

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt



FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR KERAMISCHE TECHNOLOGIEN UND SYSTEME IKTS

Analytisches und technologisches Screening für die Verfahrensentwicklung zur Gewinnung von strategischen seltenen Metallen aus Thermalsolen

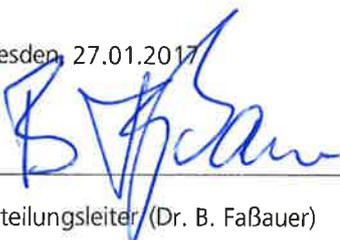
Dipl.-Chem. H. – J. Friedrich
Dipl.-Ing. (FH) D. Zschornack
Dipl.-Chem. R. Jaeschke
M. Hielscher*
T. Hinrichs*
Dr. M. Wolfgramm**

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS
Standort Dresden Klotzsche, Maria-Reiche-Str. 2, 01009 Dresden
*Erdwärme Neustadt-Glewe GmbH, Standort Lascher Str., Neustadt-Glewe
**Geothermie Neubrandenburg (GTN) GmbH, Seestr. 7A, 17033 Neubrandenburg
(Nachauftragnehmer)

Projektträger/Auftraggeber: Deutsche Bundesstiftung Umwelt, An der Bornau 2,
49090 Osnabrück

Förderkennzeichen/Auftragsnummer: 31916/01-31
Zuwendungsbescheid/Auftrag vom: 07.12.2014
Unsere Projektnummer: 064-121150
Berichtsnummer: -/-

Dresden, 27.01.2017


Abteilungsleiter (Dr. B. Faßbauer)



Projektleiter/Gruppenleiter (H. – J. Friedrich)



Management
System
ISO 9001:2008
ISO 14001:2004

www.tuv.com
ID 110005184

Inhalt

1	Einleitung, Motivation und Problemstellung	
1.1	Einleitung und Motivation.....	6
1.2	Problemstellung.....	8
2	Arbeitsprogramm und Projektablauf	
2.1	Arbeitsprogramm.....	10
2.2	Projektablauf.....	11
3	Stand von Wissenschaft und Technik	
3.1	Eigene Vorarbeiten im Rahmen von FuE-Projekten mit Focus auf Scalingerscheinungen	12
3.2	Internationaler Stand von Wissenschaft und Technik.....	13
4	Analytisches und geochemisches Screening hochsaliner Tiefenwässer.....	15
5.	Verfahrenstechnisches Screening	
5.1	Auswahl der näher zu betrachtenden Verfahren.....	18
5.2	Galvanische Abscheidung seltener Metalle aus Thermalsolen	
5.2.1	Grundlagen und Reaktionen.....	20
5.2.2	Verfahrensprinzip der elektrochemischen/galvanischen Abtrennung seltener Metalle.....	23
5.2.3	Einflussfaktoren und Versuchsprogramm.....	24
5.3	Batch-Elektrolyseversuche zur Abscheidung von Spurenmetallen	
5.3.1	Versuchsaufbau.....	30
5.3.2	Durchführung und Auswertung.....	29
5.3.3	Ergebnisse der Abscheideversuche mit Modelllösungen	
5.3.3.1	Abscheidung an platinierterm Ti-Blech.....	33
5.3.3.2	Abscheidung auf Ni-Blech.....	38
5.3.3.3	Abscheidung auf Edelstahl 1.4539.....	39
5.3.3.4	Abscheidung auf Naturgraphit.....	40
5.3.3.5	Abscheidung unter Verwendung einer Schüttbettkathode.....	43
5.3.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen für die Erprobung unter Praxisbedingungen.....	47
5.4	Abscheidung aus Thermalsolen	
5.4.1	Technischer Aufbau und Versuchsdurchführung der In-situ-Abscheidung.....	50
5.4.2	Ergebnisse der In-situ-Abscheideversuche.....	52
5.4.3	Entwicklung und Erprobung eines Abscheiders mit Schüttbettkathode.....	55
5.4.4	Erprobungsergebnisse mit 3-D-Kathode im Abscheider.....	57
5.4.5	Elektrochemische Metallabscheidung aus Thermalsole Großschönebeck.....	58
5.4.6	Elektrochemische Abtrennung von Pb über PbO ₂	59
5.4.7	Zusammenfassung.....	60
6.	Untersuchungen zur Abtrennung von Lithium durch Fällung.....	60
7.	Untersuchungen zur selektiven Gewinnung von Cäsium und Rubidium aus Thermalsolen	
7.1	Methoden zur selektiven Abtrennung.....	61
7.2	Untersuchungen zur Abtrennung von Cs und Rb über die Adsorption an Co-/Fe-Cyanoferrat....	62
7.3	Versuche zur Remobilisierung von Cs und Rb.....	66
8.	Untersuchungen zur flüssig-flüssig-Extraktion von Spurenmetallen	
8.1	Grundlagen.....	67
8.2	Untersuchungen zur Extraktion von Indium, Gallium und Thallium aus Modelllösungen.....	68
9.	Aspekte der technischen Umsetzung	
9.1	Übertragbarkeit in die Praxis und Vorstellungen zur Systemintegration in Geothermieanlagen ...	72

9.2	Kosten-Nutzen-Aspekte.....	74
9.3	Fazit und weiterer Entwicklungsbedarf.....	77
10.	Öffentlichkeitsarbeit.....	77
11.	Literaturverzeichnis.....	79
	Anhang	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Natürliche Ablagerung von Pb-haltigen Scales auf Wärmeübertragerplatten einer Geothermieanlage	9
Abbildung 2:	Probe aus St-37.2 als Kathode	23
Abbildung 3:	Anode.....	23
Abbildung 4:	Prinzipskizze Abscheidesystem.....	24
Abbildung 5:	Laborversuchsstand zur elektrochemischen Abscheidung.....	31
Abbildung 6:	Abscheidung auf Pt, 3 M NaCl/0,225 M NaHCO ₃ -Modelllösung, 363 K.....	34
Abbildung 7:	Zeitlicher Verlauf von pH-Wert und Zellspannung während der Abscheidung an Pt.....	35
Abbildung 8:	Abscheidung an Pt im Kurzzeitversuch, $j=0,1 \text{ mA/cm}^2$, auf Pt, 3 M NaCl/0,225 M NaHCO ₃ -Modelllösung, 363 K.....	36
Abbildung 9:	Abscheidung an Pt im Kurzzeitversuch, $j=1 \text{ mA/cm}^2$, auf Pt, 3 M NaCl/0,225 M NaHCO ₃ -Modelllösung, 363 K.....	36
Abbildung 10:	Einfluss der Stromdichte auf die Abscheidung von strategischen und scalebildenden Metallen bei $v' = 8 \text{ l/h}$ und 363 K.....	37
Abbildung 11:	Einfluss der Versuchsdauer auf die Abscheidung an einer Ni-Kathode, Elektrolyt 3 M NaCl/0,225 M NaHCO ₃ , $T=361 \text{ K}$, $j=1 \text{ mA/cm}^2$	38
Abbildung 12:	Einfluss der Stromdichte auf die Metallabscheidung bei $v' = 8 \text{ l/h}$ und 363 K auf Ni, 3 M NaCl/0,225 M NaHCO ₃ , $v' = 8 \text{ l/h}$	39
Abbildung 13:	Einfluss der Versuchsdauer auf die Abscheidung an einer Kathode aus 1.4539, Elektrolyt 3 M NaCl/0,225 M NaHCO ₃ , $T=361 \text{ K}$, $j=1 \text{ mA/cm}^2$	40
Abbildung 14:	Einfluss der Versuchsdauer auf die Abscheidung an einer Kathode aus Naturgraphit, Elektrolyt 3 M NaCl/0,225 M NaHCO ₃ , $T=361 \text{ K}$, $j=1 \text{ mA/cm}^2$	41
Abbildung 15:	Einfluss der Versuchsdauer (Kurzzeitversuch) auf die Abscheidung an einer Kathode aus Naturgraphit, Elektrolyt 3 M NaCl/0,225 M NaHCO ₃ , $T=361 \text{ K}$, $j=1 \text{ mA/cm}^2$	42
Abbildung 16:	Einfluss der Stromdichte auf die Abscheidung bei $v' = 8 \text{ l/h}$ und 363 K auf Naturgraphit, 3 M NaCl/0,225 M NaHCO ₃ , $v' = 8 \text{ l/h}$, Versuchsdauer 1h.....	42
Abbildung 17:	Elektrolysezelle mit Stahlkugelfüllung im Kathodenraum.....	44
Abbildung 18:	Abscheidung an Edelstahlkugeln 1.4301 im Kurzzeitversuch, $I=1 \text{ A}$, 3 M NaCl/0,225 NaHCO ₃ -Modelllösung, $T=359 \text{ K}$	46
Abbildung 19:	Abscheidung an verkupferten Edelstahlkugeln 1.4301 im Kurzzeitversuch, $I=1 \text{ A}$, 3 M NaCl/0,225 NaHCO ₃ -Modelllösung, $T=362 \text{ K}$	46
Abbildung 20:	Einfluss des Abscheidestroms auf die Abscheidung auf verkupferten Kugeln aus 1.4301, $v' = 8 \text{ l/h}$ und $T=362 \text{ K}$, 3 M NaCl/0,225 M NaHCO ₃ , Versuchsdauer 1h.....	47
Abbildung 21:	Vergleichende Darstellung von Ergebnissen der In-Abscheidung an verschiedenen Kathodenwerkstoffen, $T=359\text{-}364 \text{ K}$, 3 M NaCl/0,225 NaHCO ₃	48
Abbildung 22:	Vergleichende Darstellung von Ergebnissen der Tellurabscheidung an verschiedenen Kathodenwerkstoffen, $T=359\text{-}364 \text{ K}$, 3 M NaCl/0,225 NaHCO ₃	48
Abbildung 23:	Vergleichende Darstellung von Ergebnissen zur Abscheidung von Thallium an verschiedenen Kathodenwerkstoffen, $T=359\text{-}364 \text{ K}$, 3 M NaCl/0,225 NaHCO ₃	49
Abbildung 24:	Teststand für In-situ-Untersuchungen.....	52
Abbildung 25:	In-situ-Metallabscheidung in Initialphase während Abscheideversuch mit 10 mA aus Thermalsole.....	53
Abbildung 26:	In-situ abgeschiedene Metallschicht auf Graphit.....	54
Abbildung 27:	Abscheider in Einbaulage in der Messkammer.....	56

Abbildung 28:	Elektrochemische Metallabscheidung Thermalsole Großschönebeck im Laborversuch, $v'=8$ l/h, $T=92^{\circ}\text{C}$, $j=1$ mA/cm ²	58
Abbildung 29	Selektive Abtrennung von Pb aus salpetersaurer Strip-Lösung durch Oxidation zu PbO ₂	59
Abbildung 30:	Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Cs.....	65
Abbildung 31:	Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Rb.....	66
Abbildung 32:	Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Extraktionsausbeute für Gallium.....	70
Abbildung 33:	Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf den Verteilungskoeffizienten für die Extraktion von Gallium.....	71
Abbildung 34:	Extraktionsausbeuten für verschiedene Metalle und Extraktionsmittel.....	71
Abbildung 35:	Verfahrensfliessbild (vorläufig) zur Einbindung eines elektrochemischen Abscheiders in eine Geothermieanlage.....	73

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Einsatzbereiche von aus Thermalsolen gewinnbaren seltenen strategischen Metallen und chemischen Elemente	7
Tabelle 2:	Im Rahmen des Screenings bewertete Bohrungsstandorte	16
Tabelle 3:	Konzentrationen seltener und strategischer Elemente in ausgewählten salinen Thermalwässern des Norddeutschen Beckens	17
Tabelle 4:	Bilanzabschätzungen für die Gewinnung von seltenen Metallen aus Thermalsole	18
Tabelle 5:	Aktuelle Preise für seltene und strategische Metalle	18
Tabelle 6:	Verfahrensauswahl für Rohstoffgewinnung aus Thermalsolen.....	19
Tabelle 7:	Auswahl möglicher Redoxreaktion für die Abscheidung aus Thermalsole.....	22
Tabelle 8:	Startkonzentration Abscheidung an Platin.....	33
Tabelle 9:	Ausgangskonzentrationen für die Abscheidung an Ni.....	38
Tabelle 10:	Ausgangskonzentrationen für die Abscheidung an Edelstahl 1.4539.....	40
Tabelle 11:	Ausgangskonzentrationen für die Abscheidung an Naturgraphit.....	40
Tabelle 12:	Mittlere pH-Werte und Zellspannungen bei der Abscheidung auf Naturgraphit.....	41
Tabelle 13:	Ausgangskonzentrationen für die Abscheidung an Edelstahlkugeln aus 1.4301.....	44
Tabelle 14:	Mittlere pH-Werte und Zellspannungen bei der Abscheidung auf Kugeln aus 1.4301.....	45
Tabelle 15:	Chemische Analyse der Elementgehalte in Thermalsole Neustadt-Glewe.....	52
Tabelle 16:	Ergebnisse der γ - und α -spektrometrischen Untersuchungen an der Scaleschicht auf Graphit.....	54
Tabelle 17:	Ergebnisse Abscheideversuch mit 3-D-Abscheider, nominaler Durchfluss 2 m ³ /h.....	58
Tabelle 18:	Versuchsergebnisse Li-Fällung.....	61
Tabelle 19:	Eigenschaften von CsTreat®.....	62
Tabelle 20:	Radien hydratisierter Alkaliionen.....	63
Tabelle 21:	Ergebnisse Adsorptionsversuche.....	64
Tabelle 22:	Ergebnisse Remobilisierungsversuche.....	67
Tabelle 23:	Stoffdaten von Extraktionsmitteln.....	68
Tabelle 24:	Extraktion von Ga ³⁺ , In ³⁺ , Tl ³⁺ mit LIX 84-I und TBP in Kerosin.....	69
Tabelle 25:	Extraktion von Ga ³⁺ mit LIX 84-I und TBP in Kerosin in Abhängigkeit von CHCl ₃	70
Tabelle 26:	Komponenten und Preise für Komponenten eines technischen Abscheiders.....	74
Tabelle 27:	Zu erwartende Betriebskosten einer Rohstoffgewinnung aus Thermalsole.....	75
Tabelle 28:	Zu erwartende Betriebskosten einer Rohstoffgewinnung aus Thermalsole.....	77

Zusammenfassung

Mit dem Vorhaben wurde die Zielstellung verfolgt, mittels eines hydrochemischen und verfahrenstechnischen Screenings Möglichkeiten zur Gewinnung seltener Metalle im Rahmen der energetischen Nutzung der Tiefen Geothermie zu untersuchen und vorläufig zu bewerten. In der Tiefen Geothermie werden in einigen Regionen Deutschlands stark mineralisierte Tiefenwässer gefördert, die eine komplexe chemische Zusammensetzung aufweisen. In einigen Staaten werden solche Wässer daher bereits seit längerem auch zur Rohstoffgewinnung genutzt. Da die Bundesrepublik Deutschland im Rahmen der Energiewende auch den Ausbau der geothermischen Energienutzung forciert, kann künftig auch mit der weiteren Erschließung von Lagerstätten gerechnet werden, die auch unter dem Gesichtspunkt einer Rohstoffgewinnung von Interesse sein können. Gerade die Energiewende und die zunehmende Digitalisierung der Wirtschaft haben absehbar auch eine weitere Zunahme der Nachfrage nach strategischen Metallen zu Folge, die derzeit aus inländischen Quellen nicht annähernd gedeckt werden kann und Abhängigkeiten von Rohstoffoligopolen zur Folge hat. Die stoffliche Nutzung geothermaler Tiefenwässer könnte dazu beitragen, diese Abhängigkeiten auf umweltschonende Weise zu vermindern, denn in den geförderten Solen liegen die zu gewinnenden Metalle bereits in gelöster Form vor, sodass die sonst üblichen Gewinnungs- und Aufbereitungsoperationen auf ein Minimum beschränkt werden können.

Im Rahmen des analytischen und hydrochemischen Screenings wurden 13 Standorte bewertet, an denen stark mineralisierte Tiefenwässer gefördert werden oder für die entsprechende Daten aus der Prospektion vorlagen. Die Standorte befinden sich meist im Norddeutschen Becken. An vier dieser Lokalisationen konnten Spurenelementgehalte u.a. für Lithium, Gallium, Indium, Tellur, Kupfer, Cobalt festgestellt werden, die aus Sicht einer stofflichen Nutzung von Interesse sind. Unbeschadet dessen stellen natürlich auch die chemischen Hauptbestandteile der nachgewiesenen Salzsolen (NaCl, KCl) eine potentielle Rohstoffressource dar, die Fallweise im Maßstab von mehr als 100 kt/a nutzbar wäre.

Im Rahmen des sich anschließenden verfahrenstechnischen Screenings wurde zunächst eine Vorauswahl unter den gebräuchlichen Anreicherungs- und Trennverfahren vorgenommen, wobei festzustellen war, dass zahlreiche dieser Verfahren zu den in der Tiefen Geothermie anzutreffenden chemisch-physikalischen Systembedingungen nicht kompatibel sind. Für die weitere Bewertung wurden die Verfahren galvanische Abscheidung, Adsorption, flüssig-flüssig-Extraktion, sowie eingeschränkt, eine Fällung näher untersucht. Diese Untersuchungen erfolgten überwiegend unter Laborbedingungen mit Modellsolen sowie mit natürlichen Soleproben. Die galvanische Abscheidung konnte auch unter In-situ-Bedingungen erfolgreich erprobt werden.

Als aussichtsreich wird die Gewinnung der Spurenmetalle durch galvanische Abscheidung In-situ angesehen. Sie gelingt ohne nennenswerte Auswirkungen auf die hydrochemischen Verhältnisse in der Thermalsole mit geringem energetischen und technischen Aufwand. Die Adsorption wird speziell für die Gewinnung der seltenen und teuren Alkalimetalle Cäsium und Rubidium als aussichtsreich angesehen. Fällungsprozesse erwiesen sich insgesamt als wenig geeignet. Auch die Anwendung einer Extraktion ist nur zur weiteren Aufarbeitung von Vorkonzentraten aus der galvanischen Abscheidung oder der selektiven Adsorption sinnvoll. Es wurden Entwicklungsarbeiten für einen galvanischen Abscheider durchgeführt und ein Prototyp gefertigt und erprobt. Um das umfangreich erworbene Know-how zu sichern, wurden beim Deutschen Patent- und Markenamt München Schutzrechte für Verfahren und Vorrichtung beantragt.

Das entwickelte Verfahren und die zugehörige Vorrichtung sind auf dem jetzigen Entwicklungsstand technisch noch nicht hinreichend erprobt und optimiert, um einen Praxiseinsatz zu ermöglichen. Anknüpfungspunkte für eine Weiterentwicklung und Maßstabsvergrößerung wurden aufgezeigt. Von Anwenderseite besteht weiterhin Interesse an einer solchen Technologie.

1 Einleitung, Motivation und Problemstellung

1.1 Einleitung und Motivation

Die Nutzung geothermischer Energie erfolgt in der Bundesrepublik Deutschland bisher ausschließlich zum Zweck der Bereitstellung von Wärme- und Elektroenergie. In den Ausbau dieser Energieressource, vor allem der Tiefen Geothermie, werden wegen ihrer Grundlastfähigkeit und ihrer weitgehenden Umweltverträglichkeit große Erwartungen gesetzt. Zu Beginn des Jahres 2016 waren in Deutschland 33 Geothermieanlagen in Betrieb, die über eine installierte Wärmeleistung von 281 MW und über eine elektrische Leistung von rund 38 MW verfügen. Fünf dieser Anlagen fördern stark saline Tiefenwässer, ca. 30 weitere Projekte befinden sich derzeit in Planung, davon wiederum mehr als 10 in geochemisch interessanteren Regionen /1/, /2/.

Während vor allem mit staatlicher Unterstützung seitens des BMU/BMWi bislang große Anstrengungen unternommen wurden, die technischen Risiken solcher Projekte zu minimieren, um sie dadurch auch dauerhaft wirtschaftlich auskömmlich gestalten zu können, fand die Nutzung des stofflichen Potentials geothermaler Fluide in Deutschland bisher nur wenig Beachtung. Dabei bietet das überaus umfangreiche stoffliche Spektrum der Inhaltsstoffe von Thermalwässern, speziell aber von Thermalsolen bzw. hochsalinen Tiefenwässern, ein praktisch unerschöpfliches Potential ökonomisch interessanter Rohstoffe.

Die Nutzung der Tiefen Geothermie zur Wärmeversorgung kann bereits heute in vielen Fällen konkurrenzfähig realisiert werden, eine Stromerzeugung auf dieser Basis ist nach wie vor nur mit Hilfe des EEG (Energieeinspeisungsgesetzes) für die Betreiber wirtschaftlich darstellbar. Ungeachtet dessen weisen Geothermieprojekte aufgrund typischerweise hoher Investitionskosten, langer Kapitalrückflusszeiten und mit der Nutzungsdauer steigender Aufwendungen für Wartung und Unterhalt der Anlagen infolge Korrosion, Scaling und Verschleiß sowie anderer Geothermie-typischer Störfaktoren oft nur geringe Liquiditätsreserven auf.

Einerseits geben zahlreiche dieser potentiellen Rohstoffe wie Halogenide, Schwermetalle und Metallide Anlass zu teils massiven Prozessstörungen infolge von Korrosion und Scaling und erfordern erheblichen Kostenaufwand für Instandhaltung und Entsorgung, andererseits stellen die meisten dieser Stoffe zugleich wertvolle Industrierohstoffe dar oder es handelt sich sogar um wirtschaftsstrategische Rohstoffe, die zunehmend auf dem Markt nachgefragt werden. Da also ohnehin eine Beschäftigung mit der stofflichen Problematik nötig ist und in ersten Ansätzen seitens der Antragsteller für einzelne Metalle an einem Standort auch erfolgte, liegt es nahe, solche Ansätze aufzugreifen und weiterzuentwickeln, sodass nachfolgend Wege zur Erzielung zusätzlicher Einnahmen in Geothermieprojekten und zur Verbesserung der Versorgungssicherheit bei einigen strategischen Metallen aufgezeigt werden können.

Es geht hierbei jedoch perspektivisch keineswegs nur um die Verbesserung der Wirtschaftlichkeit von Einzelprojekten. Spätestens seitdem Ende des letzten Jahrzehnts in den Entscheidungsgremien von Wirtschaft und Politik klar wurde, dass die Sicherung der Produktivität unserer Volkswirtschaft und des Wohlstandes in Deutschland einer gesicherten und langfristig verlässlichen Rohstoffbasis bedarf, hat die Rohstoffversorgung strategische Bedeutung erlangt. In der Rohstoffstrategie der Bundesregierung werden die wichtigsten Handlungsfelder adressiert. Für zahlreiche der dort angesprochenen Rohstoffe, darunter eine Reihe seltener Metalle und Metalloide, stellen saline Tiefenwässer eine potentielle und quasi unerschöpfliche Ressource dar. Die aus Thermalsolen gewinnbaren strategischen chemischen Elemente haben für folgende Wirtschaftsbereiche sehr hohe Bedeutung (Tabelle 1):

Tabelle 1: Einsatzbereiche von aus Thermalsolen gewinnbaren seltenen strategischen Metallen und chemischen Elemente

Chem. Element	Anwendungsgebiete (Auswahl)
Ga	Halbleiterindustrie (Hochleistungsprozessoren)
In	LCD-Displays, Halbleiter, Lote, Metallurgie
Tl	Hochtemperatur-Supraleiter, Strahlungsdetektoren, Medizin, Spezialoptik, Frequenzfilter
Te	Photovoltaik, Halbleiter, Thermoelektrische Wandler
Seltene Erden	Hartmagnet. Werkstoffe, Leuchtpigmente, Lasertechnik, Katalysatoren, Wasserstoffspeicher, Nuklearmedizin, Speziallegierungen
J	LCD-Displays, Biozide, Pharmazie, Medizin

Bei allen exemplarisch aufgeführten chemischen Elementen ist die Bundesrepublik von Importen der primären Rohstoffe abhängig, da deren Gewinnung im Inland nicht (mehr) erfolgt. Nicht nur im Fall der Seltenen Erden sondern auch für zahlreiche andere Rohstoffe mit strategischer Bedeutung hat die zunehmend nationalen handels- und industriepolitischen Erwägungen folgende Rohstoffpolitik einer Reihe von Fördernationen, an erster Stelle China, zu einer veränderten Bewertung der Abhängigkeitssituation geführt. Speziell China hat in den letzten Jahren seinen Einfluss auf die Rohstoffressourcen auch auf anderen Kontinenten massiv ausgedehnt (Afrika, Südamerika).

In Deutschland findet kaum noch Bergbau auf Metallerze statt. An neu geplante Projekte werden sehr strenge Umweltmaßstäbe angelegt. Importe sind daher meist billiger, jedoch geht die Förderung in den klassischen Herkunftsländern (China, Südafrika, Kongo, Bolivien, Chile, Malaysia) oft mit gravierenden Umweltschäden einher. Zwar ist vom vorgeschlagenen Projekt keine Entlastung der Umweltsituation im globalen Maßstab zu erwarten, jedoch können die zu verfolgenden technologischen Entwicklungen perspektivisch einen Beitrag zur Verbesserung der Gewinnungstechnologien insgesamt leisten.

Lagerstätten der im Vorhaben adressierten strategischen Elemente sind mit Ausnahme von Lithium (Chile, USA, perspektivisch Altenberg/Osterzgebirge) und Mangan generell kaum anzutreffen. „Reicherzlagerstätten“ für die in Tabelle 1 genannten Metalle sind nicht bekannt oder wurden größtenteils bereits ausgebeutet. Die Gewinnung erfolgt daher notwendigerweise auf der Grundlage armer Erze oder allgemein niedrig konzentrierter Rohstoffe. Die häufigste Gewinnungsform ist diejenige als Nebenprodukt der Gewinnung anderer Zielmetalle wie Kupfer, Zink oder Aluminium. Zunehmend geraten auch sekundäre Rohstoffe, wie Bergbauhalden in den Fokus.

Die typischen Konzentrationen der Zielelemente erreichen nur in seltenen Fällen Werte im Bereich von einigen kg/t, häufig liegen sie deutlich niedriger, vor allem für Ga, In, Tl, Te, Pd. Dies hat extensive Aufarbeitungsprozesse zur Folge, in deren Verlauf große Mengen an Aufbereitungschemikalien (Laugungschemikalien, Flotationshilfsmittel, Extraktionsmittel) eingesetzt werden müssen, die ihrerseits wiederum umweltschädlich sind und bei umweltgerechter Handhabung einen hohen Aufwand für die Aufbereitung von Prozessabwässern erfordern. Eine Laugung erfolgt häufig mittels starker Mineralsäuren oder Laugen, die nur teilweise recycelt werden können. Teilweise werden auch Cyanidlösungen dafür verwendet. Einsatzmengen von ca. 0,2 t Laugungschemikalien (gerechnet als Reinsubstanz) je t Rohstoff, sind nach eigenen Erfahrungswerten bei der Laugung von Seltenen Erden oder von Tellur durchaus

üblich. Für die Gewinnung von einer t/a solcher Metalle auf der Basis eines Rohstoffs mit einem Gehalt von 0,1 kg/t wäre demnach die Aufbereitung von 10.000 t Rohstoff mit einem Säure-/Laugeneinsatz von 2.000 t nötig. Hinzu kommt der Bedarf an teils hochgradig umweltschädlichen Prozesshilfsstoffen und an Energie für mechanische und chemische Aufbereitungsprozesse, insbesondere auch die für die Rückgewinnung von Säuren/Laugen (bis ca.5.000 kWh/t je nach Säure/Lauge und Recyclingverfahren).

Die grundlegenden Vorteile einer Rohstoffgewinnung auf der Basis von Geothermalfluiden bestehen demgegenüber in folgenden Aspekten:

- Keine Auffahrung von Bergwerken, weitgehende Vermeidung der damit in Zusammenhang stehenden Schäden an Landschaft, Natur und Wasserhaushalt
- Keine Notwendigkeit für umfangreiche Erzaufbereitungs- und Laugungsprozesse, die interessierenden Stoffe liegen bereits in gelöster Form vor, drastische Reduktion des Einsatzes von Aufbereitungschemikalien und von Energie (Zerkleinerungsprozesse)
- Konzentration der Förderung auf einen Punkt - „Bohrlochbergbau“, Entfall bergbauüblicher Logistikketten
- Verbringung der abgereicherten Fluide nach Untertage über die Injektionsbohrungen geothermischer Dubletten im Rahmen des normalen technischen Aufbaus von Geothermieanlagen gesichert, Minimierung der Abfall- und Entsorgungsproblematik
- Verbesserung des energetischen Wirkungsgrades von Geothermieanlagen durch Verringerung des Wartungsaufwandes infolge Scale-Bildung

Für die kombinierte Nutzung tiefer Thermalwasservorkommen zur Energieerzeugung und die Extraktion mineralischer Rohstoffe sind vor allem die Regionen Norddeutsches Becken und Oberrheingraben mit ihren hochmineralisierten Wässern von Interesse. Diese Regionen sind zugleich für das teils massive Auftreten von Scaling- und Korrosionsproblemen bekannt. Die Scales enthalten im konkreten Fall teils stark toxische Schwermetalle und Metalloidverbindungen wie As, Cd, Hg, Pb (Pb-210), Po-210 und Tl, aber auch Cu, In und Sb. Die Ablagerungen bilden sich an Anlagenkomponenten meist spontan im Zuge von Korrosionsreaktionen an Lokalelementen und beeinträchtigen u.a. die sichere Betriebsführung.

Aus den o.g. Beweggründen resultiert schließlich die Motivation für die Durchführung des Vorhabens. Im Kern geht es dabei darum, die prinzipielle Machbarkeit der Rohstoffgewinnung aus Thermalsolen unter den in Deutschland vorherrschenden geochemischen Bedingungen prinzipiell an einigen Beispielen nachzuweisen und nach dafür geeigneten Verfahren zu suchen.

1.2 Problemstellung

Wie im Folgenden noch beschrieben wird, handelt es sich bei der Gewinnung von Rohstoffen aus geothermalen Tiefenwässern keineswegs um einen neuen technologischen Ansatz. Vielmehr hat diese Art der Rohstoffgewinnung eine lange Tradition, wie die bekannteren Beispiele Larderello in Italien (Borsäuregewinnung), Wairakai (Neuseeland, Silica) oder Salton Sea (USA, Zinkgewinnung) zeigen.

Auch wenn diese Art der Rohstoffgewinnung eine ganze Reihe von Vorteilen gegenüber konventionellen Verfahren bietet, bestehen gleichzeitig auch eine Reihe von spezifischen Anforderungen, die teils sogar standortspezifisch zu berücksichtigen sind. Hierzu zählen u.a.:

- Unterschiedliche Ausgangskonzentrationen und Fördermengen
- Unterschiedliche hydraulische Bedingungen
- Fördermengen sind wärmegeführt
- Apparate technische Auslegung und Werkstoffauswahl im technischen System erfolgt unter dem Aspekt der energetischen Nutzung
- Permeabilität des Speicherhorizonts ist langfristig zu sichern

Aufgrund der Variabilität in der Hydrochemie der Reservoirbezirke scheint es weder möglich noch wirtschaftlich sinnvoll, ein allgemeingültiges Verfahren zur Gewinnung eines bestimmten Rohstoffs auf Basis geothermaler Tiefenwässer anzugeben. Neben Unterschieden in der Hydrochemie sind dabei auch unterschiedliche physikalische Systemparameter – Temperatur, Druck, Viskosität, Gasgehalt- zu berücksichtigen. Alle diese Parameter haben Einfluss auf die Auslegung solcher Verfahren. Praktikabel scheinen jedoch Ansätze, auf deren Basis bestimmte Gruppen chemischer Elemente auch unter nicht-identischen hydrochemischen Bedingungen mit akzeptabler Effizienz gewonnen werden können. Ein Beispiel dafür ist in der natürlicher Weise stattfindenden Bildung von Scales zu sehen, in denen sich neben unerwünschten Stoffen auch wichtige Rohstoffe anreichern.



Abbildung 1: Natürliche Ablagerung von Pb-haltigen Scales auf Wärmeübertragerplatten einer Geothermieanlage

Die Scalebildung in Bauteilen des Thermalwasserkreislaufs in Geothermieanlagen stellt vor allem für Anlagenstandorte innerhalb des norddeutschen Beckens und im Oberrheingraben ein erhebliches Problem dar. Die Scales enthalten, soweit bislang bekannt, Radionuklide wie Pb-210 und Radiumisotope, darüber hinaus aber auch teils stark toxische Schwermetalle und Metalloidverbindungen wie Cd, Tl, Hg und As. Jedoch können in den Scales aber auch technisch interessante Metalle und Metalloide wie Indium, Antimon, Gallium, Kupfer, Molybdän und Silber nachgewiesen werden.

Solche Ablagerungen beeinträchtigen die sichere Funktion von Anlagenteilen, wie Wärmeübertrager und Ventile, mindern die Wirtschaftlichkeit der Energiebereitstellung durch Herabsetzung der hydraulischen und thermischen Leitfähigkeit und führen zu erhöhten Aufwendungen

bei Wartungs- und Instandsetzungsmaßnahmen infolge stringenter Sicherheitsanforderungen im Umgang mit diesen Stoffen, erhöhten Entsorgungskosten und einem gesteigerten administrativen Aufwand. Außerdem wirkt sich die Thematik negativ auf die Imagebildung aus.

Durch die Ablagerung von Scales auf Wärmetauscherplatten (Abb.1) wird z.B. einerseits die Wärmeleitfähigkeit der Platten vermindert, andererseits wird der hydraulische Widerstand erhöht. Beide Effekte haben eine sinkende Anlagenproduktivität oder bei konstanter Förderrate eine Erhöhung des Systemdrucks und der benötigten Pumpleistung zur Folge. Die Regenerierung der Platten ist aufwändig und führt zu erheblichen Kosten für die Konditionierung und Entsorgung der sowohl toxischen als auch radioaktiven (Pb-210) Scales sowie weiterer natürlicher Nuklide der U-238- und Th-232-Zerfallsreihen.

Würde man jedoch in den Anlagenkreislauf einer Geothermieanlage ein Abscheidesystem einbringen, zweckmäßigerweise unmittelbar im Bereich der Fördersonde, ließe sich einerseits die unkontrollierte Ablagerung von Scales in nachgelagerten Anlagenteilen verhindern, andererseits jedoch könnte im Zuge der gesteuerten Abscheidung auch eine gezielte Rohstoffnutzung erfolgen.

Im Unterschied zur klassischen Rohstoffgewinnung muss die Gewinnung im Rahmen einer geothermischen Exploration wärmegeführt und damit bei saisonal und auch tageszeitabhängig unterschiedlichen Förderraten erfolgen. Die optimale Auslegung solcher Systeme gestaltet sich deshalb schwieriger. Abgesehen davon, dass das Werkstoffinventar von Geothermieanlagen primär auf hinreichende Beständigkeit gegenüber den häufig stark korrodierenden Thermalwässern ausgelegt ist, ist auch der Chemismus des Speicherhorizontes zu beachten, da das zuvor energetisch genutzte Fluid nicht in die Vorflut abgegeben werden kann sondern in den Entnahme-Aquifer wieder eingespeichert werden muss. Dies bedeutet, dass bei einer Manipulation zum Zweck der Rohstoffgewinnung keine prägnante Änderung hydrochemischer Systemparameter eintreten darf, die das Einspeichern erschweren oder verhindern. Zu vermeiden sind insbesondere größere Veränderungen in den Parametern pH-Wert, Redoxpotential, Gasgehalt (CO₂), Säure- bzw. Basenkapazität. Ferner dürfen keine Initiale für die Bildung neuer Phasen im hydrochemischen System geschaffen werden (Fällungsprozesse, zusätzliche flüssige Phase o.ä.).

2. Arbeitsprogramm und Projektablauf

2.1 Arbeitsprogramm

Im Rahmen des Projektes ist folgendes Arbeitsprogramm zu realisieren:

- Durchführung eines Screenings zum Rohstoffpotential in salinen und hochsalinen Thermalwässern mit:
 - Recherche und Aufbereitung der bei Erkundungsunternehmen, Verbänden/Behörden und Anlagenbetreibern vorliegenden Daten zur Hydrochemie saliner/hochsaliner Tiefenwässer (überwiegend NAN-Leistung durch GTN Neubrandenburg) und zu deren (geplanten) Produktionsvolumen im Rahmen von schriftlichen Anfragen und Arbeitsbesuchen
 - Gewinnung von Proben saliner/hochsaliner Thermalwässer an Geothermieanlagen sowie zugänglichen Bohrungen/Bohrkernen und deren chemische Analyse ergänzend zu bereits vorliegenden Daten

-Untersuchungen zur Phasenverteilung der interessierenden Stoffe (gelöst, suspendiert, kolloidal) im Hinblick auf die Auswahl geeigneter Verfahren zur Abtrennung der interessierenden Komponenten

-Synopsis, standortbezogene Bilanzierung und Bewertung der möglichen Gewinnung, Auswahl geeigneter Standorte/Regionen für weitergehende Untersuchungen

- Technologiescreening für die Auswahl geeigneter Verfahren (galvanisch, elektrochemisch, Membranverfahren, Extraktion, Fällung) zur Abtrennung der Zielelement in folgendem geplanten Umfang:

-Auswahl geeigneter Verfahren für die Abtrennung seltener Metalle und wirtschaftlich interessanter/strategischer chemischer Elemente auf Basis der Prozesse elektrochemische Abscheidung/Anreicherung, induzierte Fällung durch In-situ-pH-Wertverschiebung mit Hilfe von elektrochemischen Membranprozessen unter Verwendung polymerer und/oder keramischer Membranen und selektiver Extraktion, ggf. nach elektrochemischer Vorbehandlung

-Beschaffung und Aufbau entsprechender Testeinrichtungen im Labor

-Auswahl geeigneter Kathodenwerkstoffe in Laborversuchen

-Auswahl geeigneter Separatoren zur In-situ-pH-Wertverschiebung für das skizzierte System und Ermittlung der Fällungsbereiche im Labormaßstab (Li, SiO₂)

-Untersuchung der Selektiv- bzw. Reaktivextraktion für weitere Metalle (hochselektiv für Ga, In, Te und weitere Metalle) z.B. mit N-n-Octylanilin oder D2EHPA

-Durchführung von Untersuchungen zum Stripping und zur Trennung erhaltener Verbindungs-/Elementgemische, Abtrennung vom Blei

-Erprobung (kleinmaßstäblich) unter Laborbedingungen und In-situ im mobilen Teststand mit synthetischen und realen salinen/hochsalinen Thermalwässern und Anpassung an die Betriebsbedingungen in der Tiefen Geothermie

-begleitende chemische und mineralogische Analytik

-Bilanzierung, Auswertung

- Vorläufige Bewertung von technischer Umsetzbarkeit und Wirtschaftlichkeit mit u.a.

-Bewertung der technischen Umsetzbarkeit unter den Randbedingungen in der Tiefen Geothermie (Auswirkungen auf Wärmeauskopplung, Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, Rückwirkungen auf Injektionshorizont, Komponenten (Werkstoffe) im Systemkreislauf der Anlage(n) jeweils spezifisch für die technologischen Ansätze

-Abschätzung des Aufwand-/Nutzenverhältnisses

-Auswahlvorschlag

2.2 Projektablauf

Das Bewilligungsschreiben der Bundesstiftung Umwelt als Zuwendungsgeber erhielt IKTS am 12.12.2014. Daraufhin wurden erste Angebotsrecherchen gestartet und die Arbeitsplanung konkretisiert. Zur Realisierung praktischer Arbeiten konnte es im Jahr 2014 allerdings nicht mehr kommen. Einen großen Teil der Aktivitäten im I. und II. Quartal 2015 nahmen Recherche und Screening der Thermalwasservorkommen vorrangig im Norddeutschen Becken ein. Diese Leistung wurde überwiegend von einem Nachauftragnehmer erbracht. Nach Auswertung des Ergebnisberichtes wurde, soweit unter hydrochemischen Gesichtspunkten von Interesse, zu den Betreibern/Eignern der Solevorkommen Kontakt aufgenommen mit dem Ziel, eine nochmalige Probenahme zur Nacherhebung von Daten zu vereinbaren. Dies gestaltete sich allerdings langwierig. So war es erst Ende August 2015 möglich, Proben an der Geothermiebohrung Großschönebeck zu gewinnen. Für die Bohrung Horstberg (Niedersachsen) wurde seitens des

Betreibers, der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, aus technischen Gründen eine Beprobung sogar frühestens für Mitte 2016 in Aussicht gestellt. Die Lokalität stellt unter den derzeit zugänglichen allerdings eine der interessantesten unter dem Aspekt einer Rohstoffgewinnung aus Thermalsolen dar. Einige Betreiber ließen entsprechende Anfragen auch unbeantwortet, sodass letztlich nur Salzsolen von den Standorten Neustadt-Glewe und Großschönebeck für weitere chemische Analysen und für das verfahrenstechnische Screening zur Verfügung standen. Bohrkerne waren für nachträgliche Untersuchungen generell nicht verfügbar.

Auf Basis der erhobenen Analysendaten ließen sich die Konzentrationsbereiche für einige Zielelemente bereits eingrenzen, sodass auf dieser Grundlage Laboruntersuchungen zum verfahrensschemischen Screening zunächst mit synthetischen Lösungen über einen längeren Zeitraum hinweg durchgeführt wurden. Vorrangig wurden dabei Untersuchungen zur galvanischen Abscheidung, zur selektiven Adsorption und zur Extraktion durchgeführt. Als am einfachsten unter den Bedingungen der Tiefen Geothermie durchführbar erwies sich dabei die elektrochemische (galvanische) Abscheidung, sodass basierend auf diesen Vorarbeiten die Konstruktion und die Fertigung eines Abscheidesystems für die In-situ-Abtrennung erfolgten. Dieser Abscheider konnte zum Ende der Bearbeitungszeit noch ersten praktischen Tests unterzogen werden. Im Zuge dessen wurde auch eine Patentanmeldung vorgenommen.

Verzögernd auf den Ablauf wirkte sich ein Umzug der Arbeitsgruppe einschließlich jeglicher Ausrüstungen vom Standort Dresden-Rossendorf nach Dresden-Klotzsche aus. Der bisherige Vermieter hatte relativ kurzfristig Eigenbedarf für die bislang genutzten Räume geltend gemacht. Hierdurch kam es für einen Zeitraum von ca. 8 Wochen zur Unterbrechung nahezu aller experimentellen Arbeiten, insgesamt war die Arbeitsfähigkeit für ca. 14 Wochen stark eingeschränkt. Nachfolgend wirkte sich ein plötzliches ärztliches Arbeitsverbot für eine Mitarbeiterin negativ auf den Fortgang der Arbeiten aus. Die entstandene Personallücke konnte während der Laufzeit nicht mehr praxiswirksam geschlossen werden.

Mit der vorgenannten Begründung wurde am 24.03.2016 eine kostenneutrale Verlängerung der Laufzeit um drei Monate bis zum 15.09.2016 beantragt, der nachfolgend auch stattgegeben wurde.

3 Stand von Wissenschaft und Technik

3.1 Eigene Vorarbeiten im Rahmen von FuE-Projekten mit Focus auf Scalingscheinungen

Wie bereits erwähnt stellen die natürlicherweise zu beobachtenden Scalingscheinungen in geothermalen Tiefenwässern einen wesentlichen Ansatzpunkt für die Befassung mit der Thematik dar. In einem zum 31.12.2008 abgeschlossenen FuE-Projekt mit dem Titel „Langfristige Betriebssicherheit geothermischer Anlagen“, das mehrere thematische Schwerpunkte enthielt, wurde erkannt, dass zumindest in salinen Tiefenwässern Scaling- und Korrosionsprozesse in ihrem Auftreten unmittelbar aneinander gekoppelt sind und vereinfachend als anodische und kathodische Teilreaktionen zunächst lokalisiert ablaufender Abscheide- und Auflösungsreaktionen an der Materialoberfläche zu verstehen sind. Untersuchungen an einem speziell für Material- und elektrochemische Untersuchungen gefertigten Bypass in der Geothermieranlage Neustadt-Glewe zeigten dies /3/. Es konnte dabei erstmals experimentell nachgewiesen werden, dass Scalingprozesse auf elektrochemischem Wege sowohl forciert als auch inhibiert werden können. Dabei ist generell zu beachten, dass auch die Radionuklide der natürlichen U-238- und Th-232

Zerfallsreihen mit abgeschieden bzw. abgetrennt werden können. Das chemische Verhalten radioaktiver Isotope abscheidbarer chemischer Elemente ist weitgehend analog zu dem der nicht-radioaktiven Isotope, in geringem Umfang sind höchstens kinetische Effekte aufgrund unterschiedlicher Isotopenmassen zu erwarten. So sind für das stabile Bleisotop Pb-206 um einige % höhere Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten zu erwarten als für das radioaktive Isotop Pb-210. In erster Linie ist neben der Abscheidung von Pb(Pb-210, β -Strahler, 22 a Halbwertszeit, Uran-Zerfallsreihe) die Abscheidung (Akkumulation) der langlebigeren Radioisotope zu erwarten. Zu diesen gehören neben Pb-210 auch Th-230 (α -Strahler, $7,7 \cdot 10^4$ a Halbwertszeit (HWZ), Ra-226 (α -Strahler, 1600 a HWZ) und Po-210 (α -Strahler, 138,4 d HWZ) /4/ aus der U-238 Zerfallsreihe sowie Ra-228 (β -Strahler, 5,75 a HWZ), Th-228 (α -Strahler, 1,9 a) und Ra-224 (α -Strahler, HWZ 3,64 d) aus der Th-232-Zerfallsreihe. Weitere Nuklide der beiden Zerfallsreihen spielen wegen Halbwertszeiten im Bereich weniger Sekunden bis Stunden mit Ausnahme der Radon-Isotope (Edelgas) für Betrachtungen zur Nuklidanreicherung und zum Umgang mit Radionuklid-haltigen Scales eine untergeordnete Rolle.

In der Folge zeigte sich im Zuge weiterer FuE-Leistungen für Unternehmen aus dem Geothermiebereich, dass es nicht nur möglich ist, den Abscheidungsprozess zu forcieren, sondern dass es auch gelingt, die Scales in rascher Zeit wieder elektrochemisch aufzulösen. Sogar das sequentielle selektive Herauslösen bestimmter chemischer Elemente wurde im Rahmen von In-situ-Messungen als Möglichkeit erkannt.

Der im Rahmen eines weiteren Projektes /5/ (FKZ0325190B) erstellte mobile Teststand (30-ft.-Container) sollte nach grundlegenden Umbauten bzw. nach Erweiterung auch für dieses Projekt verwendet werden, sodass größere Neuinvestitionen nicht nötig waren und auch bzgl. auszuwählender Modellstandorte prinzipiell Flexibilität gegeben war.

3.2 Internationaler Stand von Wissenschaft und Technik

Die Nutzung von Geofluiden zur Rohstoffgewinnung erfolgte bereits lange Zeit vor einer breiteren Nutzung von Thermalsolen für energetische Zwecke, wie das Beispiel Lardarello in Italien zeigt. Hier wurden seit ca. 1790 Borsäure und Borate gewonnen /6/. Einen Überblick über den neueren Stand der Mineral- und Metallgewinnung geben Bourcier, Lin und Nix /7/. Ihren Angaben zufolge stellen amorphes SiO_2 , Lithium- und andere Alkalimetalle (Cs, Rb) (jeweils in Form ihrer Verbindungen), Zink und Mangan die am häufigsten aus Thermalfluiden gewonnenen Rohstoffe dar. Die Gewinnung von Kieselsäure konnte dabei sogar dazu beitragen (Weirakai, NZL), die Energieerzeugung des Gesamtsystems zu verbessern, da Probleme durch Scalebildung dadurch vermieden werden konnten. Für Kieselsäure selbst ist der Literatur ein Preis von ca. 1700 €/t zu entnehmen. Auch die Gewinnung von Schwermetallen durch Sulfidfällung wurde untersucht /8/. Diese erwies sich jedoch als schwierig kontrollierbar. Es ist zu vermuten, dass auch das Problem der Pb-210-Kontamination dabei auftrat.

Umfangreiche Untersuchungen bis hin zur Entwicklung eines komplexen technologischen Schemas unter Einbeziehung der Prozessschritte Solekonditionierung, Extraktion/Ionenaustausch, Elektrolyse und Fällung sowie pH-Wert-Einstellung erfolgten für die Lagerstätte Salton Sea / Imperial Valley (USA) /9/, /10/. Zielmetalle dabei waren Mangan, Zink, Kupfer und Silber, wobei vor allem die Gewinnung von Mn und Zn bei Gehalten von mehreren hundert mg in der Sole mit hoher Effizienz möglich ist. Cu und Ag fallen als Beiprodukte an. Zusätzlich wird SiO_2 gewonnen,

wodurch gleichzeitig das Scaling durch Silicatdeposition in der Anlage vermieden wird. Natürliche Depositionsraten von 10 – 15 kg/d von Antimonsulfid (Sb_2S_3 Stibnit) entsprechend ca. 3 – 4 t/a Antimon bei einem Gehalt von ca. 1,4 mg/l Sb, legen nahe, dass auch Sb ein relativ leicht gewinnbares Zielelement darstellen könnte /11/.

Auch die Möglichkeiten der Nutzung des Hot-Dry-Rock Verfahrens zur gezielten und gekoppelten Gewinnung von Elektroenergie, Wärme und Metallen wurden analysiert /12/. Speziell vorgeschlagen wurde zunächst die Anwendung dieser Methode zur Gewinnung von ca. 1000 t/a Kupfer aus einem tiefliegenden Erzkörper. Dies entspräche bei heutigen Preisen einem Erlös von ca. 6 - 8 Mio. €/a.

In der US-Patentanmeldung 5,145,515 /13/ aus dem Jahr 1992 wird ein Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus Thermalsolen durch galvanische Spontanabscheidung an allerdings technisch sehr aufwendig gestalteten Abscheidesystemen unter gleichzeitiger Verwendung von Ionenaustauschern beschrieben. In der US 4,756,888 wird ein Verfahren zur Gewinnung von Silber aus silberhaltigen Scales nach pH-Wertabsenkung offengelegt /14/. In einem weiteren US-Patent wird die Gewinnung von Silber, Zink und Blei durch Extraktion und/oder Ionenaustausch beschrieben /15/. Auch für die Gewinnung von Bor (Boraten) wurden Verfahren vorgeschlagen /16/. Zentraler Schritt ist dabei die Anreicherung durch Osmose unter Verwendung der recycelten Mutterlauge.

In der US-Patentschrift 4,602,820 wird ein Verfahren zur Gewinnung werthaltiger Metalle aus einem Thermalwasserstrom durch deren reduktive Abscheidung auf der Oberfläche hinzugefügter unedler Metalle wie Eisen, Zink, Aluminium oder deren Mischungen angegeben /17/. Dabei sollen Aufschlammungen von Metallpartikeln über eine separate Rohrleitung im Inneren des Bohrlochs in die Tiefe geführt und dort mit dem Förderstrom vermengt werden. Unter partieller Auflösung der im stöchiometrischen Überschuss zugegebenen Menge an metallischem Reduktionsmittel sollen dann werthaltige chemische Elemente wie Gold, Silber, Kupfer, Blei und Zinn abgeschieden werden. Es ist offensichtlich, dass auch dieser technische Lösungsvorschlag nicht ohne Konsequenzen bzgl. Korrosion (Abrasion) und Scaling ist.

Im US-Patent 5,254,224 „Recovery of metallic compounds from geothermal brine“ /18/ wird ein galvanisches Verfahren unter Verwendung einer ungeteilten Elektrolysevorrichtung zur Abscheidung von Metallen verwendet, die mit vergleichsweise hohen Elektrodenpotentialen arbeitet. Dabei ist die Bildung sehr unerwünschter Nebenprodukte wie Sauerstoff und Chlor in der Anodenreaktion durchaus möglich.

Mit der absehbaren Verknappung von Rohstoffen in den nächsten Jahren gewinnen auch FuE-Aktivitäten zur Rohstoffgewinnung aus Thermalfluiden wieder an Bedeutung. So hat das US-Departement of Energy im Jahr 2010 im Rahmen des „Geothermal Technologies Programm 2010“ einen Forschungsauftrag zur Gewinnung von Li, Zn und Mn aus Thermalsole im Umfang von rund 10 Mio. US-\$ an ein Konsortium aus Bergbauunternehmen und Forschungseinrichtungen erteilt /19/.

Auch in Deutschland gibt es Regionen mit einem erheblichen Potential für die Gewinnung seltener/edler Metalle aus Thermalsolen in Kombination mit geothermischer Energiegewinnung. Diese wären nach

einer groben Einschätzung vor allem in dem Teil Deutschlands zu erwarten, die rohstoffgeologisch dem sogenannten mitteleuropäischen Kupfergürtel zuzuordnen ist. Dieser erstreckt sich an der Zechsteinbasis von den Benelux-Staaten über weite Teile Nord- und Mitteldeutschlands bis nach Südostpolen /20/. Dass ein solcher Zusammenhang besteht und bereits wirksam ist, indizieren die einleitend beschriebenen Probleme durch Scaling und Korrosion bei einigen Geothermianlagen in Nordostdeutschland.

4. Analytisches und geochemisches Screening hochsaliner Tiefenwässer

Um die Aussichten einer Rohstoffgewinnung auf Basis von geothermalen Tiefenwässern für eine stoffliche Nutzung bewerten zu können, war zunächst ein analytisches und geochemisches Screening erforderlich. Dabei sollte ein Überblick über die bislang untersuchten Standorte vor allem im Norddeutschen Becken gewonnen und solche mit erhöhten Konzentrationen für technisch wichtige seltenerer Metalle identifiziert werden. An dieser eingegrenzten Anzahl von Standorten sollten dann Thermalsoleproben für weitergehende chemische Analysen und für die Durchführung des Technologiescreenings gewonnen werden. Die Leistungen bzgl. des analytischen/geochemischen Screenings wurden größtenteils von der Geothermie Neubrandenburg (GTN) GmbH als Nachauftragnehmer erbracht. GTN gehört zu den Unternehmen in Deutschland mit den umfangreichsten Kenntnissen der hydrogeochemischen Verhältnisse speziell im Bereich des Norddeutschen Beckens. Die detailreichen Ergebnisse sind als Anhang zum Bericht beigefügt, sodass nachfolgend nur die wichtigsten davon besprochen werden sollen.

Prinzipiell ist es nach vorliegenden Erfahrungen so, dass das Süddeutsche Molassebecken, das sich vom Alpenvorland bis ca. 50 km südlich der Donau erstreckt, für eine stoffliche Nutzung nicht von Interesse ist. Die Konzentration von Spurenmetallen überschreitet dort nur selten den unteren µg/l-Bereich, da im Wirtsgestein, dem zumeist aus Kalk- oder Dolomitgestein bestehenden Abtragungsschutt der Alpen mit Mächtigkeiten teils >4,5 km, auch keine Anreicherungen von Spurenelementen anzutreffen sind.

Sowohl die bislang vorliegenden Informationen zur Hydrochemie von Thermalfluiden des Norddeutschen Beckens und des Oberrheingrabens als auch internationale Erfahrungen (vgl. 4.2) zeigen, dass solche Anreicherungen bevorzugt an hochsaline Tiefenwässer gebunden sind. In dieser geologischen Provinz sind auch wichtige Rohstofflagerstätten anzutreffen, vor allem für Kali- und Steinsalz, Erdgas- und Erdöl, Braunkohlen sowie Buntmetallagerstätten. Bei zahlreichen der für die Tiefe Geothermie genutzten Bohrungen handelt es sich um solche, die im Zuge der Prospektion auf Erdöl- und Erdgasvorkommen niedergebracht worden sind. Für größere Teile Mecklenburg—Vorpommerns liefert auch die frühere Suche nach Uranerzlagerstätten durch die ehemalige SDAG Wismut Anhaltspunkte hinsichtlich geochemischer Anomalitäten. Dabei wurden auch im Raum südlich der Ostseeküste nicht-förderwürdige Vorkommen im Untergrund angetroffen. Diese sind meist an Sedimente des Zechsteins gebunden und können zu den polymetallischen Vorkommen bzw. Lagerstätten gezählt werden.

Im Raum des Norddeutschen Beckens und im Oberrheingraben wurden die nachfolgend genannten Bohrungsstandorte im Rahmen des Screenings identifiziert und bewertet (Tabelle 2):

Tabelle 2: Im Rahmen des Screenings bewertete Bohrungsstandorte

Bezeichnung/ Standort	Koordinaten HW/RW	T (°C)	Salinität (g/l)	Analytik	Soleförderung
E GrSK 3/90 Großschönebeck	5864388 5406045	151	266	ja	nein
Gt Wa 3/94 Waren	5930861 4546697	63	163	ja	ja
Gt N 1/86 /4/86 Neubrandenburg	5936549 4582737	46 - 85	134	ja	ja
Gt NG 1/88 Neustadt-Glewe	5915446 4472562	96	220	ja	ja
Hamburg- Allermöhe 1	5926819 3574094	125	222	ja (1 Probe)	nein
Gt Pr3/89 Prenzlau	5911822 5424510	46	89	ja	nein
Gt Nn S1/06 Neuruppin	5867433 4554885	64	200	nur Haupt- komponenten	ja
Gt RhM 1/95 Rheinsberg	5884819 4559408	67	167	ja	nein
Gt Tp1/95 Templin	5886571 5401473	67	164	ja	ja
Gt Khn 1/88 Karlshagen	6000031 5422811	58	280	ja	nein
CO2 Ktzi 202/2007 Ketzin	5818007 4559101	27	236	ja	nein
Horstberg Z1	5864250 3589430	150	255	ja	nein
GT1/2 Insheim	5446617 3438344	165	91	ja	ja

HW: Hochwert RW: Rechtswert (Koordinatensystem nach Gauss-Krüger)

Mit Ausnahme der Bohrungen Großschönebeck GrSK 3/90 und Horstberg Z1 wurden alle weiteren Bohrung ohne Förderung im Rahmen der Bearbeitung nicht weiter betrachtet, da weder ein Zugang zu diesen Bohrungen noch eine ergänzende chemische Analytik auf Basis von Rückstellproben möglich war und hier auch sonst keine Möglichkeit bestand, zusätzliche Informationen zur Hydrochemie zu erlangen.

Von den zugänglichen Standorte weisen die Thermalsolen aus den Bohrungen Neubrandenburg, Neuruppin, Templin vergleichsweise niedrige Spurenelementgehalte auf, sodass auch für diese Standorte keine weiteren Betrachtungen erfolgten (vgl. Anhang, Anlage 1). Die Spurenelementgehalte für den Standort Insheim ähneln denen in Neustadt-Glewe, sodass auch für diesen Standort keine gesonderte Betrachtung als erforderlich angesehen wurde. Von großen Interesse wäre die vertiefende Analytik von Thermalsolen von den Standorten Horstberg (u.a. 232 mg/l Zn, 50 mg/l Pb, 17 mg/l Rb, , 10 mg/l Se, 1,4 mg/l Tl) und Karlshagen (80 mg/l Zn) gewesen, allerdings bestand während der Laufzeit des Vorhabens kein Zugang zu diesen Bohrungen. In Tabelle 3 sind die recherchierten Ergebnisse zur Spurenelementanalytik für mehrere ausgewählte Standorte zusammengefasst, ergänzt durch aktuellere eigene Analysen.

Tabelle 3: Konzentrationen seltener und strategischer Elemente in ausgewählten salinen Thermalwässern des Norddeutschen Beckens

Chem. Element	Bezeichnung, Konzentrationen in mg/l			
	Neustadt-Glewe	Waren	Horstberg	Großschönebeck
Brom	390	117	860	306
Jod	10	6	k.A.	20
Lithium	9	2,7	113	230
Caesium	0,12	?	8,9	k.A.
Rubidium	1,5	0,2	17	18,1
Blei	0,6	<0,001	50	225
Bor	43	21	275	106
Gallium	0,04	k.A.	0,12	0,12
Indium	0,04	k.A.	0,001	<NWG
Thallium	0,04	k.A.	1,40	1,4
Antimon	0,2	k.A.	k.A.	0,007
Selen	<NWG***	k.A.	10	<0,012
Tellur	0,03	k.A.	k.A.	0,10
Kobalt	0,04	0,02	k.A.	0,01
Kupfer	0,12	0,02	0,01	9,5
Mangan	10,3	1,1	257	173
Molybdän	0,015	0,015	?	0,02
Nickel	0,16	0,16	<NWG	0,23
PGM* (Pd, Re, Os)	(0,01)	k.A.	k.A.	0,1 (?)
Gold	k.A.	k.A.	k.A.	0,16
Silber	0,01	k.A.	k.A.	0,036
Seltene Erden**	<0,01	k.A.	k.A.	0,015

*PGM: Platingruppenelemente **Summe von bis zu 13 chemischen Elementen

***NWG: Nachweisgrenze

Auf Basis dieser Angaben lassen sich die Jahresfördermengen für verschiedene Szenarien bilanziell abschätzen. Das erste der betrachteten Szenarien betrachtet den als Standard anzunehmenden Fall, dass die Soleförderung vom Wärmebedarf bestimmt wird bei einer jährlichen Laststundenzahl von 5.000, was praktischen Erfahrungen entspricht. Im zweiten Szenario wurde angenommen, dass die Förderrate im Hinblick auf die Rohstoffförderung optimiert ist und bei 8.000 Vollaststunden jährlich liegt. Zur Vereinfachung geht die nachfolgende Abschätzung (Tabelle 4) von normierten Gehalten von 0,01...1000 mg/l und von einer angenommenen Ausbeute von 90% bei der Gewinnung aus.

Die Bilanzabschätzung lässt erkennen, dass eine Gewinnung bei Ausgangsgehalten im Bereich von 10 µg/l nur im Falle von Edel- und Platinmetalle zu nennenswerten und eventuell kostendeckenden Erlösen führen könnte (kg-Preise 10.000 – 20.000 €).

Bei Gehalten im Bereich von 0,1 mg/l, wie für Ga, In, Te feststellbar, wären bei Preisen von ca. 100 – 300 €/kg Erlöse von bis zu mehreren zehntausend €/a erzielbar. Bei Konzentrationen >1 mg/l ist bereits eine Produktion im Tonnenmaßstab möglich, sodass sich die Chancen einer kostendeckenden Produktion nochmals deutlich erhöhen würden. Für seltene und hochpreisige unedle Metalle wie die schweren Alkalimetalle Cäsium und Rubidium sowie für Thallium oder Edelmetalle wäre das bereits für das vorgenannte Konzentrationsniveau anzunehmen.

Tabelle 4: Bilanzabschätzungen für die Gewinnung von seltenen Metallen aus Thermalsole

	Standort			
	Neustadt-Glewe	Waren	Horstberg	Großschönebeck
Förderrate m ³ /h	100	60	ca. 25	10
Konzentrationsbereiche mg/l= g/m ³	Fördermengen kg/a, Szenario 1, 5000 h/a, 90% Gewinnung			
0,01	4,5	2,7	1,12	0,45
0,1	45	27	11,25	4,5
1,0	450	270	112	45
10	4.500	2.700	1.125	450
100	45.000	27.000	11.250	4.500
1000	450.000	270.000	112.500	45.000
	Fördermengen kg/a, Szenario 2, 8000 h/a, 90% Gewinnung			
0,01	7,2	4,32	1,8	0,72
0,1	72	43,2	18	7,2
1,0	720	432	180	72
10	7.200	4.320	1.800	720
100	72.000	43.200	18.000	7.200
1000	720.000	432.000	180.000	72.000

Bei Konzentrationen >10 mg/l werden auch für die Gewinnung von Buntmetallen und Stahlveredlern wie Cu, Ni, Mn, Mo, Pb, Zn gute Chancen für eine wirtschaftliche Gewinnung gesehen. Die Rohstoffpreise liegen in diesem Fall im Bereich von ca. 5.000 – 15.000 €/t. Eine Zusammenstellung aktueller Rohstoffpreise kann Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5 Aktuelle Preise für seltene und strategische Metalle /21/, /22/

Rohstoff	Preis 2014	Preis 2016
Gallium	1.000.000	280.000
Indium	630.000	320.000
Tellur	130.000	50.000
Kupfer	8.500	4.800
Nickel	20.000	12.000
Mangan	4490	3.790
Blei	2.000	2.200
Zink	?	3.000
Thallium	?	4.600.000
Rb/Cs	?	Ca. 12.000.000

Angaben in US-\$/t

5. Verfahrenstechnisches Screening

5.1 Auswahl der näher zu betrachtenden Verfahren

Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 1.2 müssen die für die begleitende Rohstoffgewinnung aus geothermalen Tiefenwässern auszuwählenden Verfahren einer Reihe von spezifischen Anforderungen genügen. Daher sind eine ganze Reihe von klassischen Verfahren vor allem im Hinblick auf den primären Anreicherungs- bzw. Abtrennungsschritt prinzipiell technisch nicht anwendbar. Auszuschließen sind alle Verfahren, bei deren Anwendung im Hinblick auf die Stoffbilanz im hydrochemischen System in relevanter Menge Stoffe eingebracht oder der Aggregatzustand von Stoffen verändert wird. Weiterhin sind Verfahren wenig geeignet, deren Anwendung ein vom natürlichen Systemzustand abweichendes Temperatur- und Druckniveau erfordert. Ferner müssen die auszuwählenden Verfahren für die Anwendung bei hohen

Volumenströmen geeignet sein. Tabelle 6 enthält eine vorab-Bewertung einer Reihe von industriell eingesetzten Verfahren bzw. Verfahrensschritten zur Rohstoffgewinnung.

Tabelle 6: Verfahrensauswahl für Rohstoffgewinnung aus Thermalsolen

Verfahren	Vorteile	Nachteile	Eignung
Fällung	vielfach erprobt, relativ einfach zu realisieren	Löslichkeitsprodukte Temperaturabhängig, vollständige Entfernung der Feststoffe, H ₂ S-Fällung stellt extreme Werkstoffanforderungen, Verweilzeiten	nein
Filtration	technisch auch in der Tiefen Geothermie erprobt	keine gelösten/kolloidal vorliegenden Stoffe abtrennbar, geringe Ausbeute	nein
Nanofiltration, Umkehrosmose	für hohe Durchsätze geeignet	hoher Energiebedarf, mangelnde Selektivität, Membranen thermisch instabil, Fouling	nein
Ionenaustausch	Voranreicherung möglich	Eignung für niedrigkonzentrierte Lösungen, thermische Stabilität der Austauscher	nein
Adsorption	selektive Anreicherung möglich	Anwendung für eingeschränktes stoffliches Spektrum	ja
Elektrodialyse	für hohe Durchsätze geeignet	geringe Selektivität, Konzentration Makrokomponenten meist zu hoch, Energieverbrauch, Fouling	ggf. für die Gewinnung von Makrokomponenten
galvanische Abscheidung	für hohe Durchsätze geeignet, gruppenselektiv	spezielles Reaktordesign erforderlich	ja
Elektrolyse	technisch erprobt, für höhere Durchsätze geeignet	Änderung des Redoxmilieus problematisch	nur bedingt
Extraktion	selektive Gewinnung möglich	Brand- und Explosionsschutz, Temperaturabhängigkeit Verteilungskoeffizienten, Kontaktzeiten	bedingt (zur Weiterverarbeitung von Vorkonzentrat)

Letztlich verbleiben die Verfahren galvanische Abscheidung, (selektive) Adsorption und Extraktion für eine nähere Betrachtung. Selbst in der Geothermie an sich etablierte Verfahren wie die Filtration scheitern an der zu geringen Ausbeute, da nur ein sehr geringer Teil der Stofffracht partikulär vorliegt. Dementsprechend bieten auch andere mechanische Trennverfahren wie Schwerkraft- oder Zentrifugalabscheider generell keine Aussicht auf Erfolg. Mittels druckgetriebener Membranverfahren wie Nanofiltration und Umkehrosmose bzw. mittels Elektrodialyse (ED) kann in den zumeist bereits vorliegenden konzentrierten Solen kaum eine weitere Aufkonzentrierung und damit auch keine Anreicherung von einzelnen chemischen Elementen erzielt werden. Bei niedrigen Salzgehalten wäre dies zumindest in Bezug auf die ED prinzipiell denkbar. Der Einsatz thermischer Verfahren scheidet aus naheliegenden Gründen per se aus.

Der Einsatz von Fällungsverfahren, speziell einer H₂S-Fällung wurde zumindest in der Literatur beschrieben. Bringt man H₂S oder Thioharnstoff (indirekte Fällung) als Fällungsmittel in Thermalsolen ein, was auf Grund der bei höheren Temperaturen gesteigerten Löslichkeit und der relativ niedrigen Konzentrationen im Überschuss erfolgen muss, dann sind diese Fällungsreagenzien anschließend möglichst quantitativ wieder aus der Sole zu entfernen.

Andernfalls kann es zu einem Angriff auf die Werkstoffe im Zuge der gefürchteten SSCC (sulphide stress cracking corrosion) und zu unkontrollierten Fällungsreaktionen bei der Reinjektion kommen. Beides zu vermeiden, wäre absehbar mit erheblichem technischem Zusatzaufwand verbunden.

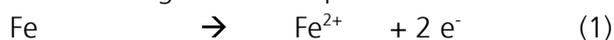
Mittels flüssig-flüssig-Extraktion lassen sich zwar sehr viele Metalle teils sogar hochselektiv anreichern, jedoch stößt auch diese Variante der Metallanreicherung unter den Randbedingungen der Tiefen Geothermie schnell an Grenzen. Die erforderlichen Kontaktzeiten erfordern große Mixer-Settler-Systeme oder Membrankontaktoren, die thermische Stabilität zahlreicher Extraktionsmittel ist begrenzt, bei den erforderlichen Arbeitstemperaturen werden z.T. die Verdampfungstemperatur der Verdünner (z.B. Kerosinkomponenten) erreicht, woraus technisch und wirtschaftlich kaum beherrschbare Folgeprobleme in Bezug auf explosionsschutzgerechte Anlagenauslegung resultieren können. Zudem ist die Phasentrennung bei höheren Temperaturen deutlich erschwert und mithin auch die Effektivität des Anreicherungsprozesses. Weitaus geringer sind die Anforderungen bei der Weiterverarbeitung der anderweitig zu gewinnenden Vorkonzentrate. Hierbei geht es dann um relativ kleine Stoffmengen (t/a) und es kann unabhängig vom Temperatur- und Druckniveau der Geothermieranlage gearbeitet werden.

5.2 Galvanische Abscheidung seltener Metalle aus Thermalsolen

5.2.1 Grundlagen und Reaktionen

Wie bereits ausgeführt wurde, unterliegen zahlreiche der in Thermalfluiden gelöst vorkommenden Kationen bzw. Anionen der Metalloide bereits im Zuge von Korrosionsprozessen einer Spontanabscheidung.

Ursächlich dafür sind zunächst die thermodynamischen Verhältnisse im betrachteten System, denn eine Spontanabscheidung läuft nur dann ab, wenn die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ für den Abscheideprozess < 0 ist. Die Korrosions-bedingten Abscheidungsprozesse bestehen dabei aus zwei Teilreaktionen, der anodischen Auflösung (Korrosion, Oxidation) eines metallischen Werkstoffs gemäß (1) und der galvanischen Abscheidung (Reduktion) der abzuscheidenden Spezies (2), hier exemplarisch formuliert für die Auflösung (Korrosion) von Eisen (Stahl) und die Abscheidung von z.B. Kupfer:



Die im Falle einer galvanischen Abscheidung in solchen Systemen an der Kathode weiterhin ablaufenden Reaktionen stellen die Reduktion von Protonen oder von Wasser gemäß (3) und (4) dar:



Im Hinblick auf eine einfache Diskussion der thermodynamischen Triebkraft für die Spontanabscheidung beim Scaling sowie der Elektrodenpotentiale bei der galvanischen Abscheidung kann zunächst festgestellt werden, dass sich alle diejenigen Metall- bzw. Metalloidionen spontan aus einer Lösung abscheiden können, deren Redoxpotential (genauer Gleichgewichts-Redoxpotential) edler als das des Wasserstoffs ist. Das Gleichgewichtsredoxpotential ergibt sich dabei über die NERNST'sche Gleichung, die für Redoxreaktionen entsprechend (1) – (3) die Form

$$U_{eq} = U_{\ominus} + \frac{RT}{zF} * \ln\left(\frac{a_{ox}^n}{a_{red}^m}\right) \quad (I)$$

annimmt mit U_{\ominus} : Standardredoxpotential, R -universelle Gaskonstante, T - Temperatur, z -Ladungszahl, a -Aktivität, n/m -stöchiometrische Koeffizienten. Die Indizes ox und red indizieren die oxidierte bzw. reduzierte Form des Redoxsystems. Mit hinreichend guter Näherung werden zumeist an Stelle der häufig schlecht zugänglichen Werte für die Aktivität die Konzentrationen verwendet, insbesondere in stark verdünnten Lösungen. So errechnet sich z.B. der mittlere Aktivitätskoeffizient f einer Lösung mit 0,6 mg/l $PbCl_2$ ($2,17 \cdot 10^{-6}$ Mol/l) entsprechend der mittleren in der Geothermiesole Neustadt-Glewe vorliegenden Konzentration (Tabelle 3) gemäß

$$\lg(f) = 0,509 * z^+ * z^- * \sqrt{\mu} \quad (II)$$

mit f -mittlerer Aktivitätskoeffizient, z : Wertigkeit der dissoziierten Ionen, μ -Ionenstärke zu 1,00 (25°C, 1 bar), wobei die Ionenstärke gemäß der Beziehung

$$\mu = 0,5 * \sum C_i \times z_i^2 \quad (III)$$

berechnet wird (C : Konzentration, i -Komponente). Die Beziehung gilt allerdings nur bei Elektrolytkonzentrationen bis zu 0,1 Mol/l. Die mittleren Aktivitätskoeffizienten konzentrierter Lösungen können nur experimentell ermittelt oder ggf. der Literatur entnommen werden. Für eine 4 Mol/l NaCl, die der Thermalsole in Neustadt-Glewe diesbezüglich nahe kommt, findet man für f einen Wert von 0,78 (25°C, 1 bar) /23/. Gemäß (III) wirkt sich die Anwesenheit anderer Elektrolyte kaum messbar auf den Aktivitätskoeffizienten aus, wenn deren Konzentrationen klein gegenüber der Hauptkomponente sind. Bei einem Konzentrationsverhältnis von ca. 4 M zu ca. $2 \cdot 10^{-6}$ M ist diese Vereinfachung offensichtlich zulässig. Die daraus resultierende Abweichung gegenüber Berechnungen mit Konzentrationswerten beträgt <10 mV für zweiwertige Ionen und ist für praktische Zwecke damit ohne Belang. Weitere Abweichungen sind durch das Vorliegen eines mehrphasigen Systems (Sole mit freier Gasphase) und die Abweichungen von den Standardbedingungen bzgl. p und T zu erwarten. Diese können jedoch nicht näher angegeben werden.

Die Aktivität reiner Metalle beträgt per Definition 1,0, sodass sich die Beziehung für die Reaktionen (1) und (2) weiter vereinfacht. Demnach ist es möglich, dass selbst edlere Metalle nicht spontan aus ihren Lösungen abgeschieden werden, wenn das entsprechende Gleichgewichtspotential weniger positiv als das des Wasserstoffs ist. Dies wäre z.B. für eine 10^{-3} molare CuCl-Lösung (65 mg/l Cu^+) in 1 molarer HCl der Fall. Das Gleichgewichts-Abscheidopotential des Cu^+ in dieser Lösung würde bei -40 mV liegen, das des Wasserstoffs bei 0,0 V. Folglich könnte sich kein Cu spontan abscheiden, Cu würde sogar aufgelöst werden, was auch der Erfahrung entspricht. In Thermalsolen mit pH-Werten im Bereich von pH=5...pH=7 (In situ-pH-Werte können niedriger liegen, T ca. 363..413 K) liegt das Potential der Wasserstoffelektrode hingegen bei Werten von -396 (pH=5) bis -553 mV, sodass ganz andere Voraussetzungen bzgl. einer Spontanabscheidung vorliegen und sich unter den gegebenen Bedingungen das im Beispiel betrachtete Cu^+ nunmehr spontan abscheiden würde. Die nachfolgende Tabelle enthält einige Angaben zu typischen Redoxpaaren in Thermalsole aus Neustadt-Glewe.

Tabelle 7: Auswahl möglicher Redoxreaktion für die Abscheidung aus Thermalsole

chem. Element	Redoxreaktion	U ₀ in V
Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,044 (AgCl)
As	$\text{HAsO}_2^- + 3 \text{e}^- + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{As} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-0,305 (pH=6)
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,177
Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	-0,237
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,100
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0,272
Mo	$(\text{Mo}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Mo})$, Molybdate!	ca. -0,2/-1,05
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,505 (PbCl ₂)
Tl	$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}$	-0,816
U	$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2$	0,058
Zn	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,910

Angaben aus [3], berechnet für eine Konzentration von jeweils 10⁻⁶ Mol/l (Ag, Hg: 10⁻⁷ Mol/l, Zn²⁺ 10⁻⁵ Mol/l) und T=100 °C

Aus den Angaben kann man ableiten, dass mit Ausnahme von Tl und Zn alle anderen der genannten Kationen (Verbindungen) unter den angenommenen Bedingungen im o.g. pH-Wertbereich aus thermodynamischer Sicht spontan auf Oberflächen unedlerer Metalle abgeschieden werden können. Werden die genannten Metalle auf den Reaktionsplätzen abgeschieden, an denen die Wasserstoffentwicklung abläuft, werden diese Plätze zunehmend mit den o.g. Metallen belegt. Metalle wie Cu, Pb, Hg oder das Metalloid Arsen zeichnen sich jedoch durch eine große Hemmwirkung bezüglich der Wasserstoffentwicklungsreaktion aus, so dass das tatsächliche Arbeitspotential der Wasserstoffelektrode in der Folge um mehrere hundert mV negativer liegt. Infolge dessen ändert sich der Mechanismus der Abscheidungsreaktion, sodass nun verstärkt die Abscheidung von Metallen (Metalloiden) in Analogie zu (2) abläuft. Nur bei der Abscheidung katalytisch aktiver Metalle, wie Cobalt, Nickel, Silber oder z.B. von deren Sulfiden wäre kaum eine Veränderung des Elektrodenpotentials der Wasserstoffelektrode zu beobachten.

Die einzelnen Metallphasen bedingen wiederum eine jeweils unterschiedliche Oberflächenreaktivität für die Abscheidung der in Lösung befindlichen Spezies, sodass das Verhalten solcher Systeme nur äußerst schwierig kinetisch zu beschreiben ist. Die hohe elektrische Leitfähigkeit solcher Solen ermöglicht es hierbei, die Abscheidung bei geringen Zellspannungen durchzuführen. Eine einfache Überschlagsrechnung verdeutlicht dies, da zwischen dem Spannungsabfall dU infolge des elektrischen Widerstands (hier ausgedrückt durch die spezifische elektrische Leitfähigkeit einer Lösung κ) bei Stromdurchgang und der aufgewendeten Stromdichte j folgender Zusammenhang besteht:

$$dU = \frac{j}{\kappa} \quad (\text{IV})$$

Legt man exemplarisch eine Stromdichte von $j=1 \text{ mA/cm}^2$ und eine spezifische Leitfähigkeit von $\kappa=300 \text{ mS/cm}$ zugrunde, ergibt sich ein Spannungsabfall von 3,3 mV/cm. D.h. eine räumliche Trennung der Reaktionsorte für Oxidation und Reduktion in einem System zur galvanischen Abscheidung von wenigen Millimetern bis Zentimetern beeinflusst Triebkraft (Potentialgradient) und Kinetik (sog. Überspannungen) nur unmerklich.

Bringt man in das hydrochemische System dementsprechend eine Anode und Kathode ein, so lässt sich –wie orientierende Untersuchungen im Rahmen eines länger zurückliegenden Projektes zeigten, auf der Kathode eine Abscheidung erreichen, während die Anodenoberfläche frei bleibt. Abbildung 2 zeigt eine Kathode mit massiver induzierter Scaleablagerung, Abbildung 3 die Anode aus einer einfachen Versuchsanordnung (Abbildung 3).



Abbildung 2: Probe aus St-37.2 als Kathode



Abbildung 3: Anode

5.2.2 Verfahrensprinzip der elektrochemischen/galvanischen Abtrennung seltener Metalle

Die in Abschnitt 5.2.1 dargelegten Überlegungen und vorgestellten Vorversuche bilden die Grundlage für eine der dem Projekt zugrunde liegenden Hauptarbeitsrichtungen. Abbildung 4 veranschaulicht den konzeptionellen Ansatz und das Arbeitsprinzip einer Vorrichtung zur elektrochemischen Abscheidung seltener Metalle in einer Geothermieanlage. Diese wäre zweckmäßig nach dem Tandemprinzip zu betreiben, um einen kontinuierlichen Anlagenbetrieb zu gewährleisten.

Thermalsole wird unmittelbar nach der Förderbohrung, in jedem Fall aber vor dem Passieren der technischen Anlagen zur Energiegewinnung (Heizwerk), durch ein elektrochemisches Reaktionssystem geleitet, in dem unter Anwendung sehr niedriger Arbeitsspannungen bzw. niedriger Arbeitsströme die Abscheidung der seltenen Metalle und zweckmäßigerweise auch der unerwünschten Komponenten zum gleichzeitigen Schutz der Anlage vor Scaling auf chemisch inerten Elektroden initiiert wird. Von dort aus gelangt das behandelte Medium dann zu den übrigen Anlagenteilen. Ist die Kapazität des Elektrodensystems erschöpft, wird das parallel dazu vorhandene zweite Abscheidesystem in Betrieb genommen. Während dessen werden die abgeschiedenen Metalle (Scales) im ersten Abscheider elektrochemisch abgestrippt bzw. chemisch aufgelöst und die dabei entstehende Lösung von Metallsalzen auf die Zielmetalle aufgearbeitet, z.B. mittels selektiver Extraktion und erneuter elektrochemischer Abscheidung. Die unerwünschten Scalebildner werden nach Separation ohne die weitere Anlage zu passieren wieder in den Untergrund injiziert.

Störendes Pb (Pb-210) kann dabei auf elegante Weise über einen gleichfalls elektrochemischen Zwischenschritt selektiv von den übrigen Komponenten abgetrennt werden. Dies basiert auf der Tatsache, dass Blei sowohl kathodisch (als Metall, Metallsulfid) abgeschieden werden kann, wie

dies bei Scalingprozessen üblicherweise der Fall ist, als auch anodisch in Form von sehr schwer löslichem PbO_2 gemäß (5):



Das Standardredoxpotential dieser Reaktion liegt bei +1,68 V, sodass mit Ausnahme einiger Platinmetalle kein weiteres Metall unter diesen Reaktionsbedingungen abgeschieden und Pb somit selektiv abgetrennt werden kann. Vorzugsweise käme diese Reaktion bei der Gewinnung von Metallen auf der Basis stärker Blei-haltiger Solen zum Einsatz. Sie kann im übrigen auch zur Reindarstellung verwendet werden.

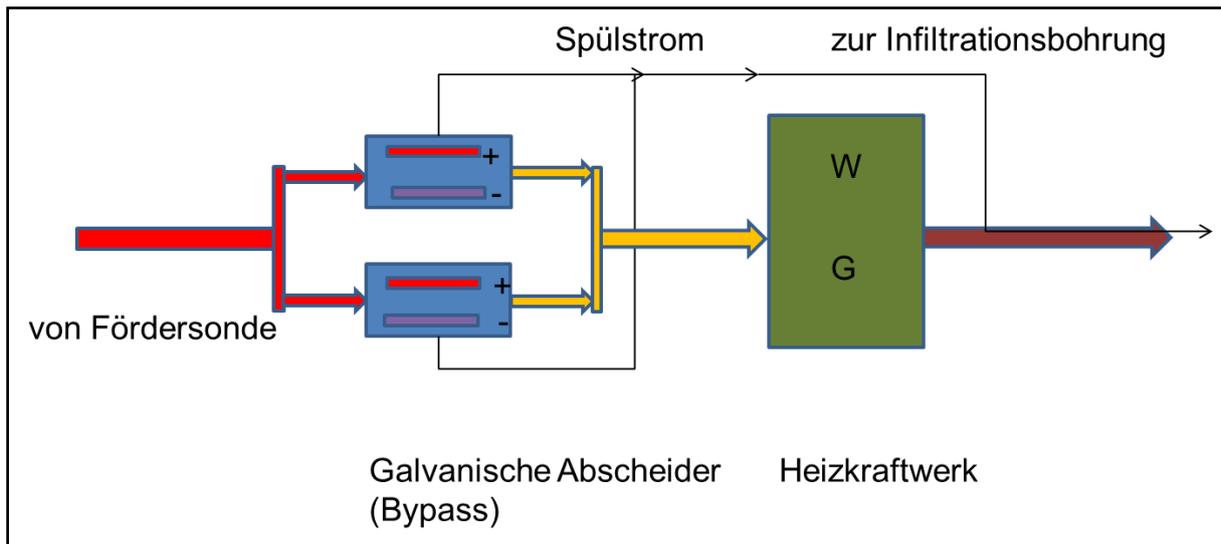


Abbildung 4: Prinzipskizze Abscheidesystem (W: Wärmeauskopplung, G: Generator)

5.2.3 Einflussfaktoren und Versuchsprogramm zur elektrochemischen Abscheidung

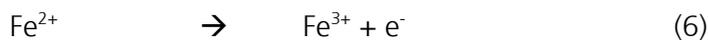
Wesentliche Einflussgrößen bei der gesteuerten Abscheidung von Metallen/Metalloiden durch elektrochemische/galvanische Prozesse sind die hydrochemischen Verhältnisse (i), elektrochemische Parameter der Abscheidung (ii), die Stofftransportverhältnisse im Abscheidesystem (iii) und die Konfiguration des Reaktionssystems (iv). Die prinzipielle Wirkung dieser Einflussgrößen soll im Hinblick auf das Versuchsprogramm nachfolgend diskutiert werden.

(i) Temperatur und hydrochemische Verhältnisse im Thermalwassersystem

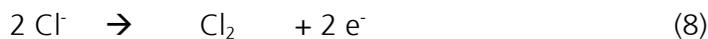
Die Temperatur (und der Druck) sind als gegebene quasi-stationäre Größen anzusehen, die im Anlagenbetrieb nur geringen Variationen unterliegen. Eine nähere Untersuchung im Rahmen des Versuchsprogramms zu eventuellen Abhängigkeiten war deshalb nicht vorzusehen.

Auch die hydrochemischen Verhältnisse im unbeeinflussten Fluidsystem sind innerhalb bestimmter Grenzen als beständig anzusehen. Allerdings können sich im Abscheidesystem selbst Veränderungen ergeben, in erster Linie bedingt durch die Abscheidung der elektrochemisch reduzierbaren Metalle und eventuelle Nebenreaktionen. Da die abzuscheidende Menge an Metallen aber bilanziell unerheblich ist, werden keine messbaren Auswirkungen hinsichtlich von Leitparametern wie pH-Wert, Säure-/Basenkapazität oder elektrische Leitfähigkeit erwartet. Bei der Abscheidung der Kationen werden diese zwar durch Protonen ersetzt. Das stoffliche Gesamtpotential an in wässriger Lösung abscheidbaren Metallen beläuft sich lt. Tabelle 3 bzw.

Anhang 1, Anlage 1 für den Referenzfall Neustadt-Glewe auf etwa 75 mg/l wobei davon mehr als 95% auf die Ionen von Eisen und Mangan entfallen entsprechend ca. $1,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. In der anodischen Gegenreaktion würden bei vollständiger Abscheidung aller abscheidbaren Metalle demgemäß $2,6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l H^+ freigesetzt (Umkehrreaktion zu (3), (4)), woraus sich im Falle einer ungepufferten Lösung von pH=7,0 zu Beginn eine Verminderung des pH-Wertes auf 2,6 ergeben würde. Das System ist infolge der hohen Gehalte vor allem von Ca^{2+} , Na^+ (Tabelle 2) und HCO_3^- jedoch gut gepuffert, sodass kaum pH-Wertveränderungen zu erwarten sind. Zudem ist zumindest die Abscheidung des Eisens (61 mg/l) nicht beabsichtigt und der pH-Wert könnte so auf minimal ca. 3,4 fallen (ungepuffertes System). In der Anodenreaktion ist neben der Oxidation von Wasserstoff/Wasser auch eine Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} möglich mit nachfolgender Fällung und Hydrolyse gemäß



Das Gleichgewicht dieser Reaktion ist bei bereits bei $pH > 3,3$ nahezu komplett auf die rechte Seite verschoben, Fe^{3+} liegt daher kaum in der Lösung vor. Das Löslichkeitsprodukt liegt bei $K_L = 10^{-38} \text{ Mol}^4 \cdot \text{l}^{-4} / 24 \text{ l}$. Für das Redoxsystem Fe^{2+}/Fe^{3+} wird in alkalischer Lösung ein Standardredoxpotential von -0,56 V angegeben und im sauren von +0,77 V. Im sauren werden daher an der Anode bevorzugt die Umkehrreaktionen gemäß (3) und (4) ablaufen, im schwach sauren und im alkalischen bevorzugt die Oxidation von Fe^{2+} . Theoretisch ist auch die Oxidation von Chlorid in der Anodenreaktion gemäß



mit $U_0 = +1,36 \text{ V}$ in Betracht zu ziehen. Allerdings beträgt die Mindestpotentialdifferenz gegenüber der Oxidation von Eisen(II) hier mehr als 0,6 V, sodass der Ablauf dieser (unerwünschten) Reaktion durch einfache Begrenzung der Arbeitsspannung des Abscheidensystems sicher vermieden werden kann.

Die obigen Abschätzungen legen eine Stromausbeute von 1,0 für die Metallabscheidung zu Grunde. Die Situation würde sich jedoch keineswegs ändern, wenn die Stromausbeute vom Idealwert abweichen würde. Dann würden an der Kathode zwangsläufig auch die Reaktionen (3) und (4) ablaufen, während an der Anode weiter die gegenläufigen Reaktionen abliefen. Dies führt in der Konsequenz zu keinem weiteren netto-Umsatz im System, da eine Neutralisation der gebildeten Protonen und Hydroxidionen erfolgt. Diese Betrachtungen gelten für sehr einfache elektrochemische Reaktoren mit ungeteiltem Reaktionsraum. Im Falle einer Trennung der Reaktionsräume durch geeignete Separatoren wie Diaphragmen oder Ionenaustauschermembranen können die anodischen Reaktionen komplett von den kathodischen getrennt werden und es ist möglich, im Anodenraum einen zweckdienlichen anderen Elektrolyten zu verwenden. In diesem Falle ist es möglich, die Oxidation von Fe^{2+} oder von Cl^- gänzlich auszuschließen.

(ii) Elektrochemische Parameter der Abscheidung

Zu den elektrochemischen Parametern der Abscheidung gehören die Potentialbereiche für Abscheidung und Wiederauflösung (Strippen abgeschiedener Scales), die dabei erzielbaren

Stromdichten (Reaktionsgeschwindigkeiten) sowie die Auswahl geeigneter Elektroden für die Abscheidung. Im Unterschied zur Abscheidung der typischen Scalebildner, die zweckmäßig gemeinsam erfolgt, sind im Falle einer Abtrennung einzelner wirtschaftlich interessanter Metalle die spezifischen Abscheidebedingungen von erheblich größerem Interesse.

Die Frage der Potentialbereiche für die Abscheidung wurde bereits in Abschnitt 5.2.1 unter thermodynamischen Gesichtspunkten diskutiert. Eine solche Betrachtung zeigt auf, welche Mindestanforderungen für eine Abscheidung der einzelnen Spezies bzgl. der Potentialeinstellung an der Kathode einzuhalten sind. Da es allein schon aus Gründen der Praktikabilität nicht möglich ist, für jedes elektrochemisch abscheidbare Metall einen separaten Abscheideprozess zu implementieren, muss sich die Auswahl des Abscheidepotentials auf diejenigen Spezies fokussieren, deren Gewinnung vorrangig angestrebt wird. Im Falle von Blei als Beispiel sollte gemäß Tabelle 6 das Potential für die Abscheidung bei mindestens -0,505 V liegen, wobei dann allerdings mit Ausnahme von Tl und Zn auch alle anderen aufgeführten Spezies gemäß Tabelle 6 einer Abscheidung zugänglich wären. Generell wäre je nach Zielmetall (oder Gruppe von Zielmetallen) die elektrochemisch unedelste Spezies hierbei entscheidend.

Neben dieser thermodynamisch determinierten Anforderung bestimmen im weiteren Aspekte der elektrochemischen Reaktionskinetik die Abscheidung. Ganz allgemein ist wie bereits ausgeführt, die Stromdichte j ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Die in einem Reaktor erreichbare Stromdichte für die Umsetzung (Reduktion) der i -ten Spezies ist dabei von der Kinetik der Reduktionsreaktion selbst sowie vor allem von den Stofftransportprozessen im Elektrolytssystem abhängig, wobei diese wiederum in die Prozesse in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche (Elektrodengrenzschicht) und in der Volumenphase des Elektrolyten unterteilt werden können.

Die Kinetik der eigentlichen Metallreduktion und des Einbaus in Metalloberflächen soll hier nicht weiter diskutiert werden. Sie ist für die konstruktive Auslegung eines Abscheidesystems mit Ausnahme der Auswahl eines geeigneten Kathodenmaterials als Substrat für die Abscheidung nicht weiter relevant. Bei der Abscheidung als Metall und der Substratauswahl spielen Fragen der sog. Kristallisationsüberspannung eine Rolle, die aber für Mehr- bzw. Vielkomponentensysteme nur schwierig zu beschreiben sind.

Werden in einem elektrochemischen Reaktor im Zeitintervall Δt n Mol einer Spezies i umgesetzt, dann muss in diesem Zeitintervall eine genügend große Stoffmenge der Spezies zur Elektrodenoberfläche transportiert werden, wofür in erster Linie Diffusions- und Konvektionsvorgänge verantwortlich sind. Durch Konvektion erfolgt der Stofftransport bis zur Elektrodengrenzschicht, durch Diffusion der nachfolgende Weitertransport zur Elektrodenoberfläche, an der schließlich die Umsetzung erfolgt. Im Falle der Abscheidung von Spurenbestandteilen aus der Lösung sind die Transportprozesse dabei häufig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Mit

$$I = \frac{n \times F \times z}{t} \quad (\text{V}),$$

(„Faraday'sches Gesetz“) und

$$j = \frac{I}{A} \quad (\text{VI})$$

mit A: Elektrodenoberfläche und j: Stromdichte lässt sich der Stofffluss N_e infolge des elektrochemischen Umsatzes durch

$$N_e = \frac{j}{z \times F} \quad (\text{VII})$$

ausdrücken ($z=1$). Der korrespondierende Stofffluss durch Diffusion N_D kann durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

$$N_D = -D \times \frac{dC}{dx} \quad (\text{VIII})$$

mit D: Diffusionskoeffizient, dx: Dicke der Diffusionsschicht und dC: Konzentrationsgradient über die Grenzschicht

Die maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit wird bei gegebener Dicke der Grenzschicht $dx=\delta$ erreicht, wenn die Konzentration an der Elektrodenoberfläche =0 wird und dC somit gleich der Konzentration außerhalb der Grenzschicht ist ($C=C_0$), sodass für die Stromdichte j dann gilt:

$$j = z \times F \times D \times \frac{C_0 - C_{x=0}}{\delta} \quad (\text{IX})$$

bzw. vereinfacht

$$j = z \times F \times D \times \frac{C_0}{\delta} \quad (\text{X})$$

(X) beschreibt die maximal mögliche Stromdichte in Stofftransportkontrollierten Reaktionen, die als Grenzstromdichte bezeichnet wird. Legt man die o.g. Pb-Konzentration zugrunde und ferner näherungsweise Werte von $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für den Diffusionskoeffizienten /25/ und von $1 \times 10^{-5} \text{ m}$ für δ , so erhält man näherungsweise eine Grenzstromdichte von 40 mA/m^2 entsprechend $400 \mu\text{A/dm}^2$. Auf dieser Basis und unter Berücksichtigung des Faraday'schen Gesetzes lässt sich die Mindestgröße (Elektrodenfläche) für die Abscheidung des Bleis unter Rückgriff auf den zu behandelnden Molenstrom

$$\dot{n} = C \times \dot{V} \quad (\text{XI})$$

abschätzen. Für z.B. $\dot{V}' = 50 \text{ m}^3/\text{h}$ erhält man unter Verwendung der näherungsweise ermittelten Grenzstromdichte und der Pb-Konzentration eine minimale Elektroden(Kathoden)fläche von ca. 130 m^2 . Dieser Wert bezieht sich auf 298 K und 1 bar und unterscheidet sich damit erheblich von den zu erwartenden Werten in realen Systemen. Einer Studie des Leibniz-Instituts für Angewandte Geophysik ist zu entnehmen /26/, wie sich die Viskosität konzentrierter NaCl-Lösungen mit der Temperatur ändert. Demnach sinkt die dynamische Viskosität η für 26%ige NaCl von ca. 1,1 auf $0,3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Unter Berücksichtigung der gleichfalls eintretenden Dichteänderung /ebenda, S.7/ von ca. 10% lässt sich gemäß (XII)

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{XII})$$

eine kinematische Viskosität ν von ca. $0,25 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ermitteln. Kinematische Viskosität und Diffusionskoeffizient verhalten sich indirekt proportional zueinander und haben auch die gleiche

Maßeinheit. Folglich kann man annehmen, dass sich die Grenzstromdichte in ähnlicher Weise erhöht und die Dicke der Diffusionsgrenzschicht absinkt. Eine Erhöhung von D um den Faktor 4 (gerundet) und eine Halbierung von δ auf z.B. $5 \mu\text{m}$ führt zu einer Reduktion der benötigten Mindestelektrodenfläche auf ca. $1/8$ des zunächst abgeschätzten Wertes. 20 m^2 Kathodenfläche sollten daher zur Abscheidung des Bleis im betrachteten beispielhaften Anwendungsfall genügen. Die Abscheidung anderer in wässriger Lösung reduzierbarer Kationen ist dabei ohne Belang, da die Reaktionen parallel ablaufen.

Die Auswahl optimierter Stofftransportverhältnisse (iii) ist ebenfalls von erheblicher Bedeutung für die Auslegung von Reaktoren ganz allgemein. Maßgeblich sind eine homogene Durchströmung des Reaktors (des Reaktionssystems) mit möglichst einheitlicher Verweilzeit unter den Bedingungen einer Zweiphasenströmung, die auf den Gasgehalt des Fluids zurückzuführen ist. Entsprechende Untersuchungen gemäß der ursprünglichen Aufgabenstellung konnten aufgrund reduzierter Mittelansätze nicht durchgeführt werden.

Die entscheidende Zielgröße bei der Optimierung der Stofftransportprozesse in der Diffusionsgrenzschicht ist der Stofftransportkoeffizient k_m , der gemäß (XIII) durch das Verhältnis von Diffusionskoeffizient zu Grenzschichtdicke definiert ist:

$$k_m = \frac{D}{\delta} \quad (\text{XIII}),$$

wobei der Zusammenhang mit der Grenzstromdichte j_L erkennbar wird (XIV)

$$k_m = \frac{j_L}{z \times F \times C} \quad (\text{XIV})$$

Für die modellmäßige Beschreibung elektrochemischer Reaktoren bedient man sich dimensionsloser Kennzahlen wie z.B. die Sherwood-Zahl Sh ($k_m \cdot l/D$) mit l : charakteristischer Länge, der Schmidt-Zahl Sc (ν/D) und der Reynoldszahl ($v \cdot l/\nu$). Für den Fall eines turbulent durchströmten parallel-Plattenreaktors, der geometrisch einem rechteckigen Kanal gleichzusetzen ist, findet man in der Literatur [27] die Beziehung

$$Sh = 0,023 \times Re^{0,8} \times Sc^{0,33} \quad (\text{XV})$$

wobei erkennbar die Viskosität und die Geometrie der Elektrode (charakteristische Länge) als Schlüsselgrößen auftreten.

Typische Aspekte, die hinsichtlich der Konfiguration des Abscheidesystems (iv) zu berücksichtigen sind, stellen neben Fragen der Dimensionierung (erforderliche Fläche) auch die Anordnung der Elektroden zueinander und ggf. einzubringender Separatoren für die Trennung der Reaktionsräume dar. Wie oben ausgeführt, kommt als einfachste Variante eines Abscheidesystems ein parallel-Plattenreaktor in Frage, der ggf. mit Separatoren (Ionenaustauschermembran oder keramisches Diaphragma) zur Trennung der Reaktionsräume und zur Unterbindung unerwünschter Nebenreaktionen ausgerüstet wird. Elektrochemische Reaktoren dieser Größe sind im Prinzip kommerziell verfügbar. Jedoch sind die marktüblichen Systeme nicht für einen Betrieb unter Druck und bei derart hohen Temperaturen ausgelegt und damit ungeeignet. Der Einsatz in

geothermischen Anlagen setzt daher mindestens erhebliche Anpassungen voraus.

Ein weiterer Reaktortyp, der für den Abscheidungsprozess als aussichtsreich angesehen wird, ist ein Reaktor mit Festbettkathode. Diese Konfiguration bietet den Vorteil, eine große Elektrodenfläche auf kleinem Raum unterzubringen, sodass ein solches System wegen des geringen Platzbedarfs auch untätig einsetzbar wäre. Ein Nachteil dieser Anordnung kann allerdings darin bestehen, dass infolge zunehmender Metallabscheidung es zu einem Zusammenbacken der Elektrodenpartikel kommt und damit zu einer sich verschlechternden Durchströmung. Wie sich dies in der Praxis darstellt, ist deshalb zu untersuchen. Das Verhältnis der Grenzströme an planaren und partikulären Elektroden ist durch folgende Beziehung definiert:

$$\frac{J_{l-part}}{J_{l-plat}} = \frac{A_e \times V_e}{A} \quad (XVI)$$

mit A_e –spezifische Oberfläche der Partikel (m^2/m^3) und V_e – Volumen der Schüttung /27, S. 143/ und kann durchaus Werte von bis zu 100 annehmen. Das heißt, bei gleicher Abscheideleistung kann das Reaktorvolumen eines Schüttbettreaktors um ca. den Faktor 100 kleiner als dasjenige eines Parallelplattenreaktors gewählt werden.

Für eine technische Anwendung ist ein kontinuierlicher Betrieb vorzusehen. Dies kann zweckmäßig durch einen Pfropfenströmungsreaktor als Reaktorgrundtyp realisiert werden. Ein Pfropfenströmungsreaktor (PFR) zeichnet sich idealerweise dadurch eine einheitliche Verweilzeit aus (durchströmtes Rohr), wobei der erzielte Umsatz von der Länge des Reaktionsraumes abhängt und es entlang des Strömungsweges zu keiner Vermischung kommt. Auch eine Kaskade von ideal durchmischten Rührkesseln kommt als Reaktormodell in Frage, wobei Umsatz und Verweilzeitverhalten für vielstufige Kaskaden konvergieren. Daraus lässt sich ableiten, dass man grundlegende Informationen über das Verhalten eines PFR auch aus Untersuchungen an einer Kaskade von batch-Versuchen gewinnen kann, was sich mit weniger experimentellen Aufwand realisieren lässt.

Um die Abscheidebedingungen näher zu untersuchen, wurden zunächst Laboruntersuchungen zur elektrochemischen Abscheidung an Modellsolen auf Basis von 3 M NaCl durchgeführt. Dabei kam eine Elektrolysezelle mit 100 cm² Elektrodenfläche aus eigener Fertigung zum Einsatz (RODOSAN®-Grundtyp).

5.3 Batch-Elektrolyseversuche zur Abscheidung von Spurenmetallen

5.3.1 Versuchsaufbau

Basierend auf den in /28/ gewonnenen Vorkenntnissen wurden die Versuche semikontinuierlich durchgeführt. Hierfür wurde der in den Abbildung 5 dargestellte Versuchsaufbau genutzt.

Dieser umfasste folgende Geräte:

- Membranelektrolysezelle mit 100 cm² Elektroden-/Membranfläche Typ RODOSAN® (1)
- Pumpen zur Förderung der Elektrolytlösungen (2)
- Vorlagebehälter für die Elektrolytlösungen (3)
- Badthermostat (4)
- Verrohrung (5)
- Probenahmeventile (6)

- Gleichstromversorgungsgerät (7)
- Datenerfassungssystem (8)

Die Membranelektrolysezelle (1) bestand aus einem zweischaligen Zellengehäuse mit Anschlüssen (Klemmringverschraubungen) für die Elektrolytlösungen und Kontaktbolzen für die Stromzuführung der Elektroden zzgl. Dichtsystem. Zwischen beiden Elektrodenschalen wurde eine Kationenaustauschermembran vom Typ Ionac MA3470 angeordnet, zur Abdichtung dienten umlaufende Flachdichtungen aus PTFE. Zur Gewährleistung einer hinreichenden Anpressung der Dichtungen diente ein Spannrahmen aus Edelstahl 1.4301, der beidseits der Halbschalen angeordnet war. Die Kathode bestand aus dem zu untersuchenden Werkstoff, die Anode aus platinierter Ti-Blech. Zwischen den Elektroden und der Membran waren zusätzlich Spacer aus Kunststoff angeordnet. Die Durchströmung der Zelle erfolgt von unten nach oben. Bei der Zelle handelt es sich um eine patentierte Eigenkonstruktion, die selbst gefertigt wurde.

Zur Förderung der Elektrolytlösungen kamen wahlweise Taumelkolbenpumpen vom Typ Isamtec MCP-CPF oder Peristaltikpumpen des Typ Heidolph Hei-Flow zum Einsatz (2). Als Vorlagebehälter (3) dienten Gefäße aus Titan mit einer ECTFE-Innenbeschichtung mit je 2 l Nennvolumen und mit entsprechenden Anschlüssen für Saug- und Druckleitungen sowie für die Entgasung (Eigenbau). Die Vorlagebehälter wurden in einem 12-l-Badthermostaten (4) vom Typ Julabo eingesetzt und bei der gewünschten Temperatur thermostatiert.

Die Verrohrung (5) wurde aus PTFE-Schlauch hergestellt, Schlauchverbindungen unter Verwendung entsprechender Formstücke mit leckagesicheren Klemmringverschraubungen. Um eine einfache Probenahme (6) während der Abscheideversuche zu ermöglichen, war vor der Saugseite der Pumpe ein Dreiwegehahn angeordnet, der ebenfalls via Klemmringsverschraubung mit der Elektrolyt(Kathoden)kreislauf verbunden war.

Für die Gleichstromversorgung (7) kam ein sog. Schaltnetzteil vom Typ Statron mit bis zu 6,3 A-Ausgangsstrom zum Einsatz. Zellspannung und Elektrolysestrom wurden während der Versuche mit einem Datenerfassungssystem (8) vom Typ ALMEMO 2290 überwacht und aufgezeichnet.

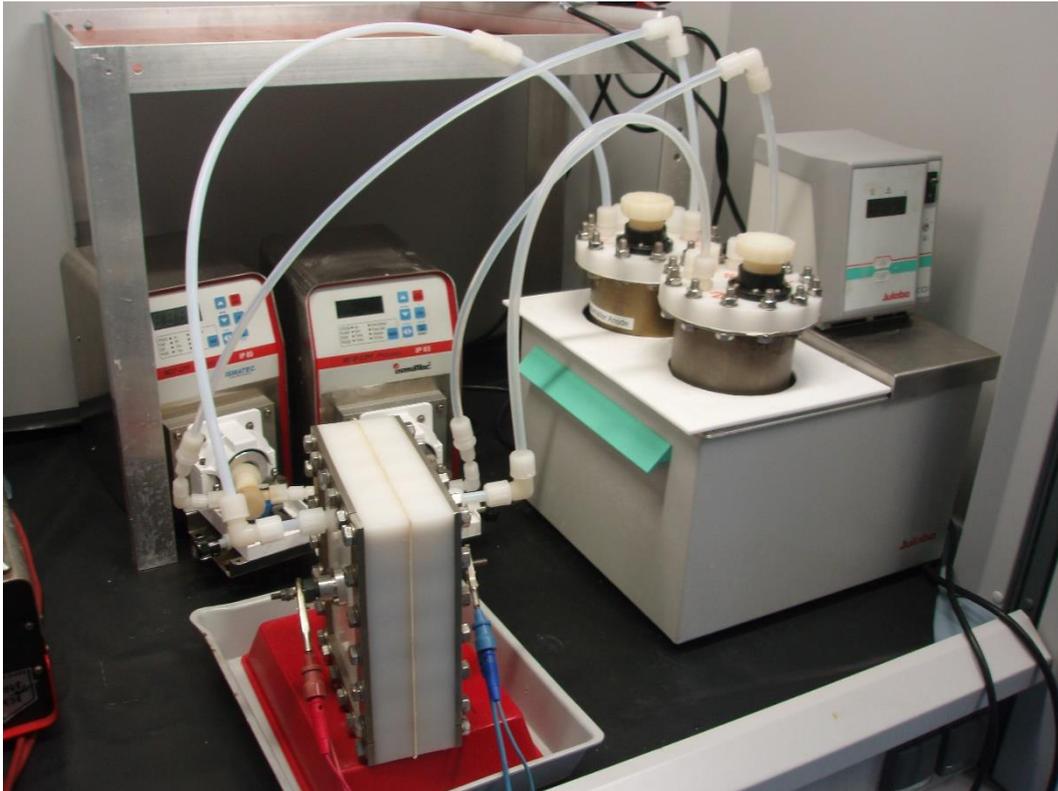


Abbildung 5: Laborversuchsstand zur elektrochemischen Abscheidung

5.3.2 Durchführung und Auswertung

Unter Verwendung von zuvor unter Verwendung von analysenreinen (p.a.) Metallchloriden hergestellten Stammlösungen der abzuscheidenden Metalle mit einer Konzentration von jeweils 1 g/l (PbCl_2 : kalt gesättigte Lösung) wurden durch Aliquotierung entsprechende Modelllösungen auf Basis von 3 M NaCl-Lösung hergestellt, die jeweils noch 0,2 Mol/l NaHCO_3 zur pH-Wertstabilisierung enthielt. Auch in realen Tiefenwässern liegen Hydrogencarbonate vor. Diese Modelllösungen dienten als kathodischer Elektrolyt (Katholyt). Als Anolyt diente eine 1 M Na_2SO_4 -Lösung, um eine Chlorbildung an der Anode zu unterbinden. Nach dem Befüllen der Vorlagegefäße mit je 1 l ($T=295\text{ K}$) wurden die Förderpumpen eingeschaltet und die Elektrolytlösung wurde solange beheizt, bis die Versuchstemperatur im Elektrolyten erreicht war (im Regelfall 90 °C). Anschließend wurden die Gleichstromversorgung und der Datenlogger in Betrieb genommen.

Innerhalb des Versuchsprogramms wurden Durchflussgeschwindigkeit (Förderrate der Pumpen), Elektrolysestrom und Abscheidedauer variiert. Weiterhin wurden unterschiedliche Werkstoffe als Kathodenmaterial eingesetzt. So wurden die Versuche bei Durchflüssen von 2 und 8 l/h und bei Stromstärken von 10, 100 und 1000 mA entsprechend Abscheidestromdichten von 0,1, 1,0 und $10,0\text{ mA/cm}^2$ durchgeführt. Der Wert von $0,1\text{ mA/cm}^2$ liegt bereits bei näherungsweise dem 10-fachen des für eine Bleikonzentration von 1 mg/l gemäß (X) abzuschätzenden Wertes der Grenzstromdichte für $T=295\text{ K}$ und ist damit ausreichend hoch, neben der vollständigen Abscheidung des Bleis auch die quantitative Abscheidung weiterer Kationen (Ionen) bei vergleichbarer Ausgangskonzentration zu ermöglichen.

Die gewählten Förderraten von 2 und 8 l/h bedingen zwar keinen Übergang zu turbulenter Strömung in der Elektrolysezelle, jedoch ermöglichen Sie die Ableitung qualitativer bzw. halbquantitativer Aussagen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit. Hinsichtlich der der Gesamt-Verweilzeit in der Zelle sind beide Versuchsparameter nahezu äquivalent (108 s bzw. 104 s je Stunde Versuchsdauer), sodass ein nennenswerter Einfluss auf die Ergebnisse nicht zu erwarten ist. Die Verweilzeit ergibt sich definitionsgemäß als Quotient von Volumenstrom am Eingang v'_E des Reaktors zu Reaktorvolumen V_R :

$$\tau = \frac{v'_E}{V_R} \quad (\text{XVII})$$

Das Netto-Volumen des Reaktors (des Kathodenraums) lag im vorliegenden Fall bei 0,030 dm³. Als Kathodenmaterial dienten u.a. platinisiertes Ti-Blech, Nickel, Graphit und die Edelmetalle 1.4301 und 1.4539 mit jeweils 100 cm² geometrischer Oberfläche. 1.4301 wurde auch in Form von Kugeln (Schüttbettkathode). Für diese Art von Kathode ergibt sich eine andere Oberfläche (s.u.).

Von den zu elektrolysierenden Lösungen im Kathodenraum wurden zu Beginn und unmittelbar nach Beendigung sowie teilweise auch während der Elektrolyseversuche mittels Eppendorf-Pipette Proben für die Ermittlung der Konzentration der Kationen entnommen. Nach Abschluss der Versuche und nach Abkühlung der Elektrolyten auf Raumtemperatur wurde der pH-Wert gemessen und das Volumen von Anolyt und Katholyt bestimmt, da es im Zuge der Überführung von Ionen häufig zu insgesamt geringfügigen Volumenänderungen kam. Bedingt ist dies durch das „Mitschleppen“ der Solvathülle der Ionen, speziell der Protonen (elektrophoretischer Effekt) durch die Kationenaustauschermembran hindurch. Ebenso wurden auf diese Weise Verdunstungsverluste und der Anteil von elektrochemisch zersetzten Wasser erfasst. Letztere Anteile erwiesen sich jedoch hinsichtlich einer Umsatzbilanzierung als vernachlässigbar gering (<1%).

Nach jedem Versuch wurde die Versuchsanlage gereinigt. Hierzu wurde die Modelllösung über das Probenahmeventil abgepumpt und der Kathodenraum nachfolgend mit 0,1 M HNO₃ befüllt und die Polung der Elektroden bei der nachfolgenden Elektrolyse umgekehrt, sodass nun an der vormaligen Kathode eine anodische Oxidation der zuvor abgeschiedenen Metalle erfolgte. Eine geeignete Dauer des Reinigungszyklus wurde in begleitenden Untersuchungen ermittelt. Nach dieser Reinigungsprozedur wurde der Kathodenkreis jeweils mit Deionisat pH-neutral gespült.

In beiden Elektrolyten erfolgte nach Versuchsende auch Messungen des pH-Wertes und eine Säure-Base-Titration. Zur pH-Wertmessung diente ein Messgerät vom Typ pH 3310 mit Einstabmesskette Typ Inlab. Die Säure-Base-Titration wurde mittels Autotitrator vom Typ TA20 plus von SI Analytics vorgenommen.

Auswertung

Zur Ermittlung des Abscheidegrades (Umsatz) wurde die Konzentration der relevanten Spezies in den mittels Eppendorf-Pipette entnommenen Aliquoten der Ausgangslösung bzw. den Proben der Modelllösung durch Analyse der Elementkonzentration mit ICP-MS entsprechend DIN EN ISO 17294-2 ermittelt. Zu Kontrollzwecken wurde zu Versuchsende zunächst auch die Konzentration der Kationen im Anolyten bestimmt. Nachdem in zahlreichen Versuchsreihen festgestellt werden

konnte, dass kein Transfer in den Analyten erfolgt, wurden Analysen des Analyten nicht mehr durchgeführt. Aus den so erhaltenen Konzentrationswerten wurde der Umsatz X berechnet:

$$X = 1 - \frac{[C]_{t=E}}{[C]_{t=0}} \quad (\text{XVIII})$$

mit $C_{t=E}$ Konzentration zu Versuchsende und $C_{t=0}$ Startwert. Aus den Messwerten für I und U kann schließlich gemäß

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad (\text{XIX})$$

der volumetrische Energiebedarf E berechnet werden.

5.3.3 Ergebnisse der Abscheideversuche mit Modelllösungen

5.3.3.1 Abscheidung an platinierterem Ti-Blech

Für die ersten Versuchsreihen zur Metallabscheidung aus Modellsole wurde Platin (Pt-beschichtetes Ti-Blech) als chemisch weitgehend inertes Kathodenmaterial mit guten katalytischen Eigenschaften gewählt. Der o.g. NaCl/NaHCO₃-Ausgangslösung wurden aus den jeweiligen Stammlösungen PbCl₂, TlCl, AsCl₃, CuSO₄, InCl₃ und TeCl₄ hinzugefügt. Die Kontrollanalyse dieser Modelllösung vor Versuchsbeginn ergab folgende Ausgangskonzentrationen (Tabelle 8):

Tabelle 8: Startkonzentration Abscheidung an Platin

	chem. Element					
	As	Pb	Tl	Cu	In	Te
Konz. (µg/l)	1060	870	570	705	90	668

Die chemischen Elemente Cu, In und Te für gewinnbare strategische Metalle. As, Pb und Tl stehen hingegen für typische reduzierbare Scalebildner in Thermalsolen Typ Neustadt-Glewe, mit deren Co-Abscheidung ebenfalls zu rechnen ist. Deren Abscheidung wurde in einer Reihe von Versuchen ebenfalls mit untersucht.

Abbildung 6 zeigt die bei der Abscheidung mit 1 mA/cm² (100 mA) erzielten Umsätze in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und dem Durchfluss.

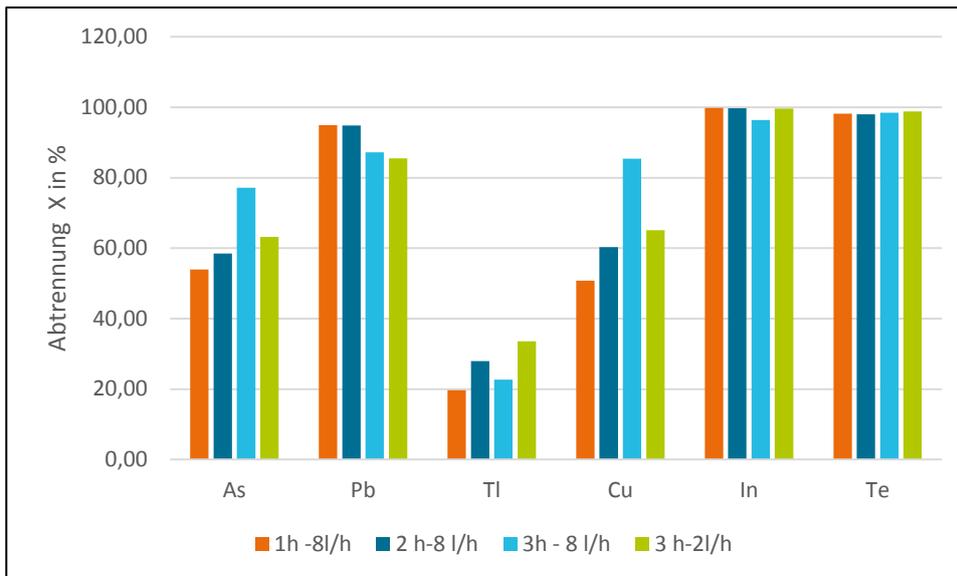


Abbildung 6: Abscheidung auf Pt, 3 M NaCl/0,225 M NaHCO₃-Modelllösung, 363 K

Erkennbar ist zunächst die sehr gute Abscheidung für In, Te und auch für Pb, die meist bereits nach einer h Versuchszeit bei über 90% liegt, wobei im Falle von In und Te weder ein Einfluss der Versuchszeit noch der Förderrate (Strömungsgeschwindigkeit) erkennbar ist. Für die leicht rückläufige Tendenz bei Pb kann eine partielle Rücklösung als Ursache vermutet werden. Für die Abscheidung des Arsens ist eine deutliche Abhängigkeit von der Versuchszeit erkennbar, wobei die Abtrennung von 54 auf 77% ansteigt. Eine Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit wirkt sich negativ aus. Thallium ist unter diesen Bedingungen nur relativ schwierig abtrennbar, die Abtrennung erreicht maximal 28% und zeigt sich unabhängig vom eingestellten Volumenstrom. Die für Kupfer erreichte Abtrennung ist mit 51% nach 1 h Versuchszeit überraschend niedrig, da angenommen werden kann, dass sich das Cu als elektrochemisch relativ edles Element noch vor Blei und Arsen abscheiden lässt. Es ist allerdings denkbar, dass Cu²⁺ partiell zu Cu⁺ reduziert wurde, was die Abscheidung behindert und den Befund erklären würde.

Die nachfolgende Abbildung 7 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf des pH-Wertes im Kathodenraum während der Abscheidung und den Verlauf der Zellspannung.

Erkennbar ist in Abb. 7 ein weitgehend stabiler pH-Wert während des Abscheideversuchs bei leicht sinkender Tendenz (t=0: 6,63, t=3 h: 6,26). Dies beeinflusst die Löslichkeit schwerlöslicher Metallhydroxide, deren Bildung infolge Hydrolyse eventuell zu diskutieren wäre, nur marginal. Da die Probenahme aus der Startlösung jeweils unmittelbar vor Versuchsbeginn erfolgte, sind Konzentrationsänderungen infolge Hydrolyse/Fällung vor dem Start des jeweiligen Versuchs wenig wahrscheinlich.

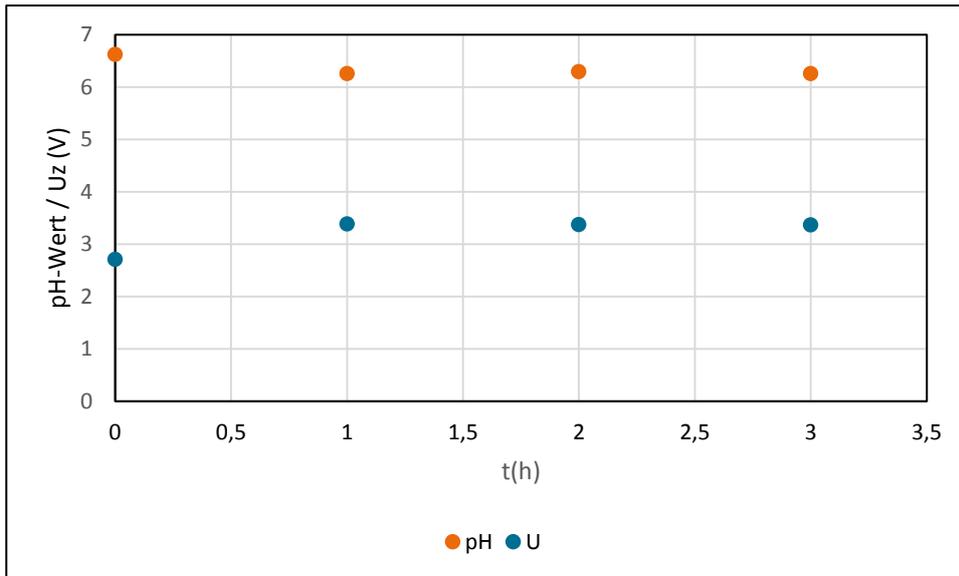


Abbildung 7: Zeitlicher Verlauf von pH-Wert und Zellspannung während der Abscheidung an Pt

Insbesondere trifft dies auf die leicht löslichen Verbindungen von As, Te und Tl(I) zu. In(III) kann wegen der Bildung schwerlöslicher Hydroxide nur in sehr geringer Konzentration (vgl. Tab. 3 entsprechend $7,9 \cdot 10^{-7}$ Mol/l) in Lösung gebracht werden. Im Falle des Bleis (Löslichkeitsprodukt K_L für $Pb(OH)_2$ $2 \cdot 10^{-16}$ Mol³·l³) /24/ wird das Löslichkeitsprodukt bei dem gemessenen pH-Wert ($C_{H^+} = 5 \cdot 10^{-7}$ Mol/l für pH=6,3) nicht erreicht, zudem bildet Pb relativ leicht lösliche Hydrogencarbonatkomplexe. Für $Cu(OH)_2$ wird das Löslichkeitsprodukt ($5,6 \cdot 10^{-20}$) zwar um den Faktor 100 überschritten, jedoch bilden auch Cu-Ionen die o.g. Komplexe. Über die Kinetik dieser Komplexbildungsreaktion unter den experimentellen Bedingungen können hier jedoch keine Aussagen getroffen werden, sodass zumindest theoretisch die Möglichkeit bestand, dass $Cu(OH)_2$ partiell ausgefallen ist. Dies wäre ein weiterer Erklärungsansatz für den zeitlichen Verlauf der Abscheidung bei Cu. Mit zunehmender Abscheidung der Cu^{2+} -Ionen aus der Lösung wird das Fällungsgleichgewicht nach links verschoben, sodass eventuell gefälltes $Cu(OH)_2$ (partiell) wieder aufgelöst wird.

Der Verlauf der Zellspannung zeigt ebenfalls weitgehend stabile Werte während des Versuchs an. Der Anstieg von 2,71 V zu Versuchsbeginn erklärt sich in befriedigender Weise dadurch, dass die Abscheidung zunächst auf einer freien Platinoberfläche erfolgte. Die Überspannung der partiell ablaufenden Wasserstoffentwicklungsreaktion an Pt beträgt unter den Versuchsbedingungen nur wenige 10 mV. Mit der Abscheidung der gelösten Metalle werden die katalytischen Eigenschaften der Kathodenoberfläche massiv verändert, woraus innerhalb kurzer Zeit ein markanter Anstieg der Zellspannung von 2,71 (t=0) auf 3,41 V (t=0,5 h) resultierte. Auf Grundlage der Versuchsparameter U und I errechnet sich gemäß $P = U \cdot I \cdot t$ ein spezifischer volumetrischer Energiebedarf von 0,273 Wh/l (1h Versuchsdauer) entsprechend 0,273 kWh/m³ Salzsole. Bereits aus dieser formalen und vorläufigen Abschätzung aus Laborversuchsdaten wird ersichtlich, dass auch im Falle technischer relevanter Volumenströme von 50 – 100 m³ der Energiebedarf einer elektrochemischen Abscheidung von ca. 10 – 20 kW von untergeordneter Bedeutung wäre.

Die Ausführungen zum Verlauf von pH-Wert und Zellspannung sind beispielgebend für eine Vielzahl von durchgeführten Abscheideversuchen. Auf eine Wiederholung dieser Betrachtungen kann daher im Folgenden weitgehend verzichtet werden.

Um die zur Abscheidung benötigte Versuchsdauer weiter eingrenzen zu können, wurden auch einige Kurzzeitversuche von je 1 h Gesamtdauer und mit einer Beprobung im Intervallen von je 20 min durchgeführt. Mittlere Zellspannungen und pH-Werte im Kathodenraum verhielten sich dabei analog wie zuvor beschrieben. Die Ergebnisse bzgl. Metallabscheidung sind in den Abbildungen 8 und 9 für Abscheidestromdichten von $j=0,1$ und 1 mA/cm^2 dargestellt.

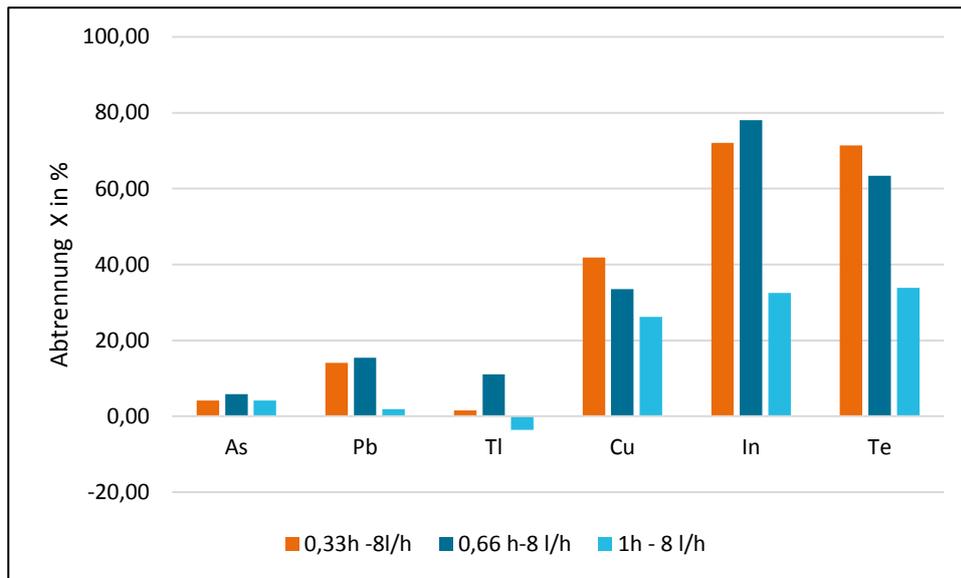


Abbildung 8: Abscheidung an Pt im Kurzzeitversuch, $j=0,1 \text{ mA/cm}^2$, auf Pt, 3 M NaCl/0,225 M NaHCO₃-Modelllösung, 363 K

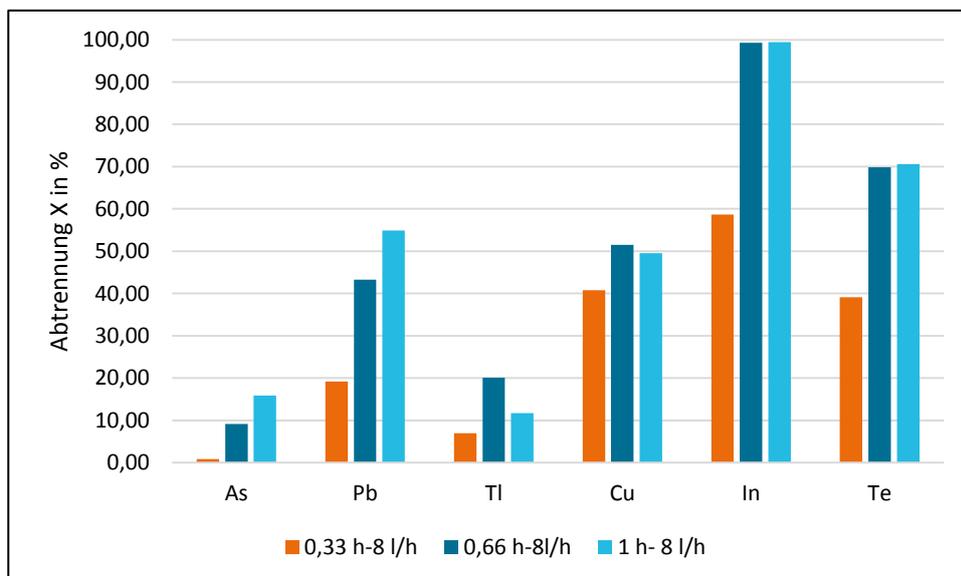


Abbildung 9: Abscheidung an Pt im Kurzzeitversuch, $j=1 \text{ mA/cm}^2$, auf Pt, 3 M NaCl/0,225 M NaHCO₃-Modelllösung, 363 K

Wie zu erkennen ist, können bei $i=1 \text{ mA/cm}^2$ deutlich bessere Werte für die Abscheidung erreicht werden als bei $i=0,1 \text{ mA/cm}^2$, insbesondere für Pb und Cu, wobei bereits nach 40 min

Versuchsdauer Werte von 43 (Pb) bzw. 52 % (Cu) für die Abscheidung nachzuweisen waren. Erstaunlicherweise gelang allerdings die Abscheidung von Indium und Tellur bei niedrigerer Stromdichte mit bis zu 78 (In) bzw. 67 % (Te) auf sehr gute Weise. Dies kann als Hinweis darauf interpretiert werden, dass zunächst diese beiden Sorten von Metallkationen (weitgehend) zur Reduktion gelangten, bevor auf der so modifizierten Pt-Oberfläche schließlich die Reduktion der weiteren abzuscheidenden chemischen Elemente erfolgte. Die niedrige Stromdichte reichte aber hier offenbar nicht aus, um in stärkerem Umfang die Reduktion anderer abzuscheidender Spezies, insbesondere von Pb und Cu, zu ermöglichen (vgl. Abb. 8).

Die Abscheideversuche wurden bei drei verschiedenen Stromdichten durchgeführt: 0,1, 1,0 und 10 mA/cm², um den Einfluss der Stromdichte bewerten zu können. Im technischen Betrieb ist man meist bestrebt eine Stromdichte möglichst nahe an der Grenzstromdichte zu wählen, um die Größe des Reaktors und/oder die Verweilzeit möglichst klein zu halten. Die Stromdichte von 10 mA/cm² liegt deutlich über der abgeschätzten Grenzstromdichte, Beweggrund hierfür war die Option zur Senkung der Verweilzeit, die Versuchsdauer lag in diesem Fall bei 0,5 h, sonst bei 1,0 h. Eine vergleichende Darstellung der Ergebnisse kann Abb. 10 entnommen werden.

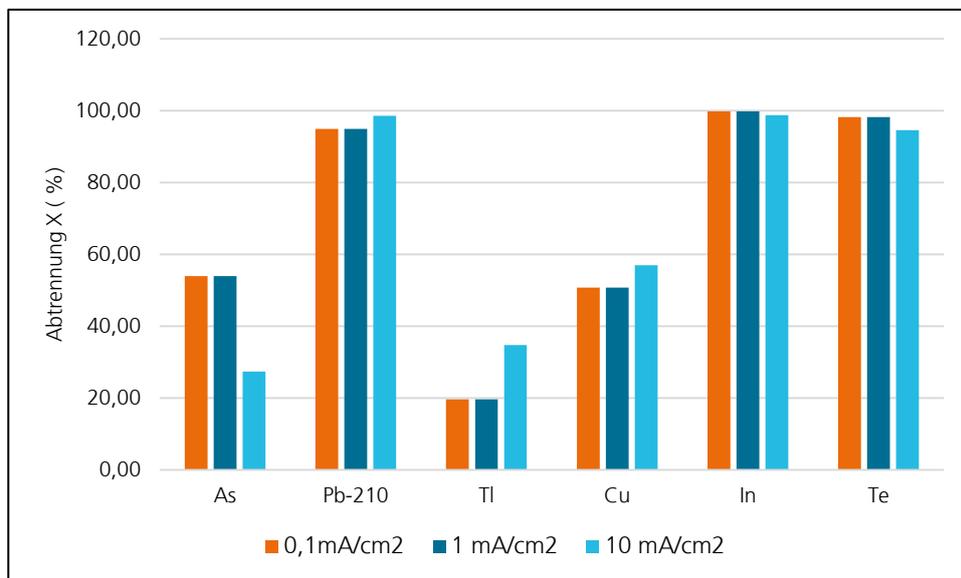


Abbildung 10: Einfluss der Stromdichte auf die Abscheidung von strategischen und scalebildenden Metallen bei $v' = 8$ l/h und 363 K

Erkennbar ist, dass die Stromdichte der Abscheidung im Falle von Pb, In, Te und Cu allenfalls geringfügig beeinflusst. Dementsprechend kann eine Stromdichte von $i = 0,1$ mA/cm² als hinreichend angesehen werden. Damit verbunden wäre auch eine Verminderung des spezifischen Energiebedarfs auf 0,0252 kWh/m³ (die mittlere Zellspannung lag bei 2,5 V).

Bei Arsen verschlechtert sich die Abscheidung bei Erhöhung der Stromdichte scheinbar deutlich (Rückgang von 53 auf 27%). Allerdings kann dies auch durch die kürzere Versuchsdauer begründet sein. Im Gegensatz dazu erhöhte sich diese im Falle des Tl von 19 auf 34%. Dabei könnte es sich um einen kinetischen Effekt handeln.

5.3.3.2 Abscheidung auf Ni-Blech

Auch Nickel würde sich aufgrund guter Korrosionsbeständigkeit und guter katalytischer Eigenschaften als Kathodenmaterial eignen. Die entsprechenden Versuche wurden analog den zuvor beschriebenen durchgeführt. Die Abhängigkeit des Umsatzes (der Abscheidegrades) von der Versuchsdauer ist in Abb. 11 dargestellt.

Die Ausgangskonzentrationen der abzuscheidenden Metalle können Tabelle 9 entnommen werden. Die gemessenen mittleren pH-Wert und Zellspannungen der Versuche unterschieden sich nur geringfügig von den in Abbildung 7 für die Abscheidung an Platin dargestellten.

Tabelle 9: Ausgangskonzentrationen für die Abscheidung an Ni

	chem. Element					
	As	Pb	Tl	Cu	In	Te
Konz. (µg/l)	1510	964	588	856	92	948

Wie in Abbildung 11 zu erkennen ist, war im Gegensatz zur Abscheidung an Pt selbst nach 3 h Versuchsdauer keine vollständige Abscheidung von In und Te festzustellen. Für In wurden entsprechend 70, für Te 65 und für das mit abgeschiedene Pb 76% Abscheidung ermittelt. Die Werte liegen damit um mehr als 25% niedriger als im Falle von Pt als Kathode(noberfläche). Auffallend ist in Bezug auf In und Te weiterhin, bei geringerem Volumenstrom (2 l/h) um ca. 10% bessere Ergebnisse erzielt werden konnten.

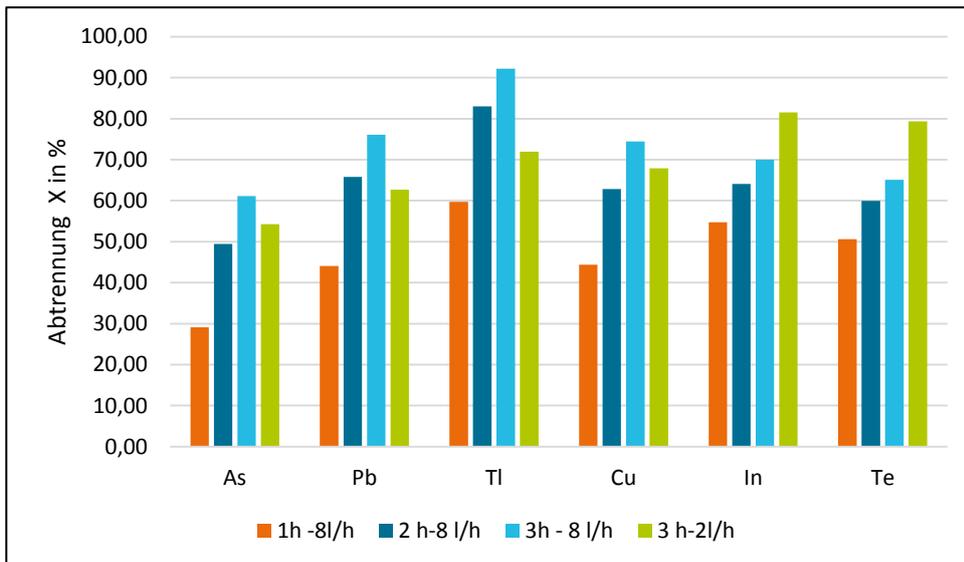


Abbildung 11: Einfluss der Versuchsdauer auf die Abscheidung an einer Ni-Kathode, Elektrolyt 3 M NaCl/0,225 M NaHCO₃, T=361 K, j=1 mA/cm²

Auffallend sind weiterhin die höheren Werte für die Abscheidung von As und Tl, diese liegen mit 61 bzw. 92% (nach 3 h) deutlich über denjenigen der Abscheidung auf Platin. Auch im Falle des Kupfers ist hier eine Verbesserung der Abscheidung zu beobachten. Ursächlich hierfür können die Mechanismen der sog. Keimbildung sein. Als Keimbildung bezeichnet man die Elementarschritte des Einbaus von Metallionen in das Gitter der Kathode. Je nach Art der dort vorhandenen Oberflächenstruktur und nach der „Passfähigkeit“ der abzuscheidenden

Metallionen bzw. -atome zur vorhandenen Oberflächenkristallstruktur ergeben sich daraus unterschiedliche kinetische Hemmungen (Kristallisationsüberspannung) für die Abscheidung. Bei der Abscheidung mehrerer unterschiedlicher Spezies nebeneinander sind solche Vorgänge kaum detaillierter zu beschreiben, sodass darauf hier nicht weiter eingegangen werden kann. Für grundsätzliche Betrachtungen zur Kristallisationsüberspannung sei auf entsprechende Monografien zur elektrochemischen Kinetik verwiesen, z.B. /29/.

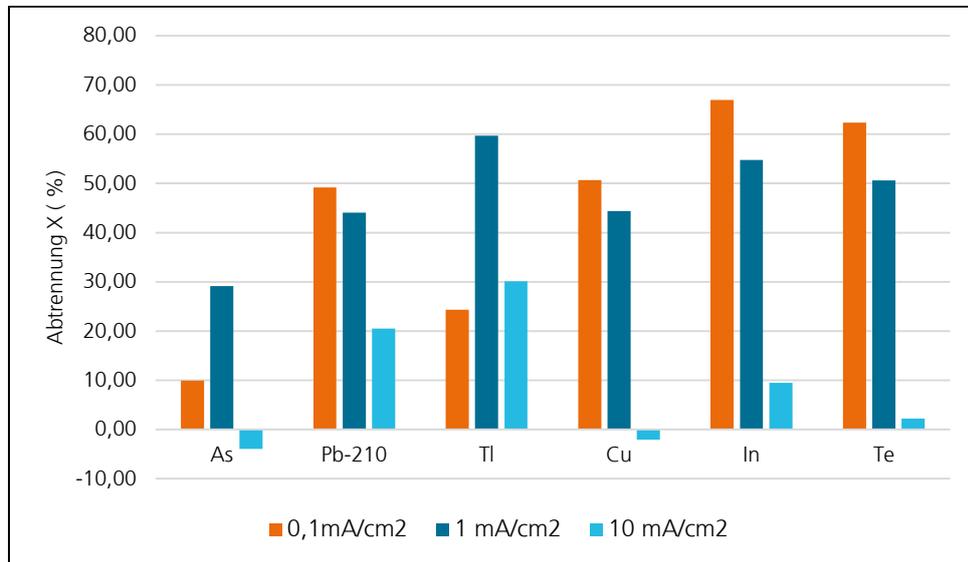


Abbildung 12: Einfluss der Stromdichte auf die Metallabscheidung bei $v' = 8$ l/h und 363 K auf Ni, 3 M NaCl/0,225 M NaHCO₃, $v' = 8$ l/h

Aus Abbildung 12 kann man entnehmen, dass die Anwendung einer Abscheidestromdichte von $j = 10$ mA/cm² hier einen klar negativen Einfluss hatte. Insgesamt ist der Einfluss der Stromdichte wesentlich stärker ausgeprägt als an Pt als Kathodenmaterial.

Die Abscheidung von As und Cu war unter diesen Bedingungen nicht mehr nachweisbar. Ursache hierfür könnte ein stärkeres Absinken des pH-Wertes in Kathodennähe infolge Wechsel des Mechanismus der Wasserstoffentwicklung sein, der eine Fällung von Kupferarsenit begünstigt. Auch bei den übrigen Kationen führte die Anhebung der Stromdichte zu deutlich schlechteren Werten für die Abscheidung. Die Abscheidung von Tl und As gelang am besten bei $i = 1$ mA/cm². Hierbei konnten bereits nach 1 h Versuchsdauer eine Abscheidung von 59 bzw. 28% erreicht werden. Für die übrigen Metalle sind Stromdichten < 1 mA/cm² im Falle einer Abscheidung auf Ni zu bevorzugen.

Die Zellspannungen unterschieden sich hierbei ebenfalls nur geringfügig von den in den Versuchen mit einer Pt-Kathode gemessenen.

5.3.3.3 Abscheidung auf Edelstahl 1.4539

Mit einem Anteil von 25% Ni am Legierungsgefüge lag es nahe, auch diesen in Salzsolen weitgehend korrosionsbeständigen Edelstahl als Basis für eine elektrochemisch stimulierte Scaleabscheidung zu verwenden. Zum Einsatz kam dabei Blech aus 1.4539 im Lieferzustand nach

Entfettung mit n-Heptan und rückseitiger Kontaktierung. Die Ausgangskonzentrationen können Tabellen 10 entnommen werden.

Tabelle 10: Ausgangskonzentrationen für die Abscheidung an Edelstahl 1.4539

	chem. Element					
	As	Pb	Tl	Cu	In	Te
Konz. (µg/l)	1060	870	570	705	80	668

Abbildung 13 zeigt den Einfluss der Versuchsdauer auf die Abscheidung.

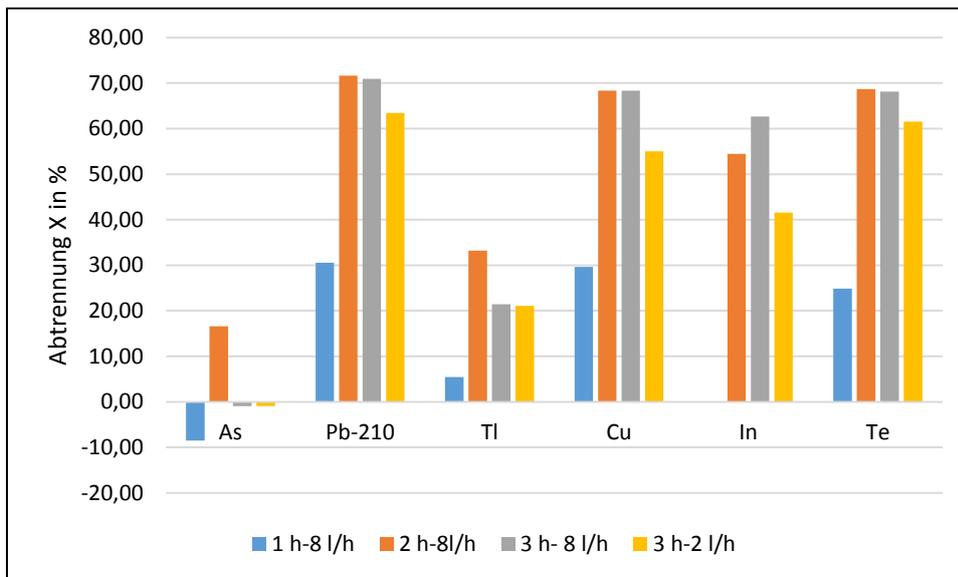


Abbildung 13: Einfluss der Versuchsdauer auf die Abscheidung an einer Kathode aus 1.4539, Elektrolyt 3 M NaCl/0,225 M NaHCO₃, T=361 K, j=1 mA/cm²

Erkennbar gelang die Abscheidung hier weit weniger gut als im Falle der beiden zuvor behandelten Kathodenmaterialien. Für Blei und Kupfer und Tellur wurden selbst nach 3 h Versuchsdauer mit 68 – 71 % Abscheidung deutlich niedrigere Werte ermittelt. Arsen erweist sich als kaum abscheidbar, auch die Abscheidung des Thalliums gelingt nur schwierig (max. 33% nach einer Stunde). Der Werkstoff ist als Kathodenmaterial weniger geeignet.

5.3.3.4 Abscheidung auf Naturgraphit

Auch Graphit kommt wegen seiner guten elektrochemischen Eigenschaften für die Abscheidung in Frage. Als Kathode diente dabei unbehandelter Naturgraphit in Form von ca. 5 mm dicken Platten, die entsprechend in die Kathodenschale der Versuchszelle eingebaut wurden.

Die Ausgangslösungen waren durch folgende Gehalte der abzuscheidenden chemischen Elemente charakterisiert (Tabelle 11):

Tabelle 11: Ausgangskonzentrationen für die Abscheidung an Naturgraphit

Versuchsserie	chem. Element / Konz. (µg/l)					
	As	Pb	Tl	Cu	In	Te
1	1150	820	590	770	90	700
2	1200	965	590	860	95	950

Bei der Serie 2 handelt es sich um Kurzzeitversuche von insgesamt 1 h Dauer mit Probenahmen nach 20, 40 und 60 Minuten, die bei einem Volumenstrom (Kathodenseite) von 8 l/h durchgeführt wurden. Sie dienen wie bereits in 5.3.3.1 beschrieben der weiteren Eingrenzung der benötigten Abscheidedauer (Verweilzeit).

Die mittleren pH-Werte und Zellspannungen können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

Tabelle 12: Mittlere pH-Werte und Zellspannungen bei der Abscheidung auf Naturgraphit

Stromdichte i (mA/cm ²)	mittlerer pH-Wert Katholyt	mittlere Zellspannung U (V)
Serie 1		
0,1	7,25	2,82
1	6,10	3,31
10	8,90	4,27
Serie 2		
0,1	n.g.	2,83
1	6,25	3,28
10	8,6	4,31

Während sich die Mittelwerte für pH-Wert bei den Stromdichten 0,1 und 1 mA/cm² nur unwesentlich von denen anderer Versuchsreihen unterscheiden, ist für $i=10$ mA/cm² eine deutliche Erhöhung feststellbar. Diese kann durch einen höheren Anteil der Reaktionen (3) und (4) am kathodischen Gesamtumsatz erklärt werden.

Abbildung 14 zeigt, dass an Naturgraphit vor allem die Abscheidung von Thallium, Kupfer und Blei mit guter Ausbeute (97, 94 und 89 % nach je 3 h) gelingt, ebenso diejenige des Indiums. Auch für Arsen und Tellur wurden mit 41 bzw. 74% befriedigende Werte erzielt. Es fällt auf, dass die Ausbeute bzgl. Tellur sich hier indirekt proportional zum Volumenstrom verhält, was jedoch nicht weiter erklärt werden kann.

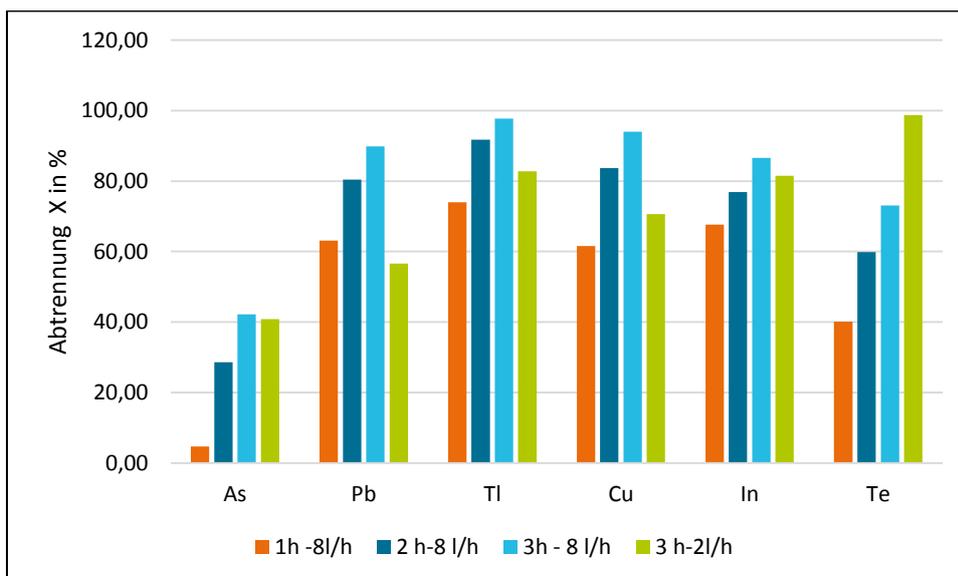


Abbildung 14: Einfluss der Versuchsdauer auf die Abscheidung an einer Kathode aus Naturgraphit, Elektrolyt 3 M NaCl/0,225 M NaHCO₃, T=361 K, $j=1$ mA/cm²

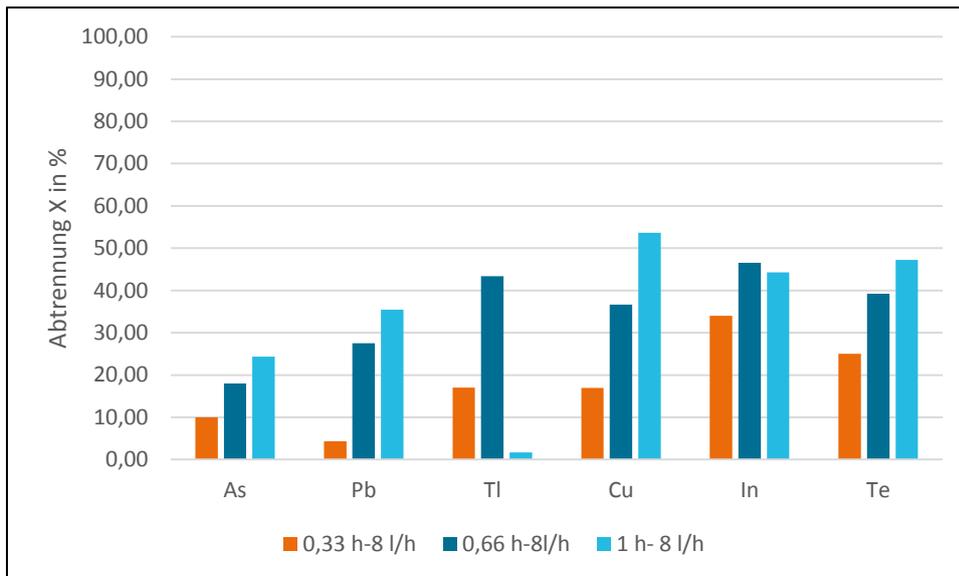


Abbildung 15: Einfluss der Versuchsdauer (Kurzzeitversuch) auf die Abscheidung an einer Kathode aus Naturgraphit, Elektrolyt 3 M NaCl/0,225 M NaHCO₃, T=361 K, j=1 mA/cm²

Die Ergebnisse eines Kurzzeitversuchs bei $j=1 \text{ mA/cm}^2$ sind in Abbildung 15 dargestellt. Die Ausbeute der Abscheidung nimmt wie zu erwarten für As, Pb, Cu und Te mit der Verweilzeit stetig zu, unter Berücksichtigung von Fehlerabweichungen infolge Probenahme und Analytik sicher auch für Indium. Demnach sind Versuchszeiten von weniger als 1h ausreichend, um 30 – 40% des Bleis, des Kupfers und des Tellurs abzuscheiden. Bei der Interpretation der Ergebnisse sind die deutlich höheren Ausgangsgehalte insbesondere bei As, Pb, Te zu beachten. Vor dem Hintergrund einer beabsichtigten technischen Anwendung sollte eine mittlere Verweilzeit von ca. 100 s im elektrochemischen Reaktor jedoch nicht unterschritten werden (mindestens 1 h Versuchsdauer).

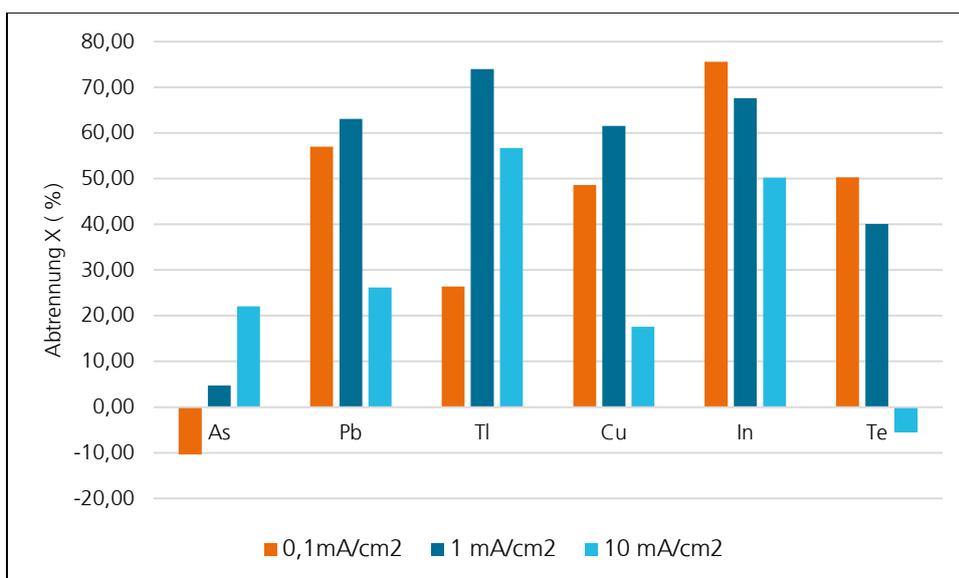


Abbildung 16: Einfluss der Stromdichte auf die Abscheidung bei $v' = 8 \text{ l/h}$ und 363 K auf Naturgraphit, 3 M NaCl/0,225 M NaHCO₃, $v' = 8 \text{ l/h}$, Versuchsdauer 1h

Hinsichtlich der Abhängigkeit von der Stromdichte ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den bereits beschriebenen Versuchen an den anderen Kathodenmaterialien. Demnach ist auch in diesem Falle eine kathodische Stromdichte im Bereich von 1 mA/cm² zu bevorzugen (Abbildung 16).

5.3.3.5 Abscheidung unter Verwendung einer Schüttbettkathode

Um Versuche mit Schüttbettkathode auf Basis einer definierten stark erhöhten Kathodenoberfläche durchführen zu können und entsprechende Formkörper aus Graphit oder aus den anderen bereits untersuchten Werkstoffen aus Kostengründen bzw. mangels Beschaffbarkeit nicht herangezogen werden konnten, konnten nur Kugeln mit 2,9 – 3,12 mm Durchmesser aus dem CrNi-Stahl 1.4301 (Hersteller tis GmbH) beschafft werden. Ähnlich wie im Falle des Werkstoffs 1.4539 war anzunehmen, dass auch dieser Werkstoff ansonsten nicht zu bevorzugen ist.

Diese Kugeln wurden nach dem Reinigen mit n-Heptan in den Zwischenraum zwischen Feeder-Kathode und Separator eingefüllt. Die Feeder-Kathode bestand hierbei ebenfalls aus 1.4301. Abbildung 17 zeigt die Elektrolysezelle vor der Montage mit einer Füllung aus den o.g. Metallkugeln. Für die Berechnung der auf diese Weise erhaltenen Oberflächengröße wurde ein mittlerer Kugeldurchmesser von $d=3,01$ mm verwendet. Die Querschnittsfläche einer solchen Kugel berechnet sich gemäß (XX)

$$A_Q = \pi r^2 \quad (XX)$$

zu 7,065 mm². In einfacher Schicht können daher auf der Feederkathode ($A_F=100 \times 100$ mm²) $n=A_F/A_Q=1415$ solcher Kugeln angeordnet werden. Die Oberfläche einer einzelnen Kugel berechnet sich gemäß (XXI)

$$A_O = \pi d^2 \quad (XXI)$$

zu 28 mm². Daraus ergibt sich eine Gesamtoberfläche der Kugeln von $A_{ges}=40.254$ mm² und damit bezogen auf die Fläche bei ausschließlich planarer Geometrie eine Vervierfachung der Oberfläche bei gleicher Dimensionierung des Kathodenraums. Folglich kann bei gleicher vorgegebener Stromdichte für die Abscheidung der Elektrolysestrom entsprechend erhöht und die Verweilzeit verringert werden. In der Praxis ergeben sich wegen der Unterschiede im Durchmesser und zufälliger Anordnung unterschiedlich großer Kugeln geringfügige Abweichungen.

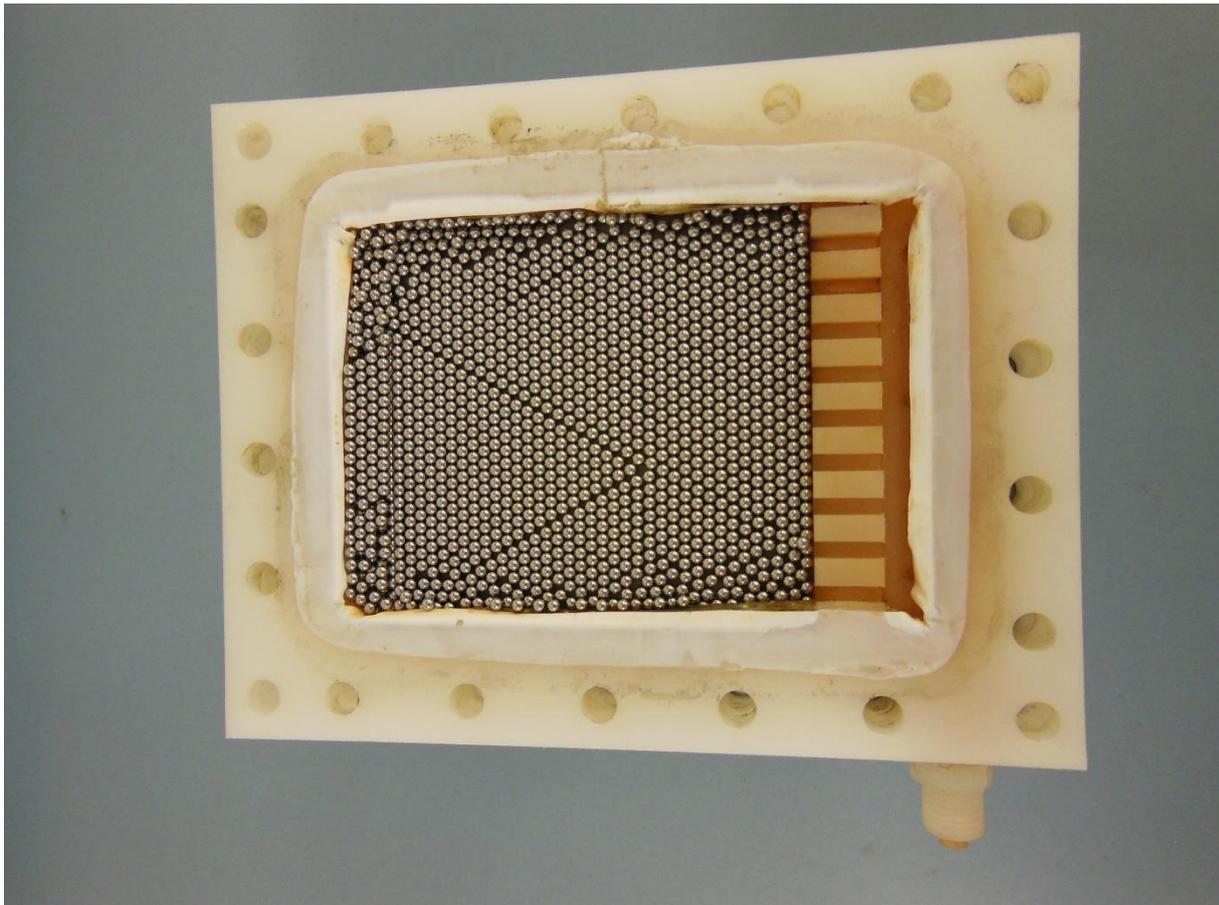


Abbildung 17: Elektrolysezelle mit Stahlkugelfüllung im Kathodenraum

Auch im Falle der Abscheidung auf Edelstahlkugeln wurden wiederum mehrere Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurden die Kugeln wie bereits beschrieben benutzt, in einer zweiten nach Anätzen in 1 M HCl und Neutralspülung (Beseitigung passivierender Metalloxide) und in einer dritten nach Verkupferung. Damit sollten die katalytischen Eigenschaften (Kristallisationsüberspannungen) beeinflusst werden, denn Kupfer bildet mit mehreren der abzuscheidenden Metalle bereitwillig in einem breiteren Konzentrationsbereich Oberflächenlegierungen.

Den folgenden Tabellen 13 und 14 können die Ausgangskonzentrationen sowie die mittleren Zellspannungen und pH-Werte entnommen werden.

Tabelle 13: Ausgangskonzentrationen für die Abscheidung an Edelstahlkugeln aus 1.4301

Versuchs- serie	chem. Element / Konz. (µg/l)					
	As	Pb	Tl	Cu	In	Te
1 – wie geliefert	960	2060	525	960	37	725
2- angeätzt/oder verkupfert	1140	1240	520	460	92	725

Für die Versuche mit angeätzten/verkupferten Kugeln wurde jeweils die gleiche Charge der Ausgangslösung verwendet wie für die Versuche mit verkupfelter Kathode.

Tabelle 14: Mittlere pH-Werte und Zellspannungen bei der Abscheidung auf Kugeln aus 1.4301

Stromdichte i (mA/cm ²)	mittlerer pH-Wert Katholyt	mittlere Zellspannung U (V)
Serie 1 – wie geliefert		
0,1	6,2	2,5
1	6,75	2,59
10	6,0	3,25
Serie 2 - angeätzt		
0,1	7,29	2,6
1	6,1	3,13
10	6,75	4,0
Serie 3 - verkupfert		
0,1	7,2	2,7
1	7,4	2,9
10	7,4	4,02

Die Messwerte unterscheiden sich mit Ausnahme der pH-Werte bei $i=10$ mA/cm² kaum von den bisherigen. Der sonst häufig zu beobachtende Anstieg bis auf Werte von 8,5 blieb hier aus. Im Falle der eingebrachten Kugeln haben diese trotz Verwendung von Spacern z.T. direkten Kontakt zur stark sauren Ionenaustauschermembran, sodass in der Kathodenreaktion gebildete Hydroxidionen wahrscheinlich direkt neutralisiert wurden.

Abbildung 18 zeigt Ergebnisse eines Abscheideversuchs bei einer Stromstärke von $I=1$ A, der als Kurzzeitversuch mit 20-minütigem Beprobungsintervall mit 60 min Gesamtdauer durchgeführt wurde. Bedingt durch die größere Kathodenoberfläche liegt die Stromdichte nun nicht mehr weit außerhalb des Grenzstromdichtebereichs, sondern bei ca. 2 mA/cm². Als unmittelbare Folge war zunächst zu beobachten, dass der sonst häufig bei Stromdichten von 10 mA/cm² feststellbare Anstieg des pH-Wertes im Katholyten ausblieb (vgl. Tabelle). Bei der Auswertung der Versuche zeigte sich etwas überraschend, dass die Abscheidung bei $I=10$ mA mit $X<15\%$ völlig unbefriedigend war. Erst der Versuch mit $I=1000$ mA führte zu besseren mit den Versuchen an anderen Kathodenmaterialien vergleichbaren Abscheidegraden. Die Abscheidung von In und Te gelang nahezu quantitativ.

Wird an Stelle dessen als Kathode eine Schüttung aus angeätzten Edelstahlkugeln verwendet (Abbildung 18), ergeben sich für $I=10$ mA als Abscheidestrom zwar nur geringfügig bessere Werte für die Abscheidung nach 1 h (12% für As, 25% für Pb und 28% für Tl). Das der Elektrode aufgeprägte Potential ist unter diesen Bedingungen wahrscheinlich zu gering, um eine stabile Abscheidung zu ermöglichen. Speziell der zeitliche Verlauf für Pb lässt auf eine ungünstige Überspannungscharakteristik an einzelnen Kugeln mit Tendenz zur partiellen Rücklösung schließen.

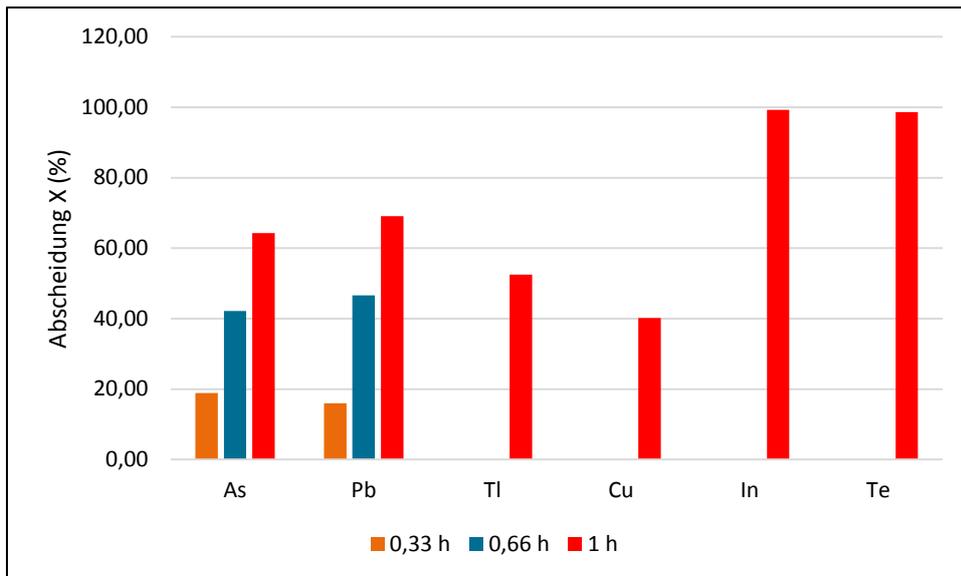


Abbildung 18: Abscheidung an Edelstahlkugeln 1.4301 im Kurzzeitversuch, $I=1$ A, 3 M NaCl/0,225 NaHCO₃-Modellösung, $T=359$ K

Mit Edelstahlkugeln, die nach dem Anätzen zusätzlich verkupfert wurden, konnten die in den Abbildungen 19 und 20 vorgestellten Ergebnisse gewonnen werden. Wie die in Abb. 21 - 23 zusammenfassend dargestellten Ergebnisse nahelegen, wirkte sich das Verkupfern positiv auf die Abscheidung der meisten hier betrachteten chemischen Elemente aus.

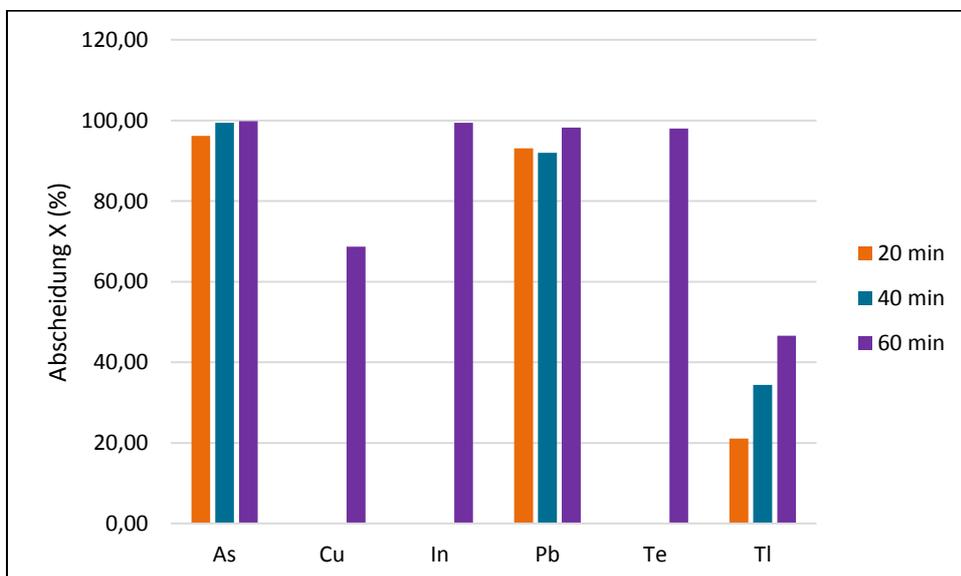


Abbildung 19: Abscheidung an verkupferten Edelstahlkugeln 1.4301 im Kurzzeitversuch, $I=1$ A, 3 M NaCl/0,225 NaHCO₃-Modellösung, $T=362$ K

Insbesondere konnten Indium, Tellur sowie auch Arsen und Blei jeweils fast vollständig abgeschieden werden. Bei Kupfer wurden 68 und bei Tl 46% erreicht. Die möglichen Gründe für eine unvollständige Abscheidung wurden bereits an anderer Stelle erwähnt. Bemerkenswert ist, dass sowohl die Abscheidung von Arsen als auch von Blei bereits nach 20 min Versuchsdauer Werte von 96 bzw. 93 % erreichte. Abscheidegrade in diesem Bereich können als Indiz dafür

angesehen werden, dass mittlere Verweilzeit von <30s auch in der Praxis hinreichend sein könnten.

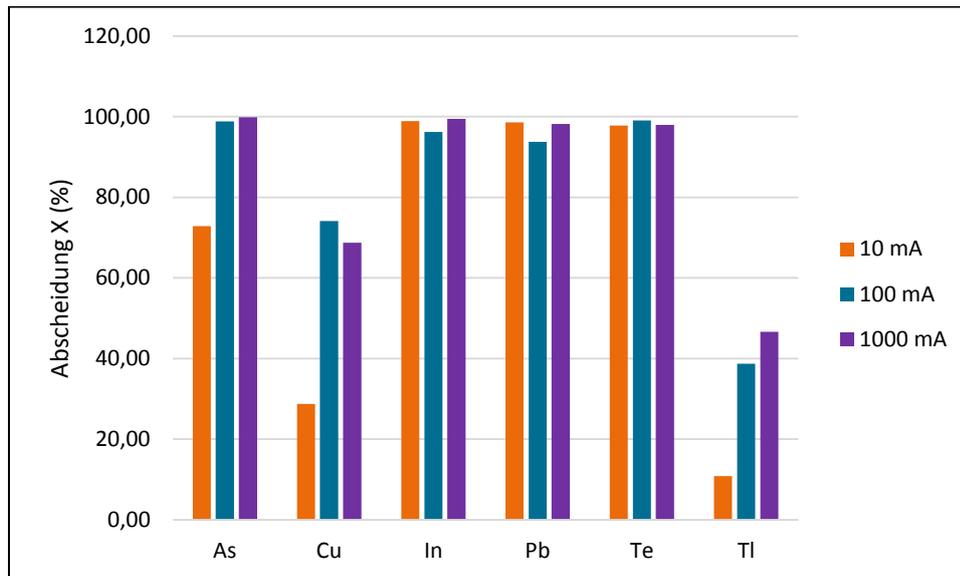


Abbildung 20: Einfluss des Abscheidestroms auf die Abscheidung auf verkupferten Kugeln aus 1.4301, $v' = 8$ l/h und $T = 362$ K, 3 M NaCl/0,225 M NaHCO₃, Versuchsdauer 1h

An verkupferten Kugeln konnten bereits bei einem Abscheidestrom von 10 mA eine Abscheidung von jeweils >97% für In, Te und Pb erreicht werden, was ein deutliches Indiz für die einleitend erwähnte Affinität des Kupfer für die Bildung von Oberflächenlegierungen gewertet werden kann. Folgerichtig besteht bei Anwendung höherer Abscheideströme hier kaum noch Steigerungspotential für die Abscheidung. Im Falle von Arsen, Kupfer (gelöst) und Thallium ist allerdings ein Zusammenhang zu erkennen. Für das abweichende Verhalten können wiederum Elementarschritte der Abscheidung als ursächlich angesehen werden. Ungeachtet dessen ließ sich für As bei Erhöhung der Stromstärke eine nahezu quantitative Abscheidung erreichen.

5.3.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen für die Erprobung unter Praxisbedingungen

Die bisherige Diskussion der Versuchsergebnisse kann den Eindruck vermitteln, dass die Art des Kathodensubstrats für den Verlauf und Ergebnis des Abscheidvorgangs maßgeblich ist. Um dies näher zu untersuchen, wird nachfolgend eine vergleichende Bewertung der Versuchsergebnisse vorgenommen. Alle hierfür herangezogenen Ergebnisse beziehen sich auf Versuche, die bei $v' = 8$ l/h und $I = 100$ mA (bzw. $j = 1$ mA/cm² für Kathoden mit ebener Geometrie) vorgenommen wurden. Abbildung 21 zeigt eine Gegenüberstellung der Ergebnisse für die Bleiabscheidung in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial. Im Falle verkupfelter Edelstahlkugeln können hierfür nur die Werte nach 1h Versuchsdauer verwendet werden.

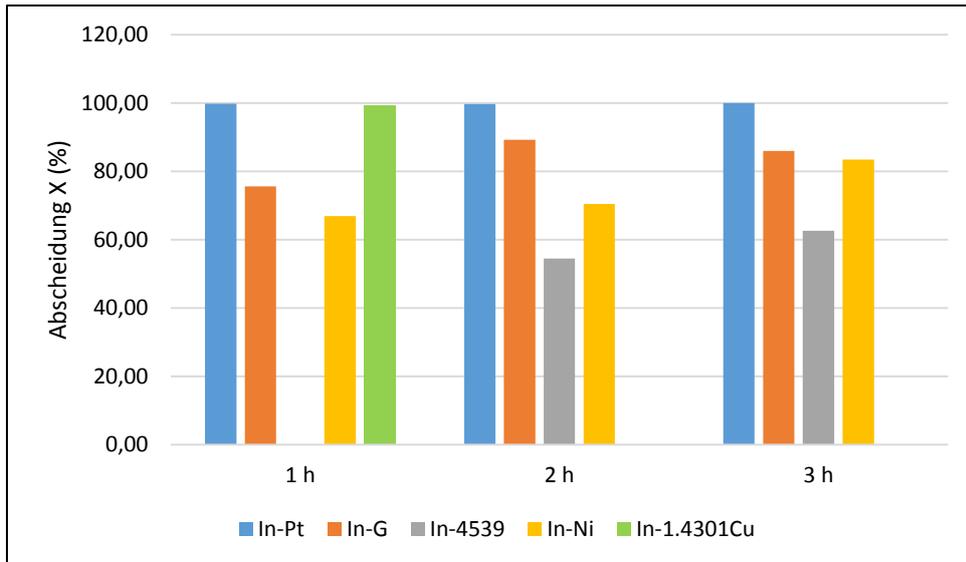


Abbildung 21: Vergleichende Darstellung von Ergebnissen der In-Abscheidung an verschiedenen Kathodenwerkstoffen, $T=359-364\text{ K}$, $3\text{ M NaCl}/0,225\text{ NaHCO}_3$

Wie sich aus den Versuchsergebnissen ableiten lässt, gelingt die In-Abscheidung am besten an Platin-beschichteten oder verkupferten Oberflächen. An solcher Art präparierten Kathoden ist bereits eine Versuchsdauer von maximal einer Stunde (Verweilzeit $\leq 100\text{ s}$) für eine nahezu vollständige Abscheidung ausreichend. Eine weitere Erhöhung der Versuchsdauer führte daher zu keiner Ergebnisverbesserung. Mit Graphit lassen sich ebenfalls gute Ergebnisse erzielen, hierfür werden allerdings etwas längere Verweilzeiten benötigt. Kathoden aus Nickel oder aus 1.4539 bzw. 1.4539 (Blech) können zwar prinzipiell auch verwendet werden, jedoch wäre dies mit einer deutlichen Erhöhung Verweilzeit respektive Reaktorgröße verbunden und damit weniger vorteilhaft.

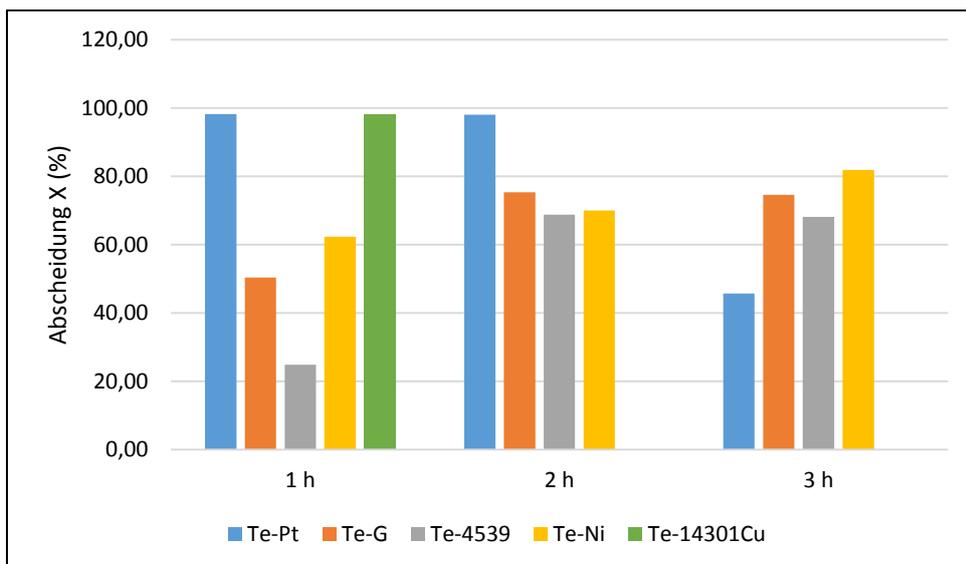


Abbildung 22: Vergleichende Darstellung von Ergebnissen der Tellurabscheidung an verschiedenen Kathodenwerkstoffen, $T=359-364\text{ K}$, $3\text{ M NaCl}/0,225\text{ NaHCO}_3$

Ähnlich wie vorangehend für die Abscheidung von Indium beschrieben, zeigten sich auch für die Tellurabscheidung Kathoden mit Pt- oder mit Cu-Beschichtung als besonders gut geeignet. Auch hierbei wurden bereits nach 60 min Versuchsdauer Abscheideraten von 96 bzw. 92,5% erreicht. Eine Verdopplung der Versuchszeit bewirkte eine deutliche Steigerung der Abscheidung an Graphit, Nickel und Edelstahl 1.4539 auf Werte >60%. Bei weiterer Zunahme der Versuchsdauer (Verweilzeit) ist eine Stagnation zu beobachten, bei Pt überraschend sogar ein deutlicher Rückgang.

Für die Abscheidung des Thalliums eignet sich im Gegensatz dazu Graphit am besten, zumindest bei längerer Versuchsdauer, wie aus Abbildung 23 geschlussfolgert werden kann. Nach zwei h war eine Abscheidung von 72% und nach 3 h von 88,5% erreicht. Bei kürzerer Versuchsdauer ist hingegen eine verkupferte Oberfläche zu bevorzugen. Hierbei war nach einer h eine Abscheidung von 47% festzustellen, während an Graphit lediglich 27% zu verzeichnen waren. Weiterhin ist mit Abstrichen beim Pt auch eine deutliche Verweilzeitabhängigkeit erkennbar. Platinoberflächen sind für die Abscheidung von Tl aus Salzsolen offenbar weniger geeignet.

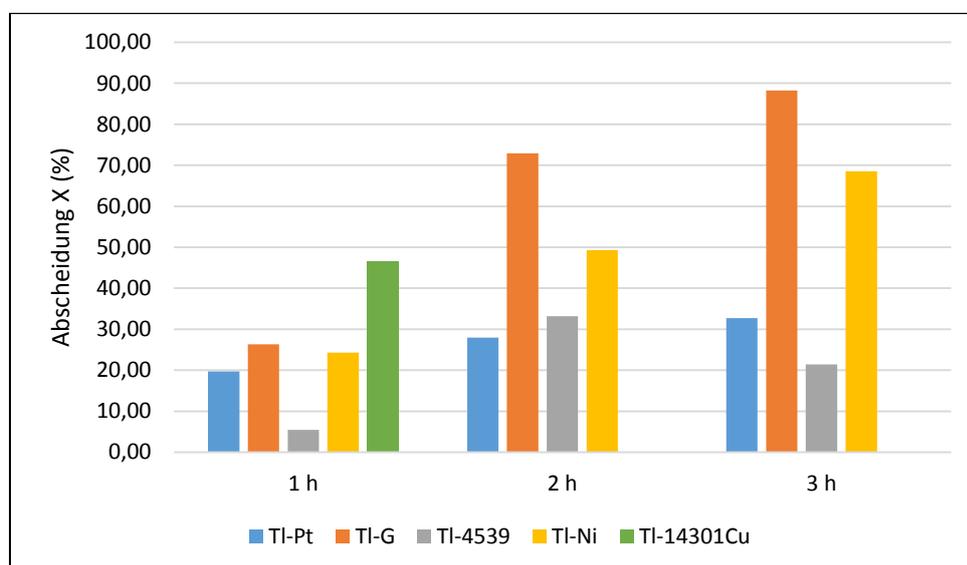


Abbildung 23: Vergleichende Darstellung von Ergebnissen zur Abscheidung von Thallium an verschiedenen Kathodenwerkstoffen, $T=359-364\text{ K}$, $3\text{ M NaCl}/0,225\text{ NaHCO}_3$

Sofern die Abscheidung von Thallium mit zu berücksichtigen ist, wie das im konkreten Anwendungsfall Neustadt-Glewe denkbar wäre, muss sich folglich die Bemessung der Verweilzeit an der Abscheidung des Thalliums orientieren. Weiterhin wäre konsequenter Weise auf die Verwendung von Graphit oder von verkupferten (1.4301)-Oberflächen abzustellen, um eine möglichst gute Abscheidung aller in Frage kommenden Spezies zu ermöglichen. Andernfalls müsste ein mehrstufiges Reaktorsystem verwendet werden, von denen jede Stufe mit spezifischem Kathodenmaterial ausgerüstet ist. Dies macht Aufbau und Betrieb allerdings aufwendiger. Von erheblichem Vorteil ist darüber hinaus die Verwendung von Schüttbettkathoden. Die anzuwendende Stromdichte sollte zweckmäßig im Bereich der Grenzstromdichte für die Abscheidung liegen, zu niedrige erhöhen die Verweilzeit und damit die Größe des Abscheiders, zu hohe können zu unerwünschten Nebenreaktionen führen und u.a. Fällungsreaktionen begünstigen. Die Auswirkungen in Bezug auf die Parameter Stromausbeute und spezifischer Energiebedarf sind hierbei ebenfalls zu beachten. Signifikante Unterschiede

zwischen den untersuchten Kathodenwerkstoffen waren dies bezüglich nicht nachweisbar, da die angewendeten Stromstärken einheitlich waren und auch die Zellspannungen kaum voneinander abwichen. Auch für den Energieverbrauch der Abscheidung ist somit die Versuchsdauer (Verweilzeit) maßgeblich.

5.4 Abscheidung aus Thermalsolen

5.4.1 Technischer Aufbau und Versuchsdurchführung der In-situ-Abscheidung

Für die elektrochemische Abscheidung aus Thermalsolen wurde im Falle von Thermalsole aus Großschönebeck der bereits beschriebene Versuchsaufbau im Labor genutzt. An der Bohrung selbst sind infolge einer massiven Schädigung des untertägigen Förderstrangs längerfristig keine Arbeiten möglich. Seitens des Geoforschungszentrums Potsdam, das diese Bohrung betreibt, wurden dankenswerter Weise Rückstellproben für Laboruntersuchungen zur Verfügung gestellt.

Die elektrochemische In-situ-Abscheidung von reduzierbaren Scalebildnern erfordert weit umfangreichere technische Vorkehrungen als die zuvor beschriebenen Laborversuche und darüber hinaus auch erhebliche Aufwendungen für Wartung und Unterhalt der Versuchstechnik. Fraunhofer-IKTS als ausführende Stelle war dabei in der vorteilhaften Situation, auf einen bereits vorhandenen Versuchsstand für u.a. elektrochemische In-situ-Untersuchungen in der Tiefen Geothermie zurückgreifen zu können, der im Bypassbetrieb an der Förderbohrung der Erdwärme Neustadt-Glewe GmbH betrieben werden kann. Zu den Voraussetzungen für den Betrieb dieser Versuchsanlage gehören eine TÜV-Abnahme und ein bergrechtliches Anzeigeverfahren sowie regelmäßige Anlagenrevisionen, Instandhaltungen und Überprüfungen peripherer Anlagenteile, wie Gaswarn- und Elektroanlage. Diese regelmäßig erforderlichen Nebenleistungen beanspruchten einen erheblichen Teil des verfügbaren Budgets.

Der Teststand ist bis $T = 200\text{ °C}$ und $p_{\max} = 40\text{ bar}$ ausgelegt, ist transportabel (Container) und besteht aus folgenden Hauptbaugruppen:

- Messkammern zur Durchführung elektrochemischer Experimente und von Expositionsversuchen, vertikal durchströmt einschl. Kontaktierungen und Dichtungssysteme
- Zu- und Ableitungen, Strömungsverteiler, Feststoffabscheider in Zu- und Ablauf
- Regel- und Absperrventile, z.T. elektrisch
- Sensoren für Druck, Temperatur und Durchfluss
- Zirkulationspumpe
- Inertisierung
- Gaswarnanlage, Leckagesensor
- Anlagensteuerung auf SPS-Basis
- redundante pneumatische Sicherheitsventile (nicht im Bild)
- Leitungen von/zur Förderbohrung (nicht im Bild)
- Werkstatt- und Messraum

Abbildung 24 zeigt eine Fotografie des Teststands, Abbildung 25 dokumentiert die Einbausituation der Elektroden für die In-situ-Abscheidung.

Bei dem Teststand handelt es sich um eine aufwendige Eigenentwicklung, für die ein Patent angemeldet wurde.

Als Kathode für die Abscheidung dienten zunächst rechteckige Proben von 5 x 5 cm² Fläche, die in ihrer Mitte mit einer Bohrung zur Befestigung und Kontaktierung versehen waren. Diese wurden im Labor präpariert, vermessen (Dicke) gewogen und entfettet und dann bis zum Einbau verpackt in Kunststoffdosen zwischengelagert. Es kamen die Werkstoffe Naturgraphit, Nickel und Edelstahl 1.4539 zum Einsatz. Zu Beginn dieser Versuche waren die systematischen Untersuchungen zur Auswahl des Kathodenmaterial noch nicht abgeschlossen, sodass diese Erkenntnisse hier noch nicht voll umfänglich einfließen konnten. Als Anodenmaterial dienten wahlweise ein mit Platin-Iridiumoxid beschichtetes Streckmetall oder eine Platindrahtspirale.

Für den Probeneinbau war es erforderlich, die Messkammer zu demontieren. Nach Montage der Proben mittels der dafür vorgesehenen Halterungen/Kontaktierungen wurde die Messkammer eingebaut, die Messstrecke mit Stickstoff gespült und nachfolgend mit Deionisat gefüllt. In diesem Zustand wurde eine Druckprüfung durch Aufpressen von Stickstoff durchgeführt. Danach wurde die Apparatur über die SPS-Steuerung in Betrieb genommen und der gewünschte Durchfluss eingestellt. Die genaue Einstellung gestaltete sich wegen erheblicher Gasgehalte in der Thermalsole meist schwierig, sodass hinsichtlich des Durchflusses nur Bereichs- und integrale Angaben möglich sind. Im Regelfall wurde mit Durchflüssen von 1,0 – 1,5 m³/h gearbeitet. Dies ist zwar viel zu hoch, um mit diesen relativ kleinen Kathoden eine signifikante Abreicherung zu erreichen, aber die ersten Versuche dienten ohnehin nur der Erprobung des Prinzips unter realen Bedingungen. Bei kleineren Durchflüssen traten regelmäßig starke Schwankungen durch Bildung von Gaspolstern auf. Nachdem sich die Messstrecke auf Betriebstemperatur erwärmt hatte, wurden die Proben an eine regelbare Gleichstromversorgung vom Typ Statron angeschlossen und der Versuch begonnen. Die Versuche erstreckten sich über 7 bzw. ca. 30 d (165/720 h). Die Versuche über 30 d konnten leider nicht regulär zu Ende geführt werden, da Anlagenstörungen an der vorgelagerten Geothermieanlage und Überspannungen im vorgelagerten Energieversorgungsnetz mehrmals zu einem außerplanmäßigen automatischen Abfahren führten. Die Proben aus diesen Versuchen konnten wegen nicht definierter Expositionsbedingungen nicht ausgewertet werden.

Um Versuche regulär zu beenden, wurde zunächst die Thermalwasserzufuhr unterbrochen und unmittelbar danach der Gleichstrom abgeschaltet. Dann wurde die Thermalsole aus der Apparatur entfernt, diese anschließend mit Deionisat gespült, entleert und die Messkammer demontiert, um die Elektroden zu entnehmen.

Die Kathoden wurden im Labor nochmals abgespült, um leichtlösliche Salze zu entfernen, bei 105°C getrocknet, auf einer Laborwaage zur Ermittlung der insgesamt abgeschiedenen Materialmenge verwogen und die Dicke der abgeschiedenen Schichten mittels Mikrometerschraube (Horex) an jeweils ca. 20 Messpunkten (Schablone) gemessen.

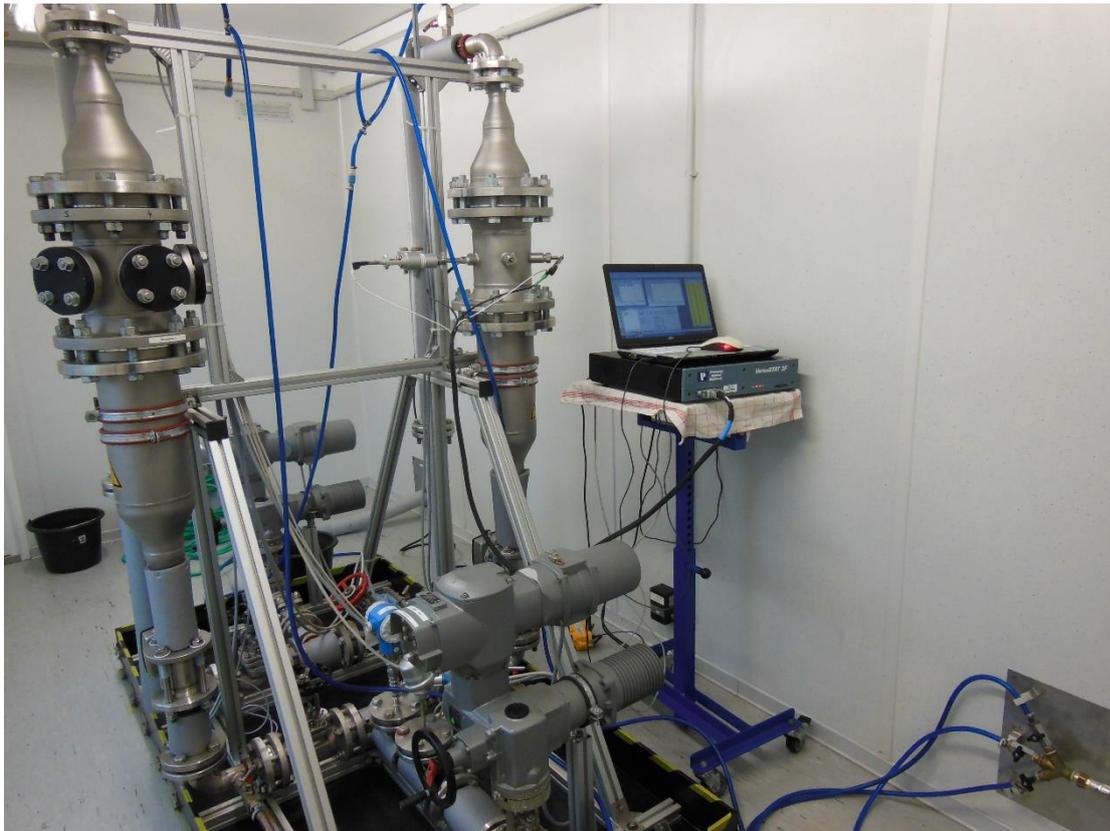


Abbildung 24: Teststand für In-situ-Untersuchungen

Um die Zusammensetzung des abgeschiedenen Material bestimmen zu können, wurden die erzeugten Beläge mittels Strippen in 1 M HNO₃ aufgelöst. Die erhaltenen Lösungen wurden mittels ICP-MS analysiert. Aufgrund der großen Bandbreite abscheidbarer Metalle/chemischer Spezies war leider eine Fokussierung auf die vorrangig zu betrachten Metalle/Metalloide nötig, sodass eine Massenbilanzierung nicht vorgenommen werden konnte.

5.4.2 Ergebnisse der In-situ-Abscheideversuche

Begleitend zu den In-situ-Abscheidungsversuchen wurde eine nochmalige Probenahme und chemische Analyse der Thermalsole in Neustadt-Glewe vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Teilweise wurde dabei auch auf Angaben der Erdwärme Neustadt-Glewe zurückgegriffen, die seitens der GTN Neubrandenburg GmbH durchgeführt worden waren.

Tabelle 15: Chemische Analyse der Elementgehalte in Thermalsole Neustadt-Glewe

Element	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca*	Ba*	Sr	B	Al
C (mg/l)	11,1	74.900	800	1,56	0,16	8.610	5,3	45.400	55.200	-
Element	Ag	Bi	Cd	Co	Cu	Ga	In	Hg	Fe*	Mn
C (mg/l)	0,003	0,001	0,03	<0,002	0,004	<,001	<0,001	<0,001	64,4	0,015
Element	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Te	Tl	Tb	U	Th
C (mg/l)	0,076	0,014	0,62	0,012	0,01	0,032	0,056	0,001	<0,001	0,001

*Konzentrationsangaben GTN GmbH

Gegenüber früheren Beprobungen/Analysen waren bei einigen Spurenelementen deutliche Abweichungen feststellbar. Während die Konzentrationswerte für Cu, In und Mangan deutlich

unter denen früherer Analysen lagen, ergab sich für Tl nahezu eine Verdopplung der Konzentration.

Die auswertbaren Abscheideversuche erstreckten sich über jeweils rund 7 Tage (165 h), wobei unterschiedliche Volumenströme und elektrische Abscheideströme zur Anwendung kamen. In der Messkammer herrschte der Systemdruck der Geothermianlage in Höhe von ca. 5,5 – 6 bar, die Temperatur lag mit 85 – 87 °C ca. 2 grad niedriger als am Kopfe der Fördersonde.

Nach dem sich ein stabiler Volumenstrom eingepegelt hatte (Schwankungen wegen Gasführung – kompressibles Fluid), wurde am oberen Entgasungsventil eine Probe für die chemische Elementanalytik entnommen (Konservierung mit konz. HNO₃). Danach wurde an den Gleichstromversorgungsgeräten für jedes angeschlossene Elektrodenpaar ein Strom von I=10 mA eingestellt. Bei einem der Versuche wurde ca. 15 min nach dem Einschalten eine weitere Probe für die chemische Analytik entnommen. In Abbildung 25 sind die auf dieser Grundlage ermittelten Umsätze für die Abscheidung von As, Pb, Te und Tl dargestellt. Die Metallabscheidung erfolgte dabei in Form von dünnen Folien (Abbildung 26).

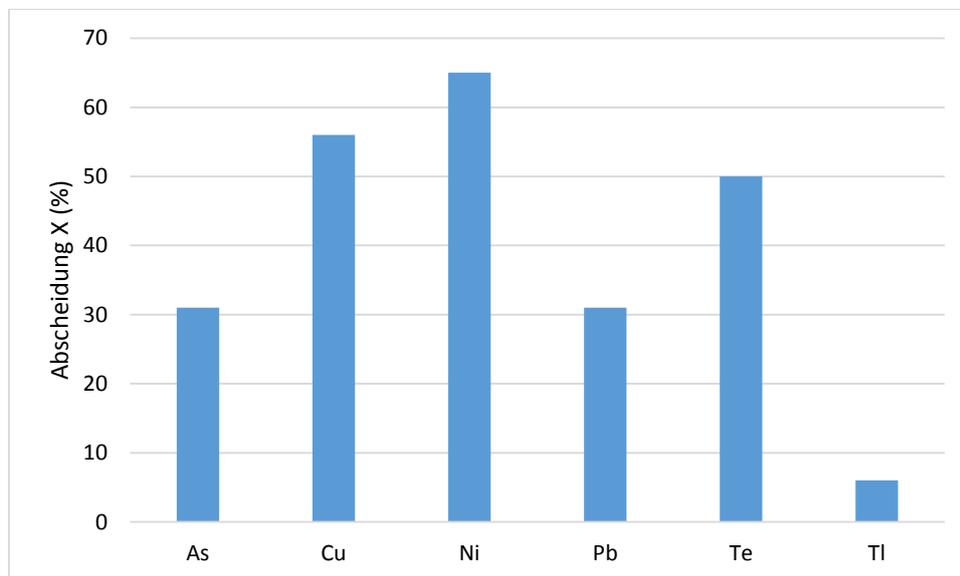


Abbildung 25: In-situ-Metallabscheidung in Initialphase während Abscheideversuch mit 10 mA aus Thermalsole

Die in der initialen Phase der Abscheidung erreichten Verminderungen der Konzentrationen für Cd (<1%) und Tl lagen bei kritischer Betrachtung im Bereich des Analysenfehlers, sodass nicht hinreichend gesichert ist, ob in dieser Versuchsphase bereits eine Abscheidung erfolgte. Ni, Cu und Te konnten mit Erfolg abgeschieden werden. Auch für Pb und As deuten die Ergebnisse auf eine hohe Wirksamkeit der Abscheideprozesse für diese beiden kritischen Scalebildner hin. Allerdings ist aus früheren Untersuchungen bekannt, dass sich Art und Geschwindigkeit der Abscheideprozesse im Laufe einer Initialphase, die mit starken Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Kathodenoberfläche einhergeht, durchaus noch stärker ändern können. Die Ergebnisse sind somit wie bereits angedeutet nur als erstes Indiz einer erfolgreichen Abscheidung zu werten.

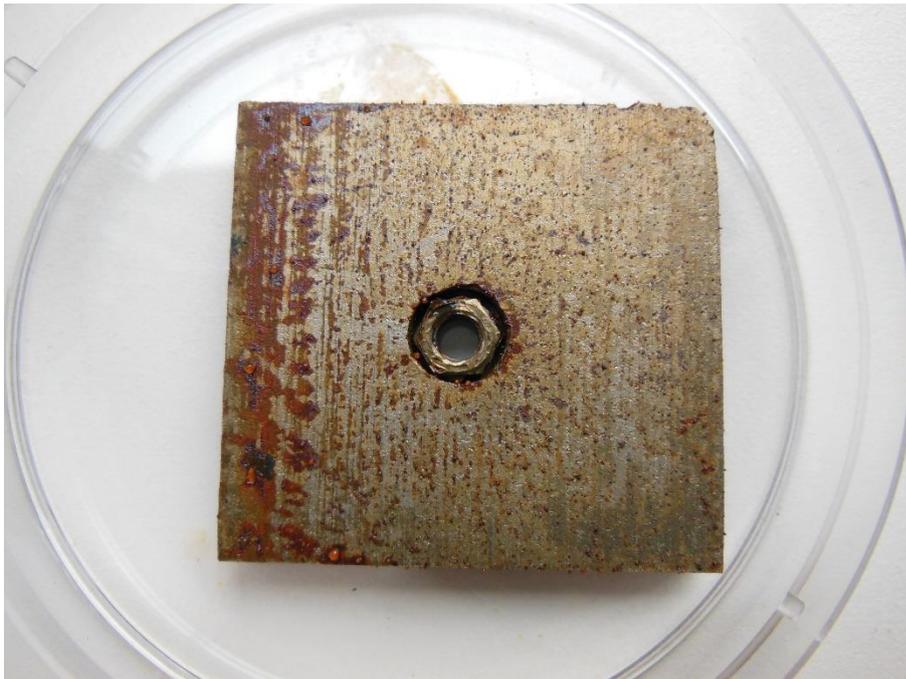


Abbildung 26: In-situ abgeschiedene Metallschicht auf Graphit

In der auf Graphit abgeschiedenen Schicht wurden γ -spektrometrisch die radioaktiven Isotope von Blei, Kalium, Radium, Uran und Thorium sowie α -spektrometrisch der Po-210 bestimmt. Die Ergebnisse der spektrometrischen Untersuchungen sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Die Nuklidanalysen wurden von VKTA Dresden-Rossendorf durchgeführt.

Erkennbar kommt es zu einer deutlichen Anreicherung nicht nur von Pb-210, was bereits aufgrund der Ergebnisse chemischer Analysen zu erwarten war, sondern vor allem auch von Polonium. Polonium als chemisches Element der VI. Hauptgruppe (Chalkogenide) des PSE ist dem Wismut (Schrägbeziehung des PSE) in seinem Verhalten chemisch ähnlich. Es ist elektrochemisch edler als Silber und könnte sich so auch spontan aus Lösungen abscheiden. Po-210 tritt innerhalb der Uran-Radium-Zerfallsreihe als relativ kurzlebige Radionuklid auf, das durch Zerfall von Pb-210 über das nur kurzlebige Radioisotop Bi-210 (HWZ 5 d) über einen β -Zerfall gebildet wird. Demzufolge wird der Zerfall von abgeschiedenem Pb-210 die wesentliche Quelle für das Polonium sein und nicht die Abscheidung von Po aus der Lösung. Die aufgefundenen Radiumisotope sind Glieder der Uran- und Thoriumzerfallsreihen. Durch elektrochemische Reduktion sind sie aus wässriger Lösung nicht abscheidbar, möglicherweise begünstigt aber eine Elektrosorption die Deposition. Thorium kann aufgrund der extrem niedrigen Löslichkeit von $\text{Th}(\text{OH})_4$ mit abgeschieden worden sein, da unmittelbar auf der Kathodenoberfläche pH-Werte >7 zu erwarten sind.

Tabelle 16: Ergebnisse der γ - und α -spektrometrischen Untersuchungen an der Scaleschicht auf Graphit

Nuklid	U-238	Th-230	Ra-226	Pb-210	Po-210	Ra-228	Th-228	K-40
Aktivität (Bq/g)	<0,33	<3,3	14	230	202	7	9	<0,04
Erfassungsgrenze (Bq/g)	0,16	1,6	0,038	0,26	0,8	0,07	0,03	0,02

Daher ist es in jedem Falle empfehlenswert, bei der Gewinnung von seltenen Metallen auf der Basis von Thermalsolen Aspekte der natürlichen Radioaktivität, insbesondere deren möglicher

Akkumulation, mit zu betrachten. Radionuklid-haltige Aufbereitungsrückstände sind zweckmäßig wieder an Ort und Stelle in den Untergrund einzubringen.

Die erzielten Abscheidegrade erscheinen im Hinblick auf die Laborversuche niedrig, allerdings lag die mittlere Verweilzeit bei letzteren bezogen auf die gleiche Kathodenfläche um den Faktor 4.000 – 8.000 höher. Auch ein Blick auf die Geometrie der Anordnung (Abb. 26) lässt erkennen, dass diese recht einfache Anordnung für die vollständige Behandlung der über den vollen Flächenquerschnitt hindurchtretenden Thermalwassermenge wenig geeignet war. Stellt man beide Faktoren in Rechnung, sind die ersten Ergebnisse einfacher In-situ-Abscheideversuche durchaus befriedigend. Als unmittelbare Zielstellung der weiteren Optimierung folgt aus diesen Ergebnissen eine Erhöhung der spezifischen Elektrodenfläche im Reaktionsraum und eine Verbesserung der hydraulischen Verhältnisse. Eine Erhöhung der Verweilzeit scheidet in dieser vorgegebenen technischen Konfiguration wegen der zu gewährleistenden Mindestdurchflussmengen aus.

5.4.3 Entwicklung und Erprobung eines Abscheiders mit Schüttbettkathode

Nachdem der praktische Nachweis erbracht worden war, dass die Abscheidung von Blei, Arsen und weiteren toxischen Metallen auch unter In-situ-Bedingungen durchführbar ist, wurde die Entwicklung und Konstruktion eines Abscheiders mit Schüttbettkathode forciert. Bestandteile der Konstruktion waren:

- Anode, zentralsymmetrisch angeordnet
- Separator zur Trennung der Elektrodenräume, ringförmig
- Schüttbettkathode aus Edelstahlkugeln (1.4301)
- Feeder-Kathode aus Edelstahl
- Strömungsteiler
- Befestigungen und Kontaktierungen
- Dichtungssysteme

Als besonders aufwendig erwies sich dabei die Fixierung der Anode und deren Kontaktierung. Diese musste elektrisch isoliert von der Außenwand der Messkammer durch die Kathodenschüttung und den Separator hindurch geführt werden. Ferner musste die Konstruktion so gestaltet werden, dass es auch bei Materialspannungen und Erschütterungen (Kavitation) nicht zu einem Verrutschen der Bauteile kommt. Materialspannungen sind beim Einbau infolge der aufzuwendenden Anzugsmomente der Schrauben (ca. 350 Nm) und infolge thermischer Ausdehnung beim Anfahren unvermeidlich.

Zunächst wurden mehrere Modelle aus Kunststoff gefertigt, die alle wesentlichen Komponenten in Form von Baumustern enthielten. Mit Hilfe dieser Muster und mit Hilfe von 3-D-Simulationen (CAD-Programm solid works®) wurde die Gestaltung und Anordnung der Komponenten schrittweise optimiert. Weiterhin wurden einfache Strömungstests unter Verwendung einer offenen Messkammer bei Raumtemperatur und Normaldruck durchgeführt. Abbildung 27 zeigt das fertiggestellte System vor dem Einbau in den Teststand.

Auf eine detailliertere Beschreibung von Aufbau und Funktion muss an dieser Stelle aus patentrechtlichen Gründen verzichtet werden. Für das Verfahren und die Vorrichtung (das

Abscheidesystem) wurde eine Erfindung angemeldet /30/ Eine Offenlegung ist aufgrund gesetzlicher Bestimmungen nicht vor dem 2. Halbjahr 2017 möglich.

Die Füllung erfolgte zunächst mit den o.g. Edelstahlkugeln (unbehandelt). Die Auswertung der Laborversuche zur Abscheidung an verkupferten Kugeln (vgl. 5.1.3.5) lagen zum Zeitpunkt des Einbaus noch nicht vor.

Mit dem beschriebenen Prototypen konnten gegen Ende der Vorhabenlaufzeit erste Tests vorgenommen werden. Dies war auf die aufwendigeren Konstruktions- und Fertigungsarbeiten einerseits und auf einen Ausfall der Zirkulationspumpe am Teststand andererseits zurückzuführen. Beides führte zu mehrmonatigen Verzögerungen.

Aufgrund konstruktiver Gegebenheiten ließen sich bei der Ersterprobung keine höheren Ströme als $0,5 \text{ A}$ im Dauerbetrieb realisieren, sodass hiermit von vorn herein keine größeren Umsätze bei Durchflüssen von $1 - 2 \text{ m}^3 / \text{h}$ Thermalsole zu erwarten waren. Weiterhin führt die gegebene Konstruktion dazu, dass der Abscheidereaktor zu erheblichen Teilen im Randbereich und über den Anodenraum umströmt werden konnte, sodass vermutlich der größere Teilvolumenstrom des Fördermediums gar nicht durch den eigentlichen Abscheider geflossen ist. Der zur Montage benötigte Spalt ist zwar nur wenige mm breit, hat jedoch aufgrund glatter Oberflächen einen weitaus niedrigeren hydraulischen Widerstand als die Kugelschüttung. Die Konstruktion und Fertigung zusätzlicher Abdichtungen war während der Laufzeit aufgrund ausgeschöpfter Mittel nicht mehr möglich.



Abbildung 27: Abscheider in Einbaulage in der Messkammer

Auch über den Anodenraum musste ein Durchfluss gewährleistet werden.

Es konnte mit der verfügbaren experimentellen Konfiguration nicht ermittelt werden, welcher Anteil des Volumenstroms überhaupt durch die Kathodenschüttung des 3-D-Abscheider geflossen ist. Aufgrund geometrischer Betrachtungen ergibt sich ein Flächenverhältnis des Querschnitts der Kugelschüttung (in Durchflussrichtung) zu den übrigen durchströmten Bereichen des Reaktors von rund 35%, was für die nachfolgenden Bilanzbetrachtungen als Anhaltspunkt dienen kann.

5.4.4 Erprobungsergebnisse mit 3-D-Kathode im Abscheider

Die Ergebnisse eines In-situ-Abscheideversuchs mit Festbettkathode sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Bereits die ersten Versuche mit der (noch nicht ausgereiften) 3-D-Abscheidergeometrie können die Funktionsfähigkeit des Systems belegen. Theoretisch hätten bei einer Stromstärke von $I=0,5$ A unter Berücksichtigung des Faraday'schen Gesetzes, der gemessenen Konzentrationswerte und der Volumendurchsätze stündlich $9,3 \cdot 10^{-3}$ Mol eines zweiwertigen chemischen Elements abgetrennt werden können. Dies würde z.B. 1,9 g/h Pb oder 0,6 g/h Cu entsprechen. Entsprechend der Analysendaten in Tabelle 16 wurden 22 mg As ($2,9 \cdot 10^{-4}$ Mol) ($2 \text{ m}^3/\text{h}$!, $z=3$!), 208 mg Cu ($3,2 \cdot 10^{-3}$ Mol), 58 mg Ni (10^{-3} Mol), 296 mg Pb ($1,4 \cdot 10^{-3}$ Mol), 28 mg Te ($0,2 \cdot 10^{-3}$ Mol, $z=4$!) und eine vernachlässigbare Menge Tl ($z=3$) abgeschieden (z : elektrochemische Wertigkeit oder Reaktionsladungszahl), insgesamt also rund $6,5 \cdot 10^{-3}$ Mol Metall (Elementgehalt). Dies entspricht einer Stromausbeute von 70% für die ausgewerteten chemischen Elemente. Gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe werden zudem zuerst Te ($U_0=+0,53$ V), Cu ($U_0=+0,35$ V), gefolgt von Ni ($U_0=-0,23$ V) und schließlich Pb ($U_0=-0,29$ V in Cl-Lös.) und Indium ($U_0=-0,34$ V) abgeschieden. So ist zu vermuten, dass das Elektrodenpotential bei der angewandten Stromdichte nicht weit genug im reduzierenden Bereich lag, um auch eine Abscheidung von Indium zu ermöglichen. Für eine verbesserte Abscheidung ist demnach ein hinreichend hoher Abscheidestrom erforderlich, der im konkreten Fall nicht angewandt werden konnte. Die Zellspannung während der Abscheideversuche lag bei 2,3 – 3,5 V. Die Schwankungsbreite erklärt sich aus dem Vorliegen einer freien Gasphase im Förderstrom und indiziert eine derzeit noch ungleichmäßige Durchströmung.

Wird berücksichtigt, dass nur ein Teilstrom des Fördermediums die Vorrichtung passiert hat, ergeben sich mutmaßlich deutlich höhere Abscheidegrade als die in Tab. 16 ausgewiesenen. Die Versuche wurden im zeitlichen Abstand von 3 Wochen durchgeführt, woraus elementspezifisch teils sehr große Unterschiede in der Ausgangskonzentration (Cu, Te) resultierten. Die Kugelschüttung im Abscheider wurde vor dem 2. Versuch nicht erneuert, vor dem Versuch 2 wurde die Apparatur 2x mit Deionisat gespült. Die Beprobung aus dem Ablauf erfolgte frühestens 2 h nach Inbetriebnahme des Systems.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Laborversuche wurden bei den ersten Erprobungen unter Praxisbedingungen erheblich niedrigere Abscheidegrade erreicht. Neben den bereits erkannten noch vorhandenen konstruktiven Defiziten tragen auch der schwankende Durchfluss mit freier Gasphase und die nicht optimale Werkstoffauswahl zu diesen Ergebnissen bei. Es bestehen jedoch gute Voraussetzungen, diese derzeit noch vorhandenen Schwierigkeiten zu beseitigen.

Tabelle 17: Ergebnisse Abscheideversuch mit 3-D-Abscheider, nominaler Durchfluss 2 m³/h

Chem. Element	Ausgangskonzentration (µg/l)	Konzentration im Ablauf des Abscheiders (µg/l)	Abtrennung (%)
Versuch 1			
As	35	24	31
Cu	117	9	92
Ni	45	16	65
Pb	560	412	26
Te	28	14	50
Tl	49	46	6
Versuch 2			
As	39,4	30	24
Cu	5,1	2,2	56
Ni	41,5	8	81
Pb	592	411	31
Te	58	54	7
Tl	50	47	6

5.4.5 Elektrochemische Metallabscheidung aus Thermalsole Großschönebeck

Im Hinblick auf die Metallabscheidung bestehen im Vergleich zur Thermalsole Neustadt-Glewe für diejenige aus Großschönebeck für eine Reihe seltener Metalle aus stofflicher Sicht günstigere Voraussetzungen (vgl. Tab. 3). Die Untersuchungen konnte aus den bereits genannten Gründen nicht als In-situ-Versuche durchgeführt werden.

Die Ergebnisse aus den Laborversuchen sind in den Abbildungen 28 dargestellt.

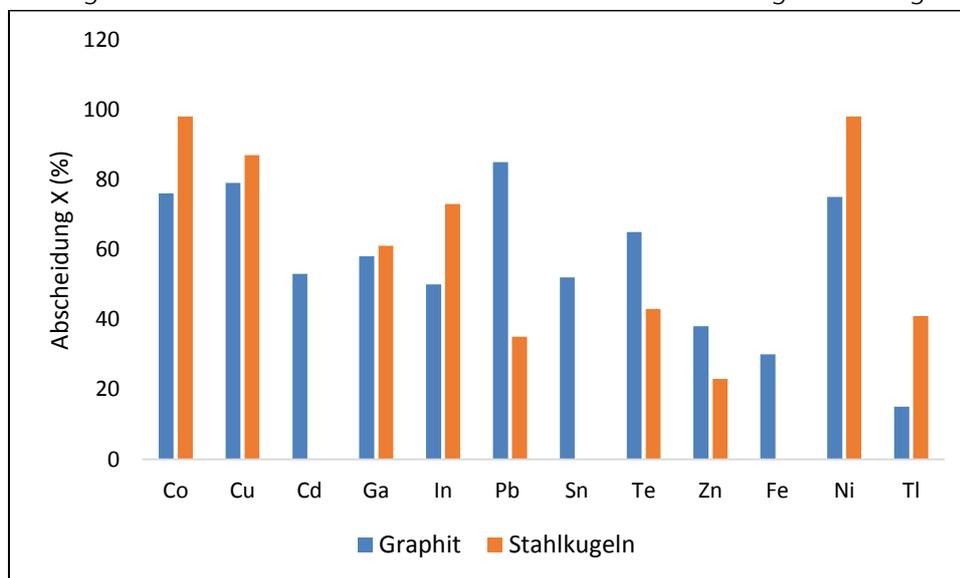


Abbildung 28: Elektrochemische Metallabscheidung Thermalsole Großschönebeck im Laborversuch, $v'=8$ l/h, $T=92^{\circ}\text{C}$, $j=1$ mA/cm²

Abbildung 28 können die bei Abscheidung an Graphit und an Edelstahlkugeln (Schüttbettkathode) erreichten Ergebnisse entnommen werden. Mit Abscheideraten von 85% für Pb, 79% für Cu, 76% für Co und 65 %für Te wurden an der Graphitkathode gute Ergebnisse erzielt, wobei zu beachten ist, dass im vorliegenden Fall der Pb-Gehalt nahezu das 400-Fache im

Vergleich zur Sole aus Neustadt-Glewe betragen hat. Auch Indium und Gallium ließen sich in befriedigender Weise abscheiden, aber auch Zinn, Zink und Eisen wurden im Umfang von 30% (Fe) bis 52% (Sn) mit abgeschieden, sodass letztlich mit einem polymetallischen Konzentrat als Zwischenprodukt der Gewinnung zu rechnen ist. Durch Verwendung einer Schüttbettkathode konnte im vorliegenden Fall die Abscheidung von Co, Cu und Ni, Ga, In und Tl z.T. erheblich verbessert werden, während die Abscheidung von Te, Zn und Blei weniger gut gelang. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf die Art der sich initial bildenden Oberflächenlegierungen.

In diesem Zusammenhang erlangt die Problematik der Pb-Abtrennung, auch aus Gründen der an Pb gebundenen natürlichen Radioaktivität, erhebliche Bedeutung. Darauf wird nachfolgend exemplarisch eingegangen.

5.4.6 Elektrochemische Abtrennung von Pb über PbO_2

Die Striplösung, die bei der Reinigung der Kathoden bei den Abscheideversuchen im Labor anfällt, wurde dazu verwendet, um die Abtrennung des Bleis (Pb-210) unter realitätsnahen chemischen Verhältnissen zu demonstrieren. Hierfür wurde die salpetersaure Striplösung in den Anodenraum einer sog. H-Zelle mit zwei durch ein keramisches Diaphragma getrennten Elektrodenräumen eingebracht. Im Kathodenraum befand sich ebenfalls eine 1 M HNO_3 -Lösung. In beide Elektrodenräume waren jeweils ca. $2,5 \text{ cm}^2$ große Pt-Bleche als Elektroden eingebracht. Nachfolgend wurde mit $i=100 \text{ mA/cm}^2$ bei Raumtemperatur elektrolysiert und das in der Striplösung enthaltene Blei auf der Anode in Form von schwerlöslichem PbO_2 als dunkelbrauner Niederschlag abgetrennt (Abbildung 30). Dabei konnte innerhalb einer Stunde Versuchsdauer die Bleikonzentration der Lösung von 566 auf 7,9 mg/l verringert werden, was einer Ausbeute von 98,7% für PbO_2 entspricht. Weitere Versuche führten zu jeweils ähnlichen Ergebnissen. Damit wurde der praktische Nachweis erbracht, dass Pb (Pb-210) ggf. selektiv von den übrigen abgeschiedenen Metallen abgetrennt werden kann.



Abbildung 29: Selektive Abtrennung von Pb aus salpetersaurer Strip-Lösung durch Oxidation zu PbO_2

5.4.7 Zusammenfassung

Bereits mit Abscheideversuchen unter Verwendung einer vergleichsweise einfachen Elektrodenanordnung konnte gezeigt werden, dass die Abscheidung der elektrochemisch reduzierbaren Metalle auch In-situ unter realen Einsatzbedingungen prinzipiell möglich ist. Die Abscheidung erfolgte dabei in Form glatter Metallfolien bzw. Metallschichten. Deren Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften waren stark vom verwendeten Substrat abhängig. Radionuklide der Uran-Radium- und Thorium-Zerfallsreihen können hierbei in erheblichem Umfang angereichert werden.

Zur Optimierung des Abscheidungsprozesses wurde ein System mit Schüttbettkathode entwickelt und ersten Tests unterzogen. Bei den galvanisch abscheidbaren chemischen Elementen erreichte der Abscheidegrad Werte von 6 (Tl) bis >80% (Cu, Ni). In einer Vergleichmäßigung der Durchströmung, der Beseitigung konstruktiver Defizite und in der Verwendung eines besser geeigneten Kathodenmaterials werden die wichtigsten Ansatzpunkte für eine weitere Optimierung gesehen.

6. Untersuchungen zur Abtrennung von Lithium durch Fällung

Aufgrund der Analysendaten in Anhang 1, Anlage 1 können Thermalsolen grundsätzlich auch als Ressource für die Gewinnung von Lithium angesehen werden. Bei Gehalten bis zu 230 mg/l und entsprechenden Jahressförmern von ca. 17 t/a (Großschönebeck) scheint dies zumindest denkbar. Für die Abtrennung von Lithium direkt aus dem Förderstrom wäre primär eine Fällung in Form schwer löslicher Lithiumsalze in Betracht zu ziehen. Von den einfachen binären Lithiumsalzen weist Li_3PO_4 mit einer Löslichkeit von 0,3 g/l die kleinste auf, gefolgt von LiF (2,7 g/l) und Li_2CO_3 (13 g/l) /24, S. 187/. Die Daten beziehen sich auf 20°C. Für 100°C wird in der Literatur eine Löslichkeit von 8 g/l angegeben /31/ entsprechend einem Li-Anteil von 1,51 g. Über das Löslichkeitsverhalten in konzentrierter Kochsalzlösung bzw. in Thermalsolen liegen keine Informationen vor.

Aufgrund der teilweise um den Faktor 100 höheren Gehalte an Erdalkalitionen, die wesentlich schwerer lösliche Phosphate bilden ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), wären auf diese Weise nur Konzentrate mit einem Li-Anteil von weniger als 1% gewinnbar, deren weitere Aufbereitung als nicht rentabel angesehen wird, da hierzu das gebildete Fällungsprodukt mit konzentrierten starken Mineralsäuren erneut aufgeschlossen werden müsste. Zur vollständigen Umsetzung der zugesetzten Phosphationen wären zudem längere Verweilzeiten und damit vergleichsweise große Absetzanlagen erforderlich. Kann ein vollständiger Umsatz nicht garantiert werden, dann besteht ein großes Risiko für Scaling in den nachfolgenden Anlagenteilen und vor allem die Gefahr der Kolmation im Einspeicherhorizont. Dies kann die weitere Nutzung eines Standortes soweit einschränken, dass keine Nutzung mehr stattfinden kann. Ähnlich ist eine Fällung als Fluorid zu werten. Auch in diesem Falle reagieren vor allem Ca-Ionen zu sehr schwer löslichem Flussspat (CaF_2 , Löslichkeit 18 mg/l bei 20°C).

Es bietet sich daher nur eine Fällung als Carbonat an, was z.B. über die Zugabe von Na_2CO_3 zur geförderten Sole erreicht werden kann. Geschieht dies im hohen Überschuss, wie zur Fällung unter diesen Bedingungen erforderlich, können infolge pH-Wertverschiebung andere

hydrolysierbare Kationen (Fe, Mn) mit gefällt werden, sodass letztlich eine ähnliche Problematik wie zuvor diskutiert resultieren würde. Entsprechende Versuche mit Zugabe von Na_2CO_3 in stöchiometrischem oder überstöchiometrischen Verhältnis (1:2) führten nicht zu einer Fällung des Lithiums (Tabelle 18).

Tabelle 18: Versuchsergebnisse Li-Fällung

Li-Konzentration (mg/l)	Li-Konzentration (Mol/l)	Na_2CO_3 -Konzentration (Mol/l)	Verhältnis $\text{Li}^+:\text{CO}_3^{2-}$	gefällter Anteil (%)
350	0,05	0,025	1:1	<1
350	0,05	0,05	1:2	1,5
100	0,014	0,014	1:2	0

7. Untersuchungen zur selektiven Gewinnung von Cäsium und Rubidium aus Thermalsolen

7.1 Methoden zur selektiven Abtrennung

Für die Abtrennung der selteneren Alkalimetalle kann eine selektive Adsorption als Methode der Wahl angesehen werden. Zwar wäre je nach Ausgangskonzentration auch eine Fällung in Betracht zu ziehen. Das bekannteste Beispiel schwer löslicher Rubidium- und Cäsiumsalze sind die Hexachloroplatinate mit Löslichkeiten von etwa 90 (Cs) bzw. 300 (Rb) mg/l /24, S. 185/186/. Dies ist allerdings allenfalls für analytische Zwecke von Interesse.

In der Literatur wird von verschiedenen weiteren Fällungsmitteln berichtet, u.a. wird auf die erfolgreiche Fällung mittels Ammonium- oder Kaliumalaun verwiesen /32/, die allerdings bei niedrigen Ausgangskonzentrationen wie vorliegend wenig Aussicht auf Erfolg verspricht. Verschiedene Ferro- und Ferricyanide wurden in der Mitte des letzten Jahrhunderts für diesen Zweck getestet. Als vielversprechend erwiesen sich Nickel-, Kupfer(II)- und Eisen(III) – ferrocyanidverbindungen, wobei mit Nickel-Ferrocyanid die besten Ergebnisse erzielt werden konnten /33/. Diese Verbindungen werden auch als Adsorptionsmittel verwendet.

Versuche mit Wolframatophosphorsäure (PTA) /34/, /35/ erbrachten eine Rückgewinnung von 98% Cäsium aus der Lösung /36/, /37/. Des Weiteren wurden Studien mit Bismuthkaliumjodid und Silicomolybdänsäure /38/-/40/ durchgeführt. Als weitere Fällungsmittel wurden auch verschiedene Chloride von Zinn, Antimon, Jod und auch Oxal- und Chlorplatinssäure vorgeschlagen /38/, /39/. Viele der getesteten Fällungsmittel sind hierbei kostenintensiv, erbrachten eine unzureichende Abtrennung und erwiesen sich z.T. als instabil unter den anzuwendenden Reaktionsbedingungen.

Zumindest denkbar wäre auch die Verwendung von Kronenethern zur selektiven Abtrennung. Kronenether und deren verwandte Verbindungen sind durch ihre Käfigstruktur stereospezifische Extraktionsmittel und dadurch hochselektiv für die Cs^+ und Rb^+ -Kationen. Zur selektiven Extraktion von Cäsium wurde Dibenzo-18-Kronen-6-Ether (CSEX) entwickelt /41/, /42/. Die Geometrie des Kronenethermoleküls wird durch die Substituentengruppen starrer und dadurch selektiver für bestimmte Metallionen. Darüber hinaus wurde mit di-tert-butyl-21-Krone-7-Ether

eine weitere Kronenetherverbindung vorgeschlagen /43/. Der Hauptnachteile der Kronenether bestehen in ihrer chemischen Instabilität, in der Tendenz zur Bildung einer dritten Phase und in hohen Kosten /44/, /45/. Chlorierte Kobaltdicarbolyde (CCD) als Cäsium-Extraktionsmittel /46/ sind hochselektiv für Cäsiumionen aus sauren Lösungen und besitzen eine gute chemische Stabilität /47/. Unter Verwendung von Calixarenen konnte selektiv Cäsium separiert werden /48/, /49/. Der Hauptvorteil von Calixarenen gegenüber anderen Cäsium-Extraktionsmitteln ist, dass das Cäsium leicht aus dem Lösungsmittel unter Verwendung von Wasser oder verdünnten Salpetersäurelösungen entfernt werden kann. Nachteilig ist der hohe Preis dieser Extraktionsmittel. Mit Verweis auf die bereits benannten weiteren Nachteilen einer direkten Extraktion aus Thermalsolen ist auch dies nicht als gangbarer Weg für eine technische Gewinnung anzusehen.

7.2 Untersuchungen zur Abtrennung von Cs und Rb über die Adsorption an Co-/Fe-Cyanoferrat

In allen Versuchsreihen kam der kommerziell erhältliche Adsorber CsTreat® der Firma Fortum zum Einsatz. Dieses mit Kalium dotierte Hexacyanoferrat- (KCFC) Adsorbens wurde speziell für die Entfernung von Cs-137 aus kontaminierten Wässern entwickelt und besitzt eine sehr hohe Aufnahmekapazität und Selektivität. Es handelt sich hierbei um ein Feststoffgranulat, das beispielsweise erfolgreich für die Dekontamination des zur Kühlung der zerstörten Fukushima-Reaktoren eingesetzten Meerwassers verwendet wurde. In der folgenden Tabelle 18 sind einige Merkmale des Adsorbens aufgeführt.

Der Wirkungsmechanismus des Hexacyanoferratadsorbens basiert auf dem Ionenaustauscherprinzip. Das kubisch flächenzentrierte Kristallgitter von KCFC besteht aus Kalium-, Cobalt- und Eisenatomen. Der selektive Austausch erfolgt ausschließlich mittels des Austauschs der Kaliumatome/ionen durch adsorbierte Ionen/Atome mit ähnlichen chemischen Eigenschaften wie die Alkalimetalle Rubidium und Cäsium.

Tabelle 19: Eigenschaften von CsTreat®

Merkmal	Parameter
chemische Zusammensetzung	$K_2[CoFe(CN)_6]$ (KCFC)
Schüttdichte	0,67Kg/L
Korngröße	0,25-0,85 mm
Einsatzweise	Säulen- oder Bettbetrieb
Dekontaminationsfaktor	1000-5000
Einsatzbereich pH-Wert	1-13
Einsatzbereich Temperatur	bis 80°C
störende Ionen	Na^+ , K^+

Dabei wird im Zuge der Adsorption von Lithium das Metall physikalisch (Physisorption) und mit zunehmender Ionengröße von Cäsium und Rubidium chemisch (Chemisorption) im Kristallgitter gebunden. Der Mechanismus der Sorption von Cs bzw. Rb durch Hexacyanoferrate ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Hypothetisch wird von einer Sorption aus einer Kombination von physikalischer Adsorption und chemischen Ionenaustausch ausgegangen /50/. In der Praxis wird

die theoretische Maximaladsorption nicht erreicht, da anscheinend nur an der Oberfläche der Kristallgitter das Kalium gegen die gewünschten Adsorptive ausgetauscht wird /51/.

Entscheidend für eine ausreichende Adsorption ist neben einer hinreichenden Kontaktzeit auch, dass störende Ionen, wie diejenigen von Kalium und Natrium möglichst nicht oder zumindest in geringerer Konzentration in den Wässern vorhanden sind. Die Anwesenheit von Na^+ und/oder K^+ könnte die Adsorptionsfähigkeit laut Hersteller durch Besetzung der freien Kristallstellen deutlich herabsetzen. Studien deuten auf einen weniger großen Natrium-Kalium-Einfluss hin. Laut Nielsen et. Al. /51/ konnte bei der Entfernung von Cs in Milch bei einem Überschuss von Natrium und Kalium keine Beeinträchtigung der Sorptionskapazität festgestellt werden. Eine andere Studie konnte ebenfalls, selbst bei einer natriumreichen Matrix, kaum eine Beeinflussung auf die Cs-Sorptionsfähigkeit des CsTreat feststellen /52/. Erklärbar ist dies durch im KCFC Kristallgitter vorhandene dünnen durchlässigen (Poren)Kanäle von ca. $3,2 \text{ \AA}$ ($0,32 \text{ nm}$) /53/. Aufgrund dessen wird durch sterische Effekte die Diffusion für größere hydratisierte Ionen behindert und führt zu einer hohen Selektivität des Adsorbers. In Tabelle 20 sind die Ionenradien für die hydratisierten Ionen der Alkalimetalle aufgelistet. Allgemein ist der Grad der Hydratation umso größer je kleiner das Ion, d.h. die Beweglichkeit und Bindung an den Adsorber ist vom Umfang des hydratisierten Radius des Ions abhängig. Die Sorption von Lithium am Adsorber erscheint in Anwesenheit anderer Alkalimetalle als sehr gering. Auch die Differenz der Ionenradien zwischen Na^+ einerseits und Cs^+/Rb^+ andererseits ist mit $0,5 \text{ nm}$ noch relativ groß. Zwischen Cs und Rb sollten unter diesem Blickwinkel allerdings kaum Unterschiede im Sorptionsverhalten feststellbar sein.

Tabelle 20: Radien hydratisierter Alkaliionen

Ion	Li	Na	K	Cs	Rb
Radius in nm	0,34	0,276	0,232	0,228	0,228

Für die Untersuchung zum Adsorptionsverhalten wurden batch-Versuche durchgeführt. Hierzu wurde das Sorptionsmittel (KCFC) direkt in die mit dem Adsorptiv versetzte Kochsalzlösung gegeben und verrührt. Gleichbleibend waren jeweils das Volumen der Kochsalzlösung, die Temperatur, die Masse des Adsorbers und die Rührgeschwindigkeit. Variierende Versuchsfaktoren waren die Konzentration des Adsorptivs und die Kontakt/Versuchszeit.

Für die adsorbierenden Spezies Cäsium und Rubidium wurde jeweils 50 ml einer Stammlösung der entsprechenden Chloride mit einer Konzentration von 10 g/L Cs^+ bzw. Rb^+ verwendet. Reines CsCl und RbCl zur Herstellung dieser Stammlösungen wurden von Alfa Aesar bezogen. Als Matrix diente jeweils eine 3 molare Kochsalzlösung. Die Sorptionsversuche wurden in einem Becherglas durchgeführt, zum Erwärmen und Rühren diente ein Magnetprüher vom Typ Heidolph MR Hei-Standard mit Heizplatte und angeschlossenem Temperatursensor. In das Becherglas wurde zuerst 500 mL einer Lösung aus 3 molarer NaCl gegeben und nachfolgend mit einem Aliquot der Stammlösungen versetzt und unter ständigem Rühren mittels Magnetprüher bei $750 \text{ Umdrehungen/min}$ erwärmt. Bei konstanter Versuchstemperatur von 50°C wurden jeweils 5 g CsTreat ($\approx \text{cKCFC } 10 \text{ g/L}$) Adsorptionsmittel zur Lösung gegeben. Nach vorgegebener Versuchs-/Kontaktzeit wurde ein Teil der Suspension zur Trennung des Fluides vom Feststoff durch einen Papierfilter der Porengröße $8 \text{ }\mu\text{m}$ und daran anschließend zweimal durch $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ - Spritzenfilter zur Probennahme filtriert. Die jeweilige Ausgangs- und Endkonzentration des Adsorptiv in der Lösung wurden mittels ICP-MS analysiert. Die restliche Suspension wurde nach Sedimentation des

Feststoffes durch dekantieren vom Fluid getrennt. Der so gewonnene Feststoff (Adsorber + angelagertes Cs bzw. Rb und NaCl) wurde bei Raumtemperatur getrocknet und aufbewahrt.

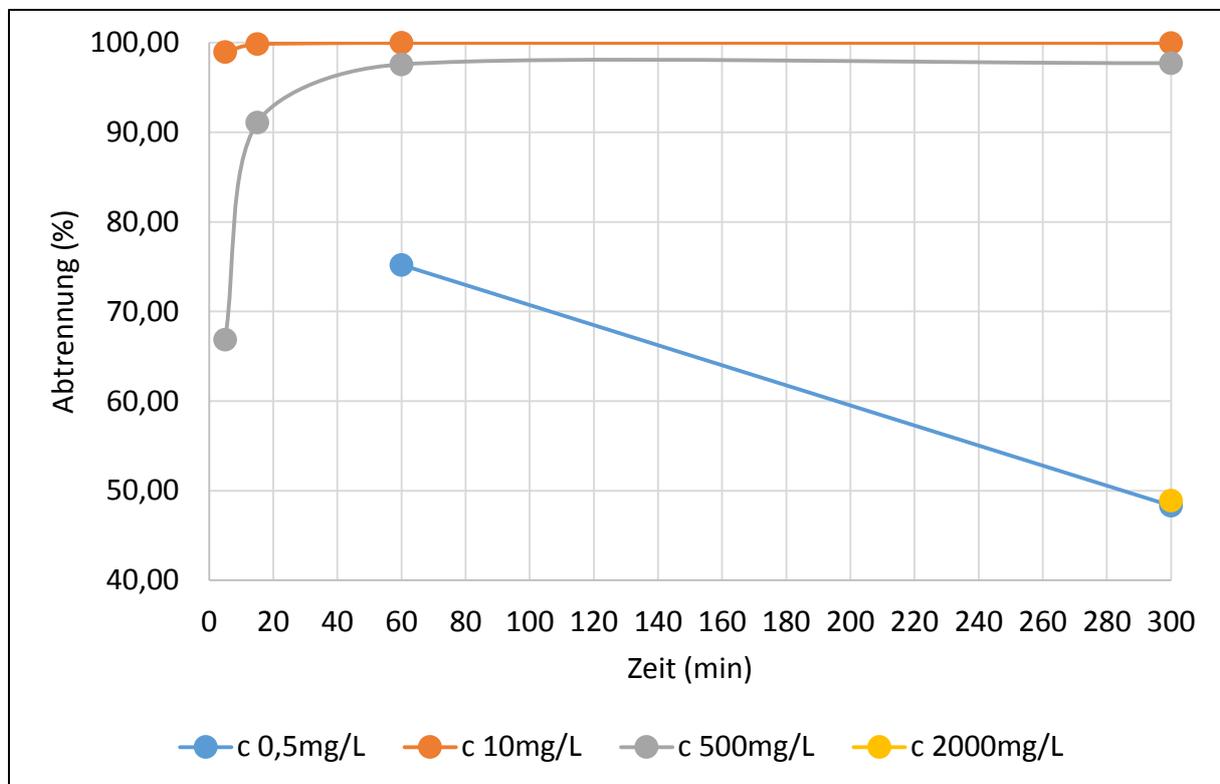
In Tabelle 21 und in den Abbildungen 30 und 31 sind die Versuchsergebnisse zusammengefasst. Die Adsorption und damit die Abtrennungseffizienz wurde entsprechend (XVII) berechnet. Die bei einer Ausgangskonzentration von ca. 0,5g/L Cäsium gemessenen Werte werden als zweifelhaft angesehen, denn sie würden auf eine sehr instabile Sorption hindeuten. Bei keiner anderen Messserie, weder beim Cs oder Rb konnte unabhängig von der Konzentration wie hier, bei Erhöhung der Messzeit eine „Rücklösung“ bereits sorbierten Adsorptiv in die Lösung in diesem Ausmaß beobachtet werden.

Tabelle 21: Ergebnisse Adsorptionsversuche

Versuchsdauer t (min)	Startkonzentration Rb/Cs (mg/l)	Konzentration zum Zeitpunkt t		Abtrennung (%)	
		Cs (mg/l)	Rb (mg/l)	Cs	Rb
0	0,5	0,000387	0,6560	0,0	0,0
60		0,000096	0,0455	75,2	93,1
300		0,000200	0,0486	48,3	92,6
0	10	8,95	9,37	0,0	0,0
60		0,0027	0,495	100,0	94,7
300		0,00381	0,277	100,0	97,0
0	500	441,0	510,0	0,0	0,0
60		10,7	19,3	97,6	96,2
300		10,1	11,1	97,7	97,8
0	2000	1810,0	1910,0	0,0	0,0
60		925,0	534,0	48,9	72,0
300		-	-	-	-
0	10	522,0	452,0	0,0	0,0
5		173,0	156,0	66,9	65,5
15		46,6	71,8	91,1	84,1
0	500	522,0	452,0	0,0	0,0
5		173,0	156,0	66,9	65,5
15		46,6	71,8	91,1	84,1

Konstant 93% Abtrennung bei 60 und 300 min Kontaktzeit deuten bei einer Konzentration von $\approx 0,5\text{mg/L Rb}^+$ auf das Erreichen eines konzentrationsabhängigen Adsorptionsmaximums hin. In den Versuchsreihen mit 10 und 500 mg/l Adsorptivkonzentration war beim Cäsium im Vergleich zum Rubidium eine durchweg höhere und schnellere Adsorption feststellbar, was auf eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit in den Hexocyanoferratadsorber und raschere Sorption an den freien Gitterplätzen schließen lässt. Bei einer Konzentration von 10mg/L Cs^+ kann demnach bereits nach fünf minütiger Versuchszeit eine 99-prozentige und ab 15 min Kontaktzeit eine 100-prozentige Adsorption erreicht werden. Begründet durch die geringere Diffusionsgeschwindigkeit und die etwas langsamere Anlagerung des Rubidiums an den Adsorber wird hierbei erst nach 300-minütiger Versuchszeit maximaler Adsorption von 97% erreicht. Bei einer Erhöhung der Konzentration auf $\approx 500\text{mg/l Cs}^+/\text{Rb}^+$ konnte nach 5 min Versuchszeit vom CsTreat mehr als 65% Cs/Rb adsorbiert werden. Die Adsorptionsrate steigt nach 60 min Kontaktzeit bei Cs und Rb bis auf 98 bzw. 96% an und stagniert bei fortlaufender Kontaktzeit bei ähnlichen Werten (Abb. 30, 31). In der Versuchsreihe 2g/L werden nach einstündiger Versuchszeit nur 49% der eingebrachten Cäsiumionen und 72% der Rubidiumionen adsorbiert. Allgemein wird eine nichtlineare Sorption

und eine direkte Abhängigkeit der Adsorptionseffizienz zur Adsorptivkonzentration und Kontaktzeit beobachtet. D.h. es ist eine bestimmte Kontaktzeit zur maximalen Adsorption von Cs/Rb notwendig und diese hängt von der vorhandenen Konzentration von Cs/Rb ab. In den Versuchen zeigten die Cäsiumionen eine etwas höhere Sorptionsgeschwindigkeit als die Rubidiumionen.



Abbildungung 30: Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Cs

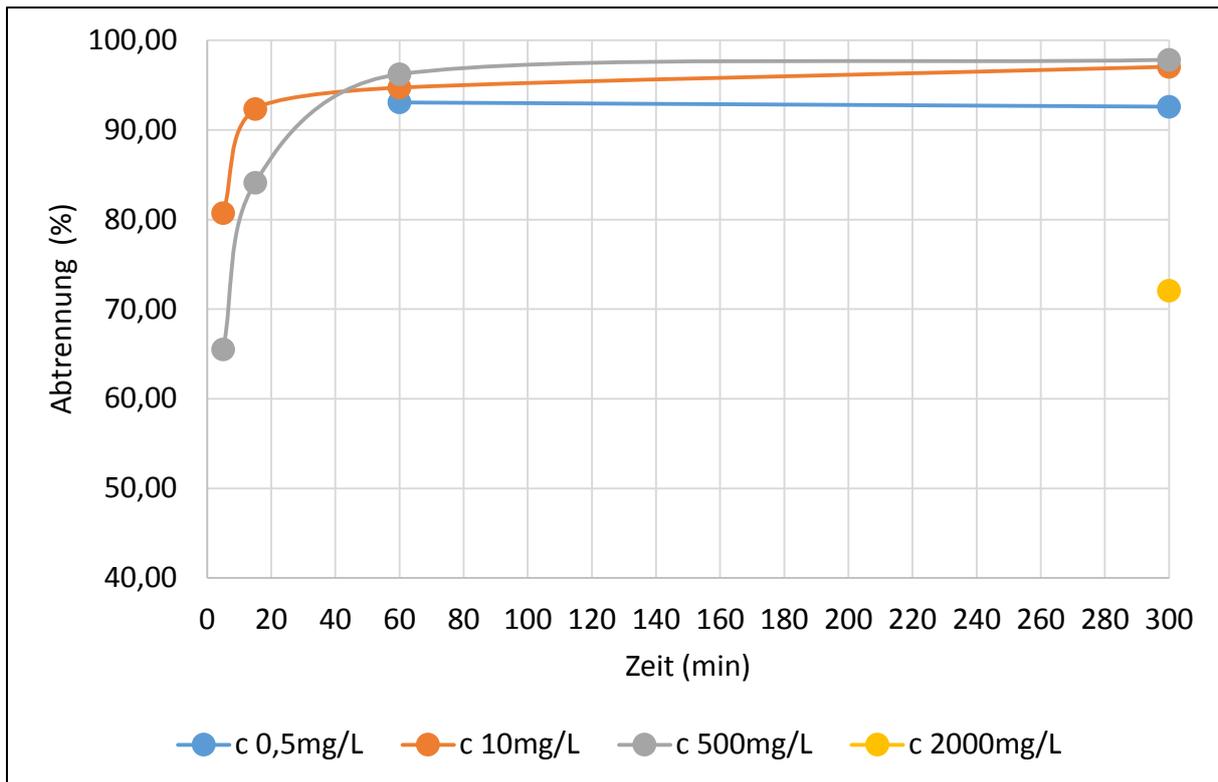


Abbildung 31: Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Rb

7.3 Versuche zur Remobilisierung von Cs und Rb

Zur Rückgewinnung der sorbierten Alkalimetalle sind verschiedene Verfahren denkbar. Bei einem thermischen Verfahren wäre aufgrund der relativ niedrigen Siedepunkte von Cs (690°C) und Rb (688°C) nur das Auffangen aus der Gasphase möglich. Technisch einfacher ist die Elution, d.h. das Herauslösen der adsorbierten Stoffe aus den KCFC-Adsorber durch ein geeignetes Lösungsmittel oder die Zerstörung des Adsorptionskomplexes durch z.B. Verbrennung oder oxidierendes Lösen.

In den durchgeführten Versuchen wurde die Wirksamkeit der Lösemittel Salz-, Schwefel- und Salpetersäure sowie von Natronlauge in unterschiedliche Konzentration durchgeführt. Die Versuche wurden bei 50 °C durchgeführt. Portionsweise wurden geringe Volumina an Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel zugegeben.

Die Versuche wurden wiederum als batch-Versuche mit Teilmengen des beladenen Adsorbens vorgenommen, wobei jeweils gleiche (brutto)Mengen mit jeweils gleichen Mengen des Elutionsmittels bzw. des Aufschlussmittels versetzt wurden. Die Versuche wurden ebenfalls bei 50°C unter Verwendung des o.g. Magnetrührers durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Da die genauen Einsatzmengen von Rb und Cs nicht bekannt sind, können die Ergebnisse nur zur halbquantitativen Bewertung dienen.

Die geringste Wirksamkeit bezüglich der Rücklösung der Alkalimetallspezies zeigte das HCl-haltige Elutionsmittel. Die Verwendung der Schwefel- und Salpeterlösung verbesserte die Elution von Cäsium und Rubidium.

Tabelle 22: Ergebnisse Remobilisierungsversuche

Elutionsmittel/Aufschlussmittel	Cs-Konzentration im Eluat (mg/l)	Rb-Konzentration im Eluat (mg/l)
3M HCL + H ₂ O ₂	14,5	14,5
3M H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	37,0	22,3
3M HNO ₃ + H ₂ O ₂	48,8	16,8
4M NaOH + H ₂ O ₂	112	128

Im sauren Milieu nimmt die Oxidationskraft des H₂O₂ zu, sie wird zusätzlich durch die Salpetersäure gesteigert. Am besten wirkte jedoch der oxidierende alkalische Aufschluss. Nachteilig bei den oxidierenden Aufschlüssen ist zwar die Zerstörung des Adsorbens, aber angesichts relativ hoher Preise für die seltenen Alkalimetalle scheint dies tolerierbar.

Insgesamt lässt sich einschätzen, dass die Anreicherung/Gewinnung von Cäsium und Rubidium aus konzentrierten Salzsolen praktikabel erscheint, da hierbei eine relativ einfache Technologie angewendet werden kann und kaum Änderungen der Hydrochemie zu erwarten sind. Der Einfluss der im Thermalwasser im Überschuss enthaltenen mehrwertigen Kationen auf die Abtrennung konnte nicht geprüft werden. Entsprechend der ausgewerteten Literatur (Einsatz zur Reinigung von Meerwasser) sollten schwerwiegende Störungen nicht zu erwarten sein.

8. Untersuchungen zur flüssig-flüssig-Extraktion von Spurenmetallen

8.1 Grundlagen

Die flüssig-flüssig-Extraktion ist ein in der chemischen Verfahrenstechnik und in der Rohstoffgewinnung sehr häufig angewandtes Verfahren, das immer in Betracht zu ziehen ist, wenn aus einer niedrig-konzentrierten Ausgangslösung (auch als Raffinatphase „RP“ bezeichnet) Stoffe (Metallionen) möglichst selektiv in eine Extraktphase („EP“, das Extraktionsmittel) überführt werden sollen. Voraussetzung dafür ist die unterschiedliche Stabilität der komplexiert vorliegenden Kationen in beiden Phasen. Aus thermodynamischer Sicht kann das unterschiedliche Verhalten der Komplexe in beiden Phasen über die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ beschrieben werden. Ein energetisch stabiler Zustand ist erreicht, wenn $\Delta_R G$ in beiden Phasen gleich groß ist. Dann gilt

$$\Delta_R G_{RP} = \Delta_R G_{RP}^0 + RT \times \ln(a_{RP}) = \Delta_R G_{EP} = \Delta_R G_{EP}^0 + RT \times \ln(a_{EP}) \quad (\text{XXII})$$

Das Verhältnis der Aktivitäten in beiden Phasen ergibt sich dann über die Beziehung

$$\ln \frac{a_{EP}}{a_{RP}} = \frac{\Delta_R G_{EP}}{R \times T} - \frac{\Delta_R G_{RP}}{R \times T} \quad (\text{XXIII}) /54/,$$

die nach Entlogarithmieren und Umformung für T=const. das Nernstsche Verteilungsgesetz in der Form

$$k = \frac{a_{EP}}{a_{RP}} \quad (\text{XXIV})$$

ergibt. In guter Näherung können die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzt werden.

Werden nun zwei miteinander nicht mischbare Flüssigkeiten (in der Regel eine wässrige Phase als Raffinat und eine organische (Extraktionsmittel) innig miteinander vermischt und nachfolgend die Phasen wieder getrennt, kann ein entsprechender Phasenübergang mit Anreicherung erzielt

werden. Nachfolgend sind noch eine Re-Extraktion aus der organischen Phase und eine Wäsche des Extraktionsmittels (sog. Scrubbing) nötig. Ggf. sind diese Schritte wiederholt auszuführen, um zu entsprechenden Anreicherung zu gelangen. Zur Verbesserung der Phasentrennung werden den Extraktionsmitteln sog. Verdüner beigegeben, wobei es sich häufig um aliphatische Kohlenwasserstoffe handelt. Oft wird dafür auf Kerosin zurückgegriffen. Dies ist wie bereits erwähnt wurde, sicherheitstechnisch relevant, insbesondere wenn der Einsatz bei höheren Temperaturen erfolgen soll. Auch die chemische Stabilität der Extraktionsmittel nimmt mit steigender Temperatur ab, was insgesamt kritisch zu betrachten ist. In Tabelle 23 sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften verbreitet genutzter Extraktionsmittel zusammengefasst. Die Angaben basieren auf den Stoffdatenblättern der Lieferanten, z.B. Merck oder Alfa Aesar.

Werden die z.B. durch galvanische Abscheidung und Wiederauflösung der Vorkonzentrate gewonnenen Lösungen für die selektive Extraktion genutzt, bestehen solcher Art Restriktionen nicht, da dieser Prozessschritt unabhängig von den Temperatur- und Druckverhältnissen im Thermalelektrolyse realisiert werden kann.

Tabelle 23: Stoffdaten von Extraktionsmitteln

Extraktions-/Fällungsmittel	Basis	Zielkomponenten	Siedepunkt [°C]	Flammpunkt [°C]	Dichte [g/cm³]
12-Krone-4	Kronenether	Li	61-70 °C	113	1,09
Cyanex 923	Alkylphosphinoxid	Li, Ga	310	182	0,88
Diethylhexylphosphat	Alkylphosphinoxid	In, Ga-Trennung	48	150	0,97
LIX 84-I	Oximbase	In, Ga, Tl	k.A.	> 70°C	0,89-0,91
Tributylphosphat_TBP	Phosphorsäureester	In, Ga, Tl, Li	289	146	0,97
Tributylphosphinoxid_TOPO	Alkylphosphinoxid	In, Ga, Tl, Li	212	252	0,88
Triisooctylamin	Alkylamin		k.A.	90	0,82
Tri-n-octylphosphinoxid	Alkylphosphinoxid	In, Ga, Tl, Li	212-213°C	252	0,88
Natriumaluminatlösung		Li	k.A.	k.A.	1,40
Natriumcarbonat		Li	1600	k.A.	2,53

Die Auswahl der Extraktionsmittel erfolgte auf Grundlage vorliegender Erfahrungen (TBP, TOPO, DEHP) bzw. ausgehend von einer entsprechenden Literaturrecherche, z.B. /55 – 57/.

8.2 Untersuchungen zur Extraktion von Indium, Gallium und Thallium aus Modelllösungen

Die Abtrennung von Indium-, Gallium- und Thalliumkationen aus synthetisch hergestellten (Aufschluss)Lösungen wurde zunächst mit Tributylphosphat (TBP) und LIX 84-I getestet (Tabelle 24). Für die Versuche kamen jeweils Ausgangslösungen mit einer Konzentration der abzutrennenden chemischen Elemente von jeweils 100 mg/l zum Einsatz. Das Phasenverhältnis Raffinat/Extrakt lag bei 1:1, wobei die Extraktphase jeweils 50 Vol% Verdüner enthielt. Zur Extraktion wurden beide Lösungen mittels Magnetprüher (Rührkreuz) jeweils 10 min intensiv vermischt. Nachfolgend wurde die dabei entstandene Emulsion in einen Scheidetrichter überführt und die Phasen wieder getrennt. Zur Ermittlung der Extraktionsausbeute bzw. zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten wurden jeweils aus der wässrigen Phase (Raffinat) vor dem Mischen und nach der Phasentrennung Proben für die chemische Analytik entnommen und wie bereits beschrieben mittels ICP-MS analysiert.

Sowohl dem TBP- als auch dem LIX-System ist gemeinsam, dass stark saure Lösungen für einen erfolgreichen Extraktionsprozess Voraussetzung sind. Diese Bedingung lässt sich im Zuge der Wiederauflösung der Vorkonzentrate erfüllen, nicht jedoch bei einer etwaigen Extraktion aus Thermalsole. Für die Wiederauflösung der galvanisch erzeugten Vorkonzentrate ist Salzsäure ein geeignetes Mittel. HNO₃ wäre ebenfalls geeignet, ist jedoch teurer. Weiterhin ist die Tendenz zur Bildung nitroser Gase zu beachten, speziell bei der Auflösung stärker Pb- oder Cu-haltiger Niederschläge und Verwendung höher konzentrierter Salpetersäure.

Mit TBP in Kerosin ist die Abtrennung der drei Metallkationen (In, Ga, Tl) aus stark salzsaurer Lösung ($C_{\text{HCl}} = 6\text{M}$), einer Temperatur von 25°C innerhalb von 10 min in sehr guten Extraktionsausbeuten ($E[\%] > 88\%$) möglich. Besonders hohe Verteilungskoeffizienten ($K = 124000$) wurden für Gallium ermittelt.

LIX 84-I in Kerosin eignet sich unter gleichen Extraktionsbedingungen ebenfalls für die Abtrennung von Gallium und Thallium, wobei die Extraktionsausbeute für Thallium bei 42% liegt. Indium kann mit LIX 84-I nicht isoliert werden. Allgemein liegen die Extraktionsausbeuten als auch die Verteilungskoeffizienten von LIX 84-I nach den durchgeführten Untersuchungen weit unter denen von TBP.

Tabelle 24: Extraktion von Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺ mit LIX 84-I und TBP in Kerosin.

Extraktionsmittel	Extraktionsbedingungen		Indium		Gallium		Thallium	
			E [%]	K	E [%]	K	E [%]	K
TBP/Kerosin_60/40	6M HCl	pH < 0, 25°C, 10 min	99	120	100	124000	88	7,3
LIX 84-I/Kerosin_30/70		pH ~ 8, 25°C, 10 min	k.E.	-	k.E.	-	k.E.	-
LIX 84-I/Kerosin_30/70	6M HCl	pH < 0, 25°C, 10 min	k.E.	-	94	17	42	0,7

Die Minimierung des Chemikalieneinsatzes ist eine wichtige Voraussetzung für eine wirtschaftliche und umweltschonende Abtrennung von seltenen strategischen Rohstoffen. In diesem Zusammenhang wurde die Abhängigkeit der Extraktionsausbeute und des Verteilungskoeffizienten von der Säurekonzentration, zunächst an den Systemen Gallium_LIX 84-I und Gallium_TBP in Kerosin untersucht. Die Wasserstoffionenkonzentration der synthetischen Gallium(III)-Lösung (500 bzw. 1000 mg/l Ga³⁺) wurde über die Verwendung unterschiedlich konzentrierter Lösung mit C_{HCl} zwischen 0,5 und 6,0 Mol/l variiert. Die in Tabelle 25 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, dass mit dem System LIX 84-I in Kerosin eine Abtrennung des Galliums ausschließlich aus 6M HCl möglich ist. Die Extraktionsausbeuten bewegen sich unabhängig von der Temperatur oberhalb 94 %.

Mit dem System TBP/Kerosin konnten aus 4M und 6M Salzsäurelösung Extraktionsausbeuten von 100% erreicht werden. Auch für 2M salzsaurer Lösungen wurden beachtliche Extraktionsausbeuten von mehr als 88% erhalten. Hervorzuheben ist der Einfluss der Säure- bzw. Wasserstoffionenkonzentration auf den Verteilungskoeffizienten und Extraktionsausbeute (Abbildungen 32, 33). Bei der Extraktion mit TBP nimmt der Verteilungskoeffizient mit steigender Säure- bzw. Wasserstoffionenkonzentration stark zu und erreicht für 6M HCl einen Maximalwert von 122000. Ein direkter Einfluss der Temperatur auf Extraktionsausbeute und Verteilungskoeffizienten kann anhand der bisherigen Ergebnisse nicht formuliert werden.

Tabelle 25: Extraktion von Ga³⁺ mit LIX 84-I und TBP in Kerosin in Abhängigkeit von c_{HCl}

c _{HCl} [mol/L]	LIX 84-I/Kerosin_30/70				TBP/Kerosin_60/40			
	T = 25 °C		T = 60 °C		T = 25 °C		T = 60 °C	
	E [%]	K	E [%]	K	E [%]	K	E [%]	K
0,5	0	0	0	0	0	0	-	-
1	0	0	0	0	0	0	15	0,2
2	0	0	0	0	88	8	94	17
4	0	0	0	0	100	4218	100	5050
6	94	16	95	21	100	122000	100	19519

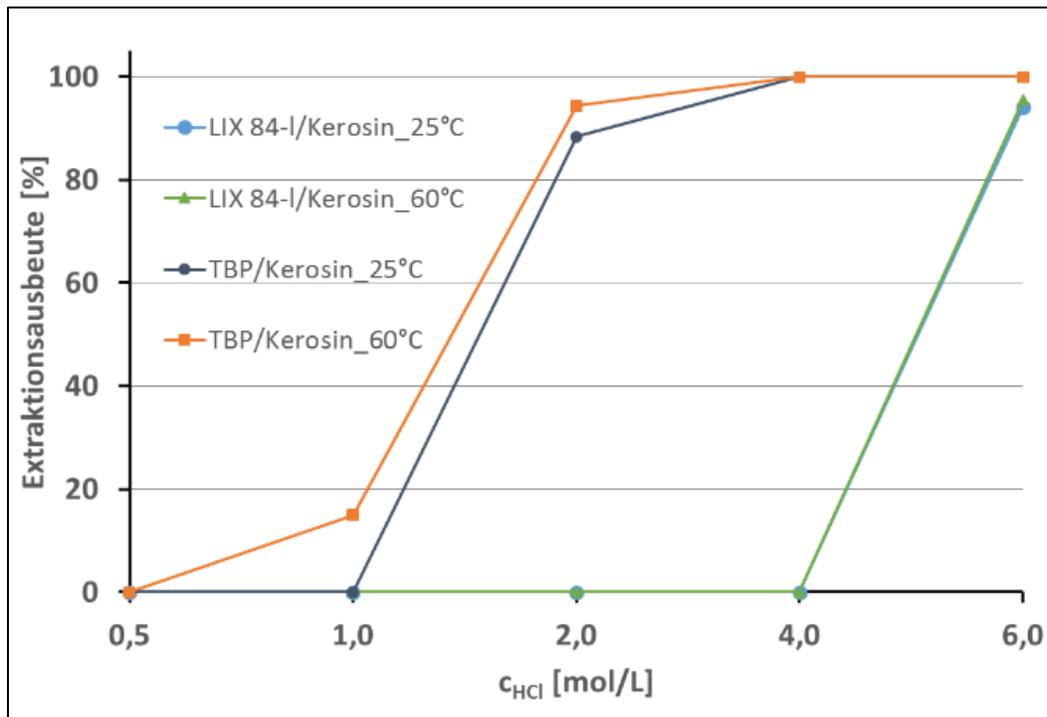


Abbildung 32: Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Extraktionsausbeute für Gallium

Für eine effektive Extraktion ist demnach mindestens eine Ausgangslösung mit 2 Mol/l HCl zu wählen.

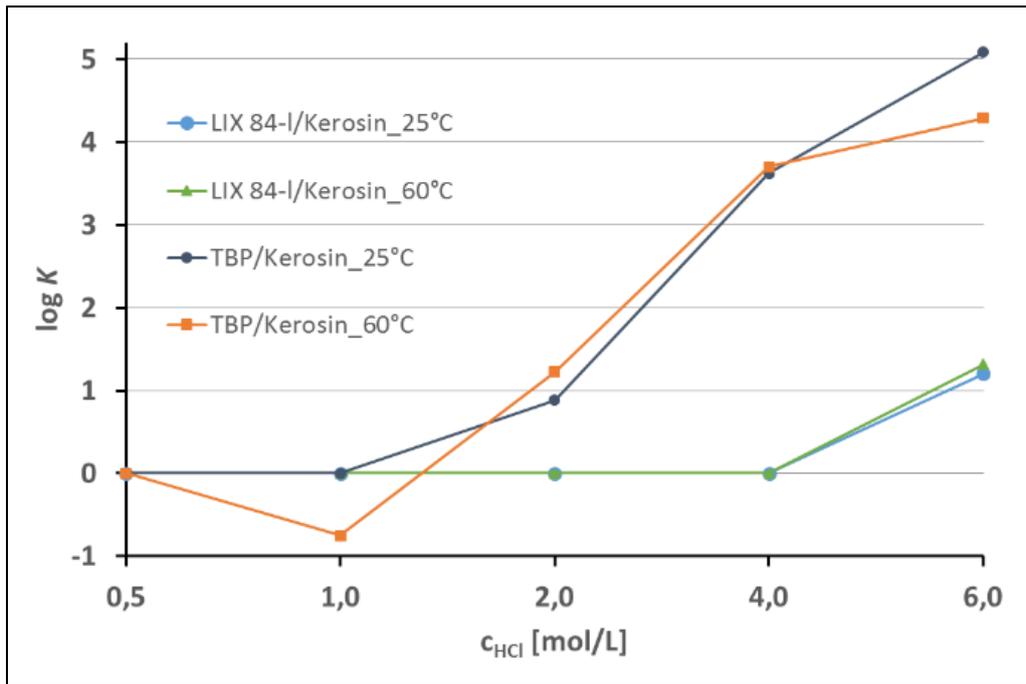


Abbildung 33: Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf den Verteilungskoeffizienten für die Extraktion von Gallium

Die nachfolgende Abbildung vermittelt einen Überblick über die Extraktionsausbeuten für verschiedene Metalle in Abhängigkeit von Extraktionsmittel und vom pH-Wert. Demnach eignen sich TBP und LIX-84 vor allem für eine Extraktion aus sauren Lösungen, während D2EHPA sich besonders für alkalische System eignet.

	Fe	Ga	In	Tl	V
pH	6M HCl <i>pH = -0,4</i> <i>pH = 10</i>				
LIX 84-I	38	95 0	0 0	42	0
TBP	100	100 0	99 0	88	0
Cyanex 923		60 33	22 65		0
D2EHPA		100	97		17


 Zunehmende Ausbeute

Abbildung 34: Extraktionsausbeuten für verschiedene Metalle und Extraktionsmittel

9. Aspekte der technischen Umsetzung

9.1 Übertragbarkeit in die Praxis und Vorstellungen zur Systemintegration in Geothermieranlagen

Die Bewertung der Möglichkeiten zur Übertragbarkeit/Anwendung in der Praxis muss sich wie bereits angesprochen sehr stark an den Geothermie-typischen Rahmenbedingungen orientieren. Es konnte auch im Rahmen von In-situ-Versuchen gezeigt werden, dass die galvanische Metallabscheidung diesen Anforderungen gerecht werden kann. Bei befriedigenden Stoffausbeuten und ohne größere Änderungen im hydrochemischen System konnten Metalle in fester Form auf einem Träger abgeschieden werden. Das hierfür entwickelte System trägt den Charakter eines Prototypen und zeigte in den ersten In-situ-Anwendungsversuchen noch Defizite vor allem im hydraulischen Bereich. Gemeint ist hiermit speziell eine unerwünschte Umströmung, was zu einem für technische Zwecke derzeit noch nicht befriedigenden Verweilzeitverhalten führte. Auch die Adjustierung der Anodenreaktion bedarf noch weiterer Untersuchungen. Diese noch offenen Fragen werden aber mit überschaubarem Aufwand zu lösen sein.

Auch hinsichtlich der spezifischen Adsorption von Cäsium und Rubidium bestehen gute Aussichten im Hinblick auf eine Anwendung in heißen Thermalsolen. Das verwendete Adsorbens verhielt sich stabil in der Modellssole und zeigte auch bei großem Überschuss des Basiselektrolyten (NaCl) eine gute Selektivität und Ausbeute. Damit sind zwei wichtige Grundvoraussetzungen für eine technische Anwendung erfüllt. Allerdings konnten mit dem aufwendig recherchierten Material noch keine In-situ-Untersuchungen durchgeführt werden, sodass der Nachweis einer Verwendbarkeit unter Praxisbedingungen hier noch aussteht.

Fällungsverfahren lassen hingegen keinen erfolgreichen Einsatz erwarten. Auch die Anwendung einer flüssig-flüssig-Extraktion unter In-situ-Bedingungen ist nicht empfehlenswert. Zur Anreicherung aus Vorkonzentraten unter weit weniger anspruchsvollen Einsatzbedingungen ist sie hingegen gut geeignet. In der Praxis würde man einen solchen Schritt aber eher bei einem entsprechend ausgerichteten Unternehmen ansiedeln, das sowohl über die notwendigen Betriebserfahrungen als auch über die benötigten Ausrüstungen hierfür verfügt. Weitere Betrachtungen hierzu werden deshalb nicht vorgenommen.

Im Hinblick auf den erreichten Arbeitsstand und der aufgezeigten grundlegenden Optimierungsmöglichkeiten wurde der Diskussionsschwerpunkt auf eine vorläufige und prinzipielle Betrachtung gelegt. Weder eine für ein technisches Up-scaling unmittelbar geeignete Konstruktion des Systems noch hinreichende Erfahrungen zum Betrieb konnten der weiteren Betrachtung zugrunde gelegt werden.

Gemäß den bisherigen konzeptionellen Vorstellungen ist die Implementierung eines solchen galvanischen Abscheiders in den Anlagenkreislauf geothermischer Anlagen mit relativ geringem technischem Zusatzaufwand realisierbar. Neben dem eigentlichen Abscheider als Hauptkomponente werden als zusätzliche technische Ausrüstungen der zugehörige Rohrleitungsbau einschließlich Steuerventile, eine Reihe zusätzlicher Sensoren und deren Einbindung in das Prozessleitsystem, optional größer dimensionierte Filter vor der Reinjektionspumpe (Vorsichtsmaßnahme) und zusätzliche Speichermöglichkeiten für die Regenerierlösung benötigt. In Abbildung 35 ist die Einbindung einschließlich der Schnittstellen zur Anlage schematisch dargestellt.

Insgesamt sind die zu erwartenden Aufwendungen für die Integration einer Scaleabscheidung im Vergleich zu den Gesamtkosten der Anlage als marginal anzusehen.

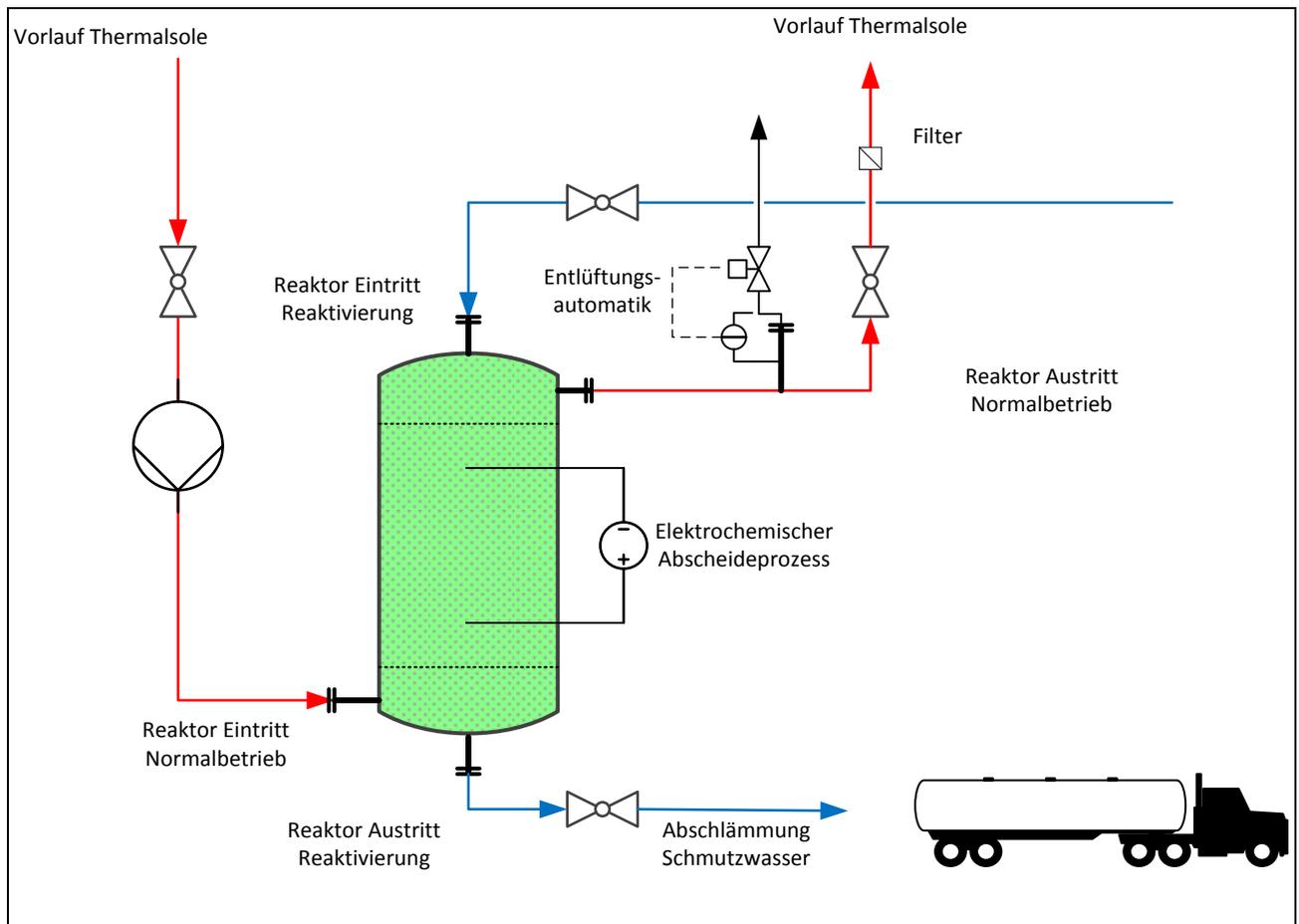


Abbildung 35: Verfahrensfließbild (vorläufig) zur Einbindung eines elektrochemischen Abscheiders in eine Geothermieanlage /59/

Die im Fließbild vor dem Abscheider angeordnete Druckerhöhungspumpe ist optional. Ob sie benötigt wird, hängt stark vom Vordruck im Förderstrom sowie von der Optimierung von Abscheider und Abscheideprozess ab. Hierbei sei speziell auf die Volumenzunahme der Kugeln in der Festbettkathode mit zunehmender Beladung hingewiesen. Je nach Dimensionierung der Schüttung, zu behandelndem Volumenstrom, abzuschheidender Metallmenge und Selektivität der Abscheidung können sehr unterschiedliche zeitliche Verläufe der Beladung und des Druckverlustes resultieren, denen dann vorzugsweise durch geeignete Regenerationszyklen zu begegnen ist.

Die Anordnung sollte vorzugsweise in unmittelbarer Nähe der Förderbohrung erfolgen, um Stoffverluste durch Scaling zu vermeiden und um gleichzeitig alle nachfolgenden Rohrleitungen und sonstigen Anlagenkomponenten vor Scaling schützen zu können. Die bei der Regenerierung entstehende konzentriertere Metallsalzlösung wird aufgearbeitet. Dabei wird es sich um vergleichsweise kleine Mengen von je nach Rohstoffgehalt ca. 50 m³/a handeln, wenn man exemplarisch die Gewinnung von ca. 5 t/a an seltenen Metallen je Bohrung und Löslichkeiten von ca. 1 kmol/m³ (ca. 10 – 15%ige Lösungen) zugrunde legt, was für viele Nitrat- und Chloridsalze zutreffend wäre.

9.2 Kosten-Nutzen-Aspekte

Im Folgenden soll eine vorläufige und orientierende Bewertung der Gewinnung seltener Metalle aus Thermalsolen unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten erfolgen. Die Kostenabschätzung wurde auf Basis erster Vorstellungen zum technischen Aufbau eines (galvanischen) Abscheidesystems und zu dessen Anbindung an eine Geothermieanlage vorgenommen. Die dafür mit einiger Sicherheit benötigten Ausrüstungskomponenten einschließlich zu erwartender ca.-Kosten sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Tabelle 25: Preise für Komponenten eines technischen Abscheiders

Nr.	Bezeichnung	Anzahl	Stückpreis	gesamt €
1	Dreiwegeventil, elektrisch	2	7.500	15000
2	Zweiwegventil, elektrisch	8	2500	20000
3	Filtereinheit	1	10000	10000
4	galvan. Abscheider	1	20000	20000
5	Rohrleitungsbau	1	10000	10000
6	Drucksensoren, piezo	1	2200	2200
7	Temperatursensoren, PT100	2	750	1500
8	Durchflusssensoren (MID)	1	3500	3500
9	pH-Sensor mit Verstärker	1	2500	2500
10	Füllstand (kapazitiv)	2	1500	3000
11	Leckagesensor	2	500	1000
12	Pumpe Regeneratkreislauf	1	3000	3000
13	Gleichstromversorgung	1	5000	5000
14	Anoden	1	5000	5000
15	Schüttbettkathode	1	10000	10000
16	Separator	1	5000	5000
17	Prozesssteuerung (SPS)	1	12000	12000
18	Kleinmaterial	1	3000	3000
19	EMSR-Installation	1	10000	10000
20	Planungs-/Genehmigungskosten	1	20000	20000
gesamt				161700

Die Kostenangaben beruhen überwiegend auf Erfahrungswerten (Angebote, Katalogpreise), z.T. jedoch auch auf Schätzungen. Solche Positionen sind mit „*“ gekennzeichnet. Sie betreffen in erster Linie den

Abscheider selbst, dessen konkrete Auslegung noch weiterer Entwicklungsarbeit bedarf. Auch die Kosten für EMSR-Installation sowie für die Planung und Genehmigung wurden geschätzt. Insgesamt ergeben sich auf diese Weise vorläufige Investitionskosten in Höhe von rund 162.000 €. Die Filtereinheit ist optional. Für die Kosten-Nutzenbewertung sind jedoch weniger die einmalig anfallenden Investitionskosten sondern die laufenden Betriebskosten maßgeblich.

Um diese näherungsweise zu ermitteln wurden folgende Annahmen getroffen:

- i) Die Investition wird mit einem Satz von 10% p.a. abgeschrieben.
- ii) Für die Betreuung/Wartung der Anlage wird durchschnittlich 0,1 Vollzeitstelle benötigt.
- iii) Für den Bezug von Elektroenergie wird ein Kostenansatz von 0,22 €/kWh angenommen
- iv) 2 x jährlich erfolgt ein Abtransport von Rohstoffkonzentratlösungen zur Weiterverarbeitung

Die näherungsweise zu erwartenden Kosten sind in Tabelle 27 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 27: Zu erwartende Betriebskosten einer Rohstoffgewinnung aus Thermalsole

Nr.	Kostenart	Anzahl	EP €	gesamt €
1	Abschreibung	1	16170	16170
2	Chemikalien (Säuren, Anolyt)	10	300	3000
3	Elektroenergie 7500 Bh/a	12000	0,22	2640
4	Transporte	2	1500	3000
5	Entsorgung Anolyt	5	250	1250
6	Wartung/Instandhaltung	1	2000	2000
7	Personal 0,1 VbE	0,1	50000	5000
Summe				33060

Bh: Betriebsstunden

Weitere zu berücksichtigende Kostenpositionen sind der Bezug von Chemikalien (anorg. Säuren) für die Regeneration des Abscheiders und für die Herstellung des Anolyten, Entsorgungskosten für verbrauchten Anolyten sowie Wartungs- und Instandhaltungskosten (Material). Insgesamt könnten sich diese Kosten auf ca. 33.000 €/a belaufen.

Diesen Kosten sind nun die Erlöse aus einer stofflichen Nutzung gegenüberzustellen. Hierbei wurde eine Verwertung von Massenkomponenten wie NaCl und KCl nicht berücksichtigt. Allein bei Verwertung als Streusalz (Preis ca. 20 €/t) und einer Jahresproduktion von 100 kt ließen sich hierdurch Erlöse von ca. 2 Mio. €/a generieren. Allerdings wäre es auch in diesem Falle erforderlich, Komponenten zuvor abzutrennen, die eine Vermarktung stören. Hierzu gehören neben den geogenen Radionukliden auch Pb, As, Cd, Tl und teilweise auch weitere seltene Metalle (In, Ga, Te, Ni, Co). Dies könnte auf die bereits umfangreich beschriebene Weise über galvanische Abscheidung erfolgen und würde letztlich auch auf eine Anreicherung zu Vorkonzentraten hinauslaufen.

Die Abschätzung der Erlöse für die seltenen Metalle wurde auf Grundlage der in den Tabellen 3, 4 und 5 angegebenen Daten zu Konzentration, Fördermengen und von aktuellen Preisen exemplarisch für die Bohrungsstandorte Neustadt-Glewe und Großschönebeck vorgenommen. Abweichend von den Fördererszenarien in Tabelle 4 wurde für Gallium, Indium, Thallium und Mangan mit einer Ausbringung von 50% kalkuliert. Komponenten, für die der zu erwartende Erlös niedriger als

1.000 €/a ist, wurden nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse der Abschätzung können Tabelle 28 entnommen werden.

Der mit Abstand größte Anteil an den Erlösen entfällt jeweils auf die seltenen Alkalimetalle Cäsium und Rubidium, die im Falle des Standortes Neustadt-Glewe für 99,2% und im Fall von Großschönebeck für 96% der möglichen Gesamterlöse entfallen würden. Da es sich bei Cs und Rb derzeit noch um sehr kleinvolumige Märkte im Hochtechnologiebereich handelt, können zusätzlich in den Markt eingebrachte Mengen zu stärkeren Preisschwankungen führen, sodass wahrscheinlich mit erheblich niedrigeren als den hier veranschlagten Erlösen zu rechnen ist. Unabhängig davon scheint das Erlöspotential hinreichend, um selbst bei weit niedrigeren Erlösen noch eine wirtschaftliche Gewinnung zu erlauben. Im Falle von Großschönebeck könnten auch über eine Edelmetallgewinnung erhebliche Erlöse generiert werden. Die Thermalsole aus Neustadt-Glewe wurde dahingehend noch nicht untersucht. Silber ist dort nur in geringsten

Spuren nachweisbar. Falls sich frühere Befunde bestätigen lassen, wäre allerdings eine Co-Abscheidung von Palladium von Interesse. Neben der Gewinnung der o.g. Stoffe scheint auch diejenige von Thallium und Mangan sowie ggf. von Gallium von Interesse.

Tabelle 28: Abgeschätzte Bruttoerlöse aus der Gewinnung seltener Metalle

chem. Element	Fördermenge kg/a		brutto-Erlöse €/a	
	Neustadt-Glewe	Großschönebeck	Neustadt-Glewe	Großschönebeck
Au	0	5,4	0	197.100
Ag	0	1,62	0	6.060
Cs	5,4	0	64.800	0
Rb	675	810	8.437.500	10.125.000
Ga	10	30	2.800	8.400
In	10	0	3.200	0
Tl	10	35	45.000	157.500
Cu	0	427,5	0	2.052
Mn	2500	4325	9.500	16.435
Summe			8.562.800	10.512.550
Erlös Konzentrat		5%	428.140	525.630
		10%	856.280	1.051.260

*Abschätzung auf Basis aktueller Börsenkurse

Die bisherige Betrachtung ging von einer Verwertung als jeweils reines Metall bzw. Metallsalz aus. Dazu wäre aber eine Raffination seitens der Anlagenbetreiber erforderlich. Dies scheint bei dem breiten Spektrum weiterzuverarbeitender Stoffe weder technisch noch ökonomisch sinnvoll. Deshalb wurde in einem weiteren Schritt angenommen, dass für entsprechende gemischte Vorkonzentrate nur 5-10% der zuvor ermittelten Erlöse für reine Metalle einzubringen sind. Selbst wenn man diese relativ niedrigen Erlöse von jeweils rd. 430.000 bzw. 526.000 €/a annimmt, übersteigt dies deutlich die abgeschätzten Betriebskosten in Höhe von ca. 33.000 €/a. Auch bei deutlich geringeren als den hier angenommenen Erlösen sollte eine wirtschaftliche Gewinnung darstellbar sein.

Würde man auf die Gewinnung von Cs und Rb verzichten oder aus technischen- oder Marktgründen verzichten müssen, verblieben für den Fall Neustadt-Glewe Erlöse von ca. 60.000 €/a und für Großschönebeck ca.388.000 €/a. Da dabei die chemischen Elemente Tl, Ag und Ga maßgeblich zu den Erlösen beitragen, wäre hier eine weitere Aufarbeitung auf höher reines Au, Tl und Ga bzw. Mn-salze durchaus zu überdenken. Andernfalls müsste auch hier von Preisabschlägen in Höhe von 80-90% bei der Abgabe von Vorkonzentraten ausgegangen werden. Daraus würden verbleibende Erlöse von 12.000 €/a (Neustadt-Glewe) bzw. 77.500 €/a (Großschönebeck) resultieren. Damit wäre eine alleinige Rohstoffgewinnung auf Basis elektrochemisch abscheidbarer Metalle für den Anwendungsfall Neustadt-Glewe wirtschaftlich

nicht mehr tragfähig. Die Einschätzung ändert sich jedoch, wenn man die Rohstoffgewinnung begleitend in einem galvanischen Prozess zur Verhinderung von Scaling integriert. Dann können selbst die derzeit wegen allgemein gesunkener Rohstoffpreise niedrigen Erlöse in substantiellem Anteil zur Kostenkompensation beitragen. Unabhängig davon liegen in diesem Fall die größeren Ertragspotentiale bei der Gewinnung von Cs und Rb bzw. von Massenrohstoffen, die mit einiger Wahrscheinlichkeit wirtschaftlich realisierbar ist und bei der dann als Nebenprodukt auch die o.g. seltenen Metalle gewonnen werden können.

9.3 Fazit und weiterer Entwicklungsbedarf

Die vorliegenden Untersuchungs- und Entwicklungsergebnisse lassen erkennen, dass es speziell im Bereich des Norddeutschen Beckens Geothermie- bzw. Bohrungsstandorte mit deutlich erhöhten Gehalten an seltenen und strategischen Metallen gibt. Teilweise sind Konzentration und mögliche Fördermengen ausreichend hoch, um bereits bei heutigen relativ niedrigen Preisen für die o.g. Metalle eine wirtschaftliche Gewinnung in Aussicht stellen zu können. Für den Modellstandort Neustadt-Glewe sind die ableitbaren Aussagen zur Wirtschaftlichkeit derzeit grenzwertig. Eine technische Umsetzung wäre nur mit entsprechender Förderung als Modellprojekt bzw. in Zusammenhang mit einer gleichzeitigen Vermeidung von Scaling für das Unternehmen tragbar. Unbeschadet dessen scheint es aber durchaus möglich, an anderen geeigneten Standorten in Deutschland eine umweltschonende Gewinnung seltener Metalle mit positivem wirtschaftlichem Ergebnis zu realisieren. Wünschenswert wäre in diesem Zusammenhang, die Erschließung von Thermalsolevorkommen gezielt auch in geochemisch attraktiven Regionen vorzunehmen. Weiterführend werden Anwendungsmöglichkeiten hinsichtlich Rohstoffgewinnung auch für Formationswässer gesehen, die im Zuge der Erdgasförderung gehoben werden und deren Entsorgung unter Umweltaspekten u.a. wegen z.T. erheblicher Schwermetallbelastung zunehmend Probleme bereitet.

Für eine Gewinnung durch gesteuerte Abscheidung eignen sich nach bisherigem Erkenntnisstand lediglich die Verfahren galvanische Abscheidung (reduzierbare Metalle) und selektive Adsorption (schwerere Alkalimetalle). Für die galvanische Abscheidung wurde ein Abscheider mit Schüttbettkathode als Prototyp entwickelt und unter In-situ-Bedingungen getestet. Das Funktionieren konnte nachgewiesen werden. Untersuchungen zur selektiven Adsorption blieben auf den Labormaßstab beschränkt, die Ergebnisse sind aber aussichtsreich.

Die bisher erzielten Ergebnisse sind für eine unmittelbare technische Umsetzung noch nicht geeignet, sie bieten für eine Weiterentwicklung jedoch eine sehr gute Ausgangsbasis. Schwerpunkte einer solchen Weiterentwicklung sind u.a. die hydraulische Optimierung des galvanischen Abscheidersystems, die Optimierung des Anolytensystems und die Erprobung im Pilotmaßstab. Letzteres ist grundlegende Voraussetzung zur Gewinnung belastbarer Daten für die Auslegung einer technischen Anlage.

Im Falle der spezifischen Adsorption müssen neben einer Erprobung unter In-situ-Bedingungen auch noch die Entwicklung/Konstruktion einer entsprechenden Apparatur erfolgen.

Im Zuge dieser noch durchzuführenden Entwicklungsarbeiten muss dann auch eine erneute und ausführlichere Betrachtung zur Wirtschaftlichkeit erfolgen, zweckmäßigerweise unter Einbeziehung von Unternehmen aus den Bereichen Anlagenbau und Sondermetallgewinnung/Recycling. Mit einem Entwicklungsaufwand von weiteren ca. zwei Jahren ist zu rechnen.

10. Öffentlichkeitsarbeit

Die Durchführung des Vorhabens wurde mit öffentlichen Mitteln unterstützt, sodass die gewonnenen Ergebnisse prinzipiell auch der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden sollen. Während der Laufzeit des Vorhabens wurden zwei Konferenzbeiträge zu internationalen Tagungen mit Bezug zur Rohstoffgewinnung bzw. zur Geothermie eingereicht, die auch angenommen wurden. Dabei handelte es sich um folgende:

-IMWA 2016 - Mining Meets Water, Leipzig

-Internationaler Geothermiekongress Essen 2016 /60/: „Elektrochemische Abtrennung scalingrelevanter Schwermetallkationen und geogener Radionuklide aus geothermalen Tiefenwässern“

In beiden Vorträgen wurden jeweils auch Aspekte der stofflichen Nutzung von Thermalsolen behandelt. Sofern sich die Gelegenheit dafür bietet, soll auch auf weiteren Fachveranstaltungen eine Vorstellung erfolgen. Dies dient auch dem Zweck, die Branche weiter für die vorgeschlagene synergetische Nutzung der Tiefenwässer sowohl zu energetischen Zwecken als auch für eine stoffliche Nutzung zu sensibilisieren.

Weiterhin wurde basierend auch auf den Ergebnissen dieses Vorhabens im Jahr 2016 eine Patentanmeldung vorgenommen. Diese trägt die Bezeichnung „Verfahren zur Behandlung von Geothermalfluid- oder Formationswasserströmen durch kontinuierliche elektrochemische Abtrennung reduzierbarer Metall- und / oder Metalloidionen aus dem Förderstrom“. Die amtliche Sperrfrist läuft derzeit noch, sodass gegenwärtig auf nähere Angaben hierzu verzichtet wird.

11. Literaturverzeichnis

- /1/ Bundesverband Geothermie, Stand April 2016, www.geothermie.de
- /2/ „Rohstoffe für Zukunftstechnologien“, Fraunhofer ISI/IZT 2009 im Auftrag von BMWi/BMU
- /3/ Friedrich, H. – J.: Schlussbericht Teil 2 Scaling und Korrosion, Verbundvorhaben Langfristige Betriebssicherheit geothermischer Anlagen – Teilprojekt Mobilisierung und Ablagerungsprozesse natürlicher Radionuklide, Dresden 2009
- /4/ R. Brdicka: Grundlagen der physikalischen Chemie, Berlin 1982, S. 54/55
- /5/ Friedrich, H. – J., Jaeschke, R., Müller, B., Zschornack, D.: Schlussbericht „Nanodiamant mit integrierter optischer Sensorik zum Schutz vor Korrosion und Scaling sowie Entwicklung technisch-normativer Planungs- und Service-Guidelines für Geothermieranlagen“, FKZ 03251910B
- /6/ M.H. Dickinson and M. Fanelle: Non-Electric Uses of geothermal Energy in, Proceedings 18th NZ Geothermal Workshop 1996, S. 5 f.
- /7/ Bourcier, W. L. Lin, M. Nix, G.: Recovery of Minerals and Metals from Geothermal Fluids, -2003 SME Annual Meeting, Cincinnati 2003, S. 2 ff
- /8/ Schultze, L.E. Bauer, D.J.: Recovering lead-zinc sulfide from geothermal brine USBM-Report 8922, 1985
- /9/ Maimoni, A. „Minerals Recovery from the Salton Sea Geothermal Brines: A Literature Review and Proposed Cementation Process, Geothermics 11 (1982) S. 239 ff
- /10/ Duyvesteyn, W.P.C. „Recovery of Base Metals from Geothermal Brines, Geothermics 21 (1992) S. 773 ff
- /11/ Wilson, N, Webster-Brown, J., Brown, K, „Controls on stibnite precipitation at two New Zealand geothermal power stations“, Geothermics 36 (2007) S. 330 und 338
- /12/ Parker, R.H., Jupe, A. In Situ Leach Mining And Hot Dry Rock (HDR) Geothermal Energy Technology, Minerals Engineering 10 (1997) S. 303 ff
- /13/ US-Patentanmeldung 5,145,515 „Treatment of brine“
- /14/ US 4,756,888, Recovery of Silver-Containing Scales from Aqueous Media, Gallup, D., Jost, J. W
- /15/ US 5,229,003, „Recovery of base materials from geothermal brines
- /16/ US 4,778,597, Bruzzi, V., Bellini, A. Process for the Separation and Recovery of Boron Compounds from a Geothermal Brine
- /17/ US-Patent 4,602,820 „Recovering metal values from geothermal brine“
- /18/ US-Patent 5,254,224 „Recovery of metallic compounds from geothermal brine“
- /19/ www.eere.energy.gov/
- /20/ Kopp, J. et.al. Die Kupfer-Silber-Lagerstätte Spremberg-Graustein ... - Buntmetallanreicherungen an der Zechsteinbasis zwischen Spremberg und Weißwasser. Z. geolog. Wissenschaften, 36 (2008) S. 75 -114
- /21/ www.Rohstoffwelt.de/Marktübersicht
- /22/ www.minerals.usgs.minerals/pubs/prices
- /23/ W.L. Latimer „Oxidation Potentials“, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1959, S. 327
- /24/ Rauscher, K., Voigt, J, Wilke, I, Wilke, K.-T.: Chemische Tabellen und Rechentafeln, Leipzig 1972, S. 189/190
- /25/ v. Stackelberg, M.V. Pilgram, M., Toome V.: Bestimmung von Diffusionskoeffizienten einiger Ionen in wässriger Lösung in Gegenwart von Fremdelektrolyten. I, Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1953, Vol.57(5), pp.342-350
- /26/ Kuder, J: Methoden zur Berechnung von Fluidparametern, Hannover 2011, S. 16 f.

- /27/ Walsh, F.: *Electrochemical Engineering*, Alresford 1993, S. 126 f
- /28/ Friedrich, H. – J., Zschornack, D.: *Separation und Rückführung Scaling-relevanter Radionuklide und Schwermetalle vor ihrem Eintritt in den Anlagenkreislauf von Geothermieranlagen – Verfahrensgrundlagen für die Gewinnung strategischer seltener Metalle aus Thermalwässern*, FKZ 0325509, Schlussbericht Dresden-Rossendorf 2014
- /29/ Erdey-Gruz, T.: *Kinetics of Electrode Processes*, Budapest 1972
- /30/ Friedrich, H. – J., Rott, H. – J., Hielscher, M., Hinrichs, T.: „Verfahren zur Behandlung von Geothermalfliuid- oder Formationswasserströmen durch kontinuierliche elektrochemische Abtrennung reduzierbarer Metall- und/ oder Metalloidionen aus dem Förderstrom“, Deutsche Patentanmeldung Nr. 102016212048.4
- /31/ R. Abegg, F. Auerbach, I. Koppel: "Handbuch der anorganischen Chemie", Verlag S. Hirzel, 1908, 2. Band, 1. Teil, S. 146ff.
- /32/ Rupp, A. F. "Large-Scale Production of Radioisotopes." *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Volume 14: General Aspects of the Use of Radioactive Isotopes: Dosimetry* 68-84, 1955
- /33/ Barton, G. B., J. L. Hepworth, E. D. McClanahan, R. L. Moore, and H. H. Van Tuyl. 1958. "Recovering Fission Products." *Industrial and Engineering* 50(2):212-216
- /34/ Mimura, H., Lehto, J., Harjula, R.: *Selective Removal of Cesium from Simulated High-Level Liquid Wastes by Insoluble Ferrocyanides*, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 28(17-18), 2479-2506, 1993
- /35/ Todd, T.A. et al., *Evaluation and Testing of Inorganic Ion Exchange Sorbents for the Removal of Cesium-137 from Idaho Chemical Processing Plant Acidic Tank Waste*, *Separation Science and Technology*, 36(5&6), 999-1016, 2001
- /36/ Larson, D. E.. *B-Plant recovery of Cesium From Current Acid Wastes by Phosphotungstate Precipitation*. ARH-564, Atlantic Richfield Hanford Co., Richland, Washington 1968
- /37/ Larson, D. E., and P. W. Smith: *Treatment of Hanford Nuclear Fuels Processing Wastes to Permit Long-Term Storage*. ARH-SA-51. Presented at the 66th National Meeting of AIChE, Portland, Oregon, August 24-27, 1969. Atlantic Richfield Hanford Co., Richland, Washington
- /38/ Yan Ming, Zhong Hui, Zhang Yan. *Progress of the separation of Rb and Cs from brine [J]*. *Journal of Salt Lake Research*, 2006 14(3) 67-72.
- /39/ Wang Bin, Ji Yuanhui. *Research progress on separations of Rubidium and Cesium from saline [J]*. *Journal of Nanjing university of technology (Natural Science)*, 2008 30(5) 104-110.
- /40/ Yang Zhihong, Yang Lei, Ding Youqian. *Study of separation of Cs and Rb with precipitation process [J]*. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2004 26(2) 95-113
- /41/ Horwitz, E. P., Dietz, M. L. Fisher D. E.: *Extraction of Strontium from Nitric Acid Solutions Using Dicyclohexano-18-Crown-6 and its Derivatives*, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 8(4&5), 557-572, 1990
- /42/ Filippov, E. A. et al.: *Extraction of Alkaline Earth Metals from Nitric Acid Solutions by the Crown Ether Dicyclohexyl-18-crown-6*, *Radiochemistry*, 24(2), 214-216, 1982
- /43/ McDowell J. W. and Case G. N.: *Selective Extraction of Cesium from Acidic Nitrate Solutions with didodecyl naphthalenesulfonic acid synergized with bis(tert-butylbenzo)-21-crown-7*, *Anal. Chem.*, 64, 3013, 1992
- /44/ Choppin, G. R. Khankhasayev, M. K. Plendl, H. S. : *Chemical Separations in Nuclear Waste Management*, DOE/EM-0591, Battelle Press, Columbus OH, 2002
- /45/ Horwitz, E. P. Schulz W. W.: *Solvent Extraction in the Treatment of Acidic High-Level Liquid Waste: Where Do We Stand? Metal-Ion Separation and Preconcentration: Progress and Opportunities*, A. H. Bond, M. L. Dietz, R. D. Rogers (eds), ACS Symposium Series 716, Washington D.C., 1999

- /46/ Rais J., Selucky, P., Kyr M.: Extraction of Alkali-Metals into Nitrobenzene in Presence of Univalent Polyhedral Borate Anions, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 38, 1376, 1976
- /47/ Rais, J. Plesek, J., Selucky, P.: Extraction of Cesium with Derivatives of Carborane into Nitrobenzene, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Ar.*, 148(2), 349-357, 1991.
- /48/ Izatt, R. M. et al.: Selective M^+H^+ Coupled Transport Through a Liquid Membrane by Macrocyclic Calixarene Ligands, *Journal of American Chemical Society*, 105, 1782, 1983
- /49/ Shabana Taj, Din Muhammad, M. Ashraf Chaudhry, Muhammad Mazhar, Lithium, rubidium and cesium ion removal using potassium iron(III) hexacyanoferrate(II) supported on polymethylmethacrylate *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, April 2011, Volume 288, Issue 1, pp 79–88
- /50/ Nielsen P., Dresow B., Heinrich H.C.: In vitro Study of ^{137}Cs Sorption by Hexacyanoferrates(II) *Zeitschrift für Naturforschung B. Band 42, Heft 11, Seiten 1451–1460*, 1987
- /51/ Lehto, J., Haukka, S., Harjula, R., Blomberg, M.: Mechanism of caesium ion exchange on potassium cobalt hexacyanoferrates(II) *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 1007-1011
- /52/ Petersková, M. et al.: Extraction of valuable metal ions (Cs, Rb, Li, U) from reverse osmosis concentrate using selective sorbents *Desalination* Volume 286, 2012, Pages 316–323
- /53/ Ding D., Zhao Y., Yang S., Shi W., Zhang Z., Lei Z., Yang Y.: Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-Walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Water Res.* 2013, 47, 2563–2571
- /54/ Hug, H. Reiser, W.: *Physikalische Chemie*, Frankfurt 2000, S. 243 f.
- /55/ Holmes, J. A.; Fisher, J. F. C., in: *Advances Extractive Metallurgy and Refining*, S. 169. Herausgeber: M. J. Jones, Institution of Mining and Metallurgy, London 1970.
- /56/ Hee Nam Kang, Jin-Young Lee, Jong-Young Kim: Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining, *Hydrometallurgy* 110 (2011) 120–127
- /57/ Mishra, B.Y. et al.: Liquid-liquid extraction and separation of Gallium (III) by Cyanex 923, *Indian Journal Chemistry* 39A (2000) 1114
- /58/ Dr. H. Schröder, enpros consulting GmbH Nürnberg, persönliche Mitteilung
- /59/ Friedrich, H. – J.: Membrane electrolysis – a promising technology for mine water treatment, radionuclide separation and extraction of valuable metals, *IMWA – Mining Meets Water, Proceedings* p. 240, Leipzig 2016
- /60/ Friedrich, H. – J., Zschornack, D., Hielscher, M., Hinrichs, T.: Elektrochemische Abtrennung scalingrelevanter Schwermetallkationen und geogener Radionuklide aus geothermalen Tiefenwässern, *Internationaler Geothermiekongress*, Essen 2016

Anhang