



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

Fakultät für Chemie und Physik

Studiengang: Angewandte Naturwissenschaft

Masterarbeit

Schwefel-Speziation in Theisenschlamm

Anne Maria Reichelt

Institut für Analytische Chemie

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Otto
2. Gutachter: Dr. S. Tesch

Freiberg, 06.07.2015

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	II
Abkürzungsverzeichnis	IV
Danksagung	1
Vorwort.....	2
1 Theisenschlamm	4
1.1 Entstehung.....	4
1.2 Vorkommen	6
1.3 Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften	7
1.4 Toxizität des Theisenschlammes und dessen Auswirkung auf die Umwelt.....	7
2 Bioleaching des Theisenschlammes	9
3 Messverfahren.....	11
3.1 ICP OES und ETV-ICP OES	11
3.2 Röntgendiffraktometrie	12
3.3 Thermogravimetrie.....	13
4 Methodik	15
4.1 Löslichkeitsversuche	15
4.1.1 Sequentielle Extraktion	15
4.1.2 Löslichkeit von Theisenschlamm in Wasser und Methanol	17
4.1.3 Löslichkeit von Theisenschlamm in 7 °C und 20 °C Ammoniak-Lösung.....	17
4.2 Aufschluss mit Salzsäure und Salpetersäure.....	17
4.3 Entmineralisierung	18
4.4 Messungen mittels ICP OES	18
4.5 Messungen mittels IC.....	18
4.6 Messungen mittels ETV-ICP OES.....	18
4.7 Messung mittels IR-Spektroskopie	19
4.8 Messung mittels Röntgendiffraktometrie.....	19
4.9 Messung mittels Thermogravimetrie	20
5 Ergebnisse und Diskussion	21
5.1 Untersuchung des unbehandelten Theisenschlammes	21
5.2 Untersuchung des Theisenschlammes behandelt mit Wasser.....	24
5.3 Untersuchung des Theisenschlammes behandelt mit Wasser und Methanol	27
5.4 Untersuchung des Theisenschlammes behandelt mit Salzsäure	30

5.5	Untersuchung des Theisenschlamm behandelt mit Salpetersäure.....	33
5.6	Untersuchung des Theisenschlamm behandelt mit Ammoniak-Lösung.....	36
5.7	Untersuchung der sequentiellen Extraktion von Theisenschlamm.....	39
5.8	Untersuchung des Theisenschlamm behandelt mit Flusssäure	45
5.9	Untersuchung des Theisenschlamm mit Königswasserextraktion	49
6	Auswertung der Bioleaching-Daten mittels ETV-ICP OES.....	53
7	Zusammenfassung und Ausblick	57
	Abbildungsverzeichnis.....	60
	Tabellenverzeichnis	64
	Anhang:.....	65
A.1	Schaubild des Schachtofenprozesses	65
A.2	Mineralientabelle vom Theisenschlamm	66
A.3	Geräteparameter	70
A.4	Chemikalien	73
A.5	Temperaturprogramm ETV-ICP OES	73
A.6	Timescans	75
A.7	Diffraktogramme.....	76
A.8	Thermogramme.....	77
A.9	Timescans der mikrobiellen Laugung.....	79
	Literaturverzeichnis	80
	Selbstständigkeitserklärung.....	84

Abkürzungsverzeichnis

An	Anglesit
Ca	Im Diffraktogramm: Calcit
CANAS	Colloquium Analytische Atomspektroskopie
Ch	Chalcopyrit
Cl	Im Diffraktogramm: Clinoclas
DTG	Differentialthermogravimetrie
En	Enargit
ETV-ICP-MS	Elektrothermische Verdampfung gekoppelt mit induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie
Ga	Galenit
HF	Flusssäure
IC	Ionenchromatografie
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (engl. inductively coupled plasma)
ICP OES	Induktiv gekoppeltes Plasma mit Atomemissionsspektrometrie
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma mit Massenspektrometrie
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
(m/m)	Masseprozent
MS	Massenspektrometrie
Mu	Muscovit
Pa	Paramelaconit
ppm	Parts per million
Q	Quartz
rpm	Umdrehung pro Minute (engl. revolutions per minute)
S	Elementarer Schwefel
Sc	Scrutinyit
Sp	Sphalerit
TG	Masseverlust
TS	Theisenschlamm
UFZ	Helmholtz Zentrum für Umweltforschung
Wu	Wurtzit
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction)

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. Otto und bei Frau Dr. Tesch möchte ich mich für die Bereitstellung des Themas meiner Masterarbeit bedanken.

Zusätzlich danke ich Frau Dr. Tesch und Frau Strecker für die sehr gute Betreuung während der Bearbeitung meines Themas und die Anregungen beim Erstellen meines Posters anlässlich des CANAS 2015.

Frau Strecker möchte ich außerdem für die Unterstützung bei den Messungen mit ICP OES danken.

Für die Analyse meiner Proben an der ETV-ICP OES möchte ich mich bei Frau Bauer und Herrn Vogt bedanken.

Frau Kaulisky, Herrn Dr. Kummer und Frau Kutzner danke ich für die Messungen an den IC-Geräten.

Herrn Zuber danke ich für die Unterstützung bei der IR-Spektroskopie-Messung.

Bei Herrn Dr. Schreiner möchte ich mich für die Einarbeitung in die XRD und für die Elementaranalyse meiner Proben bedanken.

Frau Moßig danke ich für die Thermogravimetrie-Messung im Institut für Anorganischen Chemie.

Für die Analyse meiner Proben an der Thermogravimetrie gekoppelt mit IR und MS möchte ich mich bei Frau Brett vom Institut für Technischen Chemie bedanken.

Ich bedanke mich bei Frau Klink für die Bereitstellung ihrer Bioleaching-Proben des Theisenschlammes für weitere Analysen.

Ich möchte mich bei Frau Dr. Schopf für die Bereitstellung der Theisenschlamm-Probe bedanken und bei der Mineraliensammlung für die schwefelhaltigen Vergleichsmaterialien die zur Verfügung gestellt wurden.

Ein besonderer Dank gilt meinem Freund und meiner Familie, die mich jederzeit unterstützt, aufgebaut und motiviert haben.

Vorwort

Der Bedarf an wirtschaftlich wichtigen und strategischen Rohstoffen, wie z.B. Seltenen Erden, Germanium, Cobalt, Molybdän, Rhenium und Antimon, hat sich in den letzten Jahren vervielfacht. Diese Rohstoffe werden für die Herstellung von Elektrofahrzeugen, Energiesparlampen, Windrädern oder modernen Elektronikgeräten benötigt. Bedingt durch steigende Marktpreise und die Importabhängigkeit von Rohstoffen fördert Deutschland die Entwicklung neuer Technologien. Ein innovativer und nachhaltiger Ansatz ist, die benötigten Elemente aus Sekundärrohstoffen zu gewinnen. Die politische Zielstellung besagt, dass Deutschland bis 2020 seine Rohstoffproduktion im Vergleich zu 1994 verdoppelt. [1]

Mit der Fördermaßnahme „r⁴- Innovative Technologien für Ressourceneffizienz-Forschung zur Bereitstellung wissenschaftlicher Rohstoffe“ beabsichtigt die Bundesregierung bis 2020, neue ressourceneffiziente Methoden für den Bereich Klima und Energie zu entwickeln. Ein Ziel des Projektes ist die Gewinnung von Sekundärrohstoffen aus Produktionsrückständen, die auf Halden gelagert wurden. [1]

Die lange Bergbau- und Hüttentradition Mitteleuropas hat dazu geführt, dass es viele Halden und Produktionsrückstände gibt. Die im 19. Jahrhundert gering effizienten Aufbereitungsmethoden der komplexen Erze führten dazu, dass die Erze als Haldenmaterial zurückgelassen wurden. So existiert bis heute ein erhebliches Rohstoffpotenzial in den alten Bergbauhalden. Insbesondere im Mansfelder Gebiet, wo der Kupferschieferbergbau betrieben wurde, fiel Theisenschlamm als ein Nebenprodukt an. Seit 1980 wurden Verfahrensvorschläge erarbeitet, um den chemisch und physikalisch komplexen Theisenschlamm mit geringem verfahrenstechnischen Aufwand zu verwerten. Aus dem Theisenschlamm können 23 Elemente gewonnen werden, die technisch verwendet oder in angereicherter Form weiterverarbeitet werden könnten. Als Beispiele sind Gallium, Germanium, Rhenium, Arsen und Antimon zu nennen. [2] Allerdings stellt die Ablagerung des Theisenschlammes auch ein Umweltproblem dar. Durch die verbesserte Deposition und die Entwicklung von Verarbeitungsmethoden sollen die Probleme im Mansfelder Bergbau, die der Theisenschlamm verursacht, gelöst werden.

An der TU Bergakademie Freiberg wird am Institut für Biowissenschaften im Rahmen des „r⁴-Projektes“ geforscht, ob die Rohstoffgewinnung durch die Verwendung von Bioleaching erfolgen kann. Dabei werden verschiedene Schwefelbakterien hinsichtlich ihrer Fähigkeit eingeschätzt, unlösliche Erzminerale des Theisenschlammes zu wasserlöslichen Salzen umzuwandeln. Die Charakterisierung der Schwefel-Spezies erfolgt sowohl im Ausgangsmaterial als auch in den verbliebenen Rückständen während und nach dem Bioleaching mittels ETV-ICP OES. Die Kenntnisse der chemischen Spezies ermöglichen die Optimierung der Prozessabläufe in der Sekundärrohstoffgewinnung aus Theisenschlamm. Mit diesen Ergebnissen sind Rückschlüsse über die Sulfid-

Abbauprozesse der verschiedenen Polysulfide und Polythionate nachvollziehbar, da diese Abbauewege noch weitgehend ungeklärt sind.

Die chemische Spezies wird laut IUPAC [3] als spezifische Form eines chemischen Elements beschrieben, das durch Isotopenzusammensetzung, Oxidationszustand, Komplex- und Molekülstruktur bestimmt wird. Die Speziesanalyse [3] umfasst alle analytischen Aktivitäten zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung einer oder mehrerer chemischer Spezies in einer untersuchten Probe. Die Speziation [3] beschreibt die Verteilung der chemischen Spezies eines Elements in einer untersuchten Probe. [4]

Ziel der Arbeit ist es, einen Überblick über die Schwefel-Spezies im Theisenschlamm zu entwickeln, um den Bioleaching-Prozess für die Theisenschlammverarbeitung zu optimieren. Dabei wird vor allem die Methode der ETV-ICP OES angewendet, um die Spezies nachzuweisen. Durch die Komplexität des Theisenschlammes wurden Löslichkeitsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, um Minerale im Theisenschlamm zu lösen. Die Untersuchung des Theisenschlammes mit verschiedenen analytischen Methoden ermöglicht es, Aussagen über die Schwefel-Speziation in Theisenschlamm zu treffen.

1 Theisenschlamm

Der Theisenschlamm ist ein Nebenprodukt der Kupferschieferverschüttung. Es wird vermutet, dass sich in der Umgebung von Mansfeld 220 000 Tonnen Theisenschlamm in unterschiedlicher Zusammensetzung befindet. Die Mengen an Theisenschlamm bedürfen einer komplexen stofflichen Verwertung. Die Entwicklung einer kosteneffizienten und technisch realisierbaren Methode zur Verwertung des Theisenschlammes ist ebenfalls erforderlich.

1.1 Entstehung

Das Gebiet des Mansfelder Landes, das sich südöstlich des Harzer Vorlandes erstreckt, zeichnet sich durch den Kupferschieferbergbau mit seiner 800-jährigen Bergbautradition aus. [2] [5] Der Mansfelder Kupferschieferbergbau zählt zu den ältesten und bedeutendsten Montanindustrien der Welt [6].

Der Einsatz von Großöfen und die ab 1890 genutzte Wärme der Gichtgasverfeuerung beförderte durch den Schachtofenprozess die Entstehung von Flugstäuben. Der aus dem Ofen ausgeblasene Flugstaub setzte sich als Feinstaub in Ofennähe ab. Im Anhang A.1, Seite 65 ist der Schachtofenprozess als Schaubild schematisch dargestellt. Erze, Schalen, bestehend aus amorphen SiO_2 , Briketts, Sinter, in Form von mineralischen Ablagerungen, und Koks wurden im Schachtofen bei 1 300 °C verschmolzen. Dabei entstanden Schlacke, Rohstein, Eisensau, Gichtgas sowie blei- und zinkhaltige Flugstäube. Rohstein ist die sulfidische Schmelze des Kupfers. In Eisensau, einer Schicht aus Roheisen, sind eisenliebende Elemente, wie Nickel, Cobalt und Molybdän, gebunden. Gichtgas besteht zu 40 bis 60 % aus Stickstoff, zu 20 bis 30 % aus Kohlenstoffmonoxid und zu 2 bis 4 % aus Wasserstoff. Durch höhere Gasmengen verstärkte sich der Austrag von Primär- und Sekundärflugstaub. Der Sekundärflugstaub konnte durch die Einführung der nassen Gichtgasreinigung (siehe Anhang A.1, S. 65), abgetrennt werden. [2] [8]. Die Funktionsweise des Theisenwäschers ist in Abbildung 1 dargestellt.

Durch den fein verteilten Flugstaub wurde eine Verunreinigung des Kupfersteins, insbesondere durch Blei, Arsen und Antimon, befürchtet. Die Rückführung dieser Elemente in den Großofenprozess führte zu einer Aufkonzentration der Schadstoffe. Erste Versuche um 1900, den Flugstaub zu beseitigen, führten dazu, dass ca. 2 000 Tonnen Flugstaub verschmolzen wurden. [10] [11]

Infolge steigender Flugstaubgehalte entwickelte Eduard Theisen 1904 den Theisenwäscher (siehe Abbildung 1). Das Rohgas mit Flugstäuben wurde im Theisenwäscher im Gegenstromprinzip mit wasserversprühenden Ventilatoren und einer Reinigungsleistung von $6\,500\text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ gewaschen. Anschließend wurden die nassen Flugstäube durch den Abscheider vom Reingas getrennt. Die abgetrennten, nassen Flugstäube wurden auch

als Theisenschlamm bezeichnet. Im Anschluss an die Entwässerung erfolgte die Trocknung des Theisenschlammes im Drehrohrofen. Bei diesem Prozess wurden organische Substanzen, auch Bitumina genannt, abgeschieden. [2] [8]

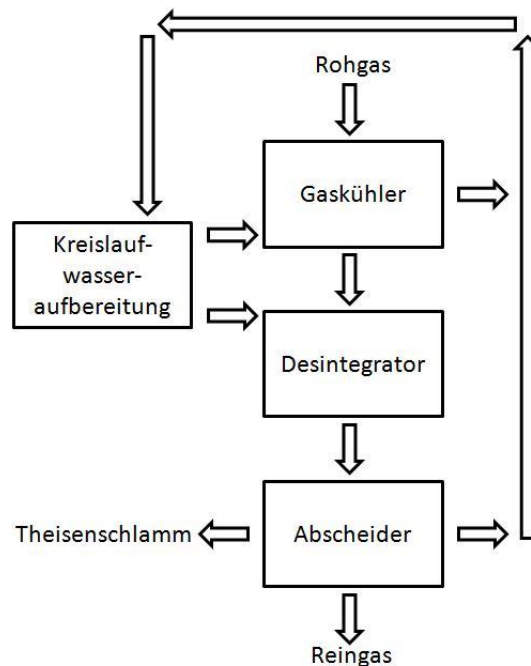


Abbildung 1: Funktionsweise des Theisenwäschers [9]

Die Kupferhütte Hettstedt wurde 1912 zur Bleihütte umgerüstet, um sie zur Entzinkung der Schlacken, zur Verwertung unreiner Hüttenoxide, zur Erzeugung von Zinksulfat und zur Verarbeitung von Theisenschlamm zu nutzen. Die im Theisenschlamm angereicherten Elemente Rhenium, Thallium, Germanium und Cadmium wurden in Hettstedt als Reinprodukt oder als Zwischenprodukt verarbeitet. Eisensau lieferte Kupfer, Silber, Molybdän, Cobalt, Nickel und Rhenium. Im Schachtofen sammelte sich im unteren Teil das Roheisen, in dem die Elemente Titan und Molybdän gebunden waren, an. Mit der Verbesserung der Prozesse konnten ab 1940 Vanadium als Vanadium(V)-oxid, Selen, Gold, Platin und Palladium gewonnen werden. [12]

Die Bleihütte in Hettstedt wurde 1976 wegen starker Auserzung des Mansfelder Kupferschiefers und der damit verbundenen sinkenden Blei-, Zink- und Silbergehalte im Theisenschlamm geschlossen. Daraufhin konnte der Theisenschlamm nicht mehr verhüttet werden. Dies hatte zur Folge, dass in Helbra der Theisenschlamm in Notteichen zwischengelagert wurde. Durch Materialaustrocknung kam es zur Windverfrachtung des Theisenschlammes als Flugstaub. [2] [13]

Wegen sinkender Lagerstättenqualität, immer komplizierterer hydrologischer Bedingungen, starker Produktionsrückgänge und dem damit verbundenen Anstieg der Bergbaukosten wurde die Einstellung des Bergbaus 1995 entschieden. Bereits am 26.06.1990 veranlasste der damalige Wirtschaftsminister Dr. Pohl die vorzeitige Schließung des Kupferschieferbergbaus bis zum 30.09.1990. Aufgrund geringer Bergbausi-

cherheit wurde der Bergbau bereits im August 1990 eingestellt. Nach Einstellung des Mansfelder Bergbaus veranlasste das Bergamt Halle die Vollverfüllung sowie die anschließende Flutung der Schächte. Insgesamt wurden von 1200 bis 1990 108 900 000 Tonnen Erz in diesem Gebiet abgebaut. [2]

1.2 Vorkommen

In Deutschland kommt Theisenschlamm, neben dem bedeutendsten Gebiet in der Mansfelder Region, auch im Thüringer Wald und im Saarland vor. Ein weiteres Vorkommen befindet sich in der Steiermark (Österreich). Zu den bedeutsamsten Kupferschieferabbaustätten bis 1990 gehörten Hettstedt, Mansfeld, Helbra, Eisleben, Niederröblingen und Sangerhausen (siehe Abbildung 2).

Aufgrund der Theisenschlammdeponierung in Helbra und der Theisenschlammverhüttung in Hettstedt werden 220 000 Tonnen Theisenschlamm im Mansfelder Land vermutet. [8]

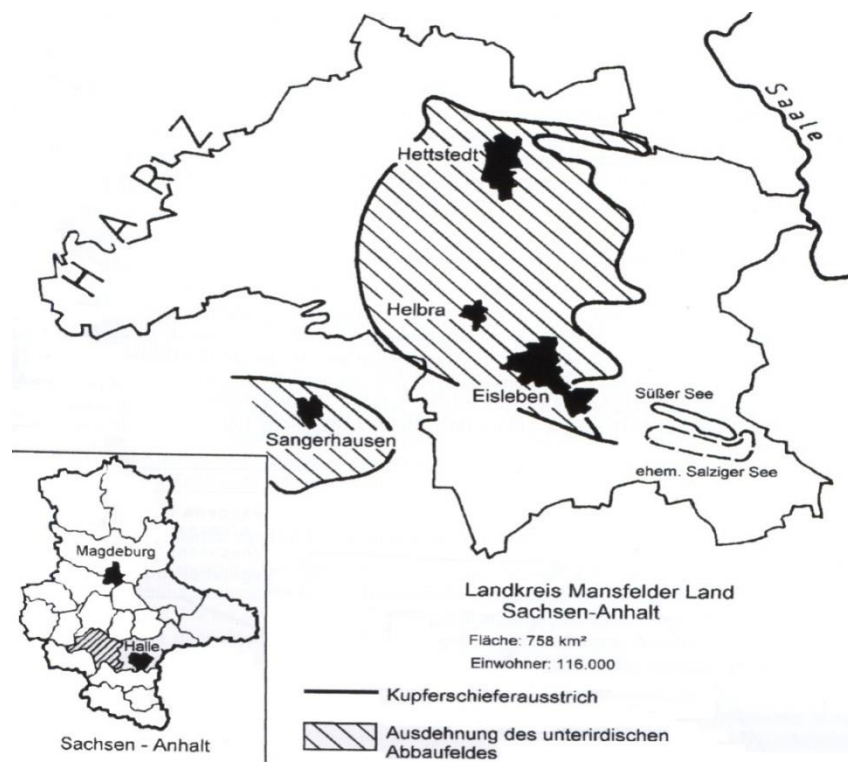


Abbildung 2: Übersichtskarte der Mansfelder Region [8]

Im Thüringer Wald wurden bei Goldlauter Kupfer sowie Silber abgebaut und die Theisenschlämme zur Weiterverarbeitung nach Helbra transportiert. Im Saarland wurde von 1723 bis 1916 insgesamt 1 500 Tonnen Kupfer gewonnen, durch dessen Verhüttung 400 Tonnen Theisenschlamm entstanden. [14] In der Steiermark wurde von 1567 bis 1842 insgesamt 200 000 Tonnen Kupfer abgebaut und dadurch 54 000 Tonnen Theisenschlamm erzeugt. [15] Eine weitere Kupferschieferlagerstätte befindet sich in der Lau-

sitz bei Spremberg. Es werden 130 Mio. Tonnen Kupfererz in der Lausitz vermutet. Aufgrund stagnierender Weltmarktpreise von Kupfer rentiert sich der Abbau des Kupferschiefers nicht. [16]

1.3 Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften

Theisenschlamm ist sehr feinkörnig mit einer Partikelgröße von 0,1 bis 1,25 μm Durchmesser. Besondere Eigenschaften des Theisenschlammes sind hoher Wassergehalt, klebrige Konsistenz, polymetallische Zusammensetzung und hohe Gehalte toxischer organischer Verbindungen hauptsächlich in Form polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die vorherrschenden Elemente im Theisenschlamm sind Zink mit 18 % (m/m) und Blei mit 14 % (m/m). Sie können sulfidisch, sulfatisch oder oxidisch vorliegen. Im Theisenschlamm sind vor allem die Minerale Sphalerit (ZnS) und Wurtzit (ZnS), aber auch Galenit (PbS) und Anglesit (PbSO_4) vertreten. Im Kupferschiefer befinden sich ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Po und ^{210}Pb im radioaktiven Gleichgewicht. ^{238}U und ^{226}Ra reichern sich in der Schlacke und ^{210}Pb und ^{210}Po im Theisenschlamm an. [17] ^{210}Pb zerfällt mit einer Halbwertszeit von 22 Jahren zu ^{210}Po und dann zu stabilem ^{206}Pb . Beim Zerfall wird Alphastrahlung frei. Theisenschlamm mit einem Bleigehalt von 14 % (m/m) weist eine Strahlungsintensität an radioaktiven ^{210}Po von $21\,900\text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Trockenmasse Theisenschlamm auf. [11] Dies entspricht $130\text{ mSv} \cdot \text{a}^{-1}$ pro Kilogramm Theisenschlamm bezogen auf den Menschen. Für ein Gramm Trockenmasse Theisenschlamm ergeben sich $0,13\text{ mSv} \cdot \text{a}^{-1}$ oder auch $0,015\text{ }\mu\text{Sv} \cdot \text{h}^{-1}$. Eine natürliche Hintergrundstrahlung, die auf der Erde durch kosmische Strahlung oder durch die terrestrische Strahlung der Erde ständig auf den Menschen einwirkt, liegen bei $0,071\text{ }\mu\text{Sv} \cdot \text{h}^{-1}$. [18] Ein Teil der Radioaktivität des Theisenschlammes liegt als Heiße Teilchen [17] vor. Im Vergleich zur umgebenden Probenmatrix besitzen Heiße Teilchen eine sehr hohe spezifische Alphaaktivität.

Theisenschlamm enthält neben toxischen Elementen, wie Arsen, Antimon und Quecksilber, auch die für die Elektronikindustrie wichtigen Elemente Silber, Rhenium und Germanium. [19] [20]

1.4 Toxizität des Theisenschlammes und dessen Auswirkung auf die Umwelt

Im Mansfelder Bergbaugebiet weisen die Bach- und Seesedimente eine hohe Konzentration an Schwermetallen auf. Dafür gibt es geogene und anthropogene Ursachen. Zu den geogenen Ursachen zählen die Kupferschiefererze, die durch Umwelteinflüsse zersetzt werden, wobei eine Mobilisierung der Schwermetalle erfolgt. [21] Als anthropogene Ursachen sind die Halden sowie die Rückstände der Erzverhüttung zu nennen. [8]

In den Sedimenten des Süßen Sees (siehe Abbildung 2, S. 6) wurden erhöhte Zink- und Bleigehalte gemessen. Diese Belastung stammt vor allem von schwermetallangereicherten Verhüttungsrückständen wie dem Theisenschlamm. [8]

Nach der Schließung der Bleihütte Hettstedt wurde der Theisenschlamm in Helbra gelagert. Die angelegten Notteiche verfügten über geringe Schutzmaßnahmen ohne Abdeckung, so dass Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Cadmium, Arsen, Antimon, radioaktives Blei, Dioxine und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe freigesetzt wurden. Unter natürlichen Bedingungen wurden die Schwermetallsulfide oxidiert und mit Sickerwässern ausgetragen. [8] Durch Sicker- und Oberflächenwässer wurden Schwermetalle mobilisiert, die in den Süßen See und ins Grundwasser gelangten. [17] Auch bei Hochwasser wurde Theisenschlamm in den überschwemmten Gebieten angelagert. Es ist davon auszugehen, dass durch die Existenz des Theisenschlamms Luft-, Boden- und Oberflächenwasserverschmutzungen erfolgten. Erst 1990 wurde zur Reinigung der Sickerwässer eine Neutralisationsanlage in Helbra errichtet.

Zum Großteil wurde das leicht lösliche Zink durch Niederschläge oder Überschwemmungen ausgespült. Blei und Kupfer sind durch ihre gute Löslichkeit leicht zu mobilisieren und gelangten so in die Umwelt. Währenddessen reicherten sich Antimon und Arsen im Sediment des Süßen Sees an. [20] [22] Durch die Windverfrachtung des Theisenschlamms kann davon ausgegangen werden, dass die feinkörnigen, lungengängigen Partikel für den Menschen ein gesundheitliches Risiko sind. Deshalb wurde bei den Sicherungsmaßnahmen auf eine wirksame Oberflächenabdichtung der Theisenschlammdeponie geachtet. [11] [17] [21]

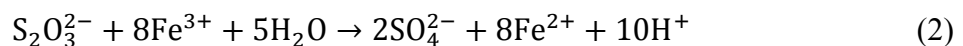
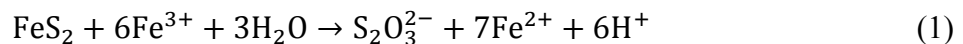
Aufgrund der erhöhten Menge an Schwermetallen ist es bemerkenswert, dass auf den Mansfelder Halden Pflanzenwachstum zu verzeichnen ist. Es sind schwermetallresistente Pflanzen vertreten, zum einen die Galmei-Frühlings-Miere (*Minuartia verna subsp. hercynica*), auch Kupferblümchen genannt, zum anderen die Galmei-Grasnelke (*Armeria maritima subsp. halleri*). Sie haben multiple Resistenzen gegenüber den Schwermetallen im Boden ausgebildet. Dies ist energieaufwendig, so dass diese Pflanzen nur eine geringe Wuchshöhe und eine langsamere Ausbreitung über die Halden erreichen. [8]

2 Bioleaching des Theisenschlamm

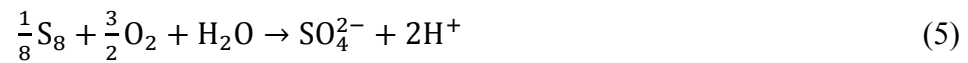
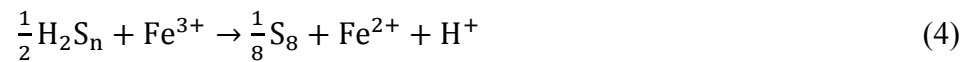
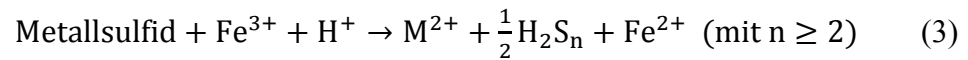
In der Bachelorarbeit „Mikrobielle Laugung zur Gewinnung strategischer Elemente aus Theisenschlamm als Sekundärrohstoff“ untersuchte C. Klink [25] die biologische Laugung des Theisenschlamm. Für Laugungsversuche wurde *Acidithiobacillus ferrooxidans* genutzt. Außerdem wurden Organismen kultiviert, die im Oxidationsbecken einer Anlage in Nochten wuchsen. Bei dieser Probe ist davon ausgehen, dass es sich um eine Mischkultur handelt, die bereits auf Haldenrückstände spezialisiert ist. [25] In der Arbeit von D. Meißner wurde der Pilz *Heliscus lugdunensis* untersucht, der von einer Theisenschlamm-Halde isoliert wurde [26].

Bei der biologischen Laugung werden schwerlösliche Metallsulfide zu leichtlöslichen Mineralsulfaten und Säure unter Verwendung acidophiler Bakterien oxidiert. Zurzeit wird die biologische Laugung nur zur Gewinnung von Kupfer (Chile, USA), Uran (Kanada) und Gold (Ghana) [27] [28] genutzt. Außerdem wird die Gewinnung von Cobalt, Nickel und Zink durch die biologische Laugung erforscht, jedoch aus ökonomischen Gründen bisher noch nicht realisiert. Weitere Anwendungen für die biologische Laugung sind die Entschwefelung von pyrithaltiger Kohle, die Eliminierung von Schwermetallen aus Klärschlämmen oder das Recycling von Metallen aus Industrieabfällen. [27] [29] [30] [31]

Bei der Oxidation der Metallsulfide sind aufgrund der mineralischen Struktur der Metallsulfide zwei Mechanismen zu unterscheiden. Dabei handelt es sich zum einen um den Thiosulfat-, zum anderen um den Polysulfid-Mechanismus. Im Folgenden ist die Gesamtreaktion des Thiosulfat-Mechanismus in Formel (1) und (2) dargestellt.



Die im Theisenschlamm enthaltenen Mineralien Pyrit (FeS_2) und Molybdenit (MoS_2) werden über den Thiosulfat-Mechanismus abgebaut. Diese Metallsulfide werden durch Eisen(III)-ionen zu Thiosulfat oxidiert, wie in Formel (1) dargestellt ist. Thiosulfat wird in saurer, Eisen(III)-ionen-haltiger Lösung zu Tetrathionat oxidiert. Durch enzymatische Reaktionen von *Thiobacillus ferrooxidans* oder *Thiobacillus thiooxidans* wird Tetrathionat zu Säure oxidiert. Bei der Behandlung von Pyrit mit *Thiobacillus ferrooxidans* können bis zu 99 % zu Sulfat oxidiert werden. Bei einer chemischen Oxidation von Pyrit entstehen 25 % Sulfat und 75 % unvollständig oxidierte Verbindungen. Zu den unvollständig oxidierten Verbindungen zählen Thiosulfat, Trithionat und Tetrathionat. In den Formeln (3) bis (5) ist die Gesamtreaktion des Polysulfid-Mechanismus dargestellt.



Dabei werden die im Theisenschlamm enthaltenen Mineralien Galenit (PbS), Sphalerit und Wurtzit (ZnS) sowie Chalkopyrit (CuFeS₂) über den Polysulfid-Mechanismus abgebaut. Diese Metallsulfide werden durch Eisen(III)-ionen in Polysulfide umgewandelt, siehe Formel (3). Durch den sauren pH-Wert des Milieus werden aus den Polysulfiden S₈-Ringe, die auch als elementarer Schwefel bezeichnet werden. Dies ist in Formel (4) verdeutlicht. Der elementare Schwefel wird durch *Thiobacillus ferrooxidans* oder *Thiobacillus thiooxidans* zu Schwefelsäure oxidiert, siehe Formel (5). Bei der Behandlung von Sphalerit und Wurtzit mit *Thiobacillus thiooxidans* kann dies vollständig zu Sulfat oxidiert werden. [27] Beide Mechanismen sind schematisch in Abbildung 3 dargestellt.

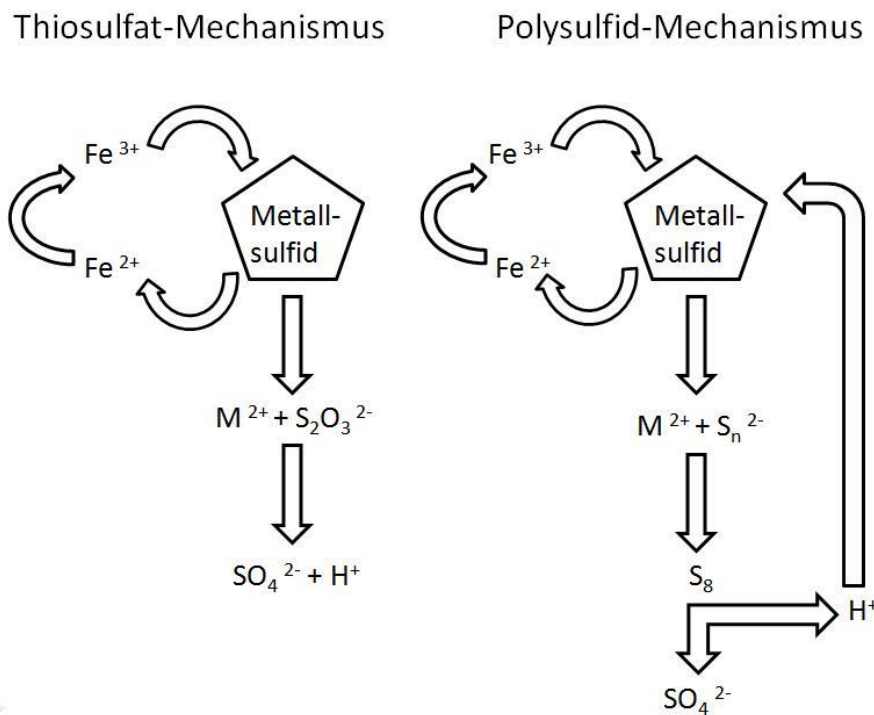


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Thiosulfat- und der Polysulfid-Mechanismen [27]

3 Messverfahren

Bei den verwendeten Messverfahren steht die Analyse des Theisenschlammes mittels ETV-ICP OES im Vordergrund, um die Schwefel-Speziation aufzuklären. Weitere Messmethoden, wie Röntgendiffraktometrie und Thermogravimetrie, wurden durchgeführt, um die Ergebnisse der ETV-ICP OES zu bestätigen. Die einzelnen Messverfahren sind in den Kapiteln 3.1, 3.2 und 3.3 dargestellt.

3.1 ICP OES und ETV-ICP OES

Bei ICP OES „inductively coupled plasma optical emission spectrometry“ [32] handelt es sich um eine optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma. Die flüssige Probe wird zerstäubt, in das Argon-Plasma eingebracht und dort bei Temperaturen von bis zu 10 000 K atomisiert und zur Lichtemission angeregt (siehe Abbildung 4). [32] [33]. Nach spektraler Zerlegung können die Emissionsspektren bestimmter Elemente ausgewertet werden. Alle Elemente werden gleichzeitig zur Strahlungsemission angeregt, so dass die untersuchten Elemente simultan oder schnell nacheinander analysiert werden können. Für die quantitative Bestimmung der sich in Lösung befindlichen Elemente wird die Kalibrierung mit Standardlösungen durchgeführt. [34]

Die ICP OES wird besonders häufig in der Umweltanalytik (Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, DIN ISO 11885) eingesetzt, da sie einen großen Arbeitsbereich von $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ bis $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ aufweist. Zusätzlich ist die Reproduzierbarkeit der Analysen sehr gut. [35] [36] Im Vergleich zur ICP OES wird bei der ETV-ICP OES die Probe durch elektrothermische Verdampfung in das Plasma eingebracht.

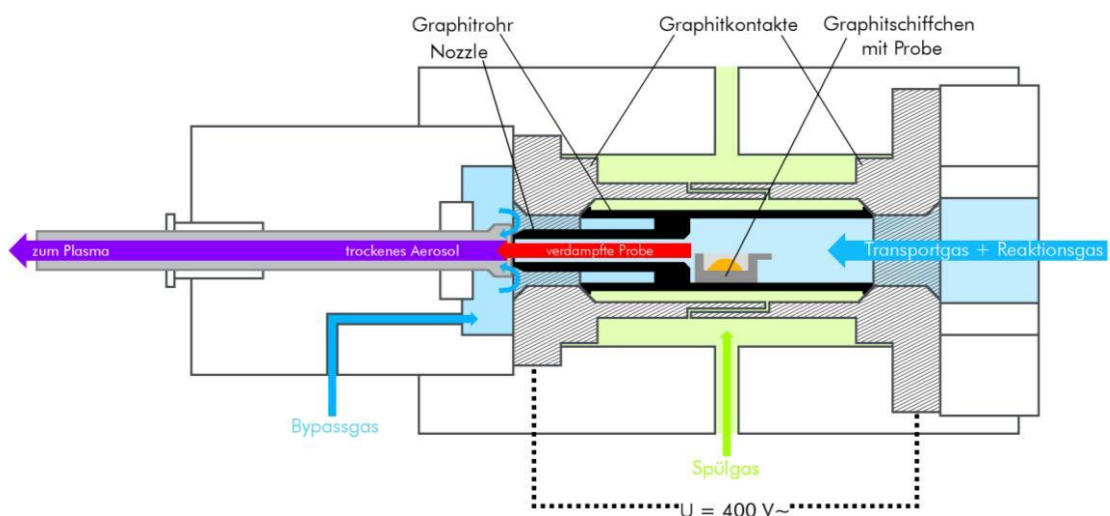


Abbildung 4: Grafische Darstellung der elektrothermischen Verdampfung [38] [41]

Der Vorteil ist, dass auch feste Proben direkt analysiert werden können. Bei der elektrothermischen Verdampfung werden die Proben mit einem speziell für die untersuchten Proben ausgearbeiteten Temperaturprogramm elektrothermisch verdampft. Die Verdampfungskammer und die Probenschiffchen bestehen aus Graphit, um hohen Temperaturen standzuhalten. Als Schutzgas wird Argon benutzt. Nach der Verdampfung der festen Probe wird diese über den Argongasstrom in das ICP-Gerät überführt. Die ETV-ICP OES eignet sich sehr gut, um Speziesanalytik durchzuführen. So können zum Beispiel Schwefel-Spezies qualitativ und quantitativ bestimmt werden. [37] [38] [39] [40]

3.2 Röntgendiffraktometrie

XRD „X-ray diffraction“ bedeutet übersetzt Röntgendiffraktion [32]. Diese Methode wird für die Analyse von mineralischen Proben und Sedimenten benutzt. Jedes Mineral weist eine charakteristische Kristallstruktur auf. Durch die Messung der Netzebenenabstände, die für jedes Mineral charakteristisch sind, ist ein Mineral eindeutig bestimmbar, indem die erhaltenen Werte in einer Datenbank dem Mineral zugeordnet werden. [42] [43]

Das Prinzip der Röntgenbeugung geschieht nach dem Bragg'schen Gesetz (6):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (6)$$

λ beschreibt dabei die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls der die Probe mit einem Abstand (d) der Netzebenen trifft. θ beschreibt den Winkel, unter dem die Strahlung auf die Netzebenen auftrifft. Die Beugungsordnung wird durch die natürliche Zahl n angegeben. [42] [43]

Bei der Probennahme für die XRD-Messung ist darauf zu achten, dass die Probe homogen und pulverisiert ist. Die Korngröße sollte unter 20 μm betragen um eine gute Quantifizierung zu gewährleisten. Ist die Probe nicht ausreichend pulverisiert, kann es aufgrund der groben Struktur zu unbeabsichtigter Reflektion kommen. Im Diffraktogramm ist dies daran erkennbar, dass die Peaks der einzelnen Minerale verschoben sind. Dies erschwert die Zuordnung der Minerale durch die Datenbank.

Im Folgenden wird der Aufbau des Röntgendiffraktometers in Abbildung 5 beschrieben. Die erzeugte Röntgenstrahlung (1) trifft auf die Probe (2), wird durch dessen Struktur reflektiert (3) und im Zählrohr erfasst. Die Daten werden visualisiert und mathematisch (Anhang A.3, Seite 70) ausgewertet. Im Diffraktogramm ist die Intensität der reflektierten Strahlung zum Abtastwinkel aufgetragen. Die Peaks, die im Diffraktogramm erscheinen, repräsentieren die Reflexionswinkel der untersuchten Minerale. [42] [43]

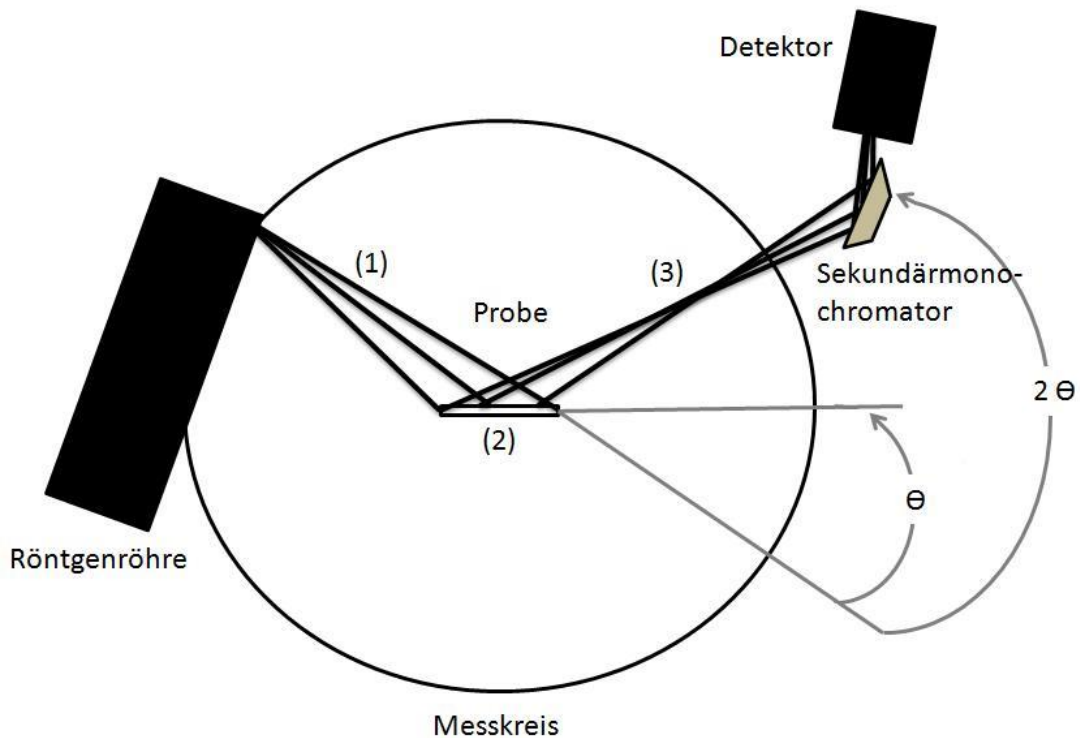


Abbildung 5: Aufbau Röntgendiffraktometer

3.3 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie ist eine Methode, bei der die Probe in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur verdampft wird. 10 bis 20 mg der untersuchten Probe werden in einem temperaturstabilen, inerten Tiegel eingewogen und im Ofen bei Temperaturen bis 1 000 °C verdampft. [44] [45]

Der Probenhalter ist an eine Mikrowaage gekoppelt, welche die Masseänderung während des Aufheizvorgangs registriert. Während der Analyse wird der Probenraum mit Gas gespült. Meist wird inerte Stickstoff verwendet, um eine Oxidation der Probe zu vermeiden [44]. Es kann aber auch mit Luft (20 % Sauerstoff) oder anderen Gasen, wie Stickstoff oder Argon, gespült werden. [45]

Beim Erhitzen kann die Probe durch Zersetzungsreaktionen oder Verdampfen flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben oder aus der Umgebung, z. B. durch Oxidation, Reaktionspartner aufnehmen. Die daraus resultierenden Gewichtsänderungen bei bestimmten Temperaturen sind spezifisch für die untersuchte Probe. Daraus können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe gezogen werden. [46] [47] [48]

In Abbildung 6 sind der Masseverlust (TG) und die Reaktionsrate (DTG) von Braunkohle und Weizenstroh gegen die Temperatur (°C) aufgetragen. TG ist konstant zwischen 100 zu 260 °C und fällt anschließend langsam ab.

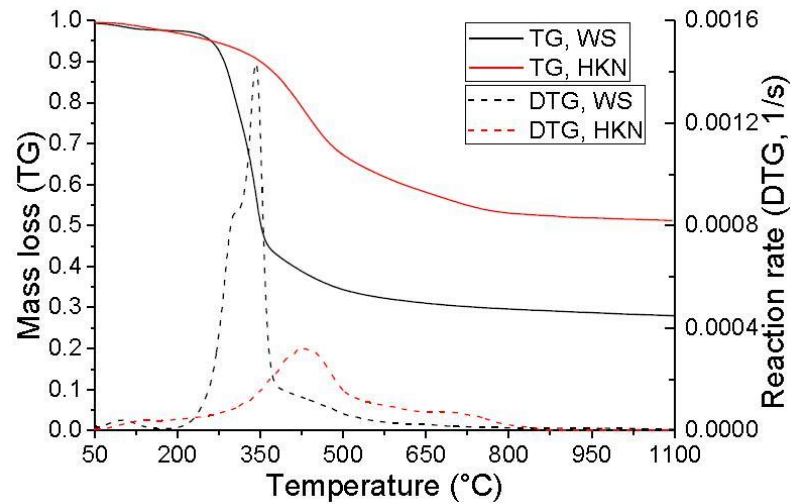


Abbildung 6: Masseverlust und Reaktionsrate von Weizenstroh (WS) und Braunkohle aus dem Rheingebiet (HKN) gegen die Temperatur aufgetragen [44]

Bei der Auswertung der Thermogramme zeigt sich, bei welcher Temperatur welche Verbindung verdampft wird. Außerdem kann gezeigt werden, in welchen Mengen CO_2 , SO_2 , SO_3 und H_2O freigesetzt werden. [44]

4 Methodik

Vor der Behandlung des Theisenschlammes wurde dieser im Ofen für einen Tag bei 70 °C getrocknet und anschließend luftdicht verschlossen gelagert, um die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit aus der Umgebungsluft zu minimieren. Um mineralische Bestandteile im Theisenschlamm zu lösen wurde dieser mit verschiedenen Löslichkeitsversuchen, die in Kapitel 4.1 dargestellt sind, untersucht. Der Rückstand wurde mittels ETV-ICP OES, IR-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie und Thermogravimetrie analysiert. Die Analyse der gelösten Elemente erfolgte mittels ICP OES und IC.

4.1 Löslichkeitsversuche

Den Löslichkeitsversuchen ging eine Literaturrecherche [50] voraus, um die Löslichkeiten der im Theisenschlamm enthaltenen Minerale zu ermitteln. Die erhaltenen Daten wurden in einer Tabelle dargestellt (siehe Anhang A.2, S. 66). Es wurde ermittelt, dass sich Anglesit (PbSO_4), Boyleit ($\text{ZnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) und Millerit (NiS) in Wasser lösen. Für die Löslichkeit des Theisenschlammes in Säuren wurden Salpetersäure und Salzsäure als starke Säuren ausgewählt, da sich fast alle Minerale in diesen beiden Säuren lösen. Ammoniak wurde verwendet, da sich darin vor allem die kupfer- und arsenhaltigen Minerale lösen.

Um einen Vergleich zur sequentiellen Extraktion, bei der die vier verwendeten Lösungsmittel in einzelnen Schritten in einer bestimmten Reihenfolge zum Theisenschlamm hinzugegeben wurden, zu erhalten, wurde der Theisenschlamm einzeln mit den vier Lösungsmitteln behandelt. Hierzu wurden 0,5 g Theisenschlamm in ein Falcon-Tube eingewogen und mit 20 ml Lösungsmittel bedeckt. Intensive Gasentwicklung wurde bei der Behandlung mit Salpetersäure beobachtet. Die Probe wurde für eine Stunde bei 20 °C und 300 min^{-1} geschüttelt. Danach wurden die Lösungen filtriert und im Ofen bei 70 °C für zwei Stunden getrocknet. Anschließend wurde der Theisenschlamm aus dem Filter in ein Eppendorfgefäß überführt und der Rückstand gewogen. Der trockene Reststoff wurde mittels ETV-ICP OES analysiert. Das Filtrat wurde mittels ICP OES analysiert, um die Elemente, die sich in den verschiedenen Lösungsmitteln gelöst hatten, zu bestimmen.

4.1.1 Sequentielle Extraktion

Für die sequentielle Extraktion wurden die Normen DIN 38414-4 [51] und DIN 12457-1 [52] genutzt. DIN 38414-4 beschäftigt sich mit der Eluierbarkeit von Schlamm und Sedimenten in Wasser, DIN 12457-1 mit der Auslaugung von Abfällen und Schlämmen.

Aufgrund dieser beiden DIN-Normen wurde eine Arbeitsvorschrift für die sequentielle Extraktion vom Theisenschlamm entwickelt. Die Varianten und Behandlungen verwendeter Lösungsmittel ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Varianten der unterschiedlichen Behandlungen der sequentiellen Extraktion

	Lösungsmittel I	Lösungsmittel II	Lösungsmittel III	Lösungsmittel IV
Reihenfolge A	destilliertes Wasser	35 %ige Ammoniak-Lösung	konzentrierte Salzsäure	konzentrierte Salpetersäure
Reihenfolge B (1 h)	destilliertes Wasser	konzentrierte Salzsäure	konzentrierte Salpetersäure	35 %ige Ammoniak-Lösung (20 °C)
Reihenfolge C (24 h)	destilliertes Wasser	konzentrierte Salzsäure	konzentrierte Salpetersäure	35 %ige Ammoniak-Lösung (20 °C)
Reihenfolge D	destilliertes Wasser	konzentrierte Salzsäure	konzentrierte Salpetersäure	35 %ige Ammoniak-Lösung (7 °C)

Für die sequentielle Extraktion wurde 2 g Theisenschlamm in ein Falcon-Tube abgewogen und mit 20 ml Lösungsmittel I befüllt. Danach wurde die Probe für eine Stunde bei 20 °C und 300 min⁻¹ geschüttelt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und der Filterkuchen im Ofen bei 70 °C getrocknet. Daraufhin wurde der trockene Filterkuchen in ein Falcon-Tube überführt und mit 20 ml Lösungsmittel II befüllt. Die Lösung wurde erneut eine Stunde geschüttelt, danach filtriert. Nach der Filtration wurde der Filterkuchen mit 20 ml destilliertem Wasser gewaschen und anschließend im Ofen bei 70 °C getrocknet. Nach der Trocknung wurde der Filterkuchen in ein Falcon-Tube überführt und 20 ml Lösungsmittel III hinzugefügt. Im Anschluss wurde die Lösung wieder eine Stunde geschüttelt und filtriert. Nach der Filtration wurde der Filterkuchen erst mit 20 ml destilliertem Wasser gewaschen und dann im Ofen bei 70 °C getrocknet. Der getrocknete Filterkuchen wurde in ein Tube überführt und mit 20 ml Lösungsmittel IV befüllt. Anschließend erfolgte wieder die Schüttlung und die Filtration, der Filterkuchen wurde mit 20 ml destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Der getrocknete Filterkuchen wurde in ein Eppendorfgefäß überführt und mittels ETV-ICP OES analysiert. Die bei der Filtration gewonnenen Lösungen wurden bei 7 °C kühl gelagert, anschließend mit ICP OES analysiert.

Die Reihenfolge A wurde nach der Durchführung des Versuchs in die Reihenfolge B verändert, da bereits nach der Behandlung des Theisenschlammes mit Ammoniak-Lösung nur noch eine geringe Menge Rückstand für die weiteren Schritte vorhanden war. Für die Reihenfolge C wurde eine sequentielle Extraktion mit 24 stündiger Be-

handlungszeit durchgeführt, um die Löslichkeit der Elemente im Vergleich zur einstündigen Behandlungsdauer von Reihenfolge B möglicherweise zu erhöhen. Die Reihenfolge B und D unterschieden sich nur aufgrund der Temperatur der Ammoniak-Lösung.

4.1.2 Löslichkeit von Theisenschlamm in Wasser und Methanol

Bei der Mischung des Theisenschlammes mit destilliertem Wasser während der sequentiellen Extraktionen und bei den Löslichkeitsversuchen fiel auf, dass sich Theisenschlamm schlecht in Wasser löst.

Um eine bessere Löslichkeit zu erreichen, wurde nach einem Zusatz gesucht, der die Oberflächenspannung erniedrigt. In den Fokus gelangen alle Alkohole, da diese die erforderliche Absenkung der Oberflächenspannung realisieren. Durch Zugabe von 1 ml Methanol zu 20 ml destilliertem Wasser wurde ein sehr gutes Lösungsverhalten erzielt, so dass die Menge an Methanol nicht weiter erhöht wurde.

4.1.3 Löslichkeit von Theisenschlamm in 7 °C und 20 °C Ammoniak-Lösung

Bei der Durchführung der Löslichkeitsversuche fiel auf, dass es bei der Behandlung mit Theisenschlamm ein Unterschied der Löslichkeiten bei einer Temperatur von 7 °C und 20 °C Ammoniak-Lösung gibt. Es wurden 0,5 g Theisenschlamm in ein Falcon-Tube abgewogen und mit 20 ml 7 °C gelagerter Ammoniak-Lösung bzw. 20 °C gelagerter Ammoniak-Lösung befüllt. Die Lösungen wurden für eine Stunde bei 300 min⁻¹ geschüttelt. Danach wurden beide Lösungen filtriert und der Filterkuchen bei 80 °C im Ofen getrocknet.

4.2 Aufschluss mit Salzsäure und Salpetersäure

Beim Aufschluss wurde 1 g Theisenschlamm eingewogen und mit 3 ml konzentrierter Salzsäure, 7 ml konzentrierter Salpetersäure, 3 ml destilliertem Wasser und 100 µl Fluorwasserstoff versetzt. Dies erfolgte als Anlehnung an die DIN 13346 [53] mit der Bezeichnung „Charakterisierung von Schlämmen, Extraktionsverfahren mit Königswasser“, jedoch als Applikation vom Gerätehersteller. Der Aufschluss wurde mittels Mikrowelle durchgeführt und ist im Anhang (A.3, S. 70) dargestellt.

Für den Aufschluss des Filterkuchens wurden 0,5 g Probe eingewogen und mit 6 ml konzentrierter Salzsäure, 2 ml konzentrierter Salpetersäure und 2 ml destilliertem Wasser versetzt. Die entstandene Lösung wurden im Verhältnis 1:10, 1:100 und 1:1 000 verdünnt und mittels ICP OES gemessen. Der feste Rückstand enthielt silbrig graue, kristalline Bestandteile, die mittels ETV-ICP OES analysiert wurden.

4.3 Entmineralisierung

14 g Theisenschlamm wurden in ein Falcon-Tube eingewogen und zunächst mit 10 ml Salzsäure versetzt. Anschließend wurde die Lösung für eine Stunde bei 300 min^{-1} geschüttelt. Danach wurde die Lösung bei 8 000 rpm für 20 min zentrifugiert und der Überstand abgenommen. Der Theisenschlamm wurde mit 20 ml destillierten Wasser gewaschen und bei 8 000 rpm für 20 min zentrifugiert. Der Überstand wurde entnommen. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 5 ml Flusssäure. Die Lösung wurde für eine Stunde bei 300 min^{-1} geschüttelt und anschließend bei 8 000 rpm für 20 min zentrifugiert. Der Überstand wurde abgenommen und im geschlossenen System, EvapoClean, wurde die Flusssäure abgedampft. Die flusssäurefreie Lösung wurde anschließend mittels ICP OES analysiert. Der Filterkuchen wurde erneut mit 10 ml Salzsäure für eine Stunde bei 300 min^{-1} geschüttelt und zentrifugiert. Anschließend wurde der Filterkuchen im Ofen bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und mittels ETV-ICP OES analysiert.

4.4 Messungen mittels ICP OES

Bei der ICP OES-Messung wurde mit einem Multi-Element-Standard kalibriert. Je nach Konzentration wurde die Theisenschlamm-Lösungen im Verhältnis 1:10, 1:100 und 1:1 000 verdünnt. Die Lösungen wurden mit destilliertem Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Für die Auswertung der gelösten Elemente wurden die Konzentrationen von Schwefel, Zink, Blei, Nickel, Eisen, Mangan, Magnesium, Natrium, Kalium, Calcium, Cobalt, Chrom, Zinn, Cadmium, Arsen, Molybdän, Kupfer, Antimon und Aluminium untersucht. [54] [55]

4.5 Messungen mittels IC

Bei der Messung mittels Ionenchromatographie [56] wurden die Anionen und die Kationen im gewonnenen Filtrat untersucht.

Die Konzentrationen der Anionen von Fluorid, Chlorid, Sulfat und Phosphat und die Konzentration der Kationen Natrium, Ammonium, Kalium, Mangan, Calcium und Magnesium wurden bestimmt. Die Geräteparameter befinden sich in Tabelle 7 im Anhang (A3, S. 70). [57] [58]

4.6 Messungen mittels ETV-ICP OES

Mittels ETV-ICP OES wurden die Schwefel-Spezies des unbehandelten Theisenschlammes und des getrockneten Rückstands untersucht. Es wurde das Freisetzungverhalten der Elemente betrachtet, die bereits bei der ICP OES analysiert wurden, um eine Charakterisierung der Schwefel-Spezies zu ermöglichen.

Für die Messung wurden Graphitschiffchen auf dem Probeteller verteilt und diese bei 2 450 °C ausgeheizt, um Verunreinigungen aus den Schiffchen zu entfernen.

Danach wurden die Schiffchen mit 0,10 bis 0,15 mg Probe beladen und auf den Autosampler gestellt. Die Geräteparameter befinden sich in Tabelle 8 im Anhang (A3, S. 70).

Bei der Untersuchung des Theisenschlammes mit der ETV-ICP OES wurde ein Temperaturprogramm (siehe Anhang A.5, S. 73) benutzt, das bereits für die Untersuchung von Kohlen [67] Verwendung fand. Da dieses Temperaturprogramm bei der Schwefel-Spezies-Analyse von Kohlen genutzt wurde, waren nur geringe Anpassungen für die Theisenschlammanalyse notwendig. Die Anheizphase wurde im Bereich von 100 bis 1 500 °C verlängert, um überlagerte Schwefel-Spezies besser voneinander zu trennen.

In der Auswertung der erhaltenen Timescans wurde das Freisetzungsverhalten von Schwefel, Zink, Blei, Nickel, Eisen, Magnesium, Calcium, Cobalt, Chrom, Zinn, Cadmium, Arsen, Molybdän, Kupfer, Antimon und Aluminium betrachtet.

4.7 Messung mittels IR-Spektroskopie

Für die Messung mittels IR-Spektroskopie wurde 0,5 g Theisenschlamm mit 20 ml destilliertem Wasser und 1 ml Methanol versetzt, für eine Stunde bei 300 min⁻¹ geschüttelt und anschließend filtriert. Die erhaltene Lösung wurde bei 80 °C im Ofen für acht Stunden verdampft. 1 mg der getrockneten Probe wurde auf einem Glasschiffchen abgewogen.

Es erfolgte die Zugabe von 340 mg Kaliumbromid. Die getrocknete Probe und das Kaliumbromid wurden für fünf Minuten im Ardenne-Vibrator homogenisiert. 200 mg der Probe wurden entnommen und in die Pressform gegeben. Danach wurde 10 Minuten ein Vakuum angelegt und die Probe bei 9 Tonnen für vier Minuten gepresst.

Die gepresste Tablette wurde der Presse entnommen und fixiert. Anschließend erfolgte Messung des Hintergrundes gegen Luft, danach wurde die Probe vermessen.

4.8 Messung mittels Röntgendiffraktometrie

Der Probenträger, der bei der XRD-Messung verwendet wurde, besaß eine runde Glascheibe mit einem Probenort, bestehend aus einem Si-Einkristall. Die Probe wurde auf dem Probenort dünn und gleichmäßig verteilt. Dabei war darauf zu achten, dass die Probe nicht über die Fläche des Probenortes hinausragte, damit eine vollständige Analyse der Probe stattfinden konnte.

Die in den Probenträger eingespannte Probe wurde im Gerät mit unterschiedlichen Winkeln der Röntgenstrahlung bestrahlt. Der gebeugte Röntgenstrahl wurde von einem

Zählrohr aufgenommen und als Diffraktogramm grafisch dargestellt. Um die Mineralien den einzelnen Peaks zuzuordnen, wurden Fachdatenbanken für Diffraktogramme benutzt. Die Geräteparameter befinden sich im Anhang (A3, S. 70).

4.9 Messung mittels Thermogravimetrie

Die Probe wurde in einen Korund-Tiegel, der vorher ausgeheizt wurde, abgewogen. Es wurde mit einem Gasstrom von $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Stickstoff gearbeitet. Die Probe wurde in 10 Kelvin-Schritten auf $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Gas der verdampften Probe wurde gesplittet und in das IR- und MS-Gerät geleitet und dort analysiert. Im Thermogramm ist ersichtlich, wieviel Probe bei welcher Temperatur verdampft. Bei der Betrachtung des Wärmestroms können Phasenumwandlungen ermittelt werden. Im IR-Spektrum sind die Banden für die typischen entweichenden Gase angezeigt. Im MS-Spektrum werden die Gehalte der einzelnen entweichenden Gase ausgegeben. Nachdem die Probe auf $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt wurde, erfolgte die Abkühlung, danach wurde ein neuer Korund-Tiegel für die folgende Probe benutzt. Die Geräteparameter befinden sich in Tabelle 11 im Anhang (A3, S. 70).

5 Ergebnisse und Diskussion

Um einen Überblick über die Schwefel-Spezies im Theisenschlamm zu erhalten, ist es wichtig, die einzelnen Fraktionen aus dem Theisenschlamm herauszulösen, um Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Rückstandes zu erhalten. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zielen auf eine Optimierung der mikrobiellen Laugung des Theisenschlammes. Im Folgenden werden die Behandlungen des Theisenschlammes mit einzelnen Lösungsmitteln, wie Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser und Flusssäure ausgewertet. Dabei steht die Analyse mit ETV-ICP OES im Vordergrund. Weitere Analysemethoden, wie XRD und Thermogravimetrie werden zur Bestätigung der Ergebnisse herangezogen. Bei der Betrachtung der Diffraktogramme werden nur die Minerale mit den größten Anteilen ausgewertet. Die Minerale [59], die sich im Theisenschlamm befinden, sind in Anhang A.2 (S. 66) dargestellt.

5.1 Untersuchung des unbehandelten Theisenschlammes

Bei der Analyse des unbehandelten Theisenschlammes mit der ETV-ICP OES wird das Freisetzungsverhalten des Schwefels untersucht. Der Timescan in Abbildung 7 zeigt die Freisetzung des Schwefels im Theisenschlamm und den angepassten Temperaturverlauf, der für diese Methode entwickelt wurde. Durch die Analyse von weiteren Elementen und Vergleichsmineralien können bereits einige Schwefel-Spezies den entsprechenden Bereichen im Timescan zugeordnet werden.

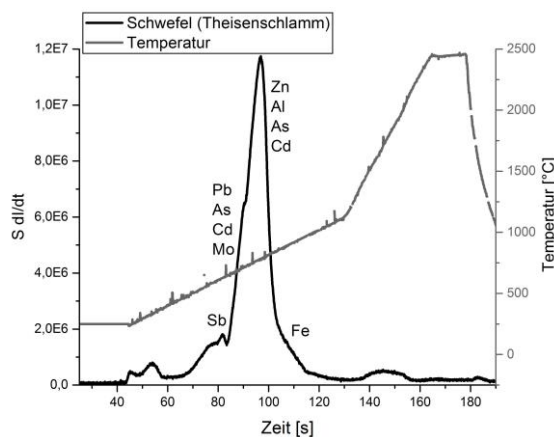


Abbildung 7: Freisetzungsverhalten von Schwefel in der unbehandelten Theisenschlamm-Probe mit angepasstem Temperaturprogramm

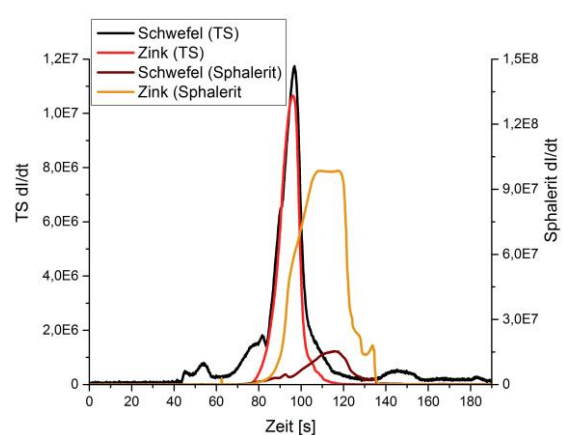


Abbildung 8: Freisetzungsverhalten von Zink und Schwefel in der unbehandelten Theisenschlamm-Probe im Vergleich zum Sphalerit (ZnS)

In Abbildung 7 ist im Bereich von 80 bis 110 s ein Peak mit Schulter erkennbar. Bei der Peak-Schulter bei 80 bis 95 s und der Temperatur von 900 bis 1 000 °C werden Blei, Arsen, Cadmium und Molybdän freigesetzt. Im Bereich von 80 bis 110 s und bei einer Temperatur von 900 bis 1 200 °C werden Zink, Aluminium, Arsen und Cadmium freigesetzt. Der Peak bei 77 s mit einer Temperatur von 760 °C wurde untersucht. Antimon wird in diesem Bereich freigesetzt, sodass es sich sehr wahrscheinlich um eine Antimon-Schwefel-Verbindung handelt. Ab einer Temperatur von 1 200 bis 2 000 °C können Schwefel-Verbindungen mit Eisen, Kupfer, Nickel und Cobalt vermutet werden. Abbildung 8 stellt das Freisetzungsverhalten von Zink und Schwefel in der unbehandelten Theisenschlamm-Probe dar. Vergleichend dazu wird das Freisetzungsverhalten des Schwefels und des Zinks zum Mineral Sphalerit (ZnS) dargestellt. Bei dem Peak bei 45 bis 50 s wird elementarer Schwefel freigesetzt. Währenddessen ist der organische Schwefel bei 50 bis 60 s zu sehen. Im Timescan ist zu erkennen, dass der Zinkpeak von 80 bis 110 s zu finden ist. Durch die Analyse der Vergleichsminerale Sphalerit (ZnS) und Wurtzit (ZnS) kann gezeigt werden, dass es sich bei dem Peak bei 80 bis 110 s um Zinksulfid handelt.

Beim Vergleichsmineral Sphalerit, siehe Abbildung 8, sind die Zink- und Schwefelpeaks aufgrund von Matrixeffekten nach rechts verschoben. Bei 140 s wird sulfatisches Calcium freigesetzt, das auch durch [67] bestätigt werden konnte.

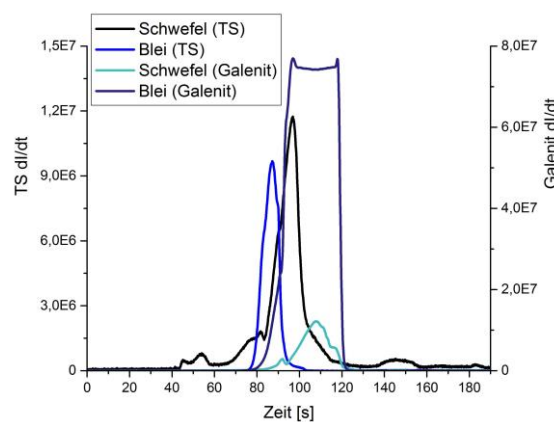


Abbildung 9: Freisetzungsvorgang von Blei in der unbehandelten Theisenschlamm-Probe im Vergleich zum Galenit (PbS)

In Abbildung 9 wird das Freisetzungsvorgang von Blei und Schwefel in der unbehandelten Theisenschlamm-Probe und das Freisetzungsvorgang von Galenit (PbS) dargestellt.

Im Timescan ist bei 80 bis 100 s der Bleipeak zu erkennen. Durch die Analyse des Galenits (PbS) kann ausgesagt werden, dass es sich bei dem Peak bei 80 bis 110 s um Bleisulfid handelt. Wie beim Sphalerit treten auch beim Galenit Matrixeffekten auf, bei denen die Blei- und Schwefelpeaks leicht nach rechts verschoben sind. Trägt man das Freisetzungsvorgang von Schwefel, Zink und Blei auf (siehe Anhang A.7, S. 76), so

können Blei und Zink eindeutig dem Peak bei 80 bis 110 s zugeordnet werden. Durch eine Überlagerung ist es jedoch nicht möglich von einer eindeutigen Trennung zu sprechen. Da Zink mit 18 % (m/m) und Blei mit 14 % (m/m) die beiden häufigsten Elemente im Theisenschlamm sind, ist der Aspekt der eindeutigen Zuordnung für die Schwefelspeziesanalyse sehr wichtig. [60]

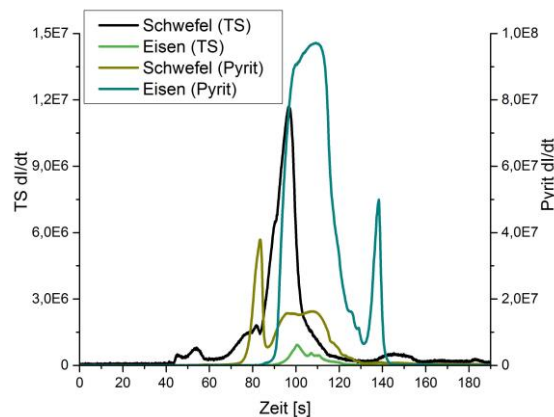


Abbildung 10: Freisetzungsverhalten von Eisen in der unbehandelten Theisenschlamm-Probe im Vergleich zum Pyrit (FeS_2)

Abbildung 10 zeigt das Freisetzungsverhalten von Eisen und Schwefel in der unbehandelten Theisenschlamm-Probe. Vergleichend dazu wurde das Freisetzungsverhalten des Schwefels und des Eisen zum Mineral Pyrit (FeS_2) dargestellt. Eisen wird aufgrund seiner Zersetzungstemperatur von $750\text{ }^\circ\text{C}$ im verwendeten Temperaturprogramm für die ETV-ICP OES bei 110 bis 120 s freigesetzt. Der Anteil des Eisens ist im Vergleich zu Blei und Zink geringer. Am UFZ in Leipzig wurden bereits 1997 Untersuchungen zum Theisenschlamm durchführt [60]. Die Gehalte an Zink betragen 193 000 ppm, an Blei wurden 143 000 ppm gemessen. Im Vergleich dazu liegen die Eisengehalte bei 12 700 ppm. Es kann festgestellt werden, dass die Eisengehalte zwischen Faktor 11 bis Faktor 15 geringer sind als die Gehalte von Zink und Blei. [60] Die Eisen-Schwefel-Verbindungen, die sich im Theisenschlamm befinden, sind Bomit (Cu_5FeS_4), Idait (Cu_5FeS_6), Chalcopyrit (CuFeS_2), Marcasit (FeS_2), Pyrit (FeS_2), Pyrrhotit (FeS) und Arsenpyrit (FeAsS).

Die Ergebnisse der ETV-ICP OES-Messung bestätigen, dass die Elemente Arsen, Molybdän, Kupfer und Antimon im Theisenschlamm vertreten sind. Die Timescans dieser Elemente befinden sich im Anhang A.7, S. 76. Da zu diesen Elementen keine Referenzminerale vorhanden waren, können zur Existenz der Verbindungen nur Annahmen getroffen werden. Die hohen Mengen an Arsen könnten sich darauf zurückführen lassen, dass Arsen in Mineralien wie Enargit (Cu_3AsS), Tennantit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) und Arsenpyrit (FeAsS) vorkommt. Arsen wird im Bereich von 50 bis 60 s und von 75 bis 180 s freigesetzt. Aufgrund dieses großen Bereiches ist es schwierig, festzustellen, bei

welchen Zeiten die Arsen-Schwefel-Spezies auftreten. Arsen ist in allen natürlich vorkommenden Mineralien in geringen Mengen enthalten.

Da Cadmium vergleichbare Gehalte wie Arsen im Theisenschlamm besitzt, kann von einer hohen Menge an cadmiumhaltigen Mineralien ausgegangen werden.

Der Gehalt des Molybdäns lässt sich durch die Anwesenheit des Minerals Molybdenit (MoS_2) erklären. Molybdän wird zwischen 80 und 110 s freigesetzt. Da in diesem Bereich die Blei-Schwefel-Spezies Bleisulfid nachgewiesen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass Molybdenit zusammen mit Bleisulfid freigesetzt wird.

Antimon ist mit dem Mineral Tetrahedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) im Theisenschlamm vertreten. Freigesetzt wird Antimon bei 77 s und außerdem bei 140 bis 180 s. Es kann vermutet werden, dass der Peak bei 77 s auf Tetrahedrit zurückzuführen ist. Dies ist jedoch durch die Analyse des Vergleichsminerals Tetrahedrit zu überprüfen.

Im Theisenschlamm gibt es zahlreiche Kupfer-Schwefel-Verbindungen, wozu die Minerale Bomit (Cu_5FeS_4), Idait (Cu_5FeS_6), Chalcopyrit (CuFeS_2), Neodigenit (Cu_9S_5), Chalcosin (Cu_2S), Covellit (CuS), Enargit (Cu_3AsS), Tennantit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), Tetrahedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) und Stromeyerit ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$) zählen. Kupfer wird im Timescan von 100 bis 125 s freigesetzt. Da in diesem Bereich mehrere Kupfer-Schwefel-Verbindungen freigesetzt werden, kann keine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden. Es besteht die Möglichkeit, dass sich die Kupfer-Schwefel-Verbindungen überlagern und nicht mit ETV-ICP OES zu trennen sind. Trotz dieser großen Präsenz an Kupfer-Schwefel-Verbindungen befindet sich nur eine Konzentration von 13 200 ppm Kupfer [60] im Theisenschlamm.

Unbehandelter Theisenschlamm wurde mit Röntgendiffraktometrie untersucht, um die enthaltenen Minerale nachzuweisen und einen Vergleich zu den Ergebnissen der Untersuchung am UFZ in Leipzig [60] zu erhalten. Das Diffraktogramm von unbehandeltem Theisenschlamm ist im Anhang A8 Seite 77 dargestellt.

5.2 Untersuchung des Theisenschlammes behandelt mit Wasser

Bei der Untersuchung des Theisenschlammes behandelt mit Wasser wurde mittels ETV-ICP OES der Rückstand untersucht und folgende Ergebnisse erzielt.

In Abbildung 11 ist das Freisetzungsverhalten von Schwefel in unbehandeltem Theisenschlamm und das Freisetzungsverhalten von Schwefel in mit Wasser behandeltem Theisenschlamm zu sehen. Es ist zu erkennen, dass bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Wasser der Peak bei 77 s verschwindet. In Kapitel 5.1 ist dem Peak bei 77 s die Antimon-Schwefel-Spezies Tetrahedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) zugeordnet. In allen Behandlungen geht das Tetrahedrit in Lösung und ist nicht mehr im Timescan ersichtlich. [61] [62] Der Peak bei 80 bis 120 s verschiebt sich nach links, das könnte damit zusammen hängen, dass ein Teil des Boyleits ($\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) aus dem Theisenschlamm herausgelöst wird.

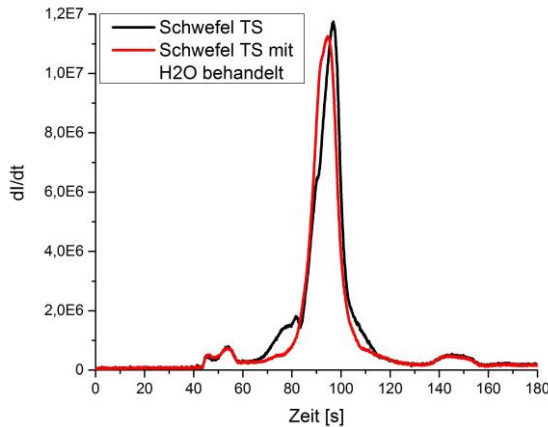


Abbildung 11: Freisetzungverhalten von Schwefel im Theisenschlamm und Theisenschlamm mit Wasser behandelt

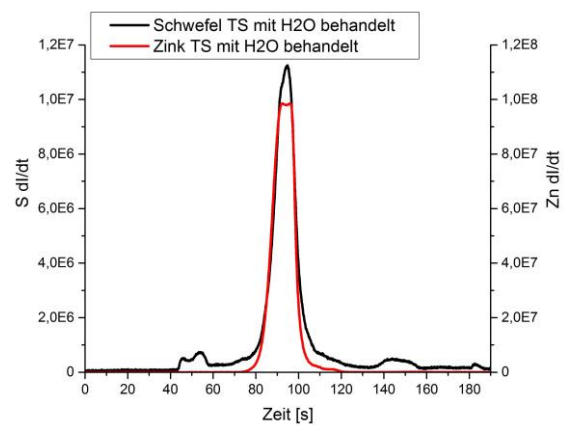


Abbildung 12: Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm mit Wasser behandelt

In Abbildung 12 wird das Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink dargestellt. Wie bereits bei Abbildung 8 ist auch hier bei 80 bis 110 s die Zink-Schwefel-Spezies Zinksulfid zu erkennen. Abbildung 13 zeigt das Freisetzungverhalten von Schwefel und Blei. Beim Vergleich der Abbildung 13 mit der Abbildung 9 (S. 23) kann konstatiert werden, dass, wie beim unbehandelten Theisenschlamm, die Blei-Schwefel-Spezies Bleisulfid bei 80 bis 100 s freigesetzt wird. Die Schwefel-Spezies mit Zink und Blei zeigen bei der Behandlung des Theisenschlamms mit Wasser im Vergleich zum unbehandelten Theisenschlamm keinen Unterschied. Diese Beobachtung wird dadurch bestätigt, dass Zinksulfid und Bleisulfid wasserunlöslich [50] sind. Laut der Mineralientabelle (Anhang A.2, S.66) lösen sich Anglesit (PbSO_4), Boyleit ($\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Millerit (NiS) und Calcit (CaCO_3) bei der Behandlung des Theisenschlamms mit Wasser.

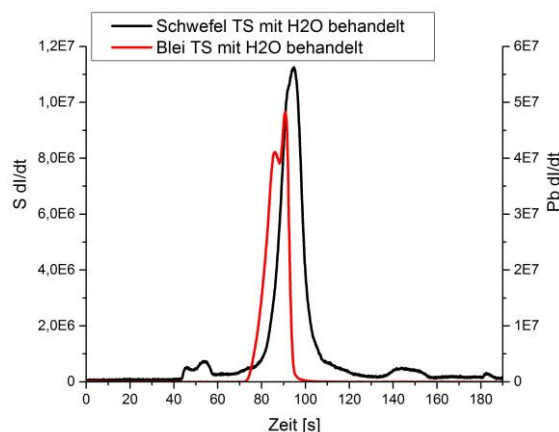


Abbildung 13: Freisetzungverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm mit Wasser behandelt

Bei der Analyse der Theisenschlamm-Proben, die mit Wasser behandelt wurden, treten im Diffraktogramm keine Veränderungen in der Art der Verbindungen, im Vergleich zur unbehandelten Theisenschlamm-Probe, auf. Jedoch verändert sich die Menge an Calcit.

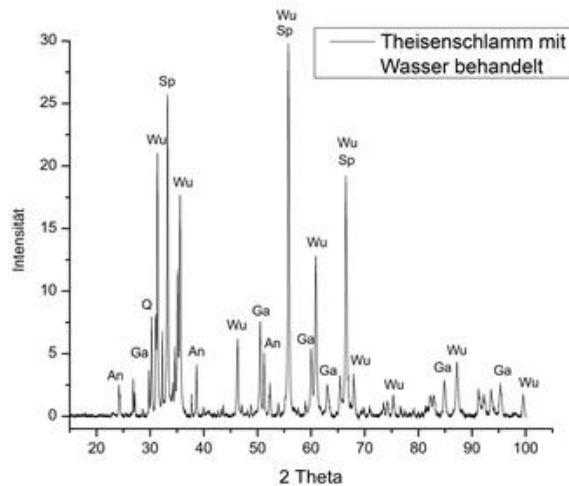


Abbildung 14: Diffraktogramm des Theisenschlammes mit Wasser behandelt

Im Diffraktogramm (Abbildung 14) ist ersichtlich, dass fast ausschließlich die Mineralien Wurtzit (Wu) und Sphalerit (Sp) enthalten sind. Beide Mineralien sind Zink-Schwefel-Spezies, die auch den größten Anteil im Theisenschlamm bilden. Außerdem sind noch Anglesit (An), Galenit (Ga) und Quarz (Q) im Diffraktogramm enthalten. Anglesit und Galenit zählen zu den Blei-Schwefel-Spezies und bilden den zweitgrößten Anteil im Theisenschlamm. [60]

Alle Mineralien, die in Tabelle (Anhang A.2, S.66) dargestellt sind, sind in der Theisenschlamm-Probe enthalten. Es wurden in Abbildung 14 nur die häufigsten Mineralien zugeordnet.

Das Diagramm, welches in Abbildung 15 dargestellt ist, zeigt die Massebilanz der Behandlung des Theisenschlammes mit Wasser. Es zeigt, dass sich 88 % (m/m) des Theisenschlammes nicht in Wasser lösen und als Feststoff vorliegen. 12 % (m/m) des Theisenschlammes sind demnach in Wasser löslich. Jedoch konnten nur 5 % (m/m) mit der ICP OES an Gehalten nachgewiesen werden. Der größte Anteil mit 3 % (m/m) Sulfat wurde mittels IC-Messung bestätigt.

Bei der Auswertung der vorliegenden Ergebnisse wurde festgestellt, dass die Löslichkeit des Calcits die Massebilanz verfälscht. 14 % (m/m) Calcit konnten im Theisenschlamm mittels Röntgendiffraktometrie festgestellt werden. Bei der Behandlung von Theisenschlamm mit Wasser sinkt der pH-Wert auf drei ab, das Calcit löst sich und Kohlenstoffdioxid entweicht [63].



Abbildung 15: Massebilanz der Behandlung von Theisenschlamm mit Wasser

Kohlenstoffdioxid kann nicht mittels ICP OES nachgewiesen werden. Nach der Behandlung des Theisenschlammes mit Wasser konnten nur noch 4 % (m/m) Calcit mittels XRD nachgewiesen werden. Die Messung der Calciumgehalte mittels ICP OES bestätigten dies. Mittels Thermogravimetrie, gekoppelt mit IR, konnte bestätigt werden, dass bei der Verdampfung des Theisenschlammes im Temperaturbereich von 25 bis 1 000 °C im gesamten Bereich Kohlenstoffdioxid entweicht. Außerdem findet bei 750 °C im Wärmestrom eine Freisetzung statt. Diese Freisetzung wird durch eine Phasenumwandlung im Theisenschlamm erklärt. Bei dieser Phasenumwandlung könnte das Kohlenstoffdioxid, das im Calcit gebunden ist, entweichen, Zinkoxid könnte freigesetzt werden oder eine Umwandlung von Zinkblende zu Wurtzit erfolgen. Die Thermogramme sind im Anhang A9 Seite 79 dargestellt.

5.3 Untersuchung des Theisenschlammes behandelt mit Wasser und Methanol

Um ein besseres Benetzungsverhalten von Theisenschlamm in Wasser für die mikrobielle Laugung zu erzielen, wurde die Oberflächenspannung von Wasser ($72,75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) erniedrigt, indem Methanol ($22,60 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) zugegeben wurde. [64] In der Abbildung 16 ist das Freisetzungsverhalten von Schwefel im unbehandelten Theisenschlamm im Vergleich zum Freisetzungsverhalten von Schwefel im Theisenschlamm, behandelt mit Wasser und Methanol, dargestellt. Es zeigt sich, dass das Freisetzungsverhalten von Schwefel bei der Behandlung mit Wasser und Methanol höher ist als bei unbehandeltem Theisenschlamm.

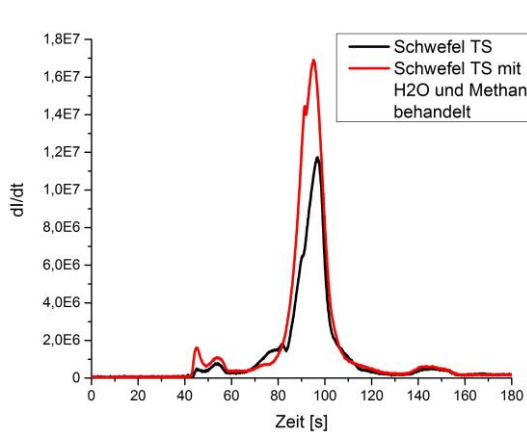


Abbildung 16: Freisetzungverhalten von Schwefel in unbehandeltem Theisenschlamm und Theisenschlamm mit Wasser und Methanol behandelt

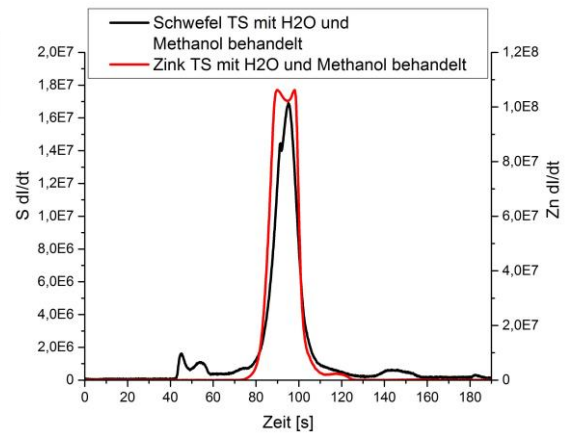


Abbildung 17: Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm mit Wasser und Methanol behandelt

Vergleicht man den Timescan der Behandlung mit Wasser (siehe Abbildung 18) mit dem Timescan der Behandlung mit Wasser und Methanol, so ist ersichtlich, dass die Schulter von Bleisulfid bei 90 s im Timescan der Behandlung mit Wasser und Methanol deutlicher wird. In Abbildung 17 ist die Freisetzung von Schwefel und Zink im Theisenschlamm, der mit Wasser und Methanol behandelt wurde, zu sehen.

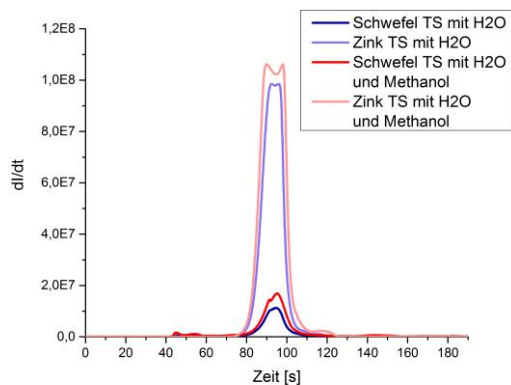


Abbildung 18: Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink in Theisenschlamm mit Wasser und Theisenschlamm mit Wasser und Methanol behandelt

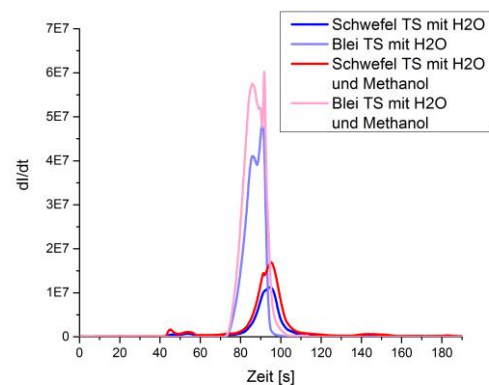


Abbildung 19: Freisetzungverhalten von Schwefel und Blei in Theisenschlamm mit Wasser und Theisenschlamm mit Wasser und Methanol behandelt

Um einen Vergleich zur Behandlung mit Wasser zu erhalten, wurde in Abbildung 18 das Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink für die Behandlungen des Theisenschlammes mit Wasser und von Theisenschlamm mit Wasser und Methanol dargestellt. Auch in dieser Abbildung ist bei 80 bis 110 s die Zink-Schwefel-Spezies Zinksulfid zu erkennen. Dargestellt ist in Abbildung 19 das Freisetzungverhalten von Schwefel und

Blei im Theisenschlamm behandelt mit Wasser und Methanol. Vergleichend dazu ist in Abbildung 19 ebenfalls die Behandlung des Theisenschlammes mit Wasser dargestellt. Es ist festzustellen, dass es sich bei dem Peak von 80 bis 100 s um die Blei-Schwefel-Spezies Bleisulfid handelt (siehe Abbildung 20). Die Schwefel-Spezies mit Zink und Blei zeigen im Timescan bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Wasser und Methanol keinen Unterschied zum Timescan der Behandlung des Theisenschlammes mit Wasser. Dies liegt daran, dass durch die Zugabe von Methanol zwar die Löslichkeit verbessert wird, jedoch nicht mehr Verbindungen freigesetzt werden.

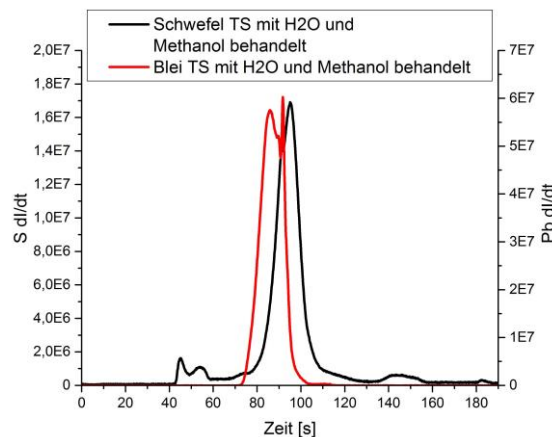


Abbildung 20: Freisetzungverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm mit Wasser und Methanol behandelt

Bei der Analyse der mit Wasser und Methanol behandelten Theisenschlamm-Probe mittels Röntgendiffraktometrie konnte kein Unterschied zu den Diffraktogrammen in Anhang A8 (Seite 76) von unbehandeltem Theisenschlamm und mit Wasser behandeltem Theisenschlamm festgestellt werden. Dies bestätigt die Aussage, die bereits mittels ETV-ICP OES aufgestellt worden ist, dass durch die Zugabe von Methanol keine weiteren Minerale in Lösung gehen.

Das Diagramm, das in Abbildung 21 dargestellt ist, zeigt die Massebilanz der Behandlung des Theisenschlammes mit Wasser und Methanol. Es zeigt, dass sich 67 % (m/m) des Theisenschlammes nicht in Wasser mit Methanol lösen und als Feststoff vorliegen. 33 % (m/m) des Theisenschlammes sind in Wasser mit Methanol löslich, jedoch konnten nur 6 % (m/m) mit der ICP OES nachgewiesen werden. Davon sind 3 % (m/m) Sulfat, das mittels IC bestätigt wurde. Bei der Behandlung mit Wasser und Methanol wird ebenfalls die Massebilanz durch die Anwesenheit des Calcits verfälscht.

Die Massebilanz der Behandlung des Theisenschlammes mit Wasser in Abbildung 15 (S. 27) zeigt, dass sich 12 % (m/m) lösen. Bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Wasser und Methanol lösen sich 33 % (m/m). Die Zugabe von Methanol erhöht die Löslichkeit des Theisenschlammes deutlich.

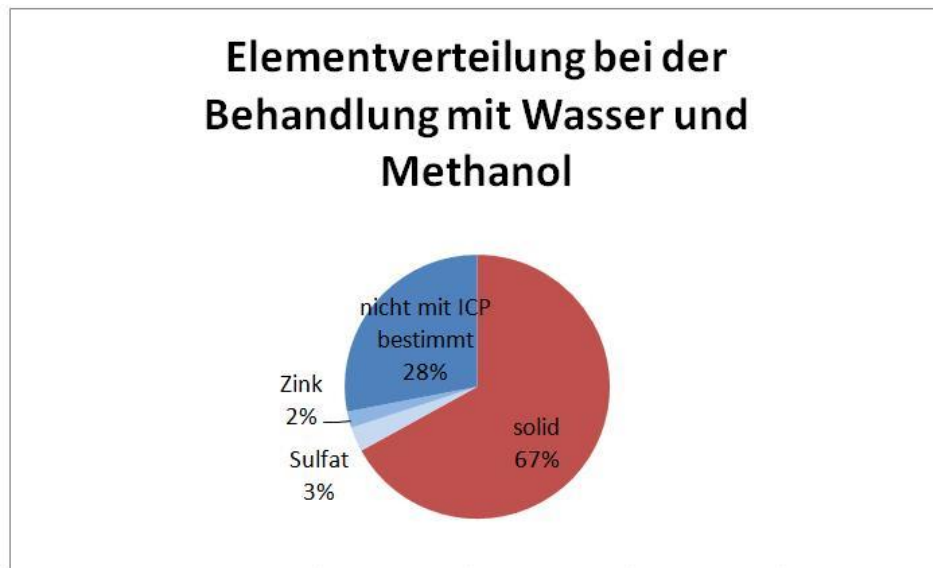


Abbildung 21: Massebilanz der Behandlung von Theisenschlamm mit Wasser und Methanol

5.4 Untersuchung des Theisenschlammes behandelt mit Salzsäure

In Abbildung 22 ist das Freisetzungverhalten von Schwefel im unbehandelten Theisenschlamm und das Freisetzungverhalten von Schwefel im Theisenschlamm bei der Behandlung mit Salzsäure dargestellt. Die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass die Peakhöhe des Doppelpeaks bei 45 bis 60 s durch die Behandlung des Theisenschlammes mit der Salzsäure stark ansteigt. Dem Peak bei 45 s konnte elementarer Schwefel zugeordnet werden [38]. Durch eine ETV-ICP OES Messung von elementarem Schwefel wurde die Freisetzung bei 45 s bestätigt. Durch die Behandlung mit Salzsäure kommt es zu einer Aufkonzentration des elementaren Schwefels.

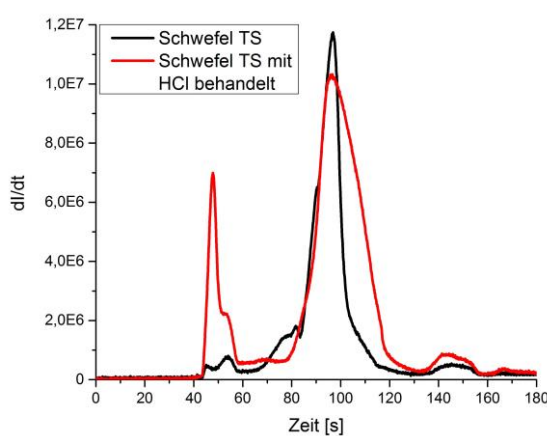


Abbildung 22: Freisetzungverhalten von Schwefel in unbehandelten Theisenschlamm und Theisenschlamm mit Salzsäure behandelt

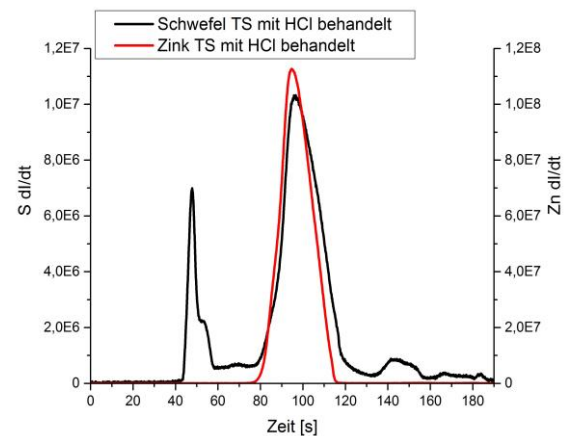


Abbildung 23: Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm mit Salzsäure behandelt

Der Peak bei 55 s stellt die organischen Schwefelverbindungen [38] dar. Bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Salzsäure zeigt sich eine Peakverbreiterung bei 80 bis 120 s.

Abbildung 23 zeigt das Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink. Wie bereits bei Abbildung 8 (S. 22) ist auch hier bei 80 bis 120 s die Zink-Schwefel-Spezies Zinksulfid zu erkennen [68]. Bei der Betrachtung der Abbildung 23 kann festgestellt werden, dass von 80 bis 100 s eine Peakverbreiterung erfolgte. Mögliche Ursache könnte die Löslichkeit des Bleisulfids in Salzsäure [50] [69] und dessen vollständige Herauslösung aus dem Theisenschlamm sein.

Der Bleipeak bei 80 bis 90 s kann auf das Anglesit zurückgeführt werden (Abbildung 24). Das Diffraktogramm (Abbildung 25) bei dem Theisenschlamm mit Salzsäure behandelt wurde bestätigt, dass Anglesit enthalten ist. Die Menge der Salzsäure und die Dauer der Behandlung reichen nicht aus, um Zinksulfid vollständig herauszulösen.

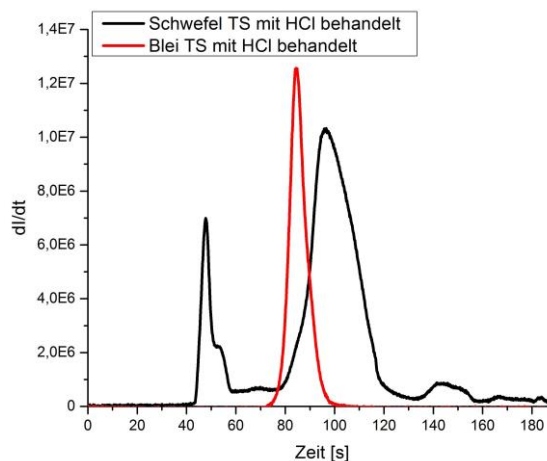


Abbildung 24: Freisetzungverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm mit Salzsäure behandelt

Wie in Abbildung 23 deutlich wird, sind die Zink-Schwefel-Spezies Wurtzit und Sphalerit im salzsäurebehandelten Theisenschlamm verblieben.

Die Kupferminerale [70] Covellit (CuS), Neodigenit (Cu_9S_5), Chalcopyrit (CuFeS_2), Chalcosin (Cu_2S), Pyrrhotit (FeS) und Calcit (CaCO_3) gehen bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Salzsäure in Lösung (Anhang A.2, S. 66).

Bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Salzsäure ist im Diffraktogramm (Abbildung 25) ersichtlich, dass die Zink-Schwefel-Spezies Wurtzit (Wu) und Sphalerit (Sp) die vorherrschenden Mineralien sind. Geringe Mengen an Anglesit (An), Quarz (Q), Calcit (Ca), Scrutinyit (Sc) und Enargit sind ebenfalls enthalten.

Vergleicht man das Diffraktogramm des unbehandelten Theisenschlammes (siehe Abbildung 14, S. 26) mit dem Diffraktogramm des mit Salzsäure behandelten Theisenschlammes (Abbildung 25), fällt auf, dass Galenit und Chalcopyrit nach der Behandlung

mit Salzsäure nicht mehr im Diffraktogramm zu finden sind. Dies wird durch das Verschwinden der Blei-Schwefel-Spezies Galenit im Timescan (Abbildung 24) bestätigt. Galenit ist in Salzsäure löslich [50].

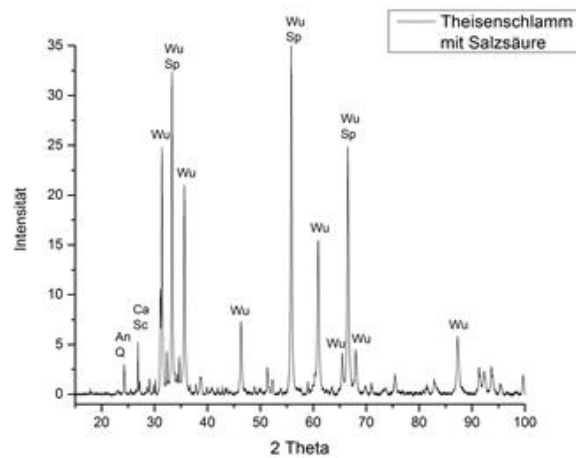


Abbildung 25: Diffraktogramm der Behandlung des Theisenschlamms mit Salzsäure

Die Löslichkeit von Chalcopyrit in Salzsäure wurde noch nicht in der Literatur beschrieben. Aufgrund der Tatsache, dass Chalcopyrit nach der Behandlung nicht mehr im Feststoff auffindbar ist, kann in dieser Arbeit von einer Löslichkeit des Chalcopyrits in Salzsäure ausgegangen werden.

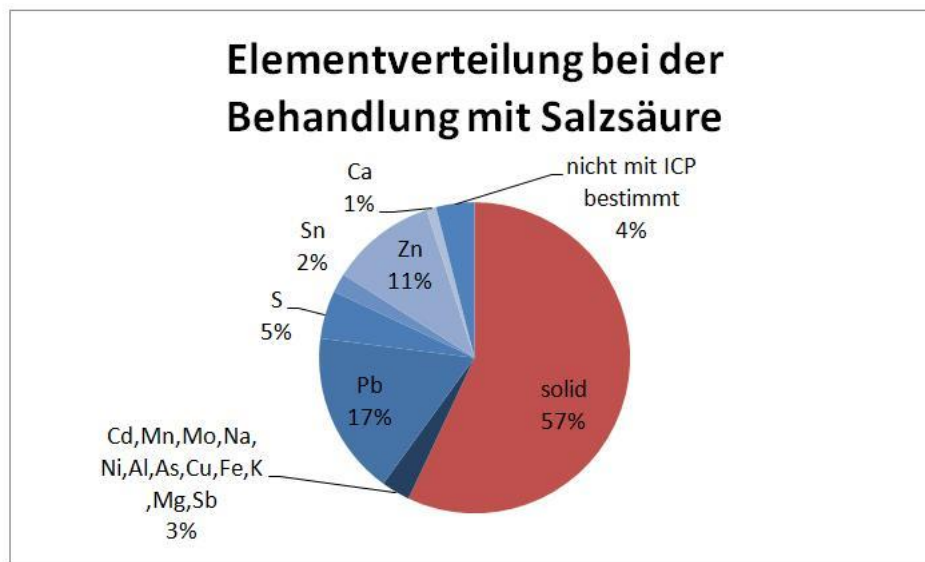


Abbildung 26: Elementverteilung bei der Behandlung von Theisenschlamm mit Salzsäure

Abbildung 26 zeigt die Massebilanz der Behandlung des Theisenschlamms mit Salzsäure. Es zeigt, dass sich 57 % (m/m) des Theisenschlamms nicht in Salzsäure lösen und als Feststoff vorliegen. 43 % (m/m) des Theisenschlamms lösen sich in Salzsäure. Mit der ICP OES wurden 39 % (m/m) nachgewiesen. Der größte Anteil ist Blei mit

17 % (m/m). Dies bestätigt die Annahme, dass der größte Teil des Bleisulfids durch die Salzsäure in Lösung geht. Es befinden sich 11 % (m/m) Zink in der Lösung. Weiterhin wurden 5 % (m/m) Schwefel, 2 % (m/m) Zinn und 1 % (m/m) Calcium mit der ICP OES nachgewiesen. Die restlichen 3 % (m/m) verteilen sich auf die Elemente Cadmium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Aluminium, Arsen, Kupfer, Eisen, Kalium, Magnesium und Antimon. 4 % (m/m) konnten nicht mittels ICP OES analysiert werden. Dies könnte auf das CO_2 des Calcits zurückzuführen sein.

5.5 Untersuchung des Theisenschlammes behandelt mit Salpetersäure

Bei der Untersuchung des Theisenschlammes behandelt mit Salpetersäure wurden mittels ETV-ICP OES die in Abbildung 27 und 28 dargestellten Ergebnisse erzielt.

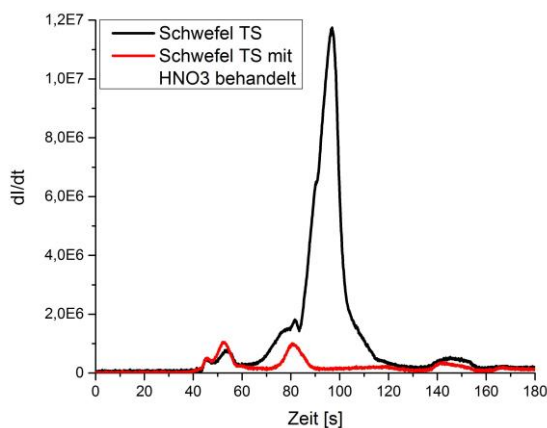


Abbildung 27: Freisetzungverhalten von Schwefel in unbehandelten Theisenschlamm und Theisenschlamm mit Salpetersäure behandelt

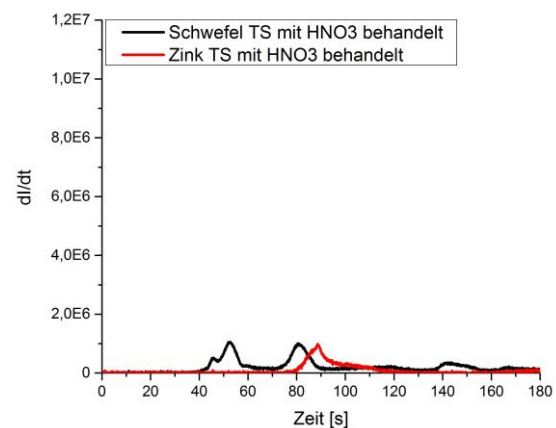


Abbildung 28: Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm behandelt mit Salpetersäure

In der Abbildung 27 ist das Freisetzungverhalten von Schwefel im unbehandelten Theisenschlamm im Vergleich zum Freisetzungverhalten von Schwefel im Theisenschlamm, behandelt mit Salpetersäure, dargestellt. Bei der Gegenüberstellung ist zu erkennen, dass starke Unterschiede in den Timescans existieren. Von 45 bis 60 s sind die Peaks des elementaren Schwefel und der organischen Schwefelverbindung sichtbar. Außerdem ist nur noch ein Peak bei 80 s zu sehen, der breite Peak von 80 bis 110 s ist nach der Behandlung mit Salpetersäure nicht mehr vorhanden.

In Abbildung 28 ist das Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm nach der Behandlung mit Salpetersäure dargestellt. Es zeigt sich, dass die Zink-Schwefel-Spezies Zinksulfid bei 80 bis 110 s nicht dem Freisetzungverhalten von Schwefel zugeordnet werden kann. Dies lässt darauf schließen, dass Zinksulfid durch Salpetersäure aus dem Theisenschlamm herausgelöst wurde. Abbildung 29 zeigt das

Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm bei der Behandlung mit Salpetersäure. Es ist festzustellen, dass die Blei-Schwefel-Spezies bei 75 bis 85 s freigesetzt wird. Dies wird dadurch bestätigt, dass das Mineral Anglesit (PbSO_4) im Diffraktogramm (Abbildung 30) nachweisbar ist. Jedoch wurde kein Galenit (PbS) nachgewiesen, so dass bei dem Peak bei 75 bis 85 s Anglesit zugeordnet werden kann.

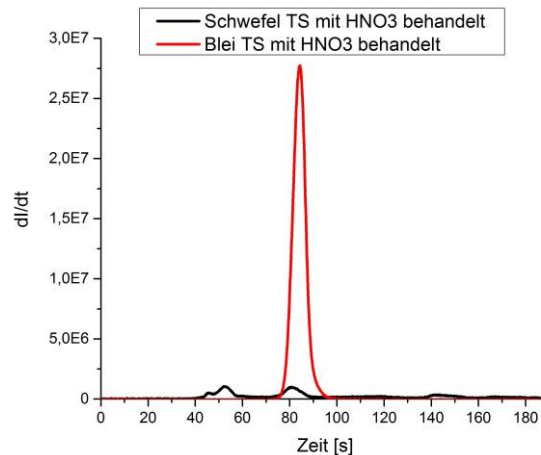


Abbildung 29: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm mit Salpetersäure behandelt

Im Bereich von 125 s bis 165 s können aufgrund der hohen Temperaturen von 1 000 bis 2 000 °C Kupfer-Schwefel-Verbindungen (Neodigenit, Chalcosin, Covellit), Nickel-Schwefel-Verbindungen (Millerit, Nickelit), Eisen-Arsen-Schwefel-Verbindungen (Arsenpyrit) oder Cobalt-Schwefel-Verbindungen (Linneit) vermutet werden. Laut Mineralientabelle (siehe Anhang A. 2, S. 66) sind diese Mineralien nicht in Salpetersäure löslich und könnten theoretisch vorliegen.

Ein Teil von Bomit (Cu_5FeS_4), Tennantit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), Marcasit (FeS_2), Chalcopyrit (CuFeS_2), Idait (Cu_5FeS_6), Pyrit (FeS_2), Pyrrhotit (FeS), Molybdenit (MoS_2), Safflorit (CoAs_2), Enargit (Cu_3AsS), Stromeyerit ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$), elementaren Schwefel und Calcit (CaCO_3) geht bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Salpetersäure in Lösung (Anhang A.2, S.66).

Bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Salpetersäure ist im Diffraktogramm ersichtlich, dass Anglesit (An) und Quarz (Q) vorherrschenden Mineralien sind. Geringe Mengen an Scrutinyit (Sc) sind noch enthalten. Vergleicht man das Diffraktogramm von unbehandeltem Theisenschlamm (siehe Abbildung 14, S. 26) mit dem Diffraktogramm von Theisenschlamm, der mit Salpetersäure behandelt wurde, fällt auf, dass Wurtzit, Sphalerit, Galenit, Chalcopyrit, Enargit und Calcit durch die Behandlung mit Salpetersäure vollständig in Lösung gegangen sind. Dies deckt sich mit dem Verschwinden der Zink-Schwefel-Spezies Sphalerit und Wurtzit (Abbildung 28) sowie dem Verschwinden der Blei-Schwefel-Spezies Galenit im Timescan (Abbildung 29).

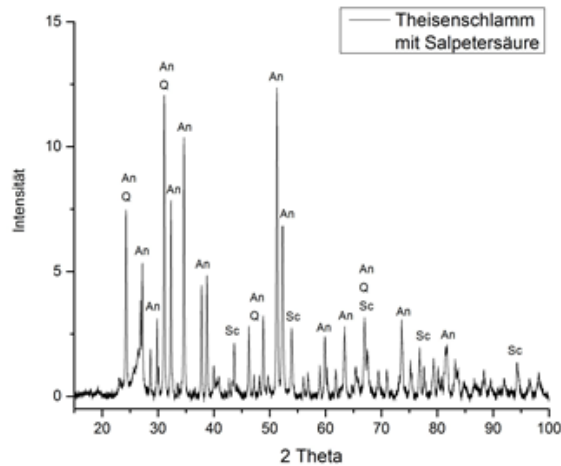


Abbildung 30: Diffraktogramm der Behandlung des Theisenschlamms mit Salpetersäure

Die Tabelle der Löslichkeiten der Minerale (siehe Anhang A.2, S. 66) bestätigt die Unlöslichkeit von Anglesit und Quarz in Salpetersäure. Scrutinyit ist laut [50] vollständig in Salpetersäure löslich. Nach der Behandlung mit Salpetersäure konnten allerdings noch geringe Mengen Scrutinyit nachgewiesen werden.

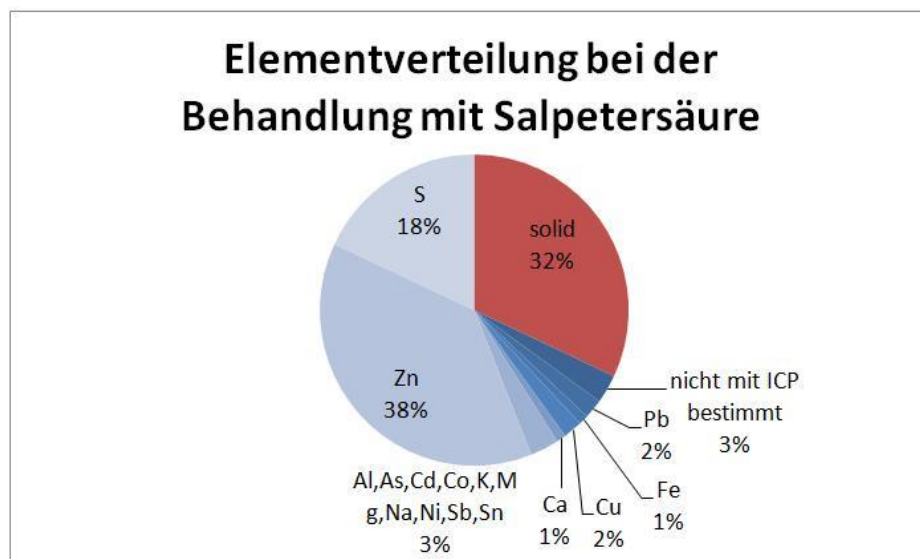


Abbildung 31: Massebilanz der Behandlung von Theisenschlamm mit Salpetersäure

Abbildung 31 zeigt die Massebilanz der Behandlung des Theisenschlamms mit Salpetersäure. Sie stellt dar, dass sich 32 % (m/m) des Theisenschlamms nicht in Salpetersäure lösen und als Feststoff vorliegen. 68 % (m/m) des Theisenschlamms lösen sich in Salpetersäure, mit der ICP OES konnten 65 % (m/m) nachgewiesen werden. Der größte Anteil ist mit 38 % (m/m) Zink. Es befinden sich 18 % (m/m) Schwefel in Lösung. Dies bestätigt die Annahme, dass die Salpetersäure die Zink-Schwefel-Spezies vollständig

aus dem Theisenschlamm herauslöst, so dass keine Mineralien wie Wurtzit und Sphalerit im Feststoff mehr vorhanden sind.

Weiterhin wurden 2 % (m/m) Blei, 2 % (m/m) Kupfer, 1 % (m/m) Eisen und 1 % (m/m) Calcium mit der ICP OES nachgewiesen. Die restlichen 3 % (m/m) stellen die Elemente Cadmium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Aluminium, Arsen, Kalium, Cobalt, Magnesium, Zinn und Antimon dar. Die 3 % (m/m), die nicht mittels ICP OES analysiert werden konnten, stammen möglicherweise vom entweichenden CO₂ des Calcits.

5.6 Untersuchung des Theisenschlammes behandelt mit Ammoniak-Lösung

Wie bereits im Kapitel 4.1.3 dargestellt, wurde der Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung behandelt. Dabei wurde festgestellt, dass Unterschiede zwischen den Behandlungen mit Ammoniak-Lösung bei einer Temperatur von 7 °C und 20 °C auftreten.

In Abbildung 32 und 33 sind die Freisetzungsverhalten von Schwefel im unbehandelten Theisenschlamm und im Vergleich dazu von Schwefel im Theisenschlamm, behandelt mit Ammoniak-Lösung bei 20 °C und 7 °C, dargestellt. Es zeigt sich, dass durch verschiedene Behandlungen mit Ammoniak-Lösung im Bereich von 80 bis 110 s Unterschiede auftreten.

Bei der Behandlung mit 20 °C Ammoniak-Lösung ist der Peak bei 80 bis 110 s nach links verschoben, außerdem besitzt er im Gegensatz zur Behandlung mit 7 °C Ammoniak-Lösung eine Schulter bei 85 s.

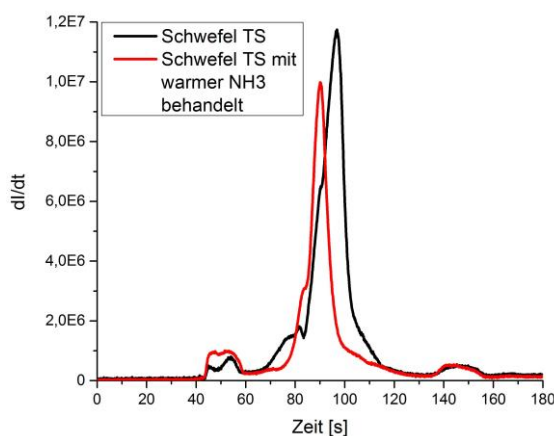


Abbildung 32: Freisetzungsverhalten von Schwefel in unbehandeltem Theisenschlamm und Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung (20 °C) behandelt

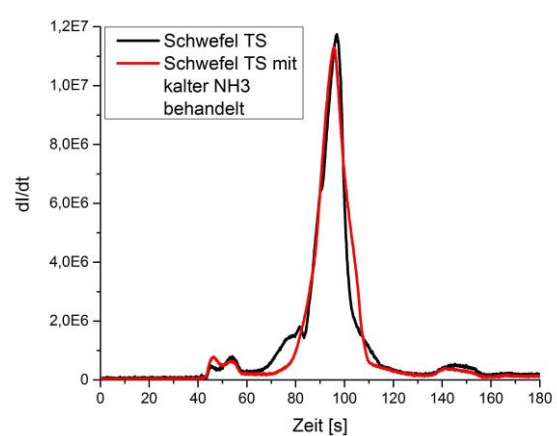


Abbildung 33: Freisetzungsverhalten von Schwefel in unbehandeltem Theisenschlamm und Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung (7 °C) behandelt

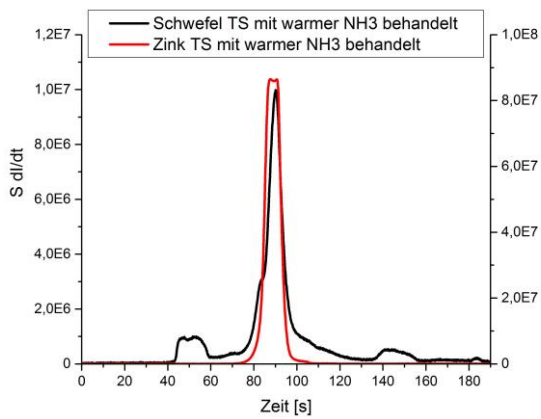


Abbildung 34: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Zink in Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung (20 °C) behandelt

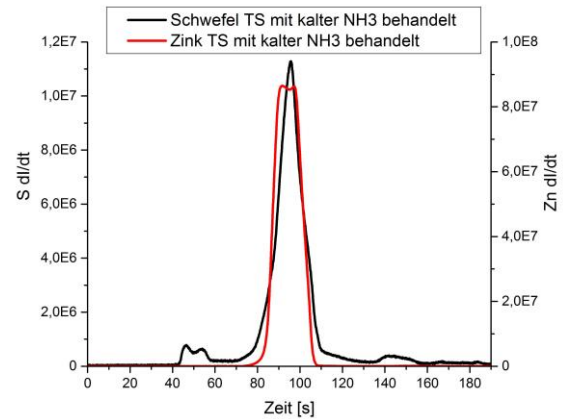


Abbildung 35: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung (7 °C) behandelt

Abbildung 34 und 35 zeigen das Freisetzungsverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm nach der Behandlung mit Ammoniak-Lösung bei 20 °C und 7 °C. Wie bereits bei Abbildung 8 (S. 22) verdeutlicht, sind auch hier bei 80 bis 110 s die Zink-Schwefel-Spezies Zinksulfid zu erkennen [71] [72]. Jedoch ist bei der Behandlung mit Ammoniak-Lösung (7 °C) der Schwefel-Peak bei 80 bis 110 s sehr breit, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Blei-Schwefel-Spezies Bleisulfid von den Zink-Schwefel-Spezies überlagert ist.

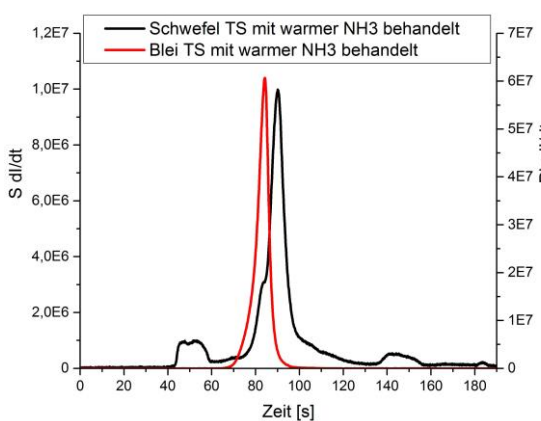


Abbildung 36: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung (20 °C) behandelt

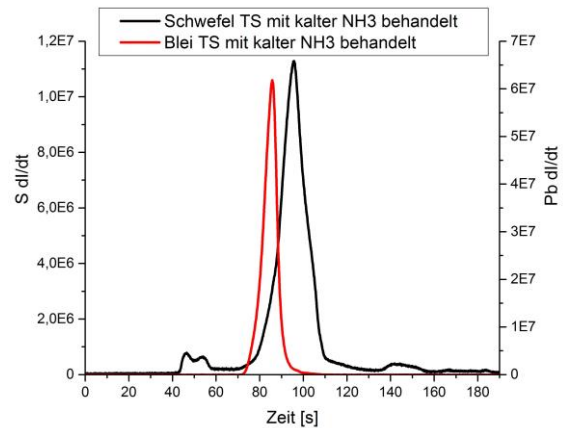


Abbildung 37: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung (7 °C) behandelt

Abbildung 36 und 37 stellen das Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm bei der Behandlung mit Ammoniak-Lösung bei 20 °C und 7 °C dar. Erkennbar ist, dass es sich bei dem Peak bei 75 bis 100 s um die Blei-Schwefel-Spezies

Bleisulfid und Bleisulfat handelt. Das Diffraktogramm (Abbildung 38) bestätigt, dass die Zink-Schwefel-Spezies Sphalerit und Wurtzit sowie die Blei-Schwefel-Spezies Galenit und Anglesit durch die Ammoniak-Lösung (20 °C) nicht aus dem Theisenschlamm ausgelöst werden. Bei der Behandlung mit Ammoniak-Lösung (7 °C) wird jedoch Anglesit (PbSO_4) aus dem Theisenschlamm ausgelöst.

Laut der Mineralientabelle (siehe Anhang A.2, S.66) geht ein kleiner Teil des Neodigenit (Cu_9S_5), Chalcosin (Cu_2S), Covellit (CuS), Millerit (NiS) und Enargit (Cu_3AsS) bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Ammoniak-Lösung bei 20 °C und 7 °C in Lösung. Bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Ammoniak-Lösung (20 °C) ist im Diffraktogramm (Abbildung 38) ersichtlich, dass die Zink-Schwefel-Spezies Wurtzit (Wu) und Sphalerit (Sp) die vorherrschenden Mineralien sind. Geringe Mengen an Galenit (Ga), Anglesit (An), Quarz (Q), Chalcopyrit (Ch), Enargit (En), Calcit und Scrutinyit sind noch enthalten. Vergleicht man das Diffraktogramm von unbehandeltem Theisenschlamm (in Abbildung 14, siehe S. 26) mit dem Diffraktogramm von Theisenschlamm, behandelt mit Ammoniak-Lösung (20 °C und 7 °C), dargestellt in Abbildung 38 und 39, so ist erkennbar, dass sich die Diffraktogramme voneinander unterscheiden. Das Löslichkeitsverhalten von Mineralien in Ammoniak-Lösung wurde bisher wenig untersucht. Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu den Löslichkeiten befinden sich in Tabelle 3 im Anhang A.2 (S. 66). Es ist davon auszugehen, dass sich Wurtzit, Sphalerit, Galenit, Anglesit, Quarz, Chalcopyrit und Calcit nicht in Ammoniak-Lösung (20 °C und 7 °C) lösen.

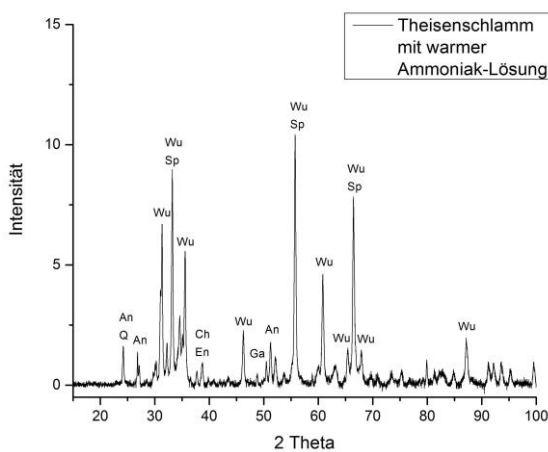


Abbildung 38: Diffraktogramm Theisenschlammes mit Ammoniak-Lösung (20 °C) behandelten

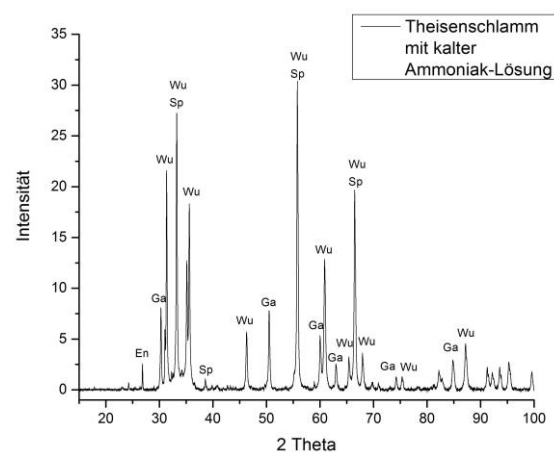


Abbildung 39: Diffraktogramm Theisenschlammes mit Ammoniak-Lösung (7 °C) behandelt

Trotz der Löslichkeit von Enargit und Scrutinyit in Ammoniak-Lösung sind beide Minerale noch im Feststoff zu finden. Es kann festgestellt werden, dass sie in geringerer Konzentration als im Theisenschlamm vorliegen. Mit höherer Einwirkzeit und größerer

Menge an Ammoniak-Lösung (20 °C und 7 °C) können Enargit und Scrutinyit möglicherweise vollständig aus dem Theisenschlamm herausgelöst werden. Auffällig zwischen den beiden Diffraktogrammen (vgl. Abbildung 38 und 39) ist, dass bei der Behandlung mit Ammoniak-Lösung (7 °C) kein Anglesit im behandelten Theisenschlamm enthalten ist. Das Anglesit könnte aufgrund des Temperaturunterschiedes in Ammoniak-Lösung (7 °C) leichter in Lösung gehen als bei Ammoniak-Lösung (20 °C). [73] [74]

Bei der Massebilanz der Behandlung des Theisenschlammes mit Ammoniak-Lösung (20 °C) lösten sich 8 % (m/m) des Theisenschlammes nicht in Ammoniak-Lösung und liegen als Feststoff vor. 92 % (m/m) des Theisenschlammes lösen sich in Ammoniak-Lösung (20 °C). Die Massebilanz der Behandlung des Theisenschlammes mit Ammoniak-Lösung (7 °C) zeigt, dass sich 97 % (m/m) des Theisenschlammes nicht in Ammoniak-Lösung (7 °C) lösten und als Feststoff vorlagen. 3 % (m/m) des Theisenschlammes ließen sich in Ammoniak-Lösung (7 °C) lösen.

5.7 Untersuchung der sequentiellen Extraktion von Theisenschlamm

Die sequentielle Extraktion wurde durchgeführt, um zu ermitteln, welche Schwefel-Spezies in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst werden.

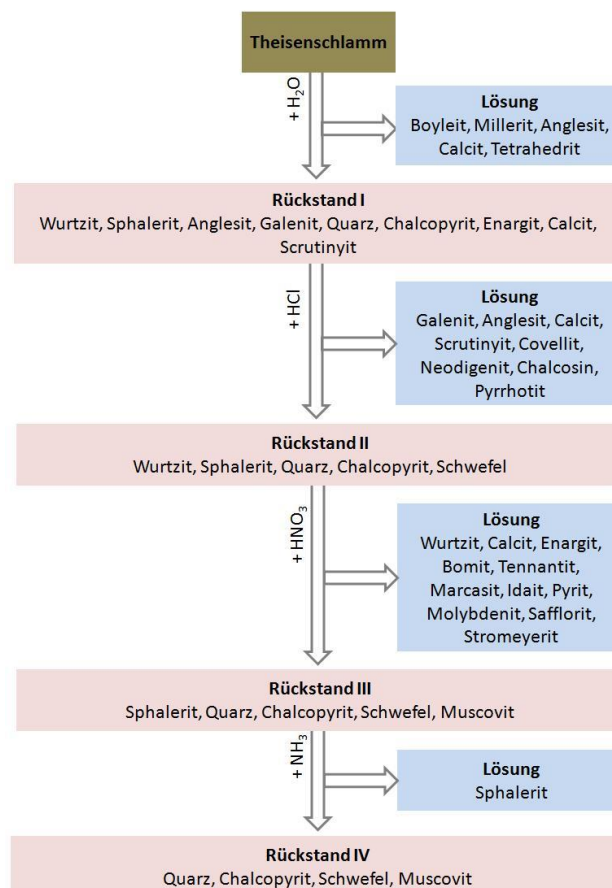


Abbildung 40: Fließdiagramm der sequentiellen Extraktion mit der Reihenfolge B

In der ersten Testreihe wurde die Reihenfolge Wasser – Ammoniak-Lösung – Salzsäure – Salpetersäure untersucht. Da bei dieser Reihenfolge bereits nach dem zweiten Schritt sehr wenig Rückstand vorhanden war, wurde die Behandlung mit Ammoniak-Lösung ans Ende der sequentiellen Extraktion gestellt, so dass als zweite Reihenfolge Wasser – Salzsäure – Salpetersäure – Ammoniak-Lösung untersucht wurde. Es wurde zudem überprüft, ob das Löslichkeitsverhalten zeitabhängig ist.

Da durch die Behandlung mit längerer Einwirkzeit und die Temperaturänderung der Ammoniak-Lösung keine stark unterschiedlichen Ergebnisse zur Reihenfolge B erzielt wurden, wird im Folgenden nur diese Reihenfolge, in Abbildung 40 dargestellt, diskutiert.

Bei der sequentiellen Extraktion des Theisenschlamms mit Wasser lösen sich im ersten Schritt Boyleit ($\text{ZnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), Millerit (NiS), Anglesit (PbSO_4), Calcit (CaCO_3) und Tetraedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). Die Mineralien Wurtzit (ZnS), Sphalerit (ZnS), Galenit (PbS), Anglesit, Quarz (SiO_2), Chalcopyrit (CuFeS_2), Enargit (Cu_3AsS), Calcit und Scrutinyit (PbO_2) bleiben im Rückstand I. Diese Mineralien befinden sich im Diffraktogramm in Abbildung 41. In Abbildung 14, S. 26 konnten diese ebenfalls nachgewiesen werden.

Aus dem Rückstand I werden bei der Behandlung mit Salzsäure Galenit, Anglesit, Calcit, Scrutinyit, Covellit (CuS), Neodigenit (Cu_9S_5), Chalcosin (Cu_2S) und Pyrrhotit (FeS) gelöst. Nach der Behandlung mit Salzsäure sind die Mineralien Wurtzit, Sphalerit, Quarz, Chalcopyrit und alpha-Schwefel im Rückstand II enthalten, erkennbar ist dies im Diffraktogramm in Abbildung 42.

Bei der alleinigen Behandlung des Theisenschlamms mit Salzsäure werden neben den bereits genannten Mineralien auch Anglesit, Calcit, Scrutinyit, Enargit und alpha-Schwefel im Diffraktogramm (Abbildung 25, S. 32) nachgewiesen. So ergibt sich nach dem zweiten Extraktionsschritt ein Unterschied zwischen der Behandlungen des Theisenschlamms mit den einzelnen Lösungsmitteln und der sequentiellen Extraktion.

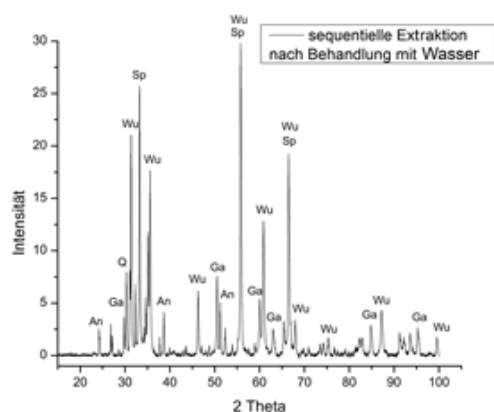


Abbildung 41: Diffraktogramm des Theisenschlamms nach Lösungsmittel I

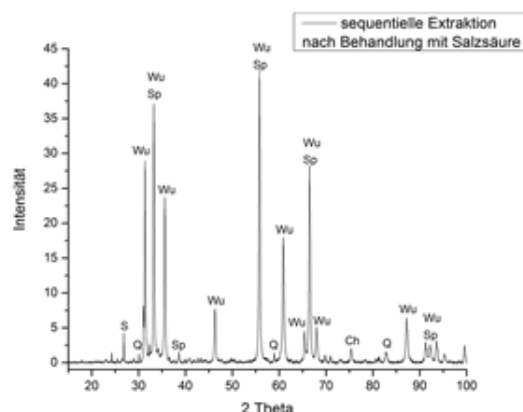


Abbildung 42: Diffraktogramm des Theisenschlamms nach Lösungsmittel II

Im dritten Schritt der sequentiellen Extraktion lösen sich Wurtzit, Calcit, Enargit, Bomit (Cu_5FeS_4), Tennantit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), Marcasit (FeS_2), Idait (Cu_5FeS_6), Pyrit (FeS_2), Molybdenit (MoS_2), Safflorit (CoAs_2) und Stromeyerit ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$) bei der Behandlung mit Salpetersäure. Die Mineralien Sphalerit, Quarz, Chalcopyrit, alpha-Schwefel und Muscovit ($(\text{KF})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})$) sind im Rückstand III enthalten. Anhand des Diffraktogramms in Abbildung 43 wird dies verdeutlicht.

Am Ende der sequentiellen Extraktion bleiben nur siliciumhaltige Grundbestandteile zurück. Sphalerit löst sich bei der sequentiellen Extraktion mit Ammoniak-Lösung. Im Rückstand IV sind nach der sequentiellen Extraktion mit Ammoniak-Lösung noch Quarz, Chalcopyrit, alpha-Schwefel und Muscovit vorhanden. Diese sind im Diffraktogramm in Abbildung 44 zu sehen.

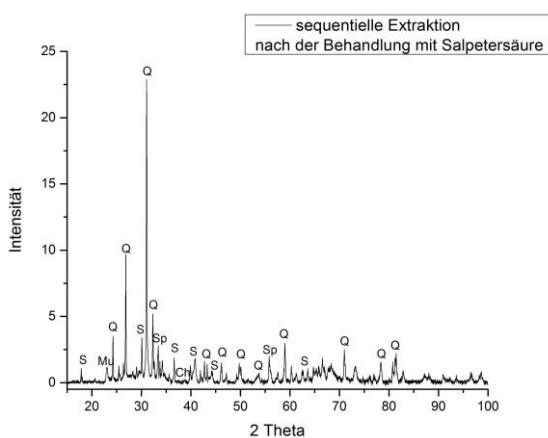


Abbildung 43: Diffraktogramm des Theisenschlammes nach Lösungsmittel III

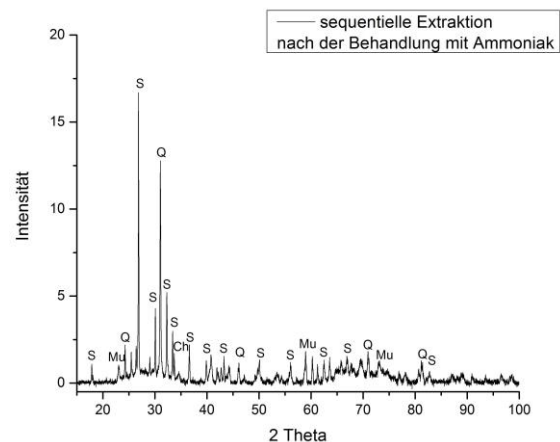


Abbildung 44: Diffraktogramm des Theisenschlammes nach Lösungsmittel IV

In den Abbildungen 45 ist das Freisetzungsverhalten von Schwefel in den Rückständen der jeweiligen Schritte der sequentiellen Extraktion dargestellt. In allen Abbildungen tritt ein Doppelpeak bei 45 bis 60 s auf, der im Laufe der sequentiellen Extraktion seine Form verändert. Der elementare Schwefel wird durch die verwendeten Lösungsmittel nicht gelöst.

Dies kann anhand der Diffraktogramme (Abbildung 41 bis 44) belegt werden, da in diesen Abbildungen zu sehen ist, dass der elementare Schwefel im Rückstand verbleibt. Durch die Behandlung mit der sequentiellen Extraktion wird der elementare Schwefel aufkonzentriert. Dies lässt sich aufgrund der steigenden Peakhöhe des elementaren Schwefels im Bereich von 45 bis 60 s in den Abbildungen 45 vermuten [38].

Auffällig ist, dass durch die Behandlung mit unterschiedlichen Lösungsmitteln, der Peak bei 80 bis 110 s immer kleiner wird. Diesem Peak wurde bereits die Zink-Schwefel-Spezies Zinksulfid zugeordnet. Es ist ersichtlich, dass durch Wasser und Salzsäure nur kleine Mengen des Zinksulfids gelöst werden.

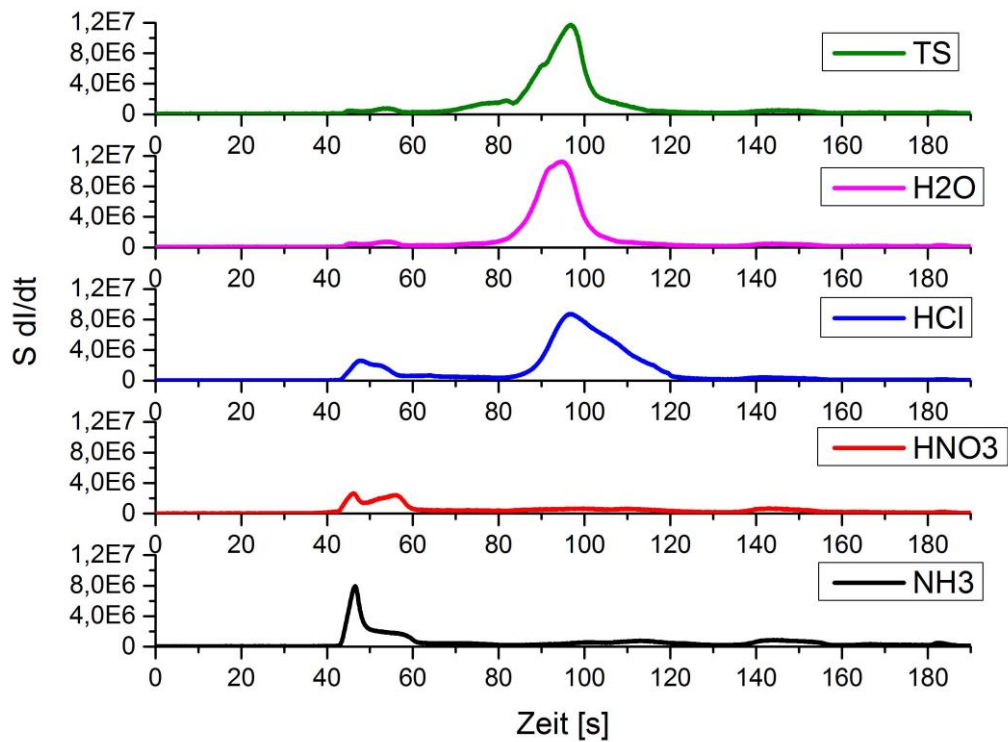


Abbildung 45: Freisetzungverhalten von Schwefel für die sequentielle Extraktion

Der größte Anteil des Zinksulfids wird durch Salpetersäure gelöst. Dies ist beim Vergleich der Abbildungen zu erkennen, da der Peak der Schwefel-Zink-Spezies durch die unterschiedlichen Behandlungen deutlich abnimmt. Durch [50] kann bestätigt werden, das Zinksulfid besonders gut in Salpetersäure löslich ist.

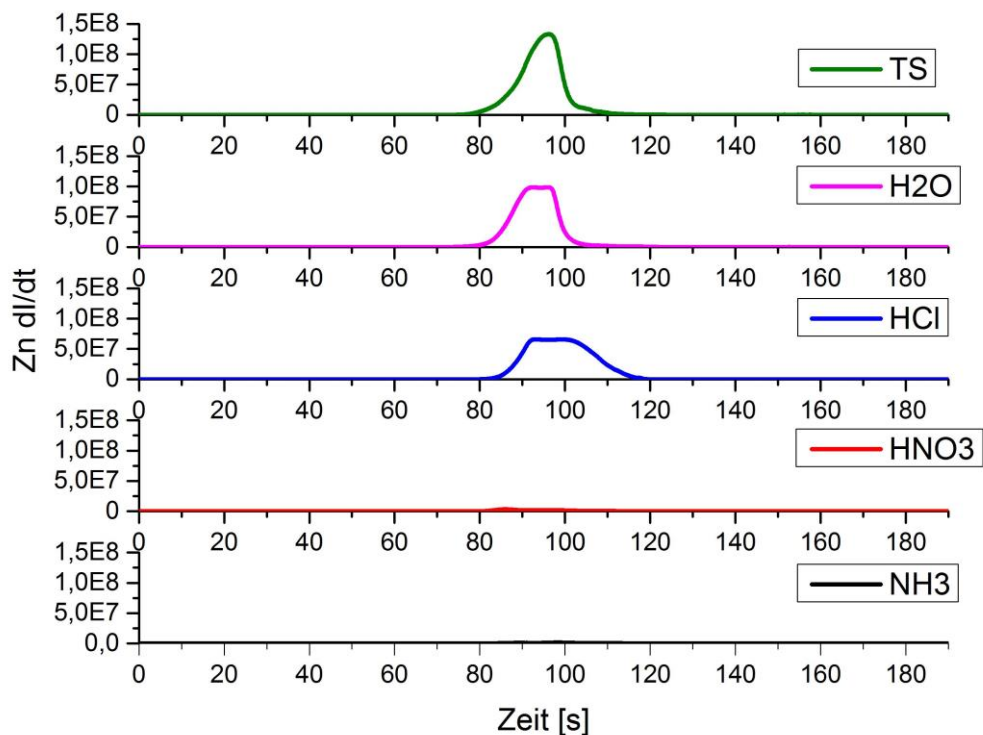


Abbildung 46: Freisetzungverhalten von Zink für die sequentielle Extraktion

Im Bereich von 102 bis 107 s wird die Eisen-Schwefel-Spezies Chalcopyrit (CuFeS_2) freigesetzt. Das sulfatische Calcium [67] wird im Bereich von 140 bis 160 s freigesetzt. Sulfatisches Calcium kommt laut [59] nicht im Theisenschlamm vor. Das Auftreten dieser Spezies wird durch die Salzfracht verursacht. Die Salzfracht tritt auf, da sich durch das Temperaturprogramm die Temperatur des Plasmas ab 140 s abkühlt.

In Abbildung 46 ist verdeutlicht, dass Zinksulfid durch die gewählten Lösungsmittel aus dem Theisenschlamm herausgelöst wird. Es kann gezeigt werden, dass die größte Menge des Zinksulfids in Salpetersäure löslich ist, da im Vergleich der Abbildungen der Zinksulfid-Peak im Bereich von 80 bis 110 s nach der Behandlung mit Salpetersäure deutlich geringer ist.

In der Abbildung 47 ist das Freisetzungverhalten von Blei in den Rückständen nach der sequentiellen Extraktion des Theisenschlamm dargestellt. Es zeigt sich, dass durch die sequentielle Extraktion Bleisulfid und Bleisulfat fast vollständig aus dem Theisenschlamm herausgelöst wurden. Der größte Anteil an Bleisulfid ging bei der Behandlung mit Salzsäure in Lösung. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass Ammoniak-Lösung die geringsten Anteile der Elemente aus dem Theisenschlamm herauslöst. Dies liegt daran, dass bereits durch die vorangegangenen Lösungsmittel die Mineralien in Lösung gingen.

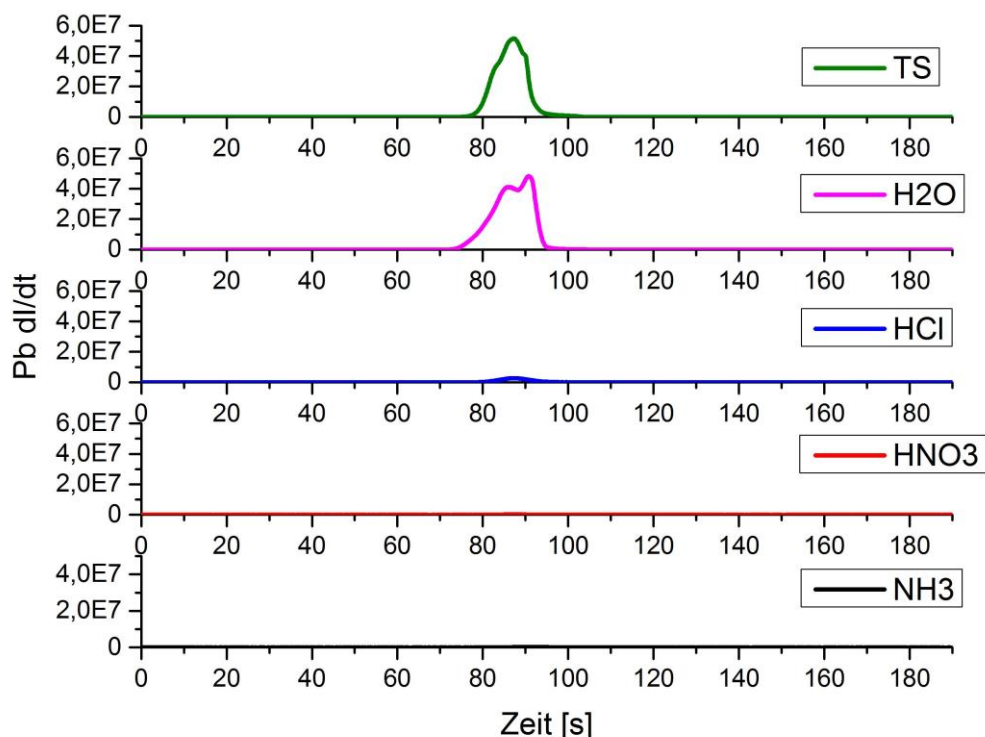


Abbildung 47: Freisetzungverhalten von Blei für die sequentielle Extraktion

In Abbildung 48 ist der Anteil der Löslichkeit des Gesamtschwefels in den jeweiligen Lösungsmitteln veranschaulicht. Schwefel wird durch Wasser mit 1 % (m/m), durch Salzsäure mit 2 % (m/m) und durch Salpetersäure mit 69 % (m/m) gelöst. In der Ammoniak-Lösung ist Schwefel bei dieser Reihenfolge nicht löslich.



Abbildung 48: Löslichkeit des Schwefels in den untersuchten Lösungsmitteln mit der sequentiellen Extraktion der Reihenfolge B

Anhand der Löslichkeiten in den untersuchten Lösungsmitteln kann berechnet werden, dass sich 28 % (m/m) des elementaren Schwefels im Rückstand befinden. Dieser Anteil konnte durch die XRD-Messung belegt werden. Die Massebilanz, bestätigt außerdem dass Schwefel vor allem in Salpetersäure löslich ist.

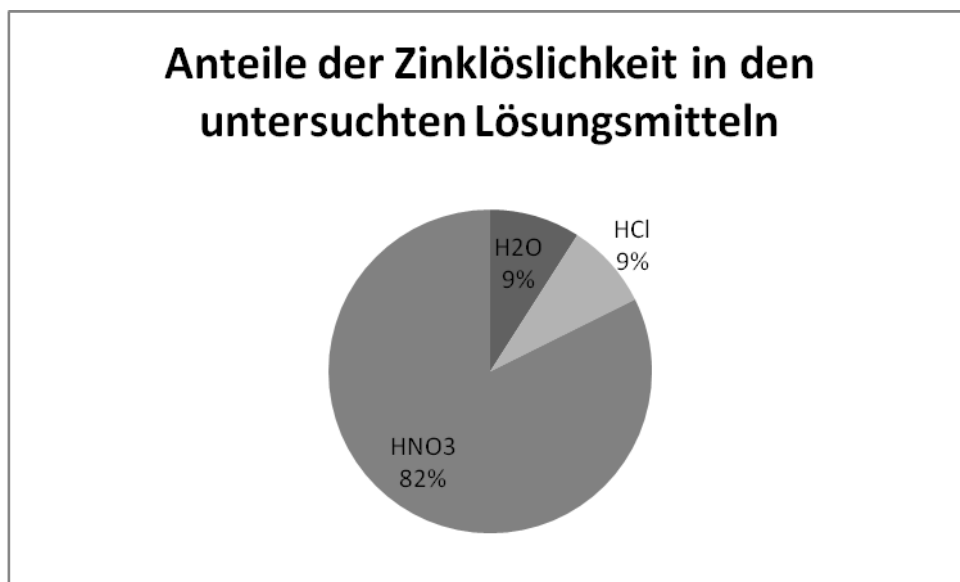


Abbildung 49: Löslichkeit des Zinks in den untersuchten Lösungsmitteln mit der sequentiellen Extraktion der Reihenfolge B

Bei Zink (Abbildung 49) lösen sich 9 % (m/m) in Wasser, 9 % (m/m) in Salzsäure und 82 % (m/m) in Salpetersäure. Dies bestätigt die Aussage, dass der größte Anteil an Zinksulfid durch die Salpetersäure aus dem Theisenschlamm herausgelöst wird.

Blei (Abbildung 50) löst sich mit 90 % (m/m) in Salzsäure und zu 10 % (m/m) in Salpetersäure. Blei löst sich bei dieser Reihenfolge nicht in Wasser und Ammoniak-Lösung. Das Kreisdiagramm bestätigt die Aussage der Timescans, dass Blei vor allem durch Salzsäure aus dem Theisenschlamm herausgelöst wird (Abbildung 47).

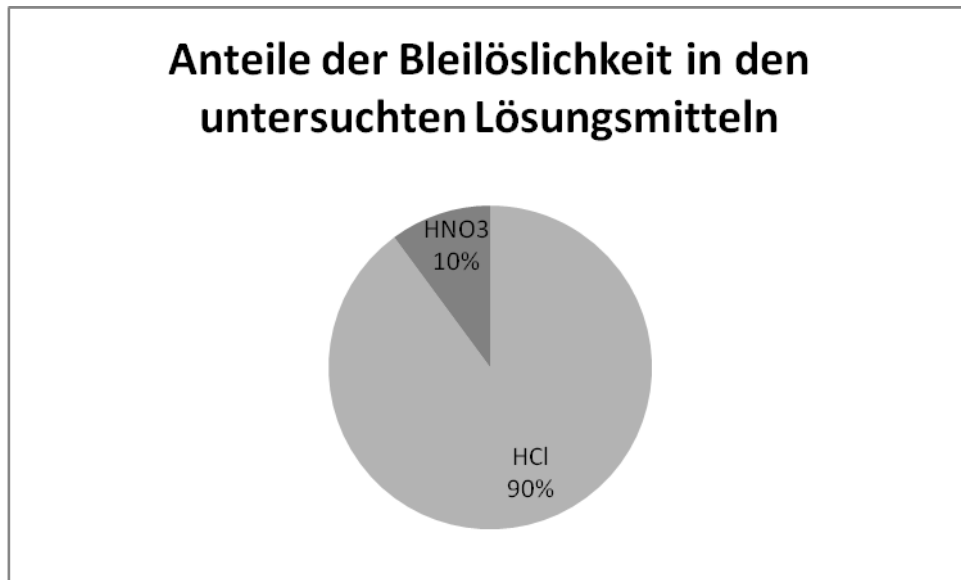


Abbildung 50: Löslichkeit des Bleis in den untersuchten Lösungsmitteln mit der sequentiellen Extraktion der Reihenfolge B

5.8 Untersuchung des Theisenschlammes behandelt mit Flusssäure

Die Entmineralisierung durch Flusssäure wird im Folgenden dargestellt. In Abbildung 51 ist das Freisetzungverhalten von Schwefel im unbehandelten Theisenschlamm und das Freisetzungverhalten im Theisenschlamm bei der Flusssäurebehandlung dargestellt.

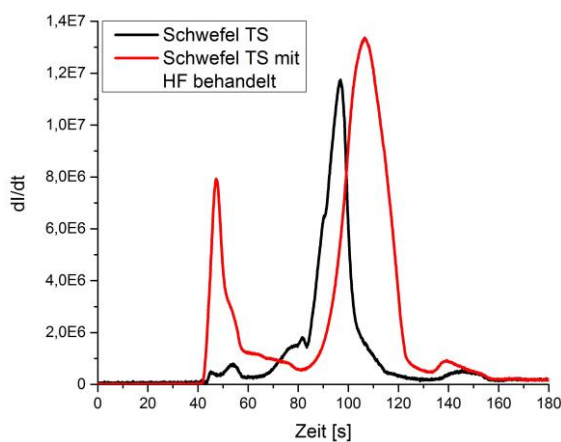


Abbildung 51: Freisetzungverhalten von Schwefel in unbehandelten Theisenschlamm und nach Flusssäurebehandlung

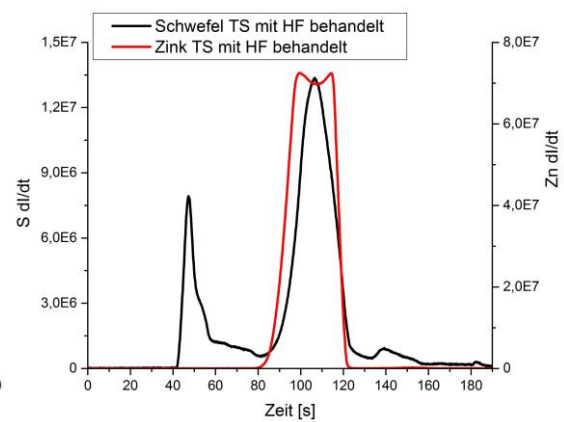


Abbildung 52: Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm nach Flusssäurebehandlung

Bei der Gegenüberstellung der Timescans (Abbildung 51) sind starke Unterschiede erkennbar. Die Peakhöhe des Doppelpeaks bei 50 s steigt durch die Behandlung des Theisenschlammes mit der Flusssäure um ein Vielfaches an. Durch die Behandlung mit Flusssäure wird der silikatische Teil des Theisenschlammes herausgelöst, so dass bei dem Peak bei 50 s vom elementaren Schwefel ausgegangen werden kann [38]. Der Peak von 80 bis 110 s verschiebt sich im Timescan durch Matrixeffekte nach 90 bis 130 s.

In Abbildung 52 ist das Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink mit Flusssäure behandeltem Theisenschlamm zu sehen. Wie bereits bei Abbildung 8, S. 22 ist auch hier bei 80 bis 110 s die Zink-Schwefel-Spezies Zinksulfid zu erkennen. Im Vergleich der Abbildung 51 mit Abbildung 9 (S. 23) kann festgestellt werden, dass der Peak der Blei-Schwefel-Spezies verschwindet.

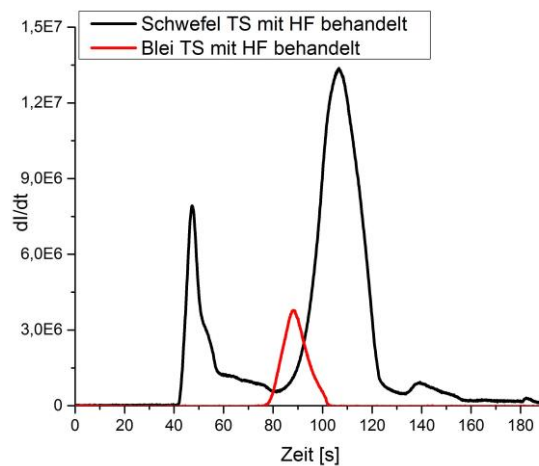


Abbildung 53: Freisetzungverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm nach Flusssäurebehandlung

Dies wird auch durch die Abbildung 53 bestätigt, bei der das Freisetzungverhalten von Blei und Schwefel im Theisenschlamm bei der Behandlung mit Flusssäure dargestellt ist. Dies kann daran liegen, dass Bleisulfid in Flusssäure löslich [50] ist und vollständig aus dem Theisenschlamm herausgelöst werden kann. Der Blei-Peak bei 80 bis 100 s kann auf Anglesit zurückgeführt werden. Durch die Behandlung mit Flusssäure tritt im Timescan bei 140 s ein Peak auf. Aufgrund der hohen Temperaturen (1 000 bis 2 000 °C), die in diesem Bereich durch das Temperaturprogramm gefahren werden, könnten dies verschiedene Kupfer-Schwefel-Verbindungen, Nickel-Schwefel-Verbindungen, Eisen-Arsen-Schwefel-Verbindungen oder Cobalt-Schwefel-Verbindungen sein. Bisher wurden in der Literatur keine Löslichkeitsversuche mit Flusssäure zu diesen Mineralien beschrieben. Abbildung 54 zeigt das Diffraktogramm des Rückstandes nach der Behandlung des Theisenschlammes mit Flusssäure. Es ist ersichtlich, dass die Zink-Schwefel-Spezies Wurtzit (Wu) das vorherrschende Mineral ist. Geringe Mengen an Sphalerit (Sp), Calcit (Ca) und Clinoclas (Cl) sind ebenfalls enthalten.

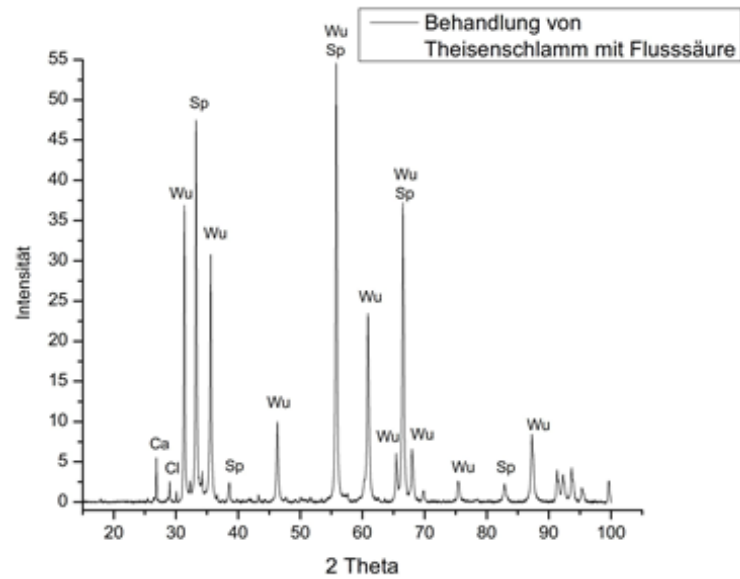


Abbildung 54: Diffraktogramm des Theisenschlamms nach der Behandlung mit Flusssäure

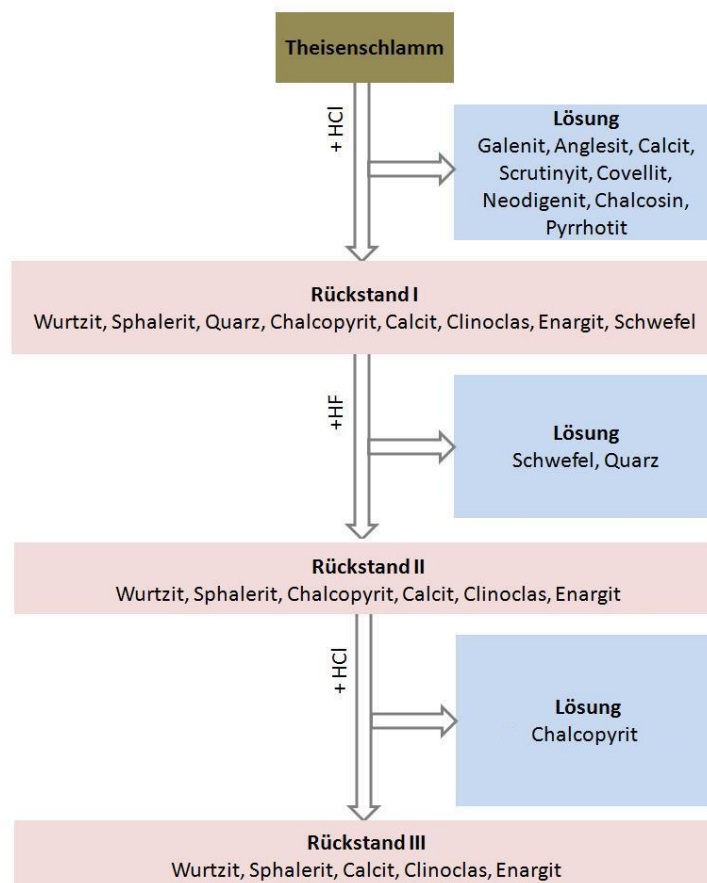


Abbildung 55: Fließdiagramm der Flusssäurebehandlung von Theisenschlamm

Vergleicht man das Diffraktogramm des unbehandelten Theisenschlamms (siehe Abbildung 14, S. 26) mit dem des Flusssäure behandelten Theisenschlamms (Abbildung 54), wird deutlich, dass Galenit, Quarz, Chalcopyrit, Enargit und Scrutinyit bei der Behandlung mit Flusssäure nicht mehr im Diffraktogramm zu finden sind. Dies bestätigt ebenfalls das Verschwinden der Blei-Schwefel-Spezies im Timescan (Abbildung 53).

Quarz ist laut [50] in Flusssäure löslich. Löslichkeitsuntersuchungen mit Flusssäure wurden bisher nicht in der Literatur beschrieben, anhand der Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit kann von einer Löslichkeit der Mineralien Galenit, Chalcopyrit, Enargit und Scrutinyit ausgegangen werden. (siehe Anhang A.2, S. 66)

Im Fließdiagramm (Abbildung 55) ist ersichtlich, dass sich durch den ersten Waschschriff mit Salzsäure Galenit, Anglesit, Calcit, Scrutinyit, Covellit, Neodigenit, Chalcosin und Pyrrhotit lösten. Dies wird dadurch bestätigt, dass in Abbildung 57 bereits 7 % Blei durch den ersten Waschschriff gelöst wurden. Im Rückstand I verblieben Wurtzit, Sphalerit, Quarz, Chalcopyrit, Calcit, Clinoclas, Enargit und elementarer Schwefel. Durch die Behandlung mit Flusssäure wurden Quarz und elementarer Schwefel aus dem Rückstand I herausgelöst. Nach der Behandlung mit Flusssäure sind die Mineralien Wurtzit, Sphalerit, Chalcopyrit, Calcit, Clinoclas und Enargit im Rückstand II enthalten. Durch den zweiten Waschschriff löst sich Chalcopyrit. Bereits in Abbildung 54 konnte gezeigt werden, dass nach der Flusssäurebehandlung Wurtzit, Sphalerit, Calcit, Clinoclas und Enargit im Rückstand III zurückbleiben.

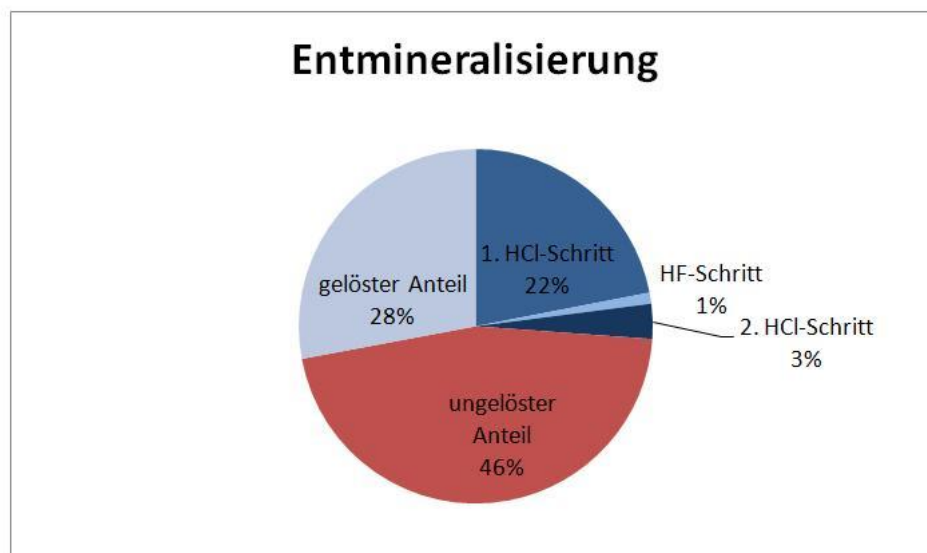


Abbildung 56: Anteile der Behandlung von Theisenschlamm mit Flusssäure

Die Diagramme, die in Abbildung 56 und 57 dargestellt sind, zeigen die Massebilanz der Behandlung des Theisenschlamms mit Salzsäure und anschließend mit Flusssäure. 54 % (m/m) des Theisenschlamms lösten sich. 46 % (m/m) des Theisenschlamms liegen als ungelöster Anteil vor.

Durch den ersten Waschschrift gingen 22 % (m/m) in Lösung. Durch den anschließenden Flusssäure-Schritt löste sich 1 % (m/m). Im zweiten Waschschrift gingen 3 % (m/m) in Lösung.

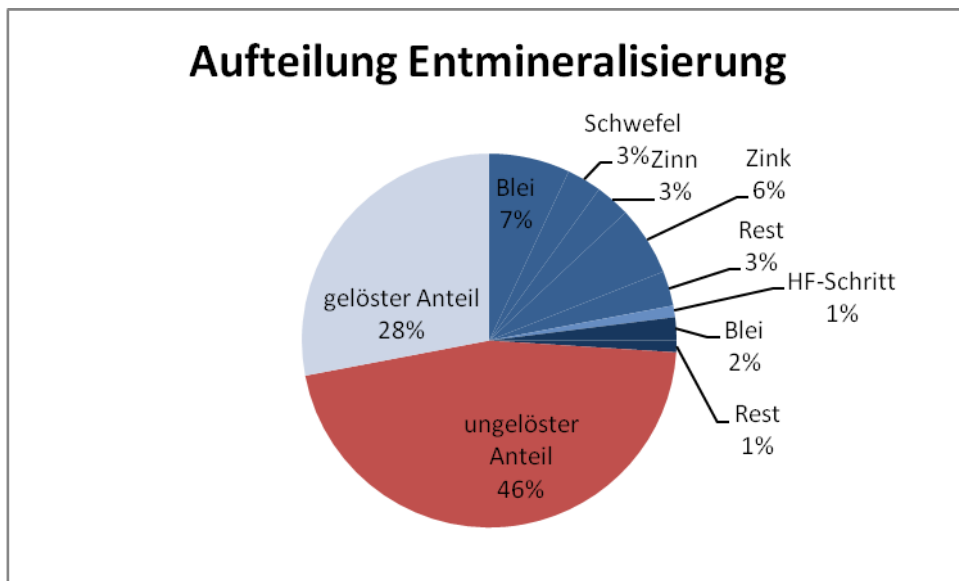


Abbildung 57: Massebilanz der Behandlung von Theisenschlamm mit Flusssäure

5.9 Untersuchung des Theisenschlammes mit Königwasserextraktion

Bei der Untersuchung des Rückstandes nach Königwasserextraktion wurden mittels ETV-ICP OES folgende Ergebnisse erzielt.

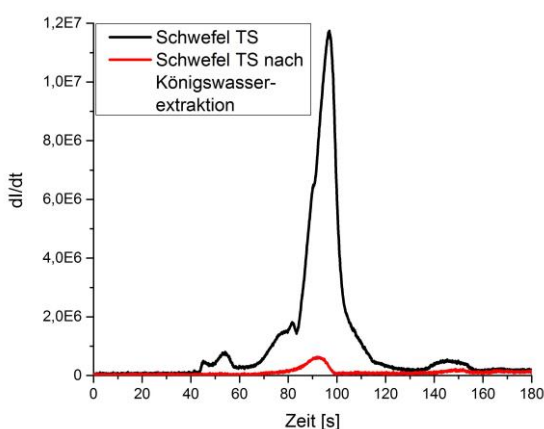


Abbildung 58: Freisetzungverhalten von Schwefel in unbehandelten Theisenschlamm und nach Königwasserextraktion

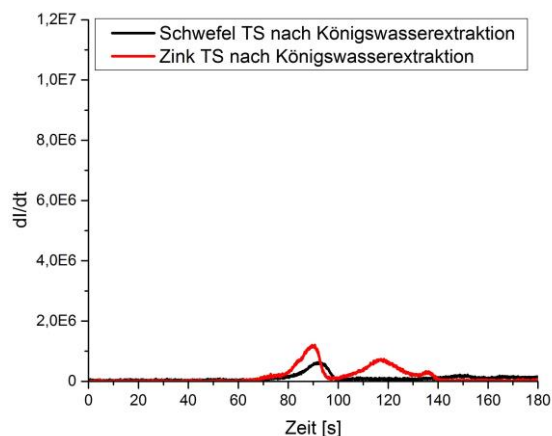


Abbildung 59: Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm nach Königwasserextraktion

In Abbildung 58 ist die Schwefelfreisetzung des unbehandelten Theisenschlammes im Vergleich zum königswasserbehandelten Theisenschlamm dargestellt. Es ist nur noch ein Peak bei 85 bis 100 s zu sehen. Die restlichen Schwefel-Verbindungen wurden aus dem Theisenschlamm herausgelöst. Der Doppelpeak bei 45 bis 60 s der auf den elementaren Schwefel und die organischen Schwefelverbindungen zurückzuführen ist, ist nach der Behandlung mit Königswasser nicht mehr vorhanden. Es kann davon ausgegangen werden, dass beide in Königswasser löslich sind. Abbildung 59 zeigt das Freisetzungsverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm nach der Behandlung mit Königswasser. Wie bereits in Abbildung 8, (S. 22) ist hier bei 80 bis 110 s die Zink-Schwefel-Spezies Zinksulfid zu erkennen. Dies kann jedoch nicht durch das Diffraktogramm (Abbildung 61) bestätigt werden, da dort kein Wurtzit (ZnS) oder Sphalerit (ZnS) detektiert wurde. In Abbildung 60 ist das Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm nach der Behandlung mit Königswasser dargestellt. Bei der Betrachtung der Abbildung 60 treten zwei Bleipeaks auf. Der Doppelpeak hat seine Maxima bei 80 s und 90 s. Der Peak bei 90 s stellt Bleisulfat dar. Dies wird dadurch bestätigt, dass im Diffraktogramm (Abbildung 61) eine geringe Menge Anglesit (PbSO_4) analysiert worden ist. Bleisulfid wird durch die Salzsäure und die Salpetersäure [50] vollständig aus dem Theisenschlamm herausgelöst.

Durch die Behandlung des Theisenschlammes mit Königswasser (Abbildung 58) treten im Timescan von 140 s bis 180 s mehrere Peaks auf. Aufgrund der hohen Temperaturen (1 000 bis 2 000 °C) könnten dies die Kupfer-Schwefel-Verbindungen, Nickel-Schwefel-Verbindungen, Eisen-Arsen-Schwefel-Verbindungen oder Cobalt-Schwefel-Verbindungen sein. In der Literatur wurden bisher keine Löslichkeitsversuche von den untersuchten Mineralien in Königswasser [50] beschrieben. Es kann von einer Unlöslichkeit der Mineralien, anhand der vorliegenden Ergebnisse, ausgegangen werden (siehe Anhang A.2, S. 66).

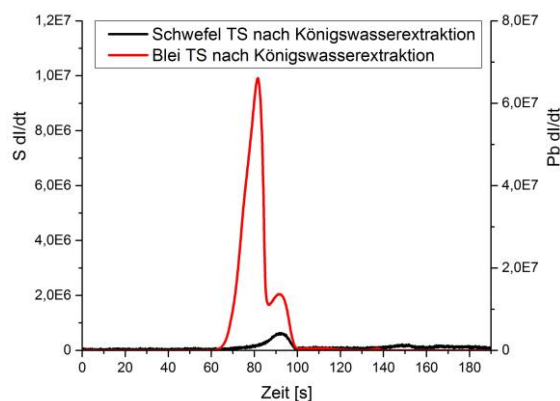


Abbildung 60: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm nach Königswasserextraktion

Im Diffraktogramm des Rückstandes (Abbildung 61) bei der Behandlung mit Königswasser ist zu erkennen, dass Muscovit (Mu), Quarz (Q) und Clinoclas (Cl) die vorherrschenden Mineralien sind. Geringe Mengen an Anglesit (An) und Paramelaconit (Pa) sind ebenfalls enthalten.

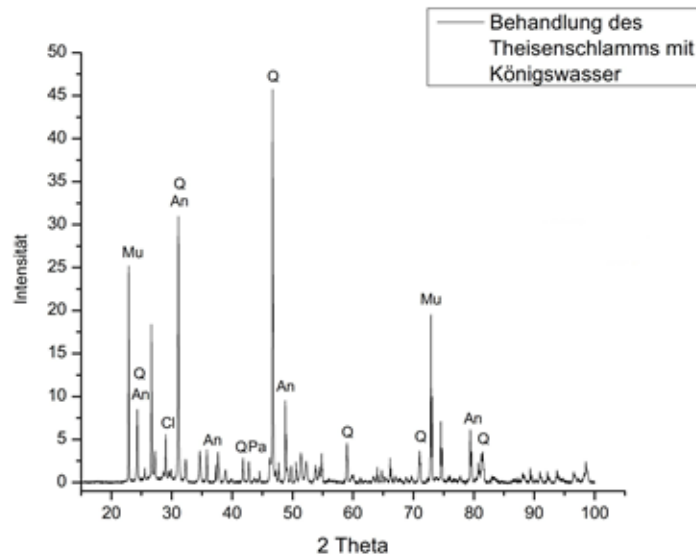


Abbildung 61: Diffraktogramm des Theisenschlammes nach der Behandlung mit Königswasser

Vergleicht man das Diffraktogramm von unbehandeltem Theisenschlamm (siehe Abbildung 14 S. 26) mit dem Diffraktogramm von Theisenschlamm, behandelt mit Königswasser (Abbildung 61), fällt auf, dass Wurtzit, Sphalerit, Galenit, Chalcopyrit, Enargit, Calcit und Scrutinyit bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Königswasser nicht mehr im Diffraktogramm zu finden sind.

Dies bestätigt ebenfalls das Verschwinden der Blei-Schwefel-Spezies im Timescan (Abbildung 60). Chalcopyrit ist in Königswasser löslich [50]. Für die Löslichkeiten von Wurtzit, Sphalerit, Galenit, Enargit, Calcit und Scrutinyit in Königswasser wurden in der Literatur bis jetzt keine Löslichkeitsversuche dokumentiert. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit kann ausgesagt werden, dass diese Minerale in Königswasser unlöslich sind. Für die Löslichkeit von Muscovit und Clinoclas wurde [50] ermittelt, dass diese Mineralien in Königswasser löslich sein sollten, jedoch konnten nach der Behandlung mit Königswasser noch geringe Mengen dieser Mineralien nachgewiesen werden (siehe Anhang A.2, S. 66).

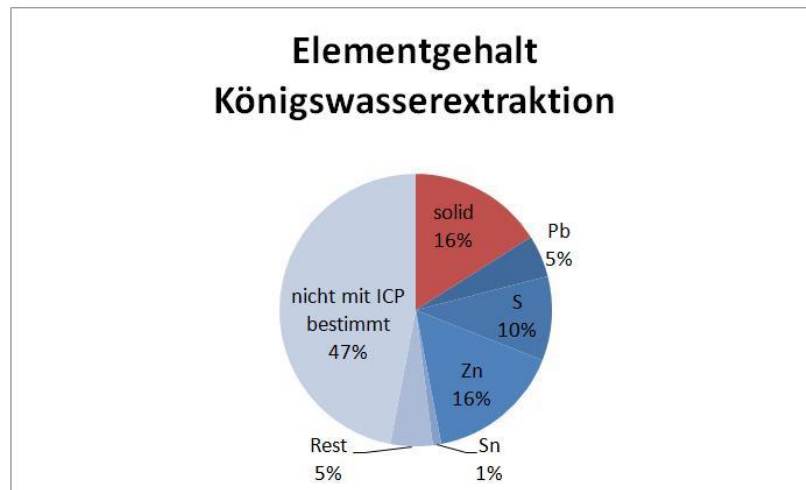


Abbildung 62: Massebilanz der Behandlung von Theisenschlamm mit Königswasser

Das Diagramm, das in Abbildung 62 dargestellt ist, zeigt die Massebilanz der Königswasserextraktion. 16 % (m/m) des Theisenschlammes sind nicht löslich und liegen als Feststoff vor. 84 % (m/m) des Theisenschlammes sind löslich, mit der ICP OES konnten 37 % (m/m) nachgewiesen werden. Es wurden 16 % (m/m) Zink und 10 % (m/m) Schwefel gemessen. Dies bestätigt die Annahme, dass Königswasser den größten Anteil des Zinks aus dem Theisenschlamm herauslösen kann. Weiterhin wurden 5 % (m/m) Blei und 1 % (m/m) Zinn gemessen. Die verbleibenden 5 % (m/m) verteilen sich auf die Elemente Aluminium, Arsen, Calcium, Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Kalium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel und Antimon. Die 47 % (m/m), die nicht mittels ICP OES analysiert werden konnten, können von silikatischen Rückständen und von entstehenden Gasen, wie CO_2 und H_2S , stammen.

6 Auswertung der Bioleaching-Daten mittels ETV-ICP OES

Für die mikrobielle Laugung von Theisenschlamm wurden geeignete Mikroorganismen untersucht. Dabei wurden die Laugungsversuche zu unterschiedlichen Zeiten gestoppt und Feststoff entnommen. Für die ersten Untersuchungen wurde der entnommene Feststoff mittels ETV-ICP OES bezüglich des Schwefelgehaltes untersucht. Jedoch konnte durch das gewählte Temperaturprogramm keine Aussage über die Schwefel-Spezies getroffen werden. [25] [77] [78]

Nach Erstellung eines geeigneten Temperaturprogramms (siehe Anhang A.5, S. 73) für die Analyse der Schwefel-Spezies wurden die Proben im Rahmen dieser Arbeit erneut analysiert.

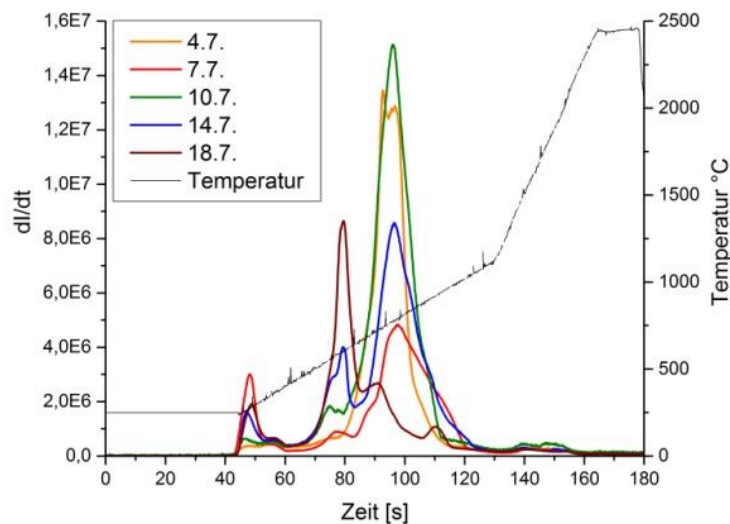


Abbildung 63: Freisetzungverhalten von Schwefel im Theisenschlamm beim Laugungsversuch mit einer Bakterienmischkultur aus Nochten

In Abbildung 63 ist die Schwefelfreisetzung für Proben an fünf unterschiedlichen Laugungstagen (4.7 bis 18.7) mit einer Bakterienmischkultur aus Nochten aufgetragen. In der Abbildung 63 zeigt sich, dass es drei Peakmaxima gibt, bei ca. 50 s, bei ca. 75 s und bei ca. 100 s. Für den Peak bei 50 s kann gesagt werden, dass sich diese Schwefel-Spezies über den gesamten Laugungszeitraum im ständigen Auf- und Abbau befindet und so immer in nahezu gleichen Intensitäten vorliegt. In Formel (4) und (5) im Kapitel 2 ist ersichtlich, dass elementarer Schwefel im Polysulfid-Mechanismus auf- und abgebaut wird. So kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei dem Peak bei 50 s um elementaren Schwefel handelt. Die Intensität des Peaks bei 75 s steigt mit der Laugungsdauer an, so dass bei dieser Schwefel-Spezies davon ausgegangen werden kann, dass

diese im Laufe des Laugungsversuchs gebildet wird. Durch Untersuchungen [38] konnte in diesem Bereich Eisensulfat zugeordnet werden.

In Abbildung 64 ist das Freisetzungsverhalten von Eisen während des Laugungsprozesses für die Versuchstage 4.7, 10.7 und 18.7 dargestellt. Bei der Betrachtung dieser Abbildung kann man erkennen, dass im Laufe des Laugungsprozesses mehr Eisen gebildet wird.

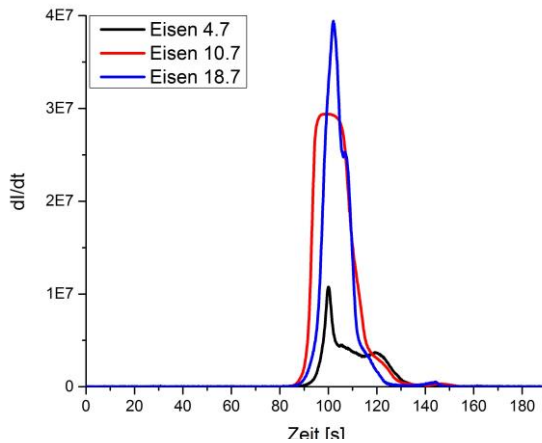


Abbildung 64: Freisetzungsverhalten von Eisen während der Laugung

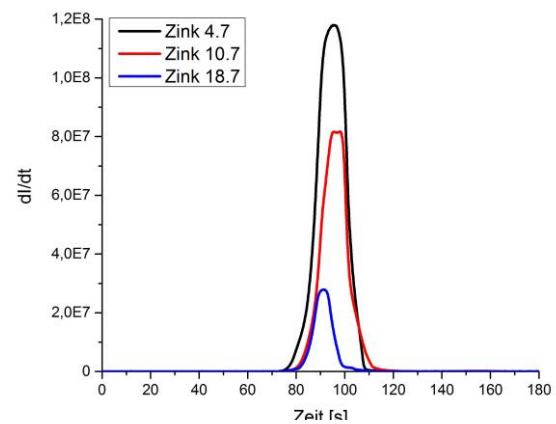


Abbildung 65: Freisetzungsverhalten von Zink während der Laugung

Auch wird beim Thiosulfat-Mechanismus in Formel (2) in Kapitel 2 Eisensulfat gebildet. Der Peak bei 100 s hat seine höchste Intensität am Tag der dritten Probenahme des Laugungsversuches. Es kann jedoch der Trend verfolgt werden, dass diese Schwefel-Spezies im Verlauf der mikrobiellen Laugung abgebaut wird und in Lösung geht. Im Laufe der Untersuchungen am Theisenschlamm, wurde dem Bereich von 80 bis 110 s die Zink-Schwefel-Spezies Zinksulfid und außerdem die Blei-Schwefel-Spezies Bleisulfid zugeordnet. In Abbildung 65 und 66 ist das Freisetzungsverhalten von Zink und Blei für die Versuchstage 4.7, 10.7 und 18.7 dargestellt. In den Abbildungen ist zu sehen, dass Zink und Blei im Laugungsprozess abgebaut werden und ebenfalls in Lösung gehen. [38]

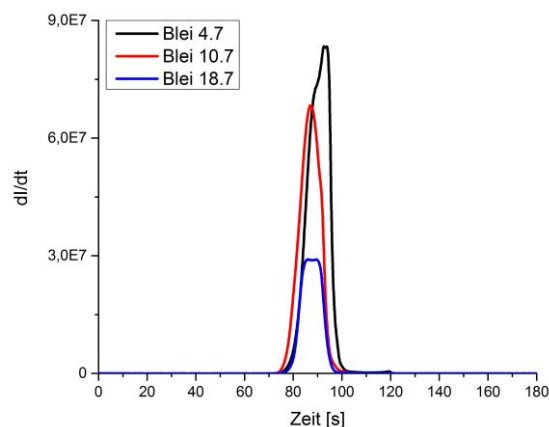


Abbildung 66: Freisetzungsverhalten von Blei während der Laugung

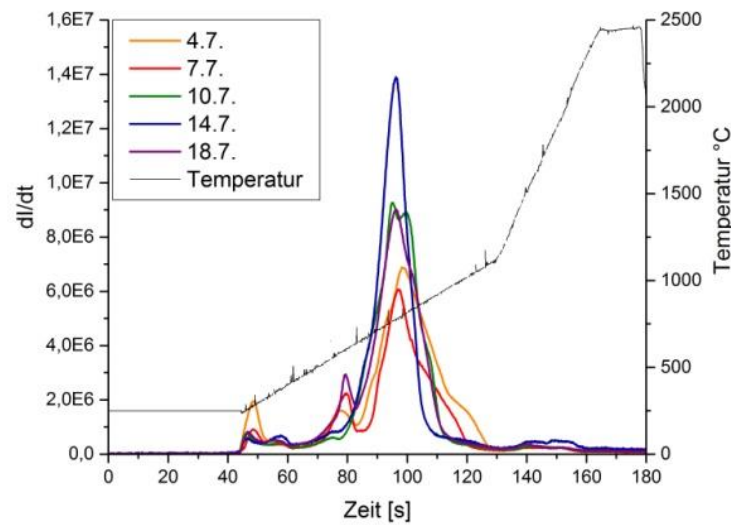


Abbildung 67: Freisetzungverhalten von Schwefel im Theisenschlamm beim Laugungsversuch mit einer Kultur von *Acidithiobacillus ferrooxidans* Ram 6F ohne Inokulation

Abbildung 67 zeigt das Freisetzungverhalten für Schwefel für Proben an fünf unterschiedlichen Laugungstagen (4.7 bis 18.7) mit einer abiotischen Kultur von *Acidithiobacillus ferrooxidans* Ram 6F [25]. Für den Peak bei 50 s ist ersichtlich, dass zu Beginn der Behandlung die höchsten Intensitäten ermittelt werden. Die Intensität des Peaks stabilisiert sich im Laufe des Laugungsversuchs. Bei dieser Verbindung handelt es sich um elementaren Schwefel. Die Intensität des Peaks bei 75 s steigt im Laufe der Laugungsversuche an und besitzt die höchste Intensität am Tag der letzten Probennahme des Laugungsversuches, so dass von einer Schwefel-Spezies ausgegangen werden kann, die gebildet wird. Diesem Peak konnte erneut Eisensulfat zugeordnet werden. Im Timescan konnte bei 80 bis 110 s die Blei-Schwefel-Spezies Bleisulfid und die Zink-Schwefel-Spezies Zinksulfid zugeordnet werden. Der Peak bei 100 s hat seine höchste Intensität nach zehn Tagen (14.7) des Laugungsversuches. [38]

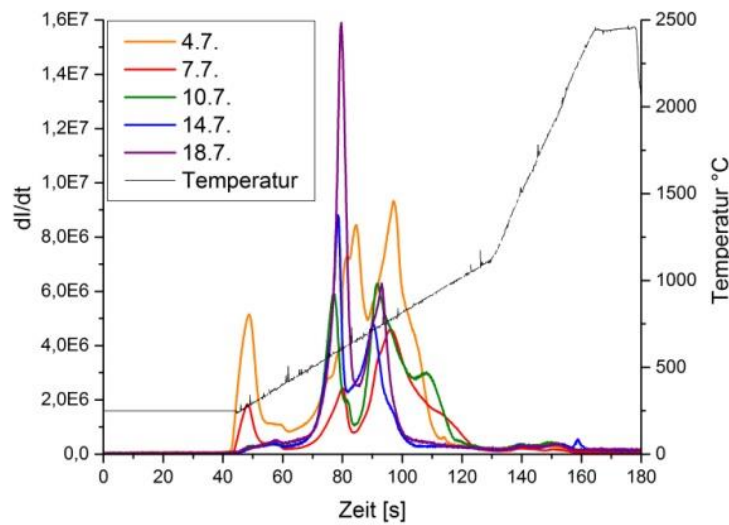


Abbildung 68: Freisetzungverhalten von Schwefel im Theisenschlamm beim Laugungsversuch mit *Acidithiobacillus ferrooxidans* Ram 6F

In Abbildung 68 ist die Schwefelfreisetzung für Proben an fünf unterschiedlichen Laugungstagen (4.7 bis 18.7) mit *Acidithiobacillus ferrooxidans* Ram 6F aufgetragen. Bei der Betrachtung der Abbildung 68 fällt auf, dass es Unterschiede zu den beiden anderen Behandlungen der Mischkultur aus Nochten und der Kultur von *A. ferrooxidans* ohne Inokulation gibt. Die Intensität des Peaks bei 50 s wird im Laufe des Laugungsversuchs immer geringer, so dass davon ausgegangen werden kann, dass diese Schwefel-Spezies im Laugungsversuch abgebaut wird. Ein Grund kann dafür sein, dass *Acidithiobacillus ferrooxidans* den elementaren Schwefel oxidiert. Diese Schwefel-Spezies bei 75 s lässt sich wieder durch [38] auf Eisensulfat zurückführen. Im Timescan wurde der Zeit bei 80 bis 110 s Bleisulfid und Zinksulfid zugeordnet. Der Peak bei 100 s unterscheidet sich stark von den anderen Laugungsversuchen. Der Peak bei 110 bis 120 s konnte in vorangegangenen Arbeiten [38] der Eisen-Schwefel-Spezies Pyrit zugeordnet werden. Bei der Betrachtung der Abbildung 68 ist ersichtlich, dass Pyrit zu Beginn der mikrobiellen Laugung im Theisenschlamm vorhanden ist, dann jedoch durch die Organismen zu löslichen Substanzen oxidiert wird. [75] [76] Dies wird dadurch bestätigt, dass *Acidithiobacillus ferrooxidans* in der Lage ist zweiwertiges Eisen zu oxidieren.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Schwefel-Spezies wurden durch die Forschung bereits in Braunkohlen [79] und Erdöl [54] bestimmt. Ziel dieser Arbeit war es, Schwefel-Spezies im Theisenschlamm mittels ETV-ICP OES zu identifizieren. Es wurde gezeigt, dass dies mit dieser Methode möglich ist. Jedoch muss durch die Komplexität der Matrix des Theisenschlamm darauf geachtet werden, dass die Ergebnisse mit anderen Methoden zusätzlich überprüft werden. In der vorliegenden Arbeit wurde Röntgendiffraktometrie, Thermogravimetrie, und Ionenchromatographie genutzt. Der Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Methoden bestätigten übereinstimmend die Ergebnisse der ETV-ICP OES-Messung.

Außerdem ist es wichtig, bei der Zuordnung der Schwefel-Spezies Vergleichsminerale für die Überprüfung zu messen.

In dieser Arbeit konnten dem Theisenschlamm die in Tabelle 2 bekannten Schwefel-Spezies zugeordnet werden. Die Temperaturbereiche wurden aus dem Temperaturprogramm entnommen.

Tabelle 2: Zuordnung der Schwefel-Spezies für das genutzte Temperaturprogramm

Zeit [s]	Temperatur [°C]	Schwefel-Verbindungen
45-50	100 - 250	elementarer Schwefel
50 - 60	250 - 600	organische Schwefelverbindungen
75 - 80	750 - 900	Blei-Schwefel-Spezies (Anglesit, PbSO_4)
77	760	Antimon-Schwefel-Spezies (Tetrahedrit, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$)
100 s	1100	Zink-Schwefel-Spezies (Boyleit, $\text{ZnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)
80 - 110	900 - 1200	Molybdän-Schwefel-Spezies (MoS_2)
80 - 110	900 - 1200	Zink-Schwefel-Spezies (Sphalerit und Wurtzit, ZnS)
80 - 95	900 - 1000	Blei-Schwefel-Spezies (Galenit, PbS)
110 - 120	1200 - 1250	Eisen-Schwefel-Spezies (Pyrit, FeS_2)
125	1350	Kupfer-Schwefel-Verbindung
150	1750	Nickel-Schwefel-Verbindung
165	2000	Eisen-Arsen-Schwefel-Verbindung Cobalt-Schwefel-Verbindung

Durch die Vergleichsminerale Sphalerit, Wurtzit, Galenit und Pyrit ist es gelungen, bereits im unbehandelten Theisenschlamm Schwefel-Spezies zuzuordnen.

Bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Wasser ließen sich Anglesit, Boyleit, Millerit und Calcit lösen, was durch die XRD-Messung bestätigt wurde. Diese Löslichkeit von Theisenschlamm wurde durch die Zugabe von Methanol verbessert, da durch

das Methanol die Oberflächenspannung abgesenkt, ein besseres Benetzungsverhalten erzielt und dadurch eine verbesserte Löslichkeit erhalten wurde.

Bleisulfid ist sehr gut in Salzsäure löslich, dadurch konnte Anglesit im Timescan zugeordnet werden. Zinksulfid kann jedoch nicht vollständig mit Salzsäure aus dem Theisenschlamm herausgelöst werden. Mit einer längeren Behandlungszeit könnte untersucht werden, ob sich mehr Zinksulfid in Salzsäure löst.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure konnte festgestellt werden, dass Zinksulfid und Bleisulfid aus dem Theisenschlamm herausgelöst wurden. Dies konnte bei der Behandlung mit Königswasser bestätigt werden. Am Ende der Behandlungen mit Salpetersäure und Königswasser waren nur noch Anglesit und siliciumhaltige Minerale im Rückstand enthalten.

Bei der Behandlung des Theisenschlammes mit Ammoniak-Lösung fiel auf, dass die Löslichkeit des Theisenschlammes in Ammoniak-Lösung stark temperaturabhängig ist. In Ammoniak-Lösung bei 20 °C lösen sich mehr Minerale als bei der Verwendung von Ammoniak-Lösung mit 7 °C. Auffällig ist, dass sich Anglesit in Ammoniak-Lösung bei 20 °C nicht gelöst hat, jedoch in Ammoniak-Lösung mit 7 °C sehr gut löslich ist. Ein Grund für dieses Lösungsverhalten ist, dass bei anorganischen Verbindungen bei der Zugabe von Ammoniak-Lösung Ammoniakatbildung $[XY_n \cdot mNH_3]$ erfolgen kann. Diese Ammoniakatbildung hat zur Folge, dass die Löslichkeit der anorganischen Verbindungen nicht bei Wärmeaufnahme, sondern bei Wärmeabgabe eintritt. Daraus folgt ein negativer Temperaturkoeffizient. [73] [74]

Bei der Verwendung der Lösungsmittel in unterschiedlicher Reihenfolge für die sequentiellen Extraktionen ergab sich im Rückstand nach allen Extraktionsschritten ein vergleichbares Freisetzungsverhalten im Timescan. Am Ende der sequentiellen Extraktion konnten nur noch alpha-Schwefel, Muscovit, Chalcopyrit und Quarz im Rückstand nachgewiesen werden.

Im Timescan konnte bei 140 bis 160 s sulfatisches Calcium [67] zugeordnet werden. Das Calcium ist laut [59] nicht im Theisenschlamm vorhanden. Das Auftreten dieser Schwefel-Spezies wird durch die Salzfracht verursacht.

Die Verwendung der Flusssäure initiiert das Herauslösen der silikatischen Bestandteile aus dem Theisenschlamm. Dies führte zu einer Aufkonzentration im Rückstand, so dass die organischen Schwefelverbindungen bei 50 bis 60 s identifiziert werden konnten. Durch die Messung von elementarem Schwefel konnte dem Peak bei 45 bis 50 s der elementare Schwefel zugeordnet werden.

Die Anwesenheit des Calciumcarbonates im Theisenschlamm führte bei der Darstellung der Ergebnisse als Massebilanz zu Problemen, da durch die Behandlung mit den verwendeten Lösungsmitteln Kohlenstoffdioxid entweicht und eine Differenz in der Massebilanz entsteht. Durch die Zugabe von Salzsäure zu Zinksulfid kann außerdem Schwefelwasserstoff gebildet werden.

Mit der Zuordnung der Schwefel-Spezies und dem verbesserten Temperaturprogramm erfolgte die erneute Messung der Proben der mikrobiellen Laugung. Der Auf- und Abbau der Schwefel-Spezies an fünf Laugungstagen wurde umfassend dokumentiert. Es konnte festgestellt werden, dass der elementare Schwefel durch die Mikroorganismen im ständigen Gleichgewicht gebildet und abgebaut wird. Das Freisetzungsverhalten von Eisen zeigt, dass Eisensulfat im Laufe der mikrobiellen Laugung gebildet wird. Außerdem konnte verdeutlicht werden, dass Zinksulfid und Bleisulfid während des Laugungsprozesses in eine lösliche Form umgewandelt werden. Durch die Aufklärung dieser Schwefel-Spezies ist es nun möglich, die mikrobielle Laugung für den Theisenschlamm zu optimieren.

Wegen der sich stark überlagernden Schwefel-Spezies ist es schwer, eine genaue Zuordnung zu treffen. Für weitere Untersuchungen der Schwefel-Spezies werden Vergleichsminerale von Kupfer-Schwefel-Verbindungen (Bornit, Neodigenit, Chalcosin, Tennantit, Chalcopyrit, Tetrahedrit), Nickel-Schwefel-Verbindungen (Millerit, Nickelit, Maucherit), Eisen-Arsen-Schwefel-Verbindungen (Arsenopyrit) und Cobalt-Schwefel-Verbindungen (Safflorit, Linneit) benötigt, um diese den Maxima von 125 s, 150 s und 165 s eindeutig zuordnen zu können.

Bei der Benutzung von Methanol für die mikrobielle Laugung muss darauf geachtet werden, dass die Menge an Methanol gering gehalten wird, da sonst eine Abtötung oder Reduzierung der Laugungsbakterien erfolgen könnte. [65] [66] Bei einer geringen Konzentration an Methanol kann der Kohlenstoff auch als Energiequelle für die Mikroorganismen dienen.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Funktionsweise des Theisenwäschers
- Abbildung 2: Übersichtskarte der Mansfelder Region
- Abbildung 3: Schematische Darstellung der Thiosulfat- und der Polysulfid-Mechanismen
- Abbildung 4: Grafische Darstellung der elektrothermischen Verdampfung
- Abbildung 5: Aufbau Röntgendiffraktometer
- Abbildung 6: Masseverlust und Reaktionsrate von Weizenstroh (WS) und Braunkohle aus dem Rheingebiet (HKN) gegen die Temperatur aufgetragen
- Abbildung 7: Freisetzungverhalten von Schwefel in der unbehandelten Theisenschlamm-Probe mit angepasstem Temperaturprogramm
- Abbildung 8: Freisetzungverhalten von Zink und Schwefel in der Theisenschlamm-Probe, im Vergleich zum Sphalerit (ZnS)
- Abbildung 9: Freisetzungverhalten von Blei in der unbehandelten Theisenschlamm-Probe im Vergleich zum Galenit (PbS)
- Abbildung 10: Freisetzungverhalten von Eisen in der Theisenschlamm-Probe im Vergleich zum Pyrit (FeS₂)
- Abbildung 11: Freisetzungverhalten von Schwefel im Theisenschlamm und Theisenschlamm mit Wasser behandelt
- Abbildung 12: Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm mit Wasser behandelt
- Abbildung 13: Freisetzungverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm mit Wasser behandelt
- Abbildung 14: Diffraktogramm des Theisenschlamms mit Wasser behandelt
- Abbildung 15: Massebilanz der Behandlung von Theisenschlamm mit Wasser
- Abbildung 16: Freisetzungverhalten von Schwefel im unbehandelten Theisenschlamm und Theisenschlamm mit Wasser und Methanol behandelt
- Abbildung 17: Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink im unbehandelten Theisenschlamm mit Wasser und Methanol behandelt
- Abbildung 18: Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink in Theisenschlamm mit Wasser und Theisenschlamm mit Wasser und Methanol behandelt
- Abbildung 19: Freisetzungverhalten von Schwefel und Blei in Theisenschlamm mit Wasser und Theisenschlamm mit Wasser und Methanol behandelt
- Abbildung 20: Freisetzungverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm mit Wasser und Methanol behandelt
- Abbildung 21: Massebilanz der Behandlung von Theisenschlamm mit Wasser und Methanol

- Abbildung 22: Freisetzungsverhalten von Schwefel im unbehandelten Theisenschlamm und Theisenschlamm mit Salzsäure behandelt
- Abbildung 23: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm mit Salzsäure behandelt
- Abbildung 24: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm mit Salzsäure behandelt
- Abbildung 25: Diffraktogramm der Behandlung des Theisenschlammes mit Salzsäure
- Abbildung 26: Elementverteilung bei der Behandlung von Theisenschlamm mit Salzsäure
- Abbildung 27: Freisetzungsverhalten von Schwefel im unbehandelten Theisenschlamm und Theisenschlamm mit Salpetersäure behandelt
- Abbildung 28: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm behandelt mit Salpetersäure
- Abbildung 29: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm mit Salpetersäure behandelt
- Abbildung 30: Diffraktogramm der Behandlung des Theisenschlammes mit Salpetersäure
- Abbildung 31: Massebilanz der Behandlung von Theisenschlamm mit Salpetersäure
- Abbildung 32: Freisetzungsverhalten von Schwefel in unbehandeltem Theisenschlamm und Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung (20 °C) behandelt
- Abbildung 33: Freisetzungsverhalten von Schwefel in unbehandeltem Theisenschlamm und Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung (7 °C) behandelt
- Abbildung 34: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung (20 °C) behandelt
- Abbildung 35: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung (7 °C) behandelt
- Abbildung 36: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung (20 °C) behandelt
- Abbildung 37: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm mit Ammoniak-Lösung (7 °C) behandelt
- Abbildung 38: Diffraktogramm des Theisenschlammes behandelt mit Ammoniak-Lösung (20 °C)
- Abbildung 39: Diffraktogramm des Theisenschlammes mit Ammoniak-Lösung (7 °C) behandelt
- Abbildung 40: Fließdiagramm der sequentiellen Extraktion mit der Reihenfolge B
- Abbildung 41: Diffraktogramm des Theisenschlammes nach Lösungsmittel I
- Abbildung 42: Diffraktogramm des Theisenschlammes nach Lösungsmittel II
- Abbildung 43: Diffraktogramm des Theisenschlammes nach Lösungsmittel III

- Abbildung 44: Diffraktogramm des Theisenschlamm nach Lösungsmittel IV
- Abbildung 45: Freisetzungsverhalten von Schwefel für die sequentielle Extraktion
- Abbildung 46: Freisetzungsverhalten von Zink für die sequentielle Extraktion
- Abbildung 47: Freisetzungsverhalten von Blei für die sequentielle Extraktion
- Abbildung 48: Löslichkeit des Schwefels der untersuchten Lösungsmittel mit der sequentiellen Extraktion der Reihenfolge B
- Abbildung 49: Löslichkeit des Zinks der untersuchten Lösungsmittel mit der sequentiellen Extraktion der Reihenfolge B
- Abbildung 50: Löslichkeit des Bleis der untersuchten Lösungsmittel mit der sequentiellen Extraktion der Reihenfolge B
- Abbildung 51: Freisetzungsverhalten von Schwefel in unbehandelten Theisenschlamm und nach Flusssäurebehandlung
- Abbildung 52: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm nach Flusssäurebehandlung
- Abbildung 53: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm nach Flusssäurebehandlung
- Abbildung 54: Diffraktogramm des Theisenschlamm nach der Behandlung mit Flusssäure
- Abbildung 55: Fließdiagramm der Flusssäurebehandlung von Theisenschlamm
- Abbildung 56: Anteile der Behandlung von Theisenschlamm mit Flusssäure
- Abbildung 57: Massebilanz der Behandlung von Theisenschlamm mit Flusssäure
- Abbildung 58: Freisetzungsverhalten von Schwefel in unbehandelten Theisenschlamm und nach Königswasserextraktion
- Abbildung 59: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm nach Königswasserextraktion
- Abbildung 60: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm nach Königswasserextraktion
- Abbildung 61: Diffraktogramm des Theisenschlamm nach der Behandlung mit Königswasser
- Abbildung 62: Massebilanz der Behandlung von Theisenschlamm mit Königswasser
- Abbildung 63: Freisetzungsverhalten von Schwefel im Theisenschlamm beim Laugungsversuch mit einer Bakterienmischkultur aus Nochten
- Abbildung 64: Freisetzungsverhalten von Eisen während der Laugung
- Abbildung 65: Freisetzungsverhalten von Zink während der Laugung
- Abbildung 66: Freisetzungsverhalten von Blei während der Laugung
- Abbildung 67: Freisetzungsverhalten von Schwefel im Theisenschlamm beim Laugungsversuch mit einer ohne Inokulation Kultur von *Acidithiobacillus ferrooxidans* Ram 6F
- Abbildung 68: Freisetzungsverhalten von Schwefel im Theisenschlamm beim Laugungsversuch mit *Acidithiobacillus ferrooxidans* Ram 6F

- Abbildung 69: Schaubild des Schachtofenprozesses mit integrierter Nasswäsche zur Theisenschlammerzeugung
- Abbildung 70: Darstellung des Temperaturprogramms für die ETV-ICP OES
- Abbildung 71: Freisetzungsverhalten von Schwefel, Zink und Blei im Theisenschlamm
- Abbildung 72: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Arsen im Theisenschlamm
- Abbildung 73: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Antimon im Theisenschlamm
- Abbildung 74: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Kupfer im Theisenschlamm
- Abbildung 75: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Molybdän im Theisenschlamm
- Abbildung 76: Diffraktogramm von Theisenschlamm
- Abbildung 77: Diffraktogramm von Theisenschlamm mit Wasser behandelt
- Abbildung 78: 2D-Plot vom IR-Spektrum der Thermogravimetrie-Messung von trockenem Theisenschlamm
- Abbildung 79: 3D-Plot vom IR-Spektrum der Thermogravimetrie-Messung von trockenem Theisenschlamm
- Abbildung 80: Thermogramm mit Temperaturverlauf von trockenem Theisenschlamm
- Abbildung 81: Thermogramm mit Wärmestrom von trockenem Theisenschlamm
- Abbildung 82: 2D-Plot vom IR-Spektrum der Thermogravimetrie-Messung von nassem Theisenschlamm
- Abbildung 83: 3D-Plot vom IR-Spektrum der Thermogravimetrie-Messung von nassem Theisenschlamm
- Abbildung 84: Thermogramm mit Temperaturverlauf von nassem Theisenschlamm
- Abbildung 85: Thermogramm mit Wärmestrom von nassem Theisenschlamm
- Abbildung 86: Freisetzungsverhalten von Schwefel im Theisenschlamm behandelt mit mikrobieller Laugung
- Abbildung 87: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm behandelt mit mikrobieller Laugung
- Abbildung 88: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm behandelt mit mikrobieller Laugung
- Abbildung 89: Freisetzungsverhalten von Schwefel und Eisen im Theisenschlamm behandelt mit mikrobieller Laugung

Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Varianten der unterschiedlichen Behandlungen sequentieller Extraktion
- Tabelle 2: Zuordnung der Schwefel-Spezies für das genutzte Temperaturprogramm
- Tabelle 3: Mineralientabelle vom Theisenschlamm
- Tabelle 4: Mineralische Bestandteile im Theisenschlamm
- Tabelle 5: Geräte Löslichkeitsversuche
- Tabelle 6: Kenndaten ICP OES
- Tabelle 7: Kenndaten IC
- Tabelle 8: Kenndaten ETV-ICP OES
- Tabelle 9: Kenndaten IR
- Tabelle 10: Kenndaten XRD
- Tabelle 11: Kenndaten Mikrowelle
- Tabelle 12: Kenndaten Thermogravimetrie
- Tabelle 13: Verwendete Substanzen
- Tabelle 14: Temperaturprogramm für die ETV-ICP OES

Anhang:

A.1 Schaubild des Schachtofenprozesses

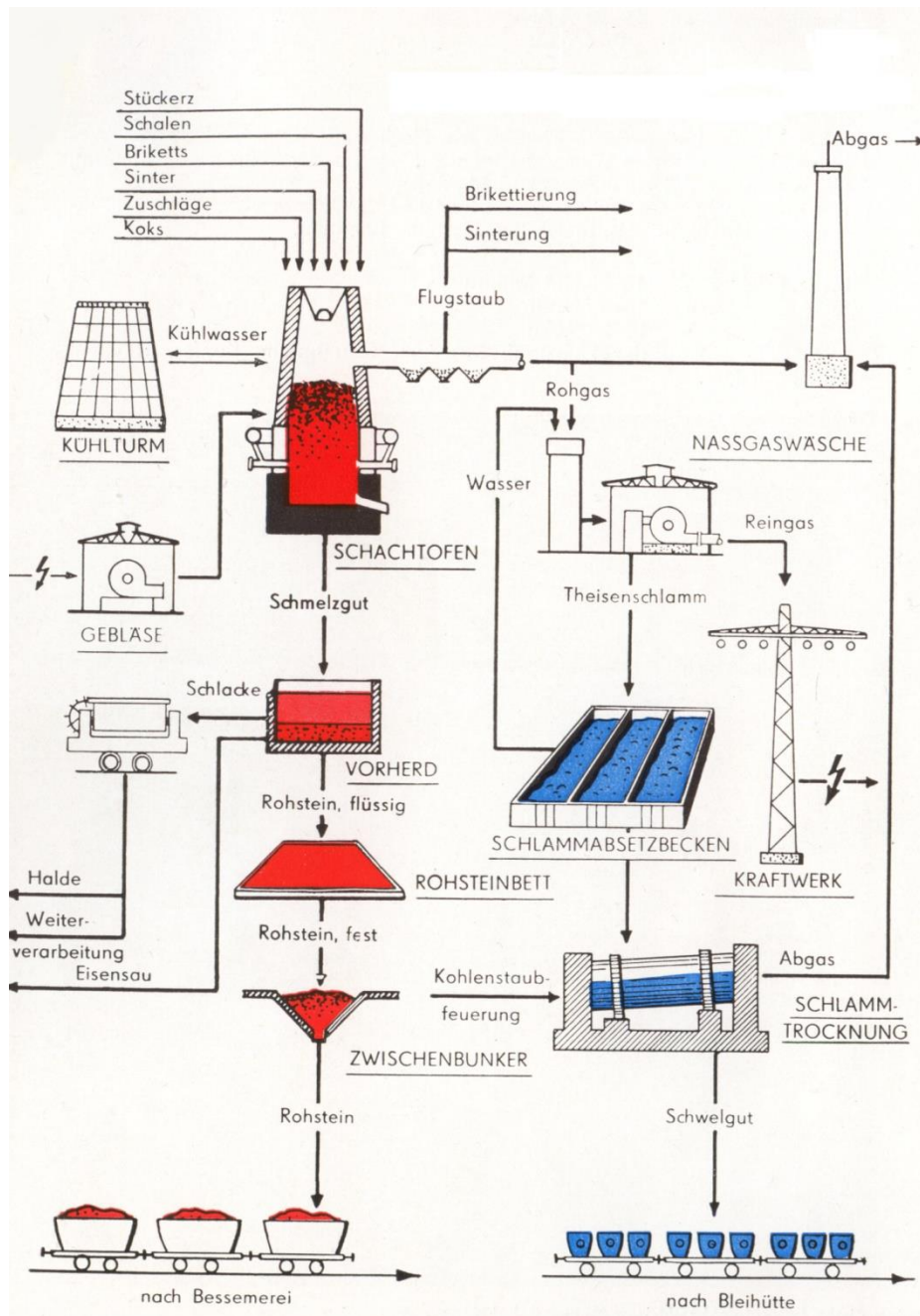


Abbildung 69: Schaubild des Schachtofenprozesses mit integrierter Nasswäsche zur Theisenschlammerzeugung [5]

A.2 Mineralientabelle vom Theisenschlamm

Tabelle 3: Mineralientabelle vom Theisenschlamm

Mineralische Bestandteile	Lösungsmittel							Zersetzungstemperatur, weitere LM
	H ₂ O	HNO ₃	HCl	Königswasser	H ₂ SO ₄	HF	NH ₃	
Wurtzit	-	konz. +	konz. +	+	+	-	-	1185 °C
Sphalerit	-	konz. +	konz. +	+	k. A.	-	-	1185 °C
Galena	-	+	konz. +	+	k. A.	+	-	1114 °C
Anglesit	0,0445 g · l ⁻¹	k. A.	k. A.	-	k. A.	+	+	1170 °C
Quarz	-	-	-	-	k. A.	+	-	1713 °C HF + Soda- schmelze, heiße Kali- lauge
Boyleit	965 g · l ⁻¹ (20°C)	k. A.	k. A.	k. A.	+	k. A.	k. A.	680 °C
Bomit	k. A.	+	k. A.	+	k. A.	k. A.	k. A.	
Neodigenit	-	k. A.	+	k. A.	kalt, verd. +	k. A.	+	
Chalcosin	-	k. A.	+	k. A.	kalt, verd. +	k. A.	+	1100 °C
Tennantit	k. A.	verd. +	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	+	Kalilauge
Marcasit	-	konz. +	k. A.	+	k. A.	k. A.	k. A.	
Chalcopyrit	k. A.	+	+	+	k. A.	+	-	
Tetrahedrit	k. A.	kalt, + schwach erwärmt	konz. +	k. A.	k. A.	+	+	

Fortsetzung Tabelle 3: Mineralientabelle vom Theisenschlamm

	H ₂ O	HNO ₃	HCl	Königs- wasser	H ₂ SO ₄	HF	NH ₃	Temp.
Galenit	-	+	konz. +	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	1114 °C
Covellit	-	k. A.	+	k. A.	kalt, verd. +	k. A.	+	507 °C
Idait	k. A.	+	k. A.	+	k. A.	k. A.	k. A.	
Pyrit	-	konz. +	k. A.	+	k. A.	k. A.	k. A.	
Pyrrhotit	-	konz. +	konz. +	k. A.	verd. +	k. A.	k. A.	1195 °C
Safflorit	k. A.	+	+	k. A.	k. A.	k. A.	+	
Molybdenit	-	warm +	k. A.	+	kochend	k. A.	k. A.	1750 °C
Millerit	4 mg·l ⁻¹	k. A.	-	k. A.	+	k. A.	+	797 °C
Nickelit	-	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	+	Arsensäure starke Min- eralsäure
Uraninit	k. A.	+	konz. +	k. A.	kochend +	k. A.	k. A.	
Enargit	k. A.	verd. +	k. A.	+	k. A.	+	+	Kalilauge
Linneit	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	+	k. A.	k. A.	konz. Mineral säure, kalte, verd. C ₂ H ₄ O ₂
Arsenpyrit	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	Essigsäure
Maucherit	-	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	+	Arsensäure, starke Min- eralsäure

Fortsetzung Tabelle 3: Mineralientabelle vom Theisenschlamm

	H ₂ O	HNO ₃	HCl	Königs- wasser	H ₂ SO ₄	HF	NH ₃	Temp.
Stromeyerit	k. A.	warm +	k. A.	k. A.	konz. +	k. A.	k. A.	
Calcit	14 mg·l ⁻¹	+	+	+	k. A.	+ -	-	1340 °C H ₂ S
Scrutinyit	-	+	+	+	+	+	+	H ₂ O ₂ , NaOH
α-Schwefel	-	konz. +	-	+	+	k. A.	1,36 g 0,1 l	
Clinoclas	-	konz. +	konz. +	+ -	konz. +	-	+	
Muscovit	-	+	+	+ -	+	+	k. A.	
Parame- laconit	-	+	+	-	+	+	-	H ₃ PO ₄

+ löslich [39]

- nicht löslich [39]

+ löslich und durch die Löslichkeitsversuche in dieser Arbeit ermittelt

- nicht löslich und durch die Löslichkeitsversuche in dieser Arbeit ermittelt

k.A. keine Angaben zum Lösungsmittel [50]

konz. konzentrierte Lösung als Lösungsmittel [50]

Abbildung 4: Mineralische Bestandteile im Theisenschlamm

Mineralische Bestandteile	Empirische Formel der Hauptkomponenten	Empirische Formel der Mineralien
Wurtzit	ZnS	$(\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{S}$
Sphalerit	ZnS	$(\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{S}$
Galenit	PbS	PbS
Anglesit	PbSO ₄	PbSO ₄
Quarz	SiO ₂	SiO ₂
Boyleit	ZnSO ₄ · 4H ₂ O	$(\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Bomit	Cu ₅ FeS ₄	Cu ₅ FeS ₄
Neodigenit	Cu ₉ S ₅	Cu _{1.8} S
Chalcosin	Cu ₂ S	Cu ₂ S
Tennantit	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	Cu ₁₀ (Fe _{0.75} Zn _{0.25}) ₂ As ₄ S ₁₃
Marcasit	FeS ₂	FeS ₂
Chalcopyrit	CuFeS ₂	CuFeS ₂
Tetrahedrit	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	Cu ₁₀ (Fe _{0.75} Zn _{0.25}) ₂ Sb ₄ S ₁₃
Covellit	CuS	CuS
Idait	Cu ₅ FeS ₆	Cu ₃ FeS ₄
Pyrit	FeS ₂	FeS ₂
Pyrrhotit	FeS	Fe _{1-x} S
Safflorit	CoAs ₂	CoAs ₂
Molybdenit	MoS ₂	MoS ₂
Millerit	NiS	NiS
Nickelit	NiAs	NiAs
Uraninit	UO ₂	UO ₂
Enargit	Cu ₃ AsS ₄	Cu ₃ AsS ₄
Linneit	Co ₃ S ₄	Co ²⁺ Co ³⁺ ₂ S ₄
Arsenopyrit	FeAsS	FeAsS
Maucherit	Ni ₄ As ₃	Ni ₁₁ As ₈

Fortsetzung Abbildung 4: Mineralische Bestandteile im Theisenschlamm

Mineralische Bestandteile	Empirische Formel der Hauptkomponenten	Empirische Formel der Mineralien
Stromeyerit	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$	AgCuS
Calcit	CaCO_3	CaCO_3
Scrutinyit	PbO_2	alpha-PbO ₂
α-Schwefel	S	S
Clinoclas	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$
Muscovit	$(\text{KF})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})$	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$
Paramelaconit	$\text{Cu}_2^{1+}\text{Cu}_2^{2+}\text{O}_3$	$\text{Cu}_2^{1+}\text{Cu}_2^{2+}\text{O}_3$

A.3 Geräteparameter

Tabelle 5: Geräte Löslichkeitsversuche

Gerät	Typ/ Hersteller
Schüttelmaschine	MRK 13, HLC
Ofen	wst 5010, mLw
Waage	Kern 770

Tabelle 6: Kenndaten ICP OES

Gerät	iCAP Dual View
Zerstäuber	Mira Mist, Burgener Reasearch InC
Sprühkammer	Conical Spray Chamber, ThermoFisher Scientific
Standard	10 mg · l ⁻¹ Schwefel, 10 mg · l ⁻¹ Merck IV 10 mg · l ⁻¹ Antimon, Zinn, Molybdän

Tabelle 7: Kenndaten IC

Anionen	Gerät	ICS-2000
	Firma	Dionex
	Eluent	22 mmol KOH
	Flussrate	0,35 ml · min ⁻¹
	Säule	Ion Pac AS11-HC
	Detektor	Leitfähigkeit
Kationen	Gerät	850 Professional IC
	Firma	Metrohm
	Eluent	2 mM Salpetersäure, 0,7 mM Dipicolinsäure
	Flussrate	0,9 ml · min ⁻¹
	Säule	Metrosep C4
	Detektor	Leitfähigkeit

Tabelle 8: Kenndaten ETV-ICP OES

ETV	Gerät	ETV 4000 C
	Firma	Spectral Systems
ICP	Firma	Spectro Arcos
	Plasmatemperatur	1400 K
	Reaktionsgas	CCl ₂ F ₂ , Argon

Tabelle 9: Kenndaten IR

Gerät	Nicolet 380 FT-IR
Vibrator	Manfred von Ardenne DDR GM 9458
Presse	specac

Tabelle 10: Kenndaten XRD

Gerät	D8 Discover
Firma	Bruker
Software	Diffac Commander, Diffac EVA v3.2, TOPAS

Tabelle 11: Kenndaten Mikrowelle

Gerät	START 1500 Microwave Extractor		
Firma	MLS GmbH		
Programm	Zeit [min]	E [W]	T [°C]
	5	1200	130
	8	1200	190
	15	1000	190
	20	0	25

Tabelle 12: Kenndaten Thermogravimetrie

Thermogravimetrie	Gerät	TGA/DSC 1, STARe System
	Firma	Mettler Toledo
	Programm	STARe
Gassteuerung	Gerät	GC 200
	Firma	STARe System
Kühlung	Gerät	CC415
	Firma	huber
IR	Gerät	TGA/FT-IR, Nicolet iS10
	Firma	ThermoFisher Scientific
	Programm	OMNIC
MS	Gerät	GSD 320, QMA 200 M, C-SEM/Faraday
	Firma	ThermoStar
	Programm	QUADERA

A.4 Chemikalien

Tabelle 13: Verwendete Substanzen

Substanz	Qualität	Hersteller
Salpetersäure	Normapur	VWR
Salzsäure	Normapur	VWR
35 %ige Ammoniak-Lösung	Normapur	VWR
Flusssäure	Suprapur	Roth
Methanol	Normapur	VWR
Multi-Element-Standard/ Merck IV		Merck
KOH	p.A.	Roth
Dipicolinsäure	p.A.	Roth
Kaliumbromid	p.A.	Roth
Caliumcarbonat	pure	AppliChem

A.5 Temperaturprogramm ETV-ICP OES

Tabelle 14: Temperaturprogramm für die ETV-ICP OES

Zeit [min]	T [°C]
10	100
20	200
100	1500
35	2430
13	2450
32	300
10	0

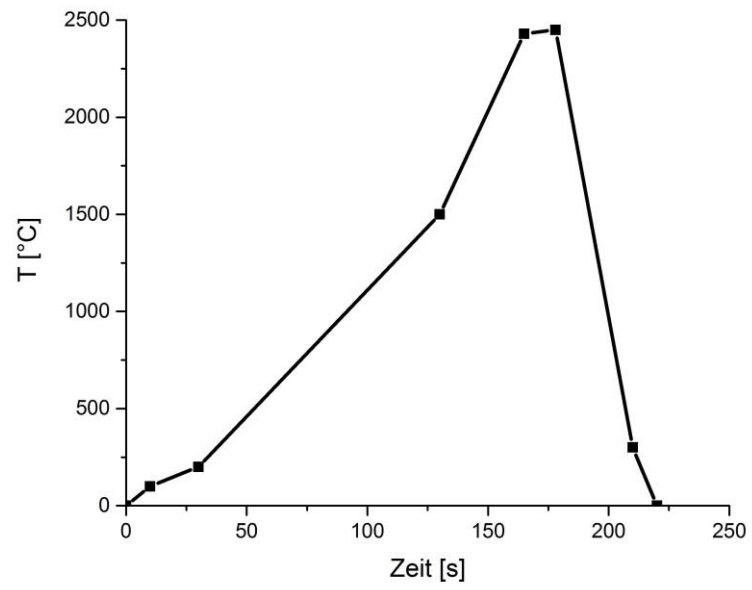


Abbildung 70: Darstellung des Temperaturprogramms für die ETV-ICP OES

A.6 Timescans

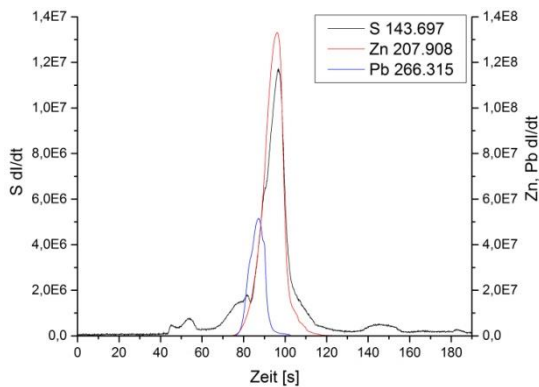


Abbildung 71: Freisetzungverhalten von Schwefel, Zink und Blei im Theisenschlamm

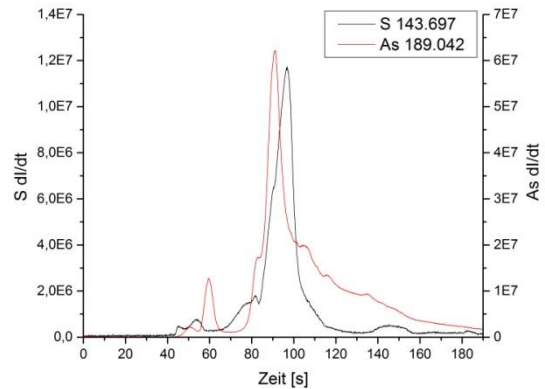


Abbildung 72: Freisetzungverhalten von Schwefel und Arsen im Theisenschlamm

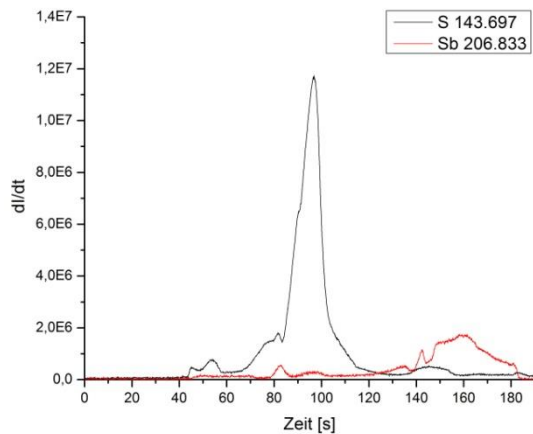


Abbildung 73: Freisetzungverhalten von Schwefel und Antimon im Theisenschlamm

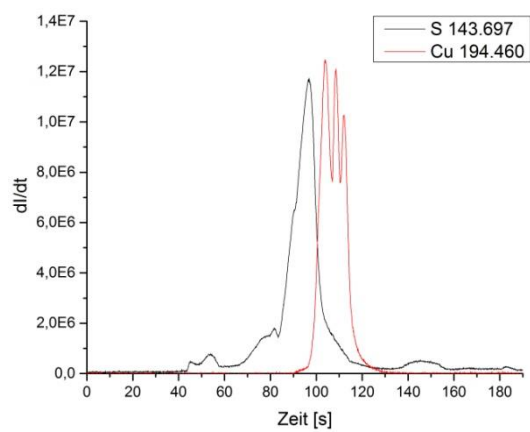


Abbildung 74: Freisetzungverhalten von Schwefel und Kupfer im Theisenschlamm

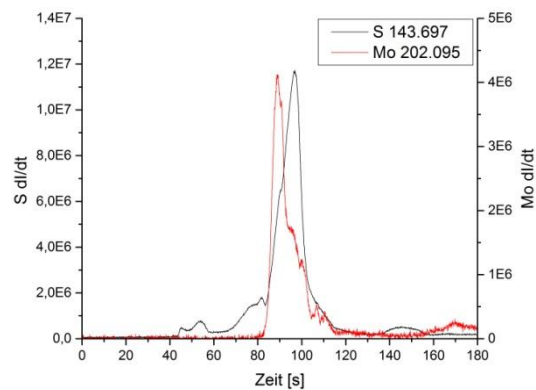


Abbildung 75: Freisetzungverhalten von Schwefel und Molybdän im Theisenschlamm

A.7 Diffraktogramme

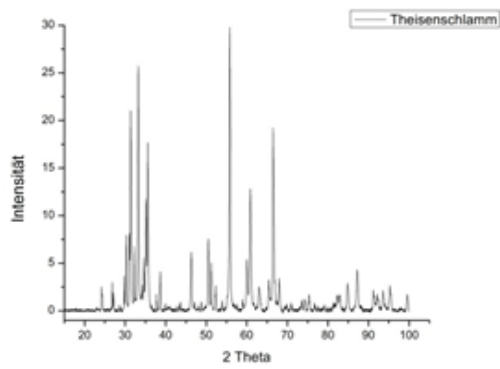


Abbildung 76: Diffraktogramm von Theisenschlamm

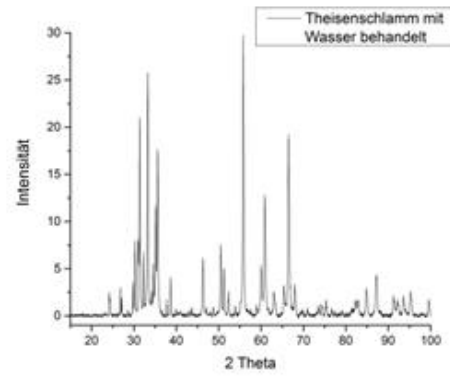


Abbildung 77: Diffraktogramm von Theisenschlamm mit Wasser behandelt

A.8 Thermogramme

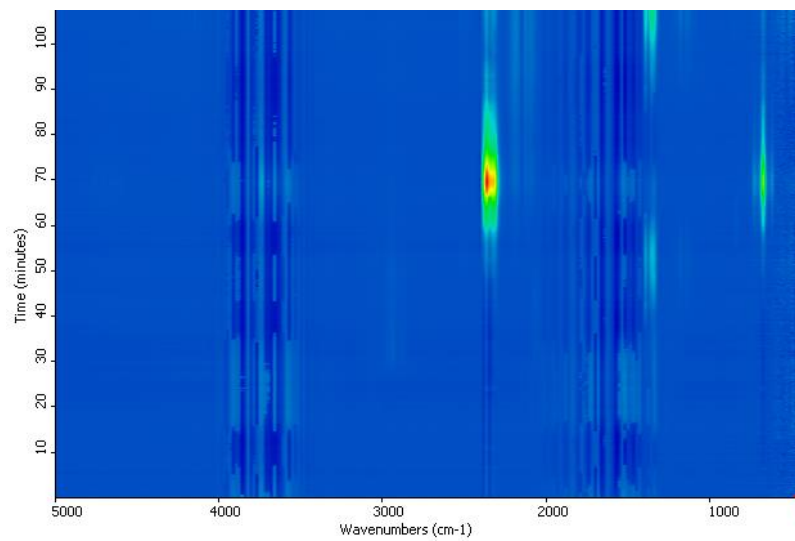


Abbildung 78: 2D-Plot vom IR-Spektrum der Thermogravimetrie-Messung von trockenem Theisenschlamm

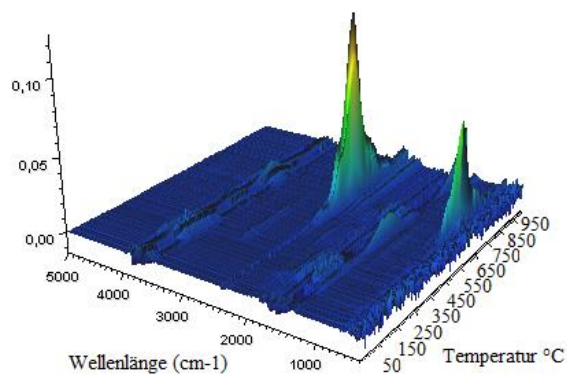


Abbildung 79: 3D-Plot vom IR-Spektrum der Thermogravimetrie-Messung von trockenem Theisenschlamm

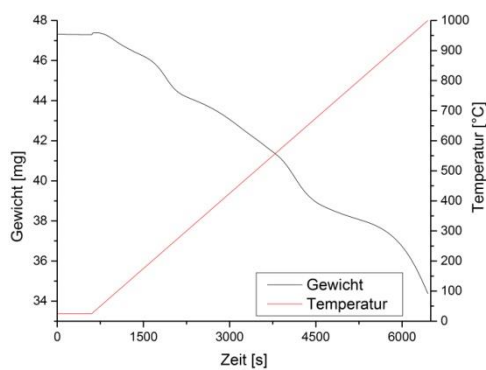


Abbildung 80: Thermogramm mit Temperaturverlauf von trockenem Theisenschlamm

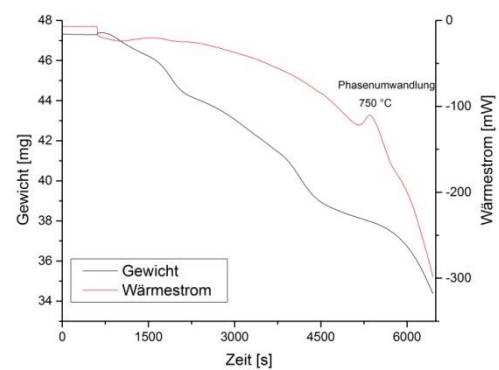


Abbildung 81: Thermogramm mit Wärmestromverlauf von trockenem Theisenschlamm

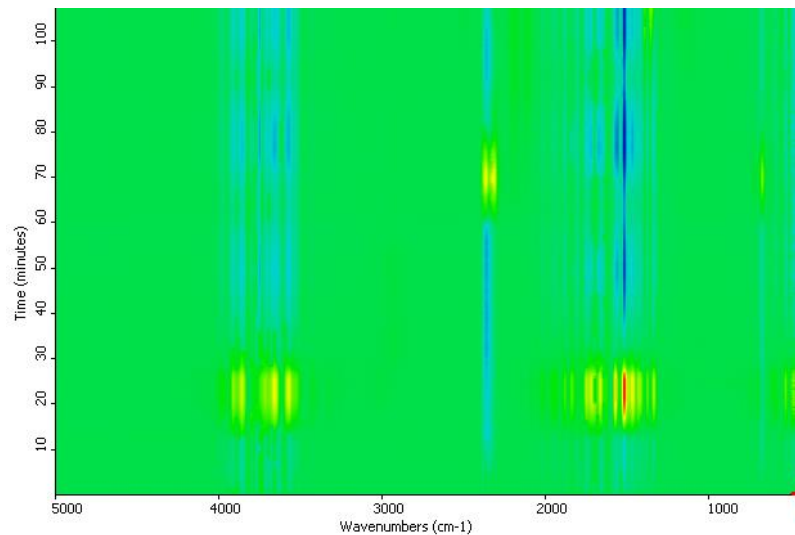


Abbildung 82: 2D-Plot vom IR-Spektrum der Thermogravimetrie-Messung von nassem Theisenschlamm

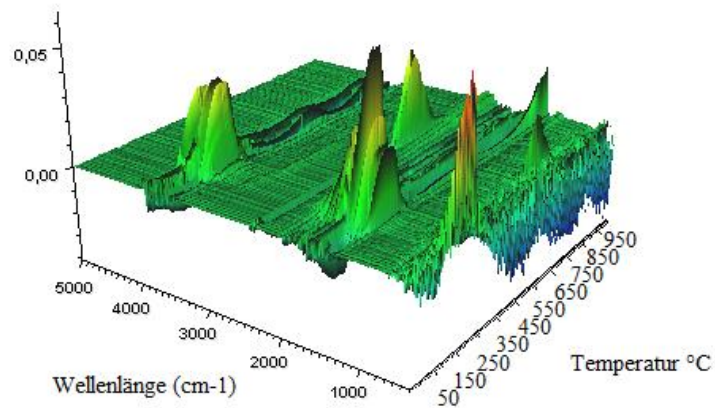


Abbildung 83: 3D-Plot vom IR-Spektrum der Thermogravimetrie-Messung von nassem Theisenschlamm

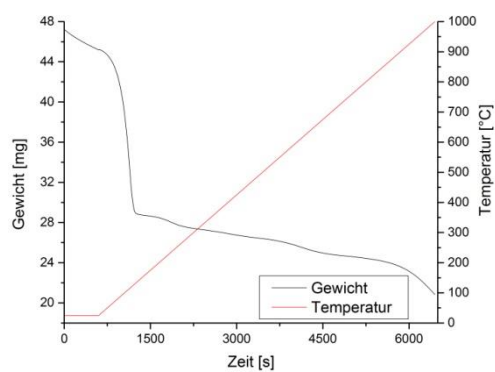


Abbildung 84: Thermogramm mit Temperaturverlauf von nassem Theisenschlamm

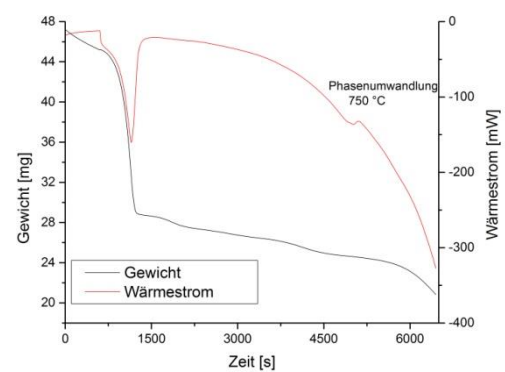


Abbildung 85: Thermogramm mit Wärmestrom von nassem Theisenschlamm

A.9 Timescans der mikrobiellen Laugung

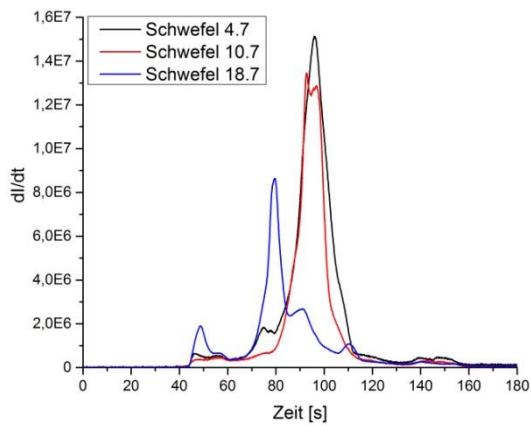


Abbildung 86: Freisetzungverhalten von Schwefel im Theisenschlamm behandelt mit mikrobieller Laugung

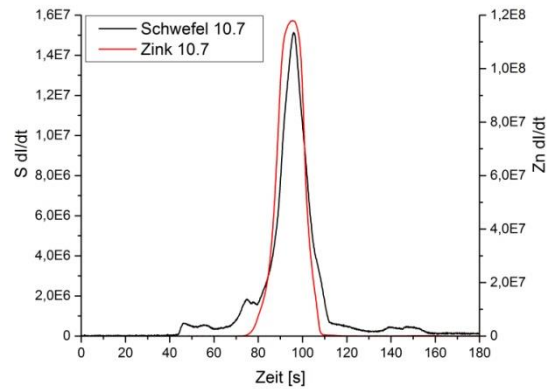


Abbildung 87: Freisetzungverhalten von Schwefel und Zink im Theisenschlamm behandelt mit mikrobieller Laugung

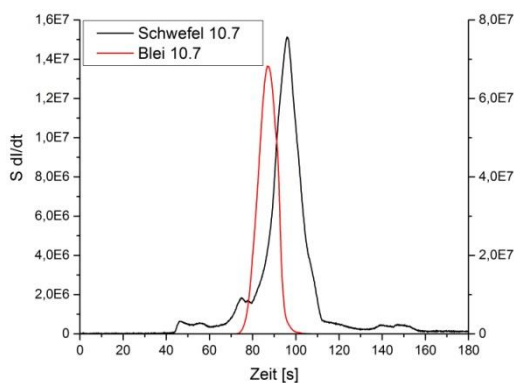


Abbildung 88: Freisetzungverhalten von Schwefel und Blei im Theisenschlamm behandelt mit mikrobieller Laugung

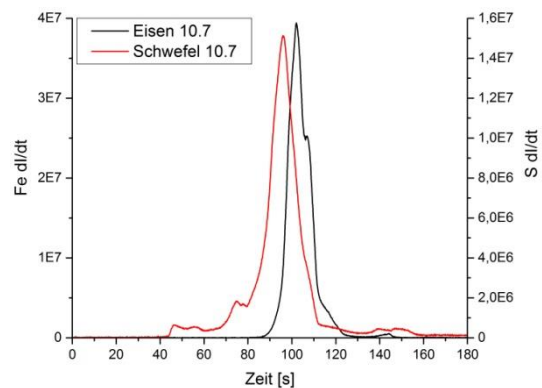


Abbildung 89: Freisetzungverhalten von Schwefel und Eisen im Theisenschlamm behandelt mit mikrobieller Laugung

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) (2012): *Wirtschaftsstrategische Rohstoffe für den Hightech-Standort Deutschland*, Forschungs- und Entwicklungsprogramm des BMBF für neue Rohstofftechnologien.
- [2] Roloff, P. (1999): *Mansfeld. Die Geschichte des Berg- und Hüttenwesens*, Verein Mansfelder Berg- und Hüttenleute e.V., Eisleben.
- [3] IUPAC (2000): *Pure and Applied Chemistry* 72, S. 1453–1470.
- [4] Brandt, H. (2007): *Screening auf Metalle auf der Basis von HPLC-ICP-AES-Kopplungen*, Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg.
- [5] Eisenächer, W.; Lange, P. (1998): *Der Kupferseigerprozeß und das Mansfelder Kupfer. Graf Albrecht von Mansfeld und seine Beziehungen zum Seigerhüttenwesen*, Mansfeld-Museum (Schriftenreihe / Mansfeld-Museums, N.F., 3), Hettstedt.
- [6] Jankowski, G. (1995): *zur Geschichte des Mansfelder Kupferschieferbergbaus*, GDMB, Clausthal-Zellerfeld.
- [7] Wege, F.-W. (2000): *Bergbau- und Rückstandshalden des Mansfelder Kupferschieferbergbau*, Mansfeld-Museum (Schriftenreihe / Mansfeld-Museums, N.F., 5), Hettstedt.
- [8] Reiß, M.; Gock, E. (2000): *Zum Verwitterungsverhalten von Theisenschlämmen der ehemaligen Kupferhütte Helbra*, Schriftenreihen des Mansfeld-Museums (neue Folge), Hettstedt.
- [9] Rudi G., Eduard T. (1999): *Patent Theisenschlamm*, München.
- [10] Despotovic, P. (1999): *Schwermetallmobilität in typischen Haldenablagerungen des ehemaligen Hüttenstandortes Helbra*, Studienarbeit, Technische Universität Berlin.
- [11] Marinos, P. G. (1997): *Engineering geology and the environment. Proceedings International Symposium on Engineering Geology and the Environment, organized by the Greek National Group of IAEG, Athens, Greece*, Rotterdam, Balkema.
- [12] Pieck, W (1963): *Die Gewinnung und Verarbeitung des Mansfelder Kupferschiefers*, VEB Mansfeld Kombinat, Eisleben.
- [13] Dipl. Chem. Schnurrbusch, M., Dr. Oec Dipl Ing Lorenz R. (2003): *Sicherung des Theisenschlammes – Hauptaufgabe des ökologischen Großprojektes Mansfelder Land*, In: Bericht zum Festkolloquium. 10 Jahre Altlastenprojekt Saxonia, SAXONIA Standortentwicklung und –verwaltungsgesellschaft, 1. Auflage, Freiberg.
- [14] <http://www.tourismus.saarland.de/de/historisches-kupferbergwerk> [17.05.2014, Gemeinde Beckingen: Historisches Kupferbergwerk].
- [15] http://www.abfallwirtschaft.steiermark.at/cms/dokumente/10235637_46590/3572dea5/Bergbau_gesamt.pdf [17.05.2014].
- [16] http://www.kslmining.com/uploads/tx_news/09_12_04_PM_PrNsentation_erste_Bohrkerne_01.pdf [15.05.2014, KSL Kupferschiefer Lausitz: Barbara-Tag in Spremberg].
- [17] Böhnke, A. (2006): *Natürliche Radionuklide in der Umwelt - Ein Beitrag zur Lokalisierung und Charakterisierung natürlicher Heißer Teilchen in festen Proben*, Dissertation, UFZ Leipzig.
- [18] http://www.kit.edu/downloads/Japan_Hintergrundinfo_Nr018_Einheiten_und_Groessen_00.pdf [15.05.2014].
- [19] Wege, F. (2001): *The Mansfeld Copper Smelting Process and the Accumulation of Theisenschlamm*. In: *UFZ Bericht*, (22), S. 5–16.

- [20] Morency, M.; Weiss, H.; Freyer, K.; Bourne, J.; Fontaine, D.; Mineau, R.; Möder, M.; Morgenstern, P.; Popp, P.; Preda, M.; Treutler, H.-C.; Wennrich, R. (1998): *Oxidation treatment of a sulphide-bearing scrubber dust from the Mansfeld Region, Germany: Organic and inorganic phase changes and multi-element partition coefficients between liquid and solid phases*. In: *The Science of the Total Environment* (223), S. 87–97.
- [21] Langrock, E.-J.; Vater, P.; Brandt, R.; Langrock, G.; Schumer, F.; Schreck P. (1999): *Attempts in search for superheavy elements in nature II*. In: *Radiation Measurements* (31), S. 563–566.
- [22] Wippermann, T. (2000): *Bergbau und Umwelt. Langfristige geochemische Einflüsse*, Springer-Verlag, Berlin.
- [23] Becker, A.; Klöck, W.; Friese, K.; Schreck, P.; Treutler, H.-C.; Spettel, B.; Duff, M.C. (2001): *Lake Süßer See as a natural sink for heavy metals from copper mining*. In: *Journal of Geochemical Exploration* (74), S. 205–217.
- [24] Schubert, M.; Wennrich, R.; Weiß, H.; Schreck, P.; Zeller, T.; Otto, H.H.; Wolfram, H. (2005): *Formation of heavy metal bearing phases at a spring affected by the weathering of ore processing residues*. In: *Eur. J. Minerl* (17), S. 119–128.
- [25] Klink, C. (2014): *Mikrobielle Laugung zur Gewinnung strategischer Elemente aus Theisenschlamm als Sekundärrohstoff*, Bachelorarbeit, TU Bergakademie Freiberg.
- [26] Meißner, D. (1977): *Untersuchungen zu einem Metallothionein aus dem aquatischen Hyphomyceten *Heliscus lugdunensis* Stamm H4-2-4*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [27] Schippers, A. (1998): *Untersuchungen zur Schwefelchemie der biologischen Laugung von Metallsulfiden*, Aachen.
- [28] Treffenfeldt, W. (1982): *Bakterielle Laugung von metallhaltigen Industrierückständen*, Dissertation, Universität Dortmund.
- [29] Förstner, U. (1997): *Langfristiges Deponieverhalten von Müllverbrennungsschlacken*, Hamburg, Harburg.
- [30] Zopfi, J. (2000): *Sulfide oxidation and speciation of sulfur intermediates in marine environments*, Bremen.
- [31] Schippers, A.; Vasters, J.; Drobe M. (2011): *Bio mining. Entwicklung der Metallgewinnung mittels Mikroorganismen im Bergbau*. In: *Commodity Top News* (39).
- [32] Skoog, D. A.; Leary, J. J. (1996): *Instrumentelle Analytik*, Springer, Berlin.
- [33] Hassler, J.; Barth, P.; Richter, S.; Matschat, R. (2011): *Determination of trace elements in high-purity copper by ETV-ICP OES using halocarbons as chemical modifiers*. In: *J. Anal. At. Spectrom* (26), S. 2404–2418.
- [34] Nölte, J. (2002): *ICP - Emissionsspektrometrie für Praktiker*, Wiley, Weinheim.
- [35] Norm DIN EN ISO 11885 : 1998-04, 1998: Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.
- [36] Detcheva, A.; Barth, P.; Hassler, J. (2009): *Calibration possibilities and modifier use in ETV ICP OES determination of trace and minor elements in plant materials*. In: *Anal Bioanal Chem* (394), S. 1485–1495.
- [37] Masquelin, A.-S.; Kaveh, F.; Asfaw, A.; Oates, C. J.; Beauchemin, D. (2013): *Solid sampling ETV-ICP-OES to study the distribution of elements in clay and soil samples for mineral exploration*, In: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 13 (1), S. 11–20.
- [38] Bauer, D.; Vogt, T.; Klinger, M.; Masset, P. J.; Otto, M. (2014): *Direct determination of sulfur species in coals from the Argonne premium sample program by*

- solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, In: *Anal. Chem.* 86 (20), S. 10380–10388.
- [39] Seidel, A. C. (2012): *Bestimmung von Schwefelspezies mittels ETV-ICP OES in Kohle*, Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg.
- [40] Dunemann, L.; Begerow, J. (1995): *Kopplungstechniken zur Elementspeziesanalytik*, VCH Weinheim.
- [41] Vogt, T.; Bauer, D.; Neuroth, M.; Otto, M. (2014): *Quantitative multi-element analysis of Argonne Premium Coal samples by ETV-ICP OES. A highly efficient direct analytical technique for inorganics in coal*, In: *Fuel*.
- [42] Allmann, R. (2003): *Röntgenpulverdiffraktometrie*, 2. korrigierte und erweiterte Auflage, Springer, Berlin.
- [43] Spiess, L. (2005): *Moderne Röntgenbeugung. Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler*, 1. Auflage, Teubner, Wiesbaden.
- [44] Zhou, L. (2014): *Kinetic study on co-gasification of coal and biomass*, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg.
- [45] Bittner, L. (2012): *Biolaugung des Kupferschiefers. Einfluss organischer Gesteinsbestandteile auf die Effizienz der mikrobiellen Laugung*, Bachelorarbeit, TU Bergakademie Freiberg.
- [46] Lehnhäuser, W. (1987): *Die gravimetrische Thermoanalyse im keramischen Bereich*, Schmid GmbH, Freiburg.
- [47] Goldschmidt, R.H. (1986): *Thermogravimetrische Untersuchungen zur Bestimmung von heterogenen Phasengleichgewichten im System ZrO₂-FeO-Fe₂O₃ bei hohen Temperaturen*, Aachen.
- [48] Duval, C. (1953): *Inorganic thermogravimetric analysis*, Elsevier, Amsterdam.
- [49] Otto, M (2006): *Analytische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 4. Auflage, Weinheim.
- [50] Gmelin, L. (1939): *Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. völlig neu bearbeitete Auflage, Leipzig.
- [51] Norm DIN 38414-4, 1984: *Schlamm und Sedimente; Bestimmung der Eluierbarkeit in Wasser*.
- [52] Norm DIN EN 12457-1, 2002: *Charakterisierung von Abfällen - Auslaugung - Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen*.
- [53] Norm DIN EN 13346, 2001: *Charakterisierung von Schlämmen, Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor, Extraktionsverfahren mit Königswasser*.
- [54] Heilmann, J. (2007): *Entwicklung massenspektrometrischer Isotopenverdünnungstechniken für die zuverlässige Bestimmung von Elementspuren und Schwefelspezies in Erdölprodukten*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- [55] Paul, M. (2007): *Elementspezies bestimmen mit ICP-MS*. In: *Nachrichten aus der Chemie* (55), S. 766–769.
- [56] Sauer, C. (1990): *Chemische Form (Speziation) von Metallen in natürlichen Wässern*, Darmstadt.
- [57] Weiß, J.; Göbl, M. (1985): *Analyse anorganischer Schwefelverbindungen mit Hilfe der Ionen-Chromatographie*. In: *Fresenius Z Anal Chem* (320), S. 439–444.
- [58] Weidenauer, M.; Hoffmann, P.; Lieser, K. H. (1988): *Trennung von anorganischen Schwefelanionen durch Ionenaustausch- und Ionenpaar Chromatographie*. In: *Fresenius Z Anal Chem* (331), S. 372–375.
- [59] Siemroth, J.; Witzke, T. (1999): *Die Minerale des Mansfelder Kupferschiefers*, Mansfeld-Museum (Schriftenreihe / Mansfeld-Museums, N.F., 4), Hettstedt.

- [60] Weiss, H; Morency, M. et al (1997): *Physical and chemical characterization of a complexly contaminated scrubber dust – a by-product of copper smelting in Sachsen-Anhalt, Germany*. In: *The Science of the Total Environment* (203), S. 65-78.
- [61] Baacke, D (2009): *Geochemisches Verhalten umweltrelevanter Elemente in stillgelegten Polysulfiderzgruben am Beispiel der Grube "Himmelfahrt" in Freiberg/Sachsen*, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg.
- [62] Makovicky, E.; Forcher, K.; Lottermoser, W.; Amthauer, G. (1990): *The role of Fe 2+ and Fe 3+ in synthetic Fe-substituted tetrahedrite*. In: *Mineralogy and Petrology* (43), S. 73-81.
- [63] Chang, L.L.Y.; Howie, R. A.; Zussman, J. (1996): *Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides*, Longman Group Limited, Essex.
- [64] Wolf, K. L. (2013): *Physik und Chemie der Grenzflächen*, 2. Band, Springer, Berlin.
- [65] Arbeitsschutz (1999): *Desinfektionsarbeiten im Gesundheitsdienst*. BGR 206/ DGUV-R 107-002, vom 04.1999.
- [66] Bodenschatz, W. (2012): *Kompaktwissen Desinfektion. Das Handbuch für Ausbildung und Praxis*.
- [67] Lehmann, F. (2015): *Erprobung verschiedener analytischer Methoden zur Charakterisierung aschebildender Mineralbestandteile in Braunkohlen und angrenzenden Sedimenten*, Masterarbeit, TU Bergakademie Freiberg.
- [68] Santos, S.M.C.; Machado, R.M.; Correia, M.J.N.; Reis, M.T.A.; Ismael, M.R.C.; Carvalho, J.M.R. (2010): *Ferric sulphate/chloride leaching of zinc and minor elements from a sphalerite concentrate*. In: *Minerals Engineering* (23), S. 606–615.
- [69] Olanipekun, E.O. (2000): *Quantitative leaching of Galena*. In: *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* (14), S. 25–32.
- [70] Hansen, H. K.; Yianatos, J. B.; Ottosen, L. M. (2005): *Speciation and leachability of copper in mine tailings from porphyry copper mining: Influence of particle size*. In: *Chemosphere* (60), S. 1497–1503.
- [71] Ghosh, M.K.; Das, R.P.; Biswas, A.K. (2002): *Oxidative ammonia leaching of sphalerite Part I: Noncatalytic kinetics*. In: *Int. J. Miner. Process* (66), S. 241–254.
- [72] Ghosh, M.K.; Das, R.P.; Biswas, A.K. (2003): *Oxidative ammonia leaching of sphalerite Part II: Cu(II)-catalyzed kinetics*. In: *Int. J. Miner. Process* (70), S. 221–234.
- [73] Molnár, F. (1945): *Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel für organische Verbindungen*, Promotion, Universität Zürich.
- [74] Biltz, W. (1925): *Höhere Ammoniakate von Halogeniden aus der Eisengruppe*. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (148), S. 145-151.
- [75] Helle, U. (1988): *Kontinuierliche bakterielle Laugung eines Pyritkonzentrates mit Mischkulturen*, Dortmund.
- [76] Jens, K. (1994): *Untersuchungen zur bakteriellen oxidativen Auflösung von Pyrit*, 1. Auflage, Cuvillier, Göttingen.
- [77] Löser, C.; Zehnsdorf, A.; Hoffmann, P.; Seidel, H. (2002): *Reinigung schwermetallbelasteter Sedimente durch Bioleaching*, UFZ, Leipzig.
- [78] Herch, A. (1997): *Untersuchungen zur hydrogeochemischen Charakteristik der Spurenelemente und Schwefelspezies im Aachener Thermalwasser*, Aachen.
- [79] Adolphi, P.; Ullrich, B. (2000): *Fixierung und Reaktionsfähigkeit von Schwefel in Braunkohle*. In: *Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Nutzung schwieriger Brennstoffe in Kraftwerken* (32) S. 109–116.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift