

2020

Steckbriefliche Zusammenfassung von
Projektergebnissen im Rahmen des
Projektes Vita-Min

**Untersuchungen zur
elektrochemischen
Sulfatabtrennung hinsichtlich
Ökonomie und der Gewinnung von
Ammoniumsulfatdünger
(Teilprojekte 1.4 & 1.5)**



Einführung, Hintergrund und Zielstellung

Die EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) sieht vor, dass verhältnismäßige Maßnahmen zu treffen sind, um die Gewässer in einen guten chemischen sowie ökologischen Zustand bzw. ein gutes ökologisches Potenzial zu überführen oder zu halten. Dies zu erreichen, ist oft ohne technische Maßnahmen nicht möglich. Das zeigt sich besonders im Fall von hohen Eisen- und Sulfatkonzentrationen in Gewässern der Braunkohleregionen der Lausitz und im Leipziger Raum. Während Eisen sich mit technischen Maßnahmen gut aus den Gewässern entfernen lässt, gibt es derzeit für Sulfat kein adäquates Verfahren. Bei den meisten Sulfatreinigungsverfahren verhindert die Wirtschaftlichkeit und der aktuelle Stand der Technik einen großräumigen Einsatz.

Ein Verfahren, das sich der Sulfateliminierung aus Gewässern widmet, ist das RODOSAN-Verfahren. Das RODOSAN-Verfahren ist ein elektrochemisches Verfahren, das wie alle derartigen Verfahren, von den klassischen Prozessen der Elektrolyse, Elektrodialyse und der Wanderung von Ionen in einem elektrischen Feld abgeleitet ist.

Elektrochemisches Trennverfahren: *ist ein chemischer Prozess, der sich die Elektrolyse zu Nutze macht. Bei der Elektrolyse wird unter Anlegen eines elektrischen Stroms eine Redoxreaktion erzwungen, durch die sich chemische Bestandteile in getrennten Räumen (Anodenraum und Kathodenraum) anreichern können. Über eine Membran und einen Ladungsausgleich kommt es zu einer Art „Sortierung“ der Bestandteile und damit zum Abtrennen.*

Allerdings hat das Verfahren nach aktuellem Stand (2020) bisher nur im Labormaßstab bedingt zufriedenstellende Ergebnisse hinsichtlich der Abtrennleistung geliefert. Im Pilotmaßstab und für einen großflächigen Einsatz muss es weiter qualifiziert werden. Es steht daher vor erheblichen konzeptionellen, technischen und wirtschaftlichen Herausforderungen, um ein verhältnismäßiges Werkzeug für die Reinigung von Wasserkörpern für Sulfat zu werden.

Die Teilprojekte 1.4 und 1.5 des EU-Projekts Vita-Min widmeten sich diesen Herausforderungen. Das Teilprojekt 1.4 „*Testung der Laborergebnisse zur elektrochemischen Sulfatabtrennung im Dauerbetrieb in der Praxis in Rainitz (TP1.4) – Ökonomische Betrachtung*“ befasst sich mit einer detaillierten ökonomischen Aufarbeitung und einem Vergleich des RODOSAN-Verfahrens, um diesbezüglich mehr Klarheit zu erlangen. Im Teilprojekt 1.5 „*Untersuchungen zur Sulfatabtrennung mit dem Ziel der Gewinnung von Ammoniumsulfatdünger*“ wird

Untersuchungen zur elektrochemischen Sulfatabtrennung hinsichtlich Ökonomie und der Gewinnung von Ammoniumsulfatdünger (Teilprojekte 1.4 & 1.5)

der Ansatz bewertet, das Verfahren, durch die Gewinnung (und Verkauf) von Ammoniumsulfatdünger aus seinen Abprodukten, wirtschaftlicher zu gestalten.

Methodik

Teilprojekt 1.4: Ökonomische Betrachtung

Die Studie teilt sich in drei wesentliche Arbeitskomplexe, deren Bearbeitung sich wiederum in verschiedene Teilleistungen gliederte und vorwiegend auf Rechercharbeiten zur Ökonomie des RODOSAN-Verfahrens und anderen Verfahren zur Sulfatabtrennung basiert:

- (1) Zusammenstellung zum technischen und konzeptionellen Stand des RODOSAN-Verfahrens
- (2) Detaillierte Zusammenstellung der Kosten des RODOSAN-Verfahrens mit einer beispielhaften Dimensionierung für ausgewählte Fälle in Sachsen
- (3) Vergleich mit anderen Verfahren zur Sulfatabtrennung

Erklärtes Ziel ist es, das RODOSAN-Verfahren hinsichtlich seiner Wirtschaftlichkeit zu bewerten bzw. einzuordnen. Die folgenden Tabellen 1 und 2 zeigen grundlegende Eigenschaften der Wässer, die für die Vergleichbarkeit der Verfahren bzw. für die Dimensionierung der Anlage als Grundlage dienen (Punkte 2 & 3). Dabei handelt es sich um Wässer, die den Grubenwasserbehandlungsanlagen Tzschelln und Plessa zulaufen bzw. in einem Fall um bergbaubeeinflusstes Wasser aus einem Datensatz der LMBV mbH zum Restsee Burghammer/Speichersystem Lohsa II.

Tabelle 1: Hydrochemische Parameter der für die beispielhafte Konzeptionierung herangezogenen Wässer

	hydrochemische Parameter (Mittelwerte), Ionen in mg/l								
	pH	Lf mS/cm	Cl	SO ₄	Al	Fe	Ca	Mg	Na
Tzschelln	8,01	2,73	19	1630	0,03	0,75	550	113	27
Burghammer	6,58	1,18	41,5	575	0,058	0,74	214	29	30
Plessa	3,1	1,54	31	645	5,5	8,9	190	-	20

Tabelle 2: Abflüsse und Frachten aus den betrachteten Grubenwasserbehandlungsanlagen

	Burghammer		Plessa	Tzschelln
Abfluss m ³ /s	3,5	1,3	1,0	0,88
Sulfatfracht kg/s	2,0	0,75	0,64	1,43
Sulfatfracht t/a	(63.466)	(23.573)	20.183	45.100

Grubenwasserreinigungsanlage (GWRA): Anlage, die einem durch Bergbautätigkeit geprägten Wasserstrom die Eisenfracht entzieht. Als technologisch kontrollierte Verfahrensschritte kommen Neutralisation, Oxidation, Fällung und Sedimentation zumeist unter Zuhilfenahme von Neutralisationsmitteln und Flockungshilfsmitteln zur Anwendung (Bilek et al. 2013).

Durch das Beziehen der Reinigungsleistungen und Kosten auf konkrete, einheitliche Beispiele, konnte die Vergleichbarkeit der Verfahren verbessert werden.

Folgende Kostenkategorien wurden betrachtet:

- Kosten der spezifischen Anlagenkonfiguration betreffend (schließt Investitions- und initiale Beschaffungskosten ein)
- Energiekosten
- Kosten für Verbrauchsmaterial
- Personalkosten
- Sonstige Kosten
- Erlöse

Da einige der Kosten mit Unsicherheiten verbunden sind, wurden verschiedene Szenarien betrachtet. Dies betrifft im Wesentlichen die Energiekosten, die den größten Teil der Kosten ausmachen. Tabelle 3 zeigt die Kostenszenarien auf.

Tabelle 3: Kostenszenarien der Energiekosten

Szenario	Beschreibung	Energiekosten €/MWh
1	Photovoltaik-Großanlage, Eigenerzeugung	40,00
2	Mix aus Photovoltaik und Windkraft (Eigenerzeugung)	60,00
3	Strombezug EVU incl. Abgaben	140,00
4	Mix 80% Eigenerzeugung / 20% EVU	76,00

Teilprojekt 1.5: Untersuchungen zur Nutzung der Abprodukte des RODOSAN-Verfahrens als Ammoniumsulfatdünger

Durch den Reinigungsprozess im Rahmen des RODOSAN-Verfahrens entstehen Abprodukte, also Stoffe, die anfallen und auf die eine oder andere Art und Weise einem Nutzen oder der Entsorgung zugeführt werden müssen. Dazu zählen unter anderem Schwefelsäure und Metallschlämme.

Ausgehend von Überlegungen zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des RODOSAN-Verfahrens seitens des Fraunhofer-Instituts für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), galt es in der Folge unter anderem folgende Fragen zu klären:

Untersuchungen zur elektrochemischen Sulfatabtrennung hinsichtlich Ökonomie und der Gewinnung von Ammoniumsulfatdünger (Teilprojekte 1.4 & 1.5)

- (1) Welchen Effekt haben die aufbereiteten Abprodukte auf Agrarpflanzen generell und im Vergleich zu konventionellen, mineralischen Düngemitteln? Ist die Wirkung hinsichtlich des Ertrages im Vergleich zu konventionellen, mineralischen Düngern gleichwertig?
- (2) Wie ändert sich die Kostenrechnung für das RODOSAN-Verfahren tatsächlich durch den Verkauf der aufbereiteten Abprodukte als Düngemittel?

Um einen Beitrag zur Beantwortung dieser Fragen zu leisten, wurden am Sächsischen Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG) Düngeversuche zwischen 2016 und 2018 durchgeführt. Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau der Versuche. Dabei handelt es sich um Stickstoffdünger-Versuche. Alle Gewichtsangaben zur Düngemittelzugabe beziehen sich also auf die Masse Stickstoff, die den Gefäßen zugegeben wurde, nicht die Masse an Düngemittelprodukt/Konzentrat. Der Abbildung kann ebenfalls entnommen werden, dass insgesamt drei Konzentrate, gewonnen aus den Abprodukten des RODOSAN-Verfahrens, und zwei konventionelle, mineralische Dünger verglichen wurden.

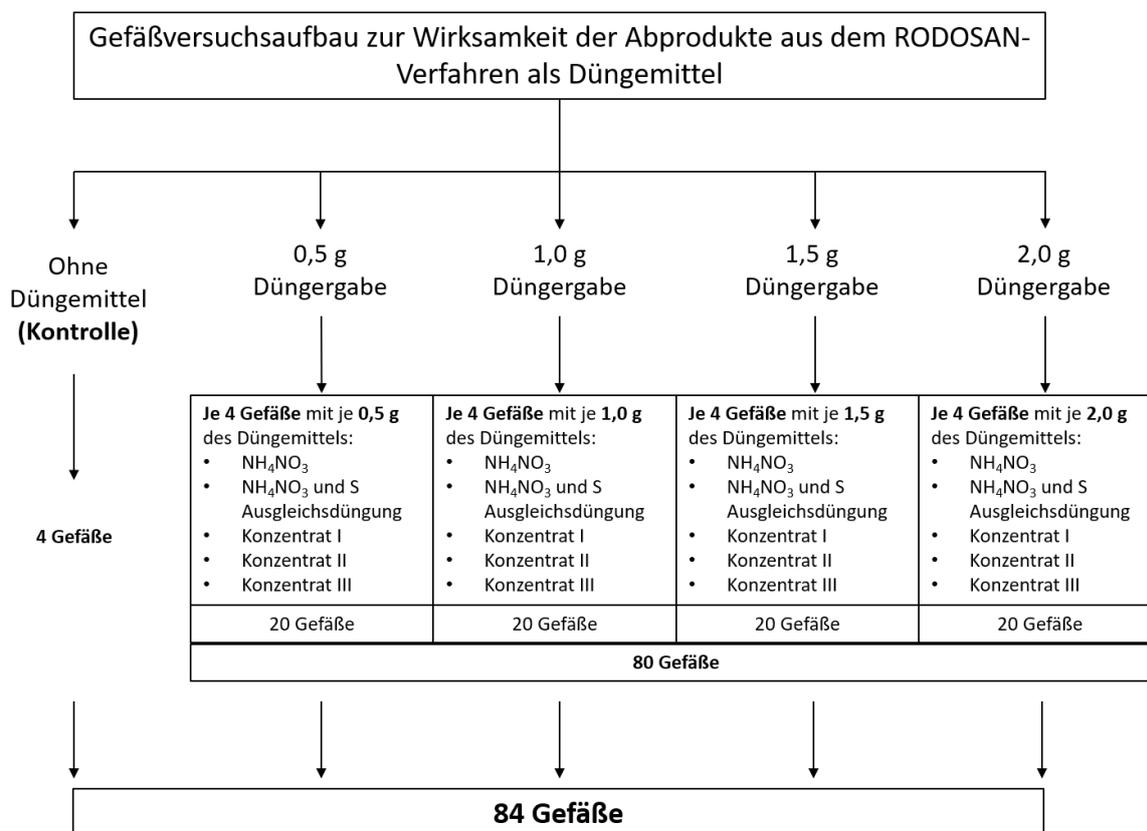


Abbildung 1: Aufbau der Gefäßversuche je Jahr im Zeitraum 2016-2018 am LfULG in Nossen. Im Jahr 2018 gab es für Konzentrat 1 keine Gefäße.

Die Konzentrate 1-3 wurden chemisch und physikalisch unterschiedlich aufbereitet. Dementsprechend setzen sich die Konzentrate unterschiedlich

Untersuchungen zur elektrochemischen Sulfatabtrennung hinsichtlich Ökonomie und der Gewinnung von Ammoniumsulfatdünger (Teilprojekte 1.4 & 1.5)

zusammen, sodass diese hinsichtlich ihrer Effizienz in der Düngewirkung getestet werden konnten. Zur Beantwortung der formulierten Fragen nach der Düngewirkung der Konzentrate, lagen vor allem die abhängigen Variablen Kornrockenmasse pro Gefäß und der Stickstoffzug nahe, die entsprechend den Tests in Abbildung 2 eben diesen unterzogen wurden.

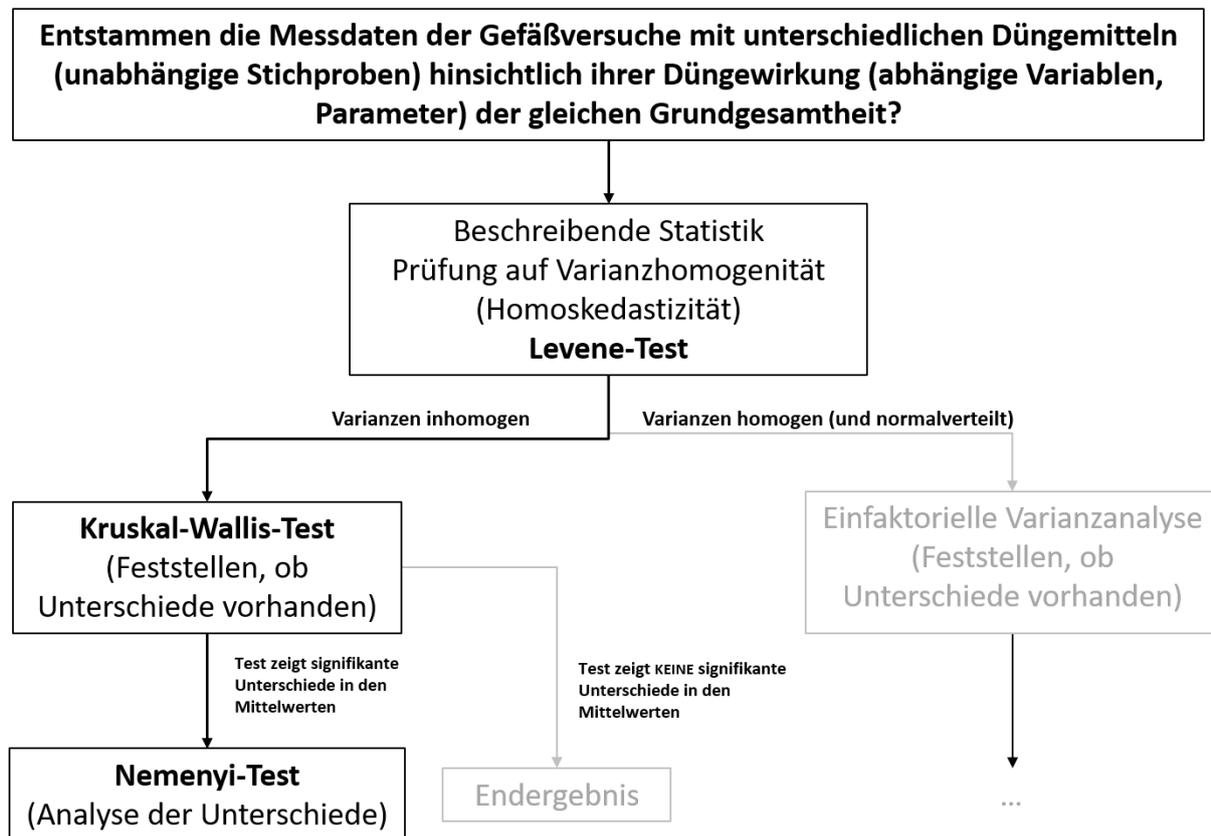


Abbildung 2: Schematisches Vorgehen für die statistische Analyse zur Fragestellung bzw. Entscheidungsübersicht

Ausgehend von der Untersuchungsfrage handelte es sich, aus statistischer Sicht, um die Prüfung/Vergleich mehrerer Mittelwerte von mehreren unabhängigen Stichproben (Konzentrate/Düngemittel) einer oder mehrerer unbekannter Grundgesamtheiten.

Ergebnisse und Diskussion

Teilprojekt 1.4: Ökonomische Betrachtung

Entscheidend für die Kosten sind die Energiekosten, die, da es sich hier um ein elektrochemisches Trennverfahren handelt, entsprechend von elektrochemischen Gleichgewichten abhängig sind. Die Kenntnisse des Zusammenhangs von Energieverbrauch und Abtrennleistung sind daher essentiell zur wirtschaftlichen Bewertung des Verfahrens.

Untersuchungen zur elektrochemischen Sulfatabtrennung hinsichtlich Ökonomie und der Gewinnung von Ammoniumsulfatdünger (Teilprojekte 1.4 & 1.5)

Abbildung 3 zeigt den spezifischen Energieverbrauch ($E_{\text{spez-M}}$) in Abhängigkeit des Elektrolysestroms, der direkt proportional zur Sulfatabtrennung ist, am Beispiel Tzschelln. Die Abbildung zeigt einen klar exponentiellen Zusammenhang. Dies bedeutet, dass entsprechend auch die Kosten exponentiell mit der Abtrennleistung ansteigen. Obwohl die Steigungsrate des exponentiellen Anstiegs von weiteren Randbedingungen des jeweils zu reinigenden Wassers abhängt, ist davon auszugehen, dass der Zusammenhang wahrscheinlich allgemein gültig.

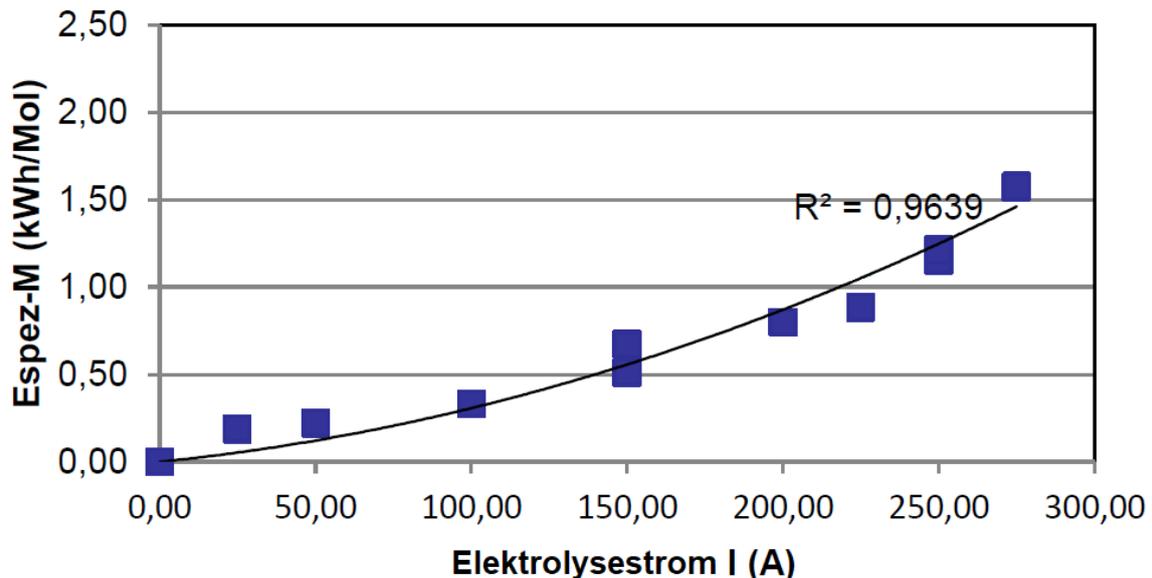


Abbildung 3: Spezifischer Energieverbrauch ($E_{\text{spez-M}}$) in Abhängigkeit von der Sulfatabtrennung am Beispiel Tzschelln. Die Sulfatabtrennung ist über den Elektrolysestrom angegeben. (Dunkelblau: Messwerte. Bearbeitet nach Friedrich et al. 2020; Bericht zu Teilprojekt 1.4)

Die folgende Tabelle 4 zeigt die spezifischen Kosten für ein Szenario zur Reinigung der Spree unter Nutzung der vom LfULG vorgegebenen Beispielwässer. Gemäß den Vorgaben der Wasserrahmenrichtlinie braucht es eine Konzentration von 200 mg/l Sulfat oder weniger, um die Spree als im guten ökologischen Zustand zu

Elektrolysestrom: ist ein gemessener Parameter, der der Konzentration eines umgesetzten Stoffes direkt proportional ist. Dies bedeutet in diesem Fall, je höher die Abtrennung von Sulfat aus den zu reinigenden Wässern ist, desto höher ist der Elektrolysestrom I in Ampere.

beschreiben. Dies benötigt bei einer gegenwärtigen, mittleren Konzentration von 370 mg/l Sulfat in der Spree bei einem mittleren Durchfluss von 12,7 m³/s eine Frachtverringerung von 2,16 kg/s Sulfat. Unter dem Einsatz des RODOSAN-Verfahrens könnte man unter den in Tabelle 4 angegebenen Kosten die Fracht um insgesamt 1,36 kg/s verringern, sodass weitere 0,8 kg/s auf anderem Wege

Untersuchungen zur elektrochemischen Sulfatabtrennung hinsichtlich Ökonomie und der Gewinnung von Ammoniumsulfatdünger (Teilprojekte 1.4 & 1.5)

abgereinigt werden müssten. Dies wird über die Behandlung der Wässer (Abreinigung von Sulfat) aus der Wasserbehandlungsanlage Tzschelln und Burghammer ermöglicht, die zur Spree zuströmen. Eine größere Frachtverringerung ist den Ergebnissen der Studie zufolge wirtschaftlich nicht tragbar, was sich auch aus dem exponentiellen Anstieg der Kosten gemäß Abbildung 3 erklärt.

Tabelle 4: Spezifische Kosten für ein Szenario zur Reinigung der Spree (nach Umweltziel WRRL) unter Einsatz des RODOSAN-Verfahrens

	Jahresdurchsatz z m ³	Sulfat-Konz. [mg/l]		Fracht [kg/s]		Abtrennleistung g [%]	spezifische Kosten €/m ³
		Einlauf	Auslauf	Einlauf	Auslauf		
Tzschelln Stufe 1	27.751.680	1.630	879	1,43	0,79	45	0,82
Tzschelln Stufe 2	27.751.680	897	489	0,79	0,43	25	0,42
Tzschelln gesamt (Tzschelln Stufen 1 + 2)	27.751.680	489		0,43		70	1,24
Burghammer	40.996.800	575	288	0,75	0,37	50	0,49
Burghammer mit vorgeschnittener Nanofiltration	40.996.800	575	288	0,75	0,37	50	0,28

Teilprojekt 1.5: Untersuchungen zur Nutzung der Abprodukte des RODOSAN-Verfahrens als Ammoniumsulfatdünger

Bevor die in Abbildung 2 beschriebenen statistischen Tests für die Parameter Korntrockenmasse und Stickstoffentzug durchgeführt wurden, wurden zunächst die Ergebnisse anhand einer beschreibenden Statistik dargestellt. Abbildung 4 veranschaulicht die Mittelwerte der Korntrockenmasse und des Stickstoffentzugs.

Untersuchungen zur elektrochemischen Sulfatabtrennung hinsichtlich Ökonomie und der Gewinnung von Ammoniumsulfatdünger (Teilprojekte 1.4 & 1.5)

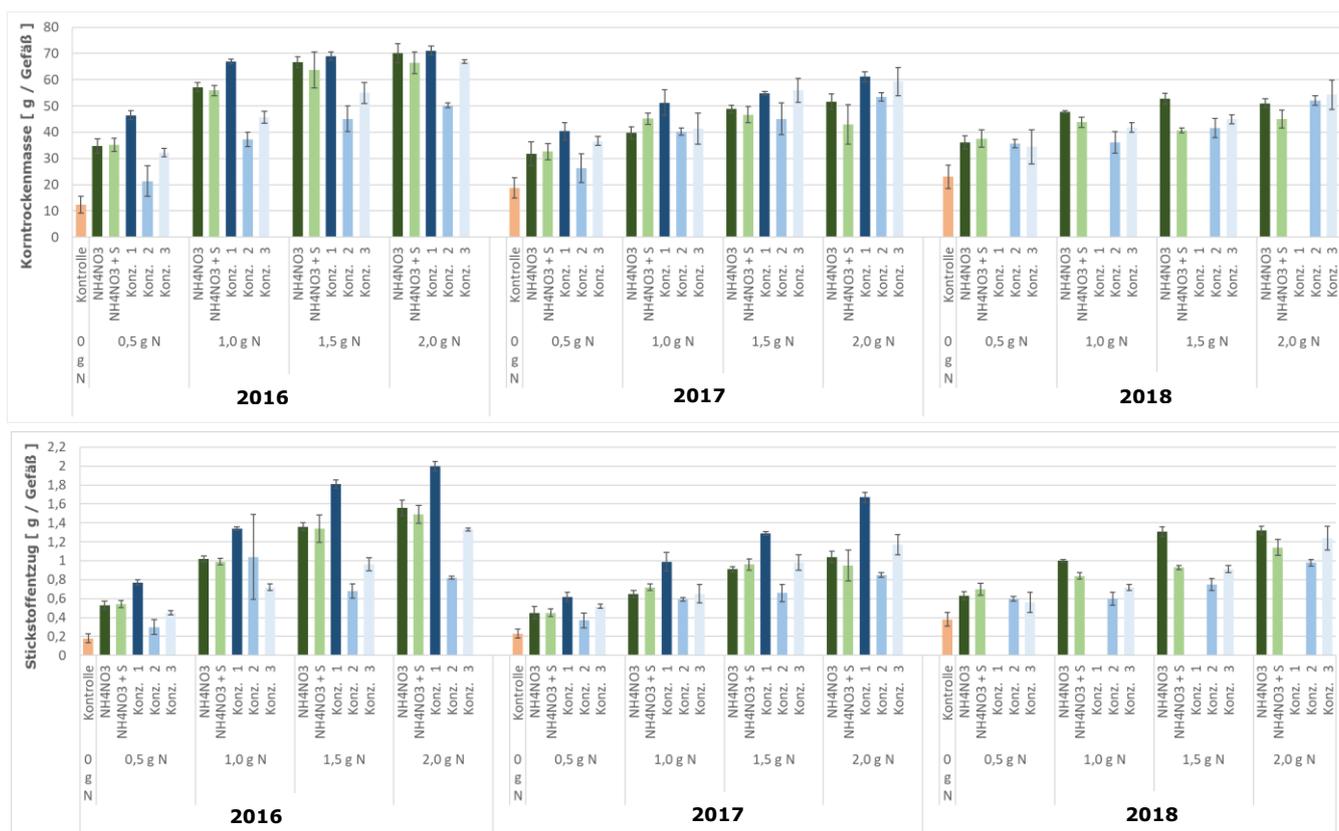


Abbildung 4: Mittelwerte und Standardabweichung von Korntrockenmasse (oben) und Stickstoffentzug (unten) für die gesamte Versuchsdauer 2016-2018

Gemäß Abbildung 4 weist die Kontrolle für beide Parameter die niedrigsten Werte auf. Alle Zugaben von Düngemittel/Konzentraten verursachen sowohl für Korntrockenmasse als auch Stickstoffentzug selbst bei 0,5 g N-Zugabe höhere Werte als bei der Kontrolle. Innerhalb der Düngemittel/Konzentrate steigen die Korntrockenmassen und Stickstoffentzüge mit zunehmender Düngemittelzugabe. Zwischen den Düngemitteln/Konzentraten zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede mit Ausnahme von Konzentrat 1, das in allen Jahren die höchsten Werte für Korntrockenmasse und Stickstoffentzug hervorbringt, und dabei teilweise deutlich über den anderen Düngemitteln/Konzentraten liegt.

Folgende Kernaussagen konnten in Folge der statistischen Untersuchungen getroffen werden:

- Es ist eine Düngemittelwirkung aller drei betrachteten Konzentrate aus dem RODOSAN-Verfahren vorhanden. Dies zeigt sich für die betrachteten Parameter Korntrockenmasse und Stickstoffentzug im Vergleich zu den Prüfgefäßen ohne Düngemittel-/Konzentratbehandlung.
- Die Konzentrate aus dem RODOSAN-Verfahren unterscheiden sich bei gleicher Massenzugabe Stickstoff nicht von den eingesetzten mineralischen Düngemitteln in ihrer Wirkung auf Korntrockenmasse und Stickstoffentzug.
- Die Art der Aufbereitung der Abprodukte des RODOSAN-Verfahrens (speziell die thermische Aufkonzentrierung) hat einen signifikanten Einfluss auf Korntrockenmasse und Stickstoffentzug. Dies zeigt sich in den signifikanten

Untersuchungen zur elektrochemischen Sulfatabtrennung hinsichtlich Ökonomie und der Gewinnung von Ammoniumsulfatdünger (Teilprojekte 1.4 & 1.5)

Unterschieden zwischen Konzentrat 1 und 2 für beide Parameter. Obwohl Konzentrat 3 in den meisten Fällen geringere Massen hervorbrachte, ist keiner der Unterschiede zu den anderen Konzentraten signifikant.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Abtrennung von Sulfat aus Wässern muss auch nach derzeitigem Kenntnisstand als technisch aufwendig und relativ teuer angesehen werden. Zwar muss die Zuschreibung „teuer“ für das RODOSAN-Verfahren gemäß des IKTS im Kontext gesehen werden, doch bleibt es nach gegenwärtiger Einschätzung des LfULG selbst für kleine bis mittlere Flüsse in der Lausitz unverhältnismäßig.

Das RODOSAN-Verfahren zeichnet sich im Vergleich mit Biosorption und Nanofiltration als dasjenige aus, dass, trotz aller zweifelsohne noch offenen Fragen und Entwicklungsbedarf, das am weitesten Entwickelte darstellt. Das Verfahren bedarf dennoch einer stetigen Weiterentwicklung einschließlich der angesprochenen Energieversorgungsproblematik bzw. Energiekosten, die von zentraler Bedeutung ist.

Die Studie zur Düngewirkung, der aus dem RODOSAN-Verfahren gewonnenen Konzentrate, kann bestätigen, dass sich nicht nur eine Düngewirkung dieser Konzentrate zeigt, sondern sie sich auch nicht signifikant von zwei ausgewählten, herkömmlichen Stickstoffdüngern unterscheiden. Es bleibt weiterhin offen, ob die untersuchten Konzentrate aus dem RODOSAN-Verfahren bei 10 % Gesamtstickstoffgehalt und einem relativ aufwändigen Herstellungsprozess im Verhältnis zu den mineralischen Düngern wirtschaftlich wettbewerbsfähig sind. Außerdem scheinen weitere Untersuchungen zur Problematik ratsam, da einige der beobachteten Effekte (speziell der Unterschied zwischen Konzentrat 1 und 2) nicht mit Sicherheit erklärt werden konnten.

Literatur

Bilek, F.; Koch, Ch.; Bücker, J.; Luckner, I. (2013): Bergrechtlich bestimmter Umgang mit den in den folgegebieten des Braunkohlebergbaus anfallenden Eisenhydroxidschlämmen in Süd-Brandenburg. Studie. Auftraggeber: LMBV



Impressum

Herausgabe:

Dieser Steckbrief wurde im Rahmen des Projekts Vita-Min erstellt. Das Projekt Vita-Min wurde aus Mitteln des europäischen Fonds für regionale Entwicklung im Kooperationsprogramms SN-CZ 2014-2020 finanziert. Die Projektpartner sind das sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (Leadpartner), die Stadtverwaltung Oelsnitz/Erzgeb. und die Verwaltungsbehörde des Bezirks Ústecký kraj. Alle Teilprojekte des LfULG tragen zum Leitprojekt „Für saubere Gewässer in Sachsen“ bei.

Für Fragen und weitere Informationen zu diesem Teilprojekt kontaktieren Sie:

Ansprechpartner

Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
Ansprechpartner: Kathleen Lünich
Telefon: + 49 351 88928 4420
E-Mail: Kathleen.Luenich@smul.sachsen.de

Bearbeitung:

Die Ergebnisse des Teilprojekts 1.4 wurden im Rahmen einer Vergabe vom LfULG durch das Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), Niederlassung Dresden, erarbeitet. Die Untersuchungen und Auswertung Teilprojekts 1.5 wurden durch das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie in Eigenbearbeitung durchgeführt.

Titelfoto:

IKTS (links): Elektrolyseblöcke Pilotanlage Rainitza
LfULG (rechts): Versuchsgefäße für die Düngemitteluntersuchungen

Redaktionsschluss:

07.08.2020

Weitere Informationen finden Sie unter
www.vitamin-projekt.eu