

Testung der Laborergebnisse zur elektrochemischen Sulfatabtrennung im Dauerbetrieb in der Praxis in Rainitza (TP1.4) - Ökonomische Betrachtung -

Auftragnehmer:

Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Systeme IKTS

Autoren: Friedrich, H. J.; Saft, F; Dr. Jahn, M.; Herz, G.; Pflieger, Chr.



Auftraggeber:

Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie

Koordination: Lünich, Kathleen; Kieschnik, Lennart

LANDESAMT FÜR UMWELT,
LANDWIRTSCHAFT
UND GEOLOGIE



Berichtszeitraum: 12.06.2019
Berichtsabschluss: 09.03.2020

Gefördert durch den europäischen Fonds für Regionalentwicklung



Europäische Union. Europäischer
Fonds für regionale Entwicklung.
Evropská unie. Evropský fond pro
regionální rozvoj.



Ahoj sousede. Hallo Nachbar.
Interreg VA / 2014–2020

INHALTSVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	II
TABELLENVERZEICHNIS	III
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	IV
ZUSAMMENFASSUNG	V
1 EINLEITUNG	1
2 VERANLASSUNG UND AUFGABENSTELLUNG	2
3 RELEVANZ DER PROBLEMATIK MIT BEZUG ZUM FREISTAAT SACHSEN	3
4 WIRKUNGEN VON GELÖSTEN SULFATIONEN IN OBERFLÄCHEN- UND GRUNDWÄSSERN	4
5 VERFAHREN ZUR SULFATABTRENNUNG AUS WÄSSERN	5
6 DOKUMENTATION DER ENTWICKLUNG DES RODOSAN®-VERFAHRENS	6
6.1 VERFAHRENSBESCHREIBUNG	6
6.2 VERFAHRENTWICKLUNG IN DER GRUNDLAGENFORSCHUNG	8
6.3 ANWENDUNGEN UND WEITERENTWICKLUNGEN DES VERFAHRENS	9
7 ABLEITUNG VON ZIELWERTEN VON SULFAT FÜR DIE BEHANDLUNG SULFATREICHER WÄSSER	15
8 ANGABEN ZUR HYDROCHEMIE DER ZU BETRACHTENDEN WÄSSER	16
9 KONZEPTE UND AUSLEGUNG TECHNISCHE ANLAGEN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN SULFATABTRENNUNG, KOSTENVERGLEICH	18
9.1 BILANZDATEN UND BEHANDLUNGSWEGE	18
9.2 ANLAGENKONFIGURATIONEN	19
9.3 ENERGIEKOSTEN	20
9.4 KOSTEN FÜR VERBRAUCHSMATERIAL	23
9.5 PERSONALKOSTEN	24
9.6 SONSTIGE KOSTEN	24
9.7 ERLÖSE	24

10	GESAMTKOSTENBILANZ ELEKTROCHEMISCHE WASSERBEHANDLUNG	25
11	WASSERBEHANDLUNG DURCH NANOFILTRATION	29
11.1	VERFAHRENSBESCHREIBUNG UND MATERIALIEN	29
11.2	MODULBAUFORMEN UND GEOMETRIEN	32
11.3	PUNKTVERSUCH FILTRATIONSVERHALTEN EINER WASSERPROBE DES BERNSTEINSEES	35
11.4	BEWERTUNG HINSICHTLICH EFFIZIENZ, KOSTEN, VOR- UND NACHTEILEN, AUFWAND, ABFALLPRODUKTE	36
11.5	ABSCHÄTZUNG PUMPENLEISTUNG FÜR „PRODUKTIONSANLAGE“	38
11.6	KERAMISCHE NF-MEMBRANEN UND DER SULFAT-RÜCKHALT	39
12	EINSATZ BIOPOLYMERBASIERTE FLOCKUNGSHILFSMITTEL	40
12.1	FLOCKUNG: VERFAHRENSBESCHREIBUNG UND –BEWERTUNG	40
12.2	ABSCHÄTZUNG ZUR WIRTSCHAFTLICHKEIT UND UMWELTASPEKTE	41
13	ABSCHLIEßENDE WERTUNG UND AUSBLICK	43
	LITERATURVERZEICHNIS	VI

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Verfahrensprinzip RODOSAN®-Verfahren	7
Abbildung 2: Elektrolyseblöcke Pilotanlage Raintiza	9
Abbildung 3: Anlagenstandort	9
Abbildung 4: Vergleich der Schadstoffabtrennung für vier Bergbauwässer, PuD-Vorhaben 2010/2011	11
Abbildung 5: Systematische Untersuchung der Düngewirkung von auf Basis von Bergbauwasser (Bockwitz) erzeugten AMS-Konzentraten mit Sommerweizen	12
Abbildung 6: Vergleich der geernteten Kornmassen je Pflanzgefäß zwischen kommerziellen Düngern („N“, „N+S_Ausgleich“) und von Konzentraten auf Basis von Bockwitzer Bergbauwasser	12
Abbildung 7: Sulfatabtrennung im Laborversuch, optimierter Schwefelsäureprozess, Bockwitzer Wasser	14
Abbildung 8: Molarer spezifischer Energieverbrauch in Abhängigkeit von der Sulfatabtrennung	14
Abbildung 9: Spezifischer Energieverbrauch in Abhängigkeit von der Sulfatabtrennung	21
Abbildung 10: Stromgestehungskosten in Deutschland 2018	22
Abbildung 11: Darstellung der Kostenbilanz Szenario 1	26
Abbildung 12: Darstellung Kosten Szenario 2	27
Abbildung 13: Darstellung Kosten Szenario 3	28
Abbildung 14: Klassifizierung von Membranen in Bezug auf das Membranmaterial nach Medved /42/	30
Abbildung 15: Klassifizierung von Membranen hinsichtlich ihres Aufbaus nach Lerch /43/ (modifiziert)	30
Abbildung 16: (li.) Mehrschichtaufbau einer asymmetrischen Membran integralen Typs auf Basis von SiC (Quelle: LiqTech /45/), (re.) Übersichtsdarstellung einer asymmetrischen Kompositmembran – PES/PVDF-Membran (UF) /46/	32
Abbildung 17: Aufbau eines Spiralwickelmoduls nach Singh /47/	33
Abbildung 18: Flexibles Hohlfasermodule der Fa. CUT Membrane Technology für MF/UF-Anwendungen /48/	33
Abbildung 19: Beispiele für Filtrations-elemente mit zylindrischen Grundkörper und segmentförmiger oder kreisförmiger Kanal-Struktur und hexagonale Grundkörper mit kreisförmiger Kanalstruktur, (li.) PALL Corporation /50/ (mi.) TAMI Industries /51/ (re.) Fraunhofer I	34
Abbildung 20: Darstellung des spezifischen Permeatflusses über der Versuchszeit bei wechselnder Triebkraft (Druck/ TMP) und Überströmgeschwindigkeit (4 – 1 m/s); Wasserprobe „Bernsteinsees“ NF-LC1, 500 mm EKR @ RT	35
Abbildung 21: Spezifische Investitionskosten in Abhängigkeit der Anlagenmembranfläche /56/	37
Abbildung 22: Na ₂ SO ₄ -Rückhalt einer TiO ₂ NF-Membran in Abhängigkeit des pH-Wertes (Salzkonzentration 0,01 mol/l Triebkraft 6 bar) /58/	40
Abbildung 23: Klassische Flockungs- und Sedimentationsanlage zusammen mit den wichtigsten Dimensionierungsparametern	41
Abbildung 24: Einbettung des RODOSAN®-Verfahrens in regionale Wertschöpfungsketten	44



TABELLENVERZEICHNIS

<i>Tabelle 1: Verfahren zu Sulfatabtrennung</i>	6
<i>Tabelle 2: Ergebnisse Düngemitteluntersuchung an den erzeugten Konzentraten</i>	13
<i>Tabelle 3: Angaben zur Hydrochemie der betrachteten Wässer</i>	17
<i>Tabelle 4: Abflüsse und Frachten aus den betrachteten Grubenwasserbehandlungsanlagen</i>	17
<i>Tabelle 5: Auslegungsdaten für Elektrolyseanlagen</i>	20
<i>Tabelle 6: Kostenszenarien Energiekosten</i>	23
<i>Tabelle 7: Kostenszenario 1</i>	25
<i>Tabelle 8: Kostenszenario 2</i>	26
<i>Tabelle 9: Szenario 3</i>	27
<i>Tabelle 10: Tägliche Betriebskosten und Erzeugungskosten für AMS</i>	28
<i>Tabelle 11: spezifische Betriebskosten (Anwendung: Trinkwasser) nach Lipp /57/</i>	38
<i>Tabelle 12: Abschätzung der Pumpenleistung eines Zwei-Pumpen-Systems</i>	39
<i>Tabelle 13: Bedarfsabschätzung für Flockung mit Chitosan und anschließender Abtrennung der Flocken</i>	42
<i>Tabelle 14: Vergleichende Kostenbewertung für die untersuchten Verfahren</i>	43



ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AG	Auftraggeber
AMS	Ammoniumsulfat
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CA	Celluloseacetat
EVU	Elektrizitätsversorgungsunternehmen
FKZ	Förderkennzeichen
FuE	Forschung und Entwicklung
GC	Gaschromatographie
IC	Ionenaustauschchromatographie
IKTS	Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme
LfULG	Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
LMBV	Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH
MF	Mikrofiltration
MWCO	Molecular Weight Cut Off
NF	Nanofiltration
OGewV	Oberflächengewässerverordnung
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenstoffe
PES	Polyethersulfon
PSO	Polysulfon
PuD-Vorhaben	Pilot- und Demonstrationsvorhaben
PVDF	Polyvinylidendifluorid
RL	Restloch
RO	Umkehrosmose
SDI	Silt Density Index
UF	Ultrafiltration
VD-LUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
WBA/GWBA	Wasserbehandlungsanlage/Grubenwasserbehandlungsanlage
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der zu erarbeitenden Studie waren mehrere Verfahren zur Sulfatabtrennung aus bergbau-beeinflussten Wässern zu beschreiben und hinsichtlich ihrer zu erwartenden Kosten bei technischer Anwendung zu bewerten. Dazu war es zunächst erforderlich, auf Basis von Konzentrationsziel- oder Grenzwerten eine Abschätzung der anzustrebenden Sulfatabtrennung im Rahmen von Modellszenarien vorzunehmen.

Allgemeinverbindliche Grenzwerte und Umweltqualitätsnormen für die Sulfatkonzentrationen in Grund- und Oberflächenwässern lagen lange Zeit nicht vor. Dies hat sich mit dem Inkrafttreten neuer gesetzlicher Vorschriften, insbesondere der Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer –OgiewV- geändert. Neben diesen können auch anwendungsbezogene DIN-Normen und Richtwerte von Ministerien als Bezugsgröße herangezogen werden, um den Grad der Sulfatabtrennung in technischen Anlagen, der zur Einhaltung der vorgenannten Grenzwerte erforderlich ist, in ausgewählten Anwendungsfällen zu ermitteln.

Ausgehend von solchen Konzentrationsgrenzwerten und von hydrologischen Bilanzabschätzungen sollte für repräsentative Fälle ein Anlagenkonzept für vom AG empfohlene Anwendungsstandorte erstellt und die Verfahrensalternativen elektrochemische Sulfatabtrennung, Abtrennung durch druckgetriebene Membranverfahren und Biosorption technologisch zu skizziert und hinsichtlich zu erwartender Behandlungskosten bewertet werden.

Die Bewertung der o.g. Verfahren nach einheitlichen Maßstäben erwies sich als nur mit Einschränkungen realisierbar, weil weder für druckgetriebene Membran- und noch weniger für Biosorptionsverfahren anwendungsbezogene Vergleichsdaten zur Wirtschaftlichkeit vorliegen. Dennoch lassen die recherchierbaren Informationen und ein experimenteller Test zur Nanofiltration für das Beispiel Burghammer darauf schließen, dass ein Einsatz allenfalls für Wässer mit niedrigeren Sulfatkonzentrationen in Erwägung zu ziehen ist. Ein alleiniger Einsatz oder ein Einsatz bei höheren Sulfatkonzentrationen lässt keine günstigeren Kosten erwarten als eine elektrochemische Sulfatabtrennung. Dies gilt vermutlich auch für eine Biosorption. Werden Vorbehandlungs- und Entsorgungskosten mitberücksichtigt, stellt die elektrochemische Sulfatabtrennung mit einigem Abstand das wirtschaftlichste Verfahren in dieser Auswahl dar. Es ist darüber hinaus nach jetzigem Kenntnisstand das einzige bekannte Verfahren, auf dessen Basis der Anfall großer Mengen zu entsorgender Rückstände vermieden werden kann. Die Spannweite der Kosten für die betrachteten Anwendungsfälle würde hierbei von ca. 0,30 – 1,19 €/m³ reichen. Für die anderen Verfahren wären deutlich höhere Kosten zu veranschlagen. Insgesamt würden die Kosten einer Sulfatabtrennung aber nicht höher als bei der kommunalen Abwasserbehandlung liegen. Ein weiterer Vorteil der elektrochemischen Sulfatabtrennung besteht darin, dass sich das Verfahren sehr gut zur Integration in regionale Energie- und Stoffkreisläufe eignet und z.B. auch als Netzpuffer fungieren kann.

Ungeachtet dieser Vorteile gibt es nach wie vor erhebliche Optimierungspotenziale, die nur im Zuge weiterer angewandter FuE und von weiteren Piloterprobungen erschlossen bzw. nachgewiesen werden können.

1 EINLEITUNG

Sulfatreiche Oberflächen- und Grundwässer stellen in den einst und teilweise auch noch heute durch intensiven Braunkohlebergbau geprägten Regionen des Lausitzer- und des Mitteldeutschen Braunkohlenreviers seit vielen Jahren eine besondere Herausforderung bei der Wiederherstellung eines naturnahen Wasserhaushalts dar. Trotz aller intensiven Bemühungen bei der Entwicklung von spezifischen Wasserbehandlungsverfahren und eines inzwischen sehr weit ausgefeilten Wassermanagements handelt es sich bei der Behandlung solcher bergbaubeeinflussten Wässer um eine wasserwirtschaftlich und technologisch komplexe Langzeitaufgabe, für die es zwar einige Lösungsansätze, aber immer noch keine großtechnisch einsetzbare Lösung gibt. Nach wie vor gelangen deshalb aus solcherart belasteten Oberflächen- und Grundwässern erhebliche Mengen von Sulfat und von anderen unerwünschten Stoffen wie Eisen-, Mangan- und Aluminiumionen in die Vorflut und beeinträchtigen so die Wasserqualität nachteilig. Auch in bereits behandelten Gewässern (Bergbaufolgeseen) kommt es von Zeit zu Zeit zu einer Wiederverschlechterung der Wasserqualität, da aus belüfteten Kippenmassiven im Grundwasseranstrom weiterhin Sulfat und Acidität eingetragen werden. Während die Acidität durch Bekalkung vermindert werden kann, hat dies auf die Sulfatkonzentration kaum Einfluss, sodass bei entsprechender Anbindung auch solche Seen weiterhin zur Sulfatbelastung der Vorflut beitragen.

Eines der Grundprobleme besteht dabei darin, dass die bislang entwickelten und erprobten Verfahren zur Behandlung sulfatreicher Wässer kaum Aussicht boten, auch im technischen bzw. großtechnischen Maßstab unter saisonal wechselnden dynamischen Einsatzbedingungen erfolgreich eingesetzt werden zu können oder sie andere verfahrenstechnische und/oder Kostennachteile aufweisen, die eine Anwendung letztlich nicht erwarten ließen.

Dies hat zur Folge, dass in die regionalen Hauptvorfluter, wie die Spree, die Schwarze Elster oder in die Pleiße und Weiße Elster nach wie vor erhebliche Mengen an Bergbaubürtigen Gewässerschadstoffen gelangen, sodass das Verschlechterungsverbot nach EU-Wasserrahmenrichtlinie nur schwierig einzuhalten ist und z.B. in der Spree über weite Gewässerabschnitte hinweg bzgl. der Sulfatkonzentration entsprechend der OGewV /1/, Anlage 7 ein ökologisch guter Zustand nicht erreicht wird. Am kritischsten ist dabei die Situation im Bereich der Spree auch deshalb einzuschätzen, da ein erheblicher Teil der Trinkwasserversorgung im Raum Berlin – Frankfurt/Oder auf der Gewinnung von Uferfiltraten im Einzugsbereich der Spree basiert. Ca. eine Million Einwohner im Raum Berlin und Frankfurt/Oder werden auf dieser Basis mit Trinkwasser versorgt, wobei z.B. ca. 70% des Trinkwassers im Wasserwerk Friedrichshagen als Berlins größtem Wasserwerk aus Uferfiltrat der Spree gewonnen werden. Im Wasserwerk Briesen kam es bereits in der Vergangenheit häufiger zu Grenzwertüberschreitungen bei Sulfat /2/.

Im abgegebenen Trinkwasser werden Konzentrationen bis zu 300 mg/l Sulfat erreicht. Auch für das Wasserwerk Friedrichshagen wird das Risiko einer Grenzwertüberschreitung bei ungünstigen hydrologischen Verhältnissen gesehen. Dies war und ist stetiger Gegenstand politischer Aktivitäten. In der Bundeshauptstadt Berlin verweist man dabei auf die originäre Verantwortlichkeit der stromauf gelegenen Bundesländer Brandenburg und Sachsen bzw. der Bergbau(sanierungs)unternehmen.

2 VERANLASSUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Durch das LfULG als Auftraggeber ging dem Bieter Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) am 25.04.2019 auf elektronischem Wege die Aufforderung zu, die bisherigen Ergebnisse der Testung von Laborergebnissen zur elektrochemischen Sulfatabtrennung aus Grubenwässern in der Pilotanlage Rainitzta einer ökonomischen Betrachtung zu unterziehen. Ein entsprechendes Angebot sollte dem Auftraggeber bis zum 15.05.2019 vorgelegt werden.

Gemäß Aufgabenstellung war zunächst die Entwicklung des RODOSAN®-Verfahrens von Beginn an zu dokumentieren und zu bewerten, einschließlich des aktuellen Standes. Weitergehend waren im Rahmen einer Gegenüberstellung weitere Verfahren zur Sulfatabtrennung aus Bergbauwässern, insbesondere Nanofiltration und die Verwendung von Biopolymeren ebenfalls zu beschreiben und zu bewerten. Kriterien sollten dabei Effizienz, Kosten, Vor- und Nachteile, Aufwand und Abfallprodukte sein. Eine Kosten-Nutzen-Analyse für jedes der Verfahren sollte die Anwendung in der Praxis beschreiben. Entsprechend des recherchierbaren Entwicklungsstandes der nicht-elektrochemischen Verfahrensansätze konnte die vergleichende Bewertung nach den vorgenannten Kriterien ggf. nur im Rahmen von Abschätzungen vorgenommen werden oder musste im Einzelfall auch offenbleiben.

In einem zweiten Bearbeitungsschritt soll ein Konzept für die Errichtung und den Betrieb einer Pilotanlage erarbeitet werden, das Angaben zu folgenden Aspekten enthält:

- notwendige Durchsatzleistung/Reinigungsleistung in m³/d
- tägliche Anlagenkosten bzw. je m³ abzureinigendes Wasser
- notwendige Mindestlaufzeit der Anlage in Tagen (Amortisierung)
- Ökonomische Betrachtung
 - Anlagenkosten
 - Energieaufwand pro kg Dünger/Nährstoff
 - Wasserwirtschaftliche Vorteile der Sulfatentfernung
 - potenzieller Ertrag Düngemittelverkauf

Abschließend ist eine kritische Bewertung des Verfahrens hinsichtlich Praxistauglichkeit auf dem aktuellen Stand zur Reinigung von Bergbauwässern vor dem Hintergrund der Wasserrahmenrichtlinie vorzunehmen.

Die Ergebnisse, Weiterentwicklungen und Erfahrungen aller bisher gelaufenen Vorhaben und Erprobungen (Labor- und Praxisversuche) waren in die Umsetzung des Auftrages einzubeziehen. Die Arbeiten, Probleme und Entscheidungen sollten dabei im Bericht dokumentiert und fachlich begründet werden.

3 RELEVANZ DER PROBLEMATIK MIT BEZUG ZUM FREISTAAT SACHSEN

Seit ca. 1995 werden deutlich steigende Sulfatkonzentrationen in der Spree nachgewiesen. Die in die Spree emittierte Gesamtmenge an Sulfat belief sich dabei auf ca. 175.000 t/a bei einem mittleren Durchfluss am Pegel Fürstenwalde von 20 – 24 m³/s, von denen mit ca. 100.000 t/a (2014/2015) der größere Anteil aus dem aktiven Braunkohlebergbau stammte, während Abflüsse aus dem Verantwortungsbereich der LMBV mbH mit etwa 45.000 t/a zur Sulfatbelastung beitragen^{/3/}. Weitere größere Mengen werden diffus über Grundwasserzutritte in die Spree eingetragen. Als größere Emittenten im aktiven Bergbau auf sächsischem Gebiet sind die WBA (Wasserbehandlungsanlagen) Tzschelln (ca. 44.000 t/a), Kringelsdorf (ca. 25.000 t/a) und Schwarze Pumpe (ca. 40.000 t/a, anteilig) sowie die Ableitungen aus Burghammer zu nennen. Im Sanierungsbergbau der LMBV tragen auf (teilweise) sächsischem Gebiet die Restseen Burghammer (ca. 18.900 t/a, Spree) und die Seenkette Sedlitz-Skado-Koschen-Ilse-See (anteilig, Schwarze Elster) zur Sulfatbelastung bei. Die Daten beziehen sich auf den Zeitraum 2012-2015 (^{/3/}, S.44-50).

Für die Sulfatkonzentration in der Spree wurden in der Vergangenheit Pegel-bezogene Richtwerte festgelegt, wobei für den Pegel Spremberg-Wilhelmsthal Zielwert von 450 mg/l gilt, der bereits in der Vergangenheit gelegentlich überschritten wurde. Im sehr trockenen Sommer des Jahres 2018 kam es zur dauerhaften Überschreitung dieses Zielwertes, da ein immer größerer Teil des Abflusses an der Messstelle aus Sumpfungswässern des Bergbaus bestand. Letztlich sahen sich die Behörden des Landes Brandenburg veranlasst, den Zielwert auf 500 mg/l anzuheben ^{/4/}. Man kann davon ausgehen, dass sich witterungsbedingt die Situation im Jahr 2019 ähnlich dargestellt hat.

Als langfristig bedeutend sind auch die Sulfateinträge in Pleiße und Weiße Elster ^{/5/} infolge des aktiven Bergbaus und des Sanierungsbergbaus im Mitteldeutschen Revier anzusehen, die ebenfalls ca. 10.000 t/a erreichen. Daneben gibt es im Freistaat Sachsen eine erhebliche Anzahl weiterer kleinerer und mittlerer Sulfatemittenten, die originär dem früheren Erz- und Steinkohlenbergbau zuzuordnen sind. Zu den größeren gehören die Haldenabflüsse aus dem Steinkohlenbergbau in den ehemaligen Förderrevieren Zwickau, Oelsnitz und Freital, die Uranerzgrube Königstein und einige industrielle Absetzanlagen des ehem. (Uran)Erzbergbaus. So wurden am Auslauf des Tiefen Elbstollns, der das Freital-Döhlener Revier zur Elbe hin entwässert, Sulfatkonzentrationen von 400 – 600 mg/l gemessen ^{/6/}. Generell können aufgrund der relativ hohen Schwefelgehalte der Steinkohlen (ca. 1,5 bis ca. 3%) sehr sulfatreiche Sickerwässer aus den Halden bzw. bei Flutung und Überlauf der Gruben erwartet werden. Im Unterschied zum Lausitzer- und Mitteldeutschen Revier handelt es sich hierbei überwiegend um Emissionen von lokaler Bedeutung, die zumindest im Hinblick auf die qualitätsgerechte Trinkwasserversorgung im Vergleich zu den Verhältnissen im Einzugsbereich der Spree weniger relevant sind. Gleichwohl können auch sie u.a. auch den ökologischen Zustand der betroffenen Vorfluter negativ beeinflussen.

4 WIRKUNGEN VON GELÖSTEN SULFATIONEN IN OBERFLÄCHEN- UND GRUNDWÄSSERN

Von Sulfationen gehen bei den üblicherweise in Gewässern vorkommenden Konzentrationen keine schädlichen Wirkungen auf die menschliche Gesundheit aus. Dennoch hat der Gesetzgeber mit dem in der Trinkwasserverordnung festgelegten Grenzwert von 250 mg/l, der im Übrigen auch auf Badegewässer anzuwenden wäre, einen relativ niedrigen Höchstwert der Konzentration festgelegt. Begründet ist dies vor allem durch geschmackliche Veränderungen, die bei höheren Konzentrationen zunehmend wahrnehmbar sind. Der Aspekt der Korrosion in Trink- und Abwasserleitungsnetzen spielt dabei allerdings auch eine gewisse Rolle. So können in stagnierenden Wässern sowohl elektrochemisch als auch biochemisch initiierte Sulfatreduktionsprozesse auftreten, was in der weiteren Folge schwerwiegende Korrosionsschäden nach sich ziehen kann. Bekannt sind diese als SSCC (Sulphide Stress Corrosion Cracking) an metallischen Werkstoffen. Wird der intermediär gebildete Schwefelwasserstoff unter Sauerstoffzutritt wieder oxidiert, entsteht dabei Schwefelsäure. Diese greift vor allem die mineralischen Baustoffe im Kanalisationsbereich an und führt dort bekanntermaßen schon in relativ kurzen Zeiten zu schwerwiegenden Schäden. Bzgl. der Höhe der hierdurch verursachten Schäden gibt es bislang nur Schätzungen in einer Spannweite von ca. 0,5 -1,0 Mrd. €/a /7/ für Deutschland.

Auch Sulfatanionen an sich können Beton schädigen, wenn sie in diesen eindiffundieren und dort Sekundärminerale bilden, wie Ettringit und Thaumasit (ein Ca-Silicat-Sulfat-Carbonat-Mineral). Die Minerale entfestigen den als Bindemittel vorliegenden Zementstein (das sog. CSH-Gel) und zerstören so die Betonstruktur /8/. Als Richtwert für die Einstufung eines Wassers als betonaggressiv aufgrund des Sulfatgehaltes wird eine Konzentration >200 mg/l angesehen /9/. DIN 1045-2 kann eine Klassifizierung von Wässern nach sog. Betonangriffsklassen entnommen werden, bei der neben der Sulfatkonzentration auch andere Parameter (u.a. pH-Wert, Chlorid- und Ammoniumkonzentration, freie Kohlensäure) eine Rolle spielen können. Wässer mit bis zu 600 mg/l Sulfat geltend als schwach angreifend, solche mit bis zu 3.000 mg/l als mäßig angreifend. Höhere Gehalte freier Kohlensäure oder pH-Werte <5,5 erhöhen die Schadwirkung bei gegebener Sulfatkonzentration jeweils deutlich. Sulfat-bedingte Betonschädigungen konnten nach relativ kurzer Zeit u.a. an einer Brücke über den Barbarakanal (Lausitzer Seenkette) sowie im Bereich eines Überleiters im Tagebau Cospuden beobachtet werden /10/.

Sulfat (Schwefel) ist essentieller Bestandteil des Zellmetabolismus und am Aufbau schwefelhaltiger Aminosäuren (Cystin, Cystein, Methionin) und zahlreicher Enzyme beteiligt. Ein Schwefelmangel in der Ernährung hat daher nachteilige gesundheitliche Wirkungen. Allerdings heißt dies keinesfalls, dass Schwefel (Sulfat) vom Organismus unbegrenzt toleriert wird.

Von den unerwünschten gesundheitlichen Wirkungen einer Sulfataufnahme mit dem Trinkwasser ist die laxative am bekanntesten. In Studien der US-EPA wurde hierfür ein Konzentrationsschwellenwert von rund 600 mg/l ermittelt, ab dem ein signifikanter Effekt nachweisbar ist /11/. Kleinkinder reagieren sehr viel empfindlicher als Erwachsene und die Sensibilität variiert in der Bevölkerung naturgemäß erheblich. Die lethale Aufnahmedosis liegt dieser Literaturquelle zu Folge bei ca. 200 mg Sulfat (als $MgSO_4$) je kg Körpergewicht für Warmblüter.

Die Konzentrationswerte in den genannten Wasserwerken liegen deutlich unterhalb des Schwellenwertes und auch in größeren Vorflutern wird ein solcher Wert (600 mg/l) gewöhnlich nicht erreicht. Meteorologische Stresssituationen wie lange Trockenperioden können aber durchaus zum Überschreiten dieses Wertes in der Vorflut führen. Ebenso weisen kleinere Vorfluter, die Mehrzahl der Ableitungen aus den WBA im Bergbau und zahlreiche Tagebauseen Sulfatkonzentrationswerte oberhalb dieser umweltmedizinisch relevanten Schwelle auf.

Leichte Symptome können daher nach der Aufnahme solcher Wässer z.B. durch Verschlucken beim Baden ggf. auftreten. Differenzierter zu betrachten ist möglicherweise die Sulfataufnahme bei Schwangeren, wie neuere Untersuchungen zeigen /12/.

Als nachteilig wird auch die Wirkung des Sulfats auf die Zusammensetzung des Zoobenthos und bzgl. der Remobilisation von Phosphat beschrieben /13/.

5 VERFAHREN ZUR SULFATABTRENNUNG AUS WÄSSERN

Im Laufe von Jahrzehnten wurden eine Vielzahl von Verfahren zur Behandlung von Bergbauwässern vorgeschlagen /14/, /15/, /16/, /17/, die zumindest teilweise auch eine Abtrennung von Sulfat ermöglichen. Bei konventioneller Grubenwasserbehandlung mittels Belüftung und/oder Zugabe von Alkalinität kann die Sulfatkonzentration in der Regel nicht vermindert werden. Eine Zusammenstellung der Verfahren bzw. Verfahrensguppen, die bislang im Kontext einer Sulfatabtrennung aus Bergbauwässern intensiver bzw. in größerem Maßstab betrachtet wurden, kann Tabelle 1 entnommen werden.

Mit Fällungsverfahren lassen sich durchaus größere Anteile von Sulfat aus den Wässern zu vergleichsweise moderaten Kosten abtrennen (vgl. *Bowell*, /15/) abtrennen, allerdings sind für die Entsorgung der dabei in großer Menge anfallenden Schlammrückstände weitere Aufwendungen erforderlich. Geeigneten Deponieraum zu finden, stellt sich dabei zunehmend als problematisch dar. Mittels druckgetriebener Membranverfahren wie Umkehrosmose und Nanofiltration lässt sich prinzipiell nahezu vollentsalztes Wasser erzeugen, was Literaturangaben zu Folge mit Kosten von ca. 0,80 €/m³ verbunden ist. Dabei nicht berücksichtigt ist jedoch die Entsorgung der dabei umfangreich anfallenden Sekundärabfalllösungen. Bei deren Berücksichtigung können sich die Kosten je nach Split zwischen Permeat- und Konzentratstrom leicht auf das Doppelte und mehr erhöhen. Ggf. ist auch eine Vorbehandlung des Wassers erforderlich, was weitere Kosten verursacht.

Die biochemischen Verfahren nutzen die Fähigkeit natürlich vorkommender Sulfat-reduzierender Bakterien zur Fixierung des Schwefels aus. Leider ist dies in Praxis mit einigen Schwierigkeiten verbunden, sodass selbst unter günstigen klimatischen Bedingungen mit Prozesskosten von ca. 1,0 US-\$/m³ in technischen Anlagen zu rechnen ist /18/. Mittels Ionenaustausch lassen sich die gelösten Ionen sehr selektiv abtrennen. Allerdings gilt diese Technologie auch wegen des hohen Aufwandes zu Regeneration der Ionenaustauscher als ausgesprochen teuer. An der Entwicklung eines elektrochemischen Verfahrens zur Sulfatabtrennung wurde insbesondere bei VKTA Rossendorf e.V. intensiv gearbeitet. Seit 2014 werden diese Aktivitäten beim Auftragnehmer fortgesetzt.

Tabelle 1: Verfahren zu Sulfatabtrennung

Verfahren	Wirkung	Anmerkung
Fällung	Entfernung schwer löslicher Komponenten	z.B. Walhalla- und SavMin-Verfahren, Sekundärabfallaufkommen (Schlämme)
Umkehrosmose, Nanofiltration	Entsalzung	wenig selektiv, Sekundärabfallaufkommen (Mischkonzentrate), Vorbehandlung nötig
Biochem. Verf.	Sulfatentfernung via Reduktion zu Sulfid	Sekundärabfälle, Durchsätze niedrig (Raum-Zeit-Ausbeuten), instabil,
Ionenaustausch	Entsalzung/Enthärtung	Selektiv, aber Sekundärabfallaufkommen
Elektrochemische Verfahren	Teilentsalzung, Schwermetallfällung, Pufferkapazität	relativ teure Anlagentechnik, Erzeugung von Wertstoffen (Sulfatdünger, Wasserstoff, Gips, Kalk)

6 DOKUMENTATION DER ENTWICKLUNG DES RODOSAN®-VERFAHRENS

6.1 VERFAHRENSBESCHREIBUNG

Das Verfahrensprinzip des RODOSAN®-Verfahrens ist in Abb. 1 vereinfacht dargestellt. Sulfatreiches/schwefelsaures schwermetallhaltiges Wasser wird durch den Kathodenraum einer Membranelektrolysezelle geleitet. Wird an die Elektroden der Zelle eine ausreichend hohe Gleichspannung angelegt, erfolgt eine elektrochemische Wasserzersetzung, bei der an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff freigesetzt wird. Als unmittelbare Folge steigt der pH-Wert im Kathodenraum an, sodass hydrolysierbare Kationen (Fe, Al, Mn, Ca...) hydrolysieren und ausgefällt werden. Die zuvor an diese Ionen gebundenen Sulfatanionen haben nun kein ihre Ladung (zweifach negativ) kompensierendes Gegenion (Kation) mehr und werden (Gesetz der Elektroneutralität) vom elektrischen Feld zur Wanderung durch die Ionenaustauschermembran hindurch in den Anodenraum gezwungen und dort angereichert. Im Anodenraum werden sie dann mit den in der Anodenreaktion gebildeten Protonen zu Schwefelsäure umgesetzt. Diese Schwefelsäure wird bei Erreichen einer bestimmten Konzentration kontinuierlich aus dem Prozess entnommen und kann nachfolgend durch einfache chemische Prozesse z.B. zu Ammoniumsulfat umgesetzt werden. Das aus dem Kathodenraum ablaufende Wasser mit In-situ erzeugter Pufferkapazität ist teilentsalzt, und je nach gefordertem Abreicherungsgrad, mindestens als Brauchwasser nutzbar. Durch die Injektion von CO₂ in den Kathodenraum wird die erzeugte Pufferkapazität ebenso wie die elektrische Leitfähigkeit stabilisiert. Letzteres ist aus energetischen Gründen vorteilhaft.

Der Grad der Abreicherung wird in erster Linie durch die angewandte Stromdichte bestimmt, in zweiter Linie durch den Volumenstrom im Kathodenraum. Oberhalb eines bestimmten Offset-Wertes der Stromdichte ist daher der Grad der Abreicherung theoretisch

beliebig zwischen 0 und ca. 95 % einstellbar, allerdings steht einer Abreicherung auf Ablaufkonzentrationen $<$ ca. 350 mg/l eine wirtschaftlich nicht vertretbar hohe Zellspannung infolge Verarmung an Ladungsträgern entgegen, sodass dies für technische Anwendungen nicht relevant ist. Die bisherigen Erfahrungen legen nahe, dass im Hinblick auf die Gesamtkosten der Behandlung (Abschreibung auf Anlagenkosten und Prozesskosten) Abreicherungsgrade bis zu 60 % für hohe Volumenströme und niedrige bis mittlere Sulfatkonzentrationen im Zulauf zu akzeptablen Kosten führen würden.

Die Elektrolyseanlage ist modular aufgebaut und besteht aus einer entsprechenden Anzahl jeweils identischer Zellen, die zu jeweils 50 – 150 Stck. in sogenannten Racks (Gestellen) zusammengefasst sind. Mit einem solchen Rack lassen sich je nach hydrochemischen Gegebenheiten bzw. Sanierungserfordernissen Aufbereitungsleistungen zwischen ca. 10 und 75 m³/h erzielen. Jedes Rack ist dabei einzeln steuerbar.

Durch Prozessmodifikationen wie mehrstufige Arbeitsweise konnten im Labormaßstab schon Abreicherungen $>$ 90% erreicht werden, was im konkreten Fall einer Abtrennung von 55 Mol/m³ bzw. 52,8 kg/m³ an Sulfat entsprach. Dabei wurde auch der größte Teil der Härtebildner (Ca, Mg) zielgerichtet mit entfernt.

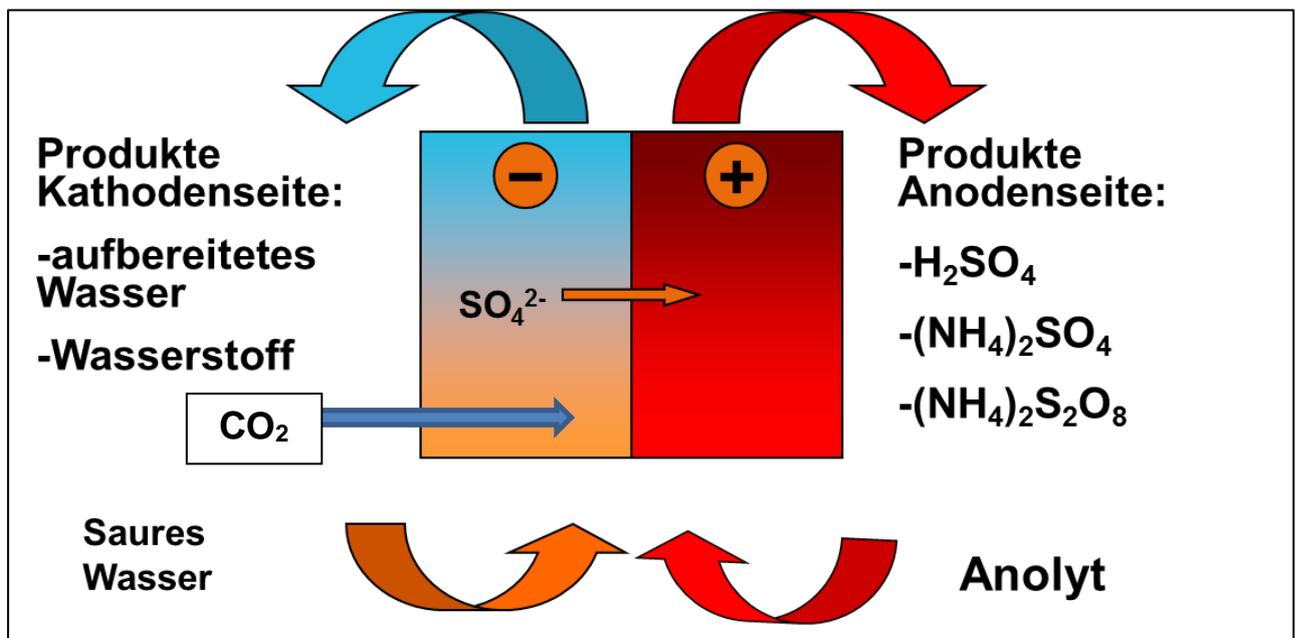


Abbildung 1: Verfahrensprinzip RODOSAN®-Verfahren

Im Prozess werden keine Stoffe (mit Ausnahme von in dem Falle umweltunschädlichen CO₂) in das aufzubereitende Wasser eingebracht und die abzutrennenden Stoffe werden in verwertbare Stoffe überführt, sodass mit Ausnahme geringer Mengen Regenerationslösungen keine Rückstandsproblematik zu erwarten ist. Negative Auswirkungen auf Wasser, Boden oder die Luft sind bei sachgemäßem Betrieb generell nicht zu erwarten. In bestimmten Abständen (Jahr) sind die Ionenaustauschermembranen zu tauschen und verbrauchte fachgerecht zu entsorgen. Dabei handelt es sich aber selbst bei großtechnischen Anlagen mit ggf. mehreren Racks nur um wenige t/a Abfall.

6.2 VERFAHRESENTWICKLUNG IN DER GRUNDLAGENFORSCHUNG

Die Entwicklungsarbeiten am späteren RODOSAN®-Verfahren wurden 1995 aufgenommen /19/. Dieses BMBF-Projekt (FKZ 02WB9533) hatte folgende Schwerpunkte:

- detaillierte Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten der gelösten Wasserinhaltsstoffe am Beispiel der Tagebauseen Sedlitz und Kahnsdorf/Witznitz
- Untersuchungen zum Einfluss der Speziation
- Untersuchungen zu Fällungsprozessen im Kathodenraum
- Auswahl geeigneter Elektrodenwerkstoffe und Ionenaustauschermembranen in elektrochemischen Untersuchungen
- Entwicklung und Test einer ersten kleinmaßstäblichen Elektrolysezelle
- Zellspannungsbilanzanalyse zur Optimierung

Bei Abschluss dieses Projektes wurden eine Sulfatabtrennung von 20 – 25 %, eine vollständige Entfernung von gelöstem Eisen und Aluminium, eine pH-Wertanhebung und eine Teilentsalzung nachgewiesen.

Fachliche Diskussionen mit potenziellen Anwendern und Empfehlungen von Herrn Prof. Dr. L. Luckner ließen in der Folge erkennen, dass ein höherer Grad der Sulfatabtrennung in der Praxis wünschenswert wäre. Nach einer zeitweiligen Unterbrechung der Entwicklungsarbeiten mangels Finanzierung gelang es im Jahr 2002 mit der Bearbeitung eines weiteren FuE-Projektes (FKZ BMBF: 02WB0265 / 13-8802.3522 (LfULG)) mit dem Ziel einer weiteren Verbesserung, Optimierung und Maßstabsvergrößerung zu beginnen /20/. Hauptaspekte dieses Projektes waren:

- hydraulische Optimierung des elektrochemischen Reaktors
- Erhöhung der Sulfatabtrennung u.a. durch Injektion von CO₂ in den Kathodenraum
- Optimierung des Anolyten
- Untersuchungen zur Anolytaufbereitung/Koppelproduktgewinnung für Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und Ammoniumperoxodisulfat
- Reaktorentwicklung und Maßstabsvergrößerung
- Funktionsnachweis im Dauerbetrieb (Labor)
- Kostenprognose für eine Verwertung

Im Ergebnis dieses Projektes konnte die Sulfatabtrennung auf 45% erhöht werden. Die neu entwickelte 500-cm²- Elektrolysezelle bildete die Grundlage für alle weiteren Anwendungen.

6.3 ANWENDUNGEN UND WEITERENTWICKLUNGEN DES VERFAHRENS

Die Funktionsweise der elektrochemischen Sulfatabtrennung konnte in den von 2006 – 2008 /21/ und 2010/2011 /22/ durchgeführten sog. PuD-Vorhaben im Auftrag der LMBV erfolgreich demonstriert werden. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Anlage und den Anlagenstandort.

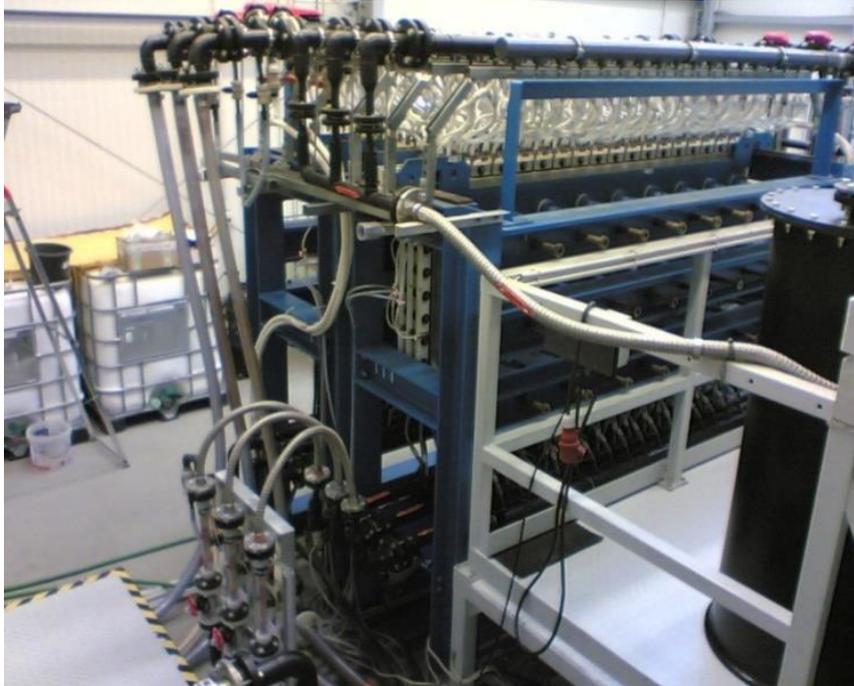


Abbildung 2: Elektrolyseblöcke Pilotanlage Rainitz



Abbildung 3: Anlagenstandort

In den Jahren 2006 – 2008 lag der Schwerpunkt auf der Erprobung der drei Grundvarianten des RODOSAN®-Verfahrens:

- (i) Ammoniumsulfatprozess
- (ii) Ammoniumperoxodisulfatprozess
- (iii) Schwefelsäureprozess

mit schwefelsaurem Wasser aus dem Sedlitzer See. Trotz erheblicher und teils sehr kurzfristiger Schwankungen in den hydrochemischen Parameter im Zulauf (SO_4^{2-} -Gehalte zwischen 680 und 950 mg/l) gelang es nach einer Anlaufphase, einen stabilen Anlagenbetrieb zu realisieren. Als energetisch günstigste Variante kristallisierte sich seinerzeit der Ammoniumperoxodisulfatprozess mit bis zu 27% Sulfatabtrennung heraus, aufgrund des teuren speziellen Anodenmaterials wurde diese Variante aber nicht weiterverfolgt. An zweiter Stelle lag der Ammoniumsulfatprozess ((ii), (AMS-Prozess)), bei dem direkt im Anodenkreis eine Umsetzung der abgetrennten Sulfatanionen zu Ammoniumsulfat erfolgte. Die Ammoniumkonzentrationen im Anlagenablauf waren dabei nur gelegentlich marginal (mg/l) erhöht. Der Schwefelsäureprozess (iii) wurde damals als weniger geeignet eingestuft.

Zwischenzeitlich war in Laboruntersuchungen gefunden worden, dass durch die Injektion von CO_2 in den Kathodenraum die Sulfatabtrennung im AMS-Prozess mindestens verdoppelt werden kann. Daraufhin wurde der Auftrag für ein weiteres PuD-Vorhaben zur Piloterprobung auch dieser Prozessmodifikation erteilt. Die Erprobung erfolgte mit vier verschiedenen Bergwässern:

schwefelsaures Wasser aus dem Sedlitzer See

Diese Kampagne verlief trotz witterungsbedingter Extrembedingungen im Zulauf (Temperaturen nahe dem Gefrierpunkt, Außentemperatur bis -20 °C) weitgehend störungsfrei, die Zielstellung bzgl. Sulfatabreicherung ($>50\%$ im Dauerbetrieb) wurde erreicht (Abb. 4).

vorbehandeltes (bekalktes) Sumpfungswasser aus dem Tagebau Nochten (ehem. Vattenfall)

Hierbei kam es zu massiven Kalkausfällung in allen Anlagenteilen einschließlich der vorgelagerten Zwischenspeicher. Häufige Membranperforationen erschwerten den Anlagenbetrieb enorm. Es kam infolge dessen zu hohen Ammoniumkonzentrationen im Ablauf.

mit Soda vorbehandeltes Wasser aus dem Bockwitzer See

Auch hier kam es im Dauerbetrieb zu erhöhten Ammoniumübertritten aus dem Anodenkreis bei höheren Stromdichten. Die Zielstellungen bzgl. Sulfatabreicherung wurden auch hier erreicht.

stark schwefelsaures und hoch mineralisiertes Wasser aus dem RL 111 (Lauchhammer)

Die extrem hohen Eisengehalte ($>0,5\text{ g/l}$) bereiteten anfänglich erhebliche Probleme, infolge hoher Stromdichten und Membranerweichung wurde der Ammoniumübertritt begünstigt. Die Zielstellung hinsichtlich Sulfatabtrennung ($>60\%$) wurde nach Verfahrensanpassung in der Endphase stabil erreicht.

Abb. 4 zeigt einen Vergleich der Schadstoffabtrennung für die o.g. Bergbauwässer.

Erkennbar ist, dass jeweils auch Al und Fe nahezu quantitativ und Mn zum größten Teil abgetrennt worden sind. Die In-situ-Erzeugung von Pufferkapazität belief sich je nach Wasser auf 5 – ca. 20 Mol/m³.

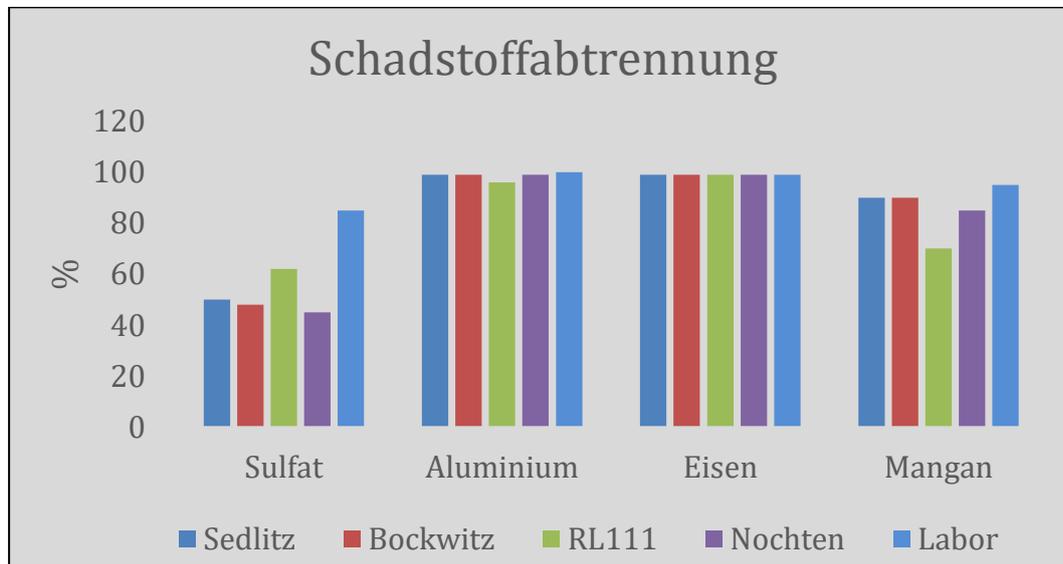


Abbildung 4: Vergleich der Schadstoffabtrennung für vier Bergbauwässer, PuD-Vorhaben 2010/2011

Wesentliche Kritikpunkte an den damaligen Ergebnissen waren:

- ein unzulässiger Ammoniumübertritt in den Anlagenablauf
- instabiler Anlagenbetrieb bei stärkerer Mineralisierung, infolge hohe Ausfallzeiten
- Verwertbarkeit des Koppelproduktes Ammoniumsulfat nicht hinreichend belegt
- zu hohe Energiekosten

In dem bereits erwähnten EU-Ziel-III-Teilprojekt /23/ gelang es zunächst, entsprechende Regenerationsprozesse zu entwickeln, die auch bei stark mineralisierten Wässern einen stabilen Prozessbetrieb zulassen. Im Dauerbetrieb (750 h) unter Bedingungen, die mit denen des PuD-Vorhabens vergleichbar waren (bekalktes Sumpfungswasser Tagebau Nochten), konnte die Anlagenverfügbarkeit von 60 auf über 90% erhöht werden, Prozessstörungen traten dabei nicht mehr auf. Damit konnte der erste wesentliche Kritikpunkt am Verfahren auf der Ebene Pilotmaßstab ausgeräumt werden.

Im Rahmen eines für das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie (LfULG) realisierten Dienstleistungsauftrags konnte der praktische Nachweis erbracht werden, dass das über die elektrochemische Sulfaterabtrennung erzeugte Ammoniumsulfat kommerziellen Düngemitteln mindestens gleichwertig ist und das keine Schadstoffe darin angereicht sind, die eine landwirtschaftliche Verwertung verhindern /24/. Dieser Nachweis wurde im Rahmen wissenschaftlicher Düngeversuche in der Versuchsanstalt des LfULG in Nossen erbracht (Abb. 5, 6). Insbesondere das auf Basis von Bockwitzer Wasser hergestellte Konzentrat K1 bewirkte den kommerziellen Düngern gegenüber (Ammonsalpeter) eine deutliche

Ertragssteigerung bei gleicher Nährstoffgabe. Untersuchungen durch ein akkreditiertes Speziallabor (VD-LUFA, Kiel) ergaben keinerlei Hinweise auf schädliche Inhaltsstoffe (Tabelle 2).



Abbildung 5: Systematische Untersuchung der Düngewirkung von auf Basis von Bergbauwasser (Bockwitz) erzeugten AMS-Konzentraten mit Sommerweizen

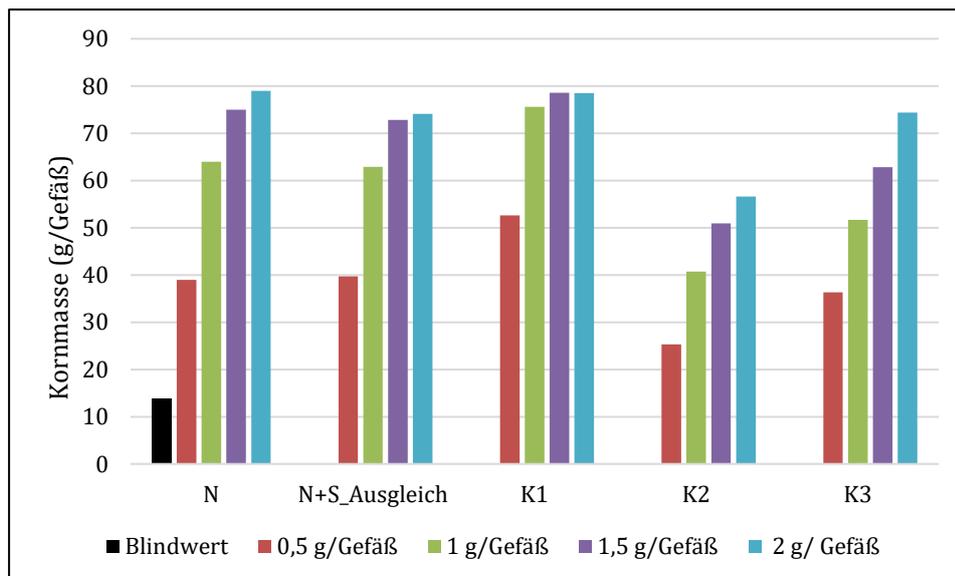


Abbildung 6: Vergleich der geernteten Kornmassen je Pflanzgefäß zwischen kommerziellen Düngern („N“, „N+S_Ausgleich“) und von Konzentraten auf Basis von Bockwitzer Bergbauwasser

Tabelle 2: Ergebnisse Düngemitteluntersuchung an den erzeugten Konzentraten

Parameter	Vorkonzentrat 50g/l H ₂ SO ₄ + NH ₃ OH	Konzentrat (NH ₄) ₂ SO ₄	Konzentrat (NH ₄) ₂ SO ₄ + CO(NH ₂) ₂
Nährstoffanalytik			
Dichte (kg/m ³)*	1,028	1,239	1,151
Chlorid (%)	<0,10	0,30	0,54
Carbamidstickstoff (%)	0	0	3
Ammoniumstickstoff (%)	1,3	8,4	4,1
Gesamtstickstoff (%)	1,3	8,4	7,1
Schwefel gesamt (%)	1,5	9,3	4,9
Natrium (g/kg)	1,0	-	9,5
Calcium (%)	<0,1	-	<0,1
Spurenmethalle			
Selen (mg/kg)	<0,2	-	<0,2
Arsen (mg/kg)	<2,0	-	<2,0
Blei (mg/kg)	<1,0	-	<1,0
Cadmium (mg/kg)	<0,20	-	<0,20
Chrom (mg/kg)	<5	-	<5
Nickel (mg/kg)	<5	-	<5
Quecksilber (mg/kg)	<0,05	-	<0,05
Thallium (mg/kg)	<0,1	-	<0,1

Auch die Gehalte an PAKs, polychlorierten Dibenzofuranen und Dioxinen sowie an Perfluortensiden lagen unter der Nachweisgrenze.

Mit Unterstützung des LfULG wurde die Konformität entsprechend Deutschem bzw. EU-Düngemittelrecht bewertet. Demnach ist ein Inverkehrbringen nach EU-Recht möglich, wenn der Stickstoffgehalt auf 15% N aufgestockt wird. Dies ist durch Zumischen einfach zu erreichen. Ansonsten stehen dem Inverkehrbringen keine Hemmnisse entgegen. Das Inverkehrbringen nach deutschem Düngemittelrecht wäre auch schon mit den hier erreichten Nährstoffgehalten möglich, jedoch steht dem derzeit noch eine juristische Begrifflichkeit entgegen. Demnach müsste das Bergbauwasser als Abwasser deklariert werden oder der Katalog der zulässigen Ausgangsstoffe wäre im Rahmen eines formellen Antragsverfahrens beim Bundeslandwirtschaftsministerium um Bergbauwässer zu erweitern. Die Voraussetzungen hierfür sind jedenfalls gegeben.

Mit diesen Untersuchungen konnte der fundierte Nachweis der Verwertbarkeit des über die elektrochemische Sulfatabtrennung erzeugten Ammoniumsulfatdüngers durch behördliche Untersuchungen abgesichert erbracht werden.

Im Zuge des zuletzt erwähnten LfULG-Auftrags war es auch möglich, weitere Untersuchungen zum Schwefelsäureprozess im Labormaßstab durchzuführen. Dabei gelang es, die Sulfatabtrennung in Abhängigkeit vom Durchfluss von bislang 18 auf bis zu 60% zu steigern (Abb. 7), sodass der optimierte Schwefelsäureprozess nunmehr bzgl. Trennleistung dem AMS-Prozess nahezu ebenbürtig ist. Er erfordert allerdings einen etwas höheren Energieaufwand bei jeweils gleicher Trennleistung, was auf die sog. Protonenleckage der Ionenaustauschermembran zurückzuführen ist. Dass Ammoniumionen in das Ablaufwasser gelangen, ist bei dieser Prozessvariante physikalisch ausgeschlossen.

Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit der Sulfatabtrennung von der angewandten Stromstärke (Stromdichte) für Durchflüsse von 7,5 und 10 l/h. Diese Durchsätze entsprechen Werten von ca. 300 bzw. 400 l/h für kommerzielle Elektrolysezellen. Die Untersuchungen wurden in diesem Falle mit Wasser aus dem RL Bockwitz (LMBV mbH) durchgeführt (Sulfatkonzentration 1.060-1.150 mg/l).

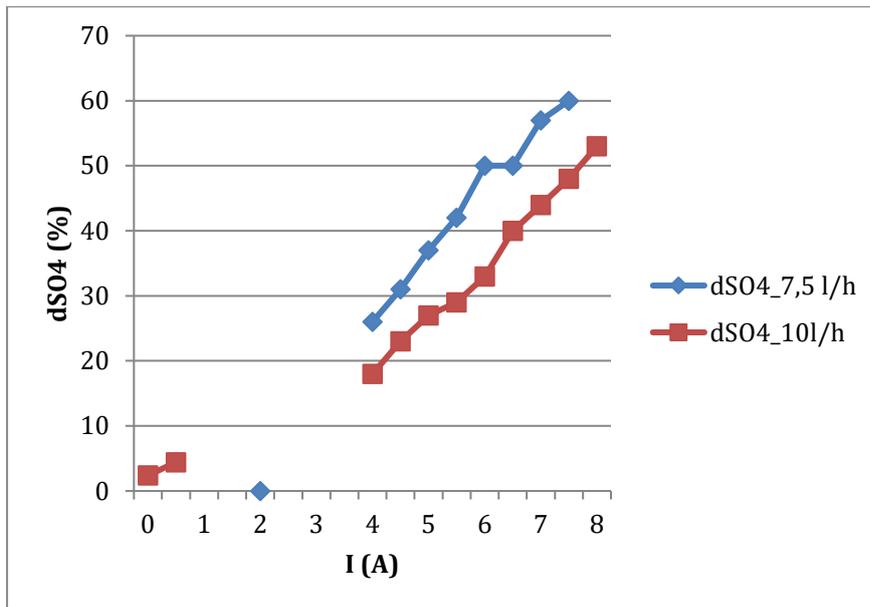


Abbildung 7: Sulfatabtrennung im Laborversuch, optimierter Schwefelsäureprozess, Bockwitzer Wasser

Die spezifischen Energieverbrauchswerte liegen für den Versuch bei 7,5 l/h über einen weiten Bereich bei Werten <1 kWh/Mol und sind damit ebenfalls mit jenen für den AMS-Prozess annähernd vergleichbar (Abb. 9).

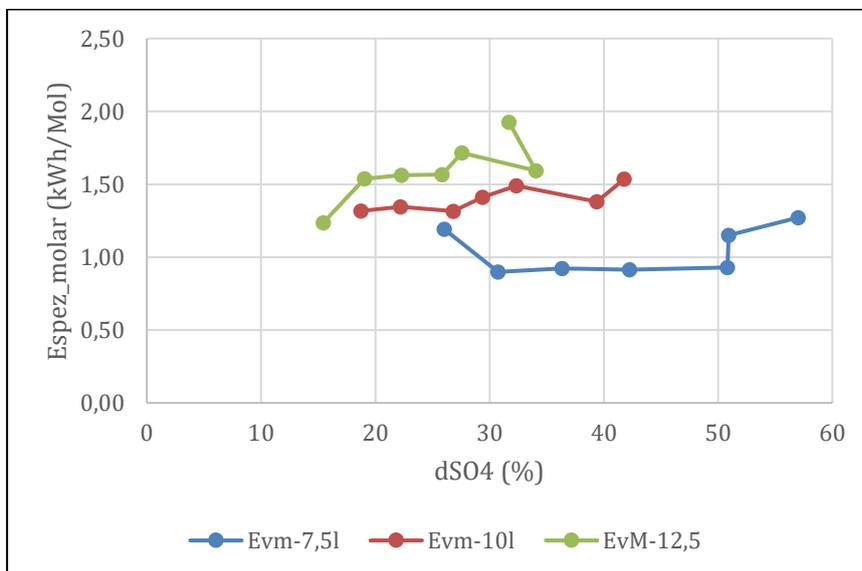


Abbildung 8: Molarer spezifischer Energieverbrauch in Abhängigkeit von der Sulfatabtrennung

Abb. 8 lässt sich auch so interpretieren, dass das Verfahren sowohl bei hohen Durchsätzen und niedrigerer Sulfatabtrennung als auch bei niedrigen Durchsätzen und hoher Trennleistung ähnlich effektiv arbeiten kann. Dies ist auch praktisch von Interesse, z.B. in dem Falle, wenn längere Trockenperioden mit niedrigem Abfluss in der Vorflut eine

besonders hohe Sulfatabtrennung erfordern. Andererseits kann die Anzahl der zu betreibenden Module zeitweilig unter Kosteneinsparung deutlich reduziert werden, wenn hohe Volumenströme in der Vorflut eine geringere Abtrennung erfordern.

Innerhalb eines weiteren FuE-Auftrags, der Untersuchungen zur Behandlung stark mineralisierter Bergbauwässer zum Gegenstand hatte, gelang im Labormaßstab eine Abreicherung von über 90% im mehrstufigem Verfahren bei gleichzeitiger Abtrennung von Uran /25/.

Ausgewählte Ergebnisse zur Weiterentwicklung des Verfahrens wurden in den letzten Jahren auch auf internationalen Tagungen dem Fachpublikum vorgestellt /26/, /27/, /28/.

7 ABLEITUNG VON ZIELWERTEN VON SULFAT FÜR DIE BEHANDLUNG SULFATREICHER WÄSSER

Konkret benannte allgemeinverbindliche Umweltqualitätsnormen und Schwellenwerte für die Sulfatkonzentration in Grund- und Oberflächenwässern können den bereits erwähnten Rechtsverordnungen entnommen werden. In der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) /29/ werden zudem in Nr. 19 und 26 der Präambel sowie in Artikel 1 allgemeine Anforderungen formuliert wie die Verbesserung der aquatischen Umwelt (Nr. 19), das Ziel einer Trendumkehr bei der Belastung mit umweltschädlichen Wasserinhaltsstoffen (Nr. 26, Artikel 1 Nr. 1). Artikel 4 konkretisiert die Umweltziele. Für Wasserkörper/Gewässer mit hoher anthropogener Umweltbelastung sind weniger strenge Umweltziele möglich, wenn die Erreichung dieser Ziele mit unverhältnismäßigem Aufwand verbunden ist (Nr. 31). Die Zielsetzungen der WRRL wurden in den Folgejahren in nationales Recht überführt, wie das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) /30/ und daraus abgeleitet die o.g. Grundwasser- und die Oberflächenwasserverordnung (§§ 47 und 27 WHG).

Die Oberflächengewässerverordnung /31/, § 5 enthält Vorgaben zur Einstufung des ökologischen Zustandes der Gewässer, nach der die jeweils schlechteste Einstufung für die Beurteilung einer biologischen Komponente maßgebend ist. In diese Beurteilung fließen chemische Parameter mit ein. Anlage 7 zu § 5 der Verordnung ist eine Sulfatkonzentration ≤ 25 mg/l als kennzeichnend für einen sehr guten ökologischen Zustand zu entnehmen, für einen guten ökologischen Zustand Konzentrationswerte ≤ 200 mg/l entsprechend Anlage 7, 2.1.2 für Gewässer vom Typ 15 (Spree). Dabei spielt auch die Verwendung von Oberflächenwasser für die Trinkwassergewinnung eine Rolle. Für Grundwasser wurde auch unter diesem Bezug ein Schwellenwert der Sulfatkonzentration von 250 mg/l festgelegt /32/.

Die Festlegung von Schwellenwerten und von indikativen Werten für den ökologischen Zustand eines Gewässers für Sulfat begründeten zumindest bislang kein staatliches Eingreifen im Sinne einer Festlegung von strengeren Grenzwerten für eine Sulfateinleitung. Vor dem Hintergrund der Risiken bzgl. Grenzwerteinhalten in Wasserwerken Friedrichshagen und Briesen wurden von der Regierung des Landes Brandenburg jedoch Immissionsrichtwerte für die Sulfatkonzentration in der Spree festgelegt. Für den Pegel Spremberg-Wilhelmsthal liegt dieser wie erwähnt bei 450 mg/l (90%-Perzentil) und für

Rahnsdorf bei 220 mg/l. Als Voraussetzung für die dauerhafte Einhaltung wird die vollständige Betriebsbereitschaft der Speicher Lohsa II, Bärwalde und Burghammer genannt /33/. Weitere Anhaltspunkte für aus medizinisch/toxikologischer Sicht tolerierbare Sulfatkonzentrationen in Oberflächengewässern ergeben sich auf Basis der Ausführungen in Abschnitt 3. Demnach wäre eine darauf basierende maximal tolerierbare Konzentration im Bereich von 500 – 600 mg/l anzusetzen. Für einen solchen Wert (500 mg/l) sprechen auch die Festlegungen für die hygienische Qualität von Tränkwasser /34/ in der Tierhaltung. Der Parameteraufstellung in /34/ ist explizit ein Grenzwert von 500 mg/l für Sulfat zu entnehmen. Ein Wert in dieser Größenordnung ergibt sich zudem auch aus den Ausführungen zur Betonaggressivität.

Der mittlere Durchfluss der Spree bei Spremberg beträgt ca. 12,7 m³/s, die mittlere SO₄²⁻-Konzentration ca. 370 mg/l. Daraus ergibt sich eine mittlere Sulfatfracht von 4,7 kg/s. Soll zur Einhaltung der Umweltqualitätsnorm der OGewV die mittlere Sulfatkonzentration auf 200 mg/l (guter ökologischer Zustand) bei mittlerem Durchfluss vermindert werden, dann wäre die Sulfatfracht entsprechend 12,7 m³/s x (0,370 – 0,200 kg/m³ SO₄²⁻) = 2,16 kg/s SO₄²⁻ um eben diesen Betrag zu vermindern. Unter Berücksichtigung der Ausführungen in Abschnitt 3 zu den Hauptemissionsquellen würde dies bedeuten, die Sulfatfracht aus Sanierungs- und aktivem Bergbau (Bezugszeitraum 2012-2015) um 48% oder um 69.288 t/a zu vermindern. Nimmt man ferner an, dass die Hauptemittenten zu gleichen Anteilen zur Frachtverminderung beitragen würden, ergibt sich für den aktiven Bergbau eine Reduzierung der Einträge um 48.000 t/a (gerundet) und für den Sanierungsbergbau um rund 21.000 t/a. Im Hinblick auf die o.g. WBA oder Ausleitungen aus Tagebauseen als Hauptemissionsquellen ergibt sich ferner, dass zur Erreichung einer solchen Zielstellung neben den hier exemplarisch zu betrachtenden zwei Anwendungsfällen im Einzugsgebiet der Spree noch weitere zu betrachten wären.

8 ANGABEN ZUR HYDROCHEMIE DER ZU BETRACHTENDEN WÄSSER

In der Auftaktberatung im LfULG am 19.08.2019 wurde auch über die Auswahl der Bergbauwässer gesprochen, auf die in der anzufertigenden Studie Bezug genommen werden soll. Vorgeschlagen wurde dabei, das Wasser aus dem Ablauf der WBA Tzschelln der LEAG und ein bergbau-beeinflusstes Oberflächenwasser aus dem Bereich der LMBV mbH einzubeziehen. Nach darauffolgender Abstimmung mit der LMBV wurde von dieser u.a. ein Datensatz zum Restsee Burghammer / Speichersystem Lohsa II zur Verfügung gestellt. Lohsa II wird von Seiten der Landesregierung Brandenburg wie erwähnt entscheidende Bedeutung für die Sulfatkonzentrationssteuerung in der Spree zugemessen. Als weiteres Beispiel wurde der Zulauf der WBA Plessa angeführt, der in die Schwarze Elster eingeleitet wird, da diese Lokalität exemplarisch einen Ansatzpunkt für den Einsatz von Biosorptionsverfahren zur Fe- und ggf. Sulfatabtrennung darstellen könnte. Fe ist in den Ablaufwässern der WBA Tzschelln und der Restlochkeite Burghammer kaum noch enthalten. Die Schwarze Elster fällt im Raum Großkoschen bis Ruhland in langen Trockenperioden öfter trocken, sodass der Abfluss abschnittsweise und teils über Monate hinweg fast nur noch aus Einleitungen aus den WBA Rainitz und schwefelsauren Zuflüssen aus dem Raum Plessa besteht.

Tabelle 3: Angaben zur Hydrochemie der betrachteten 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

Der mittlere Durchsatz der WBA Tzschelln lag im Jahr 2018 bei 0,88 m³/s, woraus sich eine SulfatGesamtfracht von 1,43 kg/s oder von 45.100 t/a ergibt, die in die Spree abgeführt wird. Für Burghammer sind die tatsächlichen Frachten schwierig zu ermitteln, da lt. Angaben der LMBV mit stark schwankenden Abflüssen zwischen 0 und 7 m³/s zu rechnen ist. Eine wie auch immer beschaffene Anlage zur Sulfatabtrennung auf die maximale Abgabemenge auszulegen wäre wirtschaftlich wenig sinnvoll. Für eine Abschätzung der Sulfatmissionen ergeben sich bei mittlerer Ableitmenge von 3,5 m³/s und bei einer hier etwas willkürlich angenommenen von 1,3 m³/s als technisch plausible Anlagenauslegungsgröße die in Tabelle 4 dargestellten Frachten. Den Angaben in /3/ zufolge lag die abgeleitete Sulfatmenge aus Burghammer im Bezugsjahr 2014 bei 18.400 t, sodass eine Bemessung der Anlagenkapazität auf 1,3 m³/s angesichts fallender Sulfatkonzentration im abgeleiteten Wasser (es muss dann ein zunehmend größerer Volumenstrom behandelt werden, um die gleiche Sulfatmenge abzutrennen) dieser Tendenz im Sinne einer Schätzung Rechnung trägt. In den letzten Jahren war ein weiterer Rückgang der Sulfatkonzentration festzustellen mit Werten zwischen 430 (eigene Messung, Probenahme 14.11.2019) und ca. 500 mg/l.

Tabelle 4: Abflüsse und Frachten aus den betrachteten Grubenwasserbehandlungsanlagen

	Burghammer		Plessa	Tzschelln
Abfluss m³/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

*Rechnung mit Konzentrationsangaben lt. Tabelle 3

Die Angaben für Burghammer wurden in Klammern gesetzt, da die Angaben zur Sulfatfracht der Spree darauf hinweisen, dass die jährlichen Gesamteinträge aus Burghammer/Lohsa II geringer sind als die formell berechneten.

9 KONZEPTE UND AUSLEGUNG TECHNISCHE ANLAGEN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN SULFATABTRENNUNG, KOSTENVERGLEICH

9.1 BILANZDATEN UND BEHANDLUNGSWEGE

Eine wesentliche Grundlage für die Anlagenauslegung stellt die o.g. Stoffstrombilanzierung dar. Unter der Voraussetzung, dass die Sulfatfracht der Spree zur Einhaltung der genannten Umweltqualitätsziele um 2,16 kg/s zu reduzieren ist, würde dies z.B. bedeuten, die Emissionen aus der WBA Tzschelln auf 0,43 kg/s zu begrenzen, was einer Reduktion des Sulfataustrags um 1 kg/s bzw. der Sulfatkonzentration um 70% der mittleren Jahresablaufkonzentration (Tabelle 3) auf 490 mg/l gleichkäme. Verfahrenstechnisch wäre die Verminderung der Sulfatkonzentration im Ablauf Tzschelln auf den o.g. Wert entsprechend bisheriger Erfahrungen (Pilotmaßstab) in einem zweistufigen Verfahren möglich. In der ersten Stufe würden dabei basierend auf bisherigen Piloterprobungen ca. 45 % Abreicherung erreichbar sein, wobei auch das Calcium als CaCO_3 abgetrennt wird, welches die weitere Sulfatabtrennung stört. Dieser Abtrenngrad entspricht einer abgetrennten Sulfatmenge von 734 mg/l bzw. von 0,64 kg/s (20.286 t/a). Die zweite Stufe müsste dann entsprechend 0,36 kg/s zur Abtrennung beitragen. Eine weitere signifikante Erhöhung der Abtrennung an diesem Modellstandort wäre aus verfahrenstechnischen Gründen nicht zu favorisieren, da die verbleibende elektrische Leitfähigkeit dann für die elektrochemische Behandlung nach dem RODOSAN®-Verfahren zu niedrig wird. Kombinationen von Elektrolyse und Elektrodialyse oder Nanofiltration wären denkbare Optionen zur weitergehenden Absalzung, sind aber nicht erprobt und werfen zudem die Problematik der Sekundärabfallentsorgung auf.

Erfolgt im Ablauf des Speichersystems Sulfatabtrennung (Volumenstrom von 1,30 m³/s) bei 50%iger Sulfatabtrennung, könnten weitere ca. 0,36 kg/s Sulfat abgetrennt werden. Die zur Zielerreichung (guter ökologischer Zustand) benötigten weiteren 0,8 kg/s Abtrennung wären dann mittels weiterer, hier nicht zu betrachtender Maßnahmen/Anlagen zu erbringen.

Da bei Zulaufkonzentrationen <450 mg/l die Behandlung mittels RODOSAN®-Verfahren zunehmend unwirtschaftlich wird aufgrund überproportional hoher Investitionskosten und steigender elektrischer Verluste, wäre deshalb zu überlegen, der elektrochemischen Behandlung eine Voranreicherung z.B. durch Nanofiltration vorzuschalten. Ein Vorversuch mit Wasser aus dem Bernsteinsee zeigte orientierend, dass dabei durchaus eine Verminderung der Sulfatkonzentration um ca. 40% erreichbar ist. Es ist davon auszugehen, dass auch 50% Abtrennung erreicht werden können. Nähere Untersuchungen konnten hierzu allerdings nicht erfolgen, da auftragsgemäß keine experimentellen Arbeiten vorgesehen waren und diese Versuche nur Interessehalber durchgeführt wurden. Problem bei dieser Technologie ist, dass die dabei entstehenden Mittelkonzentrate nicht wieder in die Vorflut abgeleitet werden können. Bei einem Split von ca. 1:10 (Konzentrat zu Permeat, Annahme) scheidet eine Entsorgung aus Kostengründen definitiv aus und damit auch die Anwendung eines solchen Verfahrens für sich allein genommen. In einer Kombination mit der Elektrolyse könnte dieses Mischkonzentrat allerdings weiterbehandelt werden, sodass letztlich ein nachbehandeltes Konzentrat mit deutlich höherem Sulfat-/Salzgehalt wie das ursprünglich eingesetzte Rohwasser erzielbar wäre, allerdings mit einem um ca. 90% geringeren Volumenstrom, sodass dieser konzeptionellen Vorstellung folgend in diesem Beispielfall letztlich eine Frachtminderung um 0,36 kg/s darstellbar ist. Die Elektrolyse kann

dabei in einem erprobten Arbeitsbereich betrieben werden und sie wäre um einen Faktor ca. 5 kleiner als bei Behandlung des gesamten Teilvolumenstroms. Ein Einsatz dieses kombinierten technologischen Ansatzes ist auf Grund des sehr hohen Scalingpotenzials für die Wässer Typ Tzschelln und Plessa allerdings keine Option.

Für die Wasserbehandlung im Bereich Plessa wird formell ebenfalls ein technischer Konzentrationszielwert von 450 mg/l zugrunde gelegt. Hieraus ergibt sich eine Abtrennung von 200 mg/l oder von 0,2 kg/s.

Die Aufbereitung von Wasser aus dem Ablauf aus der WBA Tzschelln wurde bereits im Rahmen von VODAMIN und anderer Projekte untersucht. Bei der Kostenermittlung wird auf die dabei ermittelten Basisdaten zurückgegriffen. Der Fall „Plessa“ kann wegen der Ähnlichkeit der hydrochemischen Daten zum Wasser im Sedlitzer See auf Grundlage eigener Daten zur elektrochemischen Aufbereitung dieses Wassers im Pilotmaßstab behandelt werden. Für den Fall „Burghammer“ wäre auch dies für eine Betrachtung auf Basis des Konzentrationsmittelwertes durchführbar, für die derzeitigen Werte jedoch unzweckmäßig. Daher wird hierfür ein Modellszenario angewendet. Ein Vorversuch weist hier auf einen spezifischen Energieverbrauch von ca. 3 kWh/m³ für 40% Sulfatabtrennung hin, allerdings sind wie ausgeführt die spezifischen Investitionskosten vermutlich zu hoch.

9.2 ANLAGENKONFIGURATIONEN

Die elektrochemische Sulfatabtrennung kann sowohl ein- als auch mehrstufig ausgeführt werden, wobei zwei Stufen nach bisherigen Erfahrungen selbst bei sehr hoher Sulfatkonzentration (>5 g/l) im Zulaufausreichend sind, um Ablaufkonzentrationen <1000 mg/l Sulfat zu erreichen.

Wesentliche Bestandteile einer Elektrolyseanlage sind:

- Die Elektrolysezellen, typische Größe 2,25 m² netto-Membranfläche je Zelle
- Racks zur Aufnahme der Zellen, im Regelfall ca. 100 – 150 Zellen je Rack
- Gleichrichteranlage für jedes Rack mit ca. 1.500 V Ausgangsspannung bei ca. 500 A Gleichstromleistung
- Speisepumpen Katholyt 4-6 Stck. je Rack mit je ca. 10 – 15 m³/h Förderleistung
- dgl. Förderpumpen Anolyt
- Anolyttanks (1 je Rack) je 10 m³
- Regenerationsstation mit 3 m³-Vorlagetank, 1 je Rack einschl. Pumpe
- Sedimentationsbecken ca. 10.000 m³ (optional)
- Wasserstoff, CO₂ – und NH₃- Logistik
- Eindampfanlage für Ammoniumsulfat
- Sensorik (Volumenstromzähler, elektrische Leitfähigkeit, Füllstände, Überwachung Gaskonzentrationen)
- Prozesssteuerung/ Prozessleitsystem
- Analysenlabor (IC, Titratoren, GC-System (Gasanalytik))
- Gebäude, Freiflächen und Zuwegungen (ebenso wie Planungs- und Genehmigungskosten nicht in Kostenbewertung enthalten)

Ein Elektrolyserack ist in Abbildung 2 dargestellt.

Für die Mikrofiltrationsanlage können die Kosten derzeit nur grob geschätzt werden.

Auf Basis der Bilanzdaten in den Tabellen 3 und 4 sowie der ermittelten Abtrennleistungen kann unter Verwendung der experimenteller Werte für die spezifischen Durchsätze die Anzahl der jeweils benötigten Anzahl der Zellen, Racks, Pumpen und Gleichrichter etc. ermittelt werden. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: Auslegungsdaten für Elektrolyseanlagen

Fall	v'_A ($m^3/m^2 \cdot h$)	v' (m^3/h)	N Zellen	N Rack	N Gleich- richter	N Pumpe Katholyt	N Pumpen Anolyt
Tzschelln 1	0,22	3.170	6.340	43	43	258	43
Tzschelln 2	0,30	3.170	4.700	32	32	192	32
Burghammer	0,35	4.680	6.000	40	40	240	40
Burghammer kombi	0,30	940	1.380	10	10	60	10
Plessa	0,35	3.600	4.620	31	31	186	31

v'_A -flächenspezifischer Durchsatz je Stunde

Mit Tzschelln 1 wird auch im Folgenden die einstufige Abtrennung von Sulfat (45%) bezeichnet. Tzschelln 2 kennzeichnet die zweite Stufe. Bei zweistufiger Abtrennung sind die Ausrüstungen beider Stufen zu addieren. Stufe 2 für sich allein würde einer ca. 35%igen Sulfatabtrennung entsprechen. Unter der Bezeichnung „Burghammer kombi“ ist die erwähnte Kombination aus Nanofiltration und elektrochemischer Sulfatabtrennung zu verstehen.

Die Abschätzungen zur Größe, den Investitions- und Betriebskosten der Eindampfanlage erfolgte auf Basis einer Modellierung mittels des Programms Aspen™ für mehrere Modellszenarien (Wassertypen, Anreicherung Ammoniumsulfat (thermisch) zu 37/70%-igem Konzentrat. Für die Eindampfanlage ergeben sich auf dieser Basis Investitionskosten zwischen 1 und 2 Mio. €. Die Betriebskosten werden lt. Berechnung durch die Energiekosten dominiert (Kostenanteil ca. 60%), während der Faktor Abschreibung zu ca. 30% zu diesen Kosten beiträgt. Die Eindampfanlage wird mit Erdgas (Methan) beheizt.

Auf Basis dieser Daten erfolgt im Weiteren die Ermittlung der kalkulatorischen Abschreibungen für die Investitionsgüter. Als Abschreibungsdauer für Zellen, Racks und Gleichrichter wurden 20 Jahre angesetzt, für Pumpen und Sensorik 5 Jahre.

9.3 ENERGIEKOSTEN

Die Energiekosten sind nach den Abschreibungen auf Investitionen die zweite maßgebliche Kostenkomponente bei elektrochemischen Verfahren. Die elektrische Leistung eines Elektrolyseurs wird durch die beiden Parameter Elektrolysestrom und Zellspannung bestimmt. Der Elektrolysestrom ist durch den in der Zeiteinheit zu erreichenden elektrochemischen Umsatz und damit durch das Faraday'sche Gesetz determiniert sowie durch die Stromausbeute, d.h. durch den Teil des aufgewendeten Elektrolysestroms am

Gesamtstrom, der zur Bildung des Zielproduktes beiträgt. Bei der elektrochemischen Sulfatabtrennung liegt die Stromausbeute typischerweise im Bereich von 50 – 80 % und ist u.a. vom Sulfatumsatz abhängig. Die aufzuwendende mindest-Zellspannung ist thermodynamisch durch die Gleichgewichtselektrodenpotenziale bestimmt. In der Praxis treten aber sog. Überspannungen auf, die zu höheren Zellspannungen führen. Von besonderer Bedeutung bei der Elektrolyse in relativ stark verdünnten Elektrolytlösungen, wie sie Bergbauwässer typischerweise darstellen, ist jedoch der Ohm'sche Widerstand im Kathodenraum der Zelle. Dieser steigt während der Behandlung an, da ja Ladungsträger aus dem System „entnommen“ werden, was sich praktisch als Teilentsalzung darstellt. Abbildung 9 veranschaulicht exemplarisch den Zusammenhang zwischen Sulfatabtrennung und spezifischem Energieverbrauch.

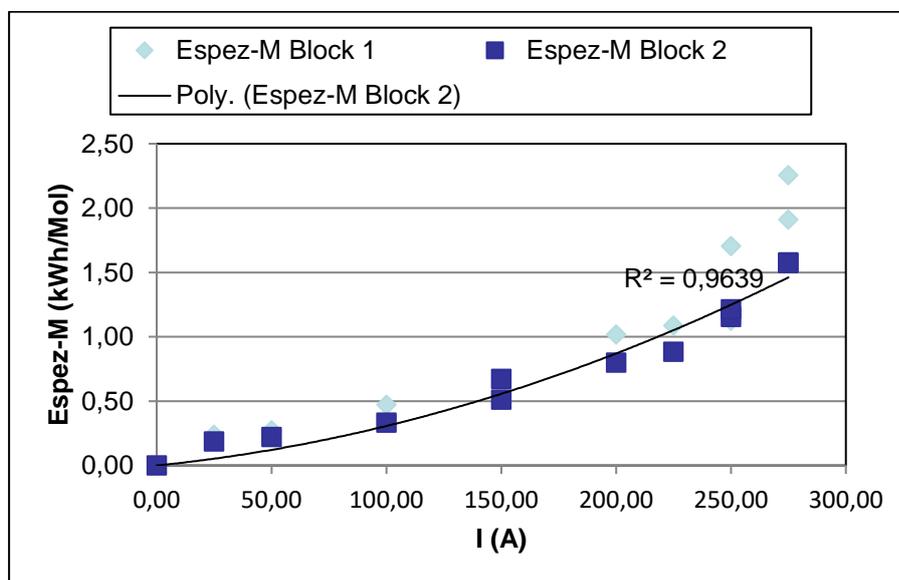


Abbildung 9: Spezifischer Energieverbrauch in Abhängigkeit von der Sulfatabtrennung

Mit Steigerung der Sulfatabtrennung von 35 (I= 150 A) auf 45 % kam es nahezu zu einer Verdopplung des spezifischen Energieverbrauchs. Es ist deshalb nicht möglich, einen pauschalen Wert für den Energieverbrauch der elektrochemischen Sulfatabtrennung anzugeben. Diese Werte können immer nur spezifisch für einen konkreten Anwendungsfall mit definierter Abtrennung benannt bzw. ermittelt werden.

Optimierungen des Energieverbrauchs sind ständiger Gegenstand der Weiterentwicklung elektrochemischer Verfahren. Nebst dem Energieverbrauch erlangen daher die Kosten des Elektroenergiebezugs zentrale Bedeutung. Die nachfolgende Graphik gibt einen Überblick über die Gestehungskosten von Elektroenergie in Deutschland im Jahr 2018 /35/. Demnach sind die mit Abstand preiswertesten Versorgungsquellen derzeit Photovoltaik-Großanlagen, On-shore-Windkraft und Braunkohleverstromung sowie- in der Graphik nicht enthalten- Kernenergie. Entsprechend kann bei Energieversorgung einer Elektrolyse auf Basis großer Photovoltaikanlagen oder eines Windparks mit Stromkosten im Bereich von 38 – 62 €/MWh gerechnet werden. Für eine Stromversorgung auf Basis von Braunkohleverstromung ergeben sich zwar teils niedrigere Kosten, jedoch wird dies durch Netzentgelte, Stromsteuer und andere Abgaben überkompensiert. Der Preis für die Energieversorgung aus dem EVU-

Netz dürfte bei daher eher bei ca. 140 €/MWh anzusiedeln sein. Frühere Richtpreisangebote beliefen sich auf 70 €/MWh. Ein Bezug zu Gestehungskosten dürfte nur dann realisierbar sein, wenn die Erzeugungsanlage am Ort des Verbrauchs installiert wird. Für Photovoltaik scheint dies relativ unproblematisch lösbar. Allerdings besteht in diesem Fall der Nachteil einer diskontinuierlichen Stromlieferung. In Kombination mit Windkraft lässt sich dies abmildern, aber nicht gänzlich vermeiden. Daher wird es auch künftig nötig sein, den Elektroenergiebedarf teilweise aus dem EVU-Netz zu decken. Bedingt durch Fehlanreize bei der Förderung erneuerbarer Energien kommt es in Deutschland inzwischen häufiger zu Situationen, in denen es für den aus regenerativen Quellen eingespeisten Strom keine Verwendung gibt, sodass an den Stromhandelsbörsen negative Strompreise resultieren /36/. Diese treten temporär an etwa 10% der Tage eines Jahres für insgesamt ca. 200 h auf. Solche Erzeugungsspitzen ließen sich mit elektrochemischen Anlagen zur Wasserbehandlung abfangen, wobei als Begleitprodukt der Wasserbehandlung immer auch erhebliche Mengen an Wasserstoff (Sekundärenergieträger) erzeugt werden. Die Elektrolyseanlagen sind so konstruiert, dass sie zeitweilig prinzipiell auch über ihrer Auslegungsgrenze für die Sulfatabtrennung hinweg zur Wasserstofferzeugung und Verwertung von Erzeugungsspitzen genutzt werden können. Ein geschicktes Bezugsmanagement kann daher wesentlich zur Energiekostenoptimierung beitragen. Allein die Phasen negativer Preise entsprechen einem Einsparpotenzial von jährlich ca. 3% der Energiekosten.

Die Kosten für Methan zur Beheizung der Eindampfanlage für Ammoniumsulfat wurden mit 15,60 €/MWh angesetzt /37/.

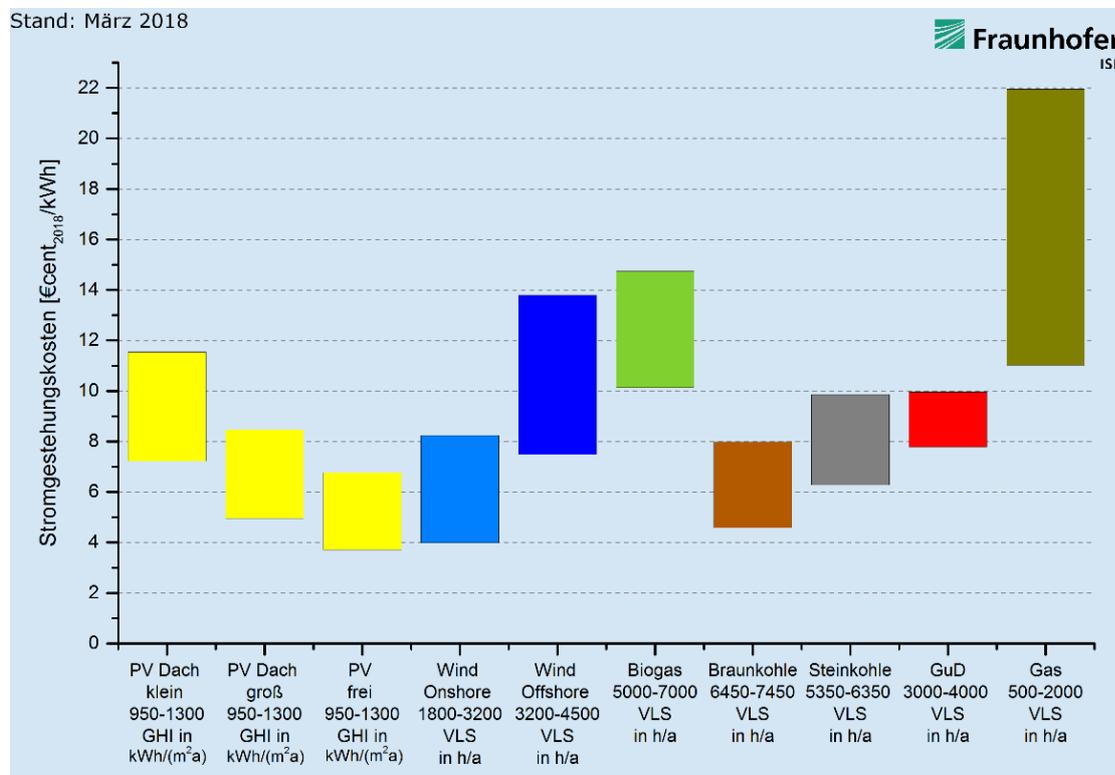


Abbildung 10: Stromgestehungskosten in Deutschland 2018

Für die Elektroenergieversorgung einer elektrochemischen Sulfatabtrennung wurden drei Szenarien aufgestellt, die in Tabelle 6 zusammengefasst sind. Auf Basis dieser Daten erfolgte die Kalkulation der Energiekosten.

Tabelle 6: Kostenszenarien 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

Szenario 4 hat den Vorteil, dass die Anlage weitestgehend kontinuierlich bei maximaler Nutzung regenerativer Quellen auf diese Art betrieben werden kann. Je nach wasserwirtschaftlichen Erfordernissen kann eine Anlage auch intermittierend bzw. zeitweilig im Teillastbetrieb gefahren werden, sodass die Szenarien 1 und vor allem 2 durchaus ihre Berechtigung haben. Ganz allgemein lässt sich Wasser nach wie vor um ein Vielfaches preisgünstiger zwischenspeichern als Elektroenergie, sodass Überlegungen hinsichtlich intermittierender Betrieb mit Nutzung von Lastspitzen durchaus eine Berechtigung haben.

9.4 KOSTEN FÜR VERBRAUCHSMATERIAL

Zwar werden unmittelbar für die Wasserbehandlung im RODOSAN®-Verfahren keine Stoffe benötigt, da das regierende Agens das Elektron (der elektrische Strom) ist. Zur Absättigung der im Prozess erzeugten verdünnten Schwefelsäure bzw. zu deren Konvertierung zu Ammoniumsulfat wird jedoch in stöchiometrischem Verhältnis gemäß



Ammoniak bzw. Ammoniakwasser benötigt. Der Preis für Ammoniakwasser (25%) kann mit 155,00 €/t (Angebot) veranschlagt werden.

Für die Regeneration der Zellen wird HCl benötigt, die dabei teilweise verbraucht wird und die nach mehrmaliger Verwendung schließlich entsorgt werden muss. Je Spülvorgang und Zelle werden ca. 7,5 l HCl benötigt, die dabei zu ca. 3% umgesetzt wird. Daraus ergibt sich eine Menge von ca. 50 l 31%iger (9,8 Mol/l) HCl, die jährlich je Zelle benötigt wird. Eine ca. 20% größere Menge muss entsorgt werden. Die Kosten der o.g. HCl liegen bei 290,00 €/t (Angebot), die der Entsorgung bei ca. 200,00 €/t.

Weiterhin ist es erforderlich, die Ionenaustauschermembranen in den Zellen regelmäßig in ca. zweijährigem Turnus zu erneuern. Dafür fallen Kosten in Höhe von etwa 400,00 € je Zelle zzgl. Dichtungsmaterial an.

Weitere Kosten für andere Verbrauchsmaterialien, u.a. Analytikbedarf und Hilfsmittel können nur geschätzt werden und mit einem Pauschalbetrag von 50.000,00 €/a und Anlage in Ansatz gebracht. Kosten für eine Beheizung des Objektes werden nicht veranschlagt, weil hierfür die Abwärme der Gleichrichter genutzt werden kann.

9.5 PERSONALKOSTEN

Technische Elektrolyseanlagen erfordern wie andere Großanlagen der chemischen Industrie nur einen vergleichsweise geringen spezifischen Personaleinsatz. Bei der Abschätzung der Personalkosten wurde davon ausgegangen, dass eine solche Anlage im Dreischichtbetrieb bei rollender Woche von vier Beschäftigten/Schicht betrieben wird. Zum Ausgleich von Wochenenden, Urlaub und sonstigen Ausfallzeiten wird aber vom 1,5-Fachen des nominellen Personalbedarfs ausgegangen. Somit werden ca. 6 Mitarbeiter je Schicht benötigt, insgesamt also 18. Weiterhin wird für die Betreuung von Nebenprozessen und der Logistik sowie für den Anlagenunterhalt ebenfalls Personal benötigt. Hierfür wird eine Zahl von 8 Mitarbeitern in Ansatz gebracht. Zzgl. Leitung beläuft sich das Personal auf ca. 27 Mitarbeiter. Für die kalkulatorischen Lohnkosten wird ein Betrag von 50.000,00 €/a und Beschäftigtem angenommen.

9.6 SONSTIGE KOSTEN

Sofern für die Behandlung des Wassers aus Burghammer eine Nanofiltration zum Einsatz gelangt, können die Kosten für eine solche Anlage derzeit nur grob geschätzt werden. Eine lineare Abschätzung basierend auf Daten aus anderen Projekten des AN führt zu Investitionskosten in der Größenordnung von ca. 10 - 20 Mio. €. Mit einem energetischen Aufwand von ca. 1-2 kWh/m³ ist zu rechnen.

9.7 ERLÖSE

Im Gegensatz zu allen anderen bekannten Verfahren zur Sulfatabtrennung aus Bergbauwässern lassen sich nach dem RODOSAN®-Verfahren Stoffe gewinnen, die wirtschaftlich verwertet werden können, wobei sich Erlöse erzielen lassen. Bezüglich der Menge am bedeutendsten ist dabei die Erzeugung von Ammoniumsulfat („schwefelsaures Ammoniak“). Für diesen Dünger konnten Marktpreise von etwa 220,00 €/t recherchiert werden /38/.

Weiteres Nebenprodukt der elektrochemischen Sulfatabtrennung ist der Wasserstoff, der in der Reaktion an der Kathode entsteht. Der Tankstellenpreis für Wasserstoff liegt bei ca. 9,50 €/kg /39/, die Kosten bei konventioneller Erzeugung aus Erdgas über Gasreforming bei etwa 2,50 €/kg. Kann der Wasserstoff an Ort und Stelle vermarktet werden, sind Erlöse >2,50 €/kg möglich. Daher werden 3,00 €/kg in Ansatz gebracht. 1 kg Wasserstoff entspricht 11,90 Nm³.

Als weiterer Erlösfaktor ist CO₂ in Betracht zu ziehen. CO₂ wird im Verfahren zur pH-Werteinstellung benötigt, um überschüssige Alkalinität abzapuffern und so einen Ablauf-pH-Wert <8,5 zu gewährleisten. Nach den jüngsten Beschlüssen der Bundesregierung kann künftig mit einem CO₂-Zertifikatepreis von 40,00 €/t gerechnet werden.

10 GESAMTKOSTENBILANZ ELEKTROCHEMISCHE WASSERBEHANDLUNG

Aufgrund der in den vorausgehenden Abschnitten 9.1 – 9.7 erörterten Zusammenhänge und der dort aufgeführten Daten wurden die Behandlungskosten für mehrere Szenarien nach derzeitigem Kenntnisstand berechnet bzw. abgeschätzt, wobei dieser Kenntnisstand in Bezug auf die etwaige Einbindung einer Nanofiltration und im Hinblick auf die Aufkonzentrierung von Ammoniumsulfat (AMS) zu Handelsdünger durchaus erhebliche Unsicherheiten beinhalten kann. Letzteres ist vor allem auf Preisschwankungen bei Methan zum Beheizen der Eindampfanlage zurückzuführen (berechnete Spannweite ca. 0,10 – 0,28 €/m³ behandeltes Wasser). Diese Kosten sind in Tabelle 7 berücksichtigt (Mittelwert).

Szenario 1 geht von einem Energiemix mit 20% Anteil Energiebezug aus dem EVU-Netz aus und ist in diesem Kontext als Hochpreisszenario anzusehen. Szenario 2 geht davon aus, dass die Versorgung auf Basis großflächiger Photovoltaik erfolgt und das ansonsten gezielt Zeiträume mit minimalen Stromkosten im EVU-Netz für die Versorgung genutzt werden können. Szenario 3 gleicht Szenario 1 bezgl. Energiemix, jedoch wurde hier angenommen, dass die Sulfatabtrennung um jeweils 10% zurückgenommen werden kann, was sich unmittelbar positiv auf die Energie- und Materialkosten auswirkt, allerdings auch die Erlöse vermindert. Die wichtigsten Daten aus den Szenarien sind den folgenden Tabellen 7 – 9 und den Abbildungen 11 – 13 zu entnehmen.

Tabelle 7: Kostenszenario 1

	Afa	Energie	Material	Personal	Erlöse	gesamt
	Kosten in €/m ³					
Tzschelln1	0,12	0,76	0,32	0,04	0,42	0,82
Tzschelln2	0,09	0,23	0,17	0,03	0,15	0,37
Tzschelln ges.	0,21	0,99	0,49	0,07	0,57	1,19
Burghammer	0,07	0,37	0,15	0,03	0,13	0,49
Burghammer kombi	0,05	0,28	0,06	0,02	0,13	0,28
Plessa	0,08	0,27	0,17	0,03	0,18	0,37

Wie der Tabelle entnommen werden kann, erfordert die Behandlung des Wassers der WBA Tzschelln mit Abstand mit 0,82 €/m³ den höchsten Aufwand bei einstufiger Behandlung mit ca. 45% Sulfatabtrennung. Eine zweite Stufe wäre mit Kosten von 0,37 €/m³ zu veranschlagen, sodass hierdurch Gesamtkosten von 1,19 €/m³ resultieren würden (70% Sulfatabtrennung gesamt). Die Kosten für die Behandlung des Wassers aus Burghammer nur mittels Elektrolyse würden mit Kosten von 0,49 €/m³ deutlich höher liegen als bei kombinierter Behandlung mittels Nanofiltration und nachfolgender elektrochemischer Behandlung des wesentlich kleineren Konzentratstroms (0,28 €/m³).

Die Behandlung des Wassers am Standort Plessa wäre von den drei untersuchten Varianten mit dem geringsten Kostenaufwand zu erreichen. Die Auswertung zeigt, dass die Energie-

und Materialkosten die Aufbereitungskosten dominieren. Deshalb stellt die weitere Optimierung von Verfahren und Energieversorgung ein zentrales Kriterium für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses dar. Die erzielbaren Erlöse können dabei den Material- und Personalkostenaufwand decken. Die obigen Ausführungen gelten analog auch für die anderen Szenarien.

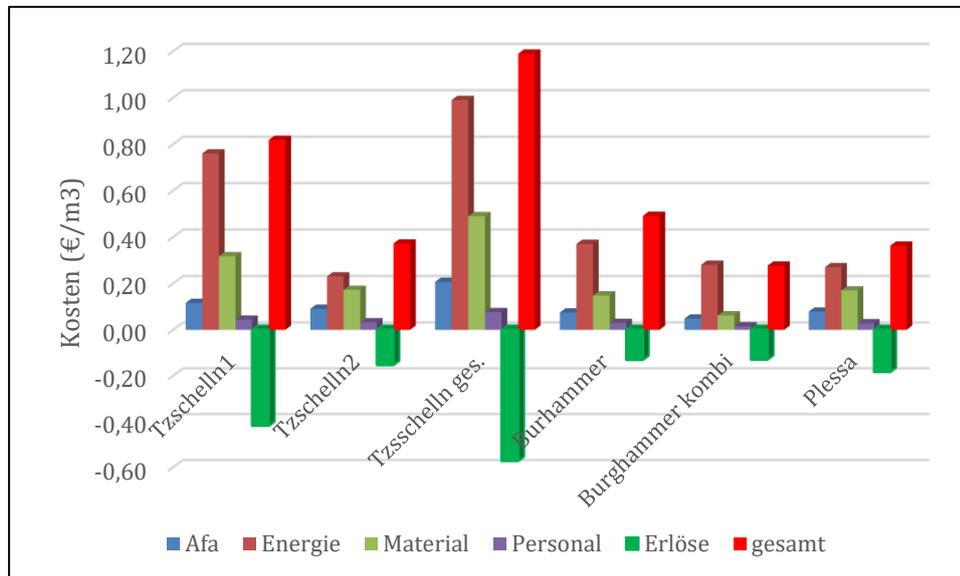


Abbildung 11: Darstellung der Kostenbilanz Szenario 1

Die entsprechenden Daten für das Szenario 2 können Tabelle 8 entnommen werden.

Tabelle 8: Kostenszenario 2

	Afa	Energie	Material	Personal	Erlöse	gesamt
	Kosten in €/m³					
Tzschelln1	0,12	0,44	0,32	0,04	0,45	0,47
Tzschelln2	0,09	0,16	0,17	0,03	0,25	0,20
Tzschelln ges.	0,21	0,60	0,49	0,07	0,70	0,67
Burhammer	0,07	0,23	0,15	0,03	0,13	0,35
Burghammer kombi	0,05	0,16	0,06	0,02	0,13	0,16
Plessa	0,08	0,20	0,17	0,03	0,18	0,30

Die Kostenreduktion bei diesem Szenario ist allein durch die niedriger angesetzten Energiekosten bedingt. Dies führt zu einer Kostendifferenz von 0,35 €/m³ für die Behandlung von Tzschellner Wasser in der ersten Behandlungsstufe oder um 45%. Die anderen hier betrachteten Fälle verhalten sich analog.

Die Anwendung des dritten Szenarios würde ebenfalls eine spürbare Kostenabsenkung bewirken können. Da weniger Sulfat abgetrennt werden muss, sinken sowohl die Energie- als auch die Materialkosten. Da durch die geringere Produktion von AMS und H₂ auch die Erlöse zurückgehen, fällt die Kostenreduktion letztlich weniger groß aus. Für Tzschelln würden die Kosten gegenüber Szenario 1 in Stufe 1 um 0,10 €/m³ sinken, in Stufe 2 um

0,06 €/m³. Für Burghammer erreicht die berechnete Kosteminderung 0,09 €/m³, im Falle Plessa blieben die Kosten infolge erheblich geringerer Erlöse, vor allem für Wasserstoff, in etwa gleich.

Tabelle 9: Szenario 3

	Afa	Energie	Material	Personal	Erlöse	gesamt
Kosten in € / m ³						
Tzschelln1	0,12	0,63	0,30	0,04	0,37	0,72
Tzschelln2	0,09	0,20	0,19	0,03	0,20	0,31
Tzschelln ges.	0,21	0,83	0,49	0,07	0,57	1,03
Burghammer	0,07	0,26	0,14	0,03	0,10	0,40
Burghammer kombi	0,05	0,24	0,05	0,02	0,08	0,28
Plessa	0,08	0,24	0,14	0,03	0,11	0,38

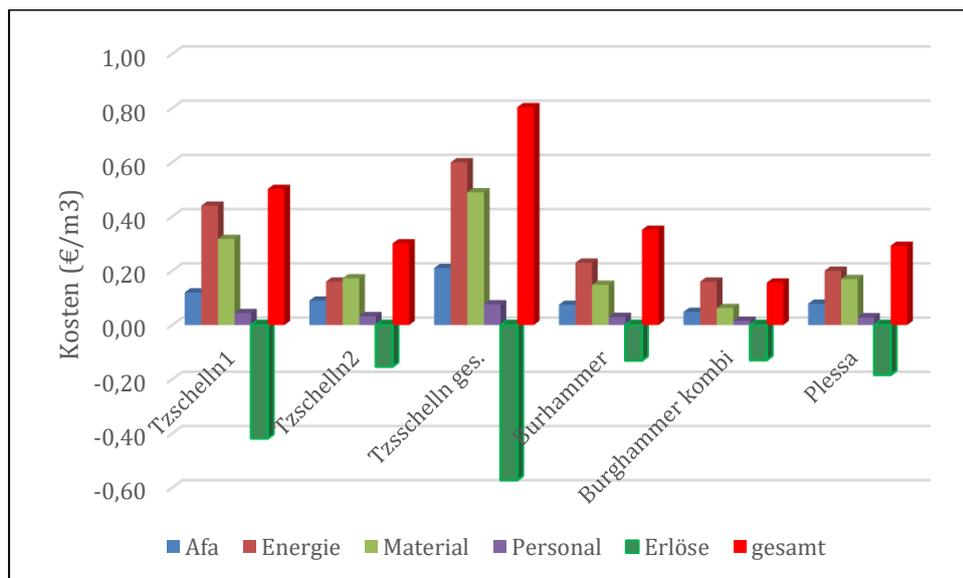
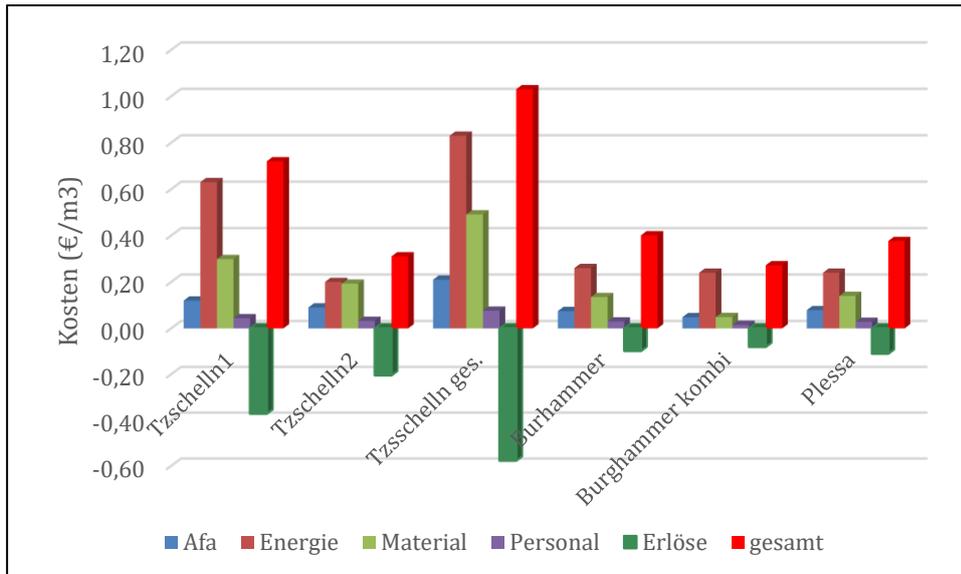


Abbildung 12: Darstellung Kosten Szenario 2


Abbildung 13: Darstellung Kosten Szenario 3

Auftragsgemäß sollten auch die täglichen Betriebskosten und die Herstellungskosten des AMS-Düngers ermittelt werden. Die täglichen Betriebskosten ergeben sich durch Multiplikation der spezifischen Kosten gemäß Tabelle 7 - 9 mit dem Anlagendurchsatz. Die Kosten für die Erzeugung von AMS wurden durch Division der erzeugten Jahresmengen durch den umgesetzten Volumenstrom ermittelt. Datenbasis bildete hierbei das Szenario 1.

Tabelle 10: Tägliche Betriebskosten und Erzeugungskosten für AMS

	Jahresdurchsatz m ³	spezifische Kosten €/m ³	Kosten €/d	AMS- Erzeugung t/a	Herstellung AMS €/t
Tzschelln1	27.751.680	0,82	62.346	28.018	812,00
Tzschelln2	27.751.680	0,42	31.933	10.273	1.135,00
Tzschelln ges.	27.751.680	1,24	94.280	38.292	900,00
Burghammer	40.996.800	0,49	38.152	12.978	1.073,00
Burghammer kombi	40.996.800	0,28	31.450	9.945	1.154,00
Plessa	31.536.000	0,37	31.970	13.999	833,00

Die täglichen Betriebskosten der elektrochemischen Sulfatabtrennung würden demnach 32 – 62 T€/d liegen, im zweistufigen Verfahren für Tzschelln bei rund 94 T€/d. Die Herstellungskosten für AMS-Konzentrat erreichen Werte von ca. 800 – 1.150,00 €/t je nach Anwendungsfall. Dies entspricht dem ca. 4 – ca. 6 -fachen des üblichen Marktpreises. Allerdings ist diese Betrachtung von relativ geringem Interesse, denn es handelt sich erstens hierbei per se nicht um ein Verfahren zur Düngemittelherstellung und zweitens würde eine Entsorgung der verdünnten Schwefelsäure nicht nur zum Wegfall von etwa 50% der Erlöse führen, sondern auch zusätzliche Entsorgungskosten in der Höhe der weggefallenen Erlöse verursachen. Dies hätte Kostensteigerungen um ca. 0,30 €/m³ zur Folge.

11 WASSERBEHANDLUNG DURCH NANOFILTRATION

11.1 VERFAHRENSBESCHREIBUNG UND MATERIALIEN

Im Allgemeinen Sprachgebrauch werden vier Membranverfahren im Bereich der Flüssig-Flüssig-Trennung unterschieden. Das sind die Mikrofiltration (MF), die Ultrafiltration (UF), die Nanofiltration (NF) und die Umkehrosmose (RO). Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Fähigkeit zum Rückhalt für bestimmte Inhaltsstoffe. Die Triebkraft für diese Membranverfahren stellt immer der Druck (Differenzdruck über der Membran) dar. Die nachfolgend beschriebenen Verfahren trennen einen Feedvolumenstrom jeweils in einen Permeat- und einen Retentatvolumenstrom (auch Filtrat und Konzentrat genannt) auf. In Abhängigkeit des Verbleibs der Zielkomponente muss man sich mit der Entsorgung bzw. Wiederverwendung der übrigen Phase beschäftigen.

Die MF ist ein Prozess, bei dem idealerweise nur Schwebstoffe, also ungelöste Partikel abgetrennt werden. Gelöste Substanzen, z.B. Proteine können die Membran frei passieren. Die UF ist ein Prozess, bei dem neben den partikulären Inhaltsstoffen auch hochmolekulare Stoffe, wie z.B. Proteine abgetrennt werden. Es werden keine Rückhalte für z.B. Mono- und Disacchariden, Salze, Aminosäuren, organische Stoffe, anorganische Säuren oder Natriumhydroxid erzielt. Die MF als auch die UF verwenden poröse Membranen.

Die NF ist ebenfalls ein druckbetriebenes Membranverfahren. Sie ordnet sich zwischen der RO und der UF ein. Je nach Definition wird die Trenngrenze der NF daher im Bereich zwischen 200 g/mol und 1000 g/mol angegeben (Porengröße < 1 nm). Sie besitzt eine sehr gute Ionenselektivität. /40/

Die RO verwendet dichte Membranen im Bereich der Flüssig/Flüssig-Trennung. Wassermoleküle passieren im Wesentlichen als einzige die Membran, während gelöstes und suspendiertes Material zurückgehalten wird. Die RO kann auch einwertige Ionen zurückhalten. Im Vergleich verwendet die NF dichte polymere oder poröse keramische Membranen und dient dem Rückhalt von mehrwertigen Ionen, wie z.B. Sulfat oder Phosphat. Die NF hält darüber hinaus auch ungeladene, gelöste Stoffe und positiv geladene Ionen gemäß der Größe und Form des betreffenden Moleküls zurück. Auch ist ein Rückhalt für einwertige Ionen, wie z.B. Natrium und Chlorid je nach Konzentration im Bereich von 0 – 50 % möglich. /41/ Typische Verfahrensdrücke liegen im Bereich von 5 bis 35 bar (keramische Membranen).

Materialien

Membranmaterialien können in einem ersten Ansatz bezüglich Ihrer Herkunft und des eingesetzten Werkstoffes unterschieden werden (siehe Abbildung 14). Generell werden technische Membranen entweder aus polymeren (organischen) oder keramischen (anorganischen) Materialien hergestellt. Die Materialauswahl bedingt einige essentielle Eigenschaften der einzusetzenden Membranen. Erster wichtiger Punkt an dieser Stelle ist, dass es keine dichten keramischen Membranen im Bereich der Flüssigfiltration gibt. Es handelt sich immer um poröse Membranen.

In einem weiteren Ansatz werden Membranen in symmetrische bzw. asymmetrische Typen unterteilt (siehe Abbildung 15). Der asymmetrische Typ lässt sich weiter in den Integralen bzw. der Komposit-Typ unterteilen. Der Integrale-Typ als organisches Membranmaterial ist zumeist aus Celluloseacetat (CA), Polysulfon (PSO)/ Polyethersulfon (PES) oder Polyvinylidendifluorid (PVDF) aufgebaut.

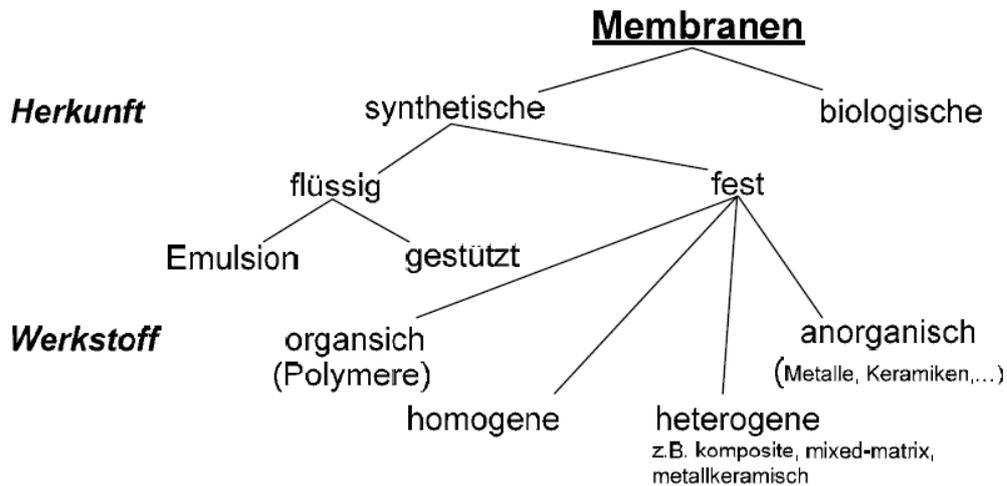


Abbildung 14: Klassifizierung von Membranen in Bezug auf das Membranmaterial nach Medved /42/

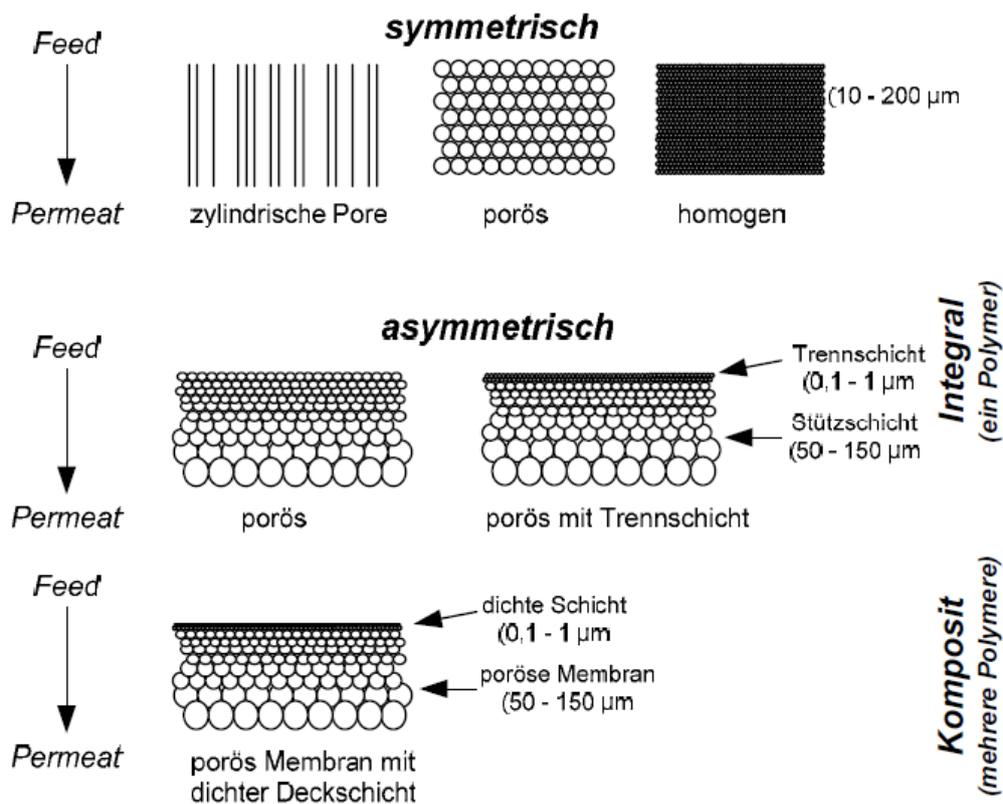


Abbildung 15: Klassifizierung von Membranen hinsichtlich ihres Aufbaus nach Lerch /43/ (modifiziert)

Celluloseacetat (CA) wird eingesetzt für RO-, NF- und UF-Anwendungen. Das Material hat eine Reihe von Einschränkungen (pH-Wert und Temperatur). Der Hauptvorteil von CA ist der geringe Preis und die Tatsache, dass es weniger anfällig für Verschmutzung (hydrophil) ist. Ein Nachteil von CA ist, dass es mikrobiologisch angreifbar ist. Polysulfon (PSO)/ Polyethersulfon (PES), wird für UF- und MF-Membranen verwendet (Haupteinsatz im Bereich Lebensmittel- und Milchanwendungen). PSO und PES werden auch als Trägersubstrate für NF- und RO-Membranen verwendet. Der Hauptvorteil liegt in der Temperatur- und pH-Beständigkeit. PSO-Membranen sind bei Anwesenheit von Ölen, Fetten und polaren Lösungsmitteln nicht zu verwenden. Polyvinylidendifluorid (PVDF) wird selten eingesetzt und ist schwierig zu verarbeiten. Das Material zeigt eine gute Beständigkeit gegen Kohlenwasserstoffe und oxidierende Umgebungen /44/.

Polymere Komposit-Membranen werden häufig unter dem Begriff „Dünnschicht-Verbundmembranen“ geführt. Dieser Membrantyp ermöglicht einen relativ hohen Permeatfluss bei guten Salzrückhalten (bei RO). Polymere Membranen verfügen meist über gute Temperatur- und pH-Wert-Eigenschaften. Verbundmembranen werden in zwei- und dreilagiger Ausführung hergestellt. Die genaue Zusammensetzung ist üblicherweise urheberrechtlich geschützt (meist Mix aus Cellulosetriacetat und Celluloseacetat im Bereich RO). Im Allgemeinen wird eine PSO-Membran als Träger für die eigentliche dünne trennaktive Schicht, welche in situ aufpolymerisiert wird, verwendet (siehe Abbildung 16). Das Dreischichtdesign hat zwei Dünnschichtmembranen auf der Oberseite der PSO-Stützmembran. In diesem Bereich der Membranentwicklung sind weitere, den Einsatzzweck angepasste Membran entwickelt worden. Hierbei kommen unterschiedlichste Materialien zum Einsatz. Generell können die heute verfügbaren Polymermembranen den Bereich der MF bis zur RO abdecken.

Bisher wurden hauptsächlich polymerbasierte Membranen (organische) betrachtet. Auch bei den anorganischen Membranen gibt es einige Unterscheidungen, so wird zwischen oxidischen und nicht-oxidischen Materialien unterschieden. Das klassische Material der nichtoxidischen Membranen ist Siliciumcarbid (SiC). Es gilt als sehr säure- den als laugenstabil. Bisher sind nur MF-Membranen auf dieser Materialbasis am Markt bekannt (Porengröße ≥ 70 nm, (siehe Abbildung 16).

Bei den oxidischen Membranmaterialien kommen hauptsächlich Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkonoxid (ZrO_2) und Titanoxid (TiO_2) zum Einsatz. Als Basis für die „Stützmembran“, man spricht bei anorganischen Membranen an dieser Stelle vom Support, kommt üblicherweise Aluminiumoxid oder Titanoxid zum Einsatz. Anorganische Membranen stellen immer ein Mehrschichtsystem dar. Im Bereich der MF sind Intergrale-Membrantypen herstellbar. Hochreines Aluminiumoxid als auch Titanoxid gelten generell als säure- und laugenstabil. Mit abnehmender Reinheit sinkt die Beständigkeit. Die Reinheit, der am Markt verfügbaren und verwendeten Membranmaterialien, ist nicht immer zu erkennen.

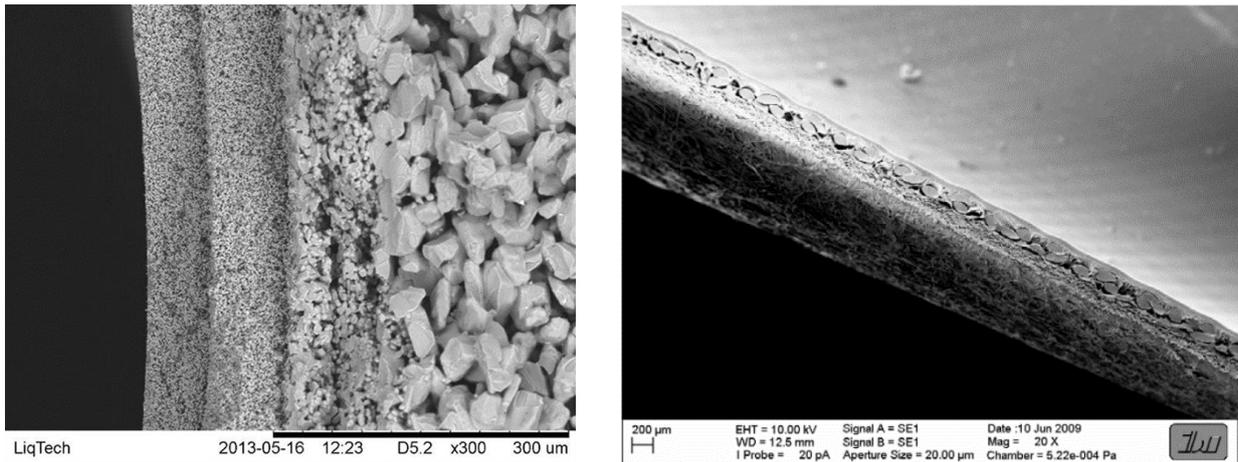


Abbildung 16: (li.) Mehrschichtaufbau einer asymmetrischen Membran integralen Typs auf Basis von SiC (Quelle: LiqTech /45/), (re.) Übersichtsdarstellung einer asymmetrischen Kompositmembran – PES/PVDF-Membran (UF) /46/

Allgemein sind anorganische Membranen im Vergleich zu ihren organischen Vertretern in einem weiteren Bereich chemisch, mechanisch und thermisch stabiler. Aufgrund ihrer höheren Festigkeit haben keramische Membranen eine bis zu 10fach höheren spezifischen Permeatfluss im Vergleich zu asymmetrischen Polymermembranen. Des Weiteren sind sie einfacher rückspülbar.

Keramische Membranelemente sind bis in den Bereich von feinen UF-Membranen am Markt verfügbar (Porengrößen > 1 nm). Im Bereich der NF finden sich nur die nach Fraunhofer IKTS Know-how hergestellten Membranen mit einem Porendurchmesser von < 1 nm und einem entsprechenden MWCO von weniger als 1000 Da.

11.2 MODULBAUFORMEN UND GEOMETRIEN

Für den Aufbau eines bestimmten Modultyps werden tubulare oder Flachmembranen in entsprechenden Gehäusen verwendet. Generell kann man daher vier Haupttypen von Modulen unterscheiden. Es gibt Platten-, Rohr-, Spiralwickel- und Hohlfasermodule.

Das in der Industrie beliebteste Moduldesign für Nanofiltrations- oder Umkehrosmosemembranen ist das Spiralwickelmodul (siehe Abbildung 17, auch Wickelmodul genannt). Dieses Modul verwendet eine Flachmembran, die um ein perforiertes Permeatsammelrohr gewickelt ist. Die Spiralwickelmodule nehmen einen gesonderten Platz ein, da sie aufgrund ihres besonderen Aufbaues auch Sekundärströmungen zur Kontrolle von Deckschichten und/oder Konzentrationspolarisationseffekten ermöglichen. Die aufgewickelte Flachmembran wird hierbei mittels eines sogenannten Spacers auf Abstand gehalten. Die Spacergeometrie ist maßgeblich für das Filtrationsverhalten bei unterschiedlichen SDI-Werten (Silt Density Index) verantwortlich. Der Spacer bzw. die „Taschen“ des Spacermaterials erzeugen beim Anströmen Sekundärströmungen/-Wirbel. Die Nachteile des Spiralwickelmoduls liegen in der schlechten Reinigungsmöglichkeit, diese Bauform ist nicht rückspülbar und schwer mechanisch zu reinigen.

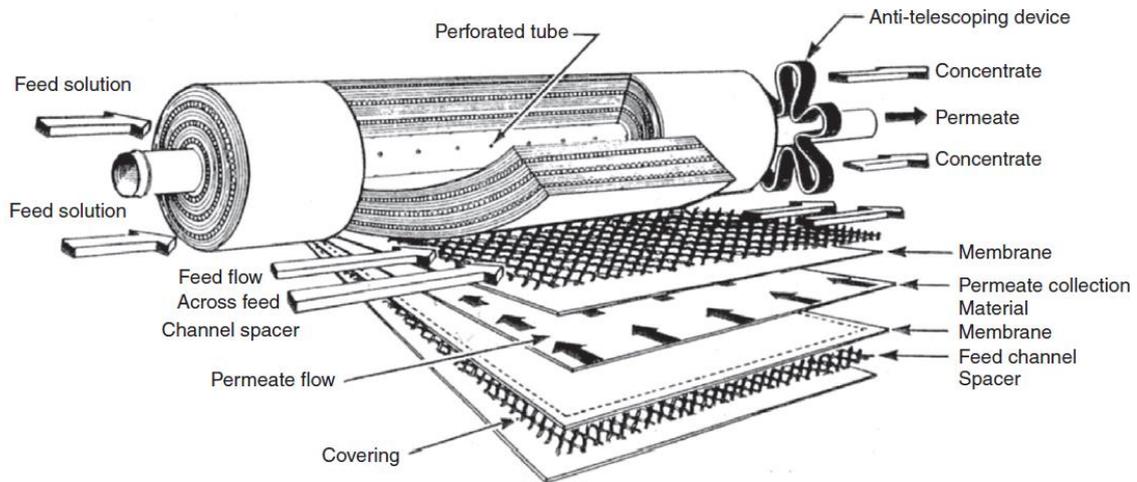


Abbildung 17: Aufbau eines Spiralwickelmoduls nach Singh /47/

Hohlfasermodule bestehen aus gebündelten einzelnen Hohlfasern, welche in einem Druckrohr eingeklebt werden. Die Feedlösung kann lumen- als auch shellseitig eingebracht werden. Die unterschiedlichen Modulbauformen sind in Abhängigkeit der offenen Weglängen bzw. in Abhängigkeit der Kanalinnendurchmesser stark unterschiedlich für z.B. partikuläre Feedlösungen einsetzbar. Spiralwickelmodule sind idealer Weise gar nicht für partikuläre System/ Suspensionen einzusetzen.



Abbildung 18: Flexibles Hohlfasermodule der Fa. CUT Membrane Technology für MF/UF-Anwendungen /48/

Für die beschriebenen Modulbauformen kann zusammengefasst werden, dass sich die Spiralwickel- und Hohlfasermodule hinsichtlich der Packungsdichte von den beiden anderen Modulbauformen positiv absetzen. Hinsichtlich des Energieeinsatzes (Erzeugung Feedvolumenstrom, Überwindung der Druckverluste) benötigt das tubulare Moduldesign die meiste Energie, bietet zusammen mit dem Spiralwickel jedoch das beste Fluidmanagement. Hohlfasermodule und tubulare Module sind in der Regel rückspülbar und bieten darüber hinaus eine gute Reinigbarkeit. Platten- und tubulare Module bieten meist die Möglichkeit zum Austausch einzelner Membranelemente. Gerade im Bereich der keramischen Membranen sind im industriellen Maßstab (Überdruckenwendungen) fast ausschließlich tubulare Modulbauformen im Einsatz. Generell können Membrangehäuse aus diversen Materialien gefertigt werden. Entsprechend der Einsatztemperatur, der Druckstufe und der Beständigkeit gegenüber der Feedlösung ergibt sich eine Auswahlmöglichkeit.

Für den Aufbau eines Filtrationsprozesses im industriellen Maßstab werden die Module in Reihen- bzw. Parallelschaltung betrieben. Für sehr große Anwendungen, z.B. im Bereich der Meerwasserentsalzung, werden die beiden Verschaltungsarten kombiniert, sodass sich eine sogenannte Tannenbaumstruktur ergibt. Einzelne Module am Ende der Behandlungskette können zusätzlich im Feed-and-Bleed-Modus betrieben werden, um eine weitere Aufkonzentrierung zu erreichen. Diese Maßnahme hilft Filtrationsstufen bei zu geringen Feedzulauf, diesen durch interne Rezirkulation auszugleichen /49/.

Geometrien

Im Bereich der tubularen Keramikmembranen lassen sich die aktuell am Markt verfügbaren Filtrationselemente in zylindrische Grundkörper mit segmentförmiger oder kreisförmiger Kanalstruktur und hexagonale Grundkörper mit kreisförmiger Kanalstruktur unterteilen. Die Elemente der einzelnen Hersteller weisen dabei typische Außendurchmesser auf (z.B. 10 mm, 20 mm, 25 mm, 41 mm...). Die Hersteller variieren zumeist die Anzahl an Kanälen und damit den Kanalinnendurchmesser als auch die Kanalform (Anströmquerschnitt). Die Membranelemente werden heute bis 1,5 m Gesamtlänge angeboten. Die aktuell typische Länge für Mehrkanalelemente beträgt 1,2 m. Nachfolgend sind einige gängige Geometrietypen aus dem Bereich der keramischen Membranen dargestellt.



Abbildung 19: Beispiele für Filtrations-elemente mit zylindrischen Grundkörper und segmentförmiger oder kreisförmiger Kanalstruktur, (li.) PALL Corporation /50/ (mi.) TAMI Industries /51/ (re.) Fraunhofer I

Die so hergestellten Elemente sind an den Enden jeweils mit einer Versiegelung versehen. In diesem Bereich greift das herstellereigenspezifische Dichtungskonzept an. Es sorgt für die sichere Abdichtung zwischen Feed/Retentat- und Permeatseite. Die Dichtungen dienen auch dem Platzieren (in Position halten) des Elementes im Gehäuse. Als Dichtungselement kommen meist O-Ringe oder spezielle Endkappen zum Einsatz. Einen guten Überblick über verfügbare Geometrien im Bereich der zylindrischen Grundkörper gibt die Firma Inopor /52/. Dort finden sich auch eine Auswahl an Membranwerkstoffen und entsprechend verfügbare Porengrößen.

Auch im Bereich der Polymermembranen können rohrförmigen Membranen mit verschiedenen Geometrien identifiziert werden. Typischer Weise kommen Hohlfaser-, Kapillar- und Rohrelemente (Innendurchmesser > 5 mm) als Einzelfasern vor, welche entsprechend zu einem Modul zusammengefügt werden müssen. Jedoch können rohrförmige Fasern auch mit „Kapillaren“ (Mehrkanalelement) ausgestattet sein. Bei Spiralwickелеlementen/-modulen kann diese Einteilung nicht verwendet werden. Hier sind die Bautypen sinnvollerweise in Abhängigkeit der Spacereigenschaften auszuwählen.

11.3 PUNKTVERSUCH FILTRATIONSVERHALTEN EINER WASSERPROBE DES BERNSTEINSEES

Für eine erste Bewertung des Filtrationsverhaltens der zu behandelnden Wässer wurde eine Probe des Bernsteinsees verwendet. Das Wasser hatte vor Versuchsbeginn einen pH-Wert von 6,5. Die Probe am Ende des Teilversuches „4 m/s“ zeigte einen pH-Wert von 6,68. Die Leitfähigkeit der Feed-Probe betrug $930 \mu\text{S}/\text{cm}$. Die entnommene Permeatprobe bei 10 bar TMP zeigte eine Leitfähigkeit von $810 \mu\text{S}/\text{cm}$, die Probe von 20 bar zeigte $730 \mu\text{S}/\text{cm}$ und die Probe bei 30 bar TMP zeigte $685 \mu\text{S}/\text{cm}$.

In Abbildung 20 sind die Filtrationsergebnisse dargestellt. Es zeigt sich, dass das System bei einer Überströmgeschwindigkeit von 4 m/s sehr gut die Ausbildung einer Deckschicht kontrollierbar macht. Innerhalb der betrachteten Druckstufen ändert sich der Permeatfluss nahezu linear mit der Druckerhöhung ($6,1 \text{ l}/(\text{m}^2\text{hbar}) @ 10 \text{ bar}$, $5,2 \text{ l}/(\text{m}^2\text{hbar}) @ 20 \text{ bar}$ und $4,7 \text{ l}/(\text{m}^2\text{hbar}) @ 30 \text{ bar}$). Es spricht daher nichts gegen eine Betriebsweise bei höheren Drücken. Die Reduktion der Überströmgeschwindigkeit auf 2 m/s führt ebenfalls zu Ausbildung eines stabilen Filtrationsbetriebes. Der erzielbare Permeatfluss reduziert sich auf lediglich 95 % und liegt bei einem spezifischen Permeatfluss von $4 \text{ l}/(\text{m}^2\text{hbar})$ ($\sim 120 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$). Eine weitere Reduktion der Überströmgeschwindigkeit auf 1 m/s führt zu einer Abnahme auf min. 61 % des möglichen Flusses. Diese Betriebsweise wird nicht favorisiert. Es bleibt offen, in wieweit eine Entfernung möglicher Schadstoffe erfolgte. Die Analysenergebnisse werden an andere Stelle diskutiert. Auch ist noch nicht geklärt, wie sich das System in Bezug auf ein Aufkonzentrieren der Probe verhält.

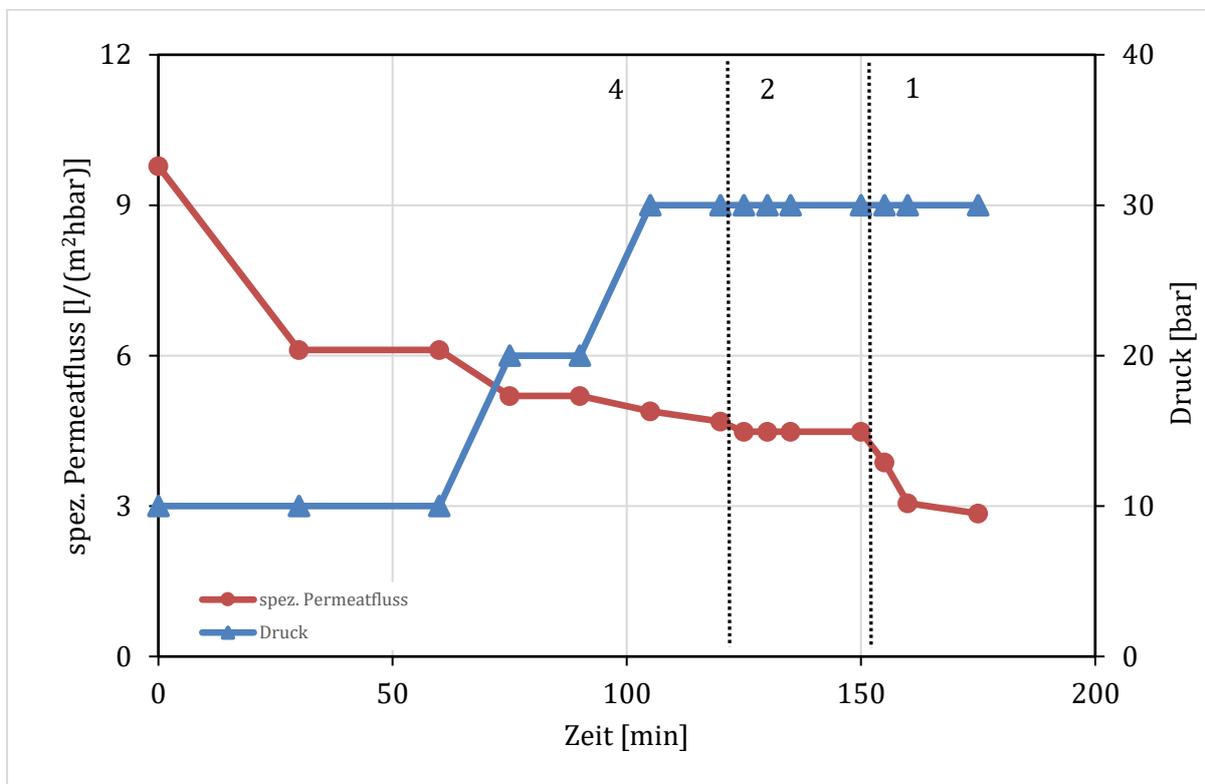


Abbildung 20: Darstellung des spezifischen Permeatflusses über der Versuchszeit bei wechselnder Triebkraft (Druck/ TMP) und Überströmgeschwindigkeit (4 - 1 m/s); Wasserprobe „Bernsteinsees“ NF-LC1, 500 mm EKR @ RT

In den einfachen Versuchen konnte eine Verminderung der Sulfatkonzentration um 20 (10 bar) – 38% (30 bar) erreicht werden.

11.4 BEWERTUNG HINSICHTLICH EFFIZIENZ, KOSTEN, VOR- UND NACHTEILEN, AUFWAND, ABFALLPRODUKTE

Membrananlagen werden auf die genauen Betriebsumstände und die Behandlungsziele ausgelegt und bemessen. Die zu behandelnde Wassermatrix beeinflusst hierbei die Invest- als auch Betriebskosten entscheidend. In Ergänzung entscheiden meist Anlagengröße, Entsorgungsmöglichkeiten der Restphasen/-stoffe und bei Wasserwiederverwendung die lokalen Wasserpreise über die Wirtschaftlichkeit und damit über die Realisierung. Da die Zusammensetzung der Feedphase in jedem Fall individuell ist, wird vor der Planung eine detaillierte Pilotierung angestrebt. Es gilt die beste Membran (Porengröße, Material) zu benennen und damit die Membrangeometrie und Modulbauform festzulegen. Hiernach werden Flächenbedarf entsprechend der Betriebsweise und -parametern, der Umweltbedingung und der Membranreinigungsstrategie festgelegt. Diese Parameter entscheiden u.a. über die Betriebskosten der Anlage. Es gilt meist den besten Kompromiss bezüglich Triebkraft (Druck), Betriebstemperatur, Überströmgeschwindigkeit und Membranfläche zu finden, da die Membranbeschaffungs- und -ersatzkosten einem wesentlichen Anteil an den Invest- und Betriebskosten haben.

Einen Zusammenhang zwischen Anlagengröße (Membranfläche) im Bereich der NF-Applikationen und Membran- bzw. Modulauswahl stellt die nachfolgende Abbildung dar. Hieraus ergeben sich die spezifischen Investitionskosten im Überblick. Kosten für Montage, Installation, Steuerung und Engineering sind bereits inbegriffen, bauliche Kosten sind nicht inkludiert.

Die Kosten, dargestellt in Abbildung 21, beziehen sich schwerpunktmäßig auf Systeme mit polymeren NF-Membranen (Kostenstand 2003). Bei der Verwendung von keramischen NF-Membranen entstehen aktuell Kosten im Bereich von ca. 720 €/m² bis 1.400 €/m² Membranfläche. Vergleichbare spezifische Investitionskosten liegen im Bereich von 3500 €/m² bis 6000 €/m² Membranfläche. Üblicherweise werden nur Rohrmodule verwendet.

Die Betriebskosten werden u.a. von Energie- und Chemikalienverbrauch als auch von den Membranersatzkosten bestimmt. Im Segment der abwasserbehandelnden Filtrationsanlage sind Energiekosten im Bereich von 0,8 bis 1,4 kWh/m³ Abwasser /54/ ermittelt (meist MF, UF). Bei der RO-Anwendung z.B. im Bereich der Mehrwasserentsalzung werden hingegen Energiekosten /55/ von weniger als 2,5 kWh/m³ für moderne RO-Anlagen allein bzw. weniger als 3,5 kWh/m³ für die gesamte Anlage (einschließlich Vorbehandlung, Pumpen des Meerwassers, etc.) angenommen.

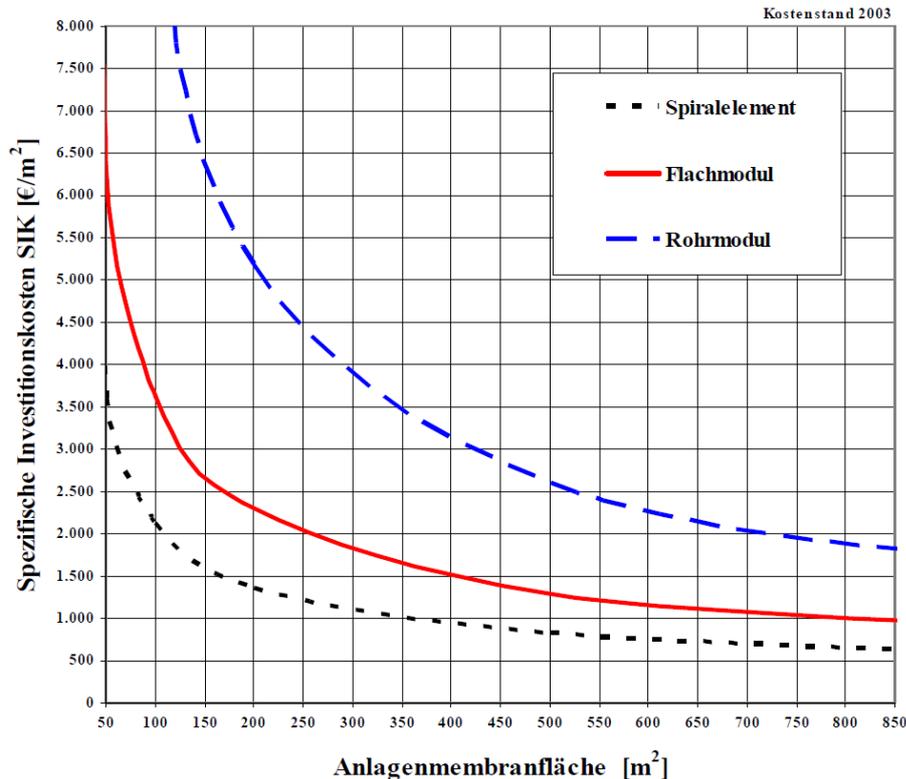


Abbildung 21: Spezifische Investitionskosten in Abhängigkeit der Anlagenmembranfläche /56/

Auch das Thema Membranreinigung soll hier speziell erwähnt werden. Je nach Filtrationsverhalten sind regelmäßige Reinigungen zur Erhaltung der Permeatleistung durchzuführen. Diese fallen mit Kosten für Chemikalien /54/ von 0,25 bis 1,00 €/m³*a an; Personalkosten sind zusätzlich zu berücksichtigen (Hinweis: der Autor geht davon aus, dass sich die benannten Kosten für Chemikalien zur Membranreinigung auf die verbaute Membranfläche beziehen).

Bei den Instandhaltungskosten sind hauptsächlich die Membranersatzkosten zu benennen /56/. Die Standzeiten von Polymermembranen werden im Bereich weniger Monaten bis 5 Jahren, fallweise auch bis 10 Jahre angenommen. Die keramischen Membranen liegen üblicherweise deutlich darüber, sind jedoch maximal mit Standzeiten von 10 Jahren sinnvoll anzunehmen.

Folgt man Pinnekamp /54/ in seinen Ausführungen, findet man auch Angaben zu realen spezifischen Betriebskosten von z.B. der Kläranlage Geiselbullach, welche mit 0,65 €/m³ angegeben werden. Die Anlage verwendet UF-Membranen (Behandlung kommunaler Abwässer).

Lipp beschreibt die spezifischen Betriebskosten, Membranersatzkosten, Membranstandzeiten und den Energiebedarf in Abhängigkeit des gewählten Membranverfahrens, wenn dieses im Bereich der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt wird (siehe Tabelle 11). Auch hier wird vom Einsatz von Polymermembranen ausgegangen.

Tabelle 11: spezifische Betriebskosten (Anwendung: Trinkwasser) nach Lipp /57/

	MF/UF	NF/RO
spezifische Betriebskosten [€/m ³]	0,1 – 0,2	0,2 – 0,5
Membranersatz [€/m ²]	25 – 75	20 – 30
Membranstandzeiten [a]	7 – 10	3 – 5
Energiebedarf [kWh/m ³]	0,1 – 0,3	0,4 – 0,8

Die Kosten für ein Gesamtverfahren mit enthaltener Membranstufe richten sich immer nach den möglicherweise anfallenden Vorbehandlungskosten (Ziel: Minderung von Fouling und Scalling zur Erhaltung eines möglichst hohen Permeatflusses und zur Realisierung kalkulierbarer Membranstandzeiten).

Die bis hierher aufgeführten Zahlen aus der betrachteten Literatur beziehen sich auf die Behandlung von Trink- bzw. Abwasser. Die Kosten im Bereich der Abwasserbehandlung sind üblicher Weise höher als im Bereich der kommunalen Trinkwasserversorgung. Die Kosten für die Behandlung industrieller Abwässer liegen teils deutlich über den Kosten für die Behandlung kommunaler Abwässer.

Schwerpunktmäßig gilt es, die Kosten für eine NF-Applikation und hier im Speziellen die Sulfat-Abtrennung zu berücksichtigen. Es wird aufgrund der vorliegenden Abwasseranalysen davon ausgegangen, dass die Wässer sowohl bei Verwendung von Polymeren- als auch keramischen Membrane vorzubehandeln sind. Die Kosten dafür können an dieser Stelle nicht abgeschätzt werden. Das Vorhandensein von z.B. Fe(II) kann ggf. dazu führen, dass ein geschlossenes Filtrationssystem einzusetzen ist, so dass die Oxidation des Fe(II) im laufenden Betrieb ausgeschlossen werden kann. Die Erfahrung im Bereich der keramischen NF-Filtration zeigt, dass bei der Behandlung von Wässern mit Kosten im Bereich von 0,5 €/m³ bis 3,0 €/m³ Permeat realistischer Weise zu rechnen ist.

Die bisher identifizierten Kosten für den Einsatz polymerer NF-Rohrmembranen und keramischer, tubularer NF-Membranen sind durchaus vergleichbar. Die, bei entsprechender Vorbehandlung einsetzbaren Spiralwickelmodul würden die Behandlungskosten vermutlich signifikant reduzieren. Es bedarf jedoch ggf. deutlich erhöhter Vorbehandlungskosten.

Jedes Membranverfahren erzeugt einen Reststrom, welcher zu entsorgen bzw. weiter zu behandeln ist. Kostenangaben im Speziellen können hierzu derzeit keine gemacht werden. Es wird auf die Ausführungen in den Abschnitt 8.2 und 8.8 verwiesen.

11.5 ABSCHÄTZUNG PUMPENLEISTUNG FÜR „PRODUKTIONSANLAGE“

Nachfolgende Tabelle gibt den Energiebedarf in Abhängigkeit der verbauten Membranfläche (Einsatz von 151-Kanal-Elementen mit je 1,23 m² Membranfläche (F_M)) bzw. der spezifischen Leistung einer keramischen NF-Applikation unter Verwendung einiger Annahmen an. Die Matrix deckt dabei einen typischen Bereich der Betriebsparameter ab. Die Matrixdaten beziehen sich auf Systeme, welche auch den Betrieb neue Membranen bzw. die Bestimmung des Klarwasserflusses ermöglichen (Annahme für Druckpumpenauslegung: 60 l/(m²hbar)). Die Druckpumpe kann in einem realen System beim Arbeiten am Betriebspunkt deutlich niedriger ausgelegt werden. Vergleichbare Ergebnisse hierfür findet man unter den mit Sternchen markierten Angaben. Für ein System mit angepasster

Leistung der Druckpumpe sind somit bei dem gewählten Betriebsparametern spezifische Energieangaben im Bereich von 4,6 kWh/m³ bis ca. 36,6 kWh/m³ an erzeugtem Permeat realistisch (2x 2 M4-151K, 4m/s, Triebkraft von 24 bar, VCF von 5, 1-8 l/(m²hbar), erzeugt bis 3,8 m³ Permeat pro Stunde).

Eine weitere Vergrößerung der Anlage (bezüglich Membranfläche) wird die spezifischen Kosten ggf. weiter senken können. Für die Größe, der dabei zu verwendenden Aggregate, liegen aktuell keine Leistungsdaten vor.

Werden nun beispielhaft die Ergebnisse aus dem Filtrationsversuch (siehe Abbildung 20) auf Tabelle 12 angewendet und wird die Inlinepumpe bezüglich einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s und die Druckpumpe unter Beachtung eines spezifischen Permeatflusses von gemittelten 5 l/(m²hbar) @21 bar Vordruck (TMP = 23 bar und VCF von 5) ausgelegt, so ergibt sich eine spezifische Leistung von 0,29 kW/m² Membranfläche und damit einer spezifische Leistungsaufnahme von 2,5 kWh/m³ an erzeugtem Permeat. Es ist anzunehmen, dass der Permeatfluss beim Aufkonzentrieren abnimmt. Es ist real von leicht erhöhten Werten auszugehen.

Tabelle 12: Abschätzung der Pumpenleistung eines Zwei-Pumpen-Systems

Vordruck	7 bar		14 bar		21 bar	
	2 m/s	4 m/s	2 m/s	4 m/s	2 m/s	4 m/s
Überströmung						
2x 1 M4x151K F_M=9,88 m² (parallel)	4,1 kW	8,5 kW	7,8 kW	12,2 kW	14,1 kW	18,5 kW
Triebkraft	8 bar	9,5 bar	15 bar	15,5 bar	22 bar	22,5 bar
Leistungs- abschätzung	6,4 kWh/m ³	11,3 kWh/m ³	6,6 kWh/m ³	9,9 kWh/m ³	8,1 kWh/m ³	10,4 kWh/m ³
spez. Leistung	0,41 kW/m ²	0,86 kW/m ²	0,79 kW/m ²	1,23 kW/m ²	1,43 kW/m ²	1,87 kW/m ²

* Anlage im „Betriebszustand“; Annahme: VCF 5; spez. Permeatfluss: 8 l/(m²hbar) → Druckpumpe angepasst → 0,88 kW/m² → 4,6 kWh/m³

11.6 KERAMISCHE NF-MEMBRANEN UND DER SULFAT-RÜCKHALT

Es wurde bereits beschrieben, dass die keramischen NF-Membranen, im Vergleich zu ihren polymeren Verwandten, poröse Membranen darstellen. Dies bedingt einen unterschiedlichen Transportmechanismus. Desweiteren sei an dieser Stelle erwähnt, dass für den Rückhalt geladener, also dissoziierter Ionen, neben dem sterischem Rückhalt der Membran auch elektrostatische Wechselwirkungen und damit das Membranmaterial einem maßgeblichen Einfluss hat. Der pH-Wert beeinflusst die Ladung der keramischen Oberfläche. Im Bereich von pH 5,5 bis 6 sind die keramischen NF-Membranen nahezu ungeladen, hier findet man ihren isoelektrischen Punkt. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass der Sulfat-Rückhalt ab einem pH-Wert von 6,0 bei niedrigkonzentrierten Lösungen und bei Vorhandensein von Natrium als Gegenion ein Rückhalt für Sulfat von bis zu 90% erreicht kann (siehe Abbildung 22).

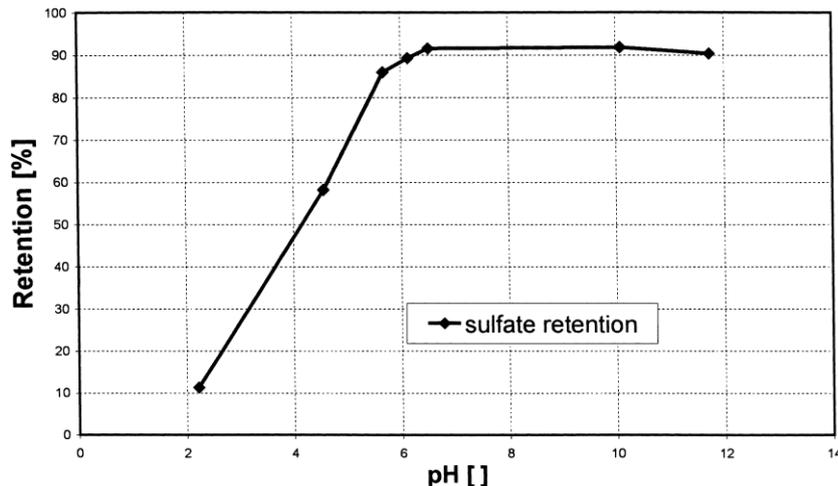


Abbildung 22: Na₂SO₄-Rückhalt einer TiO₂ NF-Membran in Abhängigkeit des pH-Wertes (Salzkonzentration 0,01 mol/l Triebkraft 6 bar) /58/

Die vorliegenden Wasseranalysen aus dem Ablauf des Tagebausees Burghammer zeigen einen vor Ort gemessenen pH-Wert von 6,3. Dies weist auf die potentielle Einsatzmöglichkeit keramischer NF-Membranen hin. Der Ionen-Rückhalt einer keramischen Membran ist jedoch stark von den Konzentrationen, dem Gegenion bzw. der vorhandenen Ionen-Matrix abhängig. Ohne einen entsprechenden Vorversuch kann hier keine Aussage getroffen werden. Als Gegenbeispiel für den Sulfat-Rückhalt eignet sich daher z.B. eine Literaturangabe von Härtel /59/. Er fand im Bereich von pH 3 bis pH 6 keinen nennenswerten Rückhalt (0-20%) bei der Verwendung von Kupfersulfat (50 mg Cu⁺/l) als Modelllösung. Hingegen zeigten reale Wässer aus dem Bereich „Acid Mine Drainage“ den besten Rückhalt für Sulfat bei einem pH von 3. Untersuchte Polymermembranen zeigten in diesem Beispiel generell gute Rückhalte.

12 EINSATZ BIOPOLYMERBASIERTE FLOCKUNGSHILFSMITTEL

Die wichtigsten Rohstoffquellen zur Herstellung natürlicher Flockungshilfsmittel sind Cellulose, Chitin und Stärke. Eine weitere Funktionalisierung für die Anwendung im Bereich Fest/Flüssig-Trennung ist dabei erforderlich /60/. Kommerziell können kationische und anionische Stärke beispielsweise von WS eco GmbH und Emsland-Stärke GmbH erworben werden. Von der BioLog Heppe GmbH werden Flockungsmittel auf Chitosanbasis angeboten. Dagegen sind Flockungsmittel synthetischen Ursprungs sind in größerer Zahl kommerziell verfügbar. Sie werden sehr spezifisch für den jeweiligen Anwendungsfall hergestellt.

12.1 FLOCKUNG: VERFAHRENSBESCHREIBUNG UND –BEWERTUNG

Die Flockung wird vor allem zur Entfernung von Trübstoffen eingesetzt, dabei werden Verunreinigungen (organische Stoffe, Spurenmetalle) sowie mikrobiologische Verunreinigungen (Bakterien, Viren, Protozoen) und in Verbindung mit Fällungsprozessen, gelöste organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe entfernt.

Im ersten Schritt wird das Flockungshilfsmittel zum Rohwasser dosiert. Dabei ist eine gute und schnelle Einmischung von wesentlicher Bedeutung für den gesamten Flockungserfolg /61/. Die Entstabilisierung verläuft schnell und wird in einem Mischungsreaktor mit hoher Turbulenz durchgeführt. Am Ende der Flockungsverfahren werden die entstandenen Makroflocken vom Wasser mit Hilfe der Verfahren Sedimentation und Filtration abgetrennt.

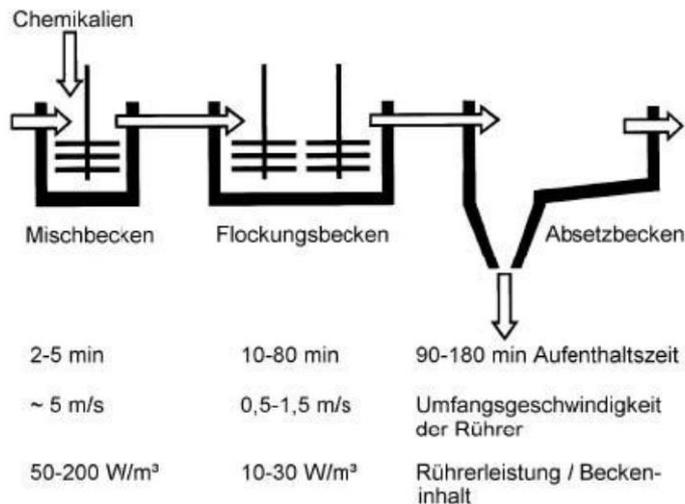


Abbildung 23: Klassische Flockungs- und Sedimentationsanlage zusammen mit den wichtigsten Dimensionierungsparametern

Einsatz natürlicher Biopolymere für die Flockung

Derivatisierte Stärke und Chitosan (als kationischer Polyelektrolyt) konnten erfolgreich in der Trink- und Abwasseraufbereitung angewendet werden, müssen allerdings für den Anwendungsfall optimiert werden. Mit kommerziell verfügbarer kationischer Stärke konnten kaum Erfolge erzielt werden. Als nachteilig gegenüber synthetischen Polymeren wird das geringere Flockungsfenster beschrieben (minimale bis maximale Zugabe des Flockungshilfsmittels für eine optimale Trennung), wodurch der Flockungsprozess an sich schwerer zu beherrschen ist /62/.

Einen vielversprechenden Ansatz beschreibt das Projekt Ferrosan /63/, /64/ (BMBF MachWas). Ziel des Projektes war die Entwicklung eines neuartigen Flockungsmittelkomplexes auf Basis von Hefezellwänden zur Eisenflockung aus Ab- oder Oberflächenwässern in Bergbauregionen. Für eine ausführliche Bewertung dieses Verfahrens ist der Abschlussbericht erforderlich, welcher aber derzeit noch nicht veröffentlicht ist.

12.2 ABSCHÄTZUNG ZUR WIRTSCHAFTLICHKEIT UND UMWELTASPEKTE

Mit der Kombination aus Flockung mit Chitosan und anschließender Mikrofiltration konnte eine 100 %ige Entfernung von Eisen erzielt werden /65/ Auch von Schwarz et al /66/ wird die sehr gute Eignung von Chitosan zur Abtrennung von Eisen und Sulfat beschrieben. In Experimenten im Labormaßstab konnte eine 99 %ige Abtrennung der Eisenionen bei einer 60 %igen Abtrennung der Sulfationen erzielt werden, bei einer maximalen Adsorptionskapazität von Eisenionen an Chitosanflocken von 85 mg/g.

Einen Einblick in den Kosten- und Flächenbedarf für die Flockung mit Chitosan und die anschließende Abtrennung der Flocken gibt Tabelle 13. Neben den laufenden Kosten für die Flockung mit Chitosan, sind auch Kosten für den Bau von beispielsweise Misch-, Flockungs- und Absetzbecken bzw. für die Anschaffung einer Membranfiltration zu berücksichtigen. Als Beispiel wurden hier die Zuflüsse zur im Bau befindlichen WBA Plessa gewählt, da in diesen auch Eisen vorhanden ist, für dessen Rückhalt die Adsorbentien originär entwickelt wurden.

Unter der Voraussetzung, dass bei der Modifizierung der Biopolymere keine Beeinträchtigung erfolgt, ist die biologische Abbaubarkeit dieser Flockungsmittel gegeben. Die spezifischen Behandlungskosten ließen sich demnach zu ca. 2,05 €/m³ abschätzen.

Tabelle 13: Bedarfsabschätzung für Flockung mit Chitosan und anschließender Abtrennung der Flocken

	<i>Einheit</i>	<i>Floßgraben</i>	<i>Hammergraben</i>	<i>Binnengraben</i>	<i>Summe</i>
Mittelwert Zulauf	m ³ /h	2310	1110	420	3840
90 %-Perzentil Zulauf	m ³ /h	2079	999	378	3456
Materialkosten für Chitosan bei 94 €/kg*	€/h	98	47	18	162
Materialkosten für Chitosan bei 418 €/kg*	€/h	1.225	589	223	2.037
gemittelte Stromkosten Flockung	€/h	15	7	3	24
spezifische Betriebskosten Membranfiltration**	€/h	208	100	38	346
Dimensionierung Absetzbecken	m ³	4.678	2.248	851	7.776

*ausgehend von einer Chitosankonzentration von 0,5 mg/L

**spezifische Investitionskosten Membranfiltration für 300 m³/h: 750.000 - 1.050.000 € /67/

***Neubau Absetzbecken 2.000 m³ ca. 550.000 € /68/

Wertung einer Adsorption

Zur Entfernung von Sulfationen aus Grubenwässern ist der Einsatz von biopolymerbasierten Flockungshilfsmitteln noch nicht etabliert. Ungeklärt sind bei diesem Ansatz die Stabilität der Bindung und die Frage der Entsorgung der Rückstände. Dies umso mehr, da neben dem Sulfat aus Gründen der Elektroneutralität auch korrespondierende Kationen mit abgetrennt werden müssen, was die Rückstandsmenge deutlich erhöht. Je nach Selektivität und Hydrochemie kann es dabei auch zur Anreicherung von Schadstoffen kommen.

Nach derzeitigem Kenntnisstand ist die Anwendung des Biopolymers Chitosan für die Abtrennung von Eisen und Sulfationen aus Grubenwässern am aussichtsreichsten. Belastbare Aussagen im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit, Langzeitstabilität und Umwelt-/Entsorgungsaspekte können derzeit allerdings nicht getroffen werden.

13 ABSCHLIEßENDE WERTUNG UND AUSBLICK

Wie in den Abschnitten 3 und 6 dargelegt worden ist, gibt es nachvollziehbare wissenschaftliche und technische Begründungen dafür, die Sulfatkonzentrationen in Oberflächen- und Grundwässern zu begrenzen, sofern sie nicht natürlichen Ursprungs sind. Letzteres trifft auf bergbaubeeinflusste Wässer allerdings nicht zu. Für die Erreichung eines guten ökologischen Zustandes nach OGewV wäre die Zielkonzentration in der Vorflut (öffentliche Gewässer) bei 200 mg/l anzusetzen. Aus der recherchierten Literatur ergibt sich, dass eine Konzentration von Sulfat im Bereich von 500 – 600 mg/l eine auch anderweitig zu rechtfertigende Obergrenze darstellen würde. Dies würde allerdings bedeuten, dass das Wasser einer größeren Anzahl von WBA und Tagebauseen –zumindest sofern sie öffentlich bzw. für Nutzer zugänglich sind, längerfristig einer entsprechenden Behandlung zur Verminderung der Sulfatkonzentrationen bedarf.

Die Abtrennung von Sulfat muss auch nach derzeitigem Kenntnisstand als technisch aufwendig und relativ teuer angesehen werden. Die Zuschreibung als „teuer“ bezieht sich dabei allerdings auf den Vergleich zu den im Bergbau etablierten Behandlungsverfahren zur Neutralisation/Fällung. Bereits ein Vergleich mit den Kosten einer kommunalen Abwasserbehandlung zeigt jedoch, dass im Vergleich hierzu eine Sulfatabtrennung keineswegs als „teuer“ anzusehen ist. Die durchschnittliche Abwassergebühr im Bereich der kommunalen Abwasserbetriebe in Sachsen lag im Bezugsjahr 2016 bei 2,30 €/m³ /59/ und damit fast doppelt so hoch wie Kosten des RODOSAN®-Verfahrens für den durchaus kostenintensiven Anwendungsfall Tzschelln. Im Vergleich zum Aufwand für die Behandlung industrieller Abwässer stellt sich die Situation bzgl. Kosten noch weit weniger auffällig dar.

Die in dieser Studie vorgenommene Wertung, auch unter zusätzlicher Einbeziehung ergänzender experimenteller Befunde, bestätigt im Grunde die bereits in Tabelle 1 vorgenommenen Einschätzungen. Demnach ist mit folgenden Kosten für die bewerteten Verfahren in den zugrunde gelegten Anwendungsfällen zu rechnen:

Tabelle 14: Vergleichende Kostenbewertung für die untersuchten Verfahren

Verfahren	Kostenbereich €/m ³	Bemerkung
RODOSAN®	0,27 – 1,23	durch Pilotversuche gestützt
NF	0,5 – ca. 3,0	Orientierungswerte
Biosorption	(ca. 2,00)	keine belastbaren Daten recherchierbar

Entsprechend des ermittelten Kenntnisstandes stellt wohl zumindest derzeit für Wässer mit höheren Sulfatkonzentrationen (>600 mg/l) auch unter Wirtschaftlichkeitsaspekten die elektrochemische Behandlung nach dem RODOSAN® die zu bevorzugende Option dar, ggf. in Kombination mit einem druckgetriebenem Membranverfahren zur Voranreicherung. Es stellt von diesen o.g. Verfahrensansätzen dasjenige dar, dass trotz aller zweifelsohne noch offenen Fragen das am weitesten entwickelte darstellt.

Es bietet gegenüber allen anderen auch international bekannten Alternativen den unbestreitbaren Vorteil, dass die Teilabtrennung von Sulfat mit der Erzeugung von verwertbaren Stoffen mit durchaus beachtlichem Ertragspotenzial (AMS, Wasserstoff, ggf. auch Gips, Schwefelsäure oder Peroxodisulfat) gekoppelt werden kann. Auf diese Weise lassen sich die den anderen Verfahren inhärenten Entsorgungsprobleme zumindest

weitgehend vermeiden. Das Verfahren ist nahezu prädestiniert dafür, auf regionaler Ebene eine bedeutende Rolle im geplanten Strukturwandel in den Kohlebergbauregionen zu spielen, denn sofern eine großmaßstäbliche Wasserstoffwirtschaft etabliert werden soll, wird dafür vor allem auch Wasser in großem Umfang benötigt. Mit den belasteten Grund- und Oberflächenwässern aber lassen sich Wasserstoffelektrolysen nicht betreiben. Die Problematik bedarf als so oder so einer Lösung. Wie ausgeführt wurde, kann mittels des RODOSAN®-Verfahrens ebenfalls Wasserstoff erzeugt werden. Abgesehen von der energetischen Nutzung des Wasserstoffs wäre aber auch eine stoffliche Nutzung möglich, wie dies Abbildung 24 exemplarisch zeigt. Auf diese Art ließe sich prinzipiell auch die bislang weitgehend ungeklärte Entsorgungsproblematik bzgl. Eisenschlämme mittelfristig einer Lösung zuführen.



Abbildung 24: Einbettung des RODOSAN®-Verfahrens in regionale Wertschöpfungsketten

Das Verfahren bedarf auch in diesem Kontext einer stetigen Weiterentwicklung einschl. der angesprochenen Energieversorgungsproblematik, die hierfür von zentraler Bedeutung ist. Hinsichtlich der Investitionskosten wird beim AN derzeit im Rahmen eines von der SAB finanzierten Projektes an Entwicklungen gearbeitet, Zellen für die elektrochemische Wasserbehandlung einfacher zu konstruieren um diese künftig preiswerter herstellen zu können. Ungeachtet dessen sind auch Anstrengungen zur weiteren Optimierung des Verfahrens selbst nach wie vor wichtig.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer –OgewV) vom 20. Juni 2016 BGBl I S.1373
- /2/ Sulfatgespräche der Länder Berlin und Brandenburg – Aktueller Sachstand und Maßnahmen zur Beherrschung der bergbaubedingten Stoffeinträge, Berlin 14.06.2014, Fundstelle: <https://www.berlin.de/senuvk/umwelt/wasser/eg-wrrl/de/inberlin/spree.shtml>
- /3/ Uhlmann, W., Zimmermann, K.: Bewertung der hydrologischen Verhältnisse und der Sulfatkonzentration in der Spree in den Jahren 2014/2015 vom Bereich Neustadt-Ruhlmühle im Freistaat Sachsen bis in den Berliner Raum, Studie im Auftrag der Senatsverwaltung Berlin, Dresden 2015
- /4/ <https://www.lr-online.de/lausitz/cottbus/duerre-sommer-zusaetzliches-wasser-fuer-die-spree-38080984.html>
- /5/ Gestaltung des Wasserhaushalts in den bergbaubeeinflussten Teileinzugsgebieten von Weißer Elster und Pleiße im öffentlichen Interesse- Grundsatzpapier zur Bestandsaufnahme und Ableitung von Handlungserfordernissen, Regionaler Planungsverband Leipzig-West Sachsen, Leipzig 2016
- /6/ Martin, M. et.al.: Analyse des anthropogen und natürlich bedingten Zutrittes von Eisen und Sulfat in bergbaubeeinflusste Fließgewässer, Abschlussbericht zum TP 1.1, Freiberg 2019, S. 37
- /7/ <https://www.wavin.com/de-de/Aktuelles/News/Bekaempfung-der-biogenen-Schwefelsaeurekorrosion-in-Klaeranlagen>
- /8/ Hermann, K., «Betonschäden durch den Angriff von Sulfationen», Cementbulletin 60 [4], 1992, pp. 1-8
- /9/ Breitenbücher, R., Sieber, R.: Verbreitung und Schadenspotenzial saurer und sulfatreicher Grundwässer in Deutschland unter besonderer Berücksichtigung des Wiederanstiegs des Grundwassers –Teil 1: Sachstandbericht, IRB-Verlag Stuttgart 2011, S. 6
- /10/ Bellmann, F.; Erfurt, W.; Stark, J.: Gefährdungspotential der betonschädigenden Thaumazitbildung. Schriftenreihe des F.A. Finger-Instituts für Baustoffkunde, Bauhaus Universität Weimar, 2010.
- /11/ https://rais.ornl.gov/tox/profiles/sulfate_f_V1.html
- /12/ Dawson, P.A. et.al.: Sulphate in Pregnancy, Nutrients 7 (2015) 1594-1606.
- /13/ Zak, D., Kleeberg, A., Hupfer, M.: Sulphate-mediated phosphorus mobilization in riverine sediments at increasing sulphate concentration, River Spree, NE Germany. Biogeochemistry 80 (2006) 109-119.

- /14/ Dill, S., Cowan, J., Wood, A. Bowell, J. A.: A Review of Sulfate Removal Options For Mine Waters, IMWA Proceedings Johannes-burg 1998, pp.329
- /15/ Bowell, R. J.: A review of sulphate removal options for mine waters. – In: Jarvis, A. P., Dudgeon, B. A. & Younger, P. L. (eds): mine water 2004 – Proceedings International Mine Water Association Symposium 2. – p. 75-91, Newcastle upon Tyne
- /16/ Wolkersdorfer, Ch.: Grubenwasserreinigung – Verfahren und Vorgehensweisen. – Auftraggeber: Sächsisches Landesamt für Umwelt Landwirtschaft und Geologie. – 198 S., Pretoria (Tshwane University of Technology) 2013.
- /17/ Bejan, D., Bunce, N.J.: Acid mine drainage: electrochemical approaches to prevention and remediation of acidity and toxic metals, J. Appl Electrochem (2015) 45:1239–1254
- /18/ Maharajh, D.; Grewar, T. Neal, J. and van Rooyen, M.: Mine Impacted Water: A resource for the circular economy and sustainable development for Mining communities, MINTEK, Johannesburg 2018 (pers. Mitteilung)
- /19/ Friedrich, H. – J., Knappik, R., Mocker, D.: Entwicklung eines Verfahrens zur Sanierung saurer Tagebaurestseen durch elektrolytische Wasserstoffabscheidung und Schwermetallfällung, Dresden-Rossendorf 1998
- /20/ Friedrich, H. – J., Kryk, H.: Weiterentwicklung und Verbesserung der Effizienz eines Verfahrens zur elektrochemischen Aufbereitung saurer Wässer aus Tagebaurestseen, Dresden-Rossendorf, 2004
- /21/ Friedrich, H. – J., A. Zaruba, S. Meyer, H. Kryk: Planung, Errichtung und Betrieb einer kleintechnischen Anlage zur Aufbereitung von und zur Sulfatabtrennung aus schwefelsaurem Grubenwasser durch Elektrolyse am Standort der GWRA Rainitz der LMBV, Dresden-Rossendorf 2008
- /22/ Friedrich, H. – J.: Planung, Erweiterung und qualifizierter Weiterbetrieb der bestehenden Pilotanlage auf dem Gelände der GWRA Rainitz zur Verfahrenserprobung der elektrochemischen Sulfatabtrennung mit CO₂-Injektion, Dresden-Rossendorf 2012
- /23/ Friedrich, H. – J.: VODAMIN- Projekt P11. Betrieb Pilotanlage zur technischen Erprobung optimierter Spülprozesse und Zellgeometrien bei der elektrochemischen Grubenwasserbehandlung (Sulfatabreicherung) einschließlich Monitoring und Bilanzierung. , Dresden-Rossendorf 2013
- /24/ Friedrich, H. – J., Zschornack, D., Viehweger, K.: WRRL-unterstützte Wertstoffnutzung (Düngenutzung) aus potentiell was-serqualitätsmindernden Koppelprodukten der Wasseraufbereitung...einschließlich Durchführung von Technikumsversuchen mit Ammoniumsulfat am Beispiel der GWRA Rainitz“, Dresden 2017
- /25/ Friedrich, H. – J., Jenk, U., Zschornack, D., Laubrich, J. Paul, M. : Untersuchungen zur Behandlung stark mineralisierter Grubenwässer mittels elektrochemischer Membranverfahren, Wissym 2019, Proceedings, Chemnitz 2019 S. 149ff.

- /26/ Friedrich, H. – J.: Wasserbehandlung im Bergbau mittels membranelektrolyseverfahren Wissym 2015, Tagungsband S.169-177, Bad Schlema 2015
- /27/ Friedrich, H. – J.: Membrane Electrolysis – A promising technology for mine water treatment, radionuclide separation and extraction of valuable metals, IMWA 2016 Mining Meets Water – Conflicts an Solutions, Abstracts p. 240, Leipzig 2016
- /28/ Friedrich, H. – J.: Extracting value from mine water, ASSaf-/Leopoldina-Science-business dialog conference, "Sustainable Use of Abandoned Mines in the SADC Region", Gauteng,/Johannesburg 2017 (eingeladener Vortrag)
- /29/ Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23.10.2000, Amtsblatt des Europäischen Rates v. 22.12.2000
- /30/ Wasserhaushaltsgesetz vom 31. Juli 2009 (BGBl. I S. 2585), das zuletzt durch Artikel 2 des Gesetzes vom 4. Dezember 2018 (BGBl. I S. 2254) geändert worden ist
- /31/ Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OgewV v. 20. Juni 2016 (BGBl. I S.1373)
- /32/ Grundwasserverordnung vom 9. November 2010 (BGBl. I S. 1513), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 4. Mai 2017 (BGBl. I S. 1044)
- /33/ Bericht der Landesregierung zum Beschluss des Landtages Brandenburg „Strategischer Gesamtplan zur Senkung der bergbau-bedingten Stoffeinträge in die Spree und deren Zuflüsse in der Lausitz“ 17.12.2015, LT-Drs. 6/3203B
- /34/ BMEL: Hygienische Qualität von Tränkwasser – Orientierungsrahmen zur futtermittelrechtlichen Beurteilung, Fundstelle: <https://bmel.de/DE/Tier/Tierernahrung/-texte/Orientierungsrahmen-traenkwasser.html>, S. 6
- /35/ Kost, C. et.al.: Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien, Fraunhofer ISE, Freiburg 2018, S. 15
- /36/ https://www.epexspot.com/de/Unternehmen/grundlagen_des_stromhandels/negative_preise
- /37/ BDEW- Bundesverband Energie- und Wasserwirtschaft e.V.- Gaspreisanalyse Juli 2019.
- /38/ <https://markt.agrarheute.com/duengemittel-4stickstoffduenger.html>., Aufruf vom 28.11.2019
- /39/ <https://www.shell.de/energie-und-innovation/mobilitaet/wasserstoff.html>
- /40/ Melin, T. und Rautenbach, R. (2004): Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Berlin [und andere]: 2. Aufl. Springer Verlag, ISBN 13: 9783540000716, 2004
- /41/ Wagner, J. (2001): Membrane Filtration Handbook - Practical Tips and Hints, Second Edition, Revision 2., Osmonics, Inc., 2001

- /42/ Medved, Matja (2004): Hochschulkurs Membranprozesse, Vortrag: Membranen – Werkstoffe und Strukturen, Institut für Verfahrenstechnik, 2-4. Juni, Aachen, 2004
- /43/ Lerch, André(2005): Membrane processes in drinking water treatment; Vorlesungsskript Trinkwasserbe-handlung, TU Dresden, 2005
- /44/ Jørgen Wagner (2001): Membrane Filtration Handbook - Practical Tips and Hints, Second Edition, Revision 2., Osmonics, Inc., 2001
- /45/ <https://www.liqtech.com/our-technology/>, download 15.10.2019
- /46/ Christian Pflieger (2009): Resonante Pulsationsfiltration als nachhaltiger Verfahrensschritt in der Membrantechnik, Abschlussbericht, BMBF/DLR FKZ 01RI0619, 2019
- /47/ Rajindar Singh (2015): MEMBRANE TECHNOLOGY AND ENGINEERING FOR WATER PURIFICATION, Second Edition, Elsevier Ltd., ISBN: 978-0-444-63362-0, 2015
- /48/ Flyer "Das CUT-Portfolio umfasst innovative Lösungen zur Mikro- und Ultrafiltration mit Fokus auf die Rohrmembran-Technologie.", <https://www.buerkert.de/de/type/CUT-02>, download 15.10.2019
- /49/ Johannes Pinnekamp et al. (2006): Membrantechnik für die Abwasserreinigung, ISA, RWTH Aachen, ISBN 978-3-939377-00-9, 2006
- /50/ <https://shop.pall.com/us/en/microelectronics/photovoltaics/waste-reclaim/membralox-ceramic-membranes-and-modules>
zidgri78lrr?tracking=searchterm:membralox%C2%AE+ic+ceramic+membranes,
download 15.10.2019
- /51/ <https://www.filtsep.com/food-and-beverage/news/tami-industries-celebrates-20th-anniversary/>, download 15.10.2019
- /52/ <https://www.inopor.com/de/produkte/membranen.html>
- /53/ Christian Pflieger et al. (2018): Development of ceramic Nanofiltration with high volume specific membrane area (..), Eu-romembrane 2018, Valencia, 9.-13.07.2018, 2018
- /54/ Johannes Pinnekamp et al. (2006): Membrantechnik für die Abwasserreinigung, ISA, RWTH Aachen, ISBN 978-3-939377-00-9, 2006
- /55/ Lozán, J. L. H. et al. (2011): WARNSIGNAL KLIMA: Genug Wasser für alle?, Betrag: Meerwasserentsalzung, Autor: Sabine Lattemann, 3.Auflage, 2011
- /56/ Wolfgang M. Samhaber (2006): MEMbrantechnik in der Prozessindustrie, VDI-Wissensforum, Seminar, 18.-19.10.2016 in Stuttgart, 2006
- /57/ Wolfgang M. Samhaber (2006): MEMbrantechnik in der Prozessindustrie, VDI-Wissensforum, Seminar, 18.-19.10.2016 in Stuttgart, 2006
- /58/ P. Puhlfürß et al. (2000): Microporous TiO₂ membranes with a cut off <500 Da, Journal of Membrane Science 174 (2000) 123–133

- /59/ Georg Härtel (2007): Aufbereitung von Acid Mine Drainage (AMD) mittels Membranverfahren, 58. Berg- und Hüttenmännischer Tag der TU Bergakademie Freiberg, 14. - 15. 06.2007
- /60/ Shirzad-Semzar, M.: „Einsatz von derivatisierten Stärken als Flockungsmittel für die Fest/Flüssig-Trennung am Beispiel von Hafenschlicksuspension“, Dissertation, 2008
- /61/ Klute, R.: Rapid Mixing in Coagulation Flocculation Processes-Design Criteria, in: Chemical Water and Wastewater Treatment, Schriftenreihe Verein Wasser Boden Luft 62, G. Fischer-Verlag, Stuttgart, 1985, 53-65
- /62/ Schwarz, S. et al: Synthetische und natürliche Polymere als Flockungsmittel bei der Fest-Flüssig-Trennung, Chemie- Ingenieur- Technik 78 (2006), Nr.8, S.1093-1099
- /63/ Ferrosan: Entwicklung hochvernetzter Biopolymere auf Basis von Glucan-Chitin-Komplexen zur Schwermetallabscheidung insbesondere der Eisenadsorption, BMBF: MachWas, Laufzeit 01.04.2016 - 31.03.2019
- /64/ S. Schwarz: Wie das Spreewasser wieder klar werden soll, GIT-Labor – Portal für Anwender in Wissenschaft und Industrie, 2017
- /65/ Bergamasco, R. et al: An application of chitosan as a coagulant/flocculant in a microfiltration process of natural, Desalination, Volume 245, Issues 1–3, 2009, Pages 205-213
- /66/ S. Schwarz et al: Chitosan—The Application of a Natural Polymer against Iron Hydroxide Deposition, American Journal of Analytical Chemistry, 2016, 7, 623-632, Published Online August 2016 in Sci Res.
- /67/ Lipp, P. et al: Stand der Membrantechnik in der Trinkwasseraufbereitung in Deutschland, Energie Wasser Praxis 4/2008, S. 60-64
- /68/ Hydro Ingenieure: Stadt Detmold Klärwerk Detmold Spurenstoffelimination Kostenschätzung, 2012
- /69/ <https://www.statistik.sachsen.de/html/837.htm>