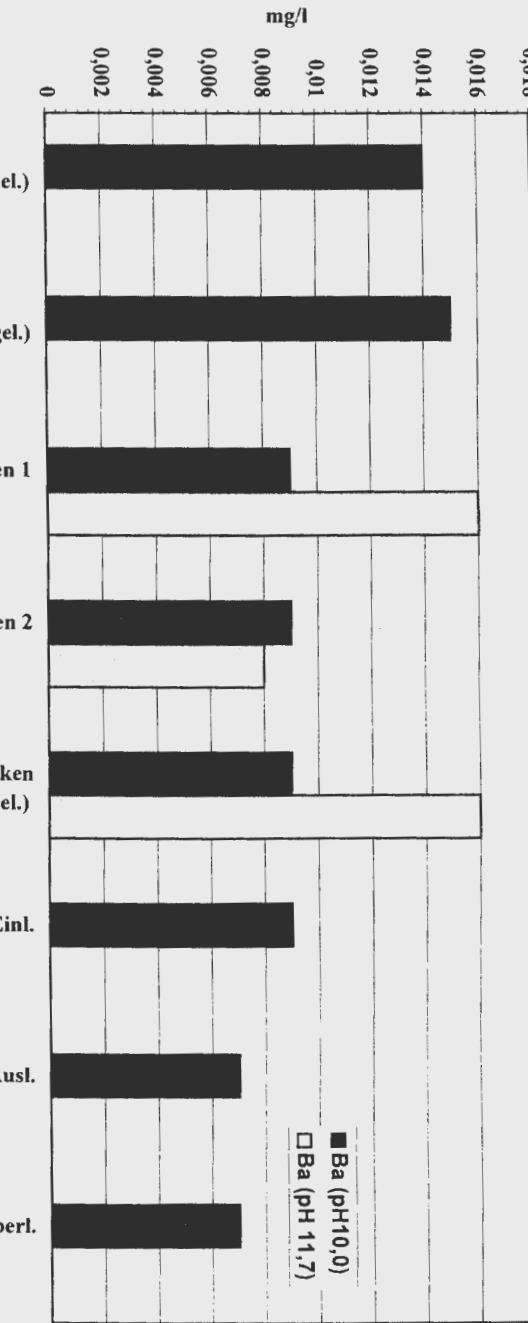
Mangan (gelöst)



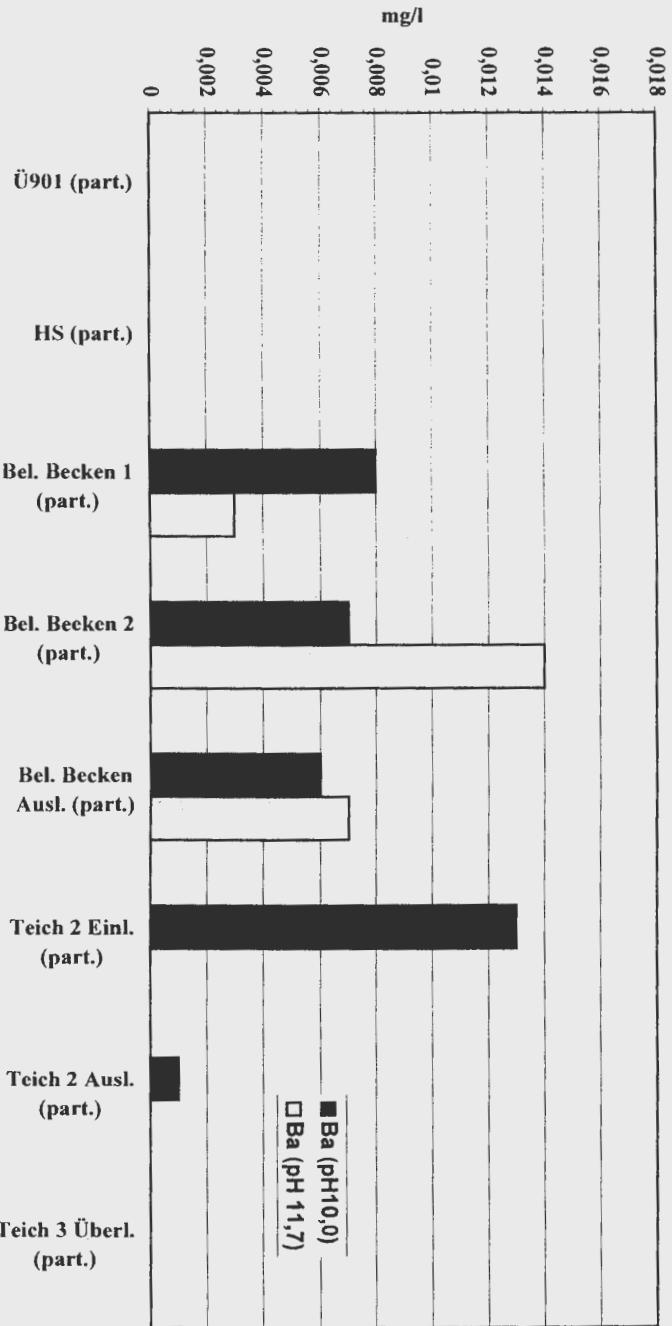
Mangan (partikulär)



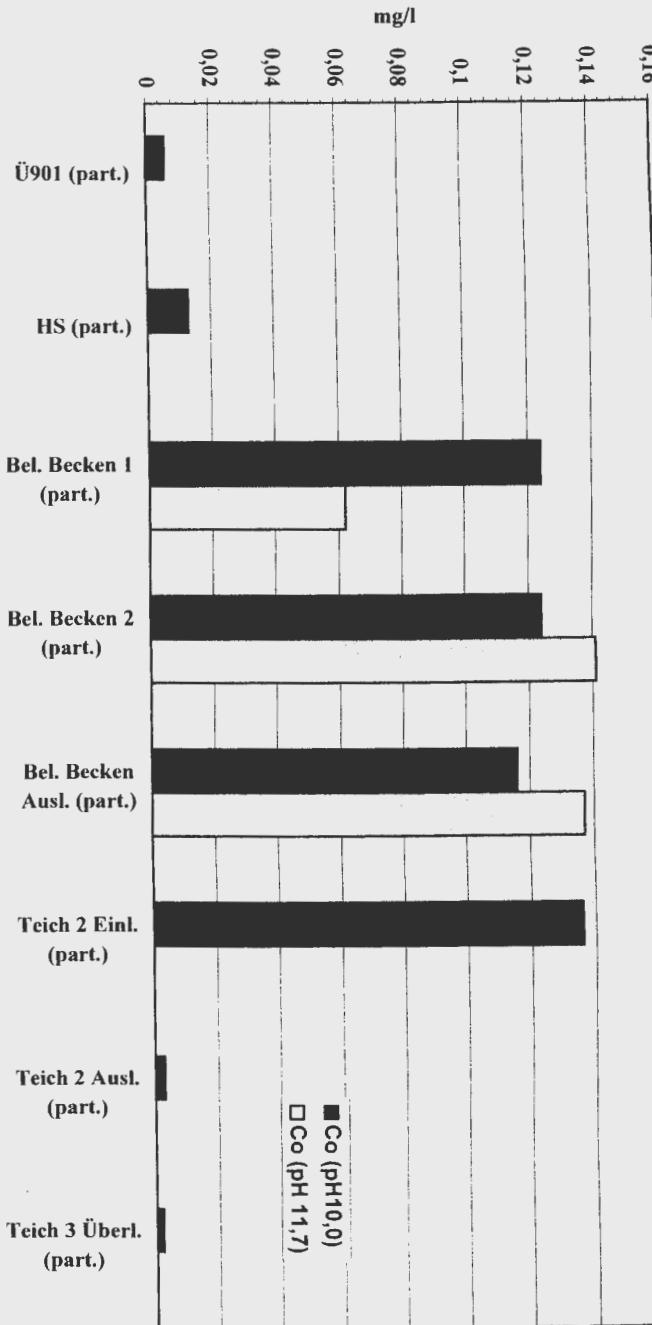
Barium (gelöst)



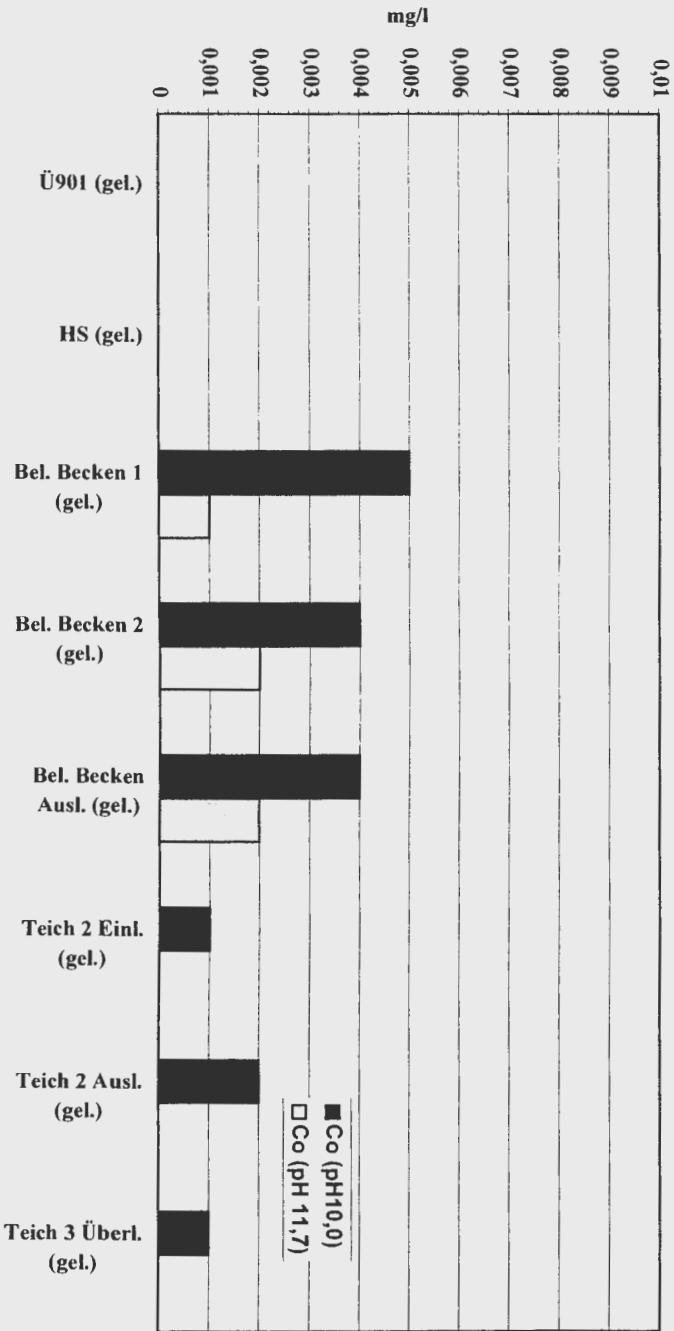
Barium (partikulär)



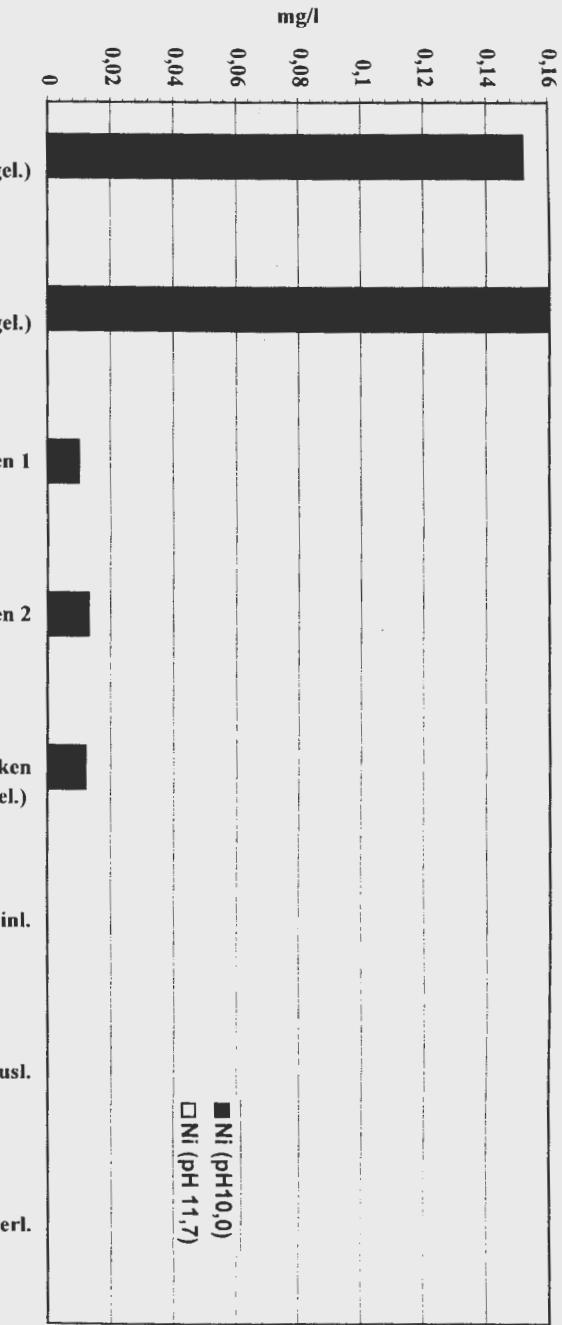
Kobalt (partikulär)



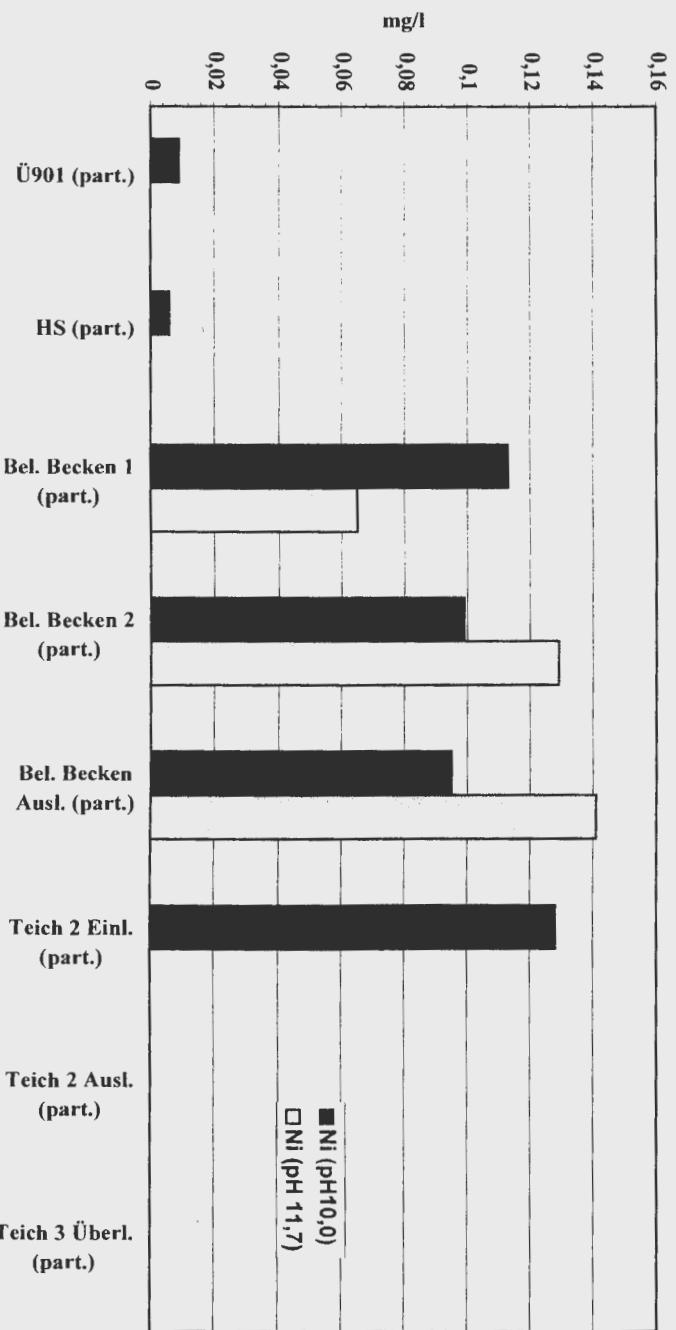
Kobalt (gelöst)



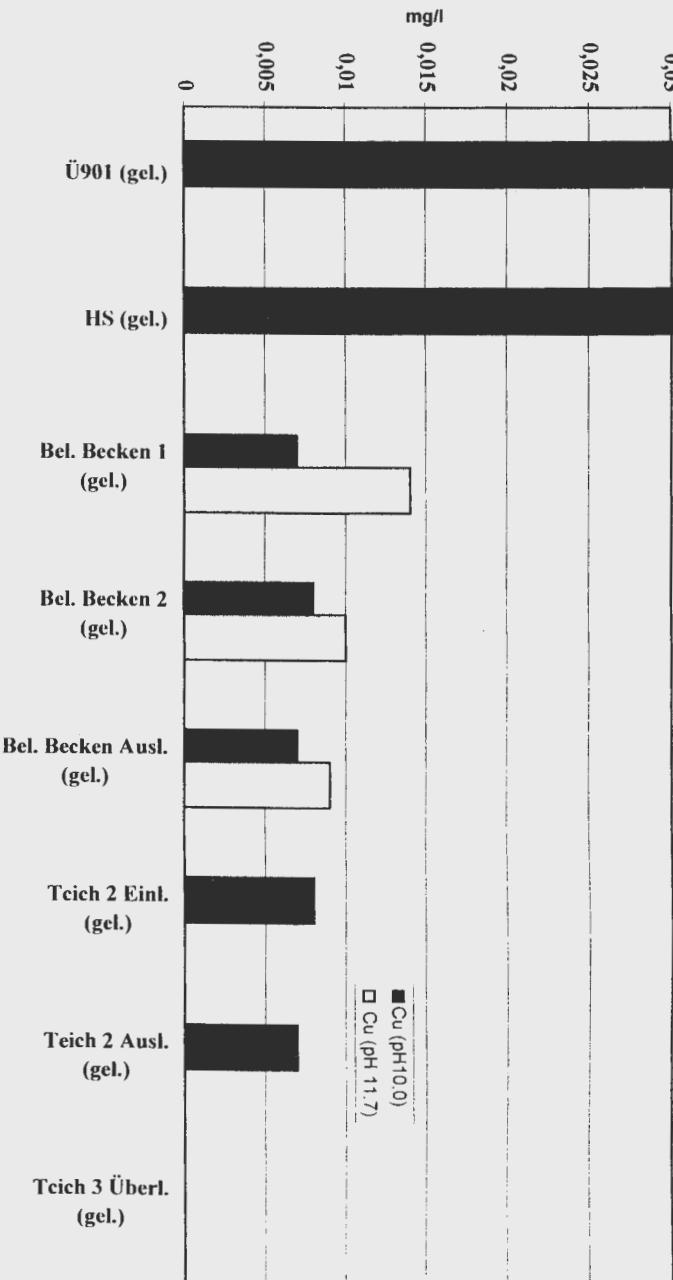
Nickel (gelöst)



Nickel (partikulär)



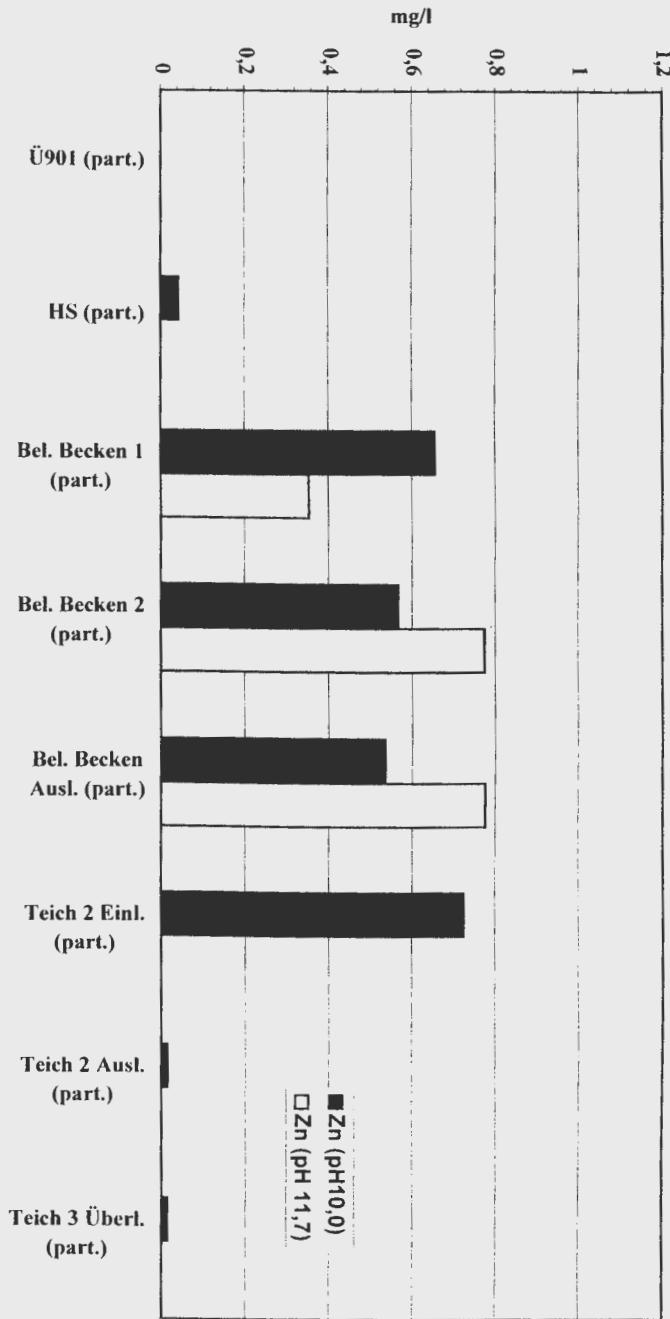
Kupfer (gelöst)



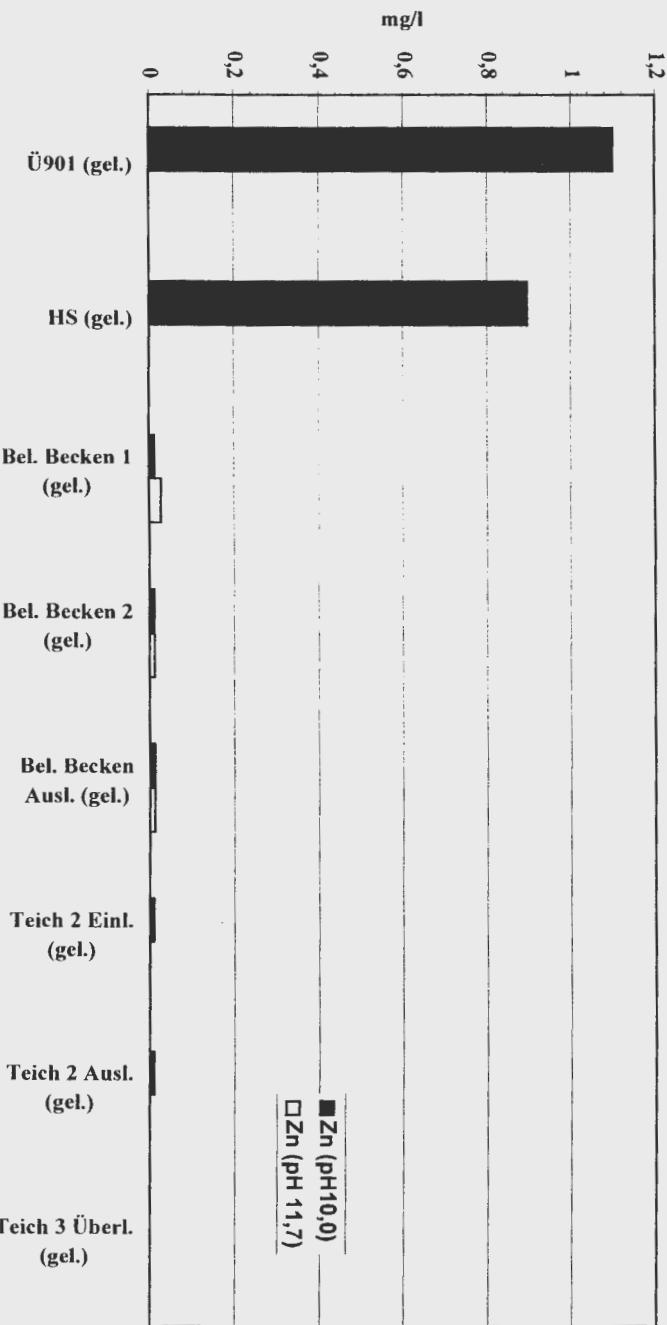
Kupfer (partikular)



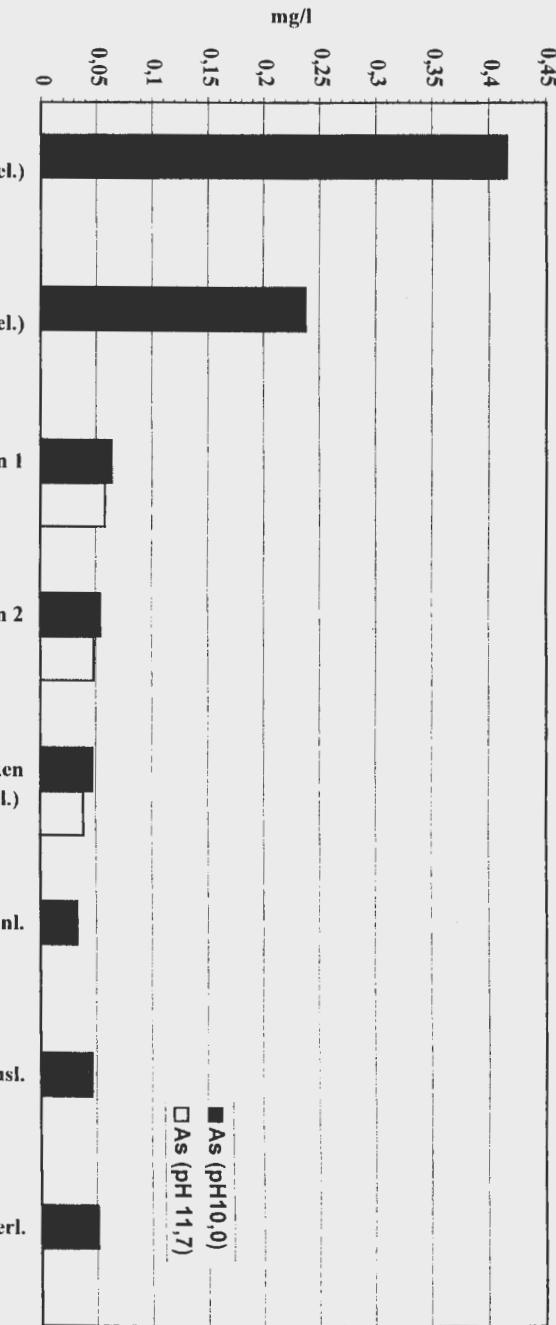
Zink (partikulär)



Zink (gelöst)



Arsen (gelöst)



Arsen (partikulär)

