

# **Pilotanlage zur Grubenwasserbehandlung (Sulfatabreicherung) - Entwicklung/ Labor-**

**Laboruntersuchungen sowie Planungs- und Entwicklungsleistungen für  
die Anpassung eines elektrochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sul-  
fatbelasteter mineralisierter Wässer des Stein- und Braunkohlebergbaus**

**Auftragnehmer:**

**Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V**

## Schlussbericht

### VODAMIN – Projekt P10

**Pilotanlage zur Grubenwasserbehandlung (Sulfatabreicherung)  
- Entwicklung/Labor-**

**„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“  
Forschungs- und Entwicklungsvertrag Nr.**

**Az:46(13)-4331/142/9, B 1195“ vom 16.12.2011**

**Auftraggeber:**

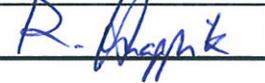
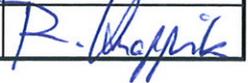
Freistaat Sachsen/Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft  
und Geologie  
Pillnitzer Platz 1  
01326 Dresden

**Auftragnehmer:**

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

**Bearbeiter:** Hans-Jürgen Friedrich

**VKTA-Angebots-Nr.:** 3.511.2293-2011-02

	erstellt	geprüft		freigegeben
<b>Firma/Abteilung</b>	VKTA/KAE	VKTA/KA		VKTA/KA
<b>Name</b>	H.-J. Friedrich	Dr. R. Knappik		Dr. R. Knappik
<b>Datum</b>	25.09.2012	26.09.2012		26.09.2012
<b>Unterschrift</b>				

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
Abbildungsverzeichnis.....	3
Tabellenverzeichnis.....	3
Zusammenfassung.....	4
1 Einleitung, Veranlassung.....	6
2 Aufgabenstellung.....	7
3 Physiko-chemische Grundlagen des RODOSAN®-Verfahrens und Aspekte der Umsetzung in technischen Elektrolysezellen.....	8
4 Ergebnisse.....	11
4.1 Konzeptionelle Vorarbeiten.....	11
4.1.1 Auswahl eines geeigneten Bergbauwassers.....	11
4.1.2 Präzisierung des Versuchsprogramms.....	14
4.2 Laboruntersuchungen zur elektrochemischen Behandlung sulfatbelasteter stark mineralisierter/schwermetallhaltiger Bergbauwässer.....	14
4.2.1 Untersuchungen zur Auswahl des Spülmediums.....	14
4.2.2 Zusammenfassung Löseversuche.....	19
4.3 Einfluss des Spülregimes.....	19
4.3.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung.....	19
4.3.2 Auswertung der Versuche.....	21
4.3.3 Versuchsergebnisse der Kurzzeitversuche mit Variation der Kontaktzeit (Spüldauer).....	21
4.3.4 Zusammenfassung Kurzzeitversuche.....	26
4.3.5 Dauerversuche zur Optimierung des Spülregimes unter Laborbedingungen ...	27
4.4 Untersuchung von weiteren möglichen Alternativen zur Optimierung der Spülprozesse.....	34
4.5 Zusammenfassung Dauerversuchsserien.....	36
5 Planungsleistungen für die Piloterprobung und technische Integration in die Pilotanlage.....	36

Anlage 1      Zeitplanung Projekt P10

## Abbildungsverzeichnis

<b>Nr:</b>	<b>Titel</b>	<b>Seite</b>
Abbildung 1:	Prozessschema .....	9
Abbildung 2:	Vergleich der Summenparameter von Wässern aus dem Braunkohlebergbau	12
Abbildung 3:	Chlorid- und Sulfatkonzentrationen .....	13
Abbildung 4:	Kationenkonzentrationen in Wässern des Braunkohlebergbaus .....	13
Abbildung 5:	Aufgelöster Anteil in Masse% (Ma%) nach 20 min Kontaktzeit bei 21,5 °C .....	15
Abbildung 6:	Aufgelöster Anteil nach 40 min Kontaktzeit bei 21,5 °C .....	16
Abbildung 7:	Aufgelöster Anteil nach 80 min Kontaktzeit bei 21,5 °C .....	16
Abbildung 8:	Aufgelöster Anteil nach 20 min Kontaktzeit bei 40,0 °C .....	17
Abbildung 9:	Aufgelöster Anteil nach 40 min Kontaktzeit bei 40,0 °C .....	18
Abbildung 10:	Aufgelöster Anteil nach 80 min Kontaktzeit bei 40,0 °C .....	18
Abbildung 11:	Versuchsaufbau mit 500-cm <sup>2</sup> -Elektrolysezelle Typ VKTA .....	20
Abbildung 12:	Einfluss des Spülens auf die Sulfatabtrennung .....	22
Abbildung 13:	Einfluss des Spülens auf den volumenspezifischen Energiebedarf .....	22
Abbildung 14:	Einfluss des Spülens auf den stoffmengenspezifischen Energiebedarf .....	23
Abbildung 15:	Sulfatabtrennung in Abhängigkeit von der Spülsäurekonzentration und der Dauer des Spülens .....	23
Abbildung 16:	Volumenspezifischer Energiebedarf in Abhängigkeit von der Spülsäurekonzentration und der Spüldauer .....	24
Abbildung 17:	Stoffmengenspezifischer Energiebedarf in Abhängigkeit von Spülsäurekonzentration und Spülintervall .....	25
Abbildung 18:	Zelle nach dem Spülen .....	25
Abbildung 19:	Druckverlauf beim Spülen mit 4 M HNO <sub>3</sub> , relative Druckskala .....	26
Abbildung 20:	Druckverlauf beim Spülen mit 2 M HNO <sub>3</sub> , relative Druckskala .....	26
Abbildung 21:	Sulfatkonzentration im Zu- und Ablauf der Zelle bei 6 h Spülintervall .....	28
Abbildung 22:	Sulfatabtrennung dSO <sub>4</sub> und volumenspezifischer Energiebedarf E-spez-V .....	28
Abbildung 23:	Stoffmengenspezifischer Energiebedarf E <sub>spez</sub> -M und Stromausbeute eta .....	29
Abbildung 24:	Einfluss unterschiedlicher Spülsäuren und Spülintervalle auf die Sulfatabtrennung .....	31
Abbildung 25:	Einfluss unterschiedlicher Spülsäuren und Spülintervalle auf den volumenspezifischen Energiebedarf .....	32
Abbildung 26:	Einfluss unterschiedlicher Spülsäuren und Spülintervalle auf den stoffmengenspezifischen Energiebedarf .....	32
Abbildung 27:	Vergleich der Stromausbeuten für die Sulfatabtrennung bei Verwendung unterschiedlicher Spülsäuren und Spülintervalle .....	33
Abbildung 28:	Einfluss des Inhibitorenzusatzes auf die Sulfatabtrennung .....	35
Abbildung 29:	Stoffmengenspezifischer Energieverbrauch und Stromausbeute mit und ohne Inhibitorenzusatz .....	35
Abbildung 30:	Wiedererrichtung der Logistikanlagen am Anlagenstandort .....	37
Abbildung 31:	Neue Spülsäurerückführung (Ausschnitt) .....	38
Abbildung 32:	Druckausgleichsbehälter für Reaktionsgas .....	38

## Tabellenverzeichnis

<b>Nr.</b>	<b>Titel</b>	<b>Seite</b>
Tabelle 1:	Ausgewählte hydrochemische Parameter der verwendeten Bergbauwässer ...	12
Tabelle 2:	Ergebniszusammenfassung Löseversuche .....	19
Tabelle 3:	Parameterauswahl für Dauerversuche mit 3 M HNO <sub>3</sub> als Spülsäure .....	27
Tabelle 4:	Parameter der t-Verteilung .....	30
Tabelle 5:	Parameterauswahl für Dauerversuche mit 4 M HCl und mit HCl/HNO <sub>3</sub> -Gemisch als Spülsäure .....	30
Tabelle 6:	Vergleich der Leistungsparameter der elektrochemischen Sulfatabtrennung für unterschiedliche Spülsäuren und Spülzeitintervalle .....	33
Tabelle 7:	Ergebnisse der Chloridanalytik im Anolyten .....	34

## Zusammenfassung

Das vom Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e. V. entwickelte RO-DOSAN®-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 Anionenaustauscher-Membran 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 im Labormaßstab zu untersuchen und die Implementierung dieser Maßnahmen in der Pilotanlage Rainitz des Auftragnehmers planerisch und technisch vorzubereiten. 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. Ihre Durchführung erfordert bislang jeweils die Abschaltung der Anlage für bis zu mehrere Stunden täglich. Die Qualität der bisher angewandten Prozeduren erwies sich ebenfalls als verbesserungsbedürftig.

Zunächst wurde untersucht, mit welcher Spülsäurezusammensetzung die besten Ergebnisse erzielt werden können. Dabei kamen neben anorganischen Säuren auch eine organische Säure zum Einsatz. Die besten Ergebnisse wurden mit Salpetersäure der Konzentration 4 Mol/l erzielt. Auch mit Salzsäure ließen sich vor allem bei moderat erhöhter Temperatur (40 °C) ebenfalls sehr gute Ergebnisse erzielen. Es kam jeweils in kurzen Reaktionszeiten zur vollständigen Auflösung der Fällungsprodukte. Schwefelsäure und die organische Säure bewirkten eine unbefriedigende Auflösung.

Nachfolgend wurde auf der Basis orientierender Kurzzeitversuche eine Vorauswahl anzuwendender Spülregimes getroffen. Dabei wurde zunächst das Spülintervall variiert. Es zeigte sich, dass kürzere Spülintervalle im Bereich von 4 - 6 h zu bevorzugen sind. Die Auswertung erfolgte auf Grundlage der rechnerisch ermittelten Leistungsparameter der Elektrolyse (Sulfatabtrennung, Energieverbrauch) sowie einer Inspektion der Zelle nach Ende der entsprechenden Versuchsreihe.

Innerhalb von insgesamt 10 Serien von Dauerversuchen war zu bewerten, welche Spülzeiten bei gegebenem Spülintervall zu bevorzugen sind. Ferner wurde der Einfluss der Spülsäurezusammensetzung untersucht und bewertet. Die Bewertung erfolgt auf Grundlage der Leistungsparameter und sofern möglich, einer statistischen Analyse. Es konnte im Dauerversuch bestätigt werden, dass kürzere Spülintervalle zu bevorzugen sind, wobei eine Spüldauer von 0,25 h als ausreichend angesehen werden kann. Dies stellt gegenüber der bislang in der technischen Anlage geübten Praxis eine bedeutende Zeiteinsparung dar. Hinsichtlich der Art des Spülmediums erwies sich 4 molare Salzsäure gegenüber der in den übrigen Versuchsreihen zumeist verwendete Salpetersäure als mindestens gleichwertig, sodass damit vor allem unter preislichem Gesichtspunkt eine attraktive Alternative aufgezeigt werden kann.

Im Rahmen des Untersuchungsprogramms wurde auch eine neu konstruierte Labor-Elektrolysezelle erfolgreich erprobt.

Zusätzlich wurde der Einsatz eines speziellen Typs von Fällungsinhibitoren untersucht. Von diesen Versuchen wurde eine deutliche Verlängerung der Spülzeitintervalle erwartet. Es zeigte sich leider, dass ein Einsatz von Inhibitoren im elektrochemischen Prozess kontraproduktiv ist, da sich die Systemleistung erheblich verschlechterte. Sinkende Zellspannungen werden durch gleichfalls sinkende Abtrennungsraten und Stromausbeuten kompensiert.

Die Planungs- und Vorbereitungsarbeiten zur technischen Umsetzung / Integration in die Pilotanlage wurden planmäßig vorangetrieben und abgeschlossen. Speziell wurde der Spülsäurekreislauf neu konzipiert und auf dieser Basis komplett erneuert. Maßgeblich waren dafür die Erkenntnisse aus den Laboruntersuchungen.

## 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.

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 aktiven und ehemaligen Regionen 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 Mn sowie auch Al durch etablierte Verfahren der Aufbereitung von Sumpfung- 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 mit derzeit bekannten technischen Verfahren zur Wasseraufbereitung nicht selektiv abtrennen lässt.

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.

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 Raintza durchgeführt 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 CO<sub>2</sub> in die Elektrolysezellen Sulfatabreicherungen von 17 – 20 %, mit Injektion von CO<sub>2</sub> jedoch Abreicherungen von 38 - 45% erzielt werden. Auch bei schwach sauren Bergbauwässern mit pH-Werten von 2,8 - 3,0 werden mit CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>-Einsatz bereits Abreicherungen von 60 - 65 % erreicht, sodass der CO<sub>2</sub>-Einsatz in solchen Anwendungen im bislang üblichen Falle einstufiger Verfahrensführung im technischen Versuch keine besonderen Vorteile mehr bietet.

Als problematisch erwies sich bei der elektrochemischen Behandlung stärker mineralisierter Wässer (TDS >1,5 g/l) und insbesondere bei vorliegender Übersättigung mit Kalk (Calciumcarbonat) die Bildung von Ablagerungen in den Zellen, die zu erheblichen Leistungseinbußen führt und auf längere Sicht eine Schädigung der zum Einsatz kommenden Ionenaustauschermemb-

ranen 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. Da in den bisherigen Entwicklungsprojekten die Schwerpunktsetzung auf dem Nachweis der technischen Anwendbarkeit des Verfahrens bei Aufbereitung weniger stark mineralisierten Wässern lag, konnte den Spülprozessen bislang nicht die erforderliche Aufmerksamkeit gewidmet werden. Da in der Sanierungspraxis immer häufiger durch Kalkeintrag vorbehandelte Bergbauwässer und damit hydrochemisch „aufgehärtete“ Wässer mit höherer Mineralisation auftreten, erlangt die Optimierung von Spülprozessen zunehmende Bedeutung für die Anwendbarkeit des Verfahrens. Darüber hinaus wird die Möglichkeit eröffnet, das Verfahren auch für die Behandlung noch stärker mineralisierter Wässer, wie sie z.B. aus dem Bereich des Steinkohle- und Erzbergbaus zu erwarten sind, zu optimieren.

Im Rahmen des zu bearbeitenden VODAMIN-Projektes wurde dieser Ansatz aufgegriffen und erstmals eine systematische Untersuchung der Spülprozesse zunächst im Labormaßstab ermöglicht. Ein entsprechender Auftrag ging dem Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA) mit Vertrag vom 22.12.2012 zu.

## **2 Aufgabenstellung**

Im Rahmen des Projektes sind folgende Teilaufgaben zu bearbeiten:

- (1) Konzeptionelle Vorarbeiten
- (2) Laboruntersuchungen zur elektrochemischen Behandlung sulfatbelasteter stark mineralisierter /schwermetallhaltiger Bergbauwässer mit
  - Untersuchungen zur Optimierung des Spülmediums
  - Untersuchung des Einflusses der Spülintervalle
  - Untersuchung des Einflusses der Spülsäureverweilzeit in der Zelle
  - Untersuchung des Einflusses der Elektrodengeometriejeweils in Form mehrwöchiger Versuchsreihen. Die Auswertung/Bewertung erfolgt auf der Grundlage der Parameter Sulfatabtrennung, spez. Energiebedarf, Membranverhalten/-degradation jeweils zum Ende der Versuchsabschnitte.
- (3) Planungsleistungen für die Piloterprobung und technische Integration in die Pilotanlage

Hierbei stehen die technologische Umstellung des Spülprozesses im technischen Maßstab der Pilotanlage entsprechend der Ergebnisse der Laboruntersuchungen und deren technische Integration in die Anlage sowie die Herstellung der Betriebsbereitschaft der Anlage im Vordergrund.

### 3 Physiko-chemische Grundlagen des RODOSAN®-Verfahrens und Aspekte der Umsetzung in technischen Elektrolysezellen

Das RODOSAN®-Verfahren zur Abtrennung von Sulfat aus Bergbauwässern ist im Maßstab technischer Elektrolysezellen erfolgreich erprobt /1/. Es gestattet, die abgetrennten Sulfatanionen direkt im Prozess in verwertbare Koppelprodukte umzusetzen. Zugleich kann damit eine Vielzahl weiterer hydrochemischer Parameter im gewünschten Sinne beeinflusst werden, ohne dass es dafür weiterer Prozessschritte oder technischer Ausrüstungen bedarf.

Die physikalische Grundlage des Verfahrens bilden die physikochemischen Prozesse Elektrolyse und Elektrodialyse. Als Elektrolyse bezeichnet man solche chemischen Reaktionen, bei denen die Reaktionsteilnehmer an den Elektroden einer Elektrolysezelle oder allgemeiner eines elektrochemischen Reaktors umgesetzt werden. Dieser chemische Umsatz ist mit einer Oxidation der Reaktionsteilnehmer an der Anode und einer Reduktion an der Kathode verbunden. Die Umsetzungen werden durch Anlegen eines elektrischen Stromes an die Elektroden Anode und Kathode bewirkt. Dabei kommt es zwangsläufig auch zu einem Stromfluss durch die Lösungen, die sich in der Elektrolysezelle befinden, den oder die Elektrolyten. In diesem Falle übernehmen die im Elektrolyten gelöst vorliegenden Ionen – Kationen und Anionen - den Stromfluss (Ladungstransport). Je höher der angelegte Strom, desto höher die Geschwindigkeit der Reaktionen an den Elektroden und der Transportprozesse.

Die Transportvorgänge, die nach dem Anlegen eines elektrischen Stromes (genauer einer elektrischen Spannung) an die Elektroden zum Ladungs- und Stofftransport im Elektrolyten beitragen, bezeichnet man als Migration, Diffusion und Konvektion. Bringt man in den Transportweg der Ionen einen geeigneten Separator ein, durch den nur eine der beiden Ionensorten (Anionen oder Kationen) transportiert wird, spricht man von Elektrodialyse. Separatoren dieser Art bezeichnet man als Ionenaustauscher-Membranen, in denen der Stoff- und Ladungstransport nur durch Migration (erwünscht) und Diffusion (zumeist unerwünscht) erfolgt. Im vorliegenden Fall werden Anionenaustauscher-Membranen genutzt. Diese sind nur für Anionen (Sulfat) durchlässig und gestatten so die Abtrennung von Sulfat aus wässrigen- oder aus Schwefelsäurelösungen.

Die theoretischen Grundlagen der beiden Prozesse gehen auf M. Faraday und W. Nernst (Elektrolyse) bzw. auf M. Planck und W. Nernst (Membrantransport) zurück. Für weitergehende Informationen wird auf die entsprechende Fachliteratur.

Die elektrochemische Wasserbehandlung geschieht somit in Membranelektrolysezellen, deren Elektrodenräume durch eine Anionenaustauscher-Membran voneinander getrennt sind. Das Funktionsprinzip entspricht verfahrenstechnisch also einer Kombination aus Elektrolyse und Elektrodialyse.

Eine vereinfachte Darstellung der in den Elektrolysezellen ablaufenden Prozesse kann Abbildung 1 entnommen werden. Sulfatreiches bzw. schwefelsaures Wasser wird in die Kathodenräume der Elektrolysezellen eingeleitet. Das Anlegen einer ausreichend hohen Zellspannung bewirkt an den Kathoden die Reduktion von gelösten Protonen zu Wasserstoff bzw. von Wasser zu Wasserstoff und Hydroxidionen nach



Folglich steigt der pH-Wert im Kathodenraum an und hydrolysierbare Kationen (Fe, Al) werden gefällt. Da dem System auf diese Weise Kationen ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Me}^{2+}$ , Me - Metall) entzogen werden bzw. zusätzliche Anionen ( $\text{OH}^-$ ) erzeugt werden, kommt es zu einem temporären bzw. lokalen Überschuss an Anionen. Da in den sulfatreichen/schwefelsauren Wässern Sulfatanionen die dominierende anionische Spezies darstellen und das Prinzip der Ladungsneutralität im Gesamtsys-

tem gewahrt bleiben muss, kommt es zu einer Wanderung (Migration) von Anionen (in erster Linie Sulfat) im elektrischen Feld. Die Anionen passieren dabei die in den Elektrolysezellen befindliche anionenselektive Membran und werden im Anodenraum angereichert. Die Anionenaustauscher-Membran verhindert auch die Rückdiffusion von Protonen aus dem Anodenraum und gewährleistet so die gewünschte Sulfatabtrennung und Entsäuerung. Im Anodenraum wird durch Wasserzerersetzung Sauerstoff erzeugt:



Die dabei entstehenden Protonen werden durch die aus dem Kathodenraum eingewanderten Sulfatanionen abgesättigt, sodass an dieser Stelle des Systems zunächst Schwefelsäure entsteht. Diese Schwefelsäure wird jedoch durch zudosiertes Ammoniumhydroxid im Anodenkreislauf des Systems sofort zu Ammoniumsulfat bzw. -hydrogensulfat umgesetzt (IV/V):



Das Ammoniumsulfat wird bei Erreichen einer bestimmten Konzentration (ca. 1 Mol/l) regelmäßig aus dem Prozess abgezogen. Die Hydrogensulfatlösung ist dabei durch weitere Zugabe von Ammoniakwasser nach der Entnahme aus dem Systemkreislauf zu neutralisieren.

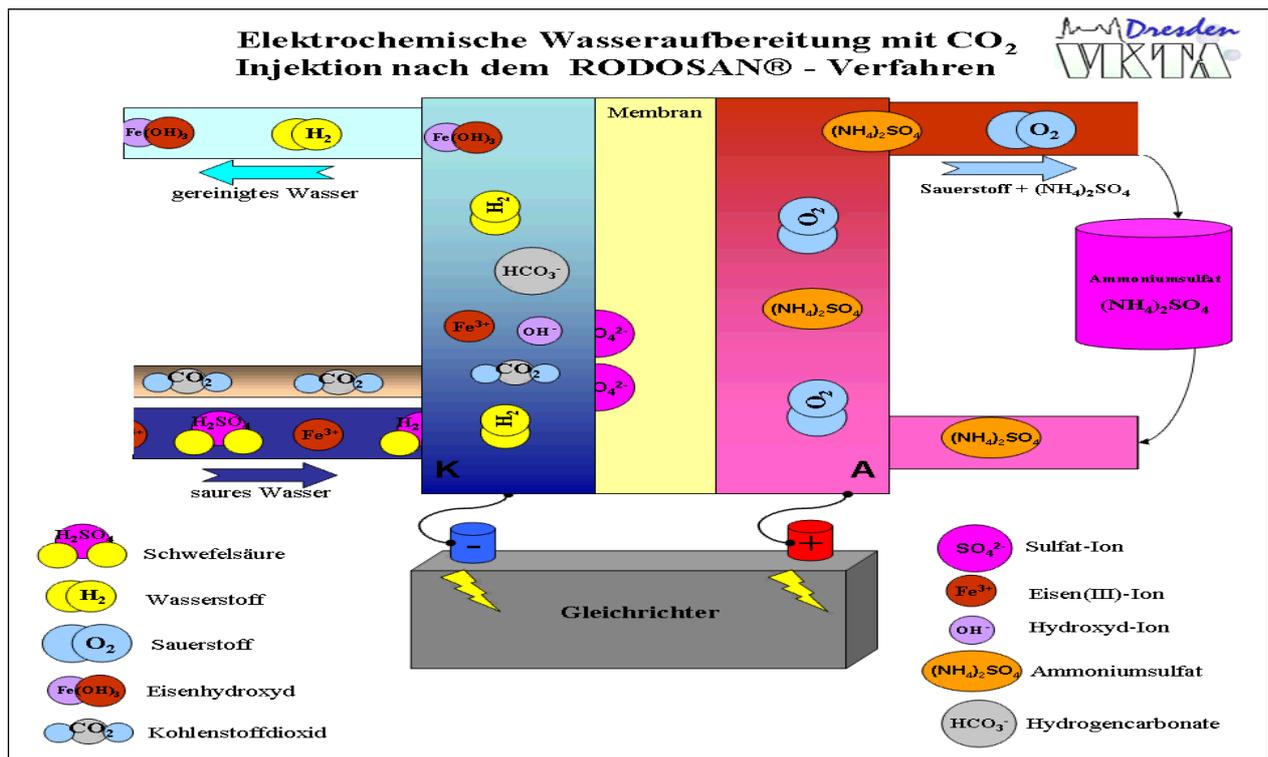
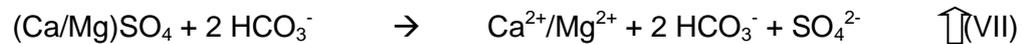
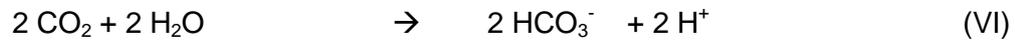


Abbildung 1: Prozessschema

Sobald aus dem Kathodenraum alle anfangs ggf. vorhandene Schwefelsäure entfernt und auch das aus der Fällung und Hydrolyse von Fe- und Al-Kationen herrührende Sulfat in den Anodenraum transferiert wurde, setzt im Kathodenraum die Spaltung weiterer Sulfatsalze, wie von Magnesiumsulfat, Calciumsulfat (Gips), Natriumsulfat (Glaubersalz) und Mangansulfat ein. Dabei kommt es infolge der elektrochemischen Reduktion von Wasser gemäß (II) zu einem weiteren Anstieg des pH-Wertes bis in den Fällungsbereich der Hydroxide von Ca und Mg. Dies ist unerwünscht, da die dabei entstehenden Hydroxidionen, sofern sie in die Nähe der Anionenaustauscher-Membran gelangen, bevorzugt durch die Membran transportiert werden und der Wirkungsgrad des Prozesses immer stärker zurückgeht, was einer substantiell höheren Sulfat-

abtrennung prinzipiell entgegensteht. Ferner können dauerhaft stark erhöhte pH-Werte im Kathodenraum die Membran schädigen. Um diese unerwünschten Prozesse zu unterdrücken, wird in den Kathodenraum der Zellen CO<sub>2</sub> eingespeist. Das CO<sub>2</sub> hydrolysiert im Wasser zu Hydrogencarbonat, welches die zu entfernenden Sulfationen substituiert und zugleich eine Stabilisierung des pH-Wertes im Bereich von pH = 6 - 8 bewirkt und das System puffert.



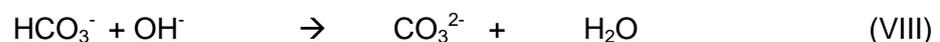
Der aufwärtsgerichtete Pfeil symbolisiert den Transfer des Sulfats aus dem Kathoden- in den Anodenraum. Im Idealfall kommt es also nicht zur Bildung der schwerer löslichen Erdalkalihydroxide. Für Hydrogencarbonationen ist die Anionenaustauscher-Membran im Gegensatz zu Sulfationen wesentlich schlechter passierbar, sodass erstere im aufbereiteten Wasser verbleiben.

Mit dem Eintrag von CO<sub>2</sub> in den Kathodenraum kann die Sulfatabtrennung deutlich über den Konzentrationsbereich hinaus erweitert werden, der ansonsten durch Säurespaltung/Fällung hydrolysierbarer Kationen auf relativ einfache Weise zugänglich ist. Ermöglicht wird auf diese Weise auch eine substantielle Sulfatabtrennung aus Wässern, in denen Sulfat überwiegend in Form von Ca/Mg-Sulfaten vorliegt.

Im praktischen Betrieb kommt es jedoch dennoch in gewissem Umfang zur Ausfällung von Ca/Mg-Verbindungen, da durch die technisch notwendigen Einbauten in den Elektrodenräumen dort keine idealen Strömungsbedingungen gegeben sind und es so zu einer unerwünschten „Aufweitung“ des Verweilzeitpektrums mit lokalen pH-Werten >10,0 (Gleichung II) kommt. Ebenso ist ein gleichmäßiger Gaseintrag zu gewährleisten, um Übersättigung und nachfolgende Kalkausfällung zu vermeiden.

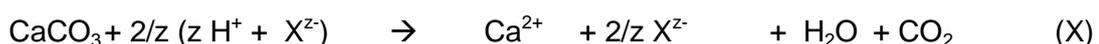
Da das Löslichkeitsprodukt von CaCO<sub>3</sub> mit 10<sup>-8</sup> Mol<sup>2</sup>/l<sup>2</sup> /2/ vergleichsweise niedrig liegt und in den zu behandelnden Wässern Ca in Konzentration deutlich >100 mg/l bzw. >2,5\*10<sup>-3</sup> Mol/l vorliegt, sind bereits CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Konzentrationen von 4\*10<sup>-6</sup> Mol/l für eine Fällung ausreichend. Speziell bei lokal erhöhten pH-Werten in der Zelle und inhomogener CO<sub>2</sub>-Verteilung kann diese Voraussetzung für die Carbonatausfällung leicht eintreten. Denn während bei einem pH-Wert von 7,0 die Carbonationenkonzentration im Gleichgewicht mit <10<sup>-5</sup> Mol/l sehr klein gegenüber der Hydrogenkonzentration und eine Ausfällung kaum zu erwarten ist, liegen einem pH-Wert >10,3 überwiegend Carbonationen in der Lösung vor /3/

Die Fällungsreaktion kann durch die Gleichungen VIII und IX beschrieben werden:



Es ist ersichtlich, dass die verfahrenstechnische Beherrschung einer Vielzahl simultan ablaufender Reaktionen und physikalischer Prozesse im „Reaktionssystem“ Elektrolysezelle eine anspruchsvolle Aufgabe darstellt und vor dem Hintergrund möglicher Fällungsreaktionen von Ca-/Mg-Carbonaten u.a. an die Gleichmäßigkeit des Gaseintrags hohe Anforderungen zu stellen sind. Sich bildenden Ablagerungen sind durch geeignete regelmäßig anzuwendende Spülprozesse entgegenzuwirken. Die Beherrschung und Optimierung des Spülprozesses stellt daher eine Grundvoraussetzung für die Beherrschung des Verfahrens im technischen Einsatz dar.

Die beim Spülen der Zellen ablaufenden Auflösungsreaktionen können durch Gleichung (X) in allgemeiner Form beschrieben werden:



Dabei steht "HX" für ein- oder zweibasige starke Säuren mit Werten von  $z = 1$  für einbasige und  $z = 2$  für zweibasige Säuren.

## **4 Ergebnisse**

### **4.1 Konzeptionelle Vorarbeiten**

#### **4.1.1 Auswahl eines geeigneten Bergbauwassers**

Die konzeptionellen Vorarbeiten umfassten auch die Auswahl eines für die Untersuchungen geeigneten stärker mineralisierten Bergbauwassers auf der Grundlage bisheriger Ergebnisse von Pilotversuchen sowie die Präzisierung des Versuchsprogramms.

Da das VODAMIN-Projekt unbeschadet des mengenmäßigen Aufkommens nicht ausschließlich auf die Problematik schwefelsauer bzw. sulfatreicher Wässer in Restseen des Braunkohlebergbaus abstellt, sondern in der Projektregion auch Grubenwässer des Steinkohle- und Erzbergbaus perspektivisch eine erhebliche Rolle spielen, kommt der Auswahl eines geeigneten Wassertyps eine erhebliche Bedeutung zu. Um die Übertragbarkeit auf möglichst viele der möglichen Anwendungsfälle zu sichern, sollte ein Wassertyp ausgewählt werden, bei dem es sich um ein hartes, stärker mineralisiertes Wasser handelt, wobei Fragen der Verfügbarkeit zum Zeitpunkt der Projektdurchführung und Kostenaspekte (Transport zur technischen Versuchsanlage in beabsichtigter 2. Projektphase) ebenfalls zu berücksichtigen sind. Bei der technischen Behandlung weniger stark mineralisierter Wässer in Elektrolysezellen zur Sulfatabtrennung sind Spülprozesse von geringerer Bedeutung für den Prozessablauf, sodass solche Wässer für das Untersuchungsprogramm weniger von Interesse sind.

Der VKTA hat innerhalb eines größeren von den Unternehmen LMBV mbH (LMBV) und Vattenfall Europe Mining AG (VEM) finanzierten Versuchsprogramms Erfahrungen mit der Behandlung folgender Wässer in seiner technischen Pilotanlage gesammelt:

- Wasser Sedlitzer See,
- Wasser Ablauf GWRA Tzschelln,
- Wasser Bockwitzer See und
- Wasser RL-107 (nahe Plessa).

Von diesen Wässern stellen das Wasser aus dem Ablauf der GWRA Tzschelln (Vattenfall) und dasjenige aus dem RL 107 in mehrerer Hinsicht Besonderheiten dar. Im Vergleich zu anderen häufiger vorkommenden Bergbauwässern im Braunkohlesektor weist das Tzschellner Wasser mit einigem Abstand die jeweils höchsten pH- und  $K_{s4,3}$ -Werte auf (Abb. 2), während das Wasser aus dem RL 107 die mit weitem Abstand höchsten Metall- und Schwefelsäuregehalte aufweist. Die für die vorgenannten Spülprozesse wichtigsten Parameter sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst:

Während der pH-Wert des Tzschellner Wassers zwischen 7,3 und 8,0 im schwach alkalischen lag, erreichte der  $K_{s7,0}$ -Wert von  $1,4 \text{ Mol/m}^3$  und der  $K_{s4,3}$ -Wert  $1,95 \text{ Mol/m}^3$ . Für die anderen Wässer ergaben sich  $K_{B7,0}$ -Werte (Titration bis  $\text{pH}=7,0$ ) zwischen 0,5 (Bockwitz) und 42,5 (RL-107) mMol/l. Auch die elektrische Leitfähigkeit des Tzschellner Wassers liegt mit  $3,25 \text{ mS/cm}$  vergleichsweise hoch und wird nur noch von derjenigen des Wassers aus dem RL-107 mit  $4,1 \text{ mS/cm}$  übertroffen.

Tabelle 1: Ausgewählte hydrochemische Parameter der verwendeten Bergbauwässer

Parameter/Einheit	Wasserherkunft			
	Sedlitzer See	GWRA Tzschelln	Bockwitzer See	RL 107
pH-Wert	3,15	7,3 – 8,0	5,8 – 6,2	2,1
elektr. Leitfähigkeit (mS/cm)	1,42	3,25	2,06	3,95
K <sub>B</sub> 7,0-Wert (mMol/l)	1,6	-1,4	0,5	42,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	890*	1880	1060	3110
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	35,7	16,0	22,0	8,0
Ca (mg/l)	166	630	263	305
Mg (mg/l)	23	123	28	28,5
Al (mg/l)	2,26	0,025	0,34	64,6
Fe (mg/l)	10,3	0,03	0,22	586

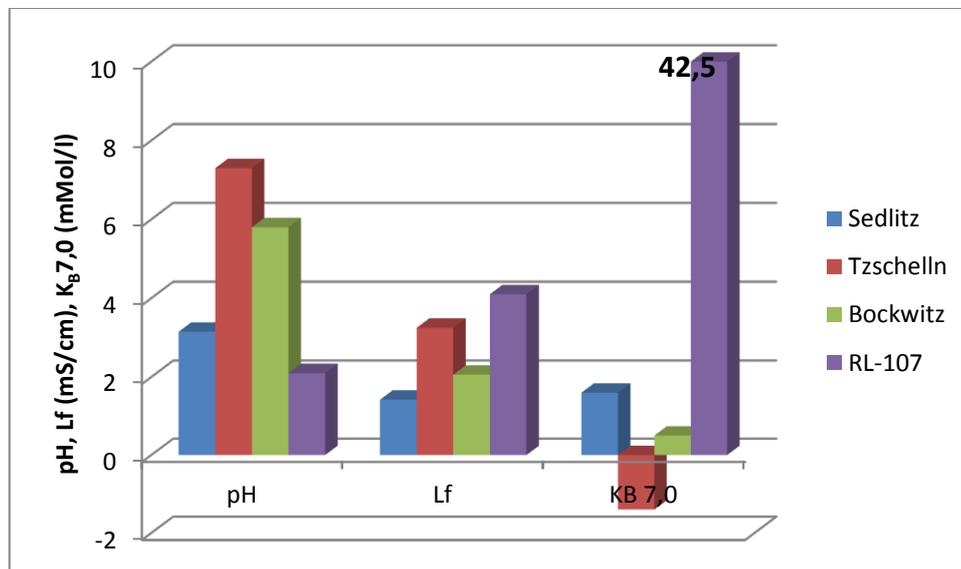


Abbildung 2: Vergleich der Summenparameter von Wässern aus dem Braunkohlebergbau

Wasser aus dem RL 107 ist demgegenüber durch eine sehr niedrigen pH-Wert von pH = 2,1, einen K<sub>B</sub>7,0-Wert von bis zu 42,5 mMol/l und eine elektrische Leitfähigkeit von 3,95 mS/cm gekennzeichnet.

Diese Parameter lassen bereits auf eine relativ starke Mineralisierung bei Tzschellner Wasser/Wasser aus dem RL 107 schließen, was durch die chemischen Analysenparameter untermauert wird (Tabelle 1, Abb. 3 und 4). Die übrigen beiden Wässer stellen in diesem Sinne „normale“ schwach saure bis quasi-neutrale Wässer mit deutlich geringerer Mineralisation dar.

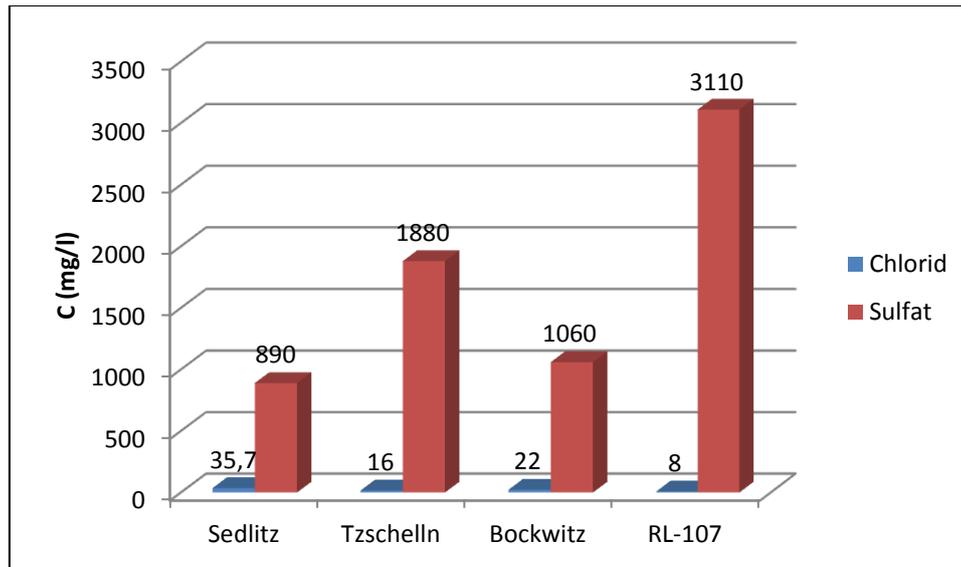


Abbildung 3: Chlorid- und Sulfatkonzentrationen

Während die Chloridkonzentration abgesehen vom Sedlitzer Wasser (35,7 mg/l) mit 8 - 22 mg/l ausgesprochen niedrig sind, weist die Sulfatkonzentration mit 1880 mg/l (Tzschellner Wasser) bzw. 3110 mg/l (RL107) die höchsten Werte auf (Abb. 3).

Besonders stark ausgeprägt ist jedoch der besondere Chemismus der beiden stärker mineralisierten Wässer bei den Konzentrationen einiger Kationen (Tabelle 1, Abb. 4), insbesondere von Ca- und Mg im Falle von Tzschellner Wasser sowie Fe und Al bei RL107. Im ersten Fall werden mit 630 und 123 mg/l jeweils mit weitem Abstand die höchsten Konzentrationen für Ca und Mg gemessen, im zweiten mit 586 mg/l Fe, 65 mg/l Al und 9,5 mg/l Mn die mit Abstand höchsten für Fe, Al und Mn.

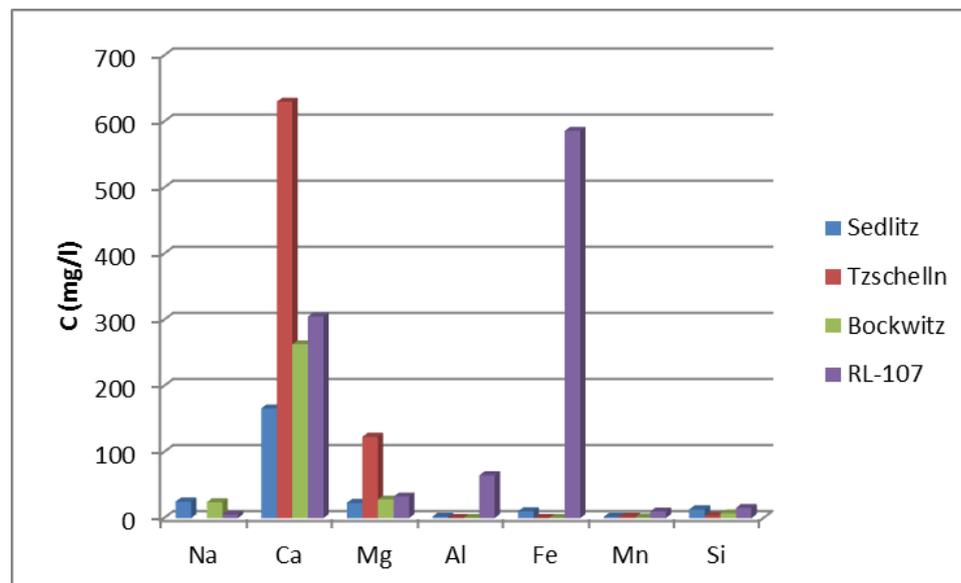


Abbildung 4: Kationenkonzentrationen in Wässern des Braunkohlebergbaus

Die starke Mineralisation des Tzschellner Wassers und desjenigen aus dem RL 107 lässt diese für die durchzuführenden Untersuchungen als prinzipiell geeignet erscheinen, da sie in ihrer chemischen Zusammensetzung derjenigen, die bei Bergbauwässern aus dem Steinkohle- und Erzbergbau anzutreffen sein dürfte, vermutlich näher kommen. Konkrete Analysenwerte für letztere Wässer standen jedoch nicht für einen Vergleich zur Verfügung.

Eine Vorklärung mit der LMBV ergab, dass eine erneute Gewinnung von Wasser aus dem RL-107 für den im zweiten Untersuchungsschritt beabsichtigten technischen Erprobungsbetrieb aufgrund von Genehmigungsproblemen nicht möglich sein wird. Deshalb wurde für das Untersuchungsprogramm das Tzschellner Wasser ausgewählt. Dies bietet zugleich den Vorteil eines direkten Ergebnisvergleichs mit den bisher erzielten Ergebnissen, um die Wirkung verbesserter Spülprozesse beurteilen zu können.

Auch entsprechend des erreichten Arbeitsstandes bei der Auswertung der Piloterprobungsphase 2010/2011 in Raitzta ist von den vier im Anlagenbetrieb untersuchten Wässern das vorbehandelte Wasser (Bekalkung) aus dem Ablauf der GWRA Tzschelln der Vattenfall Europe Mining AG für Demonstrationszwecke innerhalb des laufenden Projektes am besten geeignet. Retrospektiv lässt sich feststellen, dass die mit Ablagerungen in den Zellen bzw. mit dem Spülprozess selbst verbundenen Probleme bei diesem Wassertyp mit Abstand am stärksten ins Gewicht fielen. Während z.B. die durch Spülprozesse bedingten Stillstandszeiten der Anlage bei der Aufbereitung von Sedlitzer- und Bockwitzer (Espenhain) Wasser bei jeweils 5 – 8 % der Betriebszeit lagen, erforderten die Spülprozeduren bei der Aufbereitung von Tzschellner Wasser einen Anteil der Stillstandszeiten von 17 – 28 % an der Betriebszeit der Anlage. Hinzu kommt, dass bei diesem Wasser mitverursacht durch unkontrollierte Gasentwicklung (Druckerhöhung) während des Spülens auch Membranschäden bis hin zur völligen Perforation in den Randbereichen der Membranen auftraten, die schließlich zu außerplanmäßigen Membranwechseln führten. Infolge der Perforation kommt es schließlich zum Übertritt von konzentrierter Ammoniumsulfatlösung aus dem Anodenraum mit anschließender Gipsbildung in Kathoden- und teilweise auch Anodenraum (Eindringen von Ca-reicher Lösung infolge Druckschwankungen im Betrieb). Gips ließ sich mit dem bisherigen Spülverfahren (Mischsäure) noch wesentlich schlechter entfernen als die Calcium-/Magnesiumcarbonate, die sich im Normalbetrieb bilden. Die Optimierung des Spülprozesses kann mithin auch substantiell zur Verbesserung der Prozessstabilität beitragen.

Mit Unterstützung des LfULG konnte mit VEM vereinbart werden, dass für die Laborversuche auch weiterhin Wasser aus dem Ablauf der GWRA Tzschelln verwendet werden kann.

#### **4.1.2 Präzisierung des Versuchsprogramms**

Die Präzisierung des Versuchsprogramms ist dem zum 28.02.2011 übergebenen aktualisierten Zeitplan zu entnehmen, in dem die Terminverschiebungen bedingt durch die Vergabeformalitäten wiederfinden. Global kann von einer Verschiebung aller Aktivitäten um ca. 5 Wochen gegenüber dem ursprünglichen Zeitplan ausgegangen werden. Der Zeitplan ist dem Bericht als Anlage 1 beigelegt.

Im Rahmen einer Präsentation der vorliegenden Untersuchungsergebnisse am 02.03.2012 im VKTA wurde das weitere Vorgehen abgestimmt.

### **4.2 Laboruntersuchungen zur elektrochemischen Behandlung sulfatbelasteter stark mineralisierter/schwermetallhaltiger Bergbauwässer**

#### **4.2.1 Untersuchungen zur Auswahl des Spülmediums**

Die Auswahl des Spülmediums (der Spülsäure) zur Reinigung der Zellen während des Anlagenbetriebs stellt nur scheinbar eine triviale Aufgabe dar. Obwohl an sich bekannt ist, dass sowohl starke Mineralsäuren (mit Ausnahme von HF), komplexierende organische Säuren und auch Komplexe an sich in der Lage sind, die Carbonatsalze der Erdalkalielemente aufzulösen, bestehen bei Anwendung in einem technischen Wasseraufbereitungsprozess eine Reihe von Restriktionen, die die Auswahl erheblich einschränken:

- Verschleppungsgefahr in die Vorflut (Komplexe,  $H_3PO_4$ ) aufgrund nachteiliger Umweltwirkungen,

- Wechselwirkung mit der Ionenaustauschermembran, Gefahr der Erweichung / Verblockung (organische Säuren, Komplexe,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ),
- Gefahr der oxidierenden Schädigung der Membranen (Konzentration der oxidierenden Säuren),
- Gefahr der Korrosion an den Kathoden bzw. Bildung unerwünschter Produkte im Anodenkreis (HCl),
- der Lösevorgang muss hinreichend schnell ablaufen (<60 min).

Somit reduziert sich das Spektrum praktisch zu untersuchenden Spülmedien auf folgende Stoffe (jeweils in verdünnter Lösung):

- $\text{HNO}_3$ ,
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- HCl,
- $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Essigsäure),
- ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

und ggf. deren Gemische. Bisher erfolgte das Spülen entweder mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit einem äquimolaren Gemisch aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  der Konzentration je ca. 1 Mol/l.

Die Untersuchungen wurden so ausgeführt, dass aus Rückstellproben gewonnene annähernd gleiche Teilmengen (2,5 g) von Belägen aus den Zellen (Betriebsphase Tzschellner Wasser) nach Trocknung bei 70 °C und Wägung in jeweils 100 ml Spülsäure suspendiert wurden. Dabei wurde für jede Expositionsdauer/Konzentration bzw. für jedes Temperaturniveau ein solcher Ansatz für Batch-Versuche verwendet. Nach Ablauf der vorgegebenen Kontaktzeit wurde die ggf. verbliebene feste Phase durch Filtration abgetrennt, mit wenig destilliertem Wasser gewaschen und nach erneutem Trocknen bei 70°C gewogen sowie schließlich die Gewichts Differenz bezogen auf die Ausgangsmasse bestimmt. Die Säuren wurden jeweils in den Konzentrationsstufen 2-, 4- und 6 Mol/l eingesetzt.

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Diagrammen (Abb. 5 bis 10) zusammengefasst.

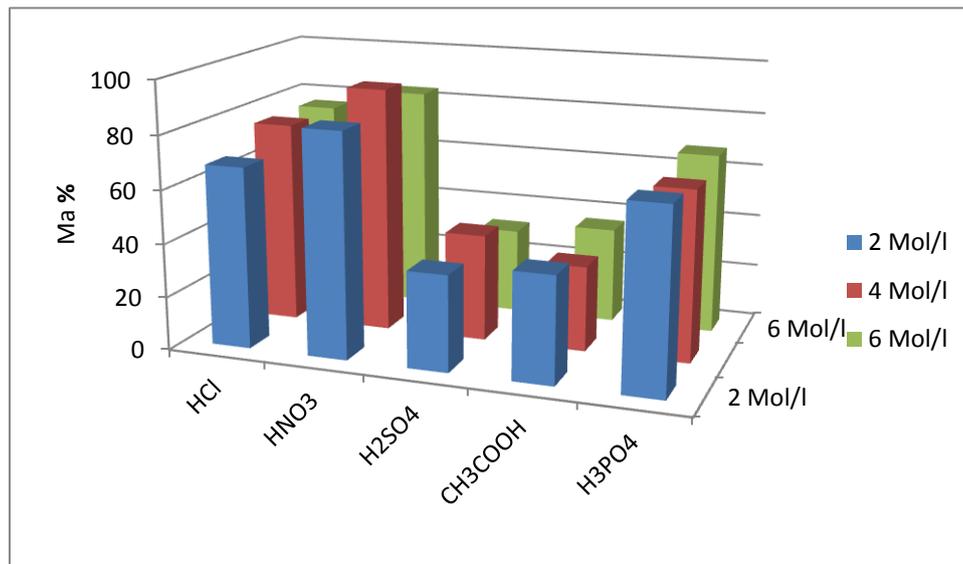


Abbildung 5: Aufgelöster Anteil in Masse% (Ma %) nach 20 min Kontaktzeit bei 21,5 °C

Wie Abbildung 5 entnommen werden kann, reicht eine Kontaktzeit von 20 min bei 4 M  $\text{HNO}_3$  aus, um ca. 90 % des Feststoffs aufzulösen. Sowohl höhere als auch geringfügig niedrigere Konzentrationen führten zu etwas schlechterer Auflösung (je 84 %). Nächstfolgend verfügte HCl (4 M) mit 76 % aufgelöstem Anteil über die beste Lösekraft. Bei  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wurden nahezu konzent-

rationsunabhängig ca. 65 % Auflösung erreicht. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$  wurden dagegen bedeutend schlechtere Ergebnisse erzielt.

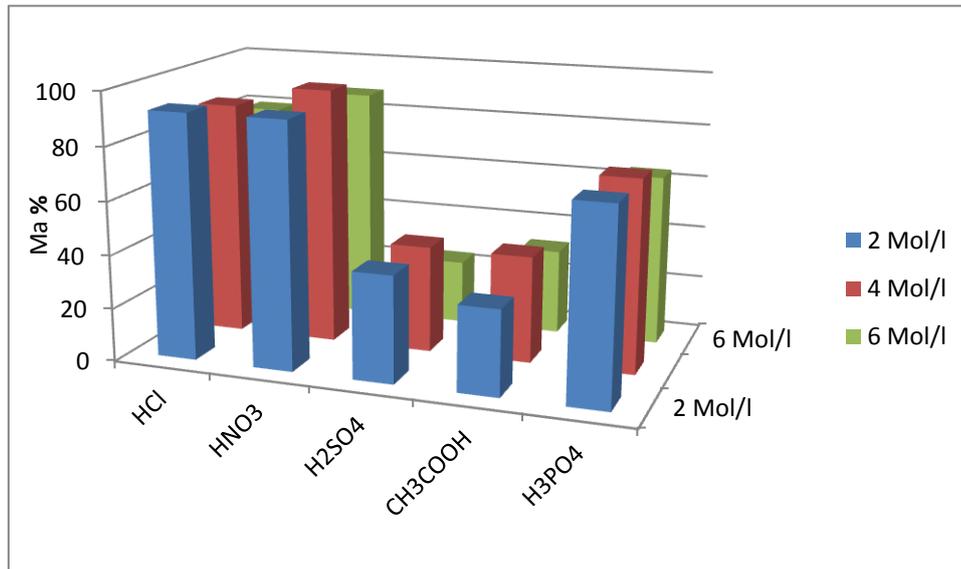


Abbildung 6: Aufgelöster Anteil nach 40 min Kontaktzeit bei 21,5 °C

Nach 40 min Kontaktzeit (Abbildung 6) ergab sich insofern ein etwas anders Ergebnis, als das sich der gelöste Anteil bei Verwendung von HCl (2 Mol/l) von 68 auf 92 % erhöhte, bei  $\text{HNO}_3$  hingegen von 90 auf 96 % für 4 Mol/l und von 84 auf 92% für 2 M  $\text{HNO}_3$ . Eine Verlängerung der Kontaktzeit führte bei Schwefel- und Essigsäure nicht zu einer Zunahme des aufgelösten Anteils, bei  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hingegen erhöhte sich der Anteil um ca. 10 % gegenüber der Versuchsreihe mit 20 min Kontaktzeit.

Eine Verlängerung der Einwirkdauer von 40 auf 80 min führte nur noch zu marginalen Verbesserungen der Auflösung (Abbildung 7).

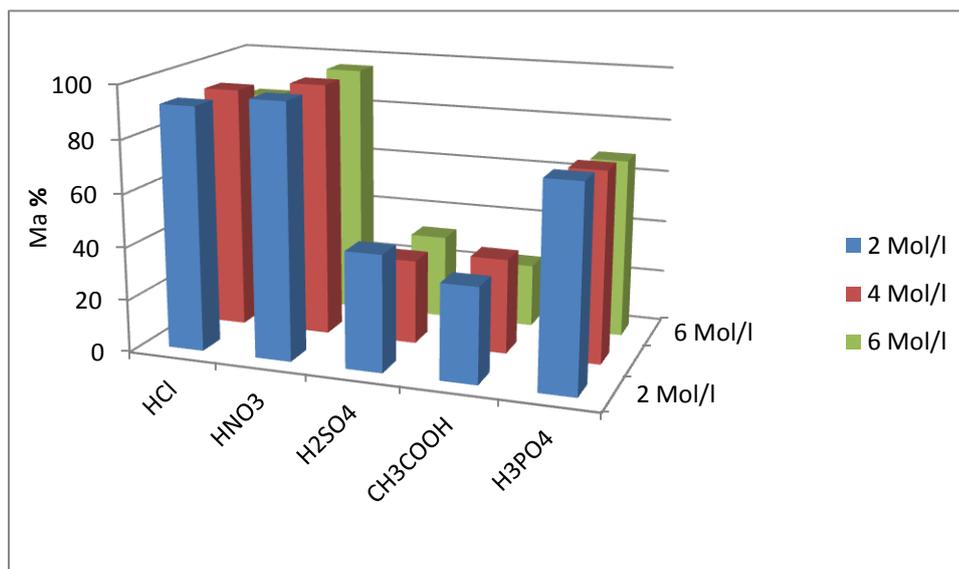


Abbildung 7: Aufgelöster Anteil nach 80 min Kontaktzeit bei 21,5 °C

Bei Verwendung von  $\text{HNO}_3$  wurden nun bei allen untersuchten Konzentrationen 96 % des Niederschlags aufgelöst, bei  $\text{H}_3\text{PO}_4$  war ebenfalls eine weitere Zunahme des gelösten Anteils bei allen Konzentrationen zu verzeichnen, während bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur für die am stärksten verdünnte

Lösung (2 M) eine Zunahme zu beobachten war. Bezüglich der Auflösung der Niederschläge in Phosphorsäure kann auf eine Komplexbildungsreaktion unter Beteiligung von Hydrogenphosphatspezies geschlossen werden, da die Orthophosphate (z.B.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) bekanntermaßen schlecht löslich sind.

Aus den Ergebnissen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass sowohl  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als auch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  für die Auflösung nicht effizient genug sind. Die formell mögliche Alternative, das Phasenverhältnis von Feststoff zu Säure (ca. 1:30 Masse-bezogen) zu Gunsten der Säure zu erhöhen, wurde für eine praktische Erprobung nicht in Erwägung gezogen, da daraus in der Anwendungspraxis eine erhebliche Kostensteigerung bei der zu entsorgenden Spülsäuremenge resultiert.

Eine mögliche Alternative zur Beschleunigung des Löseprozesses stellt die Erhöhung der Temperatur dar, bei der die Auflösung erfolgt. Auch dieser Vorgehensweise sind in der Praxis Grenzen gesetzt, die durch Werkstoffbeständigkeiten, Möglichkeit der Aerosolbildung, allgemein Erhöhung des Gefährdungspotentials und technische Realisierbarkeit (z.B. fehlende thermische Isolation der Zellen) bedingt sind. Deshalb wurde eine Spülsäuretemperatur von 40 °C als in Bezug auf eine technische Anwendung noch mögliche Arbeitstemperatur angesehen und für die weiteren Löseversuche ausgewählt. Die Werkstoffbeständigkeiten sind noch gegeben und die Aerosolbildung ist noch vergleichsweise gering ausgeprägt.

Wie in Abbildung 8 zu erkennen ist, bewirkt eine Temperaturerhöhung der Spülsäure von 21,5 auf 40,0 °C eine deutliche Zunahme der Löslichkeiten vor allem bei der niedrigsten verwendeten Säurekonzentration. Bei HCl und  $\text{HNO}_3$  (je 2 M) war eine Zunahme des gelösten Anteils von 68 auf 97 bzw. von 84 auf 96 % bereits nach 20 min Kontaktzeit zu verzeichnen. Auch bei  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Spülsäure erhöhte sich der gelöste Anteil von 68 auf 76 %.

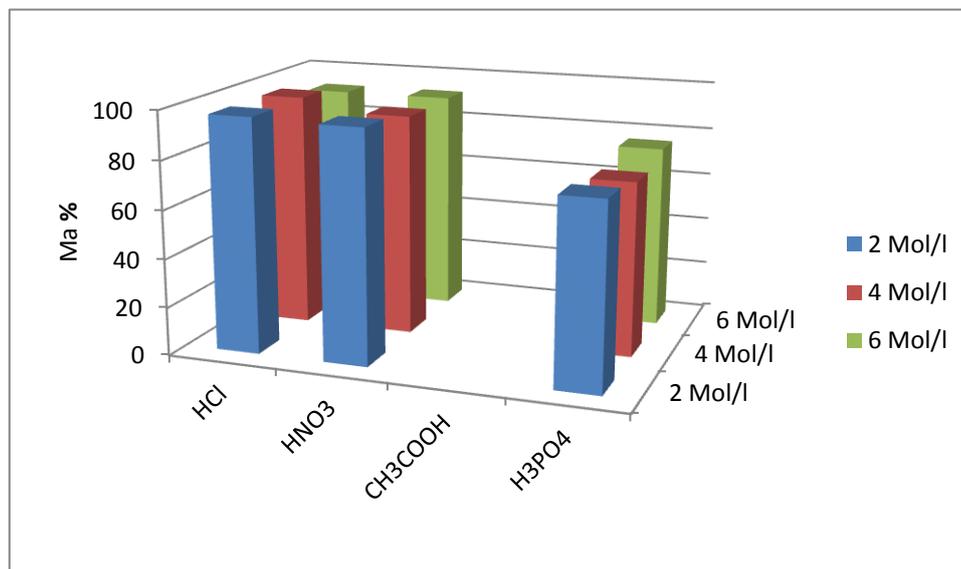


Abbildung 8: Aufgelöster Anteil nach 20 min Kontaktzeit bei 40,0 °C

Die Auflösung in Schwefel- und in Essigsäure wurde aus den o.g. Gründen hier nicht weiter untersucht.

Wird die Kontaktzeit auf 40 min verlängert, so erfolgte sowohl in  $\text{HNO}_3$  und in HCl mit Ausnahme der 6 M-Lösung quantitative Auflösung, auch bei Verwendung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  war ein weiterer Anstieg bis auf 84 % für 2 M- und 4 M-Lösungen zu verzeichnen, bei HCl hingegen wurde keine weitere Verbesserung erreicht (Abb. 9).

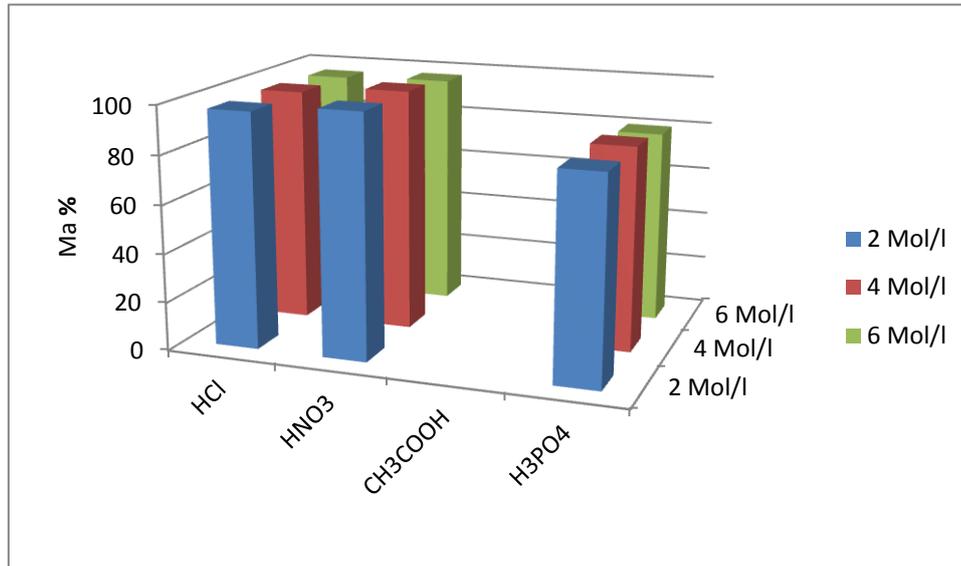


Abbildung 9: Aufgelöster Anteil nach 40 min Kontaktzeit bei 40,0°C

Wird die Kontaktzeit von 40 min auf 80 min verdoppelt, gelingt sowohl bei HCl als auch bei HNO<sub>3</sub> nahezu unabhängig von der Konzentration eine quantitative Auflösung, während bei H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nur eine leichte Zunahme auf 88 % zu verzeichnen war. Mit Essigsäure wurde auch bei langer Kontaktzeit und erhöhter Temperatur nur eine unbefriedigende Auflösung erreicht. CH<sub>3</sub>COOH ist deshalb als ungeeignet einzustufen (Abbildung 10).

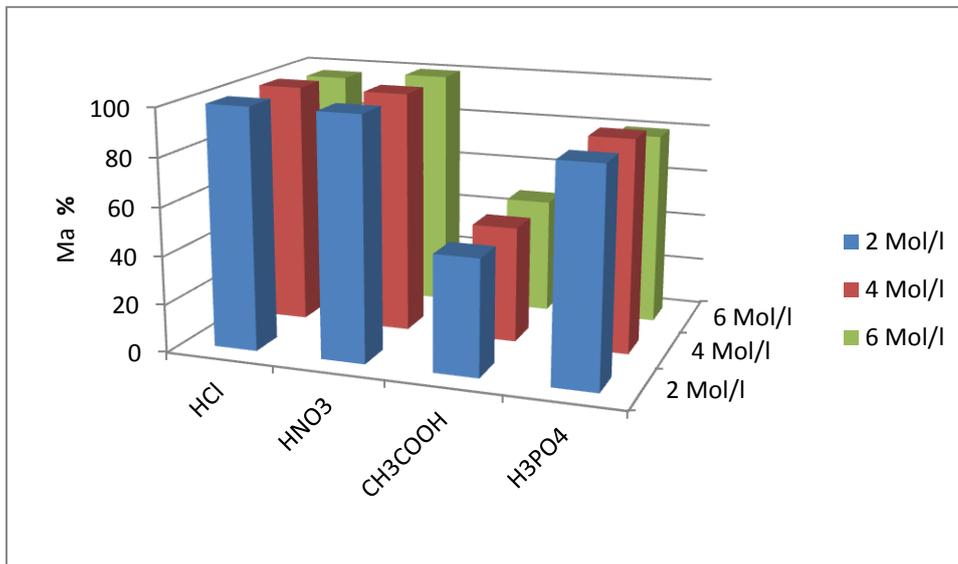


Abbildung 10: Aufgelöster Anteil nach 80 min Kontaktzeit bei 40,0 °C

Bei der Untersuchung des Einsatzes von Säuregemischen (HNO<sub>3</sub>/HCl) ergaben sich keine Verbesserungen im Vergleich zur Verwendung reiner Säuren.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse für Versuchstemperaturen von 21,5 und 40 °C sind in Tabelle 2 auch tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 2: Ergebniszusammenfassung Löseversuche

Versuchsreihe/ Konzentration (Mol/l)	Säure				
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
T=21,5 °C, 20 min Kontaktzeit					
2	92	92	40	32	72
4	88	96	40	40	72
6	80	88	24	32	64
T=21,5 °C, 80 min Kontaktzeit					
2	92	96	44	36	76
4	92	96	32	36	72
6	84	96	32	24	68
T=40 °C, 20 min Kontaktzeit					
2	>96	96	-	-	76
4	>96	100	-	-	72
6	92	92	-	-	76

#### 4.2.2 Zusammenfassung Löseversuche

Im Bereich von 21,5 °C und 20 min Kontaktzeit verfügt HNO<sub>3</sub> in einer Konzentration von 4 Mol/l über die mit Abstand beste Lösewirkung, gefolgt von 2 molarer HNO<sub>3</sub>. Eine Verlängerung der Kontaktzeit bewirkte vor allem bei HCl (2 M/4 M) eine deutliche Steigerung der Auflösung, die Spitzenstellung von 4 M HNO<sub>3</sub> bleibt jedoch bestehen, allerdings ist der Abstand zu 2 M HNO<sub>3</sub> nicht mehr so groß, was vor allem im praktischen Einsatz von Bedeutung ist, da es hier zu einer zusätzlichen Verdünnung kommt (Wasserzutritt aus Anodenraum, Wasser aus der Umsetzung der Carbonate). Eine weitere Verlängerung der Kontaktzeit ist offenbar ineffizient.

Wird die Temperatur der Spülsäure auf 40 °C erhöht, erfolgt bereits nach 20 min Kontaktzeit für HCl und HNO<sub>3</sub> eine Umsetzung >96 %, bei längerer Kontaktzeit wurde quantitative Umsetzung für 2- und 4 molare Säuren erreicht.

Sowohl Schwefel- als auch Essigsäure erwiesen sich für den Einsatz als Spülmedien ungeeignet, auch Phosphorsäure erreichte nicht das Lösevermögen der beiden starken einbasigen Mineralsäuren.

#### 4.3 Einfluss des Spülregimes

##### 4.3.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Ausgehend von den Untersuchungsergebnissen zur Auswahl der Spülsäuren wurden Untersuchungen zum Einfluss des Spülregimes mit Salpetersäure der Konzentration 2,0, 3,0 und 4,0 Mol/l und bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Versuche wurde Tzschellner Wasser eingesetzt und eine 500-cm<sup>2</sup>-Zelle aus eigener Fertigung ausgerüstet mit Ports für die Einspeisung von CO<sub>2</sub> verwendet. Die Zelle ist mit einer Anionenaustauschermembran des Typs MA-3475 ausgerüstet, die nach jeder Versuchsserie erneuert wird (gleiche Anfangsbedingungen). Als Anolyt diente 1 M Ammoniumsulfatlösung, deren pH-Wert durch ständiges Zudosieren von Ammoniakwasser (NH<sub>4</sub>OH 25%ig, Merck) bei pH = 3,0 gehalten wurde. Der pH-Wert wurde Online überwacht (Symphony SP70P, pH-Messgerät und Durchflussmesszelle (Eigenbau)). Als Dosierpumpe diente eine programmierbare Taumelkolbenpumpe von Ismatec mit keramischem Pumpenkopf. Als Förderpumpen für das aufzubereitende Wasser dienten jeweils Schlauchpumpen des Typs Watson Marlow. Zur Spülsäureförderung wurde eine Schlauchpumpe des Typs Heidolph Pumpdrive 5206 verwendet. Dabei kam jeweils eine konstante Durchflussge-

schwindigkeit von 6 l/h zur Anwendung. Für die Stromversorgung wurde eine regelbare Gleichstromquelle Typ Statron 2225.5 verwendet. Die Dosierung des CO<sub>2</sub> erfolgte über Rotameter mit Nadelventil (VAF-Fluidtechnik). Für die On-line-Messdatenerfassung der Elektrolyseparameter Zellspannung und Elektrolysestrom sowie des Zelleninnendrucks wurde ein Datenerfassungssystem Typ Almemo 2890-9 mit entsprechenden Sensoren genutzt. Die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Ks<sub>4,3</sub>-Wert wurden stündlich durch Probenahme im Ablauf überwacht. Die pH-Wertmessung erfolgte mittels pH-Meter Typ WTW pH 3210 und Sentix41-Einstabmesskette, die Leitfähigkeitsmessung erfolgte mit einem Messgerät Typ Cond 330i (WTW) und für die Bestimmung des Ks<sub>4,3</sub>-wertes kam ein Autotitrator Typ Titroline alpha plus von SI Analytics zum Einsatz. Die Kalibrierung der Messgeräte erfolgte einmal wöchentlich. Proben für die Analyse des Sulfatgehaltes nach DIN EN ISO 10304-1 im Ablauf der Zelle mittels Ionenchromatografie (Chromatographiesystem Typ METROHM 883 IC Basic Plus) wurden je 2x je Einzelversuch gewonnen, für die Kationenanalytik (Ca, Mg) mittels ICP-Massenspektrometrie (Thermo Elemental) 1x je Versuch. Ebenfalls arbeitstäglich erfolgte die Analyse der Summenparameter im Anolytkreislauf. Die Konzentration der Spülsäure wurde je nach Versuchsprogramm entweder arbeitstäglich oder aber nach jedem Spülvorgang maßanalytisch überwacht. Bei Unterschreitung des gemäß Versuchsprogramm einzustellenden Konzentrationsniveaus wurde konzentrierte HNO<sub>3</sub> (65%ig, Merck) in entsprechender Menge zudosiert.

Die Versuche wurden konstant bei 7,5 A Elektrolysestrom, 10 l/h Wasserdurchfluss und bei 5 bzw. bei 7,5 l/h CO<sub>2</sub>-Dosierung durchgeführt.

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 11 dargestellt.

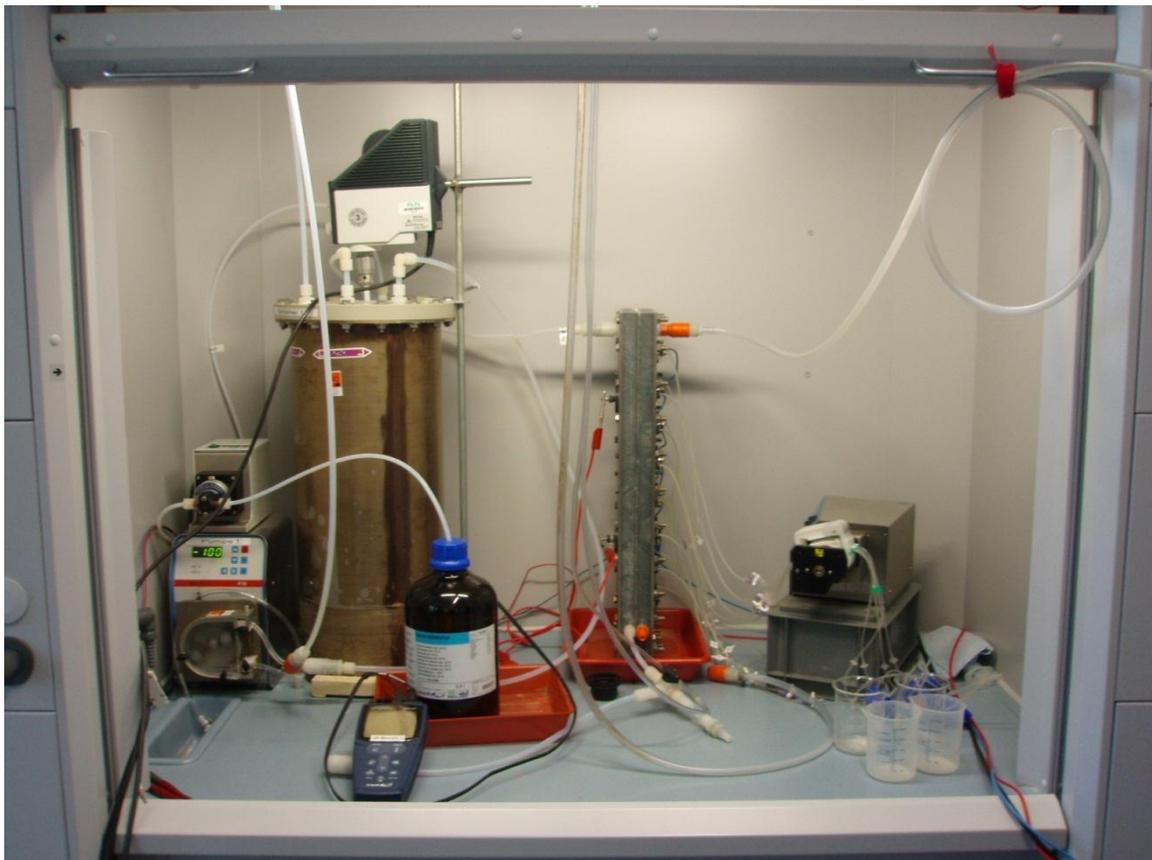


Abbildung 11: Versuchsaufbau mit 500-cm<sup>2</sup>-Elektrolysezelle Typ VKTA, nicht im Bild: Vorratstank für Tzschellner Wasser, Einspeisung kathodenseitig, Stromversorgung, Datenerfassungssystem

In den Versuchsreihen wurden Spülintervalle von 4, 6, 8 und 12 h bei Spülzeiten (Kontaktzeiten) zwischen 15 und 60 min realisiert.

#### 4.3.2 Auswertung der Versuche

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

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

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

wobei die Indizes „A“ und „Z“ für Zu- und Ablauf der Elektrolysezelle stehen. E<sub>spez</sub> wurde nach (IX) ermittelt:

$$E_{spez-V} = U * I * t / V_Z' \quad (IX)$$

Hierbei sind U die Zellspannung, I der Elektrolysestrom und V<sub>Z</sub>' der Volumenstrom im Zulauf der Zellen. Die Umrechnung auf E<sub>SO<sub>4</sub></sub> ergibt sich entsprechend nach (X) wobei hierbei C in Mol/m<sup>3</sup> anzugeben ist:

$$E_{spez-M} = E_{spez-V} / (C_Z - C_A) \quad (X)$$

Die Stromausbeute eta (SO<sub>4</sub>) ergibt sich als Quotient aus der dem erzielten Stoffumsatz entsprechenden Ladungsmenge und zugeführter Ladungsmenge:

$$\text{Eta} = d_{SO_4} * C_Z * V_Z' / (I * t) \quad (XI),$$

wobei C<sub>Z</sub> in Mol/l anzugeben ist.

#### 4.3.3 Versuchsergebnisse der Kurzzeitversuche mit Variation der Kontaktzeit (Spüldauer)

Zur weiteren Optimierung des Spülprozesses wurden zunächst mehrere Versuchsreihen mit Kurzzeitversuchen durchgeführt, bei denen sowohl die Spüldauer als auch die Kontaktzeiten variiert wurden. Dabei kamen Spülintervalle von 4, 6, 8 und 12 h sowie (getrennte Versuchsreihe) Kontaktzeiten zwischen 0,25 und 1,0 h bei einer Dauer der einzelnen Elektrolyseversuche von jeweils 24 h (netto) zur Anwendung. Der Einfluss des Spülers auf die Leistungsparameter Sulfatabtrennung sowie Volumen- bzw. Stoffmengenspezifischer Energiebedarf ist in den Abbildungen 12 – 14 exemplarisch für 3,0 M HNO<sub>3</sub> als Spülsäure bei einem Spülintervall von 8 h dargestellt.

Aus Abbildung 12 kann entnommen werden, dass sich jeweils nach dem Spülvorgang leicht verbesserte Sulfatabtrennungen erzielen ließen (Unterschied ca. 2 - 3%). Ein signifikanter Einfluss der Spüldauer war dabei für 8 und 6 h Spülintervall nicht erkennbar.

Wesentlich stärker ausgeprägt ist hingegen der Einfluss auf den volumenspezifischen Energiebedarf. Es ist leicht zu erkennen, dass der Energiebedarf in Abhängigkeit vom Spülzeitpunkt um bis zu 25 % differiert. Dies verdeutlicht das erhebliche technische Potential optimierter Spülprozesse.

Ein ähnliches Bild ergab sich auch bei Betrachtung des stoffmengenspezifischen Energiebedarf (Abb. 14, Wert x 10 entspricht gerundet Energiebedarf je kg Sulfat).

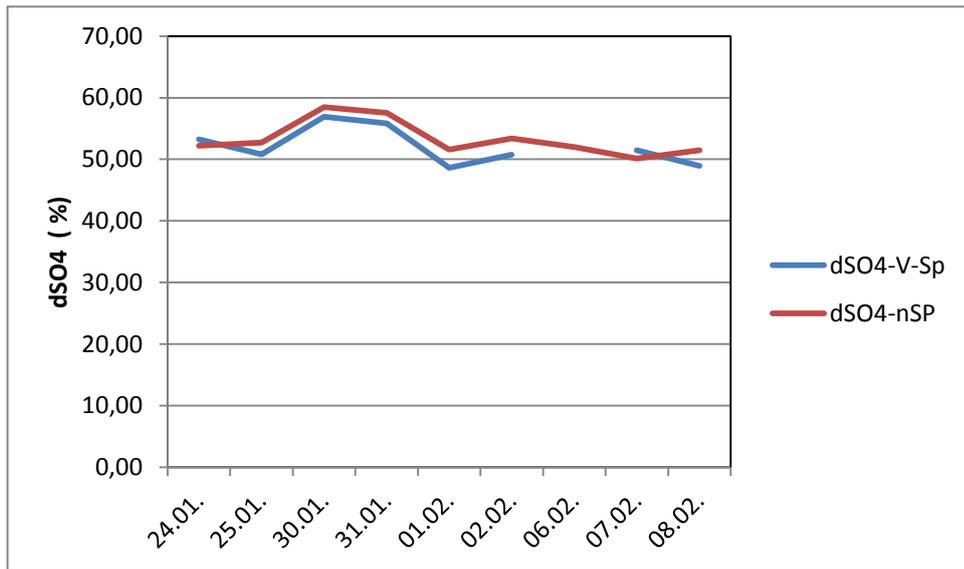


Abbildung 12: Einfluss des Spülens auf die Sulfatabtrennung (V-Sp: vor dem Spülen, nSP: nach dem Spülen)

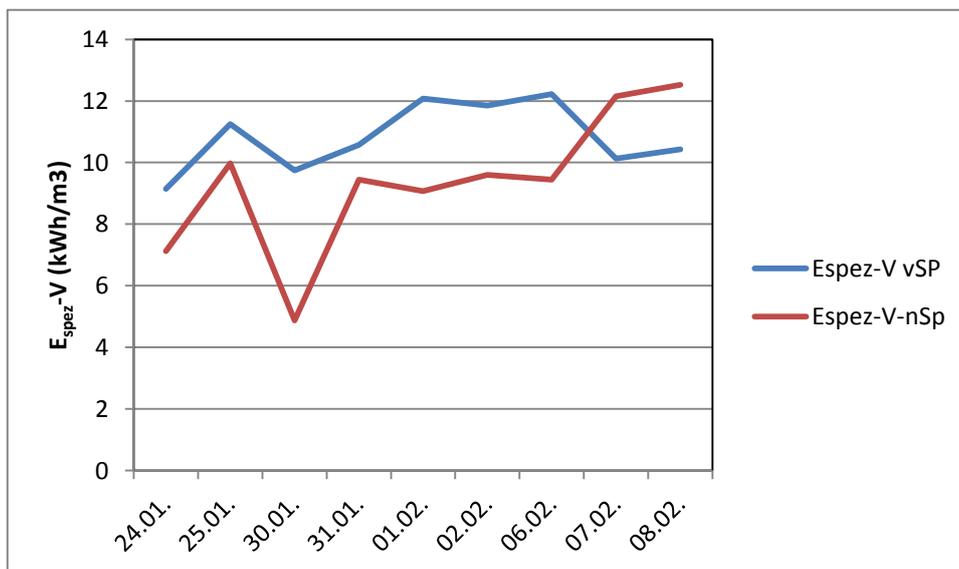


Abbildung 13: Einfluss des Spülens auf den volumenspezifischen Energiebedarf (vSp: vor dem Spülen, nSP: nach dem Spülen)

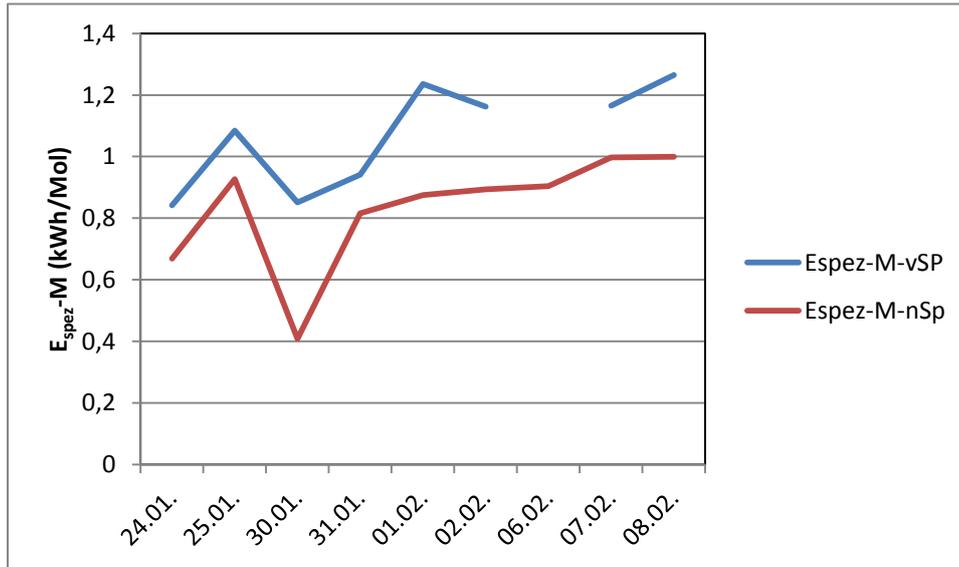


Abbildung 14: Einfluss des Spülens auf den stoffmengenspezifischen Energiebedarf (vSp: vor dem Spülen, nSp: nach dem Spülen)

Vergleicht man die Wirkung unterschiedlicher Spülsäurekonzentrationen und Spülintervalle (Abbildungen 15 – 17) ergibt sich keine solch deutliche Unterscheidung mehr. Eine wesentliche Ursache dafür besteht darin, dass für die einzelnen Messreihen zu unterschiedlichen Zeitpunkten gewonnene technologische Wasserproben (Volumen je 1 m<sup>3</sup>) eingesetzt werden mussten, deren Sulfatkonzentrationen bei einem mittleren Wert von 1790 mg/l jedoch um bis zu 200 mg/l voneinander abwichen.

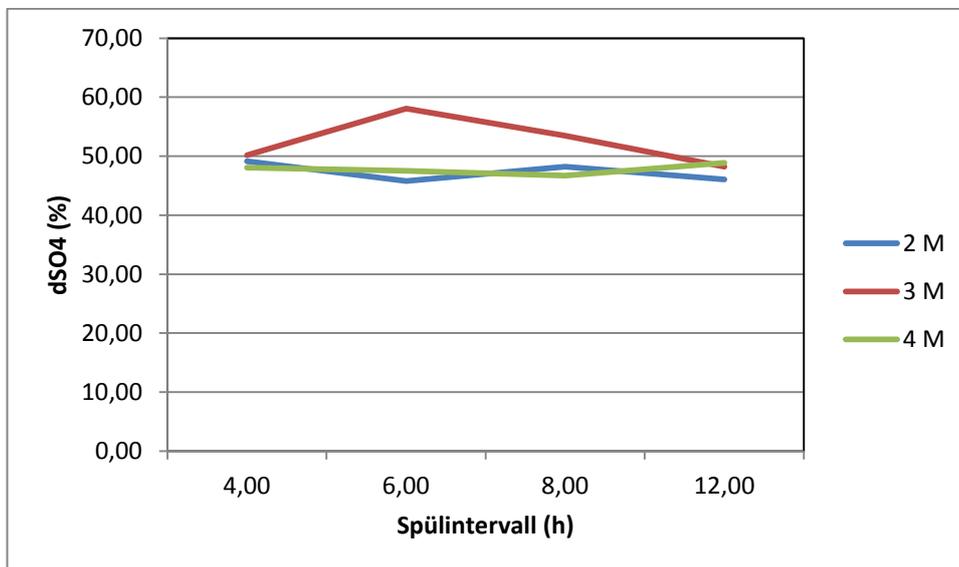


Abbildung 15: Sulfatabtrennung in Abhängigkeit von der Spülsäurekonzentration und der Dauer des Spülens

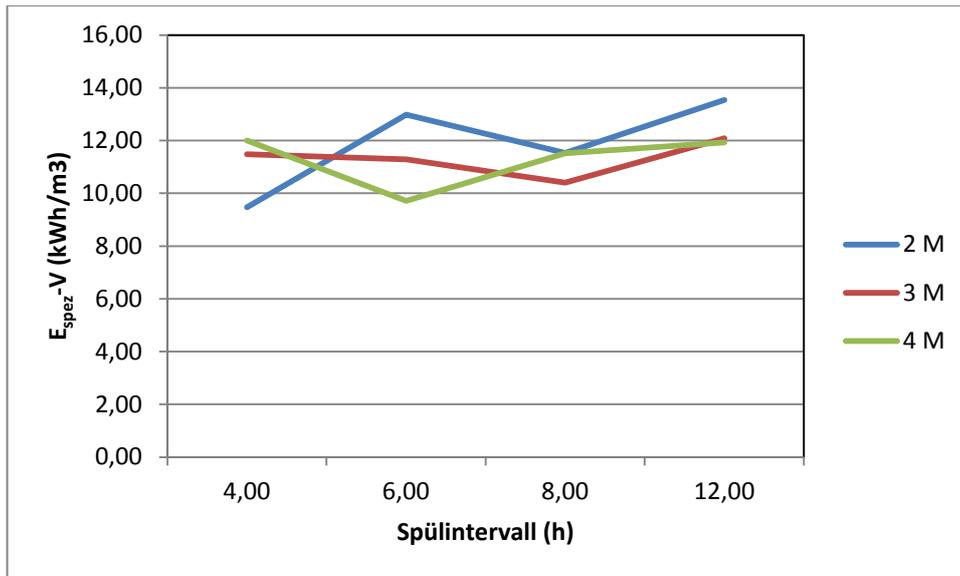


Abbildung 16: Volumenspezifischer Energiebedarf in Abhängigkeit von der Spülsäurekonzentration und der Spüldauer

Auf die erreichte Sulfatabtrennung wirkte sich die Spülsäurekonzentration kaum aus. Die höheren Werte für die 3 molare Säure (6 und 8 h Spülintervall) sind einer Zulaufkonzentration von 1970 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$  zuzuordnen, während diese für die übrigen Teilversuche mit 1770 – 1800 mg/l anzugeben ist. Aufgrund des im ersteren Falle niedrigeren Konzentrationsgradienten zur Anreicherungsseite hin begünstigt eine höhere Sulfatkonzentration im Zulauf offensichtlich die Abtrennung. Erst bei 12-stündigem Intervall ergaben die Untersuchungen für 2 M  $\text{HNO}_3$  eine statistisch belegbare niedrigere Abtrennung. Die Abtrennung lag insgesamt auf hohem Niveau zwischen 48 und 57 %.

Anders stellt sich die Situation beim spezifischen Energiebedarf dar. In Abbildung 16 ist deutlich zu erkennen, dass der spezifische Energieverbrauch bei Verwendung von 2 M  $\text{HNO}_3$  als Spülsäure abgesehen vom Wert bei 4 h Spülintervall immer um 1,5 – 2,5 kWh/m<sup>3</sup> über denjenigen für 3 M  $\text{HNO}_3$  liegt. Insbesondere bei kurzen Spülintervallen (6 h) können mit 4 M  $\text{HNO}_3$  deutlich bessere Ergebnisse erreicht werden, als bei Verwendung der anderen Säuren. Das Ergebnis kann in folgender Weise interpretiert werden: Bei kurzem Spülintervall werden auch deutlich weniger Ablagerungen im Kathodenraum der Zelle gebildet und akkumuliert als bei längeren Intervallen. Diese lassen sich offenbar auch mit stärker verdünnter Säure hinreichend gut auflösen. Bei längerem Intervall weisen dagegen die stärkeren Säuren deutliche Vorteile auf, das Lösevermögen der stärker verdünnten Säure reicht nun nicht mehr aus, um alle zuvor entstandenen Ablagerungen während des Spülvorgangs zu beseitigen.

Zu ähnlichen Schlussfolgerungen führt die in Abbildung 17 dargestellte Auswertung auf Basis des molaren Energieverbrauchs für die Sulfatabtrennung. Verantwortlich für die besseren Werte bei Verwendung der 3 M Spülsäure sind auch wieder die höheren Zulaufkonzentrationen während der Versuche mit 6 und 8 h Spülintervall. Die stärker verdünnte 2 M Spülsäure weist auch hier deutliche Nachteile auf (der spezifische Energiebedarf liegt um bis 0,5 kWh/Mol oder rund 5 kWh/kg  $\text{SO}_4$  höher), während andererseits ein entscheidender Vorteil bzgl. der Verwendung von 4 M Spülsäure nicht ohne weiteres nachweisbar ist.

Eine statistische Analyse der Parameter auf Basis der Korrelationsmatrix nach Pearson ergibt mit Korrelationskoeffizienten von 0,41 – 0,45 auch eine schwach ausgeprägte positive Korrelation zwischen Energieverbrauch und Länge des Spülintervalls (zu den Einschränkungen s.o.). Dementsprechend sind kürzere Intervalle zu bevorzugen.

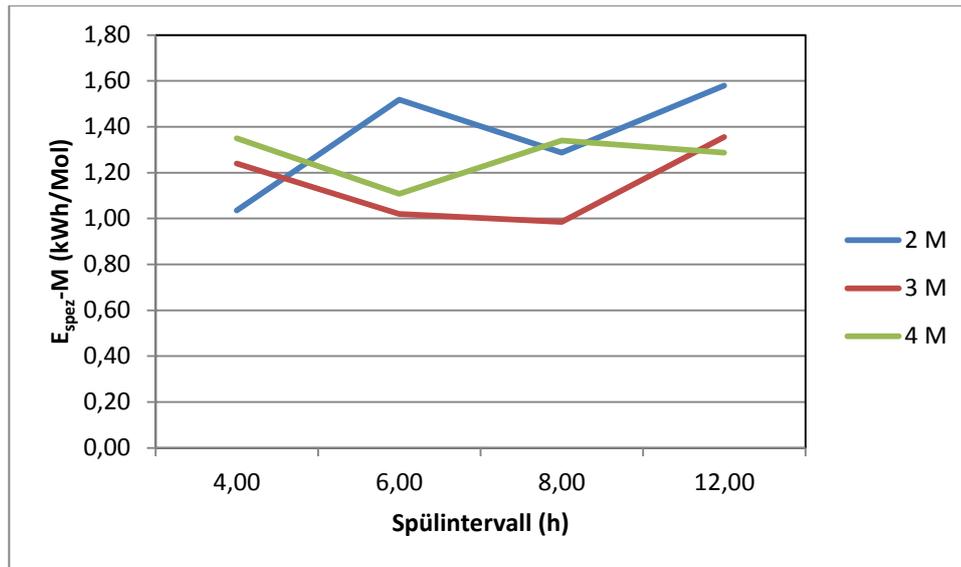


Abbildung17: Stoffmengenspezifischer Energiebedarf in Abhängigkeit von Spülsäurekonzentration und Spülintervall

Nicht abschließend beurteilt konnte nach diesen Versuchsreihen die Langzeitwirkung der angewandten Spülprozeduren, da hierfür die integralen Versuchszeiten nicht ausreichend waren. Dies ist speziell für kurze Spülintervalle und –kontaktzeiten noch zu ermitteln.

Abbildung 18 zeigt die demontierte Zelle nach 14-tägigem Gebrauch (8h Spülintervall/30 min Kontaktzeit). Ablagerungen sind nicht erkennbar, was für einen guten Erfolg des Spülens spricht.

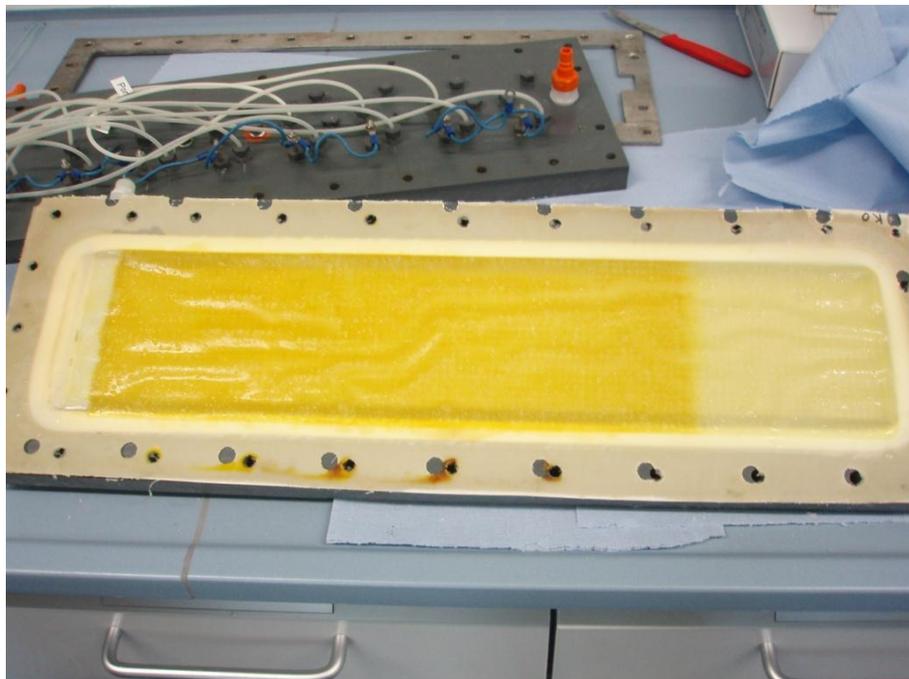


Abbildung 18: Zelle nach dem Spülen

Auch wenn an den Membranen nach den jeweils etwa 2-wöchigen (netto) Versuchszeiten keine sichtbaren Schäden zu erkennen waren, weisen die gemessenen Druckgradienten speziell zum Beginn des Spülens auf ein solches Risiko hin. Die Gegenüberstellung in den Abbildungen 19

und 20 illustriert, dass der Druckanstieg beim Fluten der Zelle mit Spülsäure in 4 M  $\text{HNO}_3$  wesentlich steiler und höher ausfällt als bei 2 M  $\text{HNO}_3$ .

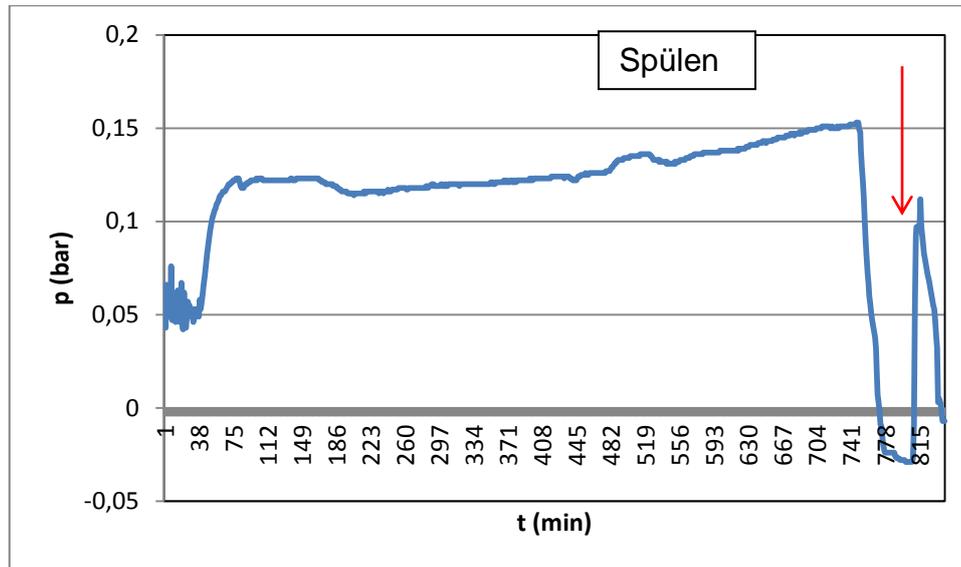


Abbildung 19: Druckverlauf beim Spülen mit 4 M  $\text{HNO}_3$ , relative Druckskala

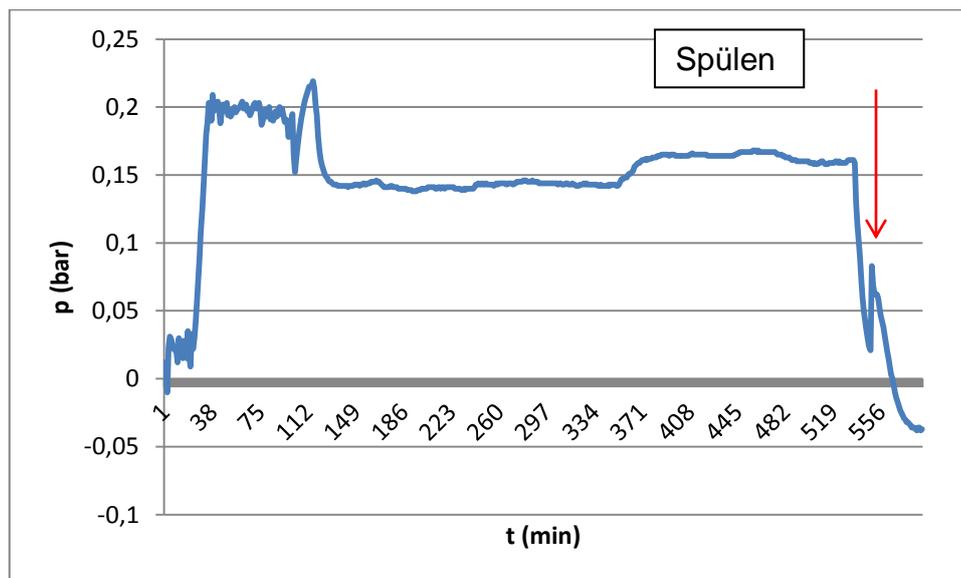


Abbildung 20: Druckverlauf beim Spülen mit 2 M  $\text{HNO}_3$ , relative Druckskala

Aufgrund des Messintervalls von 60 s konnten möglicherweise plötzlich auftretende noch höhere Druckspitzen beim Fluten der Zelle nicht komplett erfasst werden.

#### 4.3.4 Zusammenfassung Kurzzeitversuche

Aus den bisherigen Versuchsergebnissen ist abzuleiten, dass mit einer Spülsäurekonzentration von 3 Mol/l gute Ergebnisse erzielt werden können, während die Leistungsparameter bei Verwendung von 2 M Spülsäure deutlich ungünstiger ausfallen. Die aufgefundenen Unterschiede sind vor allem beim spezifischen Energieverbrauch signifikant und praxisrelevant.

Hinsichtlich des Spülregimes zeichnet sich ab, dass kürzere Spülintervalle im Bereich von 4 – 6 h zu bevorzugen sind, was allerdings durch weitere Untersuchungen ebenso noch abzusichern

ist wie die Wahl einer optimalen Kontaktzeit. Das Untersuchungsprogramm wird daher in entsprechender Weise fortgesetzt.

Die Druckgradienten werden einer vertiefenden Analyse unterzogen und bei Bedarf Maßnahmen zu Begrenzung entwickelt.

### 4.3.5 Dauerversuche zur Optimierung des Spülregimes unter Laborbedingungen

#### 4.3.5.1 Durchführung

Ausgehend von den bisher gewonnen Erkenntnissen zu Spülsäuretyp und optimaler Konzentration sowie zum Einfluss unterschiedlicher Spülintervalle wurden (werden) vier Versuchsserien mit mindestens je 40 h Elektrolysezeit (netto) mit folgender Parameterauswahl für Elektrolyse und Spülregime (Tabelle 3) durchgeführt:

Tabelle 3: Parameterauswahl für Dauerversuche mit 3 M HNO<sub>3</sub> als Spülsäure

Parameter	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4
Elektrolysestrom I (A)	7,5	7,5	7,5	7,5
Volumenstrom Zulauf V <sub>Z</sub> ' (l/h)	10,0	10,0	10,0	10,0
Volumenstrom CO <sub>2</sub> (l/h)	7,5	7,5	7,5	7,5
Temperatur (°C)	20-22	20-22	20-22	20-22
pH-Wert Anolyt	2,8 – 3,2	2,8 – 3,2	2,8 – 3,2	2,8 – 3,2
Membrancharge	A	B	C	D
Spülintervall T (h)	6	6	8	8
Spülzeit t <sub>s</sub> (h)	0,25	0,5	0,25	0,5

Nach jeder der Versuchsserien 1 – 4 wurde die Elektrolysezelle geöffnet, inspiziert und die Membran ausgetauscht, um für die nachfolgende Versuchsserie jeweils gleiche Ausgangsbedingungen zu gewährleisten.

#### 4.3.5.2 Auswertung

Die Auswertung der Versuche basierte wiederum auf den in Abschnitt 4.3.2 erläuterten Leistungsparametern. Zusätzlich wurden Signifikanztests unter Verwendung der t-Verteilung nach Student zur statistischen Absicherung der zu treffenden Aussagen durchgeführt. Dabei wurde wie nachfolgend beschrieben vorgegangen:

- Prüfung der Versuchsergebnisse auf Normalverteilung mittels Spannweitentest /4/,
- Durchführung Ausreißertest nach GRUBBS /4/,
- Berechnung des Testparameters t<sub>exp</sub> entsprechend (Gleichung XII) / 5/.

$$t_{exp} = (MW_{S1} - MW_{S2}) / \text{SQRT}((n_{S1} - 1) \cdot \text{Var}_{S1} + (n_{S2} - 1) \cdot \text{Var}_{S2}) \cdot \text{SQRT}(n_{S1} \cdot n_{S2} \cdot (n_{S1} + n_{S2}) / ((n_{S1} + n_{S2})^2)) \quad \text{(XII)}$$

(n<sub>S1/2</sub>) - Anzahl der Messwerte/Parameter für die zu vergleichenden Serien 1,2 (Beispiel), MW - Mittelwerte, Var - Varianz, SQRT – Quadratwurzel

- Berechnung der Zahl der Freiheitsgrade f entsprechend (Gleichung XIII)<sup>a</sup>

$$f = ((n_{S1} \cdot n_{S2}) \cdot (\text{Var}_{S1} / n_{S1}) + (\text{Var}_{S2} / n_{S2}) / (((n_{S1} - 1) \cdot (\text{Var}_{S1} / n_{S1})^2) + ((n_{S2} - 1) \cdot (\text{Var}_{S2} / n_{S2})^2)) \quad \text{(XIII)}$$

- Vergleich mit Tabellenwert der t-Verteilung für 95% Sicherheit zur Bestätigung/Ablehnung der Arbeitshypothese „Die Unterschiede der Leistungsparameter zwischen Versuchsserie 1 / 2 sind signifikant“.

Bezüglich weiterer Einzelheiten wird auf die u.a. Literaturquellen verwiesen.

#### 4.3.5.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Durchführung der Dauerversuche war bei Redaktionsschluss der Entwurfsfassung noch nicht vollständig abgeschlossen. Insofern sind die nachfolgenden Einschätzungen als vorläufiges Ergebnis anzusehen. Bewertet werden im Folgenden die Ergebnisse der Versuchsserien 1 und 2 auf Grundlage der Mittelwerte der einzelnen Versuchsintervalle.

In Abb. 21 sind die Mittelwerte der Sulfatkonzentrationen für die Serien 1 und 2 im Zu- und Ablauf der Zelle dargestellt.

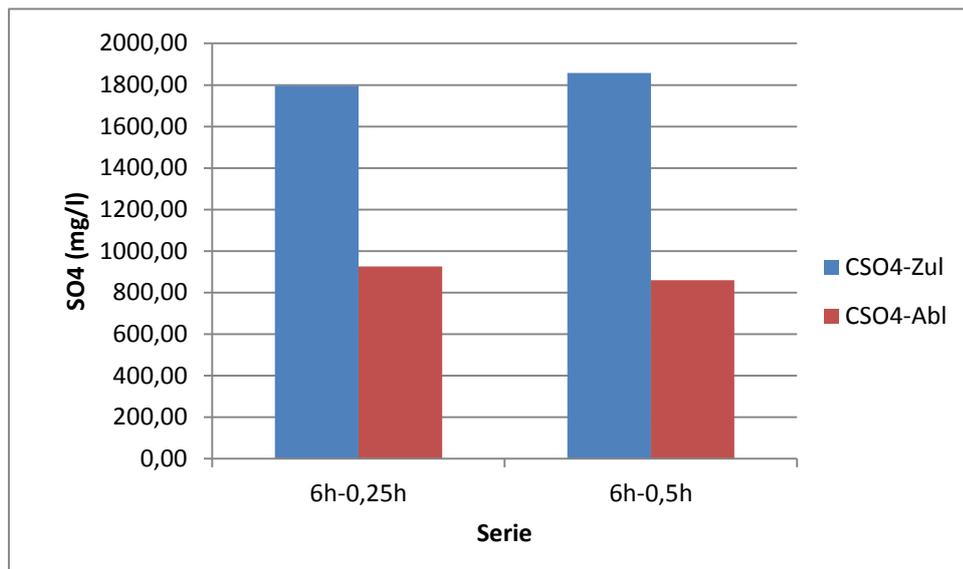


Abbildung 21: Sulfatkonzentration im Zu- und Ablauf der Zelle bei 6 h Spülintervall

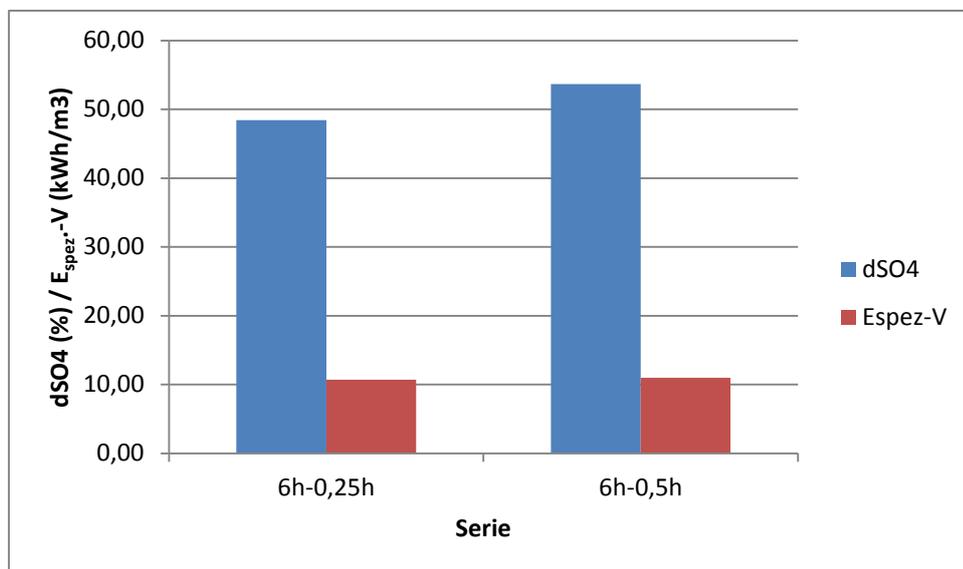


Abbildung 22: Sulfatabtrennung  $dSO_4$  und volumenspezifischer Energiebedarf  $E_{spez-V}$

Während die mittlere Zulaufkonzentration in Serie 1 (0,25 h Spülzeit) bei 1797 mg/l lag, erreichte sie bei Serie 2 (0,5 h Spülzeit) 1858 mg/l und damit deutlich höher (Abb. 21). Noch stärker sind diese Unterschiede bei den (mittleren) Ablaufkonzentrationen ausgeprägt. Während diese in Serie 1 bei 926 mg/l lag wurden für Serie 2 860 mg/l ermittelt. Scheinbar begünstigt die längere Spülzeit die nachfolgende Einstellung niedrigerer Sulfatkonzentrationen im Ablauf.

Konsequenter Weise wird für die Serie 2 auch eine um 5,29% (absolut) höhere Sulfatabtrennung ermittelt (48,48 vs. 53,67 %) (Abb. 22). Die volumenspezifischen Energieverbrauchswerte sind hingegen bei Werten von 10,99 bzw. 10,98 kWh/m<sup>3</sup> nahezu identisch. Deutliche Unterschiede zwischen den beiden Serien sind hingegen bei den Parametern  $E_{\text{spez-M}}$  und  $\eta$  zu erkennen (Abb. 23).

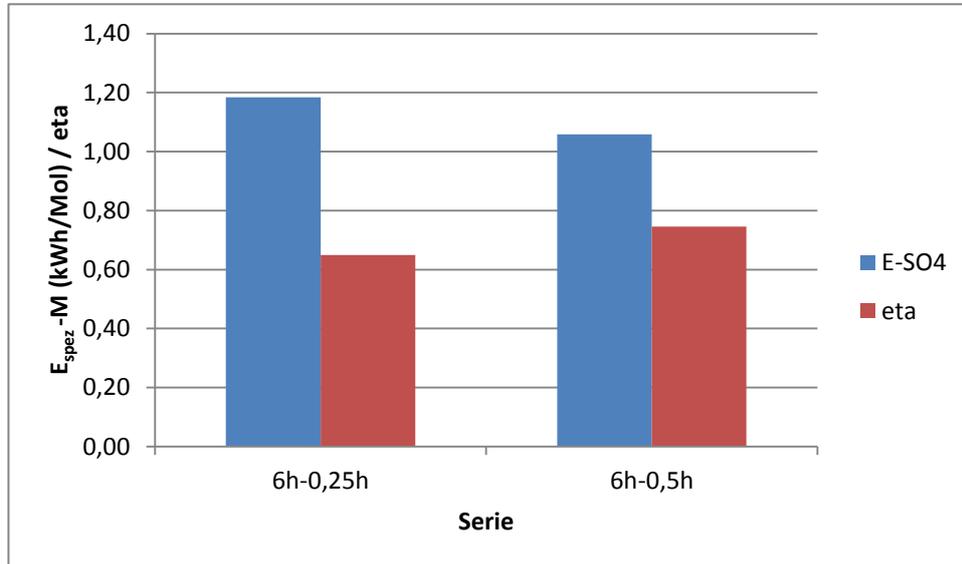


Abbildung 23: Stoffmengenspezifischer Energiebedarf  $E_{\text{spez-M}}$  und Stromausbeute  $\eta$

Während sich der stoffmengenspezifische Energiebedarf in Serie 1 auf 1,2 kWh/Mol belief, wurden in Serie 2 durchschnittlich nur 1,08 kWh/Mol benötigt. Diese Werte korrespondieren sehr gut mit den Werten für die Stromausbeute der Sulfatabtrennung, denn allgemein gilt, dass je höher die Stromausbeute ist, desto niedriger ist der spezifische Energiebedarf. Im vorliegenden Vergleichsfall wurden Stromausbeuten von 0,65 und 0,75 (Serie 2) bzw. von 65 und 75 % erreicht. Gemessen an Erfahrungswerten entspricht der Wert von 75 % dem einer gut funktionierenden Zelle.

Auch bei einer auf den Leistungsparametern  $d\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{spez-M}}$  und  $\eta$  basierenden Einschätzung deutet sich somit an, dass eine Spülzeit von 0,5 h gegenüber einer von 0,25 h zu bevorzugen wäre.

Die Durchführung der in Abschnitt 4.3.5.2 genannten statistischen Testoperationen führt zu folgenden Aussagen:

- Die Einzelwerte der Parameter für die Versuchsintervalle genügen einer statistischen Normalverteilung.
- Der Ausreißertest nach GRUBBS verlief negativ (keine Ausreißer).

Somit kann das beschriebene Testverfahren (t-Verteilung) angewendet werden. Die berechneten und die für die jeweilige Anzahl der ermittelten Freiheitsgrade tabellierten Werte der t-Verteilung sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Im Falle von  $t_{\text{exp}} > t_{\text{Tab}}$  ist die Hypothese zu bestätigen, dass sich beide Mesreihen mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von <5 % signifikant unterscheiden.

Entsprechend der vorgenommenen statistischen Auswertung sind die Unterschiede zwischen den Serien 1 und 2 mit 0,25 und 0,5 h Kontaktzeit signifikant.

Tabelle 4: Parameter der t-Verteilung

Testparameter	f Freiheitsgrade	t <sub>exp</sub>	t <sub>tTab</sub>	Unterschied signifikant
dSO <sub>4</sub>	22	4,49	2,07	ja
E <sub>spez</sub> -M	26	2,94	2,056	ja
eta	22	5,61	2,07	ja
C <sub>z</sub> -SO <sub>4</sub>	22	4,17	2,07	ja

Berücksichtigt man die Sulfat-Zulaufkonzentration (C<sub>z</sub>-SO<sub>4</sub>) bei der Beurteilung mit, so ist allerdings auch festzustellen, dass die Unterschiede in den Zulaufkonzentrationen ebenfalls signifikant sind. Somit lässt sich beim jetzigen Stand der Untersuchungen nur mit Sicherheit aussagen, dass zwischen den Leistungsparametern beider Serien statistisch signifikante Unterschiede bestehen. Es kann jedoch keine im statistischen Sinne sichere Aussage darüber getroffen werden, ob dies auf die längere Spülzeit oder auf die höhere Zulaufkonzentration in Serie 2 zurückzuführen ist. Letzteres wäre physikalisch auch plausibel, denn mit steigender Zulaufkonzentration vermindert sich der Konzentrationsgradient zwischen Kathoden- und Anodenraum und es kann eine höhere Stromdichte für die Sulfatabtrennung erreicht werden, ohne dass die Geschwindigkeit parasitärer Reaktionen in gleichem Maße (Transfer von Hydroxidionen aus Reaktion (II)) zunimmt.

#### 4.3.5.4 Dauerversuche mit anderen Spülsäuren

Aus den Ergebnissen der in Abschnitt 4.2.1 vorgestellten Löseversuche lässt sich ableiten, dass auch Salzsäure in entsprechender Konzentration ein recht wirksames Medium zur Entfernung von Ca- und Mg-haltigen Fällungsprodukten aus den Elektrolysezellen darstellt. Um dies experimentell im Dauerversuch zu überprüfen, wurden weitere Versuchsserien mit 4 M HCl bzw. mit einem Säuregemisch (2 M HCl + 1 M HNO<sub>3</sub>) durchgeführt. Mittels der Säuremischung sollten die Vorteile von HCl (hohes Lösevermögen für viele Metallverbindungen infolge Komplexbildung und niedriger Preis) mit denen der Salpetersäure kombiniert werden.

Die Versuchsparameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Parameterauswahl für Dauerversuche mit 4 M HCl und mit HCl/HNO<sub>3</sub>-Gemisch als Spülsäure

Parameter	Serie 5	Serie 6	Serie 7	Serie 8	Serie 9	Serie 10
Elektrolysestrom I (A)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Volumenstrom Zulauf V <sub>z</sub> ' (l/h)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Volumenstrom CO <sub>2</sub> (l/h)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Temperatur (°C)	20 - 22	20 - 22	20 - 22	20 - 22	20 - 22	20 - 22
pH-Wert Anolyt	2,8 – 3,2	2,8 – 3,2	2,8 – 3,2	2,8 – 3,2	2,8 – 3,2	2,8 – 3,2
Membrancharge	D	D	E	E	E	E
Spülsäure	3 M HNO <sub>3</sub>		4 M HCl		2 M HCl+1 M HNO <sub>3</sub>	
Spülintervall T (h)	6	8	6	8	6	8
Spülzeit t <sub>s</sub> (h)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25

Die Spülzeitintervalle von 6 und 8 h Dauer wurden gewählt, weil diese Zeitspanne nach den bisherigen Ergebnissen auch für die technische Umsetzung zu bevorzugen ist. Dabei sollte die Dauer des Spülvorgangs ebenfalls mit 0,25 h möglichst kurz gehalten werden, was zumindest bei 6 stündigem Spülintervall als hinreichend angesehen werden kann.

Versuchsdurchführung, begleitende Analytik und Auswertung erfolgten in gleicher Weise wie beschrieben. Es wurde aber abweichend von den bisherigen Langzeitversuchen eine neu gefertigte Elektrolysezelle verwendet, deren Ein- und Auslaufzone gegenüber der bisherigen Version eine veränderte Geometrie aufwies. Weiterhin wurden innerhalb jeder Serie drei statt bisher 5 Einzelversuche durchgeführt, da für ein umfangreicheres Versuchsprogramm nicht mehr ausreichend Bearbeitungszeit zur Verfügung stand.

In Abbildung 24 wird der Einfluss des Spülmediums und des Spülintervalls auf den Sulfatabtrennung  $dSO_4$  vergleichend dargestellt.

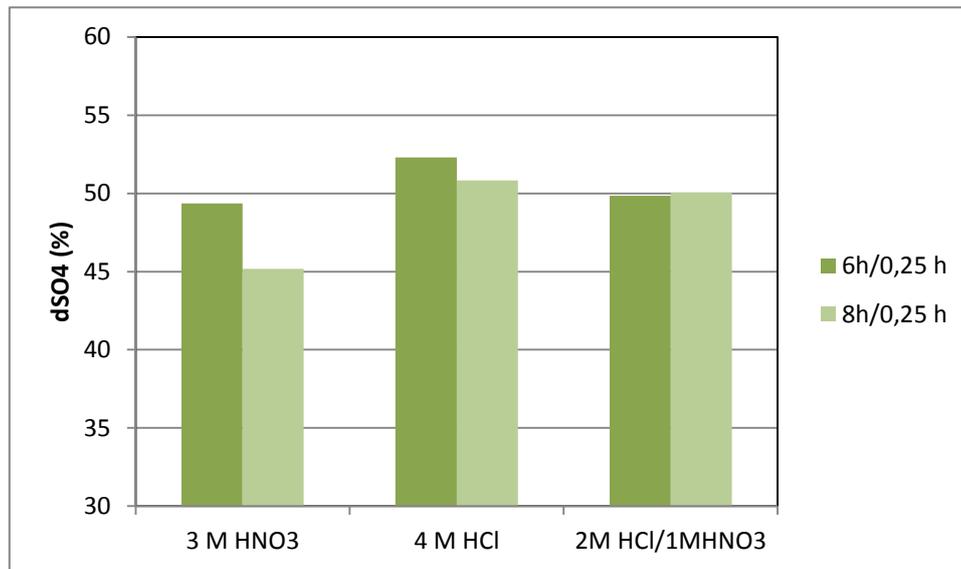


Abbildung 24: Einfluss unterschiedlicher Spülsäuren und Spülintervalle auf die Sulfatabtrennung

Zunächst ist festzustellen, dass es hinsichtlich der Sulfatabtrennung zwischen der bisher verwendeten und der neu konstruierten Zelle kaum Unterschiede gibt. Während mit ersterer unter vergleichbaren Bedingungen eine Abtrennung von 48,48 % (6 h / 0,25 h) erreicht werden konnte, waren mit der neuen Zelle 49,35 % Abtrennung zu verzeichnen. Auffallend sind zwei Befunde: Bei Verwendung von 4 M HCl als Spülmedium konnten mit 52,3 % (6 h/0,25 h) bzw. mit 50,8 % (8 h/ 0,25 h) jeweils höhere Abtrennungen erzielt werden als in den beiden anderen untersuchten Fällen. Zudem verminderte sich erkennbar die Sulfatabtrennung bei Verlängerung des Spülintervalls für zwei der drei untersuchten Spülmedien um bis zu 4 % (3 M HNO<sub>3</sub>).

Wie in Abbildung 25 zu erkennen ist, konnte die Sulfatabtrennung bei Verwendung von 4 M HCl als Spülsäure auch mit deutlich niedrigerem volumenspezifischen Energiebedarf als in den beiden anderen untersuchten Fällen durchgeführt werden. Während bei 6-stündigem Spülintervall und 3 M HNO<sub>3</sub> als Spülsäure 13,2 kWh/m<sup>3</sup> aufzuwenden waren und bei der Mischsäure aus HCl und HNO<sub>3</sub> sogar 13,34 kWh/m<sup>3</sup>, lag der Energiebedarf bei Verwendung von 4 M HCl bei lediglich 10,75 kWh/m<sup>3</sup> und damit um ca. 19 % niedriger als in den beiden anderen Fällen. Mit Verlängerung des Spülintervalls auf 8 h erhöhte sich erkennbar in allen drei Fällen der volumenspezifische Energiebedarf deutlich, z.T. um bis zu 20 % (4 M HCl). Wie bereits diskutiert wurde, reicht offenbar das Lösevermögen der Säuren nicht mehr aus, um die nach längerer Elektrolysedauer entstehenden Ablagerungen vollständig zu beseitigen. Demzufolge steigt die Zellspannung im Laufe der Versuchsserien an. Auch die Stromausbeute kann sich verringern.

Bei Verwendung des HCl/HNO<sub>3</sub>-Gemisches mit 13,34 / 15,2 kWh/m wurde der jeweils höchste Energiebedarf ermittelt, sodass dieses für die praktische Anwendung keine Alternative darstellt. Gemäß Abbildung 24 ist gegenüber der Verwendung von 4 M HCl auch kein Vorteil beim Leistungsparameter Sulfatabtrennung erkennbar.

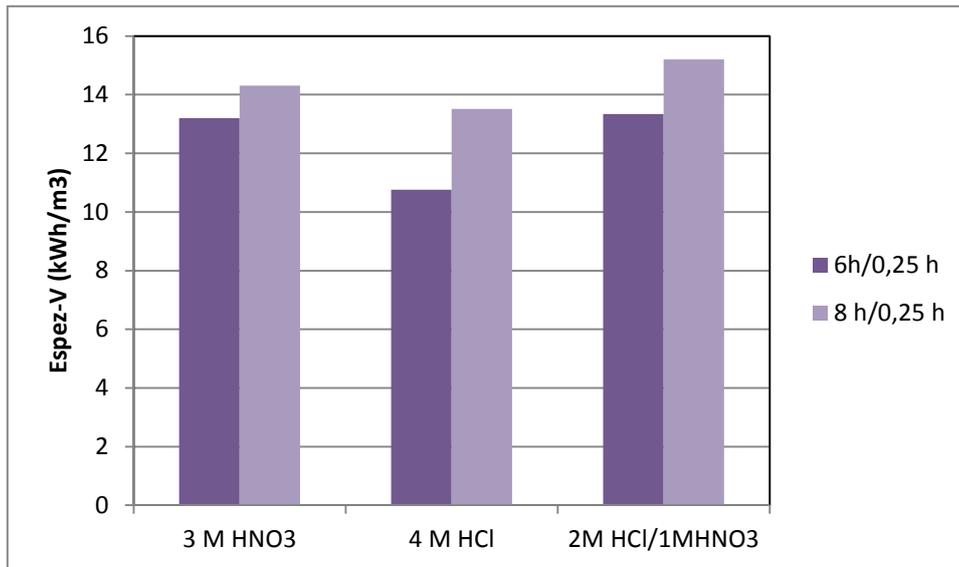


Abbildung 25: Einfluss unterschiedlicher Spülsäuren und Spülintervalle auf den volumenspezifischen Energiebedarf

In ähnlicher Weise wie beim volumenspezifischen Energiebedarf stellt sich die Situation auch beim Leistungsparameter stoffmengenpezifischer Energiebedarf dar (Abb. 26).

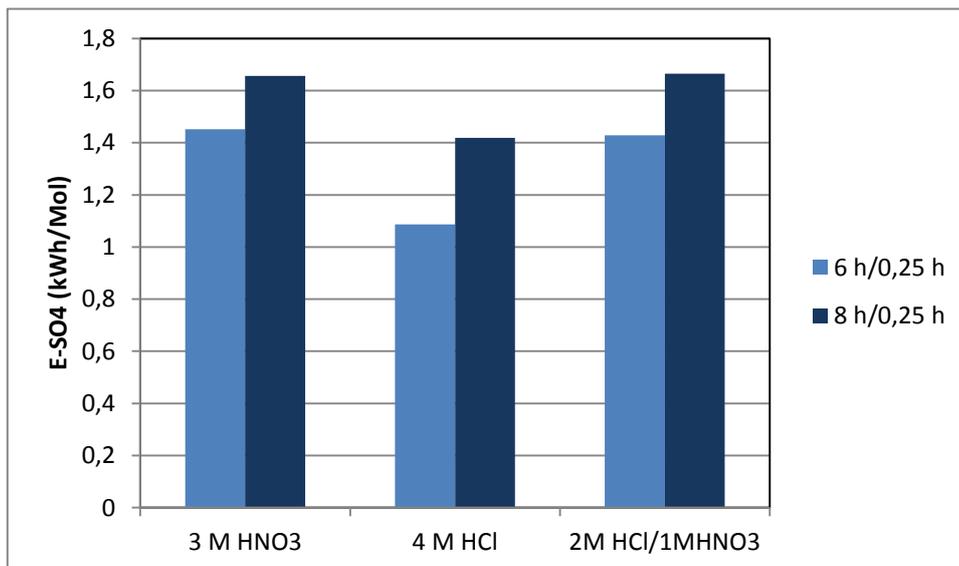


Abbildung 26: Einfluss unterschiedlicher Spülsäuren und Spülintervalle auf den stoffmengenpezifischen Energiebedarf

Wiederum wurden bei Verwendung von 4 M HCl mit durchschnittlich 1,09 bzw. 1,42 kWh/Mol die mit deutlichem Abstand niedrigsten Werte erzielt. Demgegenüber erforderte die erreichte Sulfatabtrennung bei Verwendung von 3 M HNO<sub>3</sub> 1,45 bzw. 1,66 kWh/Mol. Die Verwendung des Säuregemisches ging mit nahezu identischen molaren Energieverbrauchswerten einher. Auf die Ursachen wurde bereits hingewiesen.

Neben dem bereits angesprochenen Anstieg der Zellspannung, die vor allem bei Verwendung des Säuregemisches ausgeprägt war (Mittelwert Zellspannung 20,3 V im Vergleich zu 17 – 18 V für die beiden anderen Reihen) waren wiederum auch Unterschiede bei der Stromausbeute des Sulfattransfers zu beobachten (Abb. 27).

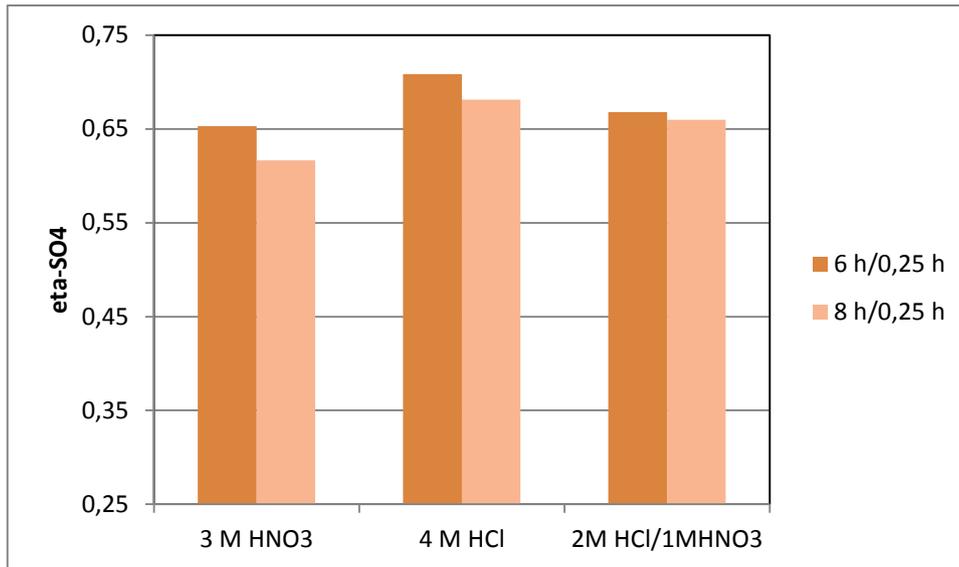


Abbildung 27: Vergleich der Stromausbeuten für die Sulfatabtrennung bei Verwendung unterschiedlicher Spülsäuren und Spülintervalle

Während die Stromausbeute für HNO<sub>3</sub> bei Verwendung der neuen Elektrolysezelle auf dem gleichen Niveau lag wie bei der vorher genutzten Zelle (65 %), konnte bei Verwendung von 4 M HCl eine um 5 % höhere (70,8 %) Stromausbeute ermittelt werden. Auch bei Verlängerung des Spülintervalls auf 8 h lag die Stromausbeute für HCl als Spülmedium mit 68 % um 6 % (HNO<sub>3</sub>) bzw. 2 % über den Werten für die beiden anderen Versuchsreihen mit 8 h Spülintervall.

Die ermittelten Leistungsparameter werden in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Vergleich der Leistungsparameter der elektrochemischen Sulfatabtrennung für unterschiedliche Spülsäuren und Spülzeitintervalle

Versuchsserie		Leistungsparameter			
		dSO <sub>4</sub>	Espez-V (kWh/m <sup>3</sup> )	E <sub>spez-M</sub> (kWh/Mol)	eta
3 M HNO <sub>3</sub>	6 h /0,25h	49,35	13,20	1,45	0,65
	8 h / 0,25 h	45,16	14,31	1,66	0,62
4 M HCl	6 h /0,25h	52,29	10,76	1,09	0,71
	8 h / 0,25 h	50,83	13,52	1,42	0,68
2M HCl+1 M HNO <sub>3</sub>	6 h /0,25h	49,85	13,34	1,43	0,67
	8 h / 0,25 h	50,06	15,2	1,66	0,66

Auf eine statistische Auswertung musste wegen der dafür zu geringen Anzahl an Einzelversuchen (Zahl der statistischen Freiheitsgrade) innerhalb der Serien verzichtet werden. Die ermittelten Werte werden jedoch auch ohne diese Art der Absicherung als plausibel angesehen.

Anionenaustauscher-Membranen sind ebenso wie für Sulfat- auch für Chloridionen permeabel. Deshalb muss bei einem Einsatz von konzentrierten chloridhaltigen Medien (Spülsäure 4 M HCl) mit einem Übertritt von Chloridionen auf die Anodenseite der Elektrolysezelle, auf der das Sulfat angereichert wird, gerechnet werden. Entsprechend den bisherigen Informationen des Fachreferats des Auftraggebers (mündliche Mitteilung vom 23.03.2012 Hr. Dr. Albert) können Chloridgehalte von größer 1 % in der im anodischen Teilprozess erzeugten Ammoniumsulfatlösung die geplante Verwendung als Düngemittel beeinträchtigen. Deshalb wurde der Anolyt jeweils am Ende der Teilversuche mit HCl-haltigen Spülsäuren auf seinen Chloridgehalt hin untersucht. Die Analyseenergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Ergebnisse der Chloridanalytik im Analyten

Versuch		Konzentration Cl <sup>-</sup> (g/l)	Konzentration SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/l)	Cl <sup>-</sup> -Anteil (Masse%)
3 M HCl	6 h/0,25 h	0,59	100,7	0,58
	6 h/0,25 h	0,21	100,6	0,21
	6 h/0,25 h	0,28	99,9	0,28
	8 h/0,25 h	0,38	98,9	0,38
	8 h/0,25 h	0,40	105,3	0,38
	8 h/0,25 h	0,32	107,2	0,29
2 M HCl+ 1 M HNO <sub>3</sub> , 6h/0,25 h		0,49	106,5	0,46
2 M HCl+ 1 M HNO <sub>3</sub> , 8h/0,25 h		0,49	102,2	0,48

Wie der Tabelle entnommen werden kann, wurden Chloridanteile  $\geq 1,0$  Masse% in keinem Fall erreicht.

#### 4.4 Untersuchung von weiteren möglichen Alternativen zur Optimierung der Spülprozesse

Gemäß Aufgabenstellung waren auch Änderungen der Zellengeometrie hinsichtlich ihres Potentials für die Optimierung der Spülprozesse zu untersuchen. Obwohl die Konstruktion und Fertigung einer entsprechend angepassten Zelle inzwischen abgeschlossen ist, konnten bedingt durch die Ausweitung des Versuchsprogramms der Dauerversuche zur Erlangung statistisch sicherer Aussagen für das vorzugsweise anzuwendende Spülregime noch keine Versuche damit durchgeführt werden.

Wesentlich rascher ließ sich eine zusätzlich betrachtete Option experimentell überprüfen, die technisch inzwischen häufig zur Vermeidung von Scalingproblemen (Scaling = Ablagerungen) im Bereich der Osmose- und Ultrafiltrationsverfahren genutzt wird. Dabei handelt es sich um den Einsatz sogenannter Scalinginhibitoren, die in den Fällungsprozess der Calcitbildung eingreifen, in dem sie den Keimbildungsprozess durch bevorzugte Bildung größerer Kristallite beeinflussen.

Konkret wurde ein Produkt mit der Bezeichnung fumados® SG Superkonzentrat der Firma Fumatech GmbH, Sankt Ingbert verwendet. Bei diesem Produkt handelt es sich um ein dendrimeres Polymer auf der Basis von substituierten Polyphenolen, das für die Anwendung im Trinkwasserbereich zugelassen ist. Die empfohlenen Dosiermengen sind mit 1 – 2 ppm außerordentlich gering, sodass ein kostengünstiger Einsatz möglich wäre.

Zur Untersuchung der Wirkung einer Antiscalen-Zugabe wurden entsprechende Batches mit je 60 l Volumen mit der gewünschten Konzentration des Zusatzstoffes hergestellt und nachfolgend unter ansonsten gleichen Verfahrensbedingungen wie bei den übrigen Versuchen in der Elektrolysezelle behandelt.

Wenn sich im Zuge der Verwendung eines Antiscalents (Fällungsinhibitors) eine weitere Vergrößerung der Spülintervalle ergeben würde, hätte dies sehr positive Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens. Die nachfolgende Auswertung und Diskussion nimmt darauf Bezug.

Wie aus Abb. 28 klar hervorgeht, führte die Zuge von Antiscalent zu einer deutlichen Verschlechterung der Sulfatabtrennung. Im Mittel konnten nur noch 39,8 % erreicht werden gegenüber 53,68 % bei Serie 2 bzw. 48,48 % bei Serie 1. Die Zugabe in niedrigerer Dosierung führt zwar zu einer geringeren Verminderung der Trennleistung, jedoch lagen die dabei erzielten Werte immer noch deutlich unter denen für die Serien 1 und 2.

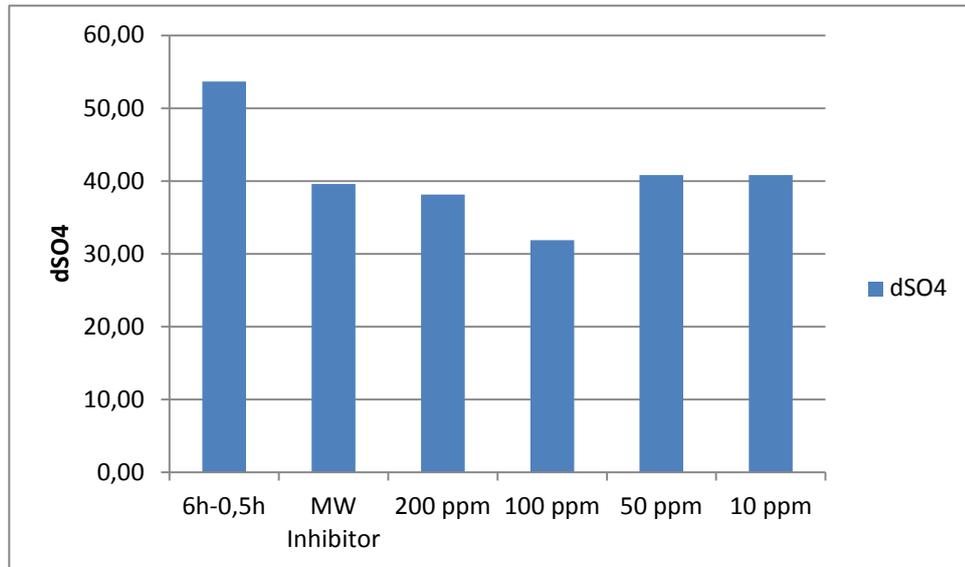


Abbildung 28: Einfluss des Inhibitorenzusatzes auf die Sulfatabtrennung

Begleitet war die Verschlechterung der Sulfatabtrennung gegenüber den Versuchsreihen ohne Zusatz des Inhibitors von einer deutlichen Zunahme des spezifischen Energieverbrauchs und der Stromausbeute (Abb. 29).

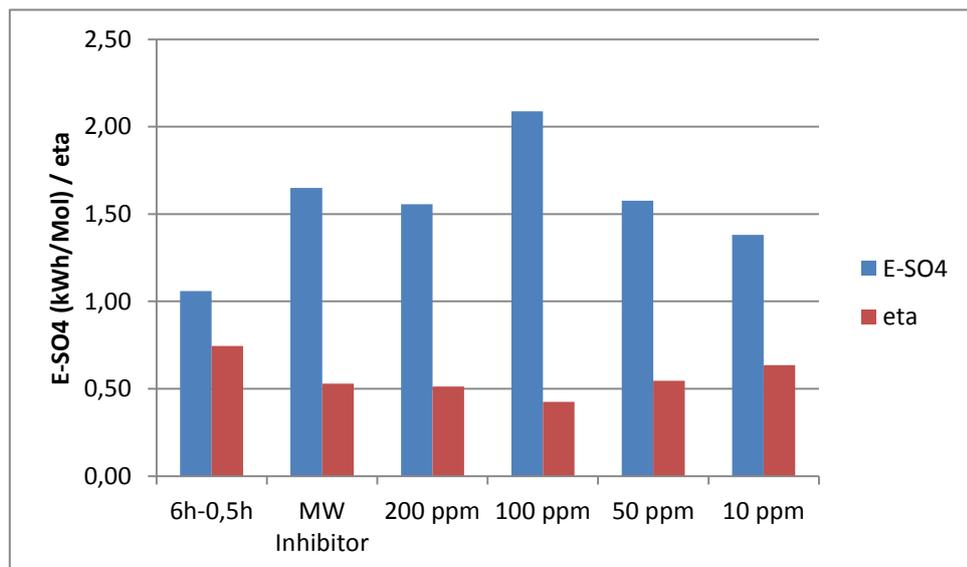


Abbildung 29: Stoffmengenspezifischer Energieverbrauch und Stromausbeute mit und ohne Inhibitorenzusatz

Zwar konnte in den Versuchen mit Inhibitor eine deutliche Verringerung der Zellspannung um 1 – 2 V beobachtet werden, jedoch wird dies offenbar durch einen teils drastischen Abfall der Stromausbeute überkompensiert. Die gewählten Dosierungen wirkten sich dabei offenbar auch nicht positiv aus.

Eine Analyse der Ammoniumkonzentration im Ablauf der Zellen förderte einen weiteren erheblichen Nachteil der Inhibitorenzugabe zu Tage. Während die  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration im Ablauf bei störungsfreiem Verlauf der Elektrolyse bei 2 – 3 mg/l liegt (3,45 und 2,19 mg/l bei zwei Stichproben) erhöhte sie sich mit Antiscalenzusatz auf 41,1 bzw. 38,4 mg/l. Das Wasser aus dem Zulauf der GWRA Tzschelln weist eine Vorbelastung von ca. 0,5 – 1 mg/l  $\text{NH}_4^+$  auf. Der Übertritt geringer Mengen Ammonium auch im ordnungsgemäßen Betrieb ist auf den Einsatz einer relativ konzentrierten Ammoniumsulfatlösung als Anolyt zurückzuführen (ca.

1,2 Mol/l). Der Ammoniumübertritt erfolgt entweder durch Diffusion (abhängig vom Konzentrationsgradienten), bei Membranschäden oder wenn der Betriebspunkt in einem Bereich liegt, in dem die Konzentration der Sulfatanionen im Kathodenraum der Elektrolysezelle unter derjenigen in der Membran selbst liegt. Im vorliegenden Fall waren der Betriebspunkt offenbar adäquat gewählt und die Membranintegrität gewährleistet. Der diffusive Eintrag ließe sich durch Verringerung der Konzentration im Anodenraum vermindern oder (nahezu) ganz ausschalten.

Demzufolge ist der Einsatz von Fällungsinhibitoren, zumindest von solchen des eingesetzten Typs, als nicht zielführend anzusehen.

#### **4.5 Zusammenfassung Dauerversuchsserien**

Zur Identifizierung und experimentellen Bestätigung eines optimalen Spülregimes wurden 10 Serien von Dauerversuchen durchgeführt. Die Ergebnisse der ersten vier Serien, die sich bei gleichem Spülintervall durch die Dauer des Spülvorgangs unterschieden, weichen statistisch signifikant voneinander ab und eine Spüldauer von 0,5 h führte gegenüber einer von 0,25 h zu deutlich besseren Ergebnissen hinsichtlich Sulfatabtrennung, spezifischen Energiebedarf und Stromausbeute.

In weiteren 6 Versuchsserien wurde die Auswirkung der Art bzw. der Zusammensetzung der Spülsäure unter jeweils gleichen Versuchsbedingungen untersucht. Es lässt sich feststellen, dass die Verwendung von 4 M HCl gegenüber den beiden anderen verwendeten Säuren im Hinblick auf die Leistungsparameter der elektrochemischen Sulfatabtrennung deutliche Vorteile bietet. Bei niedrigerem Energiebedarf konnte unter sonst gleichen Versuchsbedingungen eine höhere Sulfatabtrennung erreicht werden. Der Übertritt von Chloridionen in den Anolyten fand lediglich in einem Ausmaß statt, das im Hinblick auf die geplante Verwertung als Düngemittel toleriert werden kann.

Auch unter dem Gesichtspunkt der Beschaffungskosten würde der Einsatz von HCl als Spülsäure Vorteile bieten, den die Preise für HCl bedeutend niedriger als für HNO<sub>3</sub> liegen.

Untersuchungen zur Zugabe von Fällungsinhibitoren zur Erhöhung der Spülzeitintervalle führten zu keinem positiven Ergebnis. Sulfatabtrennung, Stromausbeute und spezifischer Energiebedarf verschlechtern sich deutlich. Zudem war ein nicht vertretbar hoher Übertritt von Ammoniumionen aus dem Anolyten zu beobachten. Der Einsatz von Inhibitoren stellt somit derzeit keine Möglichkeit zur Lösung des Problems dar.

### **5 Planungsleistungen für die Piloterprobung und technische Integration in die Pilotanlage**

Während der Laufzeit des Projektes wurden Vertragsverhandlungen mit der EMIS Energy GmbH Lübbenau zur Sicherstellung der Elektrizitätsversorgung der Anlage geführt und ein Versorgungsvertrag abgeschlossen. Ein Liefervertrag für das Jahr 2012 wurde zeitgerecht unterzeichnet. Ebenso wurde mit der ARGE „GWRA Rainitza“ die weitere Versorgung der Anlage mit Trinkwasser und die Mitbenutzung der sanitären Einrichtungen am Standort vertraglich geregelt.

Zur Vorbereitung der späteren technischen Erprobungsphase wurden Angebote für folgende Nachauftragnehmerleistungen eingeholt, verhandelt und die entsprechenden Leistungsverträge vorbereitet und abgeschlossen:

- NAN-Vertrag mit LUG Engineering über die Stellung von Hilfspersonal für den Anlagenbetrieb,

- Leistungsvertrag mit der TSS Transport- und Speditionsgesellschaft Schwarze Pumpe mbH über die Gestellung von 2 Stck. 25 m<sup>3</sup>-Tankcontainern und die Durchführung der erforderlichen Wassertransporte von der GWRA Tzschelln zur Anlage in Rainitz,
- Leistungsvertrag mit der Fa. HTI Radeberg zur Wiederanbindung der Logistikanlagen und zur Umrüstung des Spülkreislaufs,
- Leistungsvertrag mit der Firma Schenk Kunststofftechnik Pirna zur Konstruktion und Fertigung von Sonderbehältern für den Spülkreislauf,
- Angebote von Spezialfirmen zur Wartung der EMSR- und Gaswarnanlage.

Die Ausführung erfolgt(e) jeweils planmäßig.

Im Rahmen der Ertüchtigung der Anlage für den geplanten Weiterbetrieb wurden eine Sanierung der Zellenracks und eine Reinigung der Zu- und Ableitungen im Bereich der Zellenblöcke vorgenommen. Ebenso wurden Elektrolysezellen für den weiteren Einsatz aufbereitet, speziell mussten nach einem entsprechenden Test alle Gasverteilungen in den Zellen ersetzt werden. Die neu gefertigten bzw. wieder errichteten Anlagenteile wurden technisch in die Anlage eingebunden und nach einem Funktionstest in Betrieb genommen.

Im Einzelnen wurden neu bzw. wieder errichtet und technisch erprobt:

- Logistikanlagen (obertage), vgl. Abb.30,
- Ausgleichsbehälter für im Spülprozess entstehendes Reaktionsgas (Abb. 31),
- Erneuerung und Umbau der Spülsäurerückführung in Sammelbehälter (Abb. 32).



Abbildung 30: Wiedererrichtung der Logistikanlagen am Anlagenstandort. Die technischen Erprobungen verliefen erfolgreich.



Abbildung 31: Neue Spülsäurerückführung (Ausschnitt)

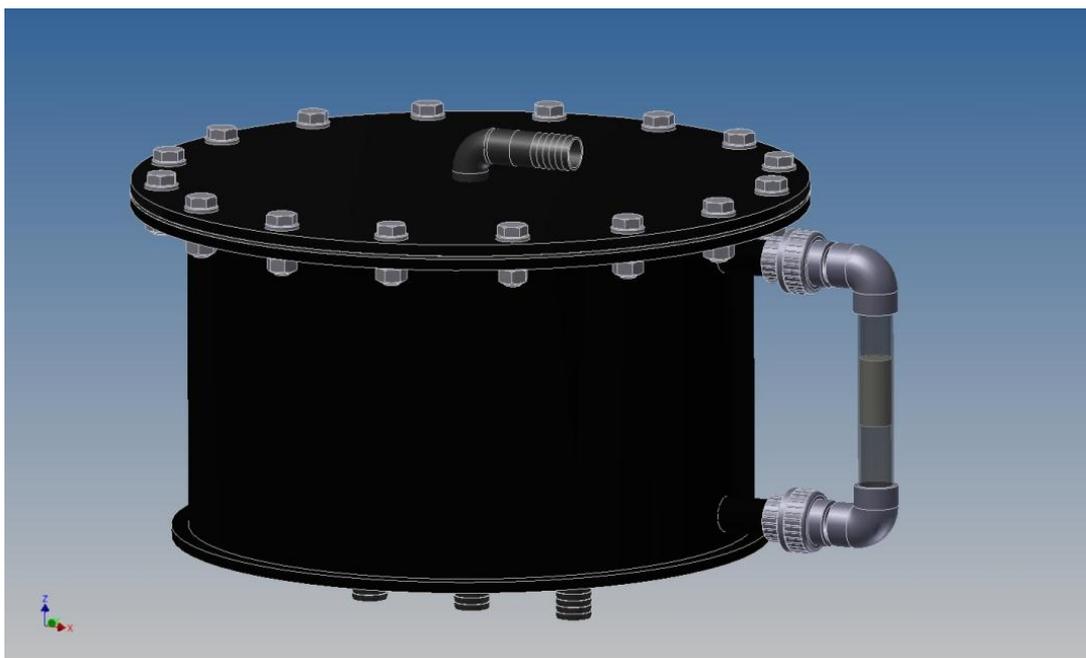


Abbildung 32: Druckausgleichsbehälter für Reaktionsgas

## Anhang

### Quellennachweis

- /1/ 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 Raitzta der LMBV, Rossendorf 2008
- /2/ K. Rauscher, J. Voigt, I. Wilke, K.-T. Wilke, Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis, Leipzig 1972, S. 189
- /3/ J.E. Drever, The Geochemistry of Natural Waters, Prentice Hall 1997, S. 44/45
- /4/ E. Scheffler: Einführung in die Praxis der statistischen Versuchsplanung, Leipzig 1974, S. 130 ff.
- /5/ Bronstein-Semedjajew: Taschenbuch der höheren Mathematik, Leipzig 1975, S. 575 f.