

Friedrich, H.-J., Zschornack, D., Jenk, U., Paul, M. & Laubrich, J. (2019): Untersuchungen zur Behandlung stark Mineralisierter Tailingwässer mittels elektrochemischer Membranverfahren. – In: Paul, M. (ed) WISSYM19 – Shaping the future: Long-term experiences and innovations in mine remediation. – p. 149-156, Chemnitz (Wismut GmbH).

UNTERSUCHUNGEN ZUR BEHANDLUNG STARK MINERALISIERTER TAILINGWÄSSER MITTELS ELEKTROCHEMISCHER MEMBRANVERFAHREN

Hans-Jürgen Friedrich¹, Daniel Zschornack¹, Ulf Jenk², Michael Paul², Jan Laubrich²

Kurzfassung: Bergbauwässer enthalten nach einer konventionellen Wasserbehandlung zur Reinigung oft noch erhebliche Mengen gelöster Salze. Experimentell untersucht wurde daher, inwieweit eine Verringerung der Salzfracht durch die Anwendung elektrochemischer Membranverfahren möglich ist. Die Untersuchungs-ergebnisse für ein konventionell vorbehandeltes Tailingwasser zeigen, dass mittels Membranelektrolyse nach dem RODOSAN®-Verfahren ggf. in Kombination mit einer Elektrodialyse eine weitgehende Verminderung der Salzfracht bei gleichzeitiger Erzeugung verwertbarer Stoffe, wie Schwefel- und Salzsäure, Ammoniumsulfat und Wasserstoff möglich ist. So könnten auf dieser Basis ca. 20.000 t/a Ammoniumsulfat als Düngemittel gewonnen werden. Aufgrund der Akkumulation von natürlichen Radionukliden wird lediglich für die im Zuge der elektrochemischen Behandlung ausgefallenen Carbonate von Calcium und Magnesium keine Verwertungsmöglichkeit gesehen. Der Aufwand für die Abtrennung des Sulfats als Hauptkomponente liegt bei etwa 5 kWh/kg und damit deutlich niedriger als z.B. bei neutralen Wässern des Braunkohlebergbaus.

Abstract: After classical treatment by addition of e.g. lime mine waters often still contain elevated concentrations of dissolved salts that may be harmful for the receiving fresh water systems. Therefore it was examined if the desired reduction in salt load can be achieved by means of electrochemical membrane processes. The results show that in case of a pre-treated tailing water membrane electrolysis according to the RODOSAN®-process and complimentary electrodialysis will enable to remove the greatest part of the salt load. In this way it is possible to convert the removed ions into useful products like sulfuric- and hydrochloric acid, ammoniumsulfate and hydrogen gas. An exception are the separated Ca- and Mg-carbonates because of U- and Th-accumulation. So this material should be disposed of. Compared to mine waters from lignite mining the specific energy demand for the treatment was found to be significantly lower.

Einleitung

Der Erz- und Kohlebergbau ist immer auch mit erheblichen Eingriffen in den regionalen Wasserhaushalt und vor allem in die Wasserqualität verbunden. Diese Eingriffe sind häufig auch noch Jahrzehnte nach der Einstellung des aktiven Bergbaus für Schadstoffemissionen über den Wasserweg verantwortlich und gehören deshalb zu den Langzeitfolgen bergbaulicher Tätigkeit. Sie können ganze Fluss-Einzugsgebiete negativ beeinflussen, wofür es auch in den früher stark vom Bergbau geprägten Regionen Mittel- und Ostdeutschlands zahlreiche Beispiele gibt. Zwar sind heute Technologien zur Abtrennung von Eisen, anderen Schwermetallen und Arsen sowie zur Neutralisation Standard. Großtechnisch ungelöst ist jedoch nach wie vor das Problem des Eintrags von hohen Salzfrachten in die Vorflut, wobei je nach Herkunft entweder Sulfate (Kohle- und Erzbergbau) oder Chloride (Kali- und Salzbergbau) vorherrschen.

Auch die Wismut GmbH betreibt Wasserbehandlungsanlagen (WBA), aus denen nach konventioneller Behandlung starker mineralisierte Abwässer in die Vorflut abgegeben werden. So kommt in der WBA Seelingstädt (Thür.) z.B. ein modifiziertes Kalkfällerverfahren zum Einsatz.

Die WBA Seelingstädt als Referenzfall verfügt über eine Nennkapazität von 330 m³/h. Eine signifikante Verringerung der Sulfatkonzentration bzw. der Salzfracht kann auch hier im Rahmen der konventionellen Behandlung nicht erreicht werden, sodass die behandelten Wässer mit Sulfat

konzentrationen von 1.500 – 10.000 mg/l in die Vorflut gelangen. Es bestehen immissionsseitige Grenzwerte für die aufnehmenden Vorfluter im Abstrom der WBA, die mittels Salzlaststeuerung im Regelfall eingehalten werden können [TLUG 2014]. In längeren Trockenperioden, wie zuletzt 2018, ist dies jedoch schwierig. Hohe Konzentrationen von Sulfaten und Chloriden beeinflussen den Gewässerzustand ungünstig, indem sie salzempfindliche Arten der Aquafauna und flora verdrängen [FGG Weser], und sie verstärken die korrodierende Wirkung, speziell auf Wasserbauwerke aus Beton und Stahlbeton, erheblich.

Zur Lösung dieses Problems bieten sich elektrochemische Membranverfahren an [Friedrich 2015]. Ziel war es deshalb zu untersuchen, ob es mittels solcher Verfahren möglich wäre, die gewünschte Reduzierung der Salzfrachten zu erreichen ohne dabei große Mengen schwer entsorgbarer Halbkonzentrate zu erzeugen. Hierfür waren auf Basis der hydrochemischen Analyseparameter zunächst Behandlungskonzepte zu entwickeln, die dann im Labormaßstab erprobt wurden. Abschließend waren Bilanzierungen und eine Bewertung durchzuführen.

Hydrochemie des Abwassers und Behandlungskonzepte

Hydrochemie

Die wesentlichen hydrochemischen Parameter des Ablaufwassers aus der WBA Seelingstädt können Tab. 1 entnommen werden. Die Konzentration von Ra-226 erreicht bis zu 8 mBq/l und diejenige von Th-230 bis zu 100 mBq/l. Für die übrigen Nuklide der U- und Th-Zerfallsreihen lagen die Werte zumeist unter der Bestimmungsgrenze. Andere Schwermetalle wurden mit Ausnahme von Zink nicht in Konzentrationen <10 µg/l nachgewiesen.

Tab.1: Hydrochemie des Ablaufwassers aus der WBA Seelingstädt

Parameter /Maßeinheit	Medianwert	Mittelwert	Mol/l (Mittelwert)
pH-Wert	7,3	7,3	-
elektr. Leitfähigkeit (mS/cm)	11,6	11,4	-
abfiltrierbare Stoffe (mg/l)	<5	<5	-
Na (mg/l)	1.460	1.480	0,064
Ca (mg/l)	345	339	0,008
Mg (mg/l)	644	664	0,028
Cl (mg/l)	1.170	1.110	0,032
SO ₄ (mg/l)	6.190	6.100	0,063
U _{ges} (µg/l)	62,8	76,8	3,2*E-07
Schwermetalle (µg/l)	jeweils <5,0	jeweils <5,0	

Behandlungskonzepte

Das Wasser lässt sich als eine verdünnte Lösung von NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄ und CaSO₄ auffassen. Dies spielt insofern eine Rolle, weil sich daraus mögliche Zielprodukte und Verfahrensschritte des Behandlungskonzeptes ableiten lassen. Denn gemäß Zielstellung ging es bei der Entwicklung der Behandlungskonzepte nicht nur um eine Abtrennung der Salzfracht aus dem Wasser, sondern auch darum, mögliche Wege für eine Verwertung der stofflichen Komponenten aufzuzeigen. Ide-

lerweise sollten sich daher die o.g. Salze im Zuge einer Behandlung gewinnen lassen. Hierfür sind u.a. eine fraktionierte Fällung, der Einsatz von Ionenaustauschern oder eben elektrochemische Membranverfahren prinzipiell in Betracht zu ziehen. Für Ersteres sind die Ausgangskonzentrationen zu niedrig und auch eine Behandlung mittels Ionenaustausch lässt größere Mengen sekundärer Abfälle erwarten. Elektrochemische Membranverfahren bieten demgegenüber mehrere Vorteile, u.a. weil die für eine wirksame Trennung und Konversion der gelösten Ionen zu verwertbaren Stoffen benötigten komplementären Ionen (OH^- und H^+) in situ strombasiert aus dem Wasser, d.h. ohne zusätzlichen Einsatz von Chemikalien, erzeugt werden können. Abb. 1 veranschaulicht eines der vorgeschlagenen Behandlungskonzepte, bestehend aus den Kernprozessen Membranelektrolyse (RODOSAN®-Verfahren) und bipolarer Elektrodialyse (EDB).

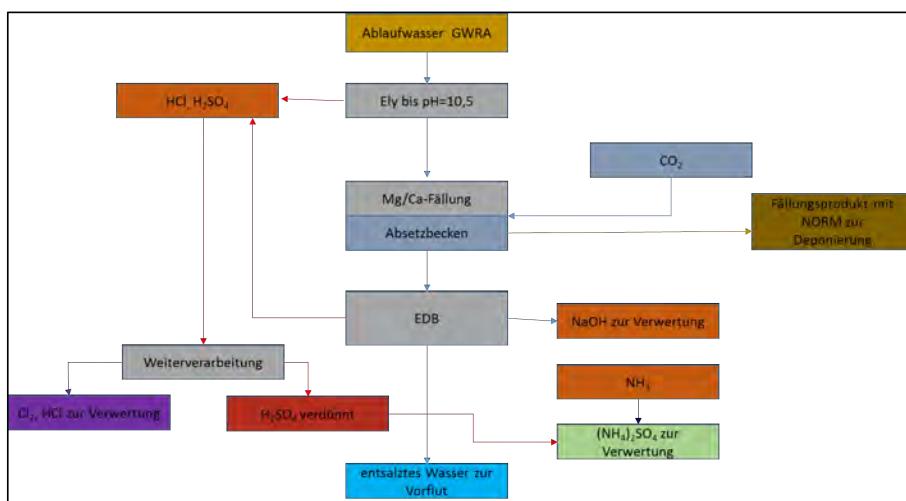


Abb. 1: Behandlungskonzept auf Basis elektrochemischer Membranverfahren, Ely-Elektrolyse

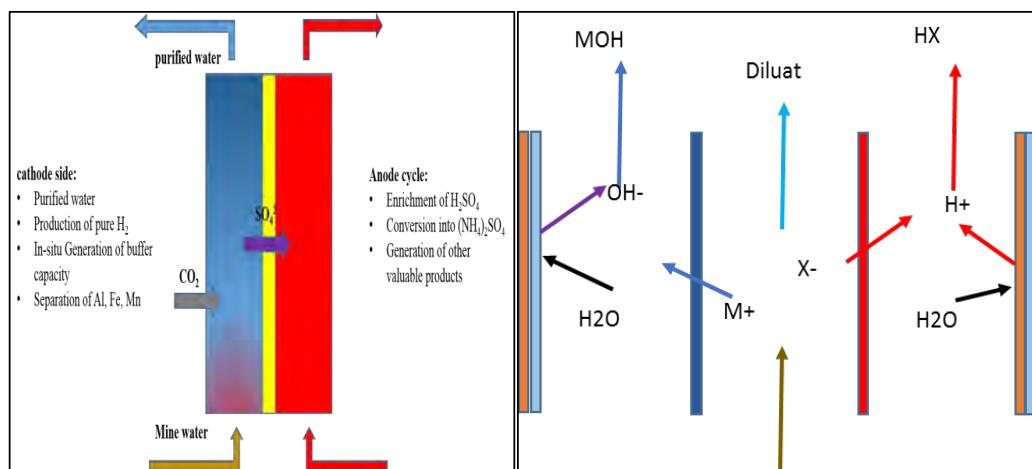
Nach diesem Konzept sollte das Wasser zunächst nach dem RODOSAN®-Verfahren soweit behandelt werden, dass ein pH-Wert erreicht wird, bei dem der größte Teil der gelösten Ca- und Mg-Ionen als Hydroxide bzw. unter Zusatz von CO₂ als Carbonate gefällt werden kann. Es wurde erwartet, dass sich in dieser Feststofffraktion auch der überwiegende Teil der im Ablaufwasser der WBA noch enthaltenen Radionuklide akkumuliert, sodass für den anfallenden Feststoff keine Verwertungsmöglichkeit gesehen wird. Bei der Elektrolyse werden bereits erhebliche Anteile der gelösten Chlorid- und Sulfationen abgetrennt, die dabei als verdünnte Säure anfallen. Diese kann dann elektrochemisch oder destillativ zu den reinen Säuren oder zu Chlor bzw. Chlorverbindungen aufgearbeitet werden. Die Salzsäure kann in der Wasserbehandlung selbst Verwendung finden, während die Schwefelsäure sowohl direkt oder nach Umsetzung mit Ammoniak als Ammoniumsulfat (Düngemittel, Prozesschemikalie) verwertet werden kann. Nach der Elektrolyse kann das vorbehandelte Wasser noch einer bipolaren Elektrodialyse unterzogen werden, um es weiter zu entsalzen und dabei u.a. NaOH zu gewinnen, die ebenfalls verwertet werden kann. Als weiteres verwertbares Produkt fällt in größerer Menge Wasserstoff an, der sich energetisch nutzen lässt. Auf diese Weise kann z.B. ein erheblicher Teil der für die Elektrolyse benötigten Elektroenergie via Brennstoffzelle zurückgewonnen werden.

Ein zweites Behandlungskonzept sah vor, die Behandlung mittels Elektrodialyse (bipolar) vor der Elektrodialyse vorzunehmen, um auf diese Weise zunächst den größeren Teil des gelösten NaCl abzutrennen und dabei direkt in NaOH und HCl aufzuspalten.

Beschreibung der Grundprozesse und der Versuchsdurchführung

Grundprozesse

Beim RODOSAN®-Verfahren (Abb. 2) wird das zu behandelnde Wasser durch den Kathodenraum einer Membranelektrolysezelle geleitet. Wird an die Elektroden (Anode und Kathode) eine hinreichend hohe Zellspannung angelegt, erfolgt an der Kathode eine Reduktion von Wasserstoffionen zu Wasserstoff oder von Wassermolekülen zu Wasserstoff und Hydroxidionen. Dabei steigt der pH-Wert im Kathodenraum an und hydrolysierbare Kationen beginnen auszufallen. So entsteht ein lokales Defizit an Kationen, das dem Gesetz der Elektroneutralität entsprechend durch den Transfer überschüssiger Anionen durch die Ionenaustauschmembran hindurch in den Anodenraum ausgeglichen wird. Dort werden die Anionen mit den in der Anodenreaktion erzeugten Wasserstoffionen zu den korrespondierenden Säuren umgesetzt. Auch Reaktionen zu anderen Produkten sind möglich.



Bei diesem Verfahren werden Fe-, Al- und Mn-Ionen quantitativ abgetrennt, weitgehend z.B. auch U und Th. Der pH-Wert des ablaufenden Wassers kann in einem weiten Bereich eingestellt und zusätzlich kann elektrochemisch Pufferkapazität im Wasser erzeugt werden. Die Abtrennung von Ca und Mg stand bislang nicht im Fokus der Anwendung, sollte aber ebenfalls gelingen.

Bei einer konventionellen Elektrodialyse findet im hydrochemischen System kein elektrochemischer Ladungsumsatz statt, d.h. die Wertigkeit der Ionen bleibt unverändert. Unter dem Einfluss der angelegten Zellspannung wandern die Ionen allerdings durch die Membranen, sodass sie auf diese Weise im Diluatstrom abgereichert und im Konzentratstrom angereichert werden. Auf diese Weise ist eine weitgehende Entsalzung des Diluatstroms möglich. Differenzen in den Transporteigenschaften der Ionen führen dabei auch zu einer Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse. So werden z.B. einwertige Ionen bevorzugt durch die Membranen transportiert.

Verwendet man zusätzlich bipolare Membranen, in denen eine katalytische Spaltung von Wasser in H⁺- und OH⁻-Ionen erfolgt, kann man an Stelle einer einfachen Salzanreicherung auch eine Salzspaltung in die korrespondierende Säure bzw. Lauge erreichen und damit eine (Rück)

Gewinnung ermöglichen. Bipolare Membranen reagieren jedoch empfindlich auf die Anwesenheit hydrolysisierbarer Kationen.

Versuchsdurchführung

Für die Versuchsdurchführung zur Membranelektrolyse wurden 500-cm²-Laborzellen Typ RO-DOSAN® aus eigener Fertigung genutzt (Abb. 4). Dabei wurde wahlweise ein ein-, zwei- oder dreistufiger Versuchsaufbau genutzt, bei dem das Ablaufwasser aus der WBA Seelingstädt in jeder Behandlungsstufe zunächst bis zu einem pH-Wert von >10 im Ablauf elektrolysiert und danach mit CO₂ beaufschlagt wurde, um Ca- und Mg-Ionen auszufällen. Die analytische Überwachung umfasste die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, die k_s-Werte und die Konzentrationen der Anionen und Kationen entsprechend Tabelle 1. Untersucht wurde dabei die Abtrennung der Ionen in Abhängigkeit von den Prozessparametern Stromstärke und Durchfluss sowie von der Art der verwendeten Ionenaustauschermembranen. Abschließend wurde jeweils ein 40-h-Dauerversuch durchgeführt, um die Stabilität des Prozesses einzuschätzen zu können.

Für die Untersuchungen zur Elektrodialyse und zur bipolaren Elektrodialyse wurden ebenfalls Elektrodialysezellen aus eigener Fertigung genutzt. Dabei kamen single-stacks mit jeweils 1.500 bzw. 2.500 cm² Gesamtmembranfläche zum Einsatz (Abb. 5). Die Versuchsüberwachung erfolgte wie zuvor beschrieben.



Abb. 4: Membranelektrolyse zweistufig



Abb. 5: bipolare Elektrodialyse

Ergebnisse

Untersuchungen zur Membranelektrolyse und Elektrodialyse

Untersuchungsergebnisse zur zweistufig ausgeführten Membranelektrolyse sind in den Abbildungen 6 – 10 sowie in Tab. 2 dargestellt. Abb. 6 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen angewandtem Elektrolysestrom und erreichter Sulfat- bzw. Chloridabtrennung für Volumenströme von 2 und 4 l/h für die 2. Elektrolysestufe, nachdem in der ersten bereits eine Abtrennung >40 % erreicht wurde. Nach der ersten Stufe wurde CO₂ in das mit einem pH-Wert von 11,0 aus der Zelle ablaufende Wasser eingeleitet, um Ca- und Mg-Ionen zu fällen und den pH-Wert wieder in den Neutralbereich zu bringen. Abb. 7 veranschaulicht dies auf Basis der k_{b7,0}-Werte. Je nach Durchfluss wurde eine Abtrennung von maximal 78 bzw. 69 % für Sulfat und von 83 bzw. 74 % für Chlorid erreicht. Die Abhängigkeit der Abtrennung vom Elektrolysestrom ist dabei annähernd linear.

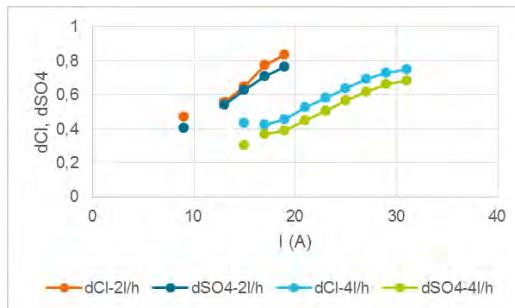


Abb. 6: Abhängigkeit der Abtrennung von I und v'

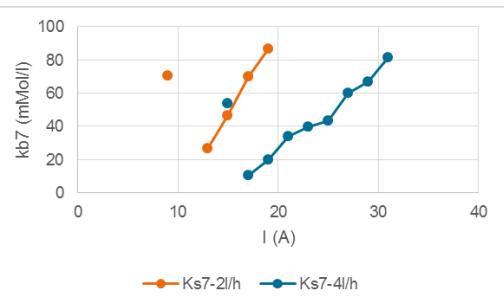


Abb. 7: $k_{b7,0}$ in Abhängigkeit von I und v'

Die Zellspannung der Elektrolyse wird im untersuchten Bereich bei einem Durchfluss von 4 l/h größtenteils durch den Ohm'schen Widerstand in den Elektrolytlösungen bestimmt, woraus letztlich eine nahezu lineare Zunahme des volumenspezifischen Energiebedarfs resultiert (Abb. 8). Die Abtrennung von 69 % des Sulfats (hier 4,2 kg/m³) und von 78 % des Chlorids (0,86 kg/m³) würde demgemäß insgesamt 51 kWh/m³ erfordern, wovon 64% auf die Sulfatabtrennung entfallen. Bei einem Durchfluss von 2 l/h werden ca. 10 % niedrigere Werte für den spezifischen Energieverbrauch erhalten, was u.a. auf kinetische Effekte bei der Spaltung der Sulfatsalze zurückzuführen ist. Ein Vergleich der spezifischen molaren Trennarbeit in Abb. 9 lässt dies erkennen. Während bei 2 l/h über weite Bereiche der Abtrennung 0,42 – 0,45 kWh für die Abtrennung eines Mols Sulfat benötigt werden, sind es bei 4 l/h Durchfluss 0,5 – 0,55 kWh/Mol. Insgesamt liegt die molare Trennarbeit aber deutlich niedriger als z.B. bei Wässern aus dem Braunkohlebergbau mit typischen Werten im Bereich von 0,8 – 1,2 kWh/Mol für 50 % Abtrennung.

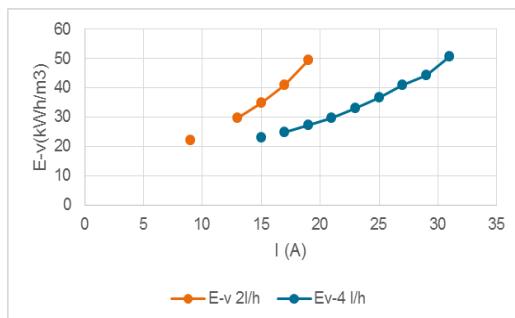


Abb. 8: Spezif. Energieverbrauch und Elektrolysestrom

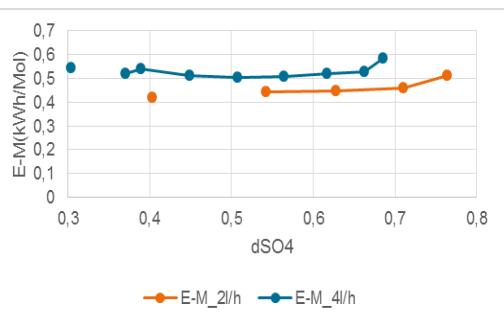


Abb. 9: Molare Trennarbeit und Abtrenngrad

Aus den ermittelten Daten ergibt sich ein Energieaufwand von rund 5 kWh/kg abzutrennendes Sulfat bzw. von 7 kWh/kg Chlorid. Diese Angaben beziehen sich auf die vorgenannten Konzentrationsverhältnisse und Abtrenngrade.

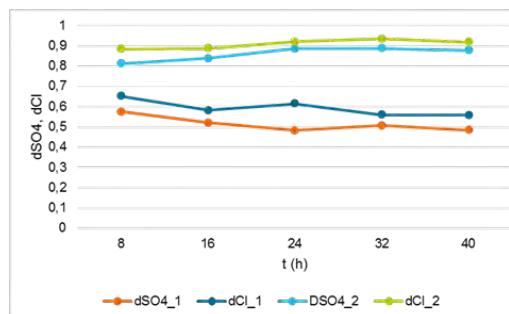
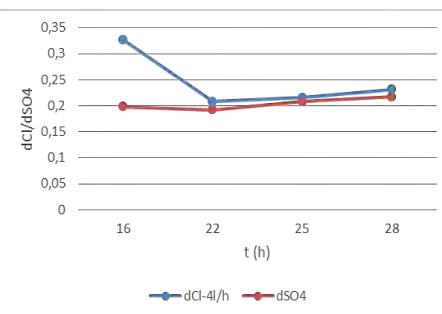
Bei dreistufiger Elektrolyse können sowohl Sulfat als auch Chlorid zu je ca. 90 % abgetrennt werden, allerdings steigt der Energiebedarf infolge Verarmung an Ladungsträgern im Kathodenraum (Entsalzung!), höherer Überspannungen an den Elektroden und zunehmend gehemmter Transportprozesse in der Membran steiler an, was sich bereits im Kurvenverlauf der molaren Trennarbeit (Abbildung 9) andeutet. Eine derart weitgehende Abtrennung mittels Elektrolyse ist deswegen unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht empfehlenswert.

Wie die Konzentrationsangaben in Tab 2 zeigen, werden bei der Elektrolyse bzw. in den zwischengeschalteten Fällungsstufen auch Ca und Mg sowie Uran weitgehend abgetrennt. Bei Ca konnten bis zu 78 % Abtrennung erreicht werden (zweistufige Elektrolyse), bei Mg 74 %. Eine dreistufige Elektrolyse erlaubt noch deutlich höhere Abtrennungen. Auch im Ablaufwasser noch vorhandenes U und Th werden größtenteils mit abgetrennt.

Tab. 2: Abtrennung der Kationen

Versuch	Konzentration mg/l											
	Ca		Mg		Ca		Mg		Ca	Mg	U	Th
	einstufig		zweistufig									
Startwerte	425	924			425	924			425	924	0,2	0,03
2l/h	202	865			165	241			26	97	0,04	0,01
4l/h					91	310			46	185		

Die Ergebnisse konnten im Rahmen von 40-h-Dauerversuchen bestätigt werden, die jeweils störungsfrei verliefen (Abb. 10).

Abb.10: $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ -Abtrennung im DauerversuchAbb. 11: $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ -Abtrennung mit ED

Mit elektrolysiertem Wasser aus der 1. Elektrolysestufe wurden auch Untersuchungen zur weiteren Salzabtrennung mittels bipolarer Elektrodialyse durchgeführt. Dabei konnten nochmals 22 bzw. 24 % der o.g. Anionen abgetrennt werden (Abb. 11), wobei in diesem Falle neben dem teilentsalztem Wasser ein Gemisch aus H_2SO_4 und HCl im ersten Konzentratstrom und reine NaOH im zweiten Konzentratstrom erhalten wird. Der Energiebedarf hierfür liegt nur geringfügig unter dem der 2. Elektrolysestufe, was teilweise auf die für solche Betrachtungen etwas ungünstige Konfiguration als single stack zurückzuführen ist.

Eine direkte Behandlung des Ablaufwassers der WBA mittels bipolarer Elektrodialyse führte bereits nach wenigen Tagen Versuchszeit zur Verblockung und Perforation der bipolar-Membranen infolge Scaling. Dieses Konzept wurde daher nicht weiter verfolgt. Ungeachtet dessen wird ein Einsatz dieser Technologie zur weitergehenden Entsalzung nach Vorbehandlung des Wassers durch Elektrolyse für möglich gehalten.

Bilanzierung

Die Untersuchungsergebnisse zur zweistufigen Elektrolyse bildeten die Ausgangsbasis für die durchzuführende Bilanzierung. Deren Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Sie beziehen sich auf den Nenndurchsatz der WBA Seelingstädt ($330 \text{ m}^3/\text{h}$) bei einer Laufzeit der Anlage von 8.760 h/a. Als verwertbare Produkte einer elektrochemischen Behandlung fallen Schwefel- und Salzsäure an, insgesamt 20.370 t/a bei zweistufiger Prozessführung. Die Trennung der beiden Säuren wurde nicht weiter untersucht. Die Salzsäure kann in der WBA selbst wieder verwendet werden, da dem zu behandelnden Wasser in der WBA Seelingstädt HCl beigegeben werden muss, um die geforderte Abreinigung bei Uran zu erreichen. Die Schwefelsäure kann durch einfache Umsetzung mit Ammoniak oder Ammoniakwasser in Ammoniumsulfat überführt werden, das ein wertvolles Düngemittel darstellt. Eine Jahrestonnage im Bereich von 20.000 t sollte durchaus im Markt untergebracht werden können. Weiteres wichtiges Nebenprodukt ist reiner Wasserstoff, der sich am besten energetisch im Sinne einer Rekuperation verwerten lässt. CO_2 wird in nennenswerter Menge (7.340 t/a) zur Fällung der Ca- und Mg-Ionen benötigt, wobei sich die Massenangabe auf einen 100%igen Überschuss bei der Fällung bezieht. Nach dem gewählten Szenario fallen als zu deponierende, durch Uran und andere natürliche Radionuklide verunreinigte Abprodukte insgesamt ca. 3.750 t/a Ca/MgCO_3 an.

Tab. 3: Bilanzierung

Bilanzgröße	1. Stufe (t/h)	2. Stufe (t/h)	gesamt (t/a)
HCl-Erzeugung	0,27	0,24	4.410
H_2SO_4 -Erzeugung	1,03	0,79	15.940
CaCO_3 -Abprodukt	0,09	0,07	1.420
MgCO_3 -Abprodukt	0,26	-	2.320
UO_2 -Anfall	-	-	0,46
H_2 -Erzeugung	168*	168*	9,7E+06*
CO_2 -Bedarf	0,35	0,46	7.340
NH_3 -Bedarf	0,37	0,27	5.610
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Erzeugung	1,41	1,08	21.800

* m^3/h bzw. m^3/a

Die Verminderung der Salzfrachten im Ablauf der WBA Seelingstädt mittels elektrochemischer Membranverfahren erscheint möglich, bedarf aber weiterer Untersuchungen.

Literatur

- [TLUG 2014] Ergebnisse der biologischen und chemischen Überwachung oberirdischer Gewässer, Thüringer Landesamt für Umwelt und Geologie, 2014, S.95ff.
- [FGG Weser] bwpsalz2015_weser_entwurf_2014_wr_final_150313(2).pdf, Geschäftsstelle Weser, Hildesheim, 2013, S.2-1
- [Friedrich 2015] Friedrich, H. – J.: Wasserbehandlung im Bergbau mittels Membranelektrolyseverfahren, Wissym 2015, Bad Schlema, Proceedings, S.169 ff.