

ThyssenKrupp Innovationswettbewerb 2009



ThyssenKrupp



Titelbild

Das Titelbild zeigt eine Anlage der Firma Egyptian Propylene & Polypropylene Co. (EPP) zur Produktion von jährlich 350.000 t Propylen aus Propan, die Teil eines von der Firma Uhde schlüsselfertig errichteten petrochemischen Großkomplexes zur Produktion von Polypropylen am Standort Port Said, Ägypten ist. Diese Anlage verwendet den von Uhde entwickelten und lizenzierten STAR process®, das erste weltweit kommerziell eingesetzte Verfahren, das auf dem Prinzip der oxidativen Propan-dehydrierung beruht. Im STAR process® wird in einem zweistufigen Reaktionssystem Propan mit Hilfe eines speziellen Katalysators zu Propylen und Wasserstoff umgesetzt, wobei in der zweiten Reaktionsstufe durch die Zugabe von Sauerstoff eine parallele, selektive Umsetzung des gebildeten Wasserstoffs zu Wasser stattfindet und somit die Produktivität des Verfahrens substantiell erhöht wird. So erreicht der STAR process® eine um 25 % höhere Produktivität als das beste Wettbewerbsverfahren und damit den geringsten spezifischen Energie- und Katalysatorverbrauch. In der EPP-Anlage wird dieses innovative Konzept das erste Mal großtechnisch umgesetzt.

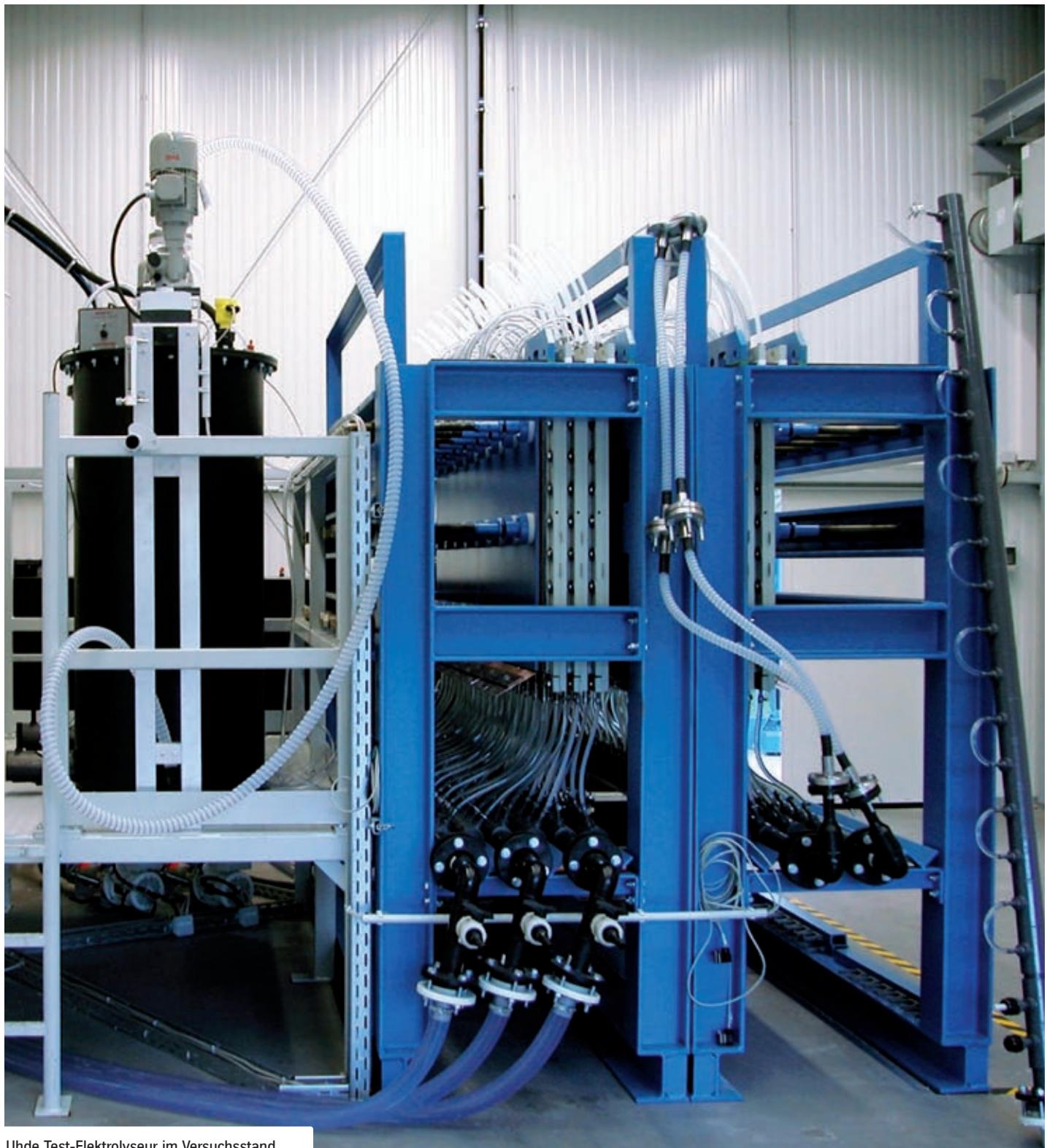
Der STAR process® wurde mit dem 1. Preis des ThyssenKrupp Innovationswettbewerbs 2009 ausgezeichnet.

Herausgeber

ThyssenKrupp AG, Corporate Center Communications, Strategy & Technology
ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen
Redaktion: Guido Focke, Telefon: 0201 844-536291, Telefax: 0201 8456-536291

Sulfatabtrennung aus schwefelsaurem Grubenwasser durch Elektrolyse

DR.-ING. WOLFRAM STOLP Senior Design Engineer Electrolysis Division **Uhde GmbH** Dortmund
DR.-ING. RANDOLF KIEFER Senior Customer Service Engineer Electrolysis Division **Uhde GmbH** Dortmund



Uhde Test-Elektrolyseur im Versuchsstand

Schwefelsaure, sulfatreiche Wässer zählen sowohl im nationalen wie auch im internationalen Maßstab zu den größten Umweltproblemen. In den nächsten Jahren kommt neben der technischen Nutzbarkeit als Trink- oder Brauchwasser auch die Verringerung der Sulfatbelastung in den nachfolgenden Gewässern eine immer höhere Bedeutung zu. Vor diesem Hintergrund wurde mit der Unterstützung des BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) ein völlig neuartiges elektrochemisches Verfahren zur Aufbereitung schwefelsaurer Bergbauwässer speziell zur Abtrennung von Sulfat durch den Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA) entwickelt (RODOSAN®-Verfahren) und im kleintechnischen Maßstab erprobt. Die neu konstruierten Elektrolysezellen für das Verfahren wurden von Uhde entwickelt und gewährleisten eine elektrochemische Abtrennung und Konversion von Schwefelsäure und Sulfat. Zusammen mit Partnern (VKTA Dresden und LMBV Senftenberg) wurde der Elektrolyseur mit den Uhde Zellen über 10.000 Betriebsstunden im dreischichtigen Dauerbetrieb erprobt und dabei eine Wassermenge von 57.000 m³ saures Wasser aus dem Sedlitzer See aufbereitet.

Schwefelsaure Wässer als Umweltproblem

In Deutschland fokussieren sich die schwefelsauren Wässer im Wesentlichen auf die Bergbauregionen im Rheinland, das Mitteldeutsche Braunkohlerevier sowie auf die Brandenburgische und Sächsische Lausitz. Im Zuge der bevorstehenden neuen Explorationsmaßnahmen auf Buntmetallerze in der Lausitz und im Erzgebirge zeichnet sich ab, dass dieses Umweltproblem auch langfristig bestehen bleibt. Regional perspektivisch ist wahrscheinlich sogar mit einem noch stärkeren Sulfat- und Säureeintrag in Grundwässer und die durch Flutung neu entstehende Seenplatte zu rechnen, wenn keine technologischen Gegenmaßnahmen getroffen werden. Das / Bild 1 / veranschaulicht beispielhaft das Ausmaß der entstehenden Gewässer. Hier sind exemplarisch Resttagebaugebiete in der Lausitz vor und nach der Flutung abgebildet.

Wegen des ohnehin knappen Wasserangebotes und dem durch Klimawandel zu erwartenden Rückgang des Niederschlagsaufkommens stellt sich die Situation im Bereich der Lausitz als besonders prekär dar. Spree und Schwarze Elster als die beiden Hauptvorfluter der Region haben sowohl aus dem aktiven wie auch aus dem inaktiven Bergbau einen Sulfateintrag von insgesamt mehreren 100 kt/a zu bewältigen. Da Sulfationen weder chemisch inert noch gesundheitlich bzw. hygienisch unbedenklich sind, ist ein hoher Sulfateintrag in die durch Flutung neu entstehenden Seen (Vorfluter) mit erheblichen nachteiligen Wirkungen nicht nur für die Gewässerökologie sondern auch für die technische Nutzbarkeit des Wassers, sei als Trink- oder Brauchwasser, verbunden. So wirken sulfatreiche,

schwefelsaure Wässer stark korrodierend auf herkömmliche Baustoffe wie Stahl und Beton.

Unter Luftabschluss können schwach saure oder neutrale sulfatreiche Wässer durch Mikroben biochemisch reduziert werden. Dabei entstehen Sulfide, die bei Luftzutritt erneut unter Bildung von Schwefelsäure oxidiert werden. Dieser Prozess, dessen Nutzung zur Sanierung von schwefelsauren Wässern schon seit längerem mit bislang eher mäßigem Erfolg untersucht wurde, kann natürlicherweise regelmäßig in Kanalisationssystemen und in stagnierenden Gewässern beobachtet werden. Er führt deutschlandweit jährlich zu Milliardenenschäden an der Infrastruktur durch Sulfid-/Schwefelsäurekorrosion.

Aus gewässerhygienischer Sicht wird bereits bei Konzentrationen von mehr als 300-400 mg/l eine geschmackliche Beeinträchtigung des Wassers durch gelöstes Sulfat beobachtet.

Wirkprinzip der elektrochemischen Wasseraufbereitung

Die physikalische Grundlage des Verfahrens bilden der physikochemische Prozess Elektrolyse. Uhde entwickelte die Elektrolyse Zelle mit den Erfahrungen der Chlor-Elektrolyse, wobei das aufzubereitende schwefelsaure Wasser die Kathodenräume der Zellen durchströmt. Der entsprechend entwickelte Versuchsstand am Standort Sedlitzer See ist im / Titelbild des Berichtes / abgebildet. Dabei werden die den niedrigen pH-Wert bestimmenden Wasserstoffionen an den Kathoden zu Wasserstoff reduziert. Der so gebildete Wasserstoff wird mit dem behandelten Wasser aus



Bild 1 / Resttagebau in der Lausitz: vor Flutung (oben), nach Flutung (unten)

der Zelle ausgetragen und in die Umgebung abgegeben. Mit der Reduktion der Wasserstoffionen ist ein Anstieg des pH-Wertes in den Zellen verbunden. Dies bewirkt wiederum die Hydrolyse und Fällung der hydrolysierbaren Kationen (Fe, Al, Mn), die mit dem neutralisierten Wasser als Suspension aus den Zellen ausgetragen werden.

Da durch die Abtrennung von Wasserstoff- und Metallionen ein temporärer Überschuss von Sulfationen entsteht, wandern diese unter dem Einfluss des elektrischen Feldes (der Zellspannung) vom Kathoden- in den Anodenraum, wo sie zu Ammoniumsulfat, Schwefelsäure oder zu Ammoniumperoxodisulfat umgesetzt und angereichert werden.

Anodenseitig läuft in den Zellen entweder die Oxidation von Wasser zu Protonen (H^+) und Sauerstoff oder die Oxidation von Sulfat zu Peroxodisulfat ab. In geringem Umfang kommt es auch zur Oxidation von Chloridionen, die gleichfalls in begrenztem Umfang aus dem Kathoden- in den Anodenraum gelangen können. Das im Wesentlichen aus Sauerstoff bestehende Anodengas wird über eine alkalische Gaswäsche in die Atmosphäre abgegeben, wobei das als Nebenreaktion gebildete Chlor absorbiert wird / Bild 2 /.

Das entsäuerte Wasser wird über den Sammelbehälter am Ablauf der Zellen wieder zurück gepumpt. Der Anolyt wird aus den Vorlagebehältern abgepumpt und einer Entsorgung, bevorzugt jedoch einer Verwertung zugeführt.

Aspekte der Nachhaltigkeit

Bei der Aufbereitung von 14,4 Mio m³/a schwefelsaurem Wasser entstehen neben 4.600 t Ammoniumsulfat-Dünger auch 910.000 m³ hochreiner Wasserstoff. Die erzeugte Menge an 'Ammonsulfat' (Handelsbezeichnung) wäre ausreichend für die jährliche Düngemittelversorgung von 46.000 ha, wobei sich dieses Mittel nicht nur zur Düngung von so genannten Schwefel-Zehrern, wie Raps oder Leguminosen, sondern auch für Getreide und Hackfrüchten vorteilhaft einsetzen ließe. Bereits ein Bruchteil der auf dieser Anbaufläche anfallenden landwirtschaftlichen Reststoffe, wie Rapsstroh, Presskuchen aus der Ölgewinnung, Gülle, aber auch Dünnholz aus der Durchforstung, würden ausreichen, um ein Blockheizkraftwerk mit 0,75 MW elektrischer und thermischer Leistung zu versorgen.

Vorteilhaft ließe sich das Düngemittel auch zur Rekultivierung im Bergbau, beispielsweise im Rahmen der Erstaufforstung, einsetzen. Weitere 0,75 MW des elektrischen Leistungsbedarfes könnten durch eine Windkraftanlage mit 2,5 MW Nennleistung erbracht werden. Bei einem im Binnenland üblichen Leitungsbeiwert von ca. 0,3 (die Anlage arbeitet im statistischen Mittel mit 30 % der Nennleistung) würde dies zur Deckung des komplementären Bedarfes ausreichen.

Alternativ kann die Anlage selbst bei Anbindung an einen Windpark zur Aufnahme von Lastspitzen und über die Produktion von Wasserstoff und Ammonsulfat als Energiespeichersystem dienen. Wie die durchgeführten Untersuchungen gezeigt haben, kann die Elektrolyseanlage in kurzer Zeit mit bis zu 140 % der Nennkapazität gefahren werden. Der erzeugte hochreine Wasserstoff kann an Ort und Stelle verwertet werden. Die Verwendung als Heizgas ist dabei die einfachste Variante. Sie stellt aus stofflicher Sicht allerdings eine Verschwendug dar. Zweckmäßigerweise kann die Wasserstoffproduktion für

die Einrichtung einer Wasserstofftankstelle genutzt werden, auch eine Energierückgewinnung mittels Brennstoffzelle ist in Erwägung zu ziehen. Dabei könnte eine Leistung von ca. 0,18 MW netto in die Anlage zurückgespeist werden. Dies würde alternativ ausreichen, um eine kleinere Fahrzeugflotte (z.B. 3-4 Kraftomnibusse oder ca. 10 Pkw) zu versorgen.

Umweltbeitrag und CO₂-Reduzierung

Die elektrochemische Wasserreinigung ist ein nachhaltiges Verfahren zur Erhaltung der Trinkwasserqualität. Dies ist ein wichtiger Beitrag zu unserem Wasserhaushalt, da sich nach der Reinigung keine Schadstoffe, wie Sulfate, mehr in den Gewässern befinden. Zuletzt wird durch die Anhebung des pH-Wertes Karbonat aus CO₂ gewonnen.

Im Rahmen von ausführlichen Entwicklungsarbeiten konnte festgestellt werden, dass sich die Sulfatabtrennung bei annähernd vergleichbaren Bedingungen verdoppeln lässt, indem man in die Elektrolysezelle CO₂ einspeist.

Ausblick

Zurzeit wird eine verfahrenstechnische Variante, bei der mittels Injektion von CO₂ in die Elektrolysezelle die elektrochemische Sulfatabtrennung aus sulfatreichen Bergbauwässern gegenüber dem bisherigen Entwicklungsstand verdoppelt wird, realisiert. Uhde stellt die Elektrolysezellen als Kern der Anlage zur Verfügung und trägt somit ebenfalls substanzell zur Realisierung bei. Die Umsetzung des Projektes wird intensiv vorangetrieben. Neben Grundlagenuntersuchungen zum Zelldesign laufen die Planungen für eine Erweiterung der Anlage, damit in Zukunft bis zu 120 m³ Rohwasser am Tag bewältigt werden können.

Die Inbetriebnahme der umgerüsteten und erweiterten Anlage sowie der Versuchsbetrieb selbst sind für den Herbst 2010 geplant.

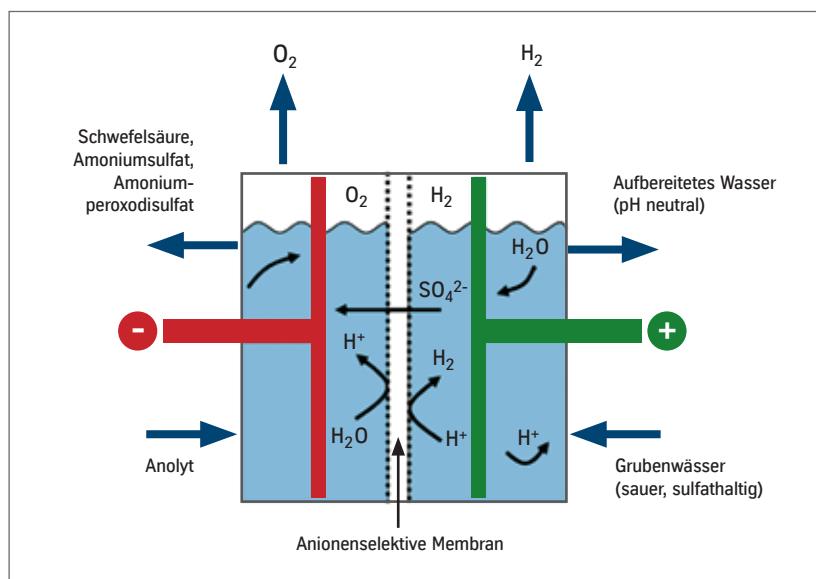


Bild 2 / Grundprinzip der elektrochemischen Wasseraufbereitung