
ELEKTROCHEMISCHE PROZESSROUTEN FÜR DIE WASSERSTOFFERZEUGUNG, FÜR EINE WEITGEHENDE NUTZUNG GELÖSTER INHALTSSTOFFE VON GRUBENWÄSSERN UND FÜR DIE TECHNISCHE VERWERTUNG VON CO₂ – FALLBEISPIELE

H. – J. Friedrich



Fraunhofer

IKTS



Gliederung

- Vorstellung Arbeitsgebiete und Verfahren
 - Rodosan[®]-Verfahren
- Was unterscheidet die klassische Wasserelektrolyse von der elektrochemischen Wasserbehandlung?
- Wasserstofferzeugung bei der elektrochemischen Behandlung von Bergbauwässern
 - Genese und Hydrochemie
 - Fallbeispiele, Wertschöpfungsketten und Fallstricke
- Elektrochemische Totaloxidation zur Beseitigung persistenter organischer Kontaminanten mit Wasserstofferzeugung
- Fazit

- **Motivation:** Wasserstoffwirtschaft erfordert riesige Mengen Elektroenergie **und** Wasser sowie weitere Rohstoffe
- Ist damit in erster Linie auch ein „Wasserthema“

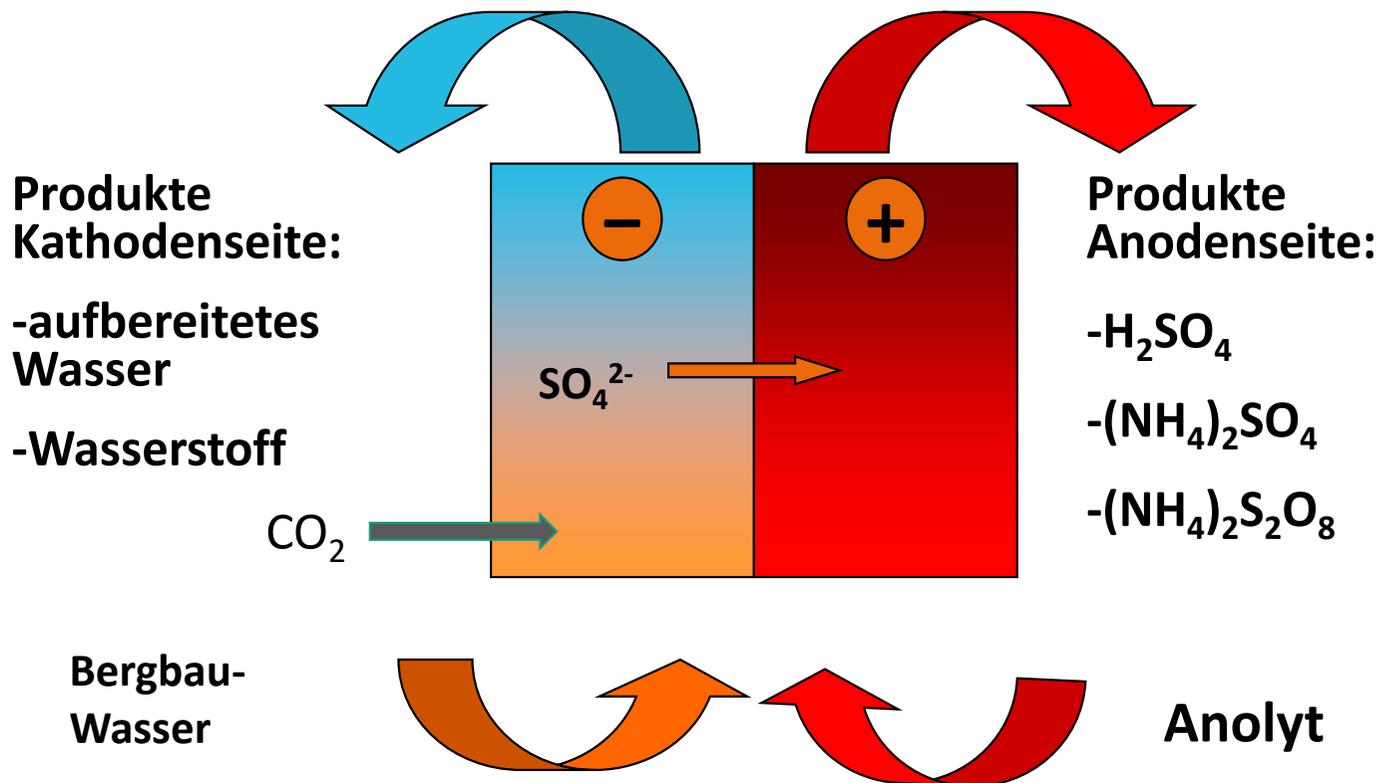
Arbeitsgebiete meiner FuE-Gruppe

Arbeitsfelder Verfahrens- und Materialentwicklung	Anwendung
<ul style="list-style-type: none">• Elektrochemische Wasserbehandlung	<ul style="list-style-type: none">• Spurenstoffelimination (Pharmaka, Pestizide)• Bergbauwässer / Sulfatabtrennung (RODOSAN®), NORM-(Pb-210, Ra, U), As,...• Industrieabwässer/hochpersistente Stoffe
<ul style="list-style-type: none">• Konditionierung radioaktiver Rückstände	<ul style="list-style-type: none">• eTO flüssige radioaktive Abfälle• Isotopenan-/abreicherung• Dekontaminationsverfahren für i-Graphit, Beton
<ul style="list-style-type: none">• CO₂-Nutzung	<ul style="list-style-type: none">• Erzeugung von Basischemikalien (Soda)• Rohstoff in Elektrosynthesen
<ul style="list-style-type: none">• Multifunktionelle Werkstoffe / Katalyse, Systementwicklung	<ul style="list-style-type: none">• Spurenstoffelimination• Verfahrensoptimierung• Komponenten-, Zellen- und Reaktorentwicklung
<ul style="list-style-type: none">• Recycling	<ul style="list-style-type: none">• Prozessdesign• Strategische Metalle (PGM, In, Te, Ga, SE)• Wertstoffe in industriellen Abwasserströmen
<ul style="list-style-type: none">• Tiefe Geothermie	<ul style="list-style-type: none">• Korrosion & Scaling• Rohstoffgewinnung aus geothermalen Solen

I RODOSAN®-VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN WASSERBEHANDLUNG VON BERGBAUWÄSSERN

- Sulfat und Chlorid können nur sehr schwierig selektiv abgetrennt werden
- Membranelektrolyse zur Abtrennung von Sulfat, Fe, Al, Mn - (RODOSAN®-Verfahren)

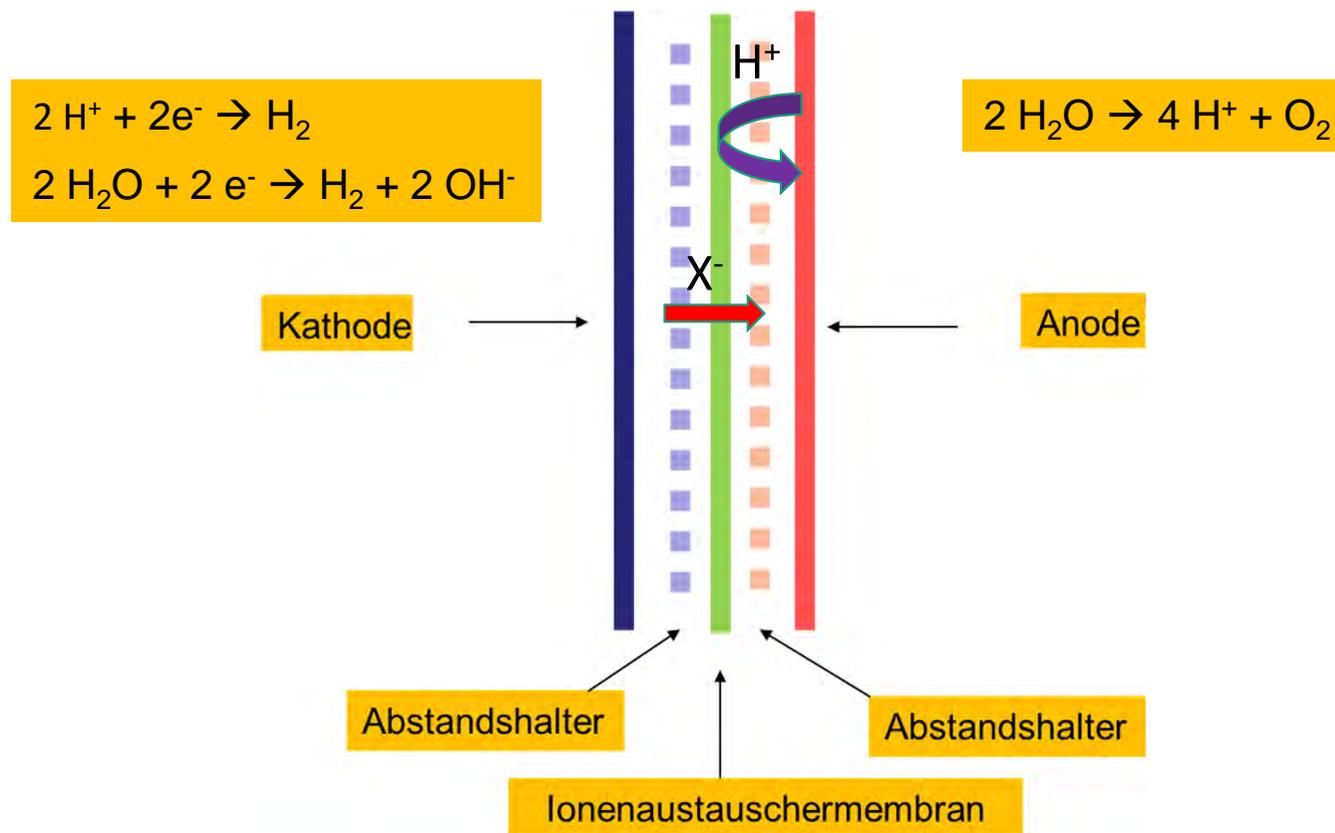
Verfahrensprinzip



I RODOSAN[®]-VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN WASSERBEHANDLUNG

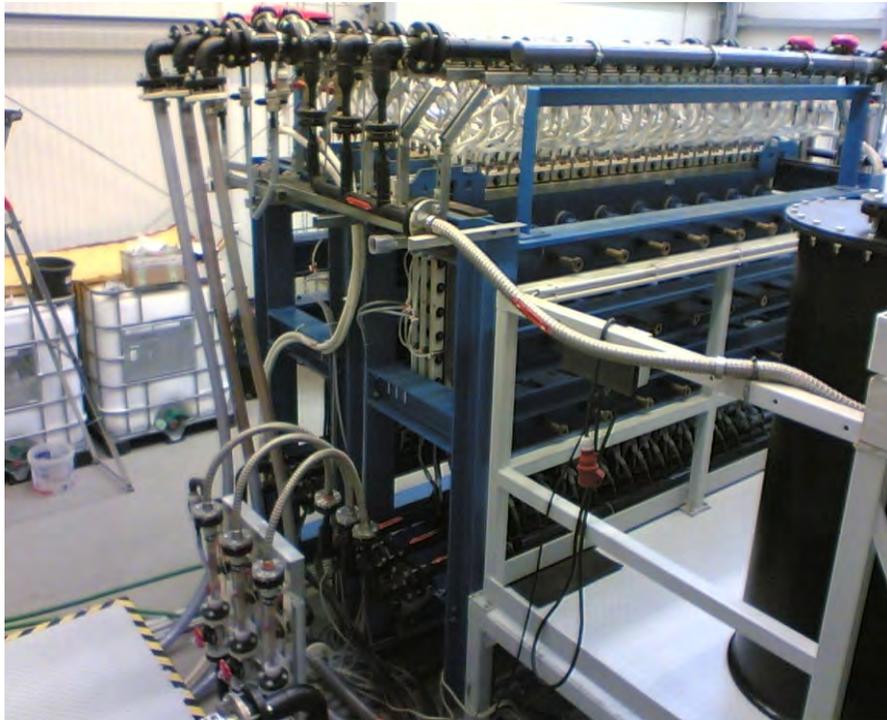
WIRKUNGSWEISE MEMBRANELEKTOLYSE

- Aufbau Elektrolysezelle und Reaktionen (schematisch)
- (Haupt)Elektrodenreaktionen identisch denen bei der Wasserstoffherzeugung



I RODOSAN[®]-VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN WASSERBEHANDLUNG

- Entwicklungsstand: technischer Pilotmaßstab 5 ...10 m³ / h
- Erprobung für verschiedene Wassertypen über 20.000 h
- Konversion unerwünschter Wasserinhaltsstoffe (Sulfat) in z.B. Düngemittel



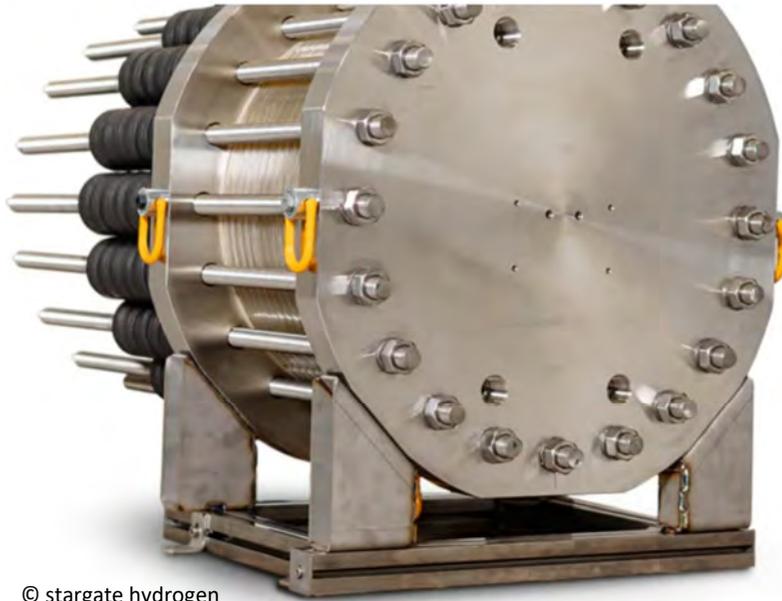
Membranelektrolyseur (Uhde/IKTS)



Anlagenstandort GWRA Rainitz/Lausitz

II Was unterscheidet die klassische Wasserelektrolyse von der elektrochemischen Wasserbehandlung?

PEM-Elektrolyseur (Bsp.)



© stargate hydrogen

Klassische Membranelektrolyseure



© thyssenkrupp Uhde

■ Unterschiede nicht nur optisch augenfällig...

II Was unterscheidet die klassische Wasserelektrolyse von der elektrochemischen Wasserbehandlung?

Merkmale	Elektrochemische Wasserbehandlung	Wasserelektrolyse (PEM, AEM, AEL)
Zellendesign	Plattenelektrolyseur, monopolar	(meist) bipolar, zero gap
Elektrolytlösungen	durch geochemische Verhältnisse / Produktionsprozess vorgegeben	Lösungen hochreiner starker Elektrolyte Zugabe von DI-Wasser
Arbeitsstromdichte	0,05 bis max. ca. 0,5 kA/m ²	bis ca. 5 kA/m ²
Betriebstemperatur	4 – ca. 22 °C	60 – 80 °C
Volumenstrom (fl.)	m ³ /m ² *h	d m ³ /m ² *h
Produkte	gereinigtes Wasser , H ₂ , Basischemikalien	H ₂
Wartung	täglich	-/-

III WASSERSTOFFERZEUGUNG BEI DER ELEKTROCHEMISCHEN BEHANDLUNG VON BERGBAUWÄSSERN

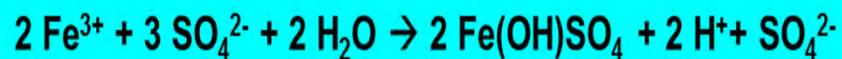
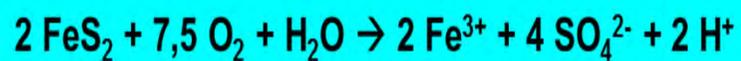
-GENESE UND HYDROCHEMIE DER WÄSSER

-Pyritoxidation

-Auflösung von Sulfaten (Gips)



Pyrit (FeS_2) als Begleitmineral z.B. der Braunkohle

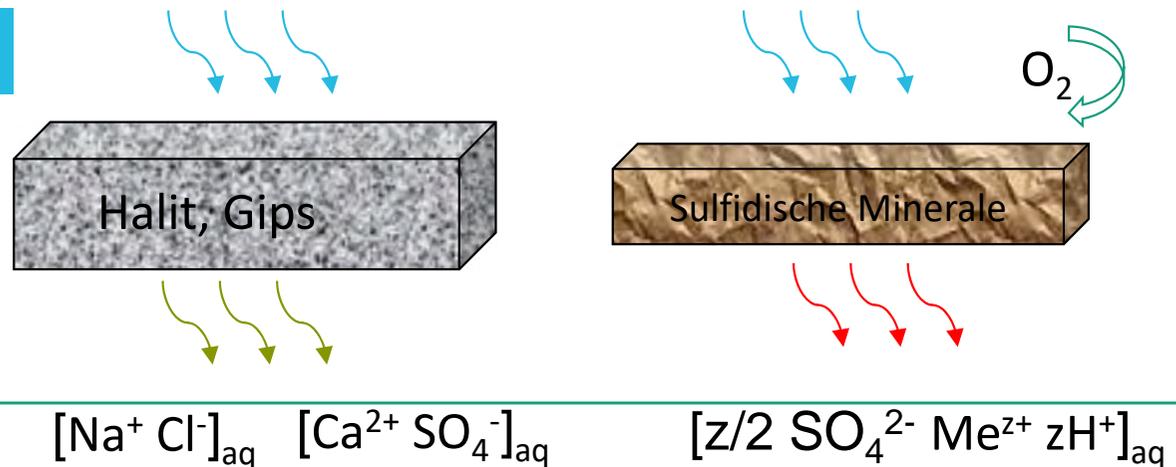


Entstehung schwefelsaurer Seen als Endstadium des Bergbaus

III GENESE UND HYDROCHEMIE

Niederschlag, Grundwasser

Gesteine,
Haldenmaterial

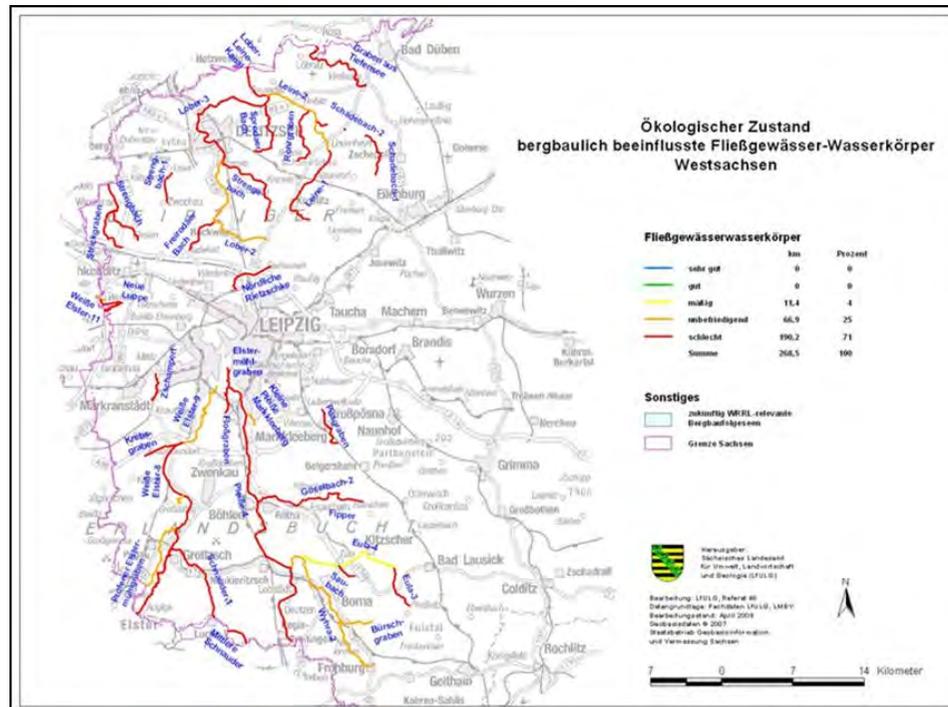


■ Typisch sind:

- Kohlebergbau: Kontamination durch Sulfate (Schwefelsäure), Fe, Al, Mn, bei Steinkohlen auch sog. NORM (U, Th, Ra,..)
- Erzbergbau: AMD, div. Schwermetalle, Halbmetalle (As, Sb), Tailingswässer
- Kalibergbau: Aufsalzung der Gewässer (NaCl), teilweise auch im Kohle- und Erzbergbau (z.B. Ruhrgebiet, Mansfelder Revier, Helmstedter Revier)
- Sog. Bohrlochbergbau (Öl&Gas-Formationswässer, Tiefe Geothermie): Radionuklide, Schwermetalle, Kohlenwasserstoffe, Salzfracht)

III GENESE UND HYDROCHEMIE - PROBLEMATIK BERGBAUWÄSSER

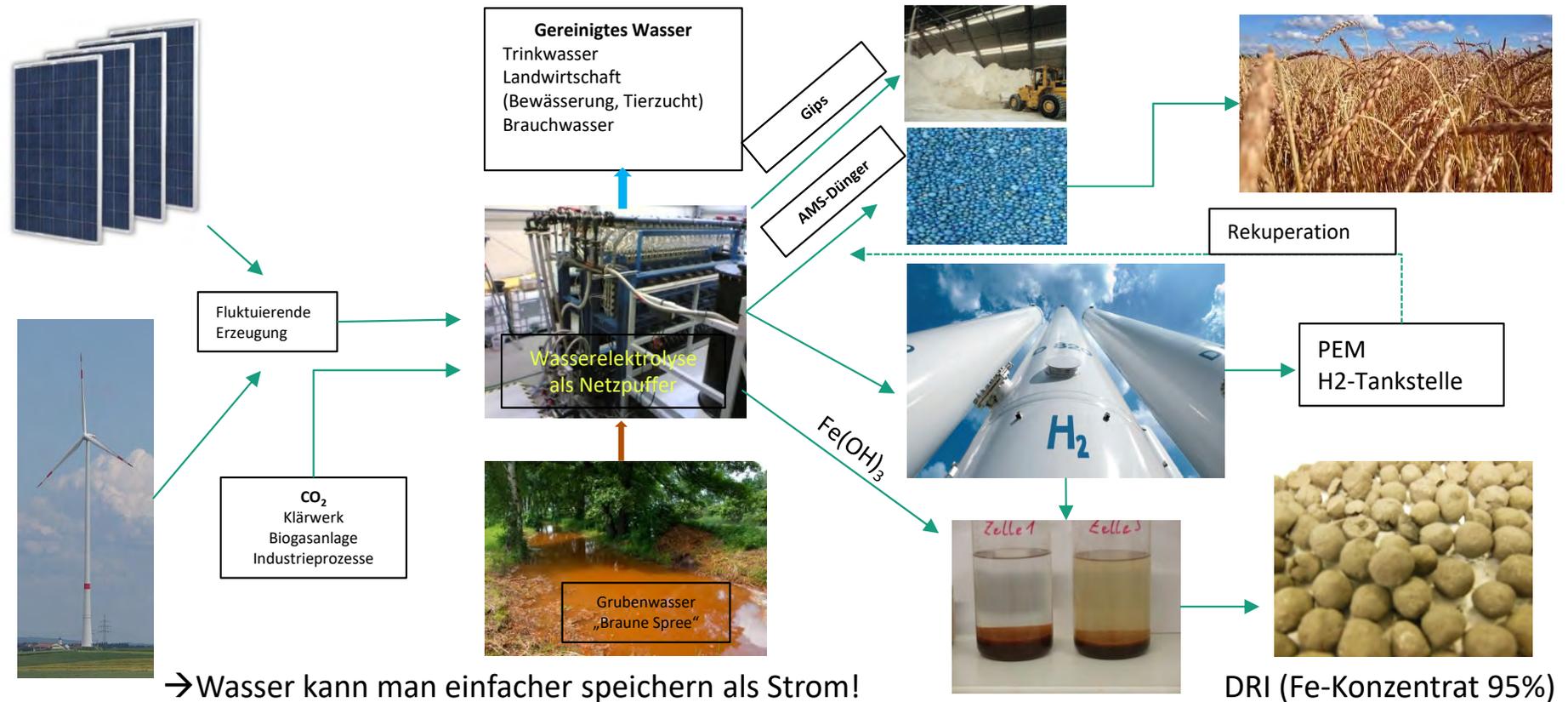
- Belastung von Vorflutern durch Bergbauwässer stellt auch in Teilen Deutschlands ein erhebliches Problem dar
- Z.B. können für ca. 1,5 Mio. Ew. des Berliner Raums der Sulfatgrenzwert der TwVO teilweise nicht eingehalten werden (Uferfiltrat Spree)



- Auch für Sachsen ein Thema
- Ebenso tangiert: Lausitz, Sachsen-Anhalt, Thüringen, Niedersachsen
- „Ewigkeitslasten“ des Bergbaus

Quelle: LfULG /SMUL

IV RODOSAN-Verfahren in Wertschöpfungsketten - Sektorkopplung von elektrochemischer Sulfat-/Eisenabtrennung, Stromerzeugung, Landwirtschaft und Koppelproduktverwertung für den Aufbau lokaler Wertschöpfungsnetzwerke



IV.1 Wasserstofferzeugung bei der Behandlung von Wässern aus dem Lausitzer und Mitteldeutschen Braunkohlerevier

Bilanzgröße		Wassertyp			
		Sedlitz	GWRA Tzschelln	Bockwitz	RL-107
Sulfatabtrennung dSO ₄ %		50	40	42	61
Sulfatabtrennung kg/m ³		0,42	0,75	0,46	1,74
H ₂ -Produktion in Nm ³ /m ³		0,117	0,601	0,416	1,076
Produktion AMS (Reinsubstanz) (t/a)					
Kapazität	0,25 m ³ /s	3.906	6.975	4.278	16.182
	1,0 m ³ /s	15.624	27.900	17.112	64.728
	3,5 m ³ /s	54.684	-	59.892	-
Wasserstofferzeugung Mio Nm ³ /a					
Kapazität	0,25 m ³ /s	0,84	4.328	2.998	7.522
	1,0 m ³ /s	3,36	17,31	11,99	30,09
	3,5 m ³ /s	11.76	-	41.96	-

1 Mio. m³/a H₂ = 89,6 t/a

IV Fallbeispiel 2

IV.2 WBA Seelingstädt/Thür. (Wissym 2017, Friedrich, H. – J. et.al.)

- Chem. Analytik und Bilanzbetrachtung bzgl. Salzfracht
- Identifikation des Potentials an gewinnbaren Stoffen für eine potenzielle Verwertung, Entwurf von Behandlungsschemen

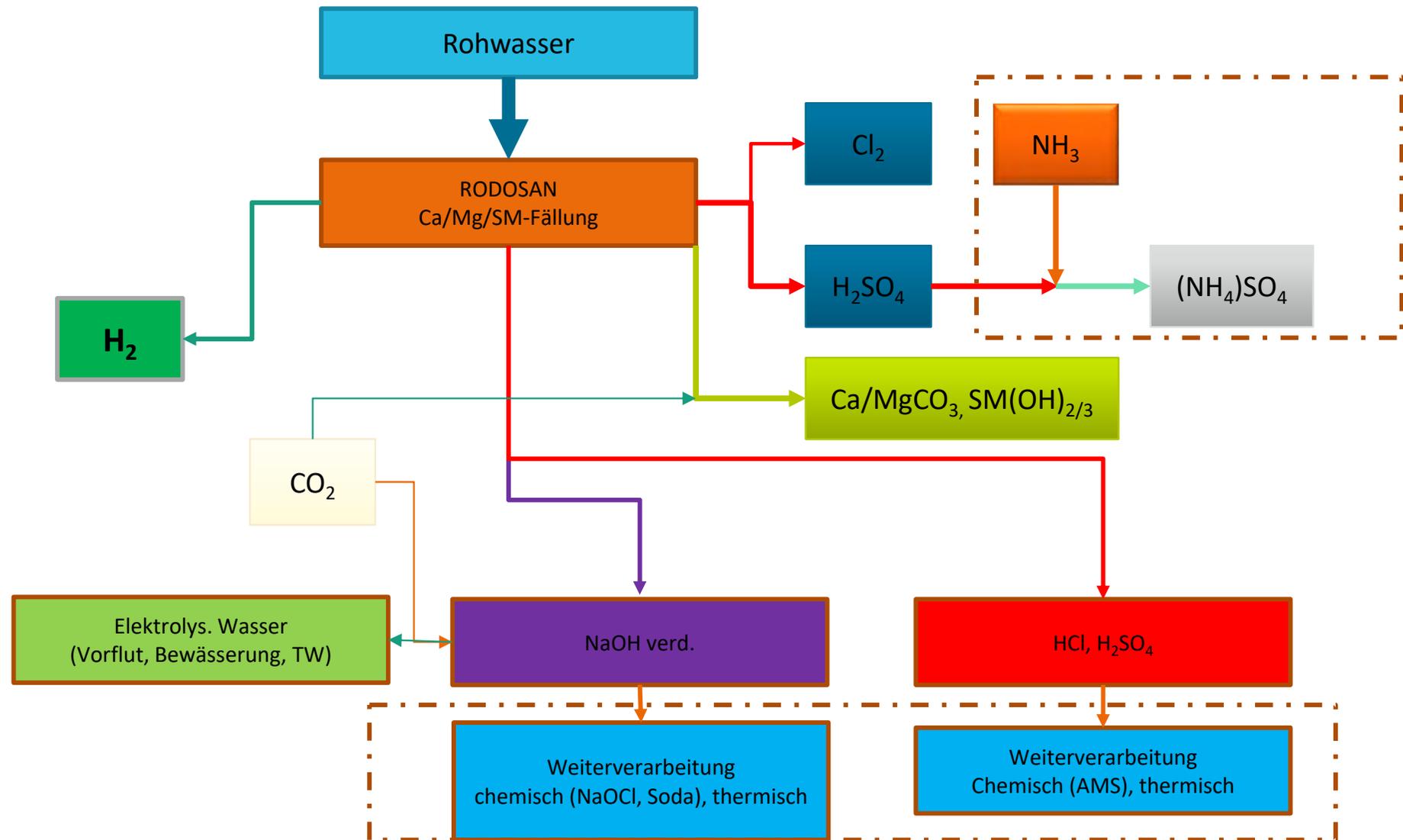


Chemische Zusammensetzung Hauptkomponenten (meq/l), Mittelwerte 2016

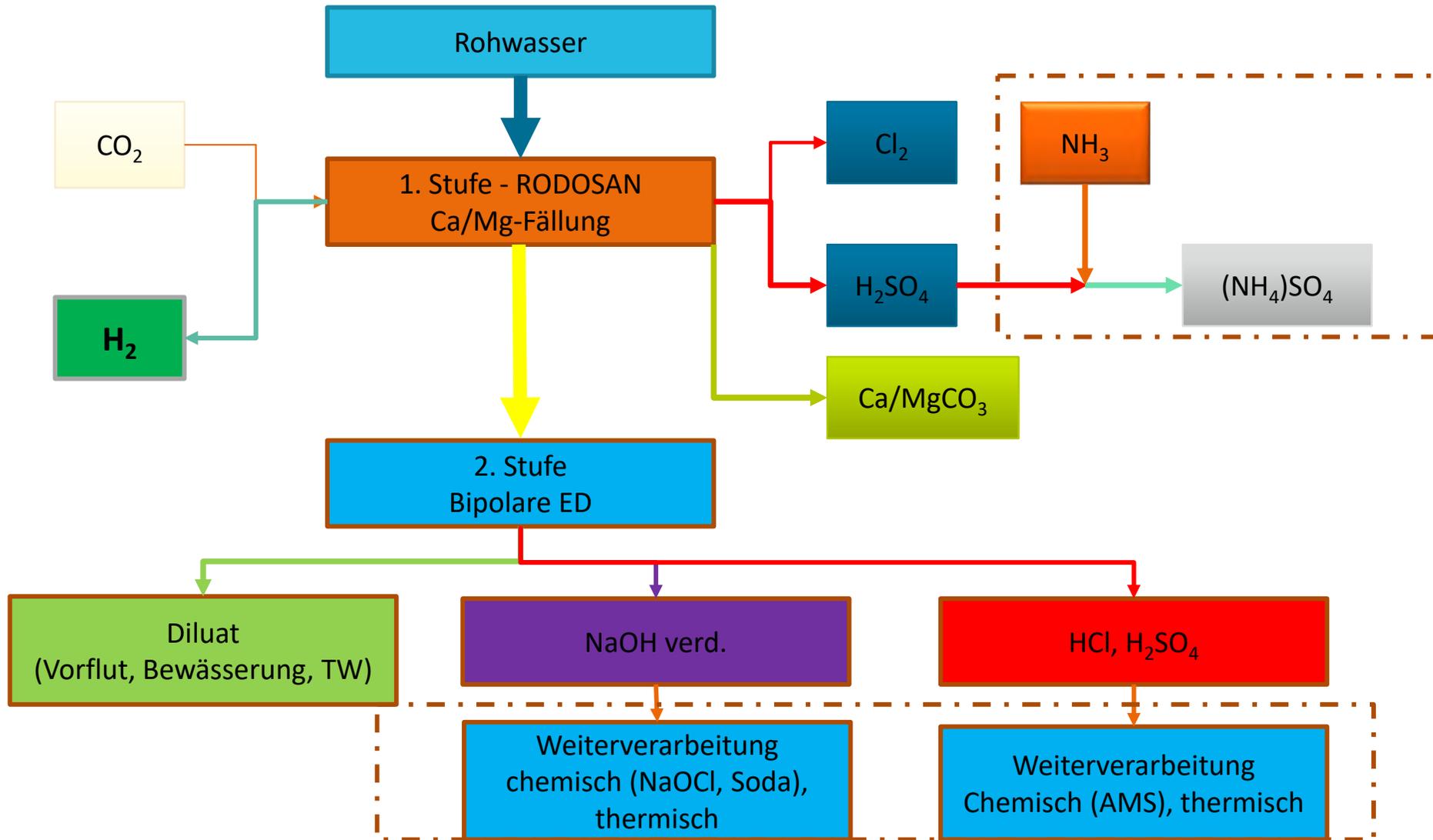
Gewinnbare Stoffe auf Basis des stofflichen Inventars (Auswahl)

	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺ (H ₂ O)
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	MgSO ₄	H ₂ SO ₄ (AMS)
Cl ⁻	NaCl (NaOCl)	CaCl ₂ (CaOCl ₂)	MgCl ₂	HCl
OH ⁻ (H ₂ O), CO ₂	NaOH, Na ₂ CO ₃	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	Mg(OH) ₂	(HCO ₃ ⁻)

IV.1 Behandlungsregimes / höhere Cl-Gehalte



IV. Behandlungsregimes saline Bergbauwässer

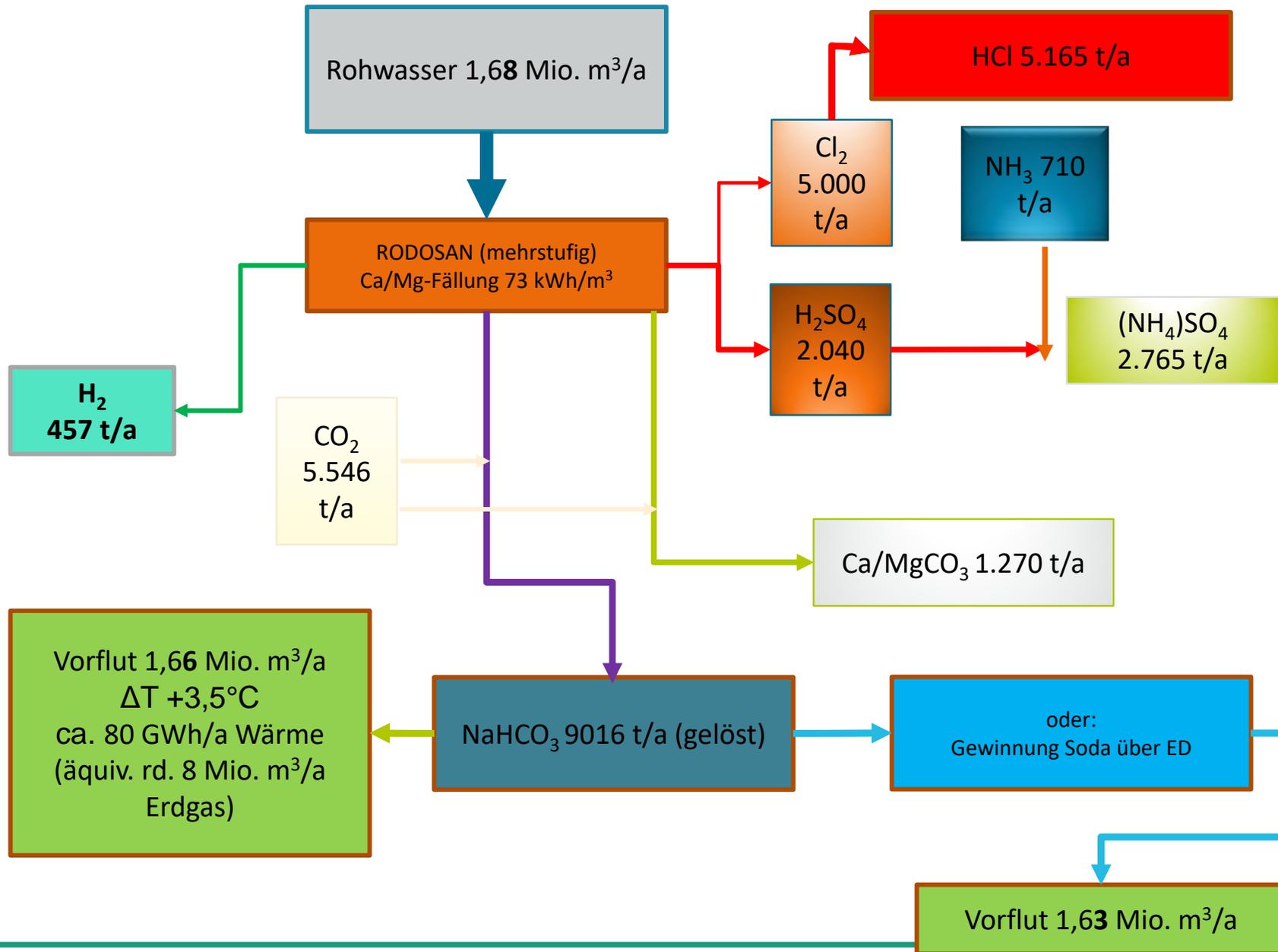


IV.2 Fallbeispiel WBA Seelingstädt

Annahmen: $v' = 330 \text{ m}^3/\text{h}$, 8760 h/a, 70% Sulfat- und 80% Cl-Abtrennung

Bilanzgröße	Entnahme Stufe 1		Entnahme Stufe 2		Summe t/d	Summe t/a
	kg/m ³	t /330 m ³ /h	kg/m ³	t /330 m ³ /h		
HCl-Erzeugung	0,813	0,268	0,712	0,235	12,08	4.410
H ₂ SO ₄ -Erzeugung	3,13	1,03	2,38	0,79	43,7	15.944
NaOH-Erzeugung	-	-	(0,72)	(0,238)	(9,92)	(3.620)
CaCO ₃	0,27	0,088	0,222	0,073	3,88	1.416
MgCO ₃	0,80	0,264	0	0	6,34	2.316
UO ₂	9,1E-5	3E-5	6,8E-5	2,2E-5	0,0012	0,46
Elektrodengase						
H ₂	0,15	0,021	0,15	0,021	0,495	180,75
Einsatzstoffe						
NH ₄ OH	2,24	0,74	1,64	0,54	30,7	11.206
CO ₂ (2xÜberschuss)	1,06	0,35	0,20	0,06	20,17	7.342
Koppelprodukt						
(NH ₄) ₂ SO ₄	4,29	1,41	3,26	1,08	59,8	21.824

IV.3 Salines (Cl^- , SO_4^{2-}) Grubenwasser, ca. 1,7 Mio. m^3/a , Abtrennung >97%



IV.4 Gewinnung von Speisewasser für die Wasserstoffelektrolyse aus As-/F-haltigem Grubenwasser – BMBF recomine-TERZINN II



Untertageteknikum
Zinnerzgrube Ehrenfriedersdorf

PV-Leistung (MWp)	Elektrolysekapazität (MW)	H ₂ -Erzeugung m ³ /a (5.000 h)	Wert (bei ca. 6 €/kg)	Abwärme (MW)	Wasserbedarf (20 μS/cm), m ³ /a
22	4	4.160.000	2.080.0000 €	ca. 1,3	14.000
60	10,9	11.310.000	5.660.000 €	ca. 3,54	38.100

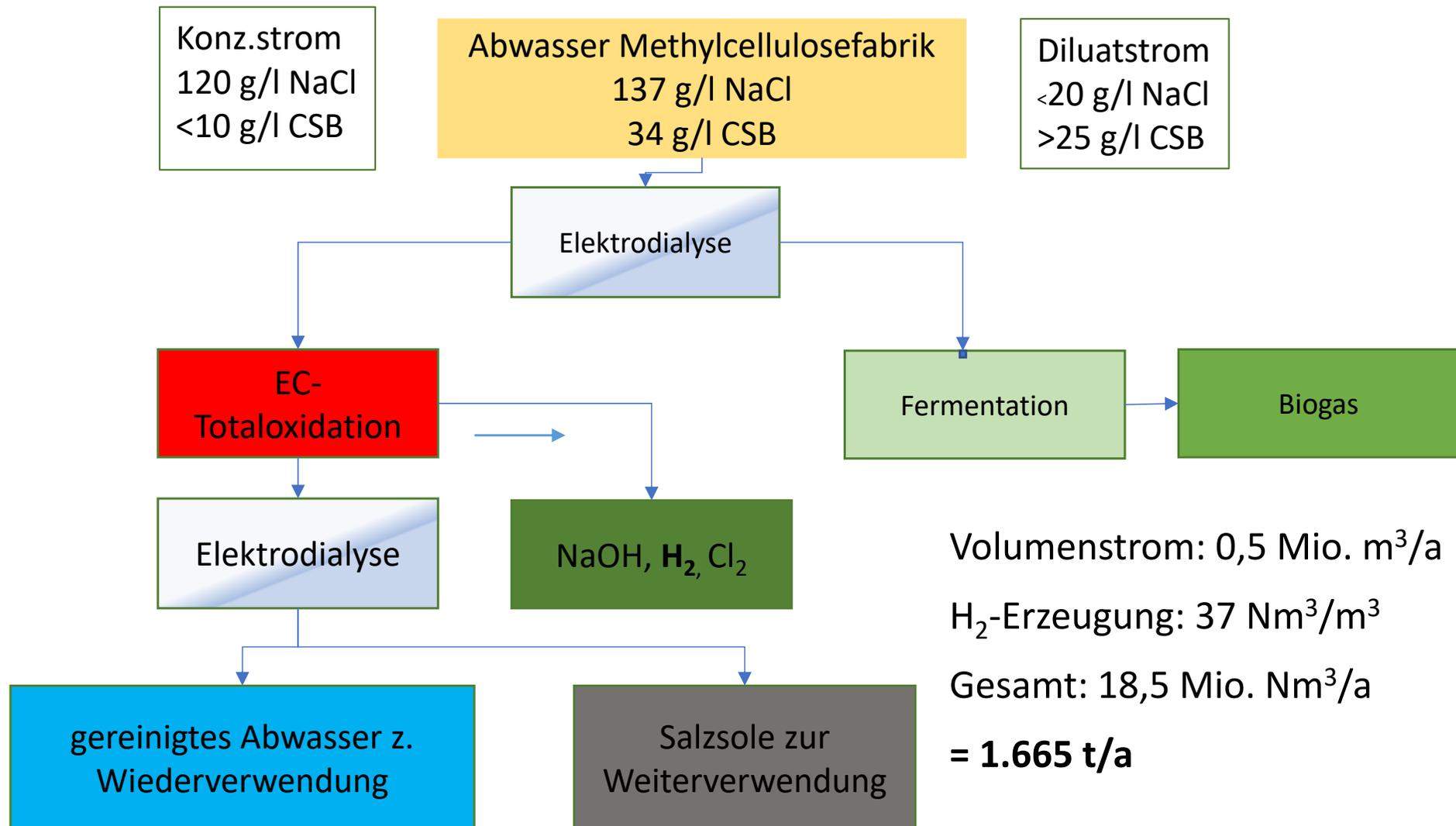
IV FALLSTRICKE

- Elektrochemische Behandlung stark mineralisierter Wässer ist technologisch anspruchsvoll
- Einhaltung der Wartungsprozeduren essentiell



Verblockung der Zellen und Leitungen durch Mineralablagerungen
Bei unsachgemäßem Betrieb

v Elektrochemische Totaloxidation – aktuelles Beispiel



VI Fazit

- Bei der elektrochemischen Wasserbehandlung können bedeutende Mengen H_2 erzeugt werden (Potential mehrere 10 kt/a in D)
- Bevorzugt geeignet sind Bergbauwässer und stark verunreinigte industrielle Abwässer (hohe CSB-/TOC-Frachten)
- Die Technologie eignet sich auch gut als Vorstufe bei der Erzeugung von Speisewasser für die Wasserelektrolyse
- Es werden keine schwer verwertbaren/aufwendig zu entsorgenden Konzentrate erzeugt (RO, NF)
- ***Je schlechter der Wirkungsgrad der Wasserbehandlung, desto größer die H_2 -Erzeugung je m^3 Wasser!***
- ***Nutzung des H_2 auch wegen des erheblichen Treibhausgaspotentials anzustreben (Faktor 6 im Vergleich zu CO_2 (je Mol!))***

■ **Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!**