

Pilotanlage zur Grubenwasserbehandlung (Sulfatabreicherung) -Anlagenbetrieb und Monitoring-



Auftragnehmer:

Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V.

Schlussberichtbericht

VODAMIN – Projekt P11

**Pilotanlage zur Grubenwasserbehandlung (Sulfatabreicherung)
- Anlagenbetrieb und Monitoring -
„Betrieb einer Pilotanlage zur technischen Erprobung optimierter Spülprozesse
und Zellgeometrien bei der elektrochemischen Sulfatabtrennung einschließlich
Monitoring und Bilanzierung“
Forschungs- und Entwicklungsvertrag Nr.
Az:46(13)-4331/142/9, B 469“ vom 27.06.2012**

Auftraggeber:

Freistaat Sachsen/Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft
und Geologie
Pillnitzer Platz 1
01326 Dresden

Auftragnehmer:

Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik
Rossendorf e.V.
PF 51 01 19
01314 Dresden

Bearbeiter: Hans-Jürgen Friedrich

VKTA-Angebots-Nr.: 3.511.2293-2012-01

	erstellt	geprüft		freigegeben
Firma/Abteilung	VKTA/KAE	VKTA/KA		VKTA/KA
Name	H.-J. Friedrich	Dr. R. Knappik		Dr. R. Knappik
Datum	15.11.2013	29.11.2013		29.11.2013
Unterschrift				

Inhaltsverzeichnis	Seite
Abbildungsverzeichnis.....	3
Tabellenverzeichnis.....	4
Zusammenfassung.....	5
1 Einleitung, Veranlassung	6
2 Aufgabenstellung	7
3 Technischer Aufbau der Pilotanlage und Betriebsablauf im Pilotbetrieb.....	8
3.1 Technischer Aufbau der Pilotanlage.....	8
3.2 Betriebsablauf im Pilotbetrieb (Regelbetrieb)	14
4 Ergebnisse der Erprobung optimierter Spülprozesse im technischen Pilotmaßstab	15
4.1 Hydrochemie des verwendeten Bergbauwassers, Versuchsprogramm und Auswertung der technischen Versuchsreihen	15
4.1.1 Hydrochemie des verwendeten Bergbauwassers.....	15
4.1.2 Versuchsprogramm.....	16
4.1.3 Auswertung der Versuche	17
4.2 Vorbereitungsphase.....	18
4.3 Anpassungs- und Erprobungsphase	20
4.3.1 Ermittlung des Betriebspunktes der Anlage.....	20
4.3.2 Kurzzeitversuche	23
4.4 Dauerbetriebsphase.....	25
4.4.1 Erprobung des optimierten Spülregimes mit HNO ₃ als Spülsäure	25
4.4.2 Erprobung des optimierten Spülregimes mit HCl als Spülsäure im Dauerversuch....	29
4.4.3 Zelleninspektion nach Abschluss der Dauerversuchsphase und technische Verfügbarkeit im optimierten Spülregime	33
4.4.4 Ergebniszusammenfassung Dauerbetriebsphase	36
5 Ergänzende Laboruntersuchungen	37
5.1 Einleitung	37
5.2 Ammoniumemissionen im technischen Anlagenbetrieb während der Dauerbetriebsphase.....	38
5.3 Kontrollversuche zum Ammoniumtransfer im Labormaßstab	39
5.4 Einfluss der Anolytzusammensetzung und der hydraulischen Verhältnisse auf den Transfer von Ammonium in der Elektrolysezelle.....	40
5.5 Ergebniszusammenfassung Laborversuchsreihen	42
Quellenverzeichnis	43

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anlagenstandort mit Logistikanlagen	8
Abbildung 2: Elektrolyseanlage mit CO ₂ -Einspeisung und Anschlüssen für Spülkreis	10
Abbildung 3: Einspeisung Kathodenseite	10
Abbildung 4: R&I-Schema der Anlage	13
Abbildung 5: Technisch überarbeitete Spülsäurerückführung	18
Abbildung 6: Ausgleichsbehälter im Ablauf der Zellen	19
Abbildung 7: Verlauf von pH-Werten und elektrischer Leitfähigkeit (Lf) in Zu- und Ablauf bei Aufnahme der SPK, 4-h-Mittelwerte	21
Abbildung 8: Verlauf der K _{s4,3} -Werte in Zu- und Ablauf bei Aufnahme der SPK, 4-h-Mittelwerte	21
Abbildung 9: Sulfatkonzentration in Zu- und Ablauf der Anlage, 4-h-Mittelwerte	22
Abbildung 10: Verlauf der Sulfatabtrennung in Abhängigkeit vom Elektrolysestrom, 4-h-Mittelwerte	22
Abbildung 11: Volumenspezifischer und molarer Energiebedarf in Abhängigkeit vom Elektrolysestrom, 4-h-Mittelwerte	23
Abbildung 12: Parameter dSO ₄ (Sulfatabtrennung) in Abhängigkeit vom Spülregime	24
Abbildung 13: Parameter E-SO ₄ (molarer Energiebedarf) in Abhängigkeit vom Spülregime ...	24
Abbildung 14: Hydrochemische Parameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit im Zu- und Ablauf der Anlage während des Dauerversuchs mit HNO ₃ als Spülsäure.	26
Abbildung 15: K _{s4,3} -Werte in Zu- und Ablauf der Anlage während des Dauerversuchs mit HNO ₃ als Spülsäure	26
Abbildung 16: Verlauf der Tagesmittelwerte der Sulfatkonzentration in Zu- Ablauf der Zellen.....	27
Abbildung 17: Tagesmittelwerte für die Sulfatabtrennung.....	27
Abbildung 18: Tagesmittelwerte des volumenspezifischen Energieverbrauchs, Spülen mit HNO ₃	28
Abbildung 19: Tagesmittelwerte des molaren Energiebedarfs, Spülen mit HNO ₃	28
Abbildung 20: Tagesmittelwerte der Stromausbeute, Spülen mit HNO ₃	29
Abbildung 21: Hydrochemische Parameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit im Zu- und Ablauf der Anlage während des Dauerversuchs mit HCl als Spülsäure	30
Abbildung 22: K _{s4,3} -Werte in Zu- und Ablauf der Anlage während des Dauerversuchs mit HCl als Spülsäure	30
Abbildung 23: Verlauf der Tagesmittelwerte der Sulfatkonzentration in Zu- Ablauf der Zellen	31
Abbildung 24: Tagesmittelwerte für die Sulfatabtrennung, Spülsäure HCl	31
Abbildung 25: Tagesmittelwerte des volumenspezifischen Energieverbrauchs, Spülen mit HCl	32
Abbildung 26: Tagesmittelwerte des molaren Energiebedarfs, Spülen mit HCl.....	32
Abbildung 27: Tagesmittelwerte der Stromausbeute, Spülen mit HCl	33
Abbildung 28: Demontage der Zellen / Anionenaustauschermembran nach Dauerbetrieb	33
Abbildung 29: Demontage der Zellen / Kathodenschale nach Dauerbetrieb	34
Abbildung 30: Ableiter Zelle 5 nach Dauerbetrieb.....	34
Abbildung 31: Technische Anlagenverfügbarkeit in der Dauerbetriebsphase	35
Abbildung 32: Vergleich von Leistungsparametern der Elektrolyse	36
Abbildung 33: Ammoniumtransfer während der Dauerbetriebsphase	39
Abbildung 34: Ammoniumtransfer in Laborelektrolysezelle im Versuch mit/ohne hydraulische Beeinflussung	39
Abbildung 35: Ammoniumtransfer in Abhängigkeit von Anolytzusammensetzung und hydraulischen Verhältnissen	40
Abbildung 36: Sulfatabtrennung in Abhängigkeit von Anolytzusammensetzung und hydraulischen Verhältnissen	41
Abbildung 37: Molarer Energiebedarf in Abhängigkeit von Anolytzusammensetzung und hydraulischen Verhältnissen	42

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ausgewählte hydrochemische Parameter des verwendeten Bergbauwassers.	16
Tabelle 2:	Abfolge Versuchsprogramm gemäß Projektplanung	17
Tabelle 3:	Betriebsparameter SPK	20
Tabelle 4:	Betriebsparameter SPK	24
Tabelle 5:	Versuchsparameter Dauerversuch	25
Tabelle 6:	Zusammenfassende Ergebnisübersicht Dauerbetriebsphase	36
Tabelle 7:	Versuchsprogramm ergänzende Laborversuche	38
Tabelle 8:	Mittelwerte der Leistungsparameter der Kontrollversuche.....	39

Zusammenfassung

Das von VKTA entwickelte RODOSAN®-Verfahren zur elektrochemischen Sulfatabtrennung gestattet auch im technischen Maßstab eine hohe Abtrennung von Sulfat aus schwefelsauren oder aus sonstigen sulfatreichen Wässern. Bei diesem Verfahren wird das aufzubereitende Wasser durch den Kathodenraum einer Elektrolysezelle geleitet, die durch eine Anionenaustauschermembran vom Anodenraum getrennt ist. Unter Stromfluss werden an der Kathode Protonen entladen bzw. Hydroxidionen aus Wasser erzeugt. Dabei entsteht als verwertbares Reaktionsprodukt zunächst Wasserstoff. Infolge des im Kathodenraum bewirkten Anstiegs des pH-Wertes werden hydrolysierbare Kationen, wie die von Aluminium, Eisen und Mangan gefällt. Die intermediär freigesetzten Sulfatanionen werden über die Membran in den Anodenraum überführt und dort zu Ammoniumsulfat umgesetzt, welches nachfolgend als Düngemittel verwertet werden kann. Zur Steigerung der Sulfatabtrennung bei der Behandlung schwach saurer bis schwach alkalischer sulfatreicher Wässer wird in den Kathodenraum zusätzlich Kohlendioxid injiziert, wo es zu Hydrogencarbonat umgesetzt wird und die abgetrennten Sulfatanionen substituiert.

Im Rahmen des durchgeführten Projektes bestand die Aufgabe, für dieses bereits im technischen Pilotmaßstab erprobte Verfahren Möglichkeiten zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit und der Prozessstabilität auf Grundlage vorheriger Laboruntersuchungen in der technischen Pilotanlage zur elektrochemischen Sulfatabtrennung in Rainitz zu verifizieren. Der spezielle Fokus lag dabei auf den Spülprozessen der Elektrolysezellen. Diese sind nötig, um sich während des Betriebs bildende Mineralablagerungen in den Zellen zu beseitigen. Die Qualität der bisher angewandten Prozeduren erwies sich ebenfalls als verbesserungsbedürftig.

Zunächst waren die Pilotanlage technisch zu ertüchtigen und dabei u.a. umfangreichere Umbauten am Spülkreislauf und im Ablaufsystem der Elektrolysezellen vorzunehmen. Danach erfolgten eine Erprobung aller Teilsysteme sowie eine Kalibrierung der MSR-Technik. Während des Anfahrbetriebs wurde ein geeigneter Betriebspunkt für die weitere Durchführung der Elektrolyse ermittelt. Anschließend wurden im Rahmen von technischen Kurzzeitversuchen eine Reihe aussichtsreicher Parameterkombinationen hinsichtlich Spülintervall und –dauer getestet und schließlich eine Variante mit 6-h-Spülintervall und 0,75 h Spüldauer für die Dauerbetriebsphase ausgewählt. Während des sich über rund 600 h erstreckenden Pilotversuchs wurden unter Anwendung der erwähnten Parameter des Spülprozesses zwei unterschiedliche Spülsäuren sowie eine neu konzipierte Geometrie des Kathodenraums getestet. Im Ergebnis des Dauerbetriebs kann festgestellt werden, dass durch den optimierten Spülprozess eine Akkumulation mineralischer Ablagerungen vermieden wird. Infolge dessen konnte die technische Verfügbarkeit der Anlage um mehr als 15 % gesteigert werden. Dabei konnten gegenüber früheren Ergebnissen gleichzeitig die Sulfatabtrennung erhöht und der spezifische Energieverbrauch gesenkt werden. Der Einsatz einer modifizierten Zelle führte zu einer weiteren Steigerung der Sulfatabtrennung bei deutlich vermindertem Energiebedarf. Eine Inspektion der Zellen nach Beendigung des Dauerbetriebs gab keinen Anlass zu Beanstandungen.

Im Rahmen zahlreich durchgeführter Laborversuchsreihen zur Begrenzung bzw. zur Vermeidung des bisher zu beobachtenden Ammoniumtransfers vom Anoden- in den Kathodenraum der Elektrolysezelle konnte festgestellt werden, dass dieser aus ökologischen Gründen unerwünschte Vorgang sowohl durch Verwendung von Schwefelsäure als auch eines neu entwickelten Anolytens vollständig vermieden werden kann. Die dabei zu verzeichnende Sulfatabtrennung fiel mit Werten von 48 bzw. 49 % sogar noch etwas höher aus als bei Verwendung eines konventionellen Ammoniumsulfatanolyten. Bei den Werten für den spezifischen Energiebedarf konnten keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu technischen Versuchen festgestellt werden. Somit kann nunmehr auch für dieses bislang bestehende Problem ein technisch umsetzbarer Lösungsweg aufgezeigt werden. Sehr zweckmäßig wäre es, dies auch im Rahmen technischer Elektrolyseversuche über einen hinreichenden Zeitraum zu verifizieren.

1 Einleitung, Veranlassung

Die Erzgebirgsregion und die Lausitz wurden durch teils Jahrhunderte andauernden Bergbau auf Erze, Braun- und Steinkohle und verschiedene Minerale industriell, sozial und landschaftlich geprägt. Der Bergbau sorgte nicht nur für wirtschaftliche Prosperität in Phasen hoher Nachfrage nach den geförderten Rohstoffen. Die damit verbundenen Auswirkungen auf Umwelt und Tektonik der Fördergebiete führten und führen auch aktuell noch zu teils massiven Beeinträchtigungen natürlicher Ressourcen, insbesondere des Grund- und Oberflächenwassers durch Bergbau-bürtigen Schadstoffeintrag. Kennzeichnend ist dabei eine grenzüberschreitende Betroffenheit der beiden benachbarten Regionen Sachsen und Nordböhmen.

Beide betroffenen Regionen gehören zum Ziel 3-Gebiet der Europäischen Union (EU), sodass entsprechende Maßnahmen zur Umweltsanierung und zur Beseitigung wirtschaftlicher Entwicklungshemmnisse aus dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung gefördert werden können. Den Sächsischen Landesbehörden unter Federführung des Landesamtes für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG) ist es in Kooperation mit der tschechischen Partnerregion Usteckí Kray (Kreis Usti) gelungen, im Rahmen des von der EU geförderten Projektes „VODAMIN“ eine Förderung für Maßnahmen zur Erfassung des Umweltzustandes sowie zur Bewertung und Weiterentwicklung der benötigten Sanierungstechnologien zu erhalten.

Zu den negativen ökologischen Langzeitfolgen des Bergbaus zählen daher neben teils massiven Eingriffen in die Kulturlandschaft solche in den Wasserhaushalt und vor allem auch in die Wasserqualität, so dass in den davon betroffenen Regionen die Einhaltung der Qualitätsziele der EU-WRRL (ökologisch guter Gewässerzustand) häufig nicht ohne zusätzliche technischen Maßnahmen erreicht werden kann. Typische Emissionen über den Wasserpfad aus Regionen des aktiven bzw. ehemaligen des Kohlebergbaus sind eine starke Mineralisation der Wässer, hohe Gehalte an Schwermetallen (Fe, Mn, Ni), hohe Gehalte an Al, teils sehr niedrige pH-Werte infolge des Gehaltes an Schwefelsäure aus der Verwitterung sulfidischer Minerale und damit in Zusammenhang stehend hohe bis sehr hohe Sulfatgehalte.

Während sich Fe und Al sowie teilweise auch Mn durch etablierte Verfahren der Aufbereitung von Sümpfungs- und Tagebauwässern in befriedigender Weise abtrennen lassen und im Zuge dessen auch ggf. vorhandene Schwefelsäure neutralisiert werden kann, trifft dies auf Sulfat nicht zu, da sich Sulfat mittels der derzeit angewandten technischen Verfahren zur Wasseraufbereitung nicht selektiv abtrennen lässt.

Mittels elektrochemischer Wasseraufbereitung in Membranelektrolysezellen ist eine gezielte Sulfatabtrennung aus stärker mineralisierten Bergbauwässern des Braunkohlebergbaus auch bei Verwendung technischer Elektrolysezellen möglich. Dies zeigten technische Pilotversuche unter Verwendung unterschiedlicher Bergbauwässer, die in den Jahren 2006 - 2008 und 2010/2011 in der technischen Pilotanlage Raitzsch durchgeföhrt worden sind. Charakteristisch für das elektrochemische Verfahren ist dabei, dass simultan zur Sulfatabtrennung auch eine Abtrennung von Schwermetallen, Aluminium, ggf. Uran sowie eine pH-Werteinstellung und die Einbringung von Pufferkapazität ohne Zugabe von Chemikalien zum aufzubereitenden Wasser erreicht wird. Dabei konnten bei sogenannten Neutralwässern ohne Injektion von CO₂ in die Elektrolysezellen Sulfatabreicherungen von 17 – 20 %, mit Injektion von CO₂ jedoch Abreicherungen von 38 – 45 % erzielt werden. Auch bei schwach sauren Bergbauwässern mit pH-Werten von 2,8 - 3,0 werden mit CO₂-Einspeisung deutlich bessere Werte für die Sulfatabtrennung erzielt als ohne einen solchen. Lediglich bei stark sauren Wässern (pH-Wert im Bereich von 2) werden auch ohne CO₂-Einsatz bereits Abreicherungen von 60 - 65 % erreicht, sodass der CO₂-Einsatz in solchen Anwendungen keine Vorteile mehr bietet.

Als problematisch erwies sich bei der elektrochemischen Behandlung stärker mineralisierter Wasser (TDS >1,5 g/l) und insbesondere bei vorliegender Übersättigung mit Kalk (Calciumcarbonat) die Bildung von Ablagerungen in den Zellen, die zu erheblichen Leistungseinbußen führ-

te und auf längere Sicht eine Schädigung der zum Einsatz kommenden Ionenaustauschermembranen bewirken kann. Der Bildung solcher Ablagerungen wird mit Spülprozessen entgegengewirkt, für deren Durchführung bislang je nach Wassertyp bis zu 30 % der verfügbaren Betriebszeit benötigt werden. Durch unkontrollierten Druckaufbau während des Spülens kam es außerdem häufiger zu Membranschäden.

Aus dem voranstehenden ist abzuleiten, dass der Optimierung von Spülprozessen im Rahmen der elektrochemischen Wasseraufbereitung von Bergbauwässern eine zentrale Rolle bei der Verbesserung von Effektivität und Prozessstabilität des Gesamtprozesses zukommt, insbesondere wenn harte bzw. mit Calciumcarbonat gesättigte Wässer aufbereitet werden müssen. Im Rahmen des VODAMIN-Projektes „Laboruntersuchungen sowie Planungs- und Entwicklungsleistungen für die Anpassung eines elektrochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfatbelasteter Bergbauwässer an die Erfordernisse bei der Aufbereitung kontaminierter stark mineralisierter Wässer des Stein- und Braunkohlebergbaus“ /1/ wurde dieser Ansatz aufgegriffen und erstmals eine systematische Untersuchung der Spülprozesse zunächst im Labormaßstab durchgeführt. Die dabei erzielten Ergebnisse waren positiv und sollten daher nachfolgend in der technischen Pilotanlage zur elektrochemischen Grubenwasseraufbereitung in Rainitza unter Verwendung eines stärker mineralisierten, mit CaCO_3 übersättigten, durch Kalkmilchfällung vorbehandelten Sumpfungswassers verifiziert werden. Ein entsprechender Auftrag ging dem VKTA mit Vertrag vom 27.06.2012 zu.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Projektes sind folgende Teilaufgaben zu bearbeiten:

- (1) Vorbereitungsphase mit
 - Überprüfung/Ertüchtigung Anlagentechnik,
 - Wiederertüchtigung Logistikanlagen,
 - Kalterprobung der Anlage,
 - Projektorganisation und Ablaufplanung.
- (2) Anpassungs- und Erprobungsphase mit
 - Ermittlung des Betriebspunktes,
 - Durchführung von Testzyklen mit unterschiedlichen Spülregimes,
 - Begleitendes analytisches Monitoring,
 - Auswertungen, Bilanzierung.
- (3) Dauerbetriebsphase zur Erprobung optimierter Spülprozesse mit
 - Anlagenbetrieb im Schichtsystem,
 - Begleitendes analytisches Monitoring,
 - Erprobung geänderter Zellengeometrie,
 - Abfahrbetrieb, „Leerfahren“ der Anlage, Inspektion der Zellen,
 - Stillsetzen/Konservierung der Anlage.
- (4) Auswertung und Bilanzierung, ergänzende Laboruntersuchungen.

Die Durchführung der technischen Arbeiten in der Pilotanlage war im Zeitraum Juli – Dezember 2012 geplant, die Auswertung und ergänzende Laboruntersuchungen sollten im Zeitraum Januar – August 2013 durchgeführt werden.

3 Technischer Aufbau der Pilotanlage und Betriebsablauf im Pilotbetrieb

3.1 Technischer Aufbau der Pilotanlage

Die Abbildung 1 zeigt den Anlagenstandort mit Logistikanlagen.



Abbildung 1: Anlagenstandort mit Logistikanlagen

Die Anlage besteht aus folgenden Hauptkomponenten, wobei in der Abbildung 2 die Elektrolyseanlage und in Abbildung 3 die Einspeisung der Kathodenseite gezeigt werden.

Zellenraum

- 6 Elektrolysezellen (10 m² brutto-Elektrodenfläche) Typ Uhde/VKTA redundant aufgestellt in zwei Blöcken zu je 3 Zellen mit zugehörigen Strömungsverteilern. Die Zellen in jedem Block werden zwischen 2 Cu-Kontaktplatten mit Hilfe von Spannschrauben angepresst. Durch die Pressung wird der Strömungsquerschnitt der jeweils äußeren Zellen um einige Zehntel mm verringert, was zu graduellen Unterschieden in den Leistungsparametern der Zellen (Blöcke) führt. Die Ausrüstung der Zellen erfolgte mit Anionenaustauschermembranen des Typs MA-3475 von Ionac (USA).
- Wasserzuführung DN 70, Wasserableitung DN 80/DN70 vom Sammelbehälter am Ablauf der Elektrolysezellen,
- Motor-Regelventil in der Zulaufleitung zum Vorlagebehälter,
- 6 Speisepumpen (Exzenter-Schneckenpumpen mit integriertem Frequenzumrichter, Hersteller - Firma DELASCO PCM GmbH, Deutschland) auf der Kathodenseite der Zellen, abschließbar mittels Kugelhahn,

- 6 Rotameter (Flügelrad-Durchflussmesser) zur Durchflusskontrolle und Überwachung (Hersteller - Firma Frank GmbH, Deutschland) kathodenseitig,
- 1 Förderpumpe hinter Sammelbehälter im Ablauf (Exzenter-Schneckenpumpe mit integriertem Frequenzumrichter, (DELASCO PCM),
- 2 Anodenkreise bestehend aus je 1 Vorlagebehälter, einer Dosierpumpe (Hersteller: Firma Sondermann, Köln), Verteiler, Membranventilen, Rotametern zur Durchflussüberwachung, Zu- und Ableitungen. An den Vorlagebehältern sind weiterhin An- und Abgänge für frischen Anolyt aus der Dosierstation bzw. für das bei der Aufbereitung entstehende Koppelprodukt, für das Anodengas (O₂) und für Druckluft angebracht. Die Füllstandsüberwachung erfolgt über von oben angebrachte US-Sensoren (Endress+Hauser GmbH).
- Gasverteilung für CO₂ mit Flow-controllern des Fabrikats Bürkert,
- Spülsäureverteilung mit Absperrventilen (VKTA-Eigenfertigung),
- Zu- und Ableitungen für die Betriebsmedien,
- Gaswäsche für Anodengas, bestehend je Anodenkreis aus Sicherheitsgefäß und je zwei-Waschgefäßen mit Sprudler, gefüllt mit NaOH-Lösung,
- Stickstoff-Flaschenbündel zum Inertisieren des Sammelbehälters vor dem Anfahren und nach dem Abfahren der Anlage (Aufstellung in der Halle),
- Probennamestellen an Zu- und Ablaufleitung,
- Gaswarnanlage mit Sensoren für Wasserstoff, Chlor und CO₂,
- Brückenkran 1t Tragkraft.

Hallenanbau – Mittelteil

- 1 Vorlagebehälter aus Kunststoff (2m³) kathodenseitig im Zulauf mit Ultraschall-Füllstandssensor Endress+Hauser und Entlüftung,
- 1 Sammelbehälter (3 m³) kathodenseitig aus Kunststoff im Ablauf mit Ultraschall-Füllstandssensor und Gasableitung für Wasserstoff über Dach,
- Siebkorbfilter für Zulauf, Verrohrung, Ventile.

MSR-Raum

Im MSR-Raum befinden sich folgende Ausrüstungen:

- Verteilerschrank für Elektroanlage mit Hauptschalter und Erweiterung für zusätzliche Anlagenteile,
- Siemens-Simatic SPS7-Steuerung mit Steuerschrank und Prozessrechner,
- Elektroeinspeisung 110 KW von der benachbarten Trafostation.

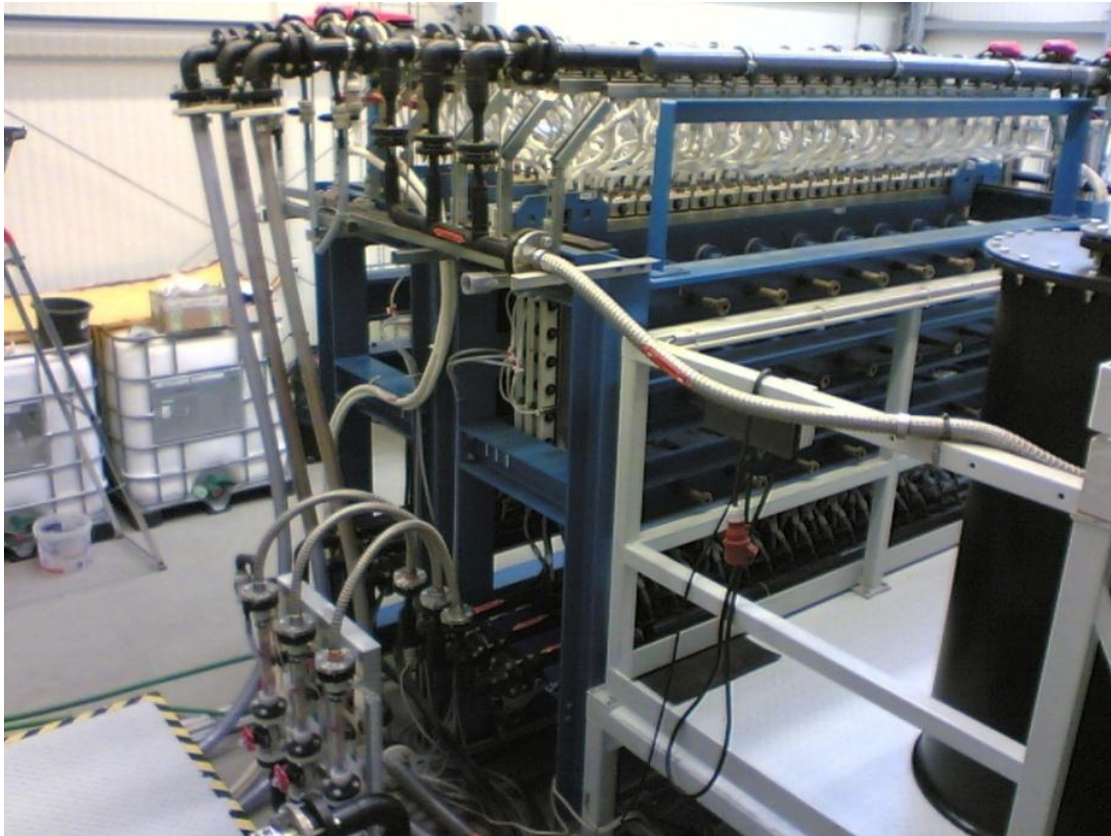


Abbildung 2: Elektrolyseanlage mit CO₂-Einspeisung und Anschlüssen für Spülkreis

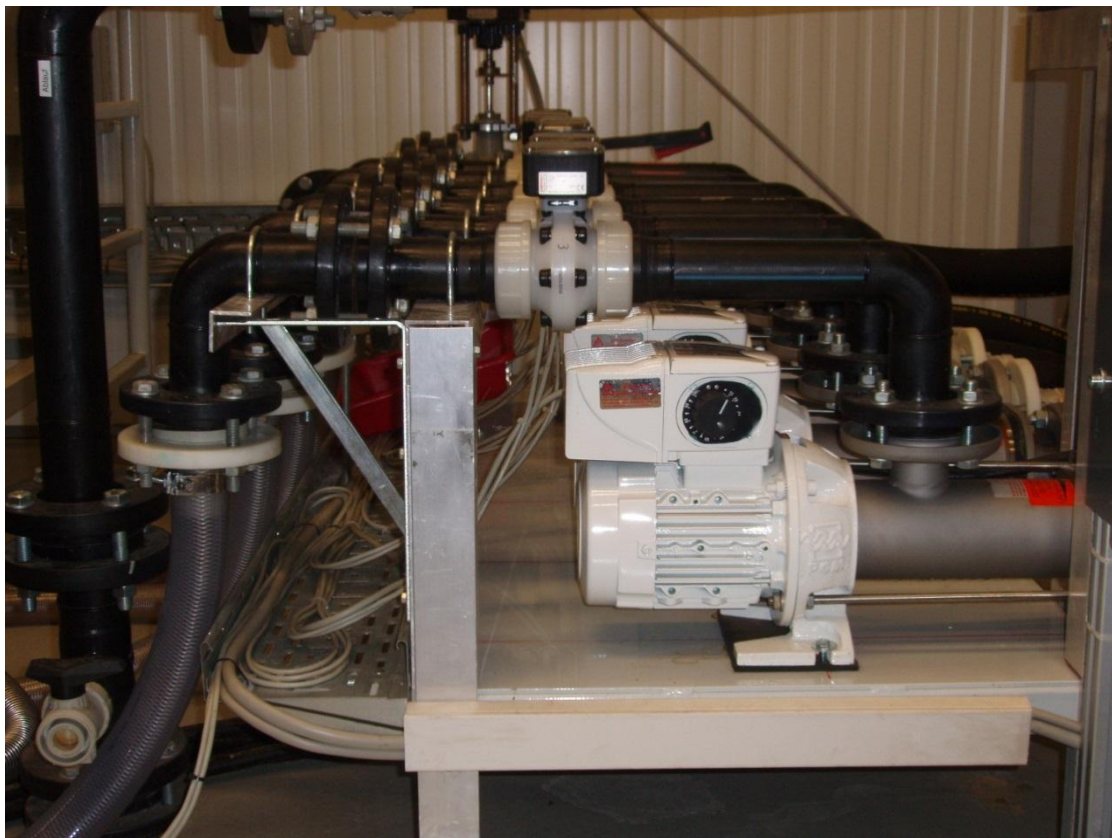


Abbildung 3: Einspeisung Kathodenseite

Gleichrichterraum

- 2 Gleichrichteranlagen mit 1000 A/ 600 A Ausgangsstrom und 60 / 75 V Ausgangsspannung.

Dosierstation für Analytzubereitung

- Dosierstation für Anolyt mit 3 Dosier-/Förderpumpen, elektrischem Rührwerk, 500l-Vorlagebehälter mit von oben angebrachten Füllstandssensor,
- Trinkwassereinspeisung DN12 vom Schieberschacht zwischen Leichtbauhalle und Zulaufgerinne GWRA.

Betriebslabor

- IC-System METROHM für On-line-Sulfat-/Chloridanalytik einschließlich Autosampler,
- Analyse zur Bestimmung von pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit und Titrationswert für Proben aus Anolyt und Katholyt, Analytik auf Chlor,
- Datenerfassungssystem AMR, WinControl-Software und Prozessrechner (Ahlborn Mess- und Regeltechnik, Holzkirchen), on-line Erfassung von Zellspannung und Stromstärke).

Spülsäurestation

- Vorratscontainer 1000 l, Kunststoff,
- Peristaltikpumpe Typ DELASCO/PCM, drehzahl geregelt,
- Verrohrung, Trinkwasseranschluss.

CO₂-Lager

- Aufbewahrung von bis zu 4 Flaschenbündeln CO₂, Gasentnahmestation (beheizt)

Anlagen Wasserlogistik

- Stellplatz für bis zu 3 Stck. Lagercontainer je 25 m³ Fassungsvermögen,
- Pumpstation (Schacht) mit Excenterschneckenpumpe Typ DELASCO/PCM, 16 m³/h,
- Förderleistung, drehzahl geregelt,
- Verrohrung teils erdverlegt, Schiebergruppe.

Weiterhin verfügte die Anlage über einen Umkleideraum sowie eine betonierte und umzäunte Außenlagerfläche.

Steuerungs- und Prozessleittechnik

SPS-System (Siemens Simatic S7):

Das Steuerungssystem besteht aus folgenden Hauptkomponenten: Siemens-Simatic SPS-Steuerung mit Steuerschrank und Prozessrechner. Das SPS-Steuerungsprogramm wurde von der Firma Schöne & Schreiber, Dresden-Rossendorf entwickelt. Die wesentlichen Steuerungs- und Überwachungsfunktionen sind:

- Überwachung des Füllstands im Vorlagebehälter mittels eingebauten Ultraschallsensors:
Der Füllstand im Vorlagebehälter wird mittels SPS - fähigen Motor-Regelventiles oder alternativ über das Anfahren der Zulaufpumpe im Schacht geregelt. Bei zu geringem / hohem Füllstand öffnet / schließt sich das Ventil bzw. wird die Schachtpumpe zu- bzw. abgeschaltet und reguliert damit die Zulaufmenge des ankommenden Wassers.
- Überwachung des Füllstands im Sammelbehälter (Ablauf, Kathodenkreislauf) mittels eingebauten Ultraschallsensors:
Der Füllstand im Sammelbehälter wird durch eine Exzentrerschneckenpumpe (hinter Sammelbehälter) im Ablauf geregelt. Bei entsprechendem Füllstand wird das Wasser mit der Förderpumpe in die GWRA abgepumpt.
- Überwachung und Steuerung des Volumenstroms im Kathodenkreislauf:
Der erforderliche Durchfluss der Zellen wird in der SPS eingestellt. Entsprechend dieser Einstellung reguliert der SPS-Controller die Frequenzumrichter der Exzentrerschneckenpumpen bis der Messwert der Flügelradsensoren mit den eingegebenen Sollwerten übereinstimmt. Nach 60 s erfolgt bei Ausbleiben des Förderstroms eine Sicherheitsabschaltung der Anlage.
- Überwachung und Steuerung des Volumenstroms im Anodenkreislauf:
Die Einstellung des Durchflusses erfolgt manuell am Frequenzumrichter der Kreiselpumpen. Bei zu geringem Volumenstrom im Anodenkreislauf der beiden Zellenblöcke wird die Stromversorgung der Zellen nach 60 s automatisch ausgeschaltet.
- Überwachung und Regelung des CO₂-Volumenstroms:
Die Parametervorgabe erfolgt über die Eingabemaske der SPS. Entsprechend der Vorgabewerte öffnen oder schließen die Mass flow controller an der CO₂-Verteilung den Strömungskanal
- Überwachung des Füllstands im Anodenkreisbehälter mittels eingebauten Ultraschallsensors:
Das SPS-Programm zeigt während des Anlagenbetriebes den aktuellen Füllstand des Anolyten in beiden Anodenkreisläufen an.
- Einstellung und Überwachung der Stromversorgung:
Die erforderliche Stromstärke kann manuell im SPS-Programm eingestellt werden. Innerhalb von wenigen Sekunden wird der Sollwert über die Gleichrichteranlage eingeregelt. Die Gesamtspannung des jeweiligen Zellenblocks wird mittels SPS-Programm visualisiert.
- Überwachung des Füllstands im Dosieranlagenbehälter:
Das SPS-Programm zeigt bei zu geringem Füllstand des Dosierbehälters für den Anodenkreis einer Warnmeldung an
- Überwachung Störungsmeldungen der Gaswarnanlage:
Im Falle von Störungsmeldungen der Gaswarnanlage, speziell bei Überschreitung von 60% der UEG (Untere Explosionsgrenze) für H₂ wird die Anlage automatisch abgefahren. Das Störungssignal der Gaswarnanlage hat Vorrang vor allen anderen Steuerbefehlen. Es kann vom Operator nicht zurückgesetzt werden.

Ein R&I-Schema ist in Abbildung 4 dargestellt.

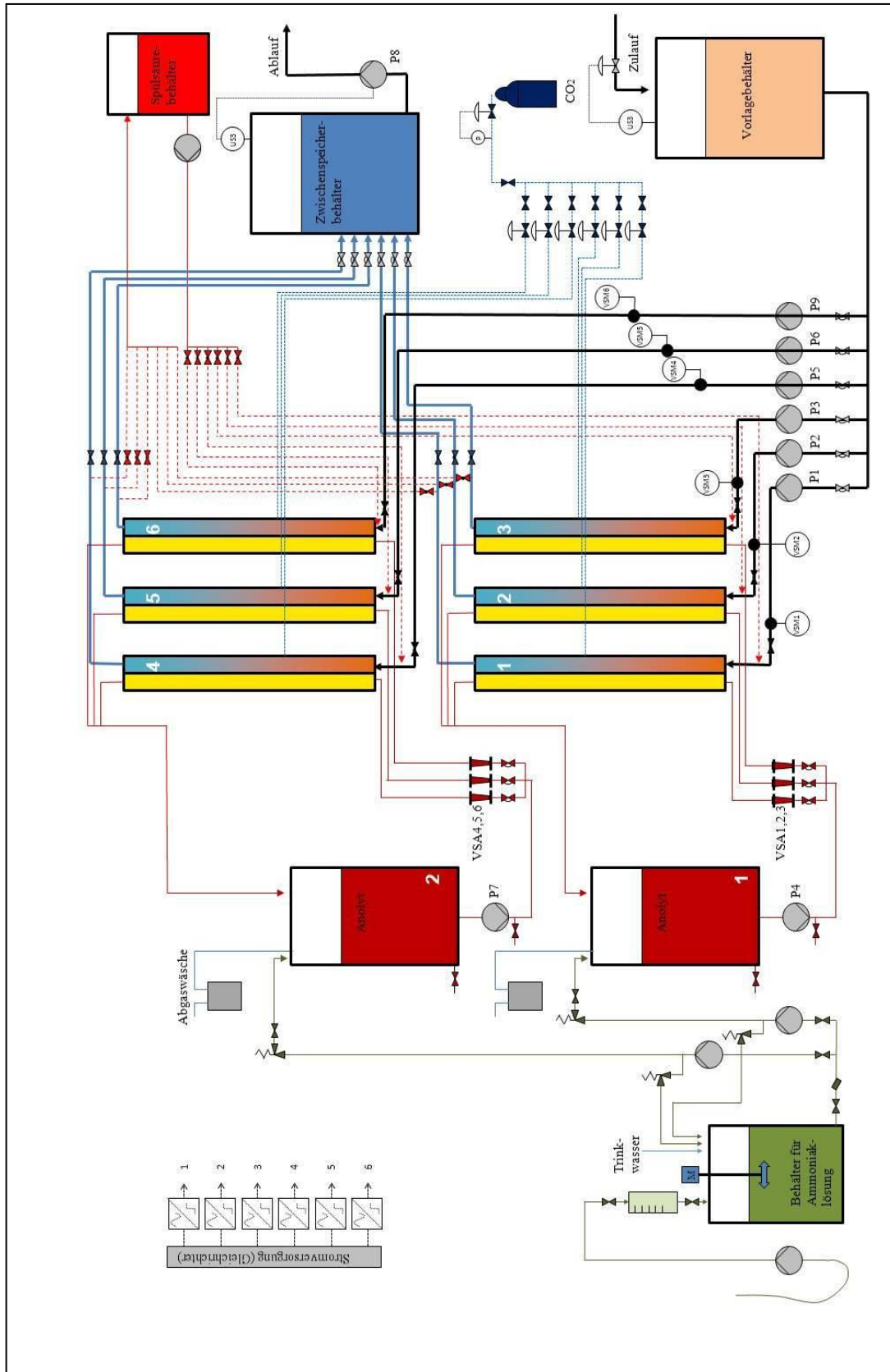


Abbildung 4: R&I-Schema der Anlage

Legende zu Abb. 4:

Nr. 1..3	Zellen Block 1	Nr. 4..6	Zellen Block 2
P1..P3:	Pumpen Kathodenseite Block 1	P5..P6	Pumpen Kathodenseite Block 2
P4	Pumpe Anodenkreis (AK) Block 1	P7	Pumpe AK Block 2
Anolytbehälter 1			Anolytbehälter 2
VSA1..3	Rotameter AK1		VSA 4..6 Rotameter AK 2
VSM 1..3	Rotameter Kathodenseite Block 1		VSM 4..6 dgl. Block 2
US	Ultraschallsensoren		

Bezüglich der übrigen verwendeten Symbole wird auf die entsprechenden Kennzeichnungsregelungen in der chemischen Verfahrenstechnik verwiesen. Die weiteren Anlagenbestandteile in Zu- und Ablauf wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht im Schema dargestellt.

3.2 Betriebsablauf im Pilotbetrieb (Regelbetrieb)

Kathodenseitig durchströmt das schwefelsaure Wasser die Kathodenräume der Zelle. Im Kathodenraum der Elektrolysezellen findet durch Elektrolyse eine Neutralisation/Alkalisierung des schwefelsauren oder sulfatreichen Wassers statt. Dabei entstehen Hydroxidionen und Wasserstoff, der mit dem behandelten Wasser aus der Zelle ausgetragen und über den Sammelbehälter in die Umgebung abgegeben wird. Al, Fe und Mn werden gefällt und hydrolysiert. Eingeleitetes CO_2 wird zu HCO_3^- hydrolysiert und substituiert partiell SO_4^{2-} . Die Sulfatanionen wandern unter dem Einfluss des elektrischen Feldes vom Kathoden- in den Anodenraum der Elektrolysezellen, wo sie zu den jeweiligen Koppelprodukten umgesetzt werden.

Anodenseitig läuft in den Zellen entweder die Oxidation von Wasser zu Protonen (H^+) und Sauerstoff. Das Anodengas wird über eine alkalische Gaswäsche (NaOH-Lösung) zum Abfangen spurenweise vorhandenen Chlors in die Atmosphäre abgegeben. Hinsichtlich des Verfahrensprinzips und der näheren Beschreibung der chemischen/elektrochemischen Reaktionsverläufe wird auf die Erläuterungen in /1/ verwiesen.

Das elektrochemisch aufbereitete Wasser wird über den Sammelbehälter am Ablauf der Zellen in das Tosbecken der GWRA Rainitza gepumpt. Der Anolyt wird aus dem Vorlagebehälter abgepumpt und gegenwärtig noch einer Entsorgung zugeführt. Die NaOH-Lösung aus den Behältern der Gaswäsche wird gleichfalls entsorgt.

Im Falle von Betriebsstörungen (z.B. Fehlermeldung der Durchflusswächter, Über-/Unterschreitung der Sollwerte bei den Füllstandssensoren, Auslösen der Wasserstoffsensoren, Membranbruch in den Zellen) erfolgt ein automatisches Abfahren der Zellen (innerhalb von ca. 60 s) und ein Schließen (innerhalb von ca. 20 s) der zentralen Förderpumpe im Zulauf. Die Pumpen des Anodenkreises müssen jedoch manuell an- und abgeschaltet werden. Bei Betriebsstörungen oder im Gefahrenfall kann die Stillsetzung der Anlage auch über die Not-Aus-Schalter im Zellenraum oder im MSR-Raum erfolgen.

Schichtbetrieb, Eigenüberwachung und Wartungsarbeiten

Die Anlage wurde immer mit 2 Mitarbeitern vor Ort besetzt, überwiegend im Schichtbetrieb. An den Wochenenden und an Feiertagen war die Anlage außer Betrieb.

Im Abstand von 1 h wurden an den Probeentnahmestellen (kathodenseitig) der Zellen Proben entnommen. Im Betriebslabor wurden anschließend pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit der Proben gemessen. Ebenso wurden die Basenkapazität und Säurekapazität durch Titration gegen NaOH/ H_2SO_4 ($K_{s4,3}$ -Wert bzw. $K_{B7,0}$ -Wert) zur Ermittlung der Pufferkapazität und des Neutralisationsgrades in den Proben bestimmt. Von je einer Zelle je Block sowie aus dem Zulauf wurden stündlich Proben für die On-line-Analytik mittels Ionenchromatografie entnommen, über 0,45 μm -Mikrofilter filtriert, aliquotiert und schließlich analysiert. Nach jeder 10. Probe waren Kalibrierstandards zu messen. Einmal pro Woche erfolgte eine Nachkalibrierung.

Im Abstand von 2 h wurden Proben aus dem Anodenkreis entnommen. In diesen Proben wurden gleichfalls pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit sowie der Säuregehalt durch Titration gegen NaOH bestimmt. Alle erfassten Werte wurden unmittelbar danach protokolliert und im Messrechner gespeichert.

Je nach Versuchsprogramm waren ein – zweimal wöchentlich Proben aus dem Zulauf und aus dem Ablauf (Block 1 und Block 2) der Versuchsanlage für die Ermittlung weiterer Parameter sowie für Vergleichsmessungen im Labor des VKTA zu entnehmen. Dabei wurden in den Proben die Parameter Cl, SO₄, Ca, Mg, Al, Fe und Mn bestimmt.

Insgesamt wurden im Schichtbetrieb arbeitstäglich ca. 90 Analysen im Betriebslabor der Anlage ausgeführt.

Die Ermittlung der Parameter pH-Wert und der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte entsprechend DIN 38404-C5 bzw. DIN EN 27888(C8). Die Analytik der Anionenkonzentration erfolgte ionenchromatografisch nach EN ISO 10304-1/-2, die Kationenanalytik nach DIN EN ISO 17294-2 mittels ICP-MS.

Die Überwachung der Füllstände in den Behältern einschließlich Gaswäsche und Dosierstation hatte unabhängig von den Anzeigen der SPS-Visualisierung im Abstand von 3 h visuell zu erfolgen. Außerdem erfolgte 2 Mal pro Schicht die Kontrolle der korrekten Funktion der Anlage und der Dichtheit aller Verbindungen und Leitungen. Alle Vorkommnisse wurden im Schichtbuch schriftlich festgehalten. Einmal monatlich wurde der pH-Wert in den Behältern der Gaswäsche überprüft. Zusätzlich erfolgten arbeitstäglich die Kontrolle der Messturbinen im Zulauf der Zellen auf Fremdkörper und 2 x wöchentlich die Kontrolle des Feststoffabscheiders im Anlagenzulauf.

Für die Überwachung und Steuerung des elektrochemischen Aufbereitungsprozesses wurden die Parameterüberwachung/-Vorgabe am Prozessmonitor der SPS-Anlagensteuerung, die über das Datenerfassungssystem vom Typ ALMEMO (Ahlborn Mess- und Regeltechnik GmbH, Holzkirchen) registrierten Zellspannungen, die Analytik der Summenparameter und die On-line-Analytik auf Sulfat und Chlorid im Betriebslabor der Anlage genutzt.

Der Anlagenmonitor wird während des Betriebs permanent überwacht. Automatische Alarmmeldungen („Voralarm“) weisen das Anlagenpersonal rechtzeitig auf sich abzeichnende irreguläre Betriebszustände hin, sodass im Regelfall rechtzeitig reagiert werden kann.

Von besonderer Bedeutung für den Betrieb der Anlage mit sehr hartem Wasser ist das Spülen der Zellen über einen separaten Spülkreislauf. Zum Spülen werden die Zellen hydraulisch vom Zu-/Ablaufsystem mittels Absperrklappen getrennt und mit der Spülsäure beaufschlagt. Das Spülen erfolgt in regelmäßigen Zeitabständen nach Maßgabe des auf den Ergebnissen in /1/ basierenden Versuchsprogramms. Nach jedem Spülvorgang wurde die Konzentration der Spülsäure titrimetrisch bestimmt und bedarfsweise halbkonzentrierte Frischsäure zur Aufrechterhaltung des erforderlichen Konzentrationsniveaus hinzugefügt.

4 Ergebnisse der Erprobung optimierter Spülprozesse im technischen Pilotmaßstab

4.1 Hydrochemie des verwendeten Bergbauwassers, Versuchsprogramm und Auswertung der technischen Versuchsreihen

4.1.1 Hydrochemie des verwendeten Bergbauwassers

Wie bereits ausgeführt wurde für die Versuche ein mittels Belüftung und Kalkmilchfällung vorbehandeltes Sumpfungswasser aus dem Tagebau Nochten der Vattenfall Europe Mining AG

verwendet. Dieses wurde mittels Tankwagen von der GWRA Tzschelln (Tagebau Nochten) zum Standort der Pilotanlage auf dem Gelände der GWRA Rainitza transportiert. Es zeichnet sich durch vergleichsweise hohe Ca- und Mg- sowie Sulfatgehalte und bedingt durch die Vorbehandlung durch bereits niedrige Fe- und Al-Gehalte aus (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ausgewählte hydrochemische Parameter des verwendeten Bergbauwassers

Parameter/Einheit	Zeitpunkt der Probenahme/Anlieferung			
	Pilotbetrieb 2010	Laborversuche 2012 (23.04.)	Pilotbetrieb 2012 (07.09.2012)	Pilotbetrieb 2012 (15.11.2012)
pH-Wert	7,3 – 8,0	7,89	7,80	7,91
elektr. Leitfähigkeit (mS/cm)	3,25	2,95	3,03	2,96
K _s 7,0 (TW pH=7,0) (mMol/l)	1,4	3,97	3,64	3,83
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	1880	1780	1790	1760
Cl ⁻ (mg/l)	16,0	14,2	13,6	12,5
Ca (mg/l)	630	614	629	597
Mg (mg/l)	123	116	121	115
Al (mg/l)	0,025	0,03	-	0,03
Fe (mg/l)	0,03	0,03	-	0,03

Wie aus den in Tabelle 1 exemplarisch zu entnehmenden Werten hervorgeht, kann sowohl bei den Summenparametern pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und K_s7,0 als auch bei den untersuchten Kationen auf eine im Wesentlichen stabile Hydrochemie geschlossen werden. Bei der Sulfatkonzentration war innerhalb des Betrachtungszeitraums eine leicht abnehmende Tendenz feststellbar, wobei zwischenzeitlich im begleitenden Anlagenmonitoring aber auch immer wieder sowohl höhere als auch niedrigere Konzentrationswerte als die o.a. feststellbar waren. Insgesamt wird die Vergleichbarkeit der hydrochemischen Verhältnisse während der unterschiedlichen Bearbeitungs- bzw. Betriebsphasen als Voraussetzung für die Bewertung der Ergebnisse damit als gegeben angesehen.

4.1.2 Versuchsprogramm

Das umzusetzende Versuchsprogramm basiert in wesentlichen Teilen auf den Vorplanungen und den Ergebnissen des VODAMIN-Teilprojektes 10 /1/. Nachdem in diesem Projekt eine größere Anzahl von Parametern des Spülprozesses wie Art und Konzentration der Spülsäure, Spülintervall und Einwirkungsdauer in erheblicher Variationsbreite untersucht und der Einfluss auf die Leistungsparameter des Elektrolyseprozesses bewertet worden war, stand nunmehr die Evaluierung einer eng begrenzten Anzahl von als aussichtsreich anzusehenden Parameterkombinationen im technischen Pilotversuch, speziell auch im Dauerversuch, im Vordergrund. Als zu untersuchende und zu bewertende Einflussgrößen im technischen Versuch wurden festgelegt:

- Spülintervall auf zwei Niveaustufen und Spüldauer (zwei Stufen),
- Spülmedium (HNO₃ oder HCl),
- Einfluss der Geometrie des Kathodenraumes (eine Zelle).

Weiterhin waren vorbereitend die Anlage zu komplettieren, wieder in Betrieb zu nehmen und ein geeigneter Betriebspunkt festzulegen. Speziell hierfür waren mit der Elektrolyseanlage zu Beginn sogenannte Strom-Spannungskurven aufzunehmen. In Tabelle 2 ist die Abfolge des Programms entsprechend der im Leistungsangebot definierten Phasen dargestellt.

Die weiter unten folgende Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse entspricht im Wesentlichen dieser zeitlichen Abfolge. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse an-

gesichts tendenziell zeitweilig rückläufiger Sulfatkonzentrationen im Rohwasser (Anlagenzulauf) wurde für den Dauerversuch „Spülen mit HCl“ der Dauerversuch „Spülen mit HNO₃“ in der 44. KW 2012 unterbrochen und ab der 47. KW weitergeführt. Die Erprobung einer veränderten Zellengeometrie wurde ab KW 42 mit den Versuchsparametern (Durchflüsse, Elektrolysestrom, Spülregime) der beiden Dauerversuche durchgeführt. Die Auswertung erfolgte hierbei allerdings separat nur für die umgerüstete Elektrolysezelle.

Tabelle 2: Abfolge Versuchsprogramm gemäß Projektplanung

Bezeichnung	Leistung/Inhalt	Umsetzungszeitraum (2012)
Vorbereitungsphase	Ertüchtigung/Erweiterung Anlagentechnik	KW 26 – KW 28
	Kalibrierungen	KW 28/29
	Kalterprobung	KW 29
	Testbetrieb zur Steuerungserprobung	KW 29/30
Anpassungs- und Erprobungsphase	Ermittlung des Betriebspunktes	KW 31 - 34
	Kurzzeittest Spülregimes	KW 35 – KW 38
	Umrüstung Zelle 6 (Geometrie)	KW 39/40
	Erprobung neue Zellgeometrie	KW 40/41
Dauerbetriebsphase	Dauerbetrieb Spülsäure HNO ₃	KW 42 – KW 44/ KW 47/48
	Dauerbetrieb Spülsäure HCl	KW 45/46
	Erprobung veränderte Zellengeometrie	KW 42 – KW 48
	Abfahrbetrieb und Konservierung der Anlage	KW 49 – KW 51 KW 10 – KW 12 (2013)

KW: Kalenderwoche

Im Anschluss an das technische Versuchsprogramm wurden zur Klärung weitergehender Fragestellungen noch einige Serien von Laboruntersuchungen mit einer 500-cm²-Laborlektrolysezelle durchgeführt, über deren Ergebnisse ebenfalls berichtet wird.

4.1.3 Auswertung der Versuche

Die Auswertung der Versuche erfolgte auf der Grundlage der überwachten Summenparameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und K_s-4,3-Wert, der Analysenwerte für die Sulfatkonzentration, der Elektrolyseparameter Zellspannung, Elektrolysestrom und Durchfluss sowie der rechnerisch ermittelten Leistungsparameter Sulfatabtrennung/Sulfatumsatz dSO₄, volumenspezifischer Energiebedarf E_{spez-V} und molarer (massenspezifischer) Energiebedarf E_{spez-M} sowie die Stromausbeute eta für die Sulfatabtrennung.

Die Ermittlung der zur Auswertung herangezogenen Leistungsparameter erfolgte nach folgenden arithmetischen Beziehungen:

$$d_{SO_4} = (1 - C_A / C_Z) * 100 \quad (I)$$

wobei die Indizes „A“ und „Z“ für Zu- und Ablauf der Elektrolysezelle stehen. E_{spez-V} wurde nach (II) ermittelt:

$$E_{spez-V} = U * I * t / V_Z \quad (II)$$

Hierbei sind U die Zellspannung, I der Elektrolysestrom und V_z' der Volumenstrom im Zulauf der Zellen. Die Umrechnung auf E_{SO_4} ergibt sich entsprechend nach (III) wobei hierbei C in Mol/m^3 anzugeben ist:

$$E_{SO_4} = E_{\text{spez}} \cdot V / (C_z - C_A) \quad (\text{III})$$

Die Stromausbeute η (SO_4) ergibt sich als Quotient aus der dem erzielten Stoffumsatz entsprechenden Ladungsmenge und zugeführter Ladungsmenge, wobei C_z in Mol/l anzugeben ist.

$$\eta = dSO_4 \cdot C_z \cdot V_z' / (I \cdot t) \quad (\text{IV})$$

4.2 Vorbereitungsphase

Gemäß Aufgabenstellung waren in der Vorbereitungsphase die Anlagentechnik entsprechend den planerischen Vorleistungen in /1/ zu ertüchtigen und zu überprüfen sowie eine Kalterprobung der Anlage durchzuführen.

Wesentliche Punkte hierbei waren die Wiedererrichtung der Logistikanlagen durch Aufstellung von 2 Stk. 25 m^3 Chemiecontainern (vgl. Abbildung 3) und deren Anschluss an die Befüllleitung bzw. an die Förderpumpe im Zulauf, die Umrüstung des Spülkreislaufs auf größere Querschnitte und die Fertigung und Montage eines Druckausgleichsbehälters im Ablauf der Zellen.

Die Installationsarbeiten zum Anschluss der Tankcontainer erfolgten durch die Firma HTI GmbH, Radeberg. Die Leitungen wurden in PE in der Nennweite (DN) 80 verlegt und angeschlossen. Von der gleichen Firma erfolgte nach Vorgabe die Überarbeitung der Leitungen im Spülkreislauf, wobei eine Aufweitung von DN $\frac{1}{2}$ " auf DN 1" in den Strecken ab/bis Spülsäureverteiler/-sammler erfolgte. Der Spülsäuresammler im Rücklauf wurde neu in den Kreislauf integriert und mit einem durchsichtigen Gehäuse versehen, um die Flutung der Zellen mit Spülsäure, die manuell gesteuert wird, besser verfolgen zu können (Abbildung 5).

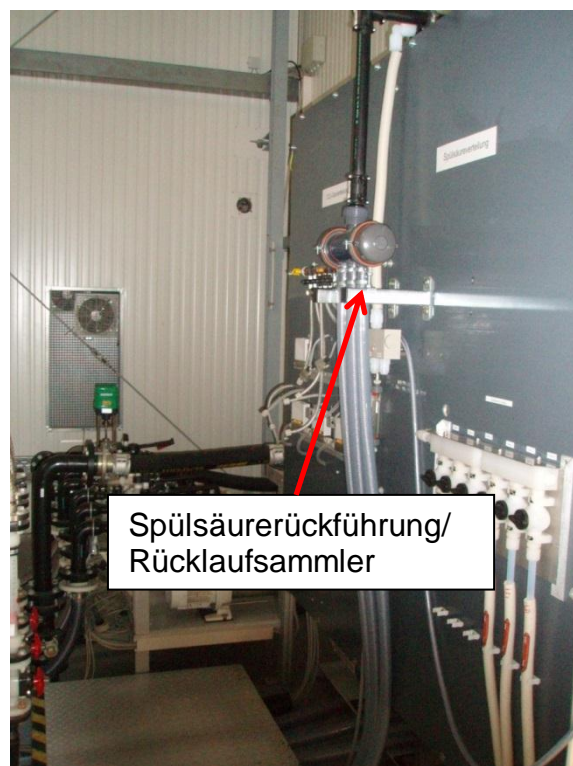


Abbildung 5: Technisch überarbeitete Spülsäurerückführung

Um die beim Einstrom der Spülsäure in die Zellen zu beobachtenden Druckstöße zu reduzieren, wurden die Abläufe der Zellen über ein Dreiwegeventil mit einem Ausgleichsgefäß von 80 l Aufnahmekapazität verbunden, das mit einer Gasableitung für das beim Spülen freigesetzte CO₂ versehen war (Hersteller: Schenk Kunststofftechnik GmbH, Possendorf, Abbildung 6). Während des Betriebs war der Ausgleichsbehälter durch entsprechende Verstellung eines Ventils vom Elektrolytkreislauf getrennt. Der Behälter war mit einer Füllstandsanzeige versehen, um die Gefahr der Überfüllung rechtzeitig zu signalisieren. Allerdings trat ein solcher Fall während des Erprobungsbetriebs nicht auf.



Abbildung 6: Ausgleichsbehälter im Ablauf der Zellen

Die Arbeiten zur Ertüchtigung der Anlage, zur Montage der Elektrolysezellen und zur Komplettierung des wieder in Betrieb zu nehmenden Blocks zwei der Anlage wurden im Zeitraum 03. – 20.07.2012 durchgeführt. Daran schloss sich eine einwöchige Erprobungsphase an, in deren Verlauf die ordnungsgemäße Funktion aller Anlagenbestandteile eingehend getestet wurde. Zunächst erfolgten die Tests und Kalibrierungen ohne Elektrolysestrom (Kalterprobung), bevor das Gesamtsystem schließlich zunächst kurzzeitig unter Teil- und Vollast getestet wurde, insbesondere im Hinblick auf das Ansprechen der Sicherheitsfunktionen der Steuerung.

4.3 Anpassungs- und Erprobungsphase

4.3.1 Ermittlung des Betriebspunktes der Anlage

Die Auswahl des Betriebspunktes ist von entscheidender Bedeutung für einen unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten effizienten Anlagebetrieb. Sowohl der Grad der Sulfatabtrennung in Verbindung mit dem Anlagendurchsatz als auch der spezifische Energiebedarf hängen entscheidend von dieser Größe ab und beeinflussen auf diese Weise sehr stark sowohl die Investitions- wie auch die Betriebskosten. Weiterhin beeinflusst die Auswahl des Betriebspunktes insbesondere bei der elektrochemischen Aufbereitung sehr harter Wässer auch die Standzeit der Ionenaustauschermembranen und das Spülregime. Spülregime und Betriebspunkt müssen deshalb möglichst gut aufeinander abgestimmt sein, um optimale Wirkungsgrade erzielen zu können. Hinzu kommt aber, dass in stofflichen Vielkomponentensystemen mit einer erheblichen Anzahl zu berücksichtigender Reaktionswege innerhalb der Elektrolysezelle, natürlicherweise schwankenden Zulaufkonzentrationen und mehreren gleichzeitig wirkenden Steuerparametern der Betriebspunkt eigentlich als Bereichsvariable in einem mehrdimensionalen Parameterfeld aufzufassen ist. Aus Gründen der Praktikabilität ist es daher unumgänglich, Vereinfachungen im Versuchsprogramm vorzunehmen und hinsichtlich eines Teils der Steuerparameter des Prozesses von konstanten Einstellwerten auszugehen. Diese sind entweder in separaten umfangreicheren Versuchsprogrammen zu ermitteln, können aber auch wie im vorliegenden Fall basierend auf Erfahrungswerten vorgegeben werden.

Die Ermittlung des Betriebspunktes erfolgte im vorliegenden Fall über die Aufnahme einer Strom-Spannungskurve (SPK) des elektrochemischen Reaktors, wobei die Leistungsparameter in Abhängigkeit vom angewandten Elektrolysestrom ermittelt und bewertet werden. Die Volumenströme (kathodenseitig) im Zulauf der Zellen von Rohwasser und CO₂ wurden dabei konstant gehalten. Ebenso kam ein einheitliches Spülregime zur Anwendung. Die entsprechenden Parameter können Tabelle 3 entnommen werden:

Tabelle 3: Betriebsparameter SPK

Volumenstrom Rohwasser V'_Z (m ³ /h)	Volumenstrom CO ₂ V'_{CO_2} (dm ³ /min)	Spülintervall t_s (h)	Spüldauer t_d (h)	Elektrolysestrom (A)
0,45	1	4	0,5	0...375

An jedem Arbeitspunkt wurde demnach eine Einzelversuchsdauer von 4 h realisiert. Anschließend wurden die Zellen 0,5 h lang mit 3 M HNO₃ gespült.

Bei der Aufnahme der SPK kann in Abhängigkeit vom aufgeprägten Elektrolysestrom nur eine marginale Veränderung von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit im Ablauf der Elektrolysezellen beobachtet werden (Abbildung 7). Dies ist auf die Pufferwirkung des in die Zelle eingespeisten CO₂ bzw. des daraus gebildeten Hydrogencarbonats zurückzuführen. Die hydrolytische Bildung von HCO₃⁻ ist zugleich mit dafür verantwortlich, dass trotz der Abtrennung von Sulfationen und von Kationen aus dem hydrochemischen System (Ladungsträger) die elektrische Leitfähigkeit ebenfalls stabilisiert wird. Sie wird mit ansteigendem Elektrolysestrom von anfänglich 2,96 – 3,0 mS/cm auf schließlich 2,07 mS/cm vermindert.

Die Säurekapazität $K_{s4,3}$ wird hingegen stark erhöht. Es ist ein Anstieg von rund 4 mMol/l im Rohwasser (Calcitübersättigung) bis auf Werte im Bereich von 14 – 16 mMol/l zu verzeichnen. Das elektrochemisch aufbereitete Wasser verfügt damit über eine hohe Pufferkapazität und ist auf diese Weise vor einer Wiederversauerung geschützt. Exemplarisch könnten einem so aufbereiteten Wasser je Kubikmeter bis zu 0,44 l konzentrierte (96%ige) H₂SO₄ hinzugefügt werden, ohne dass der pH-Wert unter den Wert pH = 4,3 absinkt.

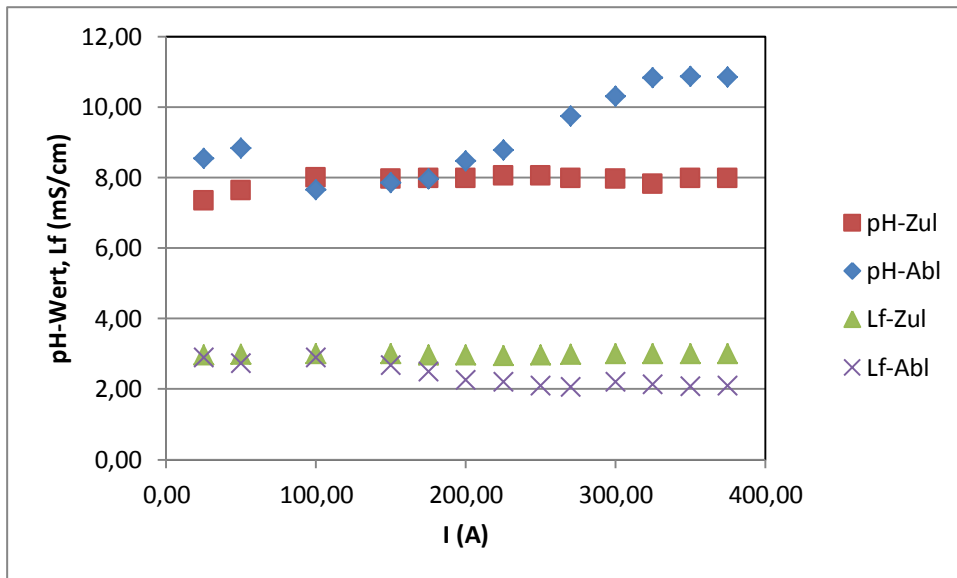


Abbildung 7: Verlauf von pH-Werten und elektrischer Leitfähigkeit (Lf) in Zu- und Ablauf bei Aufnahme der SPK, 4-h-Mittelwerte

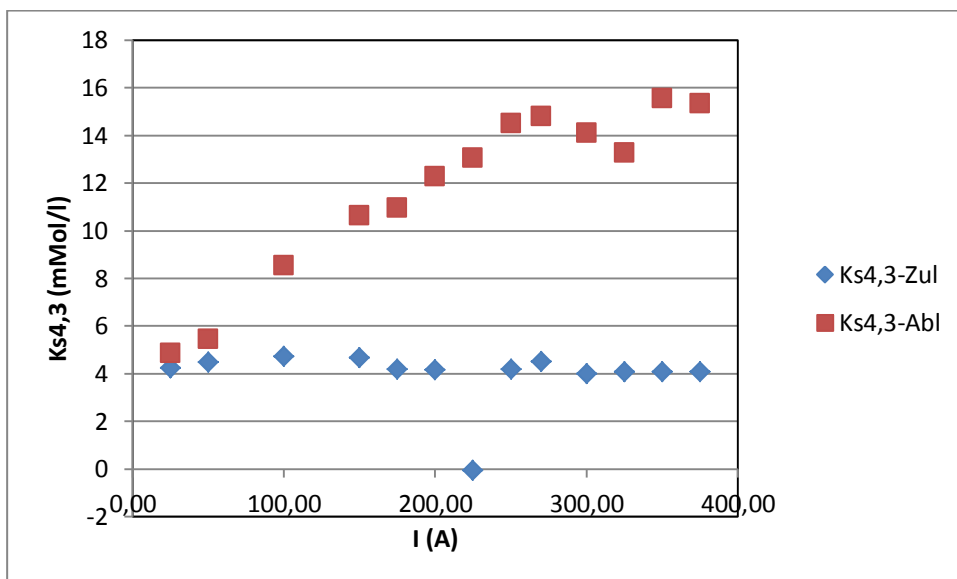


Abbildung 8: Verlauf der $K_{s,4,3}$ -Werte in Zu- und Ablauf bei Aufnahme der SPK, 4-h-Mittelwerte

Inspiziert man die K_s -Werte in Abbildung 8 genauer, ist bei Elektrolysestromstärken >250 A tendenziell eine Stagnation zu erkennen. Dies deutet auf das Erreichen der sog. Grenzstromdichte hin. Im Bereich der Grenzstromdichte können Ladungsträger (Sulfatanionen) nicht mehr genügend schnell über die Diffusionsgrenzschicht der Anionenaustauschermembran transportiert werden, sodass verstärkt unerwünschte Transportprozesse (Transfer von anderen Anionen, Rückstrom von Kationen aus dem Anolyten) zu beobachten sind, um den vorgegebenen Stromfluss (= Transport von Ionen) aufrecht zu erhalten. Die Ausführungen zur Interpretation des Betriebspunkts als Bereichsvariable gelten für den Grenzstrom analog. Wird ein elektrochemischer Reaktor im Grenzstrombereich betrieben, so hat dies eine unter den gegebenen Bedingungen maximale Auslastung zur Folge, d.h. der Reaktor kann relativ klein gehalten werden (Investitionskosten). Allerdings sinkt in diesem Bereich der Wirkungsgrad z.T. sehr steil ab, weil zunehmend unerwünschte Reaktionen einsetzen. Auch die Wahrscheinlichkeit für Membranschäden

steigt erheblich an (Betriebskosten, Produktreinheit). Deshalb ist eine dauerhafte Reaktionsführung im Grenzstrombereich letztlich nicht empfehlenswert.

In Abbildung 9 ist erkennbar, dass oberhalb von $I = 250$ A nur noch eine geringe Abnahme der Sulfatkonzentration im Ablauf der Zellen beobachtet werden kann. Offensichtlich wird diese jedoch nicht nur durch den eingestellten Elektrolysestrom sondern auch durch die Zulaufkonzentration beeinflusst und damit auch der Leistungsparameter Sulfatabtrennung.

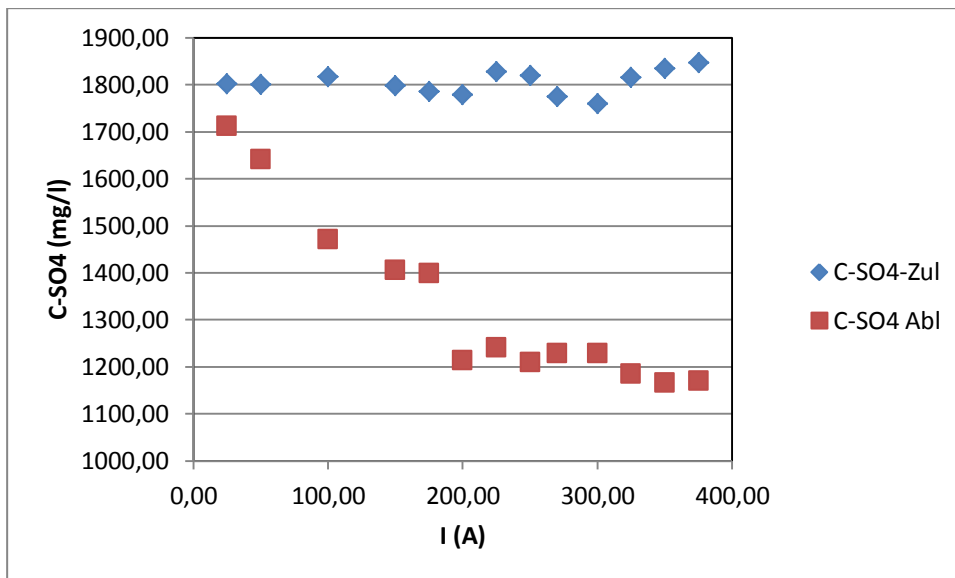


Abbildung 9: Sulfatkonzentration in Zu- und Ablauf der Anlage, 4-h-Mittelwerte

Der Übergang zum Grenzstrombereich ist auch an Hand der in Abbildung 10 dargestellten Daten erkennbar.

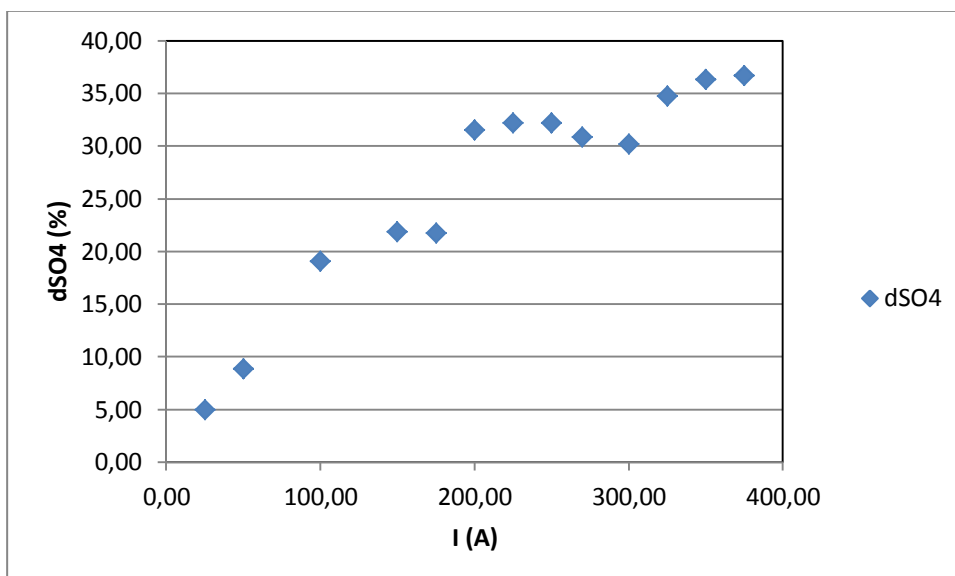


Abbildung 10: Verlauf der Sulfatabtrennung in Abhängigkeit vom Elektrolysestrom, 4-h-Mittelwerte

Beginnend bei ca. 225 A Elektrolysestrom ($I/A =$ Stromdichte, A - Elektrodenfläche) steigt die Sulfatabtrennung nicht mehr linear mit dem Elektrolysestrom an, die Werte beginnen zu stag-

nieren bzw. zu fluktuieren, wobei die Konzentrationsschwankungen im Zulauf bei der Interpretation zu berücksichtigen sind. Für $I > 325$ A sind kaum noch Steigerungen der Sulfatabtrennung zu erkennen. Maximal konnten 36,9 % Abtrennung erreicht werden. Es ist demnach nicht empfehlenswert, Elektrolyseströme > 300 A unter den gegebenen Bedingungen im Dauerbetrieb anzuwenden (V_{Zul} , V_{CO_2} , t_s , t_d). Dies belegt auch eine Analyse der spezifischen Energiebedarfswerte E_{spez-V} und E_{SO_4} (Abbildung 11).

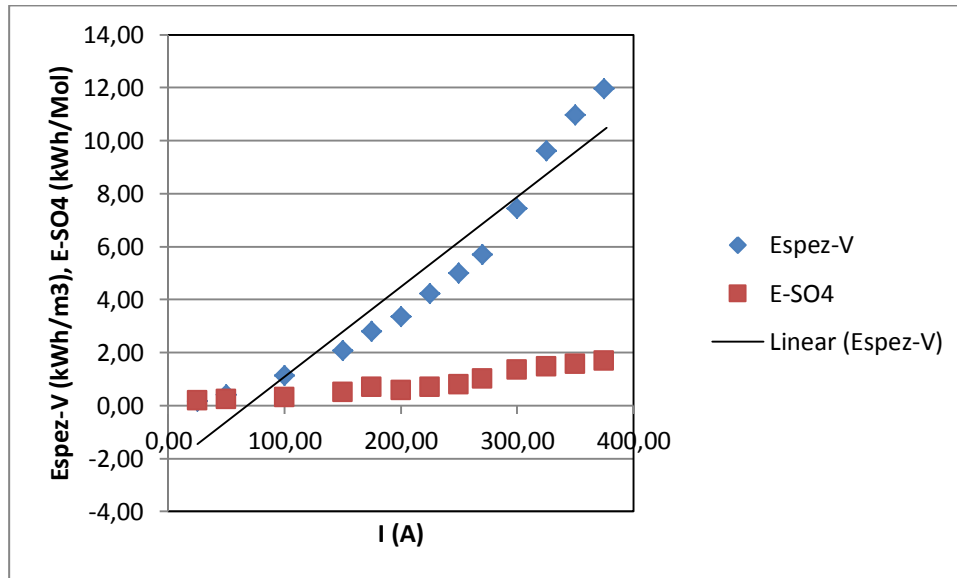


Abbildung 11: Volumenspezifischer und molarer Energiebedarf in Abhängigkeit vom Elektrolysestrom, 4-h-Mittelwerte

Sowohl beim volumenspezifischen wie auch beim molaren Energiebedarf ist im Bereich von $I = 300$ eine steilere Zunahme der Energieverbrauchswerte zu beobachten. Lag der spezifische Energieverbrauch bei $I = 250$ A bei $5,51 \text{ kWh/m}^3$ bzw. bei $1,03 \text{ kWh/Mol}$ (28,2 % Sulfatabtrennung), so erhöhten sich diese Werte bei $I = 350$ A auf $10,97 \text{ kWh/m}^3$ bzw. $1,58 \text{ kWh/Mol}$ (36,3 % Sulfatabtrennung). Entsprechend erfordert die Steigerung der Sulfatabtrennung im gegebenen Fall um 8 % absolut bzw. 22,3 % relativ eine Zunahme des Energiebedarfs um nahezu 100 % für E_{spez-V} bzw. um 53 % für E_{SO_4} . Die entsprechende Steigerung der Abtrennung wäre also relativ teuer zu erkaufen.

Die Wahl einer Stromstärke von 300 A für die durchzuführenden Versuchsreihen ist auch unter diesen Gesichtspunkten gerechtfertigt. Die Stromstärke liegt im Übergangsbereich zum Grenzstrom und lässt noch genügend hohe Raum-Zeit-Ausbeuten zu.

4.3.2 Kurzzeitversuche

Um die Übertragbarkeit der unter Laborbedingungen erzielten Ergebnisse hinsichtlich der Optimierung des Spülregimes vor dem Eintritt in die Dauerbetriebsphase zu prüfen, wurden zunächst einige Kurzzeitversuche durchgeführt. Hierzu fanden vier mehrtägige Versuchskampagnen mit jeweils vier bis fünf Spülzyklen statt. Die Parameter des Spülprozesses t_d und t_s wurden dabei auf je zwei diskreten Stufen variiert. Die entsprechenden Parametersets für diese Versuche können Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Betriebsparameter SPK

Volumenstrom Rohwasser V'_Z (m ³ /h)	Volumenstrom CO ₂ V'_{CO_2} (dm ³ /min)	Spülintervall t_s (h)	Spüldauer t_d (min)	Elektrolysestrom (A)
0,45	1	6	30	300
0,45	1	6	45	300
0,45	1	8	30	300
0,45	1	8	60	300

Die Auswertung dieser Versuche erfolgte auf Grundlage der Leistungsparameter dSO_4 (Sulfat-abtrennung) und $E-SO_4$ (molarer Energieverbrauch). In den Abbildungen 12 und 13 sind die entsprechenden Ergebnisse dargestellt. Die einstelligen Zahlen in der Legende entsprechen dem Spülparameter t_s , die zweistelligen dem Parameter t_d .

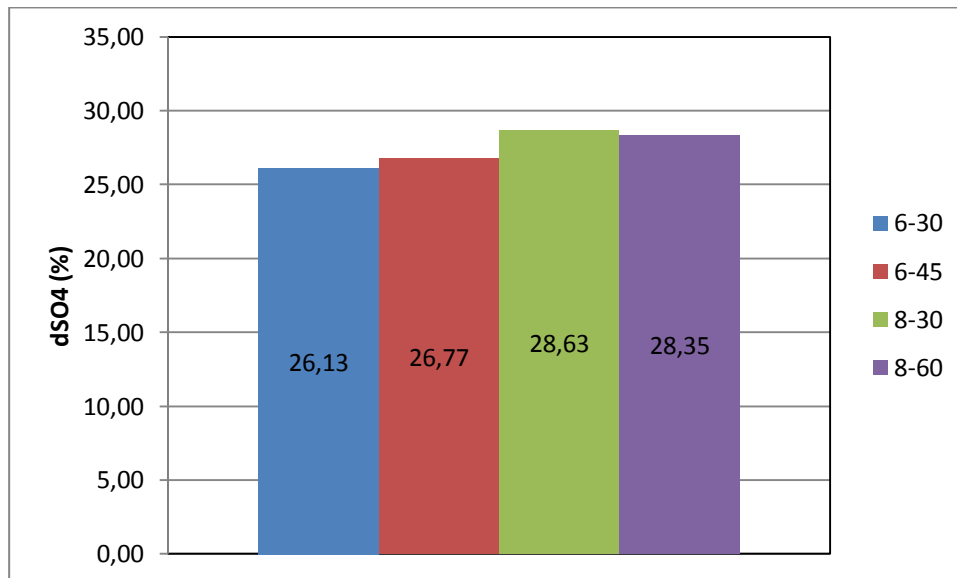


Abbildung 12: Parameter dSO_4 (Sulfat-abtrennung) in Abhängigkeit vom Spülregime

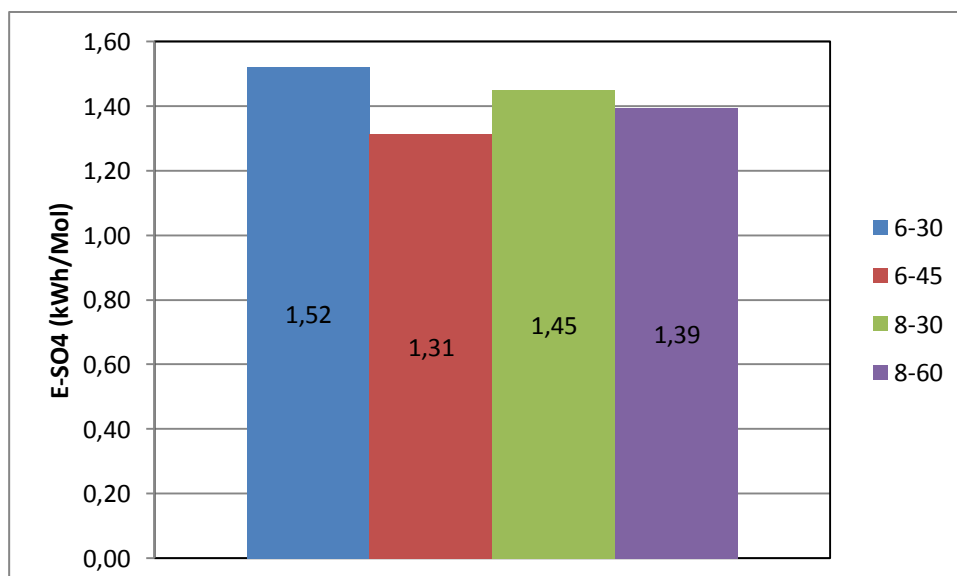


Abbildung 13: Parameter $E-SO_4$ (molarer Energiebedarf) in Abhängigkeit vom Spülregime

Die Darstellung in Abbildung 12 lässt den Schluss zu, dass ein Spülintervall von 8 h gegenüber einem von 6 h zu einer im Mittel um ca. 2 % höheren Sulfatabtrennung führen würde. Allerdings lag die mittlere Sulfatkonzentration im Anlagenzulauf während der Versuche mit 8-stündigem Spülintervall bei 1893 mg/l, bei 6-stündigem Intervall dagegen bei 1830 mg/l und damit um 3,4 % niedriger. Dies ist nach den bisherigen Kenntnissen als die wesentliche Ursache für die um 2 % höhere Sulfatabtrennung anzusehen. Hinsichtlich der Spüldauer oder Kontaktzeit ergeben sich für diesen Leistungsparameter hier nur geringfügige Differenzen im Bereich von 0,5 %, die nicht signifikant sind und damit keine eindeutige Aussage zulassen. Es kann daher eingeschätzt werden, dass im Bereich der untersuchten Parameterstufen Spülintervall und Spüldauer ohne erkennbaren Einfluss auf die Sulfatabtrennung waren. Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass Laborversuche in [1] eine Verschlechterung bei Spülintervallen >10 h zeigten.

Vergleicht man die Ergebnisse hinsichtlich des molaren Energiebedarfs $E\text{-SO}_4$ miteinander, werden erheblich größere Unterschiede sichtbar. Die besten Ergebnisse wurden mit $E\text{-SO}_4 = 1,31 \text{ kWh/Mol}$ bei einem Spülintervall von 6 h und einer Spüldauer von 45 min erzielt. Auch bei 8-stündigem Intervall und 60 min Spüldauer liegt der molare Energiebedarf mit $1,39 \text{ kWh/l}$ niedriger als bei 30 min Spüldauer ($1,45 \text{ kWh/Mol}$). Deshalb wurde für die nachfolgenden Dauerversuche die Parameterkombination $t_s = 6 \text{ h}$, $t_d = 45 \text{ min}$ als günstigste Kombination ausgewählt.

4.4 Dauerbetriebsphase

4.4.1 Erprobung des optimierten Spülregimes mit HNO_3 als Spülsäure

Während der Dauerbetriebsphase im Zeitraum Oktober/November 2012 wurde zunächst im Langzeitversuch das optimierte Spülregime mit 3 M HNO_3 als Spülsäure erprobt. Die Versuchsparameter dieses und der weiteren Dauerversuche können Tabelle 5 entnommen werden:

Tabelle 5: Versuchsparameter Dauerversuch

Volumenstrom Rohwasser V'_z (m^3/h)	Volumenstrom CO_2 V'_{CO_2} (dm^3/min)	Spülintervall t_s (h)	Spüldauer t_d (min)	Elektrolysestrom (A)
0,45	1	6	45	300

Eingebettet in diesen Dauerversuch waren der Versuch mit optimierter Zellgeometrie bei Zelle Nr. 6 und der Dauerversuch mit 3 M HCl als Spülsäure. Die Versuchsdaten für Zelle 6 bzw. diejenigen für die übrigen Elektrolysezellen wurden jedoch in beiden Fällen getrennt ausgewertet. Die Einbettung des Dauerversuchs mit HCl als Spülsäure machte sich wie bereits erwähnt wegen tendenziell fallender Zulaufkonzentrationen für Sulfat erforderlich, da letztere einen erheblichen Einfluss auf den Betriebspunkt und damit auf die Leistungsparameter hat.

Nach jedem der Spülvorgänge wurde die Konzentration der Spülsäure titrimetrisch überprüft. Konzentrierte Säure wurde zugemischt, sobald die Konzentration um mehr als 15 % unter dem Sollwert lag, sodass ein relativ konstantes Konzentrationsniveau gegeben war. Im Abstand von je ca. 8 Arbeitstagen entsprechend ca. 120 h Anlagenbetrieb wurde die teilweise verbrauchte Spülsäure durch frisch angesetzte Säure ersetzt.

Abbildung 14 zeigt nachfolgend den Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit (Tagesmittelwerte im zweischichtigen Betrieb) für jeden der Versuchstage in Zu- und Ablauf der Anlage. In diesem Falle erfolgte keine separate Auswertung für Zelle 6, da es bei diesen Parametern keine wahrnehmbaren Differenzen zwischen den Parameterreihen für die einzelnen Zellen gab. Die Darstellung indiziert bzgl. der Werte in Zu- und Ablauf relativ konstante Verhältnisse. In ähnlicher Weise konnte beim Parameter Pufferkapazität ($K_{s,4,3}$ -Wert, Abb. 15) verfahren werden. Im Durchschnitt der Versuchstage konnten $10,2 \text{ mMol/l}$ (Mol/m^3) Pufferkapazität im aufzubereitenden Wasser elektrochemisch erzeugt werden. Im Zeitraum zwischen dem 12 und dem

19. Versuchstag wurden die Versuche mit HCl als Spülsäure durchgeführt. Die Darstellung und Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt separat.

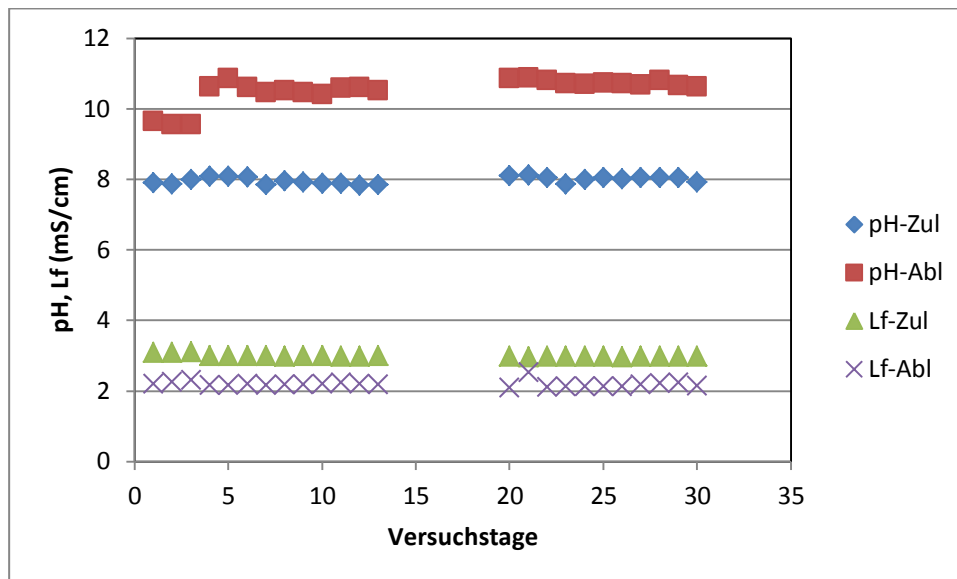


Abbildung 14: Hydrochemische Parameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit im Zu- und Ablauf der Anlage während des Dauerversuchs mit HNO_3 als Spülsäure

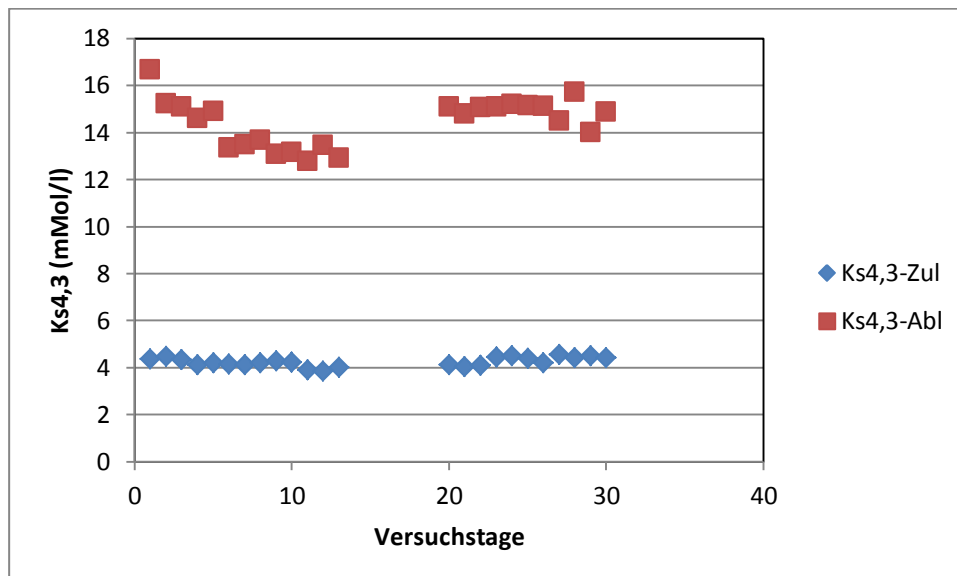


Abbildung 15: $K_{s4,3}$ -Werte in Zu- und Ablauf der Anlage während des Dauerversuchs mit HNO_3 als Spülsäure

In der Abbildung 16 sind die Zu- und Ablaufkonzentrationen für Sulfat als Tagesmittelwerte dargestellt. Die Darstellung erfolgt hier separat, da es sowohl bei diesen als auch bei den im Folgenden zu besprechenden Parametern deutliche Unterschiede zwischen den Zellen 4 und 5 einerseits und Zelle 6 andererseits gab. Die Kathodenräume der Zellen 4 und 5 waren dabei in konventioneller Weise ausgerüstet worden, bei Zelle 6 wurden modifizierte Spacer (Abstandhalter zwischen Elektrodenblech und Ionenaustauschermembran) verwendet, um die hydraulischen Verhältnisse in der Zelle zu verbessern. Die verwendete Konfiguration kam erstmalig in einer technischen Elektrolysezelle zum Einsatz und wurde im hier diskutierten Fall ab dem 20. Versuchstag eingesetzt.

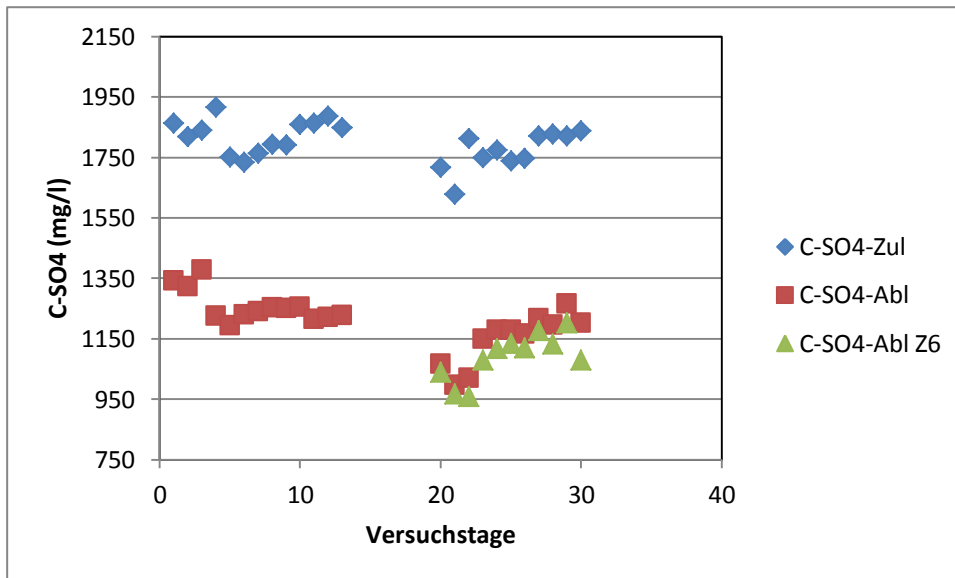


Abbildung 16: Verlauf der Tagesmittelwerte der Sulfatkonzentration in Zu- Ablauf der Zellen

Die Sulfatkonzentration konnte während des Dauerversuchs mit 3 M HNO₃ als Spülsäure von durchschnittlich 1800 mg/l im Zulauf auf 1210 mg/l im Ablauf der konventionell ausgerüsteten Zellen und auf durchschnittlich 1080 mg/l im Ablauf von Zelle 6 vermindert werden. Dem entspricht eine um 5,4 % höhere mittlere Sulfatabtrennung (Abbildung 17).

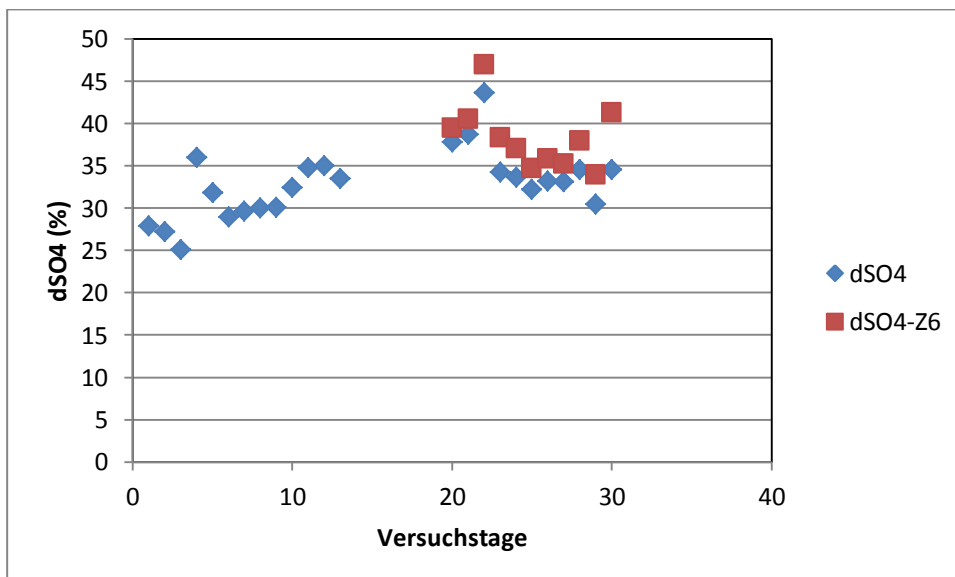


Abbildung 17: Tagesmittelwerte für die Sulfatabtrennung

Wie die Abbildung erkennen lässt, kam es sowohl zwischen dem 5. und dem 10. Versuchstag sowie zwischen dem 20. und dem 25. Versuchstag zu einem deutlichen Rückgang der Sulfatkonzentration im Zulauf, wobei am 27.10. und am 23.11.2013 mit jeweils 1730 mg/l (Tagesmittelwerte) die niedrigsten Werte zu registrieren waren. Die Summenparameter im Zulauf (vgl. Abbildungen 14 und 15) lassen dies typischerweise nicht erkennen. Da der Grad der Sulfatabtrennung bei gegebenen Betriebsparametern der Elektrolyse mit der Konzentration im Zulauf korreliert, führen fallende Konzentrationen im Zulauf gut erkennbar auch zu einer abnehmenden Sulfatabtrennung. Dem kann durch veränderte Einstellung der Parameter Durchfluss und Elektrolysestrom unter Berücksichtigung einer veränderten Grenzstromdichte entgegengewirkt wer-

den. Allerdings wurde in diesem Fall im Hinblick auf die originäre Zielstellung des Versuchs davon abgesehen.

Ein Vergleich der Tagesmittelwerte der Sulfatabtrennung für die Zellen 4 und 5 („dSO4“) einerseits und Zelle 6 („dSO4-Z6“) andererseits lässt relativ deutlich erkennen (Abbildung 17), dass mit der Zelle 6 eine erheblich bessere Abtrennung realisierbar ist. Auch die entsprechenden Mittelwerte für den gesamten Versuchszeitraum belegen dies. Belief sich der Mittelwert der Abtrennung für die Zellen 4 und 5 auf 32,9 %, so konnten bei Zelle 6 38,3 % ermittelt werden. Da die Zulaufkonzentrationen in beiden ausgewerteten Fällen zwangsweise identisch waren und auch Membranen der gleichen Liefercharge verwendet wurden, ist die höhere Trennleistung auf die verbesserten hydraulischen Verhältnisse zurückzuführen.

Die hierdurch bewirkten Vorteile sind auch bei den übrigen Leistungsparametern nachweisbar (Abbildung 18 – 20). Sie treten dabei noch deutlicher hervor.

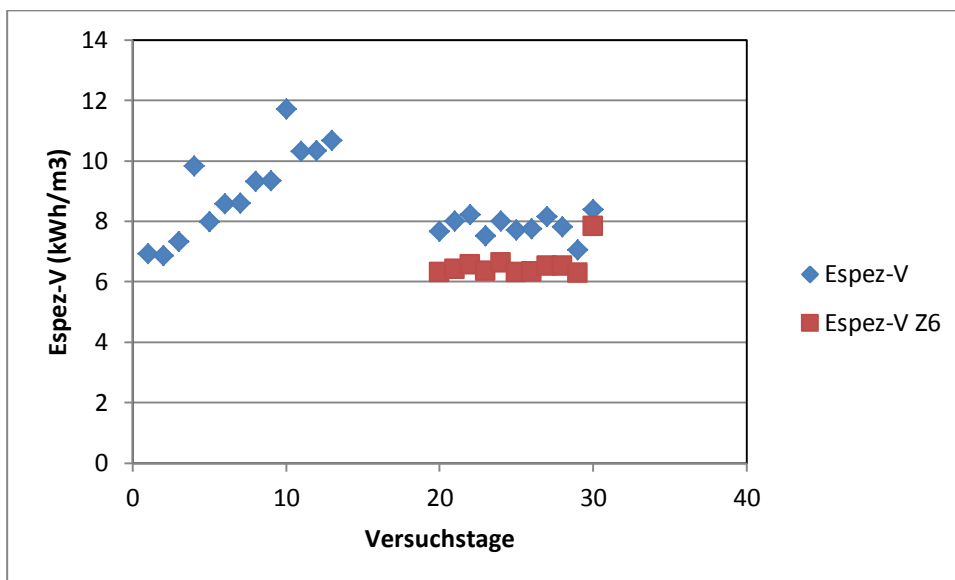


Abbildung 18: Tagesmittelwerte des volumenspezifischen Energieverbrauchs, Spülen mit HNO₃

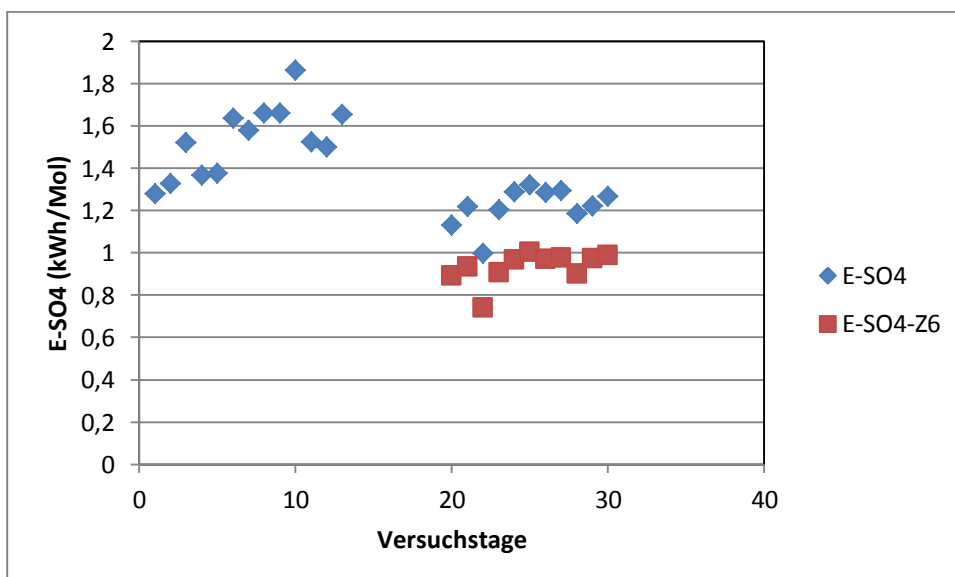


Abbildung 19: Tagesmittelwerte des molaren Energiebedarfs, Spülen mit HNO₃

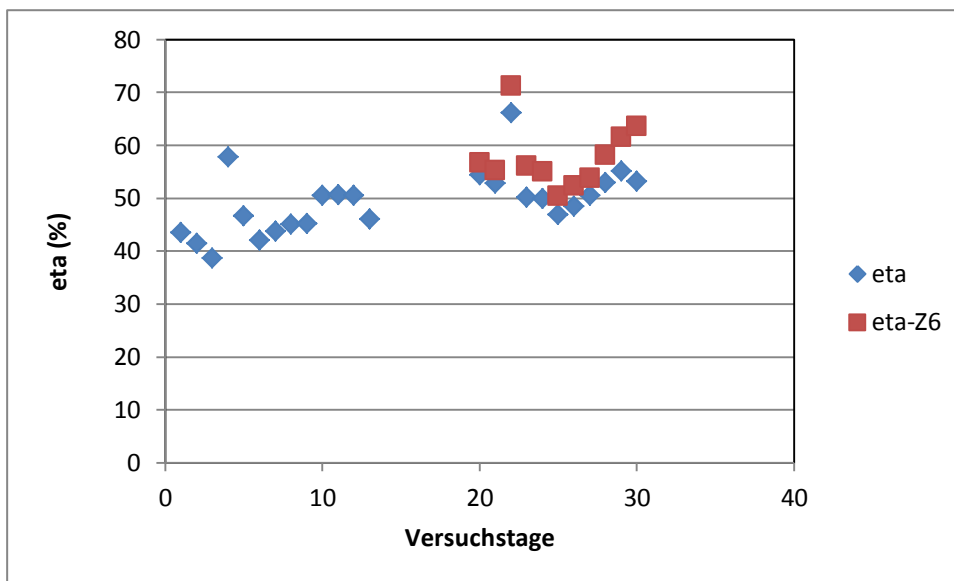


Abbildung 20: Tagesmittelwerte der Stromausbeute, Spülen mit HNO_3

Mussten für 32,9 % mittlere Sulfatabtrennung (Zellen 4 und 5) $8,50 \text{ kWh/m}^3$ Rohwasser bzw. $1,39 \text{ kWh/Mol}$ abgetrenntes Sulfat aufgewandt werden, waren für 38,3 % Abtrennung bei Zelle 6 noch $6,55 \text{ kWh/m}^3$ bzw. $0,93 \text{ kWh/Mol}$ erforderlich. Damit gelang es, den molaren Energiebedarf um fast 1/3 (33,1 %) im Vergleich zum konventionellen Zellenaufbau abzusenken. Eine weitergehende Analyse zeigte, dass für diesen Effekt zwei Einflussfaktoren maßgeblich sind. So wurde für Zelle 6 mit 57,6 % ein um 8,3% höherer mittlerer Wirkungsgrad als bei den Zellen 4 und 5 ermittelt (Abbildung 20) sowie eine um 21 % niedrigere Zellspannung (Mittelwert Zelle 6: $9,98 \text{ V}$, Zellen 4 und 5: $12,65 \text{ V}$). Der beobachtete Effekt ist also in erster Linie als Folge einer Verringerung der Zellspannung anzusehen.

Erkennbar wird auch, dass der Anstieg des spezifischen Energieverbrauchs an Versuchstagen mit unterdurchschnittlicher Sulfatkonzentration im Zulauf auch durch einen Rückgang der Stromausbeute bedingt ist. Der Elektrolysestrom war im Verhältnis zum gefahrenen Durchsatz zu hoch und lag schon zu weit im Grenzstrombereich.

4.4.2 Erprobung des optimierten Spülregimes mit HCl als Spülsäure im Dauerversuch

Die Erprobung des optimierten Spülregimes mit 3 M HCl als Spülsäure erfolgte im November 2012 an sechs aufeinanderfolgenden Versuchstagen bei zweischichtigem Anlagenbetrieb (96 h Anlagenbetriebszeit). Durchführung und Auswertung erfolgten dabei in analoger Weise wie im vorangehenden Abschnitt.

Die hydrochemischen Parameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit in Zu- und Ablauf der Anlage lagen dabei in ähnlichen Wertebereichen wie im Dauerversuch mit HNO_3 als Spülsäure (Abbildung 21). Eine getrennte Ausweisung der Werte für Zelle 6 wurde wegen zu geringer Unterschiede wiederum nicht vorgenommen. Der mittlere pH-Wert im Zulauf lag während des Versuchs bei 8,0, derjenige im Ablauf bei 10,7. Als Mittelwerte der elektrischen Leitfähigkeit $2,97$ (Zulauf) bzw. $2,17 \text{ mS/cm}$ ermittelt.

Beim Kennwert $K_s 4,3$ (Pufferkapazität bis $\text{pH} = 4,3$, Abb. 22) war hingegen eine Differenzierung sinnvoll. Konnten in den Elektrolysezellen 4 und 5 im Mittel $11,7 \text{ mMol/l}$ elektrochemisch erzeugt werden, lag dieser Wert für Zelle 6 bei $12,3 \text{ mMol/l}$ (Mol/m^3). Im Vergleich zum Dauerversuch mit HNO_3 als Spülsäure konnte insgesamt in allen Zellen eine um ca. $0,6 \text{ mMol/l}$ höhere Pufferkapazität elektrochemisch eingebracht werden.

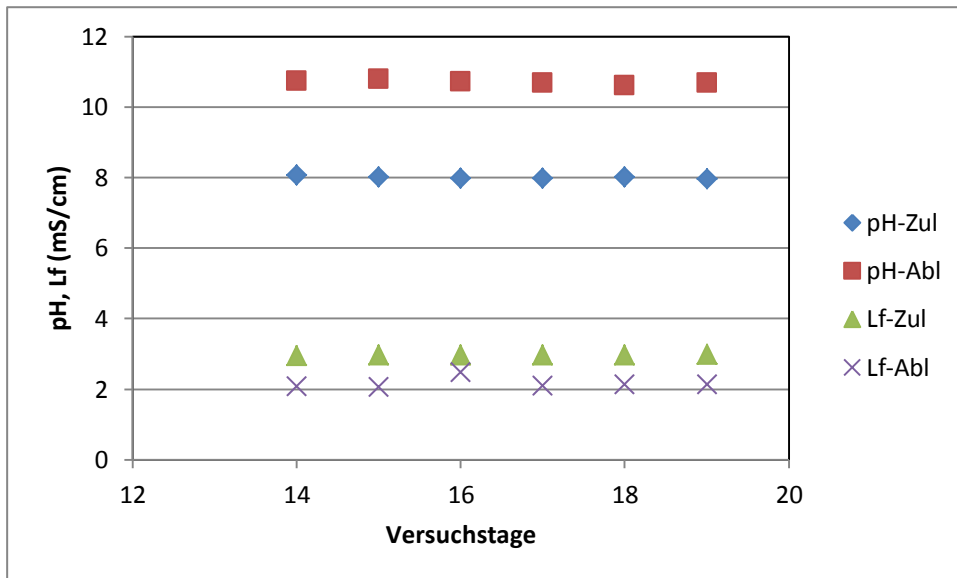


Abbildung 21: Hydrochemische Parameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit im Zu- und Ablauf der Anlage während des Dauerversuchs mit HCl als Spülsäure

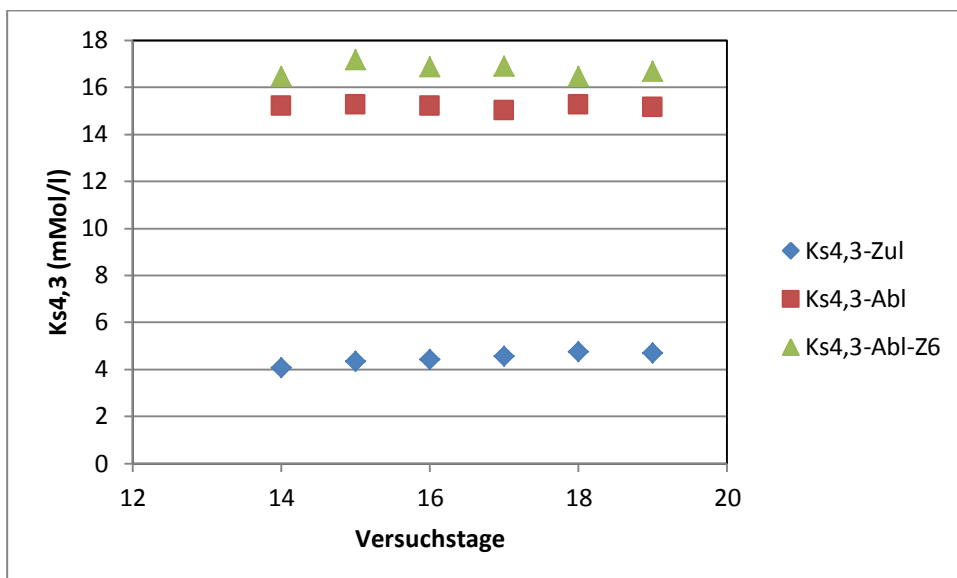


Abbildung 22: $K_{s4,3}$ -Werte in Zu- und Ablauf der Anlage während des Dauerversuchs mit HCl als Spülsäure

Auch im Hinblick auf die Sulfatkonzentrationen in Zu- und Ablauf ergibt sich eine ähnliche Bewertung (Abbildung 23).

Im Ablauf der Zellen konnten trotz niedrigerer durchschnittlicher Zulaufkonzentration von Sulfat (1690 mg/l im Vergleich zu 1730 mg/l im Versuch mit HNO_3) noch deutlich niedrigere Ablaufkonzentrationen erreicht werden. Diese lagen bei durchschnittlich 1015 mg/l für die Zellen 4 und 5 sowie bei 960 mg/l bei Zelle 6. Auf dieser Basis konnten mittlere Sulfatabtrennungen von 39,4 bzw. 43,1 % (Zelle 6) ermittelt werden (Abbildung 24). Hinsichtlich der Ursache der generell verbesserten Sulfatabtrennung bei Verwendung von HCl als Spülsäure kann gegenwärtig nur spekuliert werden. Denkbar wäre, dass dabei die mögliche Oxidation im Rohwasser vorhandener refraktärer Verbindungen (huminstoffartige Verbindungen) durch die als Spülsäure einge-

setzte HNO_3 eine Rolle spielt, was beim Einsatz von HCl als nicht oxidierender Säure nicht auftreten würde.

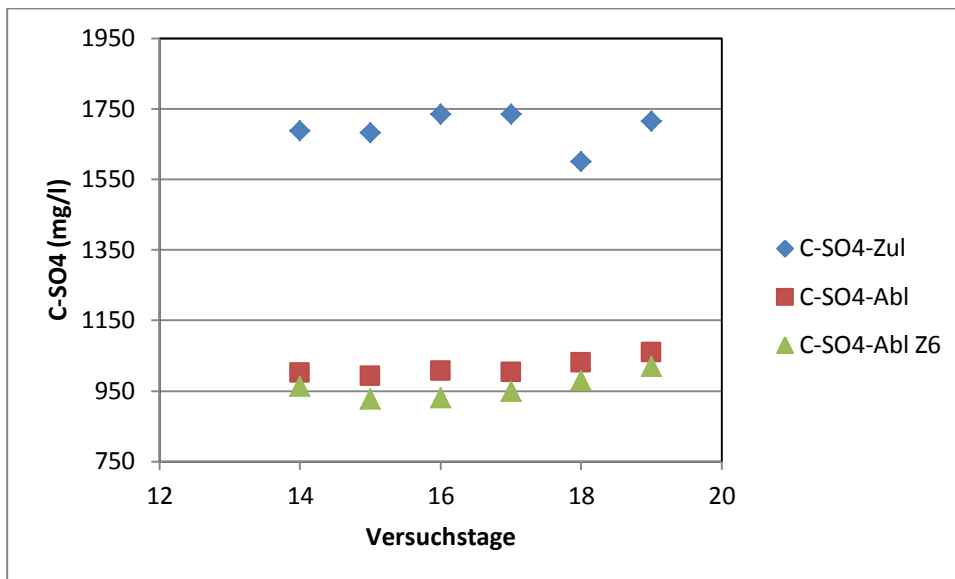


Abbildung 23: Verlauf der Tagesmittelwerte der Sulfatkonzentration in Zu- Ablauf der Zellen

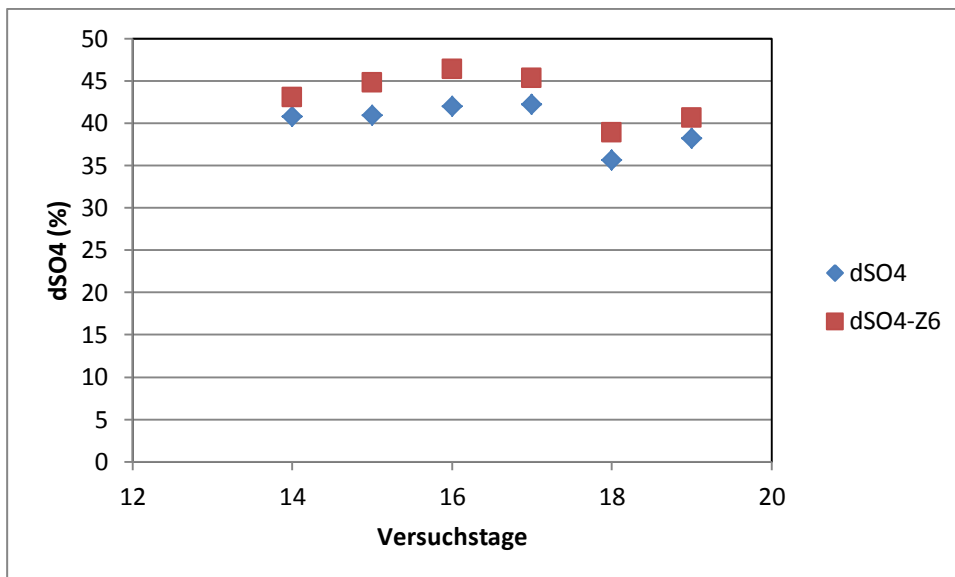


Abbildung 24: Tagesmittelwerte für die Sulfatabtrennung, Spülsäure HCl

Hinsichtlich des volumenspezifischen Energieverbrauchs (Abb. 25) konnten zwischen der Anwendung beider Spülsäuren keine nennenswerten Unterschiede ermittelt werden. Ergab die Auswertung bei Verwendung von 3 M HNO_3 einen Mittelwert von $8,49 \text{ kWh/m}^3$ für die Zellen 4 und 5, wurde für 3 M HCl ein Mittelwert von $8,42 \text{ kWh/m}^3$ ermittelt. Auch für Zelle 6 war die Differenz mit $6,54$ zu $6,87 \text{ kWh/m}^3$ relativ klein. In beiden Fällen bewirkte die hydraulische Optimierung von Zelle 6 jedoch offensichtlich eine deutliche Verbesserung, wenn gleich die Unterschiede hier etwas geringer ausfielen. Auch beim molaren Energieverbrauch (Abbildung 26) lagen die ermittelten Werte bei HCl als Spülsäure mit $1,20$ zu $0,90 \text{ kWh/Mol}$ molarem Energiebedarf weniger weit auseinander als beim Spülen mit HNO_3 ($1,39$ bzw. $0,93 \text{ kWh/Mol}$). Hinzuweisen ist auf den deutlichen Unterschied der Mittelwerte für die Zellen 4 und 5 in Abhängigkeit von der verwendeten Spülsäure.

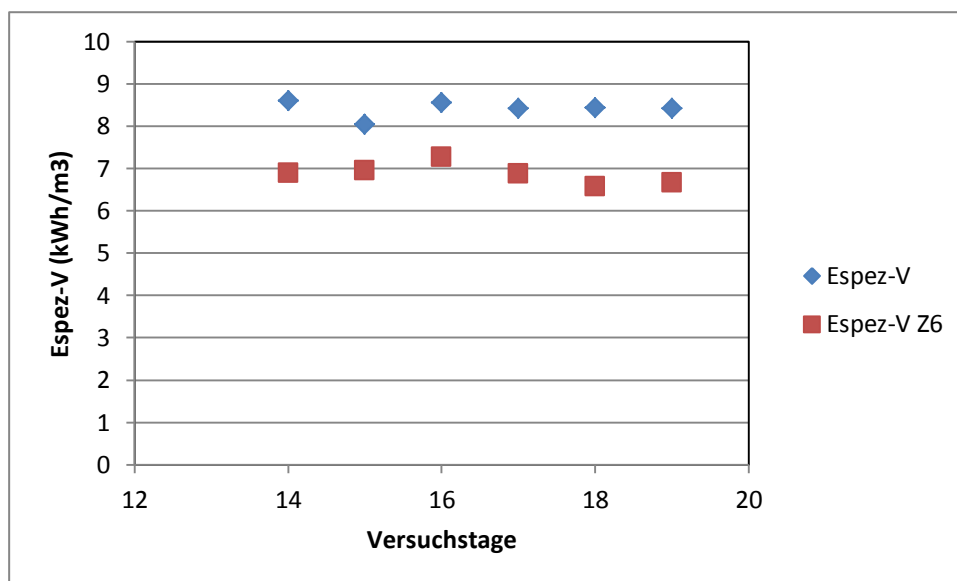


Abbildung 25: Tagesmittelwerte des volumenspezifischen Energieverbrauchs, Spülen mit HCl

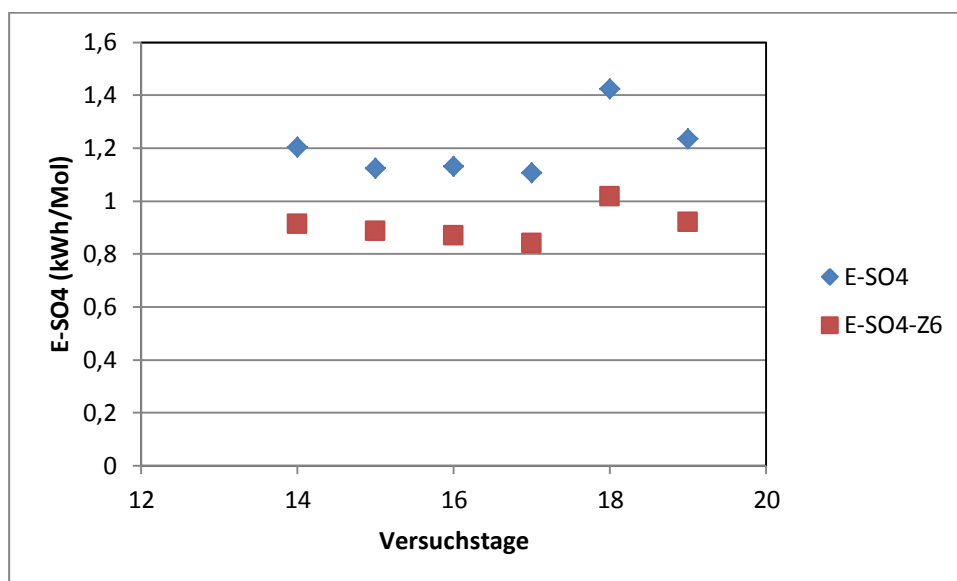


Abbildung 26: Tagesmittelwerte des molaren Energiebedarfs, Spülen mit HCl

In diesem Fall zeichnete allerdings allein die höhere Stromausbeute der Abtrennung (Abbildung 27) für die besseren Ergebnisse verantwortlich, während die Mittelwerte der Zellspannungen fast identisch waren (12,6 V für alle Zellen).

Da die Verbesserungen bei den Leistungsparametern fast ausschließlich einer verbesserten Stromausbeute zuzuschreiben sind und auch kein Austausch der Ionenaustauschermembranen erfolgte, liegt es nahe Prozesse an der Membranoberfläche als Ursache zu diskutieren. Konkret wurden 56,6 % Stromausbeute für die Zellen 4 und 5 und 61,2 % für Zelle 6 als Mittelwerte berechnet. In beiden Fällen lagen diese Werte deutlich höher als die für HNO_3 als Spülsäure ermittelten (49,3 und 57,7 %).

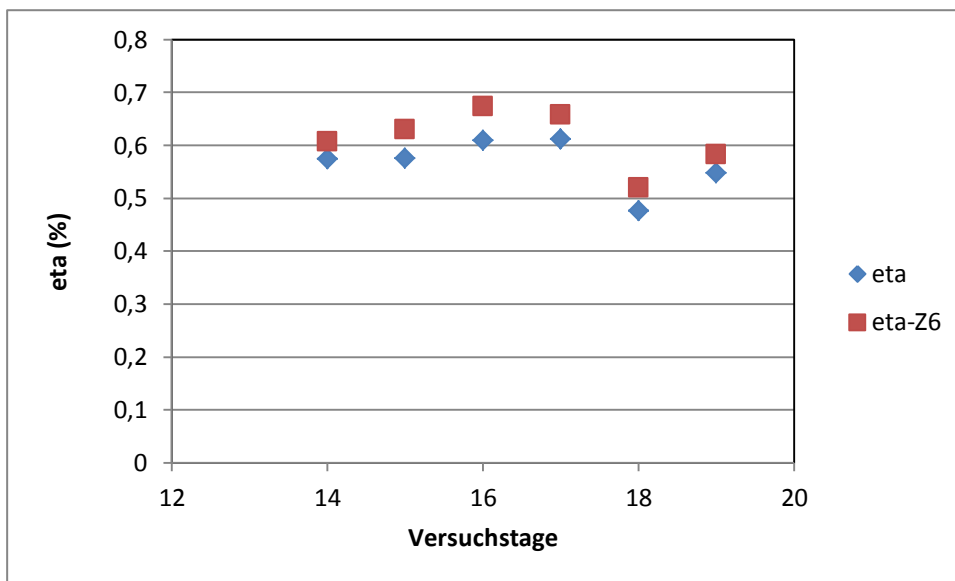


Abbildung 27: Tagesmittelwerte der Stromausbeute, Spülen mit HCl

4.4.3 Zelleninspektion nach Abschluss der Dauerversuchsphase und technische Verfügbarkeit im optimierten Spülregime

Nach Abschluss des regulären Versuchsbetriebs wurden die Elektrolysezellen letztmalig unter Verwendung von 3 M HNO_3 gespült und danach nochmals für 1 h ohne Elektrolysestrom ($I=0$ A) mit Rohwasser nachgespült. Danach wurden die Zellen ausgebaut, demontiert und in Bezug auf Anhaftungen an Kathodenblech und Ionenaustauschermembran visuell begutachtet. Die Abbildungen 28 und 29 zeigen, dass an beiden Komponenten kaum erkennbare Ablagerungen von Calciummineralen feststellbar waren.



Abbildung 28: Demontage der Zellen / Anionenaustauschermembran nach Dauerbetrieb

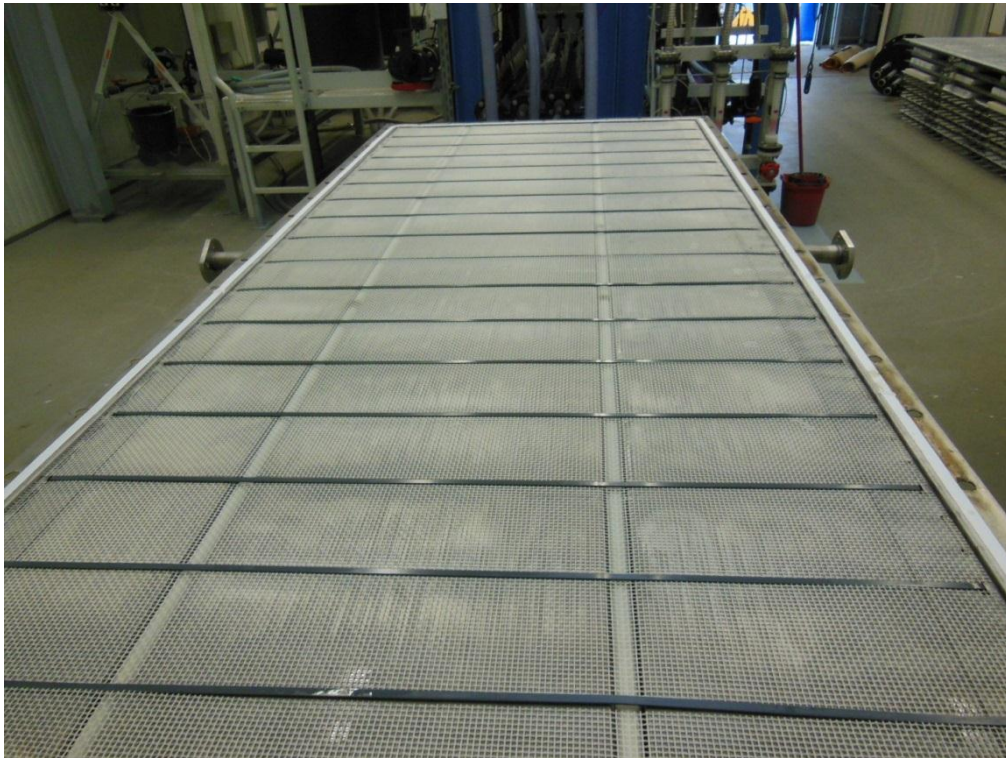


Abbildung 29: Demontage der Zellen / Kathodenschale nach Dauerbetrieb

Die Membran zeigte sich frei von Ablagerungen. Ähnliches gilt für den Kathodenraum der Zellen. Hier waren nur an einigen wenigen Stellen Reste dünner mineralischer Ablagerungen von insgesamt $<1 \text{ dm}^2$ Fläche feststellbar. Es handelt sich dabei um Stellen in der Nähe der Spacer, an die offenbar die Spülsäure nicht in ausreichendem Maße gelangte. Ursächlich dafür können aufliegende Falten in der Membran gewesen sein.

In den Ableitungen der Zellen (Abbildung 30) konnten ebenfalls keinerlei Ablagerungen mehr festgestellt werden. Damit erwiesen sich die optimierten Spülprozesse als sehr effektiv.

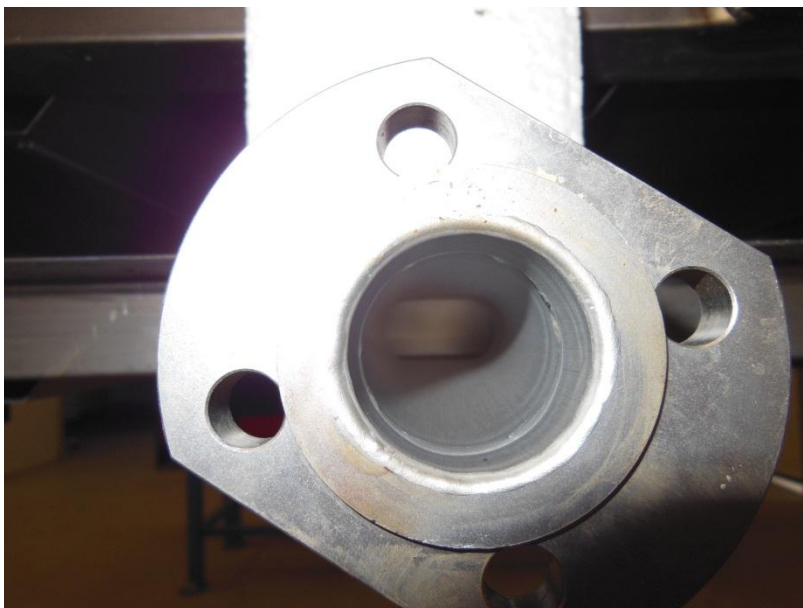


Abbildung 30: Ableiter Zelle 5 nach Dauerbetrieb

Ein wichtiges Ziel der Optimierung der Spülprozesse bestand in der Erhöhung der technischen Anlagenverfügbarkeit, denn nach bisherigen Erfahrungen im Anlagenbetrieb mit Rohwasser aus dem Ablauf der GWRA Tzschelln wurde eine Verfügbarkeit von lediglich ca. 70 % ermittelt. Bedingt war dies durch das wiederholte massive Auftreten von mineralischen Ablagerungen in den Zellen sowie in den Zu- und Ableitungen. Allein dieser Fakt sprach in der Vergangenheit klar gegen einen perspektivischen technischen Einsatz des Verfahrens zur Aufbereitung von Wässern mit sehr hohem Gehalt an Ca- und Mg-Ionen.

Die technische Verfügbarkeit wird als Quotient aus der Differenz aus Brutto- und Nettobetriebszeit einerseits und der Bruttobetriebszeit berechnet. Zeitabschnitte, in den die Anlage wegen externer Störungen (Unterbrechung der Strom- oder Wasserlieferung) nicht betrieben werden konnte, werden dabei nicht berücksichtigt. Allerdings war dies während des Dauerbetriebs nur einmal kurzzeitig der Fall (20.11.2012 – Rohwasseranlieferung nicht termingerecht). Nicht berücksichtigt wurden auch der Zeitraum des planmäßigen Umbaus von Zelle 6 mit dem erneuten Einfahrbetrieb und das tägliche An- und Abfahren der Anlage im Zweischichtbetrieb, um die Vergleichbarkeit zu früheren Versuchsfahrten mit durchgehendem Dreischichtbetrieb zu wahren. Hierdurch hätte sich die tägliche Verfügbarkeit durchschnittlich um weitere ca. 1,50 h vermindert ohne dass dies für den technischen Betriebsablauf repräsentativ sein würde. Somit ergab sich eine arbeitstägliche Bruttobetriebszeit von ca. 14,5 h, sodass unter Berücksichtigung der Größen t_d und t_s formuliert werden kann (n: Anzahl):

$$n_1 * t_d + n_2 * t_s = 14,5 \text{ h} \quad (V)$$

$$\text{Verfügbarkeit} = \frac{(14,5 - n_2 * t_s)}{14,5} \quad (VI)$$

In Abbildung 31 ist die Zeitreihe der Anlagenverfügbarkeit nach Kalenderwochen für die Dauerbetriebsphase dargestellt. Die mittlere Verfügbarkeit belief sich auf 87,2 %.

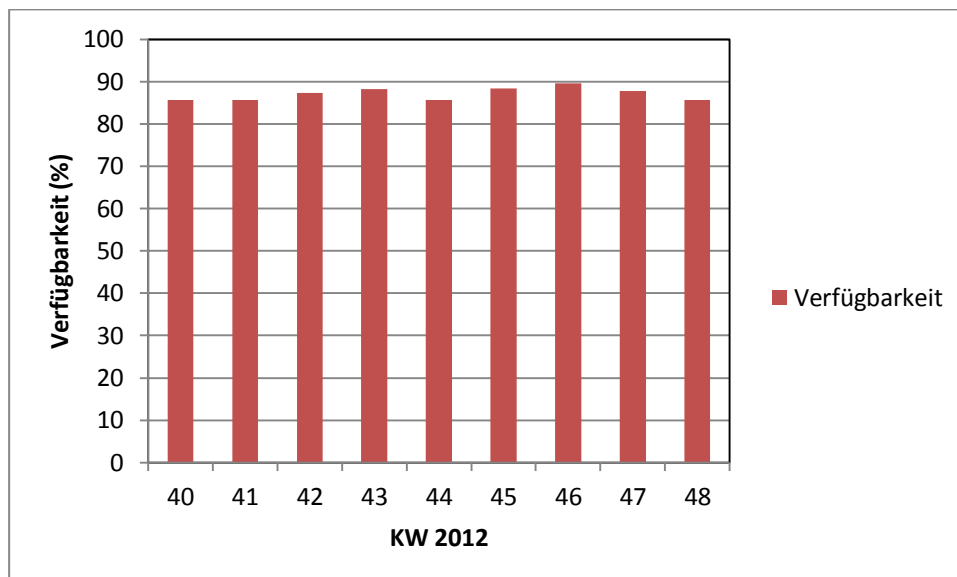


Abbildung 31: Technische Anlagenverfügbarkeit in der Dauerbetriebsphase

Die etwas geringeren Verfügbarkeiten in den Kalenderwochen 41 und 42 sind auf teilweise nur einschichtigen Betrieb mit einem ungünstigeren Verhältnis von effektiver Betriebszeit und sonstigem Zeitbedarf zurückzuführen. In der KW 48 wurde gleichfalls mit lediglich 85,5 % eine unterdurchschnittliche Verfügbarkeit erzielt. Dies stand bereits in Zusammenhang mit der Einleitung der Abfahrprozesse in der Spätschicht am 30.11.2012. Die maximale Verfügbarkeit von 89,6 % konnte in der 47. KW 2012 verzeichnet werden.

4.4.4 Ergebniszusammenfassung Dauerbetriebsphase

Die wichtigsten Ergebnisse der Dauerbetriebsphase hinsichtlich der Leistungsparameter dSO_4 und $E-SO_4$ sind in Tabelle 6 zusammengefasst wobei auch einige Perzentilwerte mit angegeben werden.

Tabelle 6: Zusammenfassende Ergebnisübersicht Dauerbetriebsphase

Bezeichnung Versuchsabschnitt	dSO_4 (%)			$E-SO_4$ (kWh/Mol)		
	Mittelwert	75%-Perzentil	25%-Perzentil	Mittelwert	75%-Perzentil	25%-Perzentil
Spülsäure HNO_3	32,9	34,7	30,1	1,39	1,55	1,24
Spülsäure HNO_3 -Z6	38,3	40,5	38,0	0,93	0,98	0,90
Spülsäure HCl	39,9	42,0	38,2	1,20	1,23	1,12
Spülsäure HCl-Z6	43,2	45,3	40,6	0,91	0,96	0,87

Mit einer durchschnittlichen Sulfatabtrennung von 43,2 % bei relativ geringer Schwankungsbreite der Tagesmittelwerte (Perzentilwerte) erwies sich Sulfatabtrennung mit der modifizierten Zelle 6 als besonders effektiv durchführbar, insbesondere wenn HCl als Spülsäure verwendet wird. Auch der molare Energiebedarf war bei dieser Kombination am niedrigsten. Allgemein ließen sich mit HCl als Spülsäure gegenüber der Verwendung von HNO_3 bessere Werte für die Sulfatabtrennung und den molaren Energiebedarf erzielen. Im Vergleich zu den anderen Versuchsabschnitten fallen nicht nur die deutlich niedrigeren Werte für die Sulfatabtrennung bei Verwendung von HNO_3 als Spülsäure (konventionelle Zellengeometrie) auf sondern auch die vergleichsweise hohen für den molaren Energiebedarf, vor allem auch deren starke Streuung. Diese kann mit Schwankungen der Zulaufkonzentration und wahrscheinlich auch durch eine chemische Reaktion der Salpetersäure mit organischen Wasserinhaltsstoffen vor der Membran erklärt werden.

Vergleicht man die Mittelwerte der Leistungsparameter dSO_4 , $E-SO_4$ sowie die Verfügbarkeit für das optimierte Spülen mit HCl mit den Mittelwerten für die elektrochemische Aufbereitung von Tzschellner Wasser der Versuchskampagne 2011 (Abbildung 32, „Spülen konventionell“), so sind die erzielten Fortschritte unverkennbar.

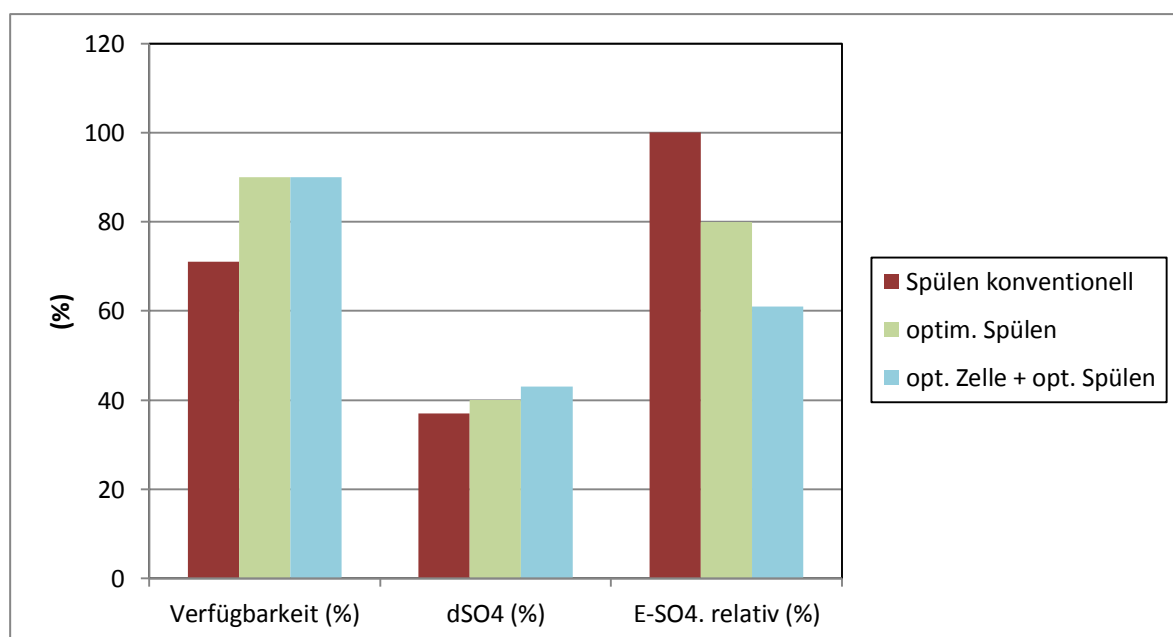


Abbildung 32: Vergleich von Leistungsparametern der Elektrolyse

Um eine einheitliche Darstellung zu ermöglichen, wurde der molare Energiebedarf als relative Größe (Normierung auf den Mittelwert für konventionelles Spülen) dargestellt. Während durch die Optimierung des Spülprozesses die Sulfatabtrennung um 3 bzw. 6 % verbessert werden konnte, sind die Unterschiede bei der Verfügbarkeit und beim molaren Energiebedarf noch deutlicher. Die mittlere technische Verfügbarkeit konnte von 71 auf 87,2 % gesteigert werden, der molare Energiebedarf der Sulfatabtrennung dagegen um 39 % in der besten Variante (Zelle 6) abgesenkt werden. Auch im anderen Vergleichsfall ist die Verringerung um 20 % immer noch erheblich. Die Vergleichbarkeit der Kennziffern ist gegeben, da in beiden Fällen vergleichbare Sulfatkonzentrationen im Zulauf vorlagen und die Betriebspunkte im Dauerbetrieb ebenfalls vergleichbar waren. Möglich ist jedoch eine Beeinflussung durch unterschiedliche Membranchargen, was sich allerdings nicht auf die Anlagenverfügbarkeit auswirkt. Auch wurden Differenzen in einem dann allerdings weit größeren Ausmaß bei den Membraneigenschaften bislang nur bei einer Fehlcharge beobachtet.

Eine erhöhte Anlagenverfügbarkeit und eine Verminderung des Energiebedarfs wirken sich unmittelbar auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses aus, da für die gleiche Anlagenkapazität eine kleinere Elektrodenfläche benötigt wird und die Betriebskosten in erster Linie durch den molaren Energiebedarf bestimmt werden. Somit kann der technische Einsatz der elektrochemischen Sulfatabtrennung auch für diese Wässer und solche mit vergleichbarer Hydrochemie nunmehr erwogen werden.

5 Ergänzende Laboruntersuchungen

5.1 Einleitung

Im Verlauf des Anlagenbetriebs mit durch Bekalkung/chemischer Neutralisation vorbehandelten Rohwässern, die im Auftrag der LMBV mbH, Senftenberg im Zeitraum 2010/2011 realisiert wurde, musste festgestellt werden, dass vor allem beim Betrieb der Elektrolysezellen im Grenzstrombereich ein nennenswerter Übertritt von Ammoniumionen aus dem Ammoniumsulfathaltigen Anolyten in den Kathodenraum erfolgt /2/. Dementsprechend besteht die Möglichkeit des Übertritts von NH_4^+ in die Vorflut im Ablauf der Elektrolyseanlage. In den gesetzlichen Vorschriften zu Ammoniumemissionen aus verschiedenen technisch üblichen Wasserreinigungsprozessen werden zwar teilweise sehr hohe Ammoniumkonzentrationen im Anlagenablauf toleriert und die entsprechenden Grenzwert gelten überhaupt nur oberhalb eines bestimmten Wertes der Gewässertemperatur /3/, aber für die Bergbauwässer im Sanierungsbereich der LMBV GmbH wurde behördlicherseits ein Emissionsgrenzwert von 1,5 mg/l NH_4^+ festgelegt. Begründet wurde dies mit der Sorge vor einer Fischtoxizität, falls der pH-Wert im Gewässer auf Werte im alkalischen Bereich ansteigt (Verschiebung des Hydrolysegleichgewichts zum NH_3). Wie noch gezeigt wird, lagen aber bereits die Ammoniumkonzentrationen im Anlagenzulauf deutlich über diesem Wert. Unbeschadet dessen war aber festzustellen, dass angesichts gegenwärtiger behördlicher Vorgaben auch die Ammoniumemissionen im Ablauf der Wasserelektrolyse einer großtechnischen Umsetzung des Verfahrens im Sanierungsbereich der LMBV entgegenstehen, weil dann entweder mit hohen Ammoniumfrachten im Anlagenablauf zu rechnen ist oder aber zusätzliche Aufwendungen für eine chemische oder biologische Nachbehandlung des Wassers zur Elimination des Ammoniums anfallen würden.

Diese Problemstellung stellte letztlich den Anlass für die Durchführung eines Programms zusätzlicher ergänzender Laboruntersuchungen unter Verwendung des Versuchsstandes mit der 500-cm²-Elektrolysezelle dar. Dabei wurden verschiedene Möglichkeiten zur Begrenzung bzw. zur Vermeidung des Übertritts von Ammoniumionen aus dem Anoden- in den Kathodenraum im Rahmen von Dauerversuchen bewertet. Kriterien für die Bewertung waren neben der Ammoniumkonzentration im Ablauf der Zelle auch die Leistungsparameter Sulfatabtrennung und molarer Energiebedarf.

Gegenstand systematischer Untersuchungen waren die Parameter Anolytkonzentration und Anolytzusammensetzung sowie hydraulische Maßnahmen. Die Versuche wurden bei jeweils gleichen Stromstärken von $I = 7,5 \text{ A}$ und kathodischen Durchflüssen von 10 l/h realisiert. Da die brutto-Kathodenfläche $1/40$ der Fläche technischer Zellen beträgt ist leicht nachvollziehbar, dass die gewählten Strom- und Durchflusswerte und damit der gewählte Betriebspunkt annähernd demjenigen im technischen Versuch in der Pilotanlage entsprachen. Die nachfolgend zu diskutierenden Versuche wurden jeweils als Dauerversuche über 40 h durchgeführt. Das Spülintervall lag bei 6 h , die Spülzeit t_s bei $0,5 \text{ h}$. Als Spülsäure kam 3 M HCl zum Einsatz. Weitere Angaben zum Versuchsprogramm können Tabelle 7 entnommen werden. Die pH-Werte im Anolyten bzw. in den Versuchen mit H_2SO_4 die freie Schwefelsäurekonzentration wurden während der Versuche dabei auf den angegebenen Niveaus konstant gehalten, da dies die sog. Speziation der Ammoniumverbindungen beeinflusst. So liegen bei $\text{pH} = 1,0$ in erheblich größerem Umfang als bei $\text{pH} = 3,0$ (Ammonium)Hydrogensulfationen (NH_4SO_4^-) im System vor.

Tabelle 7: Versuchsprogramm ergänzende Laborversuche

Versuchsreihe	Anolyttyp	Konzentration	hydraulische Maßnahmen
1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1 M , $\text{pH} = 3,0 = \text{const.}$	-
2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1 M , $\text{pH} = 3,0 = \text{const.}$	+
3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$0,5 \text{ M}$, $\text{pH} = 3,0 = \text{const.}$	-
4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$0,5 \text{ M}$, $\text{pH} = 1,0 = \text{const.}$	+
5	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$0,25 \text{ M}$, $\text{pH} = 3,0 = \text{const.}$	-
6	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$0,25 \text{ M}$, $\text{pH} = 1,0 = \text{const.}$	-
7	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$0,08 \text{ M}$, $\text{pH} = 1,0 = \text{const.}$	-
8	H_2SO_4	$0,25 \text{ M}$	-
9	H_2SO_4	$0,5 \text{ M}$	+
10	H_2SO_4	$1,0 \text{ M}$	+
11	Typ 3	$\text{pH} = 1,0 = \text{const.}$	-
12	Typ 3	$\text{pH} = 1,0 = \text{const.}$	+
13	Typ 4	$\text{pH} = 0,8 = \text{const.}$	-
14	Typ 4	$\text{pH} = 0,8 = \text{const.}$	+

5.2 Ammoniumemissionen im technischen Anlagenbetrieb während der Dauerbetriebsphase

Während der Dauerbetriebsphase wurden im Rahmen des Eigenmonitorings auch die Ammoniumkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Anlage regelmäßig überwacht. Für die Auswertung wurde der Transfer $d\text{NH}_4$ der Ammoniumionen vom Anoden- in den Kathodenraum durch einfache Differenzbildung entsprechend VII berechnet:

$$d\text{NH}_4 = C(\text{NH}_4)_{\text{Abl}} - C(\text{NH}_4)_{\text{Zul}} \quad (\text{VII})$$

Der Abbildung 33 kann der zeitliche Verlauf des Ammoniumtransfers entnommen werden. Der Mittelwert lag bei $25,8 \text{ mg/l}$ bei einer mittleren Zulaufkonzentration von $4,2 \text{ mg/l}$. Die Schwankungsbreite über den Versuchszeitraum ist erheblich, sie erstreckt sich von minimal $16,1$ bis hin zu maximal $36,7 \text{ mg/l}$. Eine Abhängigkeit vom Versuchsprogramm bzw. der Bauart der Zellen (Zelle 6) ist mit Ausnahme der beiden Minimalwerte nicht zu erkennen. Die Minimalwerte sind dem Einfahrbetrieb mit Zelle 6 zuzuordnen, bei dem zu Beginn die Elektrolyse zunächst auch weit außerhalb des Grenzstrombereiches betrieben wurde. Im Übrigen trägt das Ausmaß des Transfers an intakten Membranen stochastischen Charakter.

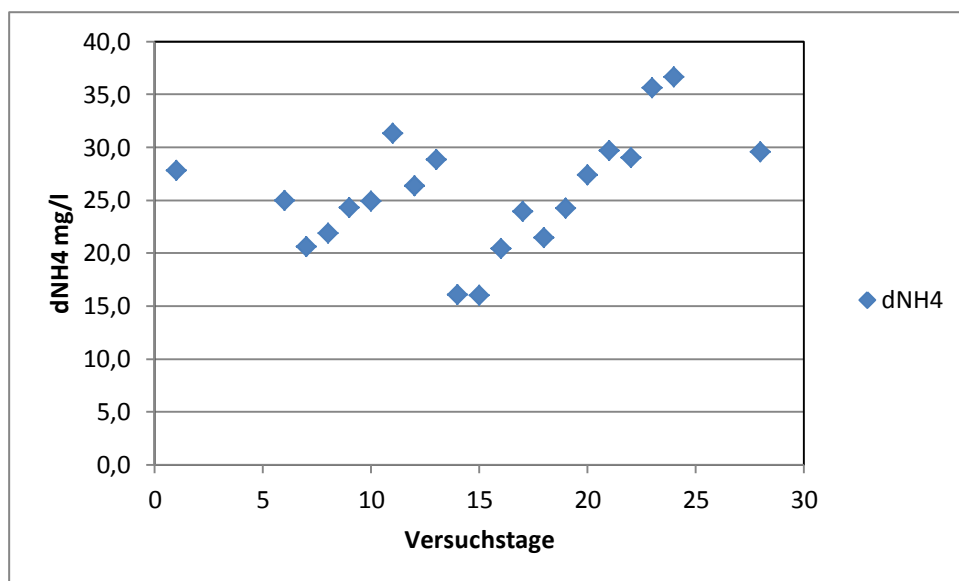


Abbildung 33: Ammoniumtransfer während der Dauerbetriebsphase

5.3 Kontrollversuche zum Ammoniumtransfer im Labormaßstab

Um das Phänomen des Transfers von Ammoniumionen näher zu untersuchen, wurden zunächst zwei Reihen von Langzeitversuchen (Versuchsreihen 1 und 2, vgl. Tabelle 7) mit der auch in der Pilotanlage verwendeten Elektrolytzusammensetzung durchgeführt. Die dabei ermittelten Ergebnisse zum Ammoniumtransfer und für die Leistungsparameter dSO_4 und $E-SO_4$ sind in Abbildung 34 und in Tabelle 8 zusammengefasst.

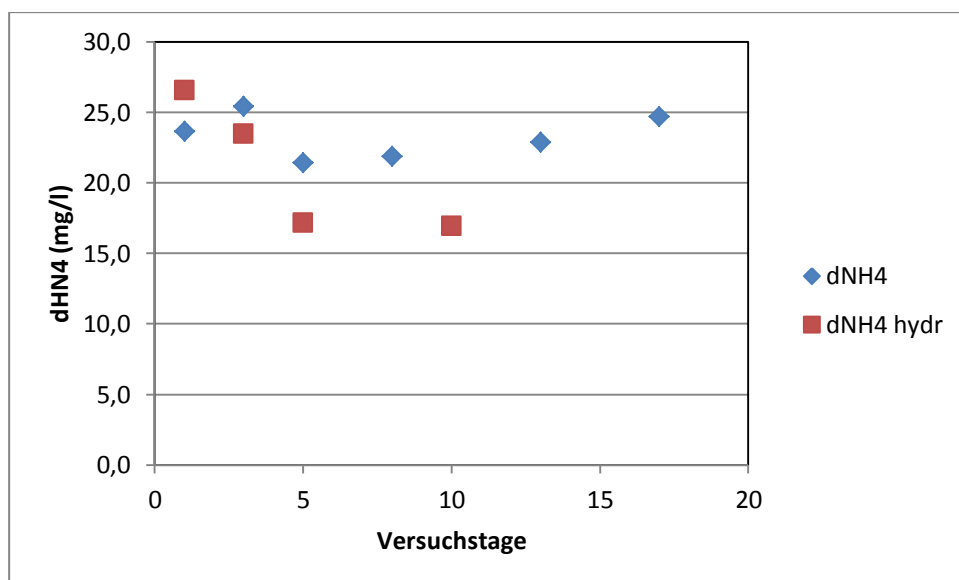


Abbildung 34: Ammoniumtransfer in Laborelektrolysezelle im Versuch mit/ohne hydraulische Beeinflussung

Tabelle 8: Mittelwerte der Leistungsparameter der Kontrollversuche

Versuchsreihe	dSO_4 (%)	$E-SO_4$ (kWh/Mol)	dNH_4 (mg/l)
1	48	1,16	23,4
2	45	1,05	20,6

Auch im Falle der Laborelektrolysezelle lag der Mittelwert des Ammoniumtransfers mit 23,4 mg/l auf ähnlichem Niveau wie in der Dauerbetriebsphase in der Pilotanlage. Durch die Anwendung hydraulischer Maßnahmen konnte der Transfer etwas vermindert werden (Mittelwert 20,6 mg/l).

Die Mittelwerte für die Leistungsparameter Sulfatabtrennung und molarer Energiebedarf sind mit denjenigen für die technischen Versuchsreihen vergleichbar (Tabelle 6). Für die Sulfatabtrennung wurden im Laborversuch bei vergleichbarem molarem Energiebedarf geringfügig höhere Werte erzielt. Damit kann von einer Vergleichbarkeit von Versuchsführung und Versuchsergebnissen insgesamt ausgegangen werden.

5.4 Einfluss der Anolytzusammensetzung und der hydraulischen Verhältnisse auf den Transfer von Ammonium in der Elektrolysezelle

Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, wurden neben den Kontrollversuchsreihen 1 und 2 insgesamt 13 weitere Versuchsreihen mit dem Ziel der Verminderung bzw. Vermeidung des Übertritts von Ammoniumionen vom Anoden- in den Kathodenraum durchgeführt. Das Versuchsprogramm ist überwiegend auf prinzipielle physikochemische Überlegungen aber auch auf bislang gewonnene Erfahrungen zum elektrochemischen Verhalten von Elektrolytsystemen in Membranelektrolysezellen zurückzuführen. Naheliegend ist dabei die Überlegung, dass mit abnehmender Konzentration von NH_4^+ im Anolyten der Konzentrationsgradient als Triebkraft für den Transfer dieser Ionen absinkt und infolge dessen eine Verminderung zu beobachten sein müsste. Gleichermassen schlüssig ist, dass im Falle des völligen Verzichts auf einen Ammonium-haltigen Anolyten ein Transfer in den Kathodenraum physikalisch unmöglich ist. Es war jedoch nicht abzu-sehen, wie sich dies auf die Leistungsparameter des Elektrolyseprozesses bei gleichzeitiger Einspeisung von CO_2 in den Kathodenraum der Elektrolysezellen auswirkt. Darin besteht ein wesentlicher Unterschied zu den bereits im Jahr 2007 durchgeführten technischen Untersuchungen zum sog. Schwefelsäureprozess als eine Variante des RODOSAN®-Verfahrens im Auftrag der LMBV mbH /4/. Auch die Verwendung neuartiger technisch einsetzbarer und hydrochemisch ansonsten unproblematischer Anolytsysteme auf Schwefelsäurebasis können eine Alternative darstellen.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen einschließlich derer für die Reihen 1 und 2 als Referenz werden den folgenden Abbildungen 35 – 37 zusammenfassend auf Basis der Mittelwerte für die jeweiligen Versuchsreihen vorgestellt. Die Werte für den Ammoniumtransfer wurden basierend auf Messwerten für jeden 6-h-Teilversuch (Spülintervall) der Versuchsreihen ermittelt.

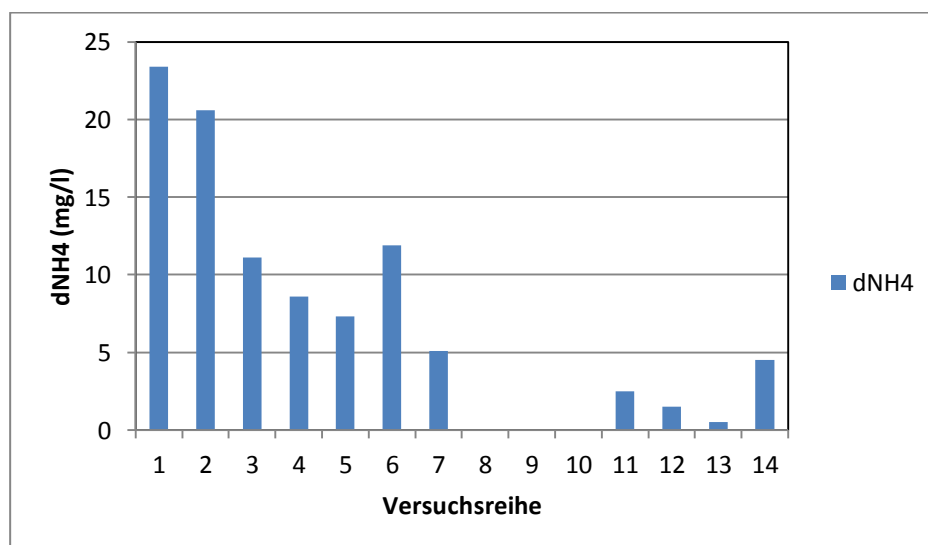


Abbildung 35: Ammoniumtransfer in Abhängigkeit von Anolytzusammensetzung und hydraulischen Verhältnissen

Wie in der Abb. 35 zu erkennen ist, geht der Ammoniumtransfer mit abnehmender NH_4^+ -Konzentration im Anolyten deutlich zurück. Liegen die Mittelwerte für 0,5 M Ammoniumsulfat als Anolyt (Anolyttyp 1) noch bei 11,1 bzw. 8,6 mg/l (mit hydraulischer Beeinflussung, Versuchsreihe 4), vermindert er sich weiter bis auf 5,1 mg/l, wenn 0,08 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verwendet wird (Versuchsreihe 7). Die hydraulische Beeinflussung trägt zur Unterdrückung des Transfers bei, wohingegen ein Einfluss des pH-Wertes im untersuchten Bereich nur gering ausgeprägt ist.

Besteht der Anolyt nur aus Schwefelsäure (Anolyttyp 2), kann erwartungsgemäß kein Transfer beobachtet werden. Mit Anolyten der Typen 3, 4 und 5, insbesondere aber den Typen 3 und 4 kann ebenfalls eine drastische Verringerung des Ammoniumtransfers erreicht werden. Die entsprechenden Mittelwerte für dNH_4 lagen bei 0,5 (Versuchsreihe 13) bzw. 1,5 mg/l (Versuchsreihe 12). Die Erhöhung der Ammoniumkonzentration im Ablauf liegt in diesen Fällen im Bereich der Erfassungsgrenze.

Abbildung 36 illustriert die Abhängigkeit der Sulfatabtrennung von den Versuchsbedingungen entsprechend Tabelle 7. Demnach wirkt sich eine Verminderung der Ammoniumkonzentration im Anolyten nur marginal auf diesen Leistungsparameter aus. Erst wenn Schwefelsäure in der Konzentration 1 Mol/l (98 g/l) als Anolyt verwendet wurde (Versuchsreihe 10), war ein deutlicher Rückgang der Trennleistung auf 18 % zu verzeichnen. Dieser Wert entspricht den 2007 in der technischen Anlage erreichten Maximalwerten. In allen anderen Fällen wurde eine Sulfatabtrennung von mindestens 39 % erreicht. Die Versuche mit den Anolyten vom Typ 3,4 und 5 führten zu Werten von 46 (Versuchsreihe 12) bis 52 % (Reihe 11). Die Verwendung des neuartigen Anolytsystems stellt deshalb auch in dieser Hinsicht eine Alternative dar. Bezieht man die molaren Energiebedarfswerte (Abbildung 37) mit in die Betrachtung ein, dann ist der neue Anolyttyp 3 zu bevorzugen, da in diesem Fall mit 1,13 kWh/Mol der niedrigste Wert ermittelt wurde (Abbildung 37).

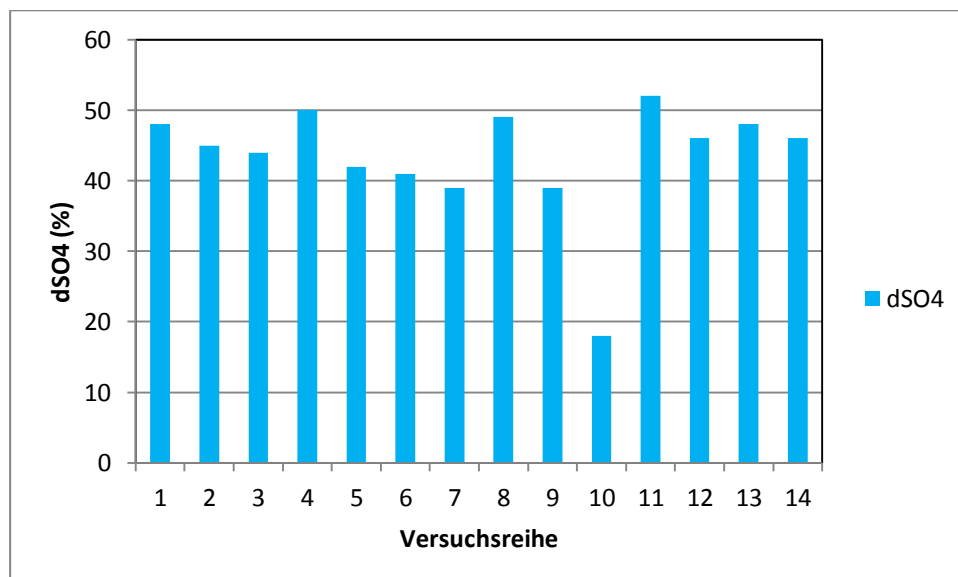


Abbildung 36: Sulfatabtrennung in Abhängigkeit von Anolytzusammensetzung und hydraulischen Verhältnissen

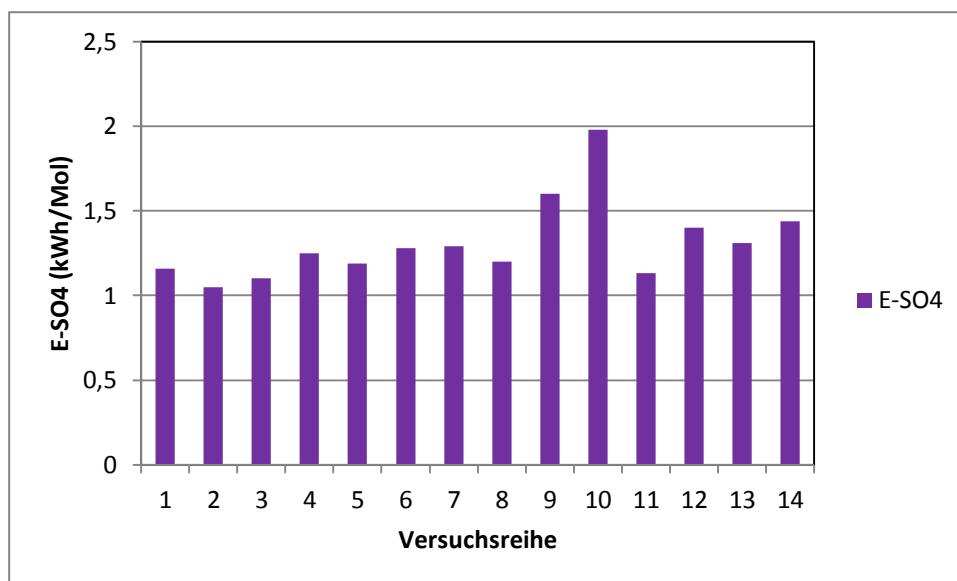


Abbildung 37: Molarer Energiebedarf in Abhängigkeit von Analytzusammensetzung und hydraulischen Verhältnissen

Die Verwendung von Schwefelsäure als Anolyt (Anolyttyp 2) ist insbesondere bei Verwendung von 1-molarer Säure mit einer starken Zunahme des molaren Energiebedarfs auf 1,98 kWh/Mol verbunden (Versuchsreihe 10). Dies ist auf die verstärkt einsetzende Rückdiffusion von Protonen bzw. von HSO_4^- aus dem Anodenraum zurückzuführen. Im Gegensatz dazu steht der mit 1,2 kWh/Mol vergleichsweise niedrige Wert von 1,20 kWh/Mol für 0,25 M H_2SO_4 (Reihe 8), der teilweise niedriger ist als für die Versuchsreihen mit konventionellem Anolyten vom Typ 1. Der Rückdiffusion von Protonen bzw. von Hydrogensulfat kann durch die Verwendung spezieller Membransorten begegnet werden. Insgesamt liegt in der Verwendung schwefelsaurer Anolyten ein erhebliches Optimierungspotential. Unstrittig lassen sich auf diese Weise die Ammoniumemissionen vermeiden und zugleich prinzipiell eine hinreichend hohe Sulfatabtrennungen erreichen. Der Anolyt kann nach der Elektrolyse ohne weiteres ebenfalls mit Ammoniakwasser zu Ammoniumsulfat umgesetzt werden.

Die für die Versuchsreihen 1 – 7 berechneten Mittelwerte für E-SO₄ zeigen hingegen keine klare Abhängigkeit von der Ammoniumsulfatkonzentration im Anolyten. Die Werte bewegen sich zwischen 1,05 kWh/Mol (Kontrollversuch Reihe 2) und 1,29 kWh/Mol für 0,08 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Versuchsreihe 7).

5.5 Ergebniszusammenfassung Laborversuchsreihen

Im Rahmen zahlreicher Dauerversuche mit einer 500-cm²-Laborelektrolysezelle konnte festgestellt werden, dass sich der in der technischen Versuchsanlage zu beobachtende Transfer von Ammoniumionen vom Anoden- in den Kathodenraum der Elektrolysezelle nicht nur sehr stark vermindern sondern unter bestimmten Bedingungen sogar völlig vermeiden lässt.

Diese Möglichkeit bieten sowohl durch die Verwendung von verdünnter Schwefelsäure als auch die eines neu entwickelten Anolytsystems. Die dabei zu verzeichnende Sulfatabtrennung fiel mit Werten von 48 bzw. 49 % sogar noch etwas höher aus als bei Verwendung eines konventionellen Ammoniumsulfatanolyten. Bei den Werten für den spezifischen Energiebedarf konnten dabei mit 1,2 bzw. 1,31 kWh/Mol keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu früheren Versuchen festgestellt werden. Somit kann auch für dieses bislang bestehende Problem ein technisch umsetzbarer Lösungsweg aufgezeigt werden. Zweckmäßig wäre es, dies auch im Rahmen technischer Elektrolyseversuche endgültig zu verifizieren.

Weiterhin kann festgestellt werden, dass auch bestimmte hydraulische Maßnahmen und allgemein eine Verminderung der Ammoniumkonzentration im Anolyten erheblich zur Verminderung des Transfers von Ammoniumionen beitragen können, ohne dass dies die Leistungsparameter in nennenswertem Umfang negativ beeinflusst.

Quellenverzeichnis

- /1/ Friedrich, H.-J.: Laboruntersuchungen sowie Planungs- und Entwicklungsleistungen für die Anpassung eines elektrochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfatbelasteter Bergbauwässer an die Erfordernisse bei der Aufbereitung kontaminierter stark mineralisierter Wässer des Stein- und Braunkohlebergbaus, Dresden 2012
- /2/ Friedrich, H.-J.: „Planung, Erweiterung und qualifizierter Weiterbetrieb der bestehenden Pilotanlage auf dem Gelände der GWRA Rainitza zur Verfahrenserprobung der elektrochemischen Sulfat-abtrennung mit CO₂-Injektion“, Dresden 2012
- /3/ Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung) v. 21.03.2004 (Neufassung), zuletzt geändert am 24.02.2012, BGBl. I S.212
- /4/ Friedrich, H.-J.: „Planung, Errichtung und Betrieb einer kleintechnischen Anlage zur Aufbereitung von und zur Sulfatabtrennung aus schwefelsaurem Grubenwasser durch Elektrolyse am Standort der GWRA Rainitza der LMBV“, Dresden 2008