

# 1

## Anorganische Grundprodukte

### 1.1 Wasserstoff und seine Verbindungen

#### 1.1.1 Wasserstoff

##### Quergelesen

Die Gewinnung von Wasserstoff erfolgt typischerweise petrochemisch aus Kohlenwasserstoffen. Elektrolytische Verfahren sind insbesondere vor dem Hintergrund der Nutzung von Wasserstoff als chemischem Energiespeicher (seine Energiedichte beträgt 121 MJ/kg) interessant, machen derzeit aber nur ca. 10 % der Produktionskapazität aus. Neue Verfahrenskonzepte lassen gegenwärtig keine kurzfristige Umsetzbarkeit in den technischen Maßstab erkennen.

##### 1.1.1.1 Allgemeines

Wasserstoff ist das häufigste Element im Universum; auf der Erde (Litho-, Hydro-, Bio- und Atmosphäre) ist er vornehmlich in Form von Wasser und Hydraten sowie als Bestandteil der Biomasse und fossiler Rohstoffe – mit einem Anteil von etwas unter 1 % Massenanteil (etwa 15 Stoffmengenanteile in %, bezogen auf die Atome) – das neunthäufigste Element. Wasserstoff spielt in zahlreichen organisch-chemischen wie anorganisch-chemischen Prozessen eine tragende Rolle.

##### 1.1.1.2 Wirtschaftliche Bedeutung und Verwendung

Wasserstoff gewinnt neben seiner großen Bedeutung als Chemierohstoff und Industriechemikalie insbesondere seit der ersten Ölkrise 1973/74 zunehmendes, wenn auch immer noch sehr spekulatives Interesse als praktisch unerschöpflicher (sekundärer) Energieträger (Brenn-, Kraftstoff) anstelle oder neben dem elektrischen Strom. Die Gründe liegen in der (gewichtsspezifisch) hohen Energiedichte von 121 kJ/g (Methan nur 50,3 kJ/g), der hohen Umweltverträglichkeit, seiner Ungiftigkeit und der guten Transport- und Speichermöglichkeiten.

Die weltweite Produktion an Wasserstoff lag 2010 bei etwa 595 Mrd. m<sup>3</sup>, d.h. etwa 53 Mio. t. Für Deutschland wird im Jahr 2011 ein Produktionsvolumen von

## 2 | 1 Anorganische Grundprodukte

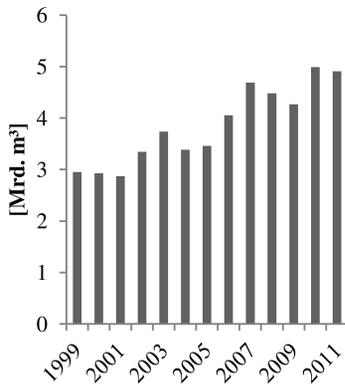


Abb. 1.1 Wasserstoffproduktion in Deutschland

etwa 55 Mrd. m<sup>3</sup> ausgewiesen. Die tatsächlichen Produktionszahlen dürften noch etwas höher liegen, da die Mengen, die in Raffinerien als Koppelprodukt anfallen und intern an anderer Stelle wieder eingesetzt werden, in den Zahlen nicht enthalten sind. Abbildung 1.1 zeigt den Verlauf der Wasserstoffproduktion in Deutschland seit 1999.

88 % des weltweit erzeugten bzw. als Zwanganfall produzierten Wasserstoffes werden direkt beim Erzeuger weiterverarbeitet. Dadurch, dass Raffinerien verstärkt dazu übergehen, anstelle eigener Wasserstoffanlagen Fremdanlagen von Fachfirmen zu nutzen, dürfte der Anteil des über den Markt abgesetzten Wasserstoffes in Zukunft ansteigen.

Die Nutzung von Wasserstoff erfolgt überwiegend für die Ammoniaksynthese und für Raffinerieprozesse (z.B. Hydrocracken zur Verbesserung der Qualität von Erdölprodukten; Hydrotreating, z.B. hydrierende Entschwefelung).

Im unteren Prozentbereich wird er ebenfalls für die Methanolsynthese, Hydrierungen in der organischen Chemie (Fetthärtung, Anilin- und Cyclohexansynthese), in der Elektronik (Schutzgas bei der Halbleiterherstellung), in der Metallurgie (z.B. in Form von Synthesegas zur Direktreduktion von Eisenschwamm, als Reduktions- oder Schutzgas bei Temper- und Umschmelzprozessen), in der Glasindustrie, zur Chlorwasserstoffherstellung sowie zum autogenen Schweißen und Schneiden (Knallgasgebläse) und in der Schutzgasschweißtechnik (z.B. mit Argon/Wasserstoff) benötigt. In der Kraftwerkstechnik dient Wasserstoff aufgrund seiner hohen Wärmekapazität als Kühlmedium für Generatoren (Abb. 1.2).

Das Einsatzgebiet der Erdölraffination wächst zurzeit am stärksten. Dies ist einerseits durch die Umweltgesetzgebung in den Industrieländern bedingt, die einen höheren Wasserstoffeinsatz erfordert, andererseits durch den steigenden Anteil von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, die wasserstoffärmer sind als niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe.

Der Wasserstoffanteil, der in den Handel kommt, wird i.A. in gasförmiger oder flüssiger Form befördert. Zum Teil wird er gasförmig in komprimierter Form (z.B. 20 MPa) in Stahlzylindern oder Flaschenbündeln oder flüssig (kryogen) bei -253 °C in hochisolierten Drucktankwagen transportiert. Auch durch Rohrleitungen kann

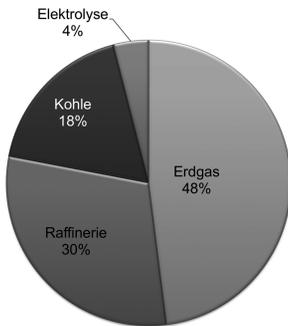


Abb. 1.2 Anteil der Verfahren an der Wasserstoffproduktion

Wasserstoff verteilt werden. In Deutschland wird im Rhein-Ruhr-Gebiet bereits seit Jahrzehnten ein über 200 km langes (Druck-) Rohrleitungsnetz betrieben, der Wasserstoffverbund Rhein-Ruhr, an das eine größere Zahl von wasserstofferzeugenden bzw. -verbrauchenden Industrieanlagen angeschlossen ist.

Ähnliche Rohrleitungsnetze sind in Europa, z.B. in den Niederlanden, Belgien und Frankreich, eingerichtet.

In der fortgeschrittenen Entwicklung befindet sich die Speicherung bzw. der Transport von Wasserstoff in festem Zustand in Form von Hydriden wie Titan/Eisenhydrid  $\text{Ti-FeH}_{1,95}$  oder Magnesium/Nickelhydrid  $\text{MgNiH}_{4,2}$ .

#### 1.1.1.3 Vorkommen und Rohstoffe

Wasserstoff kommt auf der Erde hauptsächlich in Form von Wasser vor, daneben in gebundener Form in Kohlenwasserstoffen wie z.B. Methan,  $\text{CH}_4$ , sowie Kohlenhydraten,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ . Elementar kommt Wasserstoff sowohl in Spuren in der Erdkruste vor als auch in der Atmosphäre. Dabei ist er in den unteren Schichten mit  $\sim 0,5$  ppm nur spurenweise vertreten, während die obersten, leichten Schichten der Erdatmosphäre nahezu ausschließlich aus  $\text{H}_2$  bestehen.

Für die technische Wasserstoffgewinnung muss  $\text{H}_2$  daher aus seinen Verbindungen befreit werden; als wichtigste Rohstoffe sind hier Wasser und Methan zu nennen.

#### 1.1.1.4 Herstellung von Wasserstoff

Wasserstoff wird nach zwei prinzipiell verschiedenen Verfahren großtechnisch hergestellt:

- durch petrochemische Prozesse einschließlich Kohlevergasung
- durch Elektrolyse von Wasser

Daneben fällt Wasserstoff in großen Mengen als Nebenprodukt bei Verarbeitungsprozessen der Petrochemie, der Raffinerien und Kokereien (Koksofengas) sowie bei manchen chemischen und elektrochemischen Verfahren, z.B. der Chloralkalielektrolyse, an. Sonstige Verfahren spielen technisch entweder (noch) keine Rolle oder betreffen Sonderfälle.

#### 4 | 1 Anorganische Grundprodukte

##### 1.1.1.4.1 Petrochemische Verfahren und Kohlevergasung

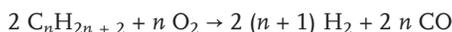
Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff ist die katalytische allotherme Dampfspaltung (Steam-Reforming) von Erdgas (Methan) oder von leichten Erdölfraktionen (Propan, Butan, Naphtha bis Siedende von 200 °C). Hierbei stammt der erzeugte Wasserstoff teilweise aus dem eingesetzten Wasserdampf, teilweise aus den Kohlenwasserstoffen; bei der Methanspaltung stammen ein Drittel aus Wasser und zwei Drittel aus Methan:



Etwa 80 % des verbrauchten Wasserstoffs werden petrochemisch erzeugt, einschließlich der thermischen oder katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen, z.B. in Raffinerien.

In den USA werden über 90 % des Wasserstoffs nach diesem derzeit kostengünstigsten Verfahren aus Erdgas hergestellt. In anderen Wirtschaftsräumen ist der Anteil geringer.

Neben dem Steam-Reforming von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen ist vor allem die partielle Oxidation von schwerem Heizöl und Erdölrückständen nach der Bruttogleichung



von Bedeutung. Die Reaktion verläuft ohne Katalysator und sie ist autotherm.

In Ländern mit billiger Kohle wird Wasserstoff zunehmend durch Kohle/Koksvergasung produziert (vor dem 2. Weltkrieg wurden weltweit 90 % des Wasserstoffs nach diesem Verfahren erzeugt). Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



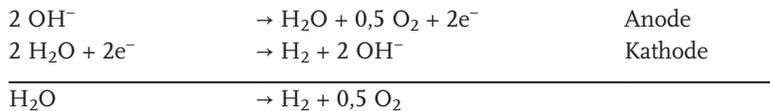
Da über die Hälfte des Wasserstoffs zur Ammoniakherzeugung (Düngemittelproduktion) dient und diese in modernen Ammoniakanlagen (Wasserstoffherzeugung und -weiterverarbeitung in „Einstranganlagen“) erfolgt, sind alle drei Verfahren ausführlich in Abschnitt 1.2.4 abgehandelt.

##### 1.1.1.4.2 Elektrolyse von Wasser

Die elektrolytische Zerlegung von Wasser spielt derzeit nur eine untergeordnete Rolle – ihr Anteil lag im Jahr 2010 unter 4 % –, da der Prozess sehr energieaufwendig ist; der gesamte Wirkungsgrad der Elektrolyse einschließlich Stromerzeugung beträgt 20–25 %. Nur in Sonderfällen sind Großanlagen errichtet worden, vor allem in der Nähe von Staudämmen, z.B. in Ägypten (Anlage am Assuan-Staudamm: Leistung 33 000 m<sup>3</sup>/h für die Ammoniaksynthese), Indien, Peru, in Ländern mit niedrigem Strompreis oder auch bei günstigem Absatz des Koppelproduktes Sauerstoff, z.B. in Norwegen. Auch wenn sehr reiner Wasserstoff benötigt wird, z.B. in der Nahrungsmitteltechnologie (Margarineherstellung) oder bei Kleinverbrauchern, stellt man Wasserstoff durch Elektrolyse her. Das Verfah-

ren könnte aber im Rahmen der langfristig angestrebten Wasserstofftechnologie („Nach-Erdöl-Zeitalter“) eine große Bedeutung erlangen.

Die alkalische Elektrolysezelle zum Zerlegen des Wassers besteht im Prinzip aus zwei Elektroden, getrennt durch ein gasundurchlässiges Diaphragma, die in den Elektrolyten (Wasser mit Zusatz von Kaliumhydroxid zur Erhöhung der Leitfähigkeit) eintauchen. Die Elektrolysetemperatur beträgt 80–85 °C. Die theoretische Zersetzungsspannung liegt bei 1,23 V, die tatsächlich aufzubringende bei 1,9–2,3 V (Überspannungseffekte u.a.). An der Anode entwickelt sich Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff:



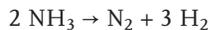
Der spezifische Energiebedarf pro  $\text{ m}^3$  Wasserstoff (und  $0,5 \text{ m}^3$  Sauerstoff) liegt bei 4,5–5,45 kWh.

Technische Zellen sind meist bipolar, d.h. elektrisch in Reihe, verschaltet und bestehen aus einer Vielzahl von hintereinandergeschalteten Einzelplattenzellen, die nach dem Filterpressenprinzip in Blöcken zusammengefügt sind. Bei einer Elektrolyse unter Druck kann der Energieverbrauch um 20 % gesenkt werden. Weitere Neuentwicklungen betreffen die Verwendung von porösen Elektroden, die Hochtemperatur-Dampfphasenelektrolyse und das PEM-Verfahren (proton exchange membrane). Als Nebenprodukt der Wasserelektrolyse kann schweres Wasser  $\text{ D}_2\text{O}$  gewonnen werden, das sich im Elektrolyten anreichert.

#### 1.1.1.4.3 Sonstige Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff

##### Wasserstoff aus Ammoniak

Durch thermische Zersetzung von Ammoniak am Nickelkontakt bei 900 °C (für Hydrierungen oder metallurgische Zwecke) werden Wasserstoff und Stickstoff erhalten:



Die Reaktion entspricht der Umkehrung der Ammoniaksynthese. Sie wird in Kleinanlagen betrieben.

##### Thermische Wasserspaltung

Die rein thermische Spaltung von Wasser gemäß

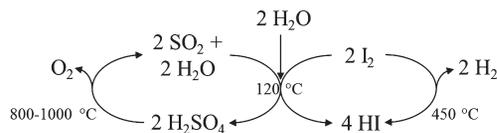


ist wegen der erforderlichen Temperatur von über 2000 °C technisch nicht sinnvoll.

Dagegen kommen mehrstufige thermochemische Kreisprozesse, von denen eine Vielzahl thermodynamisch möglich, aber nicht technisch ausgereift ist, mit nied-

## 6 | 1 Anorganische Grundprodukte

rigeren Temperaturen aus. Hierbei wird Wasser mit Hilfe eines im Kreis geführten Hilfsstoffes zersetzt, und die Reaktionsprodukte werden – teilweise über Zwischenstufen – thermisch gespalten. Ein Beispiel ist folgender Schwefel-Iod-Kreisprozess:



Problematisch sind vor allem Werkstoff- und Korrosionsfragen sowie die Erzeugung der benötigten hohen Temperaturen (ggf. nukleare Prozesswärme oder auch Solarenergie).

In Sonderfällen wird Wasserstoff durch katalytische Zersetzung von Methanol oder Ammoniak (1.1.1.4.3) in Spaltanlagen hergestellt.

### 1.1.1.4.4 Gewinnung von Wasserstoff als Nebenprodukt

Bei der Verarbeitung von Rohöl in Raffinerien fallen durch Cyclisierung und Aromatisierung, z.B. durch katalytische Reformingprozesse, große Mengen wasserstoffhaltiger Gase an (Raffineriegas).

Dieser Wasserstoff wird aber meist im eigenen Betrieb für Hydrierzwecke verwendet. Auch bei anderen petrochemischen und chemischen Prozessen (Synthese von Olefinen, Acetylen, Styrol, Aceton) fällt Wasserstoff an. Koksofengas enthält über 50 % Wasserstoff (Volumenanteil), der daraus isoliert werden kann. Schließlich entsteht Wasserstoff als wertvolles Nebenprodukt bei der Chloralkalielektrolyse (direkt beim Diaphragmaverfahren oder indirekt beim Amalgamverfahren) sowie bei der Salzsäureelektrolyse; zur Gewinnung von Wasserstoff nach diesen Verfahren s. Abschnitt 1.5.2.4. Der Anteil aus diesen Elektrolyseverfahren liegt derzeit weltweit unter 5 % der gesamten Wasserstoffproduktion.

### 1.1.1.5 Neue Trends zur Synthese von Wasserstoff

Vor dem Hintergrund von Energiewende und Rohstoffwandel rücken zunehmend auch neue Ansätze zur Herstellung von Wasserstoff in den Blickpunkt des Interesses („Grüner Wasserstoff“). Sie sind gegenwärtig noch nicht in industrieller Umsetzung, sollen aber an dieser Stelle angesprochen werden, um dem Leser die Möglichkeit zu geben, die in Diskussion befindlichen Verfahrensansätze kennenzulernen und zu bewerten.

#### 1.1.1.5.1 Fotokatalytische Verfahren

Die fotokatalytische Wasserspaltung ist seit 1972 bekannt. Gleichwohl sind Verfahren zur Wasserstofferzeugung auf diesem Wege noch nicht sehr weit fortgeschritten. Als Katalysator wird häufig Anatas, eine Modifikation von Titandioxid eingesetzt, z.T. in Verbindung mit anderen Metallen oder Aktivatoren. Dabei treten Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband über, was gleichbe-

deutend mit der Bildung eines Elektron-Loch-Paares ist. Bei räumlicher Trennung von Elektron und Loch und Diffusion an die Oberfläche des Halbleiters bewirkt das Elektron eine Reduktion und das Loch eine Oxidation.

Für die fotokatalytische Wasserspaltung muss eine Spannung von mindestens 1,23 V zwischen Loch (Anode) und Elektron (Kathode) aufgebaut werden. In der Praxis liegt die benötigte Spannung jedoch im Bereich von 1,6–2,4 V.

Als nachteilig hat sich bislang die Erfordernis von UV-Strahlung erwiesen, denn mit Tageslicht lassen sich Quantenausbeuten von typischerweise ~1 %, max. 2,5 % generieren. Das Problem der räumlichen Trennung bei der Erzeugung von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> ist noch nicht gelöst.

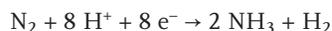
#### 1.1.1.5.2 Pyro- und Piezoelektrochemische Verfahren

Durch Ausnutzung von (überschüssiger) thermischer oder kinetischer Energie kann mit Hilfe von pyro- bzw. piezoelektrischen Substanzen Wasserstoff hergestellt werden. Auch hier ist darauf zu achten, dass Wasserstoff und Sauerstoff räumlich getrennt voneinander generiert werden.

#### 1.1.1.5.3 Biologische Verfahren

Auch mit Mikroorganismen lässt sich Wasserstoff generieren. So beträgt die biogene Wasserstoffproduktion ca. 150 Mio. t/a. Man erreicht aber nur geringe, für den technischen Einsatz unbedeutende Ausbeuten.

Cyanobakterien wandeln Stickstoff durch Nitrogenasen in Ammoniak um:



Die benötigten Elektronen und Protonen stammen aus der fotosynthetischen Wasserspaltung der sauerstoffbildenden Fotosynthese bzw. dem Stoffwechsel der Zelle. Das Produktgas enthält somit sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoff.

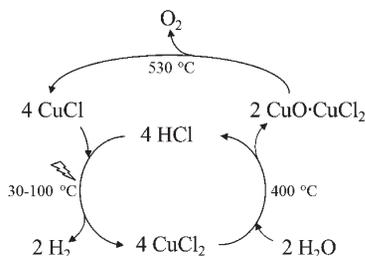
Grünalgen verwenden bei der fotosynthetischen Wasserspaltung die Elektronen nicht zur Reduktion von Kohlendioxid, sondern zur Synthese von Wasserstoff. Diese Reaktion wird durch Hydrogenasen katalysiert.

Die von den Mikroorganismen aufgenommene Sonnenenergie kann somit direkt in Wasserstoff umgewandelt werden. Es gibt daher zahlreiche Versuche, auch durch Schaffung artifizierlicher Symbiosen von Bakterien und Algen, die Wasserstoffsynthese in Bioreaktoren zu realisieren. Eine Übertragung von Labor- auf Produktionsbedingungen ist derzeit jedoch nicht absehbar. Hierzu tragen unter anderem der hohe technische Aufwand sowie die geringe Eindringtiefe der fotosynthetisch nutzbaren Lichtenergie in das wässrige Medium bei.

#### 1.1.1.5.4 Gekoppelte Verfahren

Um die Wasserstoffgewinnung über thermochemische Kreisprozesse auch für Temperaturen im Bereich 500–600 °C zu ermöglichen, kann ein Elektrolyseschritt einbezogen werden, wie es bei dem CuCl-Kreisprozess der Fall ist. Dadurch kann neben solarthermaler auch geothermale Energie genutzt werden:

## 8 | 1 Anorganische Grundprodukte



Eine Kopplung anderer Art bietet eine Fotovoltaikanlage mit konzentrierter Solarenergie. Dabei wird die Strahlung über Reflektoren gebündelt und durch einen Strahlungsseparator geleitet, wobei Wärmestrahlung reflektiert und Licht durchgelassen wird. Die reflektierte Wärmestrahlung wird in einem Wasserdampfgenerator konzentriert, der Dampf für eine Hochtemperatur-Elektrolysezelle liefert. Die benötigte elektrische Energie wird durch Solarzellen geliefert, die hinter dem Filter angebracht sind. Durch diese Verfahrensweise erscheinen Wirkungsgrade von Solarenergie-zu-Wasserstoff von 40 % in naher Zukunft realistisch.

### 1.1.2

#### Wasser

##### Quergelesen

Für die Gewinnung von Wasser für den privaten und gewerblichen Gebrauch eignen sich Süß- und Salzwasser. Die Wasseraufbereitung umfasst: Durchbruchschlorung oder Ozonierung, Flockung, Sedimentation, Filtration, Aktivkohlebehandlung, Sicherheitschlorung, pH-Einstellung. Weiterhin kann erforderlich sein: Verminderung der Härtebildner (Ca, Mg), Entfernung von freiem  $\text{CO}_2$ , Fe und Mn. Durch stufenweise Behandlung über Kationen- und Anionenaustauscherbetten oder in „Mischbetten“ wird Wasser mit weniger als 0,02 mg/L Salz erhalten. Letzte Reste organischer Verunreinigungen können durch Umkehrosmose (RO) beseitigt werden. Wichtigstes Verfahren zur Herstellung von Süßwasser aus Meerwasser ist die Mehrstufige Entspannungsverdampfung (MSF), bei der die Abscheidung von Härtebildnern durch Zugabe von Schwefelsäure, Polyphosphat oder verhindert wird. Die Gewinnung von Trinkwasser aus Brackwasser oder Meerwasser durch RO fußt auf dem Durchtritt von salzarmem Wasser aus salzhaltigem durch eine semipermeable Membran unter Druck. Wegen des hohen Druckunterschiedes ist die Konstruktion der technischen Entsalzungsanlagen aufwendig. Eine Wasservorbehandlung ist bei beiden Verfahren erforderlich. Die Süßwassergewinnung durch RO ist energetisch wesentlich günstiger als durch MSF.

### 1.1.2.1 Allgemeines

Wasser ist ein Rohstoff, der auf der Erde prinzipiell in unbegrenzter Menge zur Verfügung steht, da er nicht verbraucht, sondern nach der Verwendung früher oder später wieder in den Wasserkreislauf der Erde eingeschleust wird. Anders sieht es mit der örtlichen Verfügbarkeit und mit der Qualität des Wassers aus (z.B. in ariden Zonen). Für viele Anwendungszwecke wird billiges Wasser hoher Reinheit verlangt. Die Wasserreservoirs werden unterschieden in Regenwasser, Meerwasser, Grundwasser und Oberflächengewässer. Sie unterscheiden sich in den verfügbaren Mengen (Meerwasser = 97 %) und den Mineralstoffgehalten. So weist Flusswasser einen ca. 20-mal höheren Gehalt an Wasserinhaltsstoffen auf als Regenwasser, Grundwasser enthält Fe und Mn in ihren zweiwertigen Oxidationsstufen, während bei Sauerstoffkontakt die dreiwertigen Spezies gebildet werden. Weitere Unterschiede ergeben sich aus der Belastung mit organischen Inhaltsstoffen, wobei in den Industrieländern insbesondere die Fracht an abwasserbehandlungsresistenten endokrin wirksamen Verbindungen (endocrine disrupting compounds, EDC) ein zunehmendes Problem in den Oberflächenwässern darstellt. Für diese stark schwankenden Rohstoffeigenschaften kommen verschiedene Verfahren in der Wasseraufbereitungstechnik zur Anwendung.

### 1.1.2.2 Wirtschaftliche Bedeutung und Verwendung

Als Beispiel für die Herkunft und Gewinnung von Wasser in einem Industrieland seien die Zahlen für die Bundesrepublik Deutschland für 2007 genannt. Dort wurden durch die öffentlichen Wasserversorgungsunternehmen insgesamt 5,1 Mrd. m<sup>3</sup> Wasser gefördert, davon wurden 3,6 Mrd. m<sup>3</sup> an private Haushalte und das Kleingewerbe abgegeben. Der Verbrauch pro Einwohner und Tag betrug 122 L im Jahr 2007. Die Gesamtmenge setzt sich wie in Tabelle 1.1 angegeben zusammen:

**Tabelle 1.1** Wassergewinnung nach Wasserarten (2007)

Wasserarten	Mio. m <sup>3</sup>
Grundwasser	3157
Quellwasser	424
Uferfiltrat	410
Oberflächenwasser	1137
<i>davon:</i>	
See- und Talsperrenwasser	615
Flusswasser	58
Angereichertes Grundwasser	464
<b>Insgesamt</b>	<b>5128</b>

Die Gesamtwasserentnahme (= Förderung durch öffentliche und private Unternehmen) betrug im Jahr 2007 36 Mrd. m<sup>3</sup>, zu ca. 70 % aus Oberflächenwasser und überwiegend (ca. 74 %) für die Wärmekraftwerke. Der Wassereinsatz liegt aber

etwas mehr als doppelt so hoch und spiegelt die Mehrfachnutzung des Kühlwassers wider. Der Anteil der öffentlichen Wasserversorgung beträgt 14 %.

Die Aufbereitung von Meer- oder Brackwasser zu Trinkwasserqualität wird in regenarmen Gebieten (südliches Mittelmeer, nördlicher Wüstengürtel) in technischem Maßstab durchgeführt. In Betrieb sind einerseits Verdampfungsanlagen (ältere Verfahrensweise), andererseits Anlagen mit Umkehrosmosetechnik (neueres Verfahren) und in geringerem Umfang auch Elektrodialyseanlagen (Brackwasser).

Saudi-Arabien ist mit einer Produktion von 9 Mrd. m<sup>3</sup>/a Wasser die führende Nationen in der Wassergewinnung aus Meerwasser. Allein innerhalb des Shoaiba 3 Projekts werden an der Westküste von Saudi-Arabien jährlich 321 Mio. m<sup>3</sup> Wasser gewonnen. Weltweit betrug die Produktion im Jahr 2009 ca. 23 Mrd. m<sup>3</sup> Wasser aus 14 754 Anlagen, von denen 40 % Leistungen von über 21 Mio. m<sup>3</sup>/a erreichten.

Geografisch konzentrieren sich die Kapazitäten mit

- 70 % im mittleren Osten
- 6,5 % in den USA
- 6 % in Nordafrika

Vor allem in den letzten Jahren haben sich Umkehrosmoseverfahren (RO, reverse osmosis) zur Entsalzung von Meerwasser verstärkt durchgesetzt, weil sie kompakter zu bauen sind und viel weniger, wenngleich teurere elektrische Energie verbrauchen, wohingegen Vakuumverdampfungsanlagen (MSF, multi stage flash) im Wesentlichen nur thermische Energie benötigen. 61 % der Anlagen werden daher nach dem Umkehrosmoseverfahren betrieben, ca. 34 % nach dem mehrstufigen (typisch 18 bis 24 Stufen) Vakuumverdampfungsverfahren und 4 % nach dem Elektrodialyseverfahren.

#### 1.1.2.3 Vorkommen und Rohstoffe

Wasser bedeckt ca. 70 % der Erdoberfläche, 97 % davon sind Salzwasser. Vom Süßwasser ist nur ein Viertel nicht in Form von Eis gebunden, sodass die tatsächlich nutzbare Menge weniger als 1 % beträgt. Grundwasser ist für die Trinkwassergewinnung das wichtigste Reservoir, seine Menge beläuft sich auf etwa das 6000-Fache der Wassermenge aller Flüsse der Erde. Aufgrund klimatischer und geologischer Gegebenheiten ist die Wasserverfügbarkeit auf der Erde sehr unterschiedlich. So gehört Deutschland zu den wasserreichen Ländern. Im langjährigen Mittel beträgt die jährlich verfügbare Menge 188 Mrd. m<sup>3</sup>, bei einer Gesamtwasserentnahme aller Wassernutzer i.H.v. 36 Mrd. m<sup>3</sup>, entsprechend 19 % des jährlichen Wasserangebotes. In den ariden Zonen kommt daher der Meerwasserentsalzung, wenngleich energieintensiv, eine große wirtschaftliche Bedeutung zu.

### 1.1.2.4 Aufbereitung von Wasser

#### 1.1.2.4.1 Aufbereitung von Süßwasser

Nach heutigen Anforderungen ist nur gutes Quellwasser ohne weitere Behandlung als Trinkwasser nutzbar. Je nach Herkunft sind aber alle Sorten Rohwasser mehr oder weniger stark verunreinigt. Die Aufbereitung zu Trinkwasser umfasst die folgenden Schritte:

- Durchbruchschlorung (alternativ Durchbruchsozonierung, Behandlung mit Chlordioxid)
- Flockung
- Sedimentation
- Filtration
- Aktivkohlebehandlung
- Sicherheitschlorung
- pH-Einstellung

Es hängt ganz von der Qualität des Rohwassers ab, wie viele der genannten Schritte in der Praxis durchgeführt werden. Bei einem reinen Quellwasser muss u.U. nur eine Sicherheitschlorung vorgenommen werden, um der Infektionsgefahr aus dem Leitungsnetz vorzubeugen. Bei stark verunreinigtem Rohwasser (z.B. Uferfiltrat aus Rhein oder Ruhr) sind zumeist alle Schritte erforderlich, was den Aufbereitungsprozess zwar aufwendig gestaltet, es gleichzeitig aber ermöglicht, auch aus stark belastetem Rohwasser ein brauchbares Trinkwasser erhalten. Andererseits sind bei der Herstellung von Brauchwasser minderer Qualität, z.B. für Kühlzwecke, wesentlich weniger Reinigungsstufen notwendig.

Falls das Wasser größere Mengen an Härtebildnern (Calcium, Magnesium), an Kohlensäure (weiche, saure Wässer) oder Eisen und Mangan enthält, sind zusätzliche Schritte erforderlich.

Für bestimmte Anwendungen wird ionenfreies Wasser verlangt, das durch Ionenaustausch gewonnen wird.

#### **Durchbruchschlorung und Ozonierung**

Bei stark verunreinigtem Oberflächenwasser wird klassisch nach Abtrennung der mechanischen Verunreinigungen als erste Stufe eine Chlorung durchgeführt. Es wird dem Wasser so viel Chlor zugesetzt, dass es nach der Behandlung etwa 0,2 bis 0,5 mg/L freies Chlor enthält (Durchbruchschlorung). Chlor reagiert mit Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert unter Bildung von unterchloriger Säure und von Hypochloritanion.

Die Chlorung bewirkt:

- Abtötung von pathogenen Keimen, Inaktivierung von Viren
- Oxidation von Kationen wie Eisen(II) oder Mangan(II) zu höheren Wertigkeitsstufen

- Chlorierung von Ammoniak (Ammoniumsalzen) zu Chloraminen oder Stickstofftrichlorid
- Chlorierung von Phenolen zu Chlorphenolen
- Chlorierung von organischen Verunreinigungen, insbesondere Huminsäuren, z.B. zu aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen

Die beiden letztgenannten Prozesse sind unerwünscht: Chlorphenole werden sensorisch bereits in ausgesprochen geringen Konzentrationen (nmol/L) als sehr störend wahrgenommen; einem Teil der aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffe (Leitverbindung: Chloroform) wird außerdem ein krebserzeugendes Potential zugeschrieben. Es ist daher üblich geworden, die Chlorung nur bis zur Stufe der Chloramine durchzuführen und die weitere Eliminierung der Verunreinigungen z.B. durch mikrobiologische Abbauprozesse an Aktivkohle vorzunehmen.

Die wichtigste Alternative zur Chlorung ist die Ozonierung des Wassers. Bei ihr treten die genannten Nachteile nur in geringem Maße auf. Problematisch bei der Ozonierung sind allerdings die höheren Kosten. Die Ozonierung begünstigt die nachfolgende Flockung und den biologischen Abbau an Aktivkohle. Es sind etwa 0,2–1,0 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> Wasser erforderlich, in besonderen Fällen bis zu 3,0 g/m<sup>3</sup>.

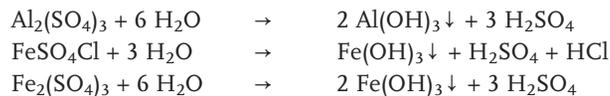
Eine weitere Alternative ist die Behandlung mit Chlordioxid, das aus Natriumchlorit und Chlor freigesetzt wird, bei der die Bildung von chlorhaltigen organischen Verbindungen geringer ist als bei der Chlorung.

In Deutschland hat die Ozonierung als Vorozonierung – vor die Flockung wird eine Nachozonierung eingeschoben – die Durchbruchschlorung weitgehend verdrängt.

Für die Behandlung von Grundwasser ist eine Durchbruchschlorung bzw. -ozonierung meist nicht erforderlich, eine Belüftung ist ausreichend, um Eisen und Mangan zu oxidieren und zu flocken (s. dort).

### Flockung und Sedimentation

Hat das Rohwasser einen starken Trübungsgehalt, vor allem aber kolloidale oder auch lösliche organische Verunreinigungen, so muss es durch eine Flockung vorgereinigt werden. Für diese Zwecke werden dem Wasser saure Eisen- oder Aluminiumsalze zugegeben, im Gefolge fallen voluminöse Niederschläge von Eisen- oder Aluminiumhydroxiden aus:



Der optimale pH-Wert für die Flockung liegt für die Aluminiumsalze bei etwa 6,5–7,5; für die Eisensalze liegt er bei pH 8,5. Falls der natürliche Alkaligehalt des Rohwassers nicht ausreicht, um die entstandene Säure zu neutralisieren, muss Alkali (z.B. Kalkmilch oder Natronlauge) zugesetzt werden. Zusätzlich können Flockungshilfsmittel wie Polyacrylamid oder Stärkederivate zugegeben werden (nicht in der Trinkwassererzeugung). Bei Verwendung von Aluminiumsulfat

werden etwa  $10\text{--}30\text{ g/m}^3$  eingesetzt. Die ausfallenden, sehr feinteiligen Hydroxid-flocken sind positiv geladen und adsorbieren die negativ geladenen kolloidalen organischen Stoffe und Tonteilchen.

Zur Durchführung der Flockung und zur Abtrennung des ausgeflockten Materials gibt es eine Reihe von technisch eingeführten Anlagen, bei denen sich eine definierte Schlamm-schwebeschicht ausbildet, die abgezogen werden kann. Zum Teil arbeiten die Anlagen mit einer Schlammrückführung, um eine bessere Adsorption zu ermöglichen. Auch eine Abtrennung der Schlammflocken durch Flotation ist möglich.

### Filtration

Das durch die Flockung vorbehandelte Wasser muss anschließend filtriert werden. Man filtert über Sandfilter mit einer Höhe von 1–2 m, im Allgemeinen von oben nach unten. Die Teilchengröße des Sandes liegt z.B. bei 0,2–2,0 mm, die Filtrationsgeschwindigkeit bei 3–5 mm/s. Ist das Filter durch die Verunreinigungen belegt, so erhöht sich der Filterwiderstand. Es wird dann von unten nach oben

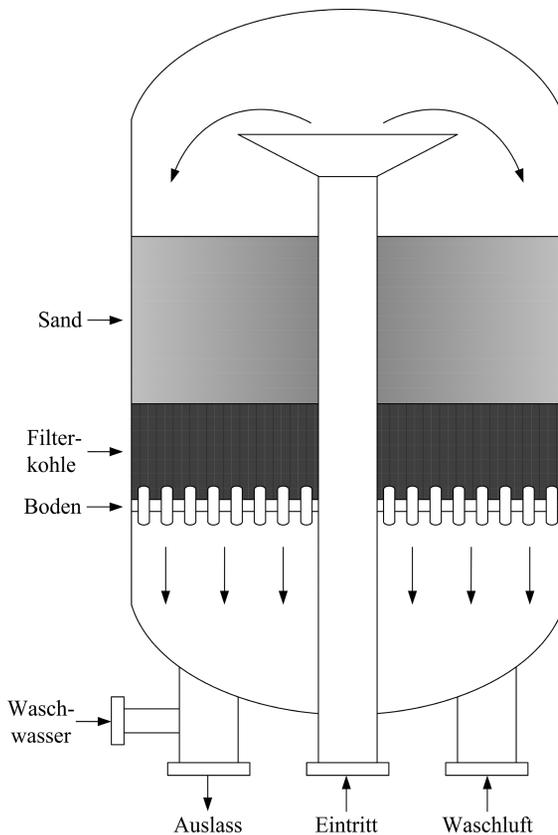


Abb. 1.3 Aufbau eines Zweischichtenfilters

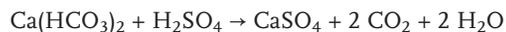
rückgespült, ggf. zusammen mit Luft. Daneben gibt es Mehrschichtenfilter, z.T. in Kombination mit einer 0,5 m hohen Aktivkohleschicht (Abb. 1.3).

#### Entfernung gelöster anorganischer Verunreinigungen

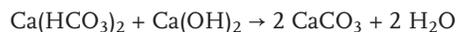
**Hydrogencarbonate** Enthält das Rohwasser große Mengen an gelösten Hydrogencarbonaten (harte Wässer), so scheidet sich beim Erhitzen des Wassers vor allem das schwerlösliche Calciumcarbonat (0,014 g/L bei 20 °C) ab (Carbonathärte, Kesselstein):



Die Carbonathärte kann durch Zugabe von Schwefelsäure beseitigt werden, wobei sich das leichter lösliche Calciumsulfat (2 g/L bei 20 °C) bildet:



Das entstandene Kohlendioxid muss ausgetrieben werden, da kohlendioxidhaltiges Wasser korrosiv ist. Man kann die Hydrogencarbonate auch durch Zugabe von Calciumhydroxid beseitigen:



In einer technischen Variante wird das Calciumhydroxid als Lösung oder Suspension dem hydrogencarbonathaltigen Wasser zugegeben und über Calciumcarbonatkugeln geleitet, an denen das neu entstehende Calciumcarbonat aufwächst. Ab einer Grenzgröße werden die Kugeln entnommen (Siebklassierung), neue Kugeln können sich an zugegebenen Kristallkeimen bilden.

Aus stark kohlenensäurehaltigen, weichen Wässern muss ebenfalls die Kohlensäure ausgetrieben werden, eine gleichzeitige Aufhärtung lässt sich durch Filtration über halbgebrannten Dolomit erreichen.

**Eisen und Mangan** Beide Metalle kommen in vielen Wässern vor, typischerweise als zweiwertige Ionen. Zu ihrer Entfernung wird Luft eingeleitet, woraufhin sie, ggf. nach Erhöhung des pH-Wertes, zu den dreiwertigen Oxidhydraten (FeOOH, MnOOH) oxidiert werden, die sich durch Filtration abtrennen lassen. Durch die Behandlung mit Luft wird gleichzeitig auch gelöstes Kohlendioxid ausgetrieben. Falls Luft als Oxidationsmittel nicht ausreicht, was z.B. in Gegenwart von Huminsäuren aufgrund ihrer komplexbildenden Eigenschaften und der damit einhergehenden Erhöhung des Redoxpotentials der Fall ist, werden stärkere Oxidationsmittel wie z.B. Chlor oder Ozon verwandt.

**Phosphat** Geringe Phosphatmengen im Haushaltswasser sind schon aus Gründen des Korrosionsschutzes der Hausinstallationen erwünscht, da sie geeignet sind, durch Bildung schwerlöslicher Phosphate den Schwermetallgehalt des Wassers zu erniedrigen. Talsperren können jedoch bei Zulauf aus landwirtschaftlich intensiv

genutzten Flächen zu viel Phosphat enthalten. Dieses wird allerdings bereits auf der vorangegangenen Stufe der Flockung durch Eisen- oder Aluminiumsalze ausgefällt, die schwerlösliche Phosphate bilden. Der phosphatbedingte Austrag von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  ist bei der Flockung zu berücksichtigen.

**Nitrat und Ammonium** Eine gezielte Nitratentfernung wird in der Praxis trotz bekannter Verfahren zur Denitrifizierung kaum betrieben, da diese kostenintensiv ist und sich die geforderten Grenzwerte durch Verschneiden mit minderbelasteten Wässern sicher einhalten lassen. Ein Abbau von Ammoniumsalzen findet auf biologisch besiedelten Aktivkohlefiltern statt.

### **Aktivkohlebehandlung**

Enthält das Wasser nach vorhergehenden Behandlungsschritten noch (wenig polare) organische Verunreinigungen, z.B. phenolische Körper oder Chlor/Bromkohlenwasserstoffe aus der Chlorung, folgt eine adsorptive Entfernung durch Behandlung mit Aktivkohle. Insbesondere bei der Aufbereitung von Flusswasser bietet die Aktivkohlebehandlung eine zusätzliche Sicherheit gegen aperiodisch, z.B. durch Unglücksfälle, eingetragene Organika wie Mineralöl oder Löschwässer.

Als Alternative zu Aktivkohle kommen auch Adsorberharze auf Polystyrolbasis infrage, sie haben sich aber weniger durchsetzen können. Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) und Phenole werden von Aktivkohle im Gegensatz zu Huminsäuren sehr gut adsorbiert, weswegen der Durchbruch Letzterer als Indikator für die Erschöpfung des Aktivkohlefilters dient. In Europa ist der Durchlauf durch ein Bett mit gekörnter Aktivkohle üblich. Es eignet sich allerdings auch der Zusatz von Pulverkohle, ein Verfahren, das in den USA weitverbreitet ist. In diesem Fall kann die Adsorption gemeinsam mit der Flockung erfolgen. Pulverkohle hat den Vorteil, dass sich die benötigte Menge gut an den Grad der Verunreinigung anpassen lässt. Die niedrigen Investitionskosten für dieses Verfahren werden dadurch erkaufte, dass eine Regeneration der Pulverkohle im Gegensatz zur thermischen Desorption von Aktivkohle nicht möglich ist. Da die Zusammensetzung der Verunreinigungen von Wasser zu Wasser verschieden ist, werden im Vorfeld der Aktivkohlebehandlung der Kohletyp und die Prozessparameter, wie z.B. die Zahl der Filter oder die Kontaktzeit, empirisch ermittelt. Vor allem aber ist bei der Reinigung darauf zu achten, dass besser adsorbierbare Verbindungen die bereits adsorbierten Verbindungen, wie z.B. Chloralkane, nicht wieder in das Produktwasser verdrängen.

Die durchschnittliche Kapazität für die Entfernung von organischem Kohlenstoff aus dem Wasser liegt bei 50–150 g TOC/m<sup>3</sup> Aktivkohle und Tag (TOC: total organic carbon). Sie wird verbessert, wenn nicht bis zum Durchbruch gechlort oder ozoniert wird. Dieser Effekt ist in dem durch den auf der Aktivkohle siedelnden Bakterienrasen biologischen Abbau der organischen Spezies begründet, der neben der Adsorption im Aktivkohlebett stattfindet. Die Ozonbehandlung erhöht die biologische Abbaubarkeit, z.B. indem olefinische Strukturen in mikrobiologisch leicht abbaubare Carbonsäuren überführt werden.

Die Entfernung von Schlamm vom Aktivkohlefilter erfolgt durch Rückspülung. In größeren Abständen müssen zur Vermeidung eines Durchbruchs von Schad-

stoffen die Filter thermisch unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Aktivkohleerzeugung regeneriert werden. Das kann sowohl im jeweiligen Wasserwerk wie auch beim Hersteller der Kohle erfolgen. Die hohen Preise für Aktivkohle von bis zu 2000 €/t machen dieses Vorgehen wirtschaftlich.

Die Aktivkohlebehandlung hat neben der Beseitigung der gelösten organischen Verunreinigungen noch weitere Effekte:

- überschüssiges Chlor wird entfernt
- Ammoniak und ein Teil der organischen Verbindungen werden biologisch oxidiert
- Eisen- und Manganoxidhydrate werden abgetrennt

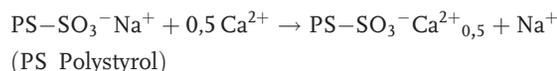
### Sicherheitschlorung

Nach abgeschlossener Aufbereitung erfolgt noch eine Sicherheitschlorung, um eine Reinfektion des Wassers im Verteilungssystem zu verhindern. Sie ist auch nach einer vorhergehenden Ozonierung erforderlich. Trinkwasser enthält etwa 0,1–0,2 mg/L freies Chlor.

#### 1.1.2.4.2 Herstellung von ionenarmem oder ionenfreiem Wasser

Bei einer Reihe von technischen Verfahren wird ein Wasser benötigt, das weniger Härtebildner enthält, als nach den unter Abschnitt 1.1.2.4.1 beschriebenen Verfahren erreicht werden kann. Für diese Zwecke wird das Wasser über Ionenaustauscher geleitet.

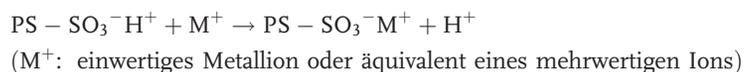
Verwendet man als Kationenaustauscher sulfoniertes Polystyrol in der Form des Natriumsalzes, so werden Calcium- und Magnesiumionen gegen Natriumionen ausgetauscht:



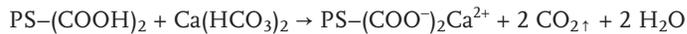
Die Regenerierung der mit Calcium- und Magnesiumionen beladenen Ionenaustauscher (Kapazität: 1 L Austauschharz nimmt etwa 40 g CaO auf) erfolgt in Umkehrung der obigen Gleichung durch (Gegenstrom-) Elution mit 5–10 % Kochsalzlösung. Falls die Härtebildner als Hydrogencarbonate vorlagen, reagiert das Produktwasser nach dem Erhitzen alkalisch:



Geht man von Ionenaustauschern in der Protonenform aus, so reagiert das Produktwasser sauer:

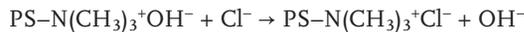


Setzt man (schwach saure) carboxygruppenbasierte Harze in der protonierten Form ein, so werden nur die als Hydrogencarbonat vorliegenden Härtebildner entfernt, weil nur die schwache Kohlensäure freigesetzt werden kann:



Durch anschließendes Erhitzen wird das Kohlendioxid ausgetrieben. Die Austauscher werden mit verdünnten Säuren regeneriert.

Basische Ionenaustauscher, die mit Natronlauge regeneriert werden, tauschen Anionen gegen Hydroxid aus, z.B.:



Man macht hiervon insbesondere dann Gebrauch, wenn Wasser in sehr hoher Reinheit, z.B. für chemische Prozesse, Hochleistungsdampfkessel oder in der Elektronikindustrie benötigt wird, und nahezu ionenfrei vorliegen muss. Dies wird erreicht, indem das vorbehandelte Wasser entweder abwechselnd über Austauscherbetten mit Kationen- und Anionenaustauschern oder über sog. Austauschermischbetten geleitet wird, in denen nebeneinander stark saure Ionenaustauscher in der Protonenform und basische Ionenaustauscher auf Basis von Polystyrolen mit Amino- oder Ammoniumgruppen vorliegen, z.B.:



Beim Durchgang von salzhaltigem Wasser durch ein Mischbett werden also die Kationen gegen Protonen und die Anionen gegen Hydroxidionen ausgetauscht. Protonen und Hydroxidionen reagieren zu Wasser, so dass im Ergebnis das Produktwasser praktisch ionenfrei ist. Man erreicht Restgehalte im Wasser von 0,02 mg/L. Die Anionenaustauscher sind spezifisch schwerer als die Kationenaustauscher, sodass eine Regenerierung des Mischbettes möglich wird. Man lässt die Austauschersäule durch einen starken Wasserstrom von unten durchspülen, so dass das leichtere Kationenaustauscherharz ausgetragen wird und beide Harze unabhängig voneinander regeneriert werden können.

Eine weitere Feinreinigung, besonders von gelösten nichtionischen organischen Verbindungen, ist u.U. für die Elektronikindustrie erforderlich. Sie wird mit Hilfe der Umkehrosmose vorgenommen, s. auch Abschnitt 1.1.2.4.3. Die Deionisierung über Destillation (dest. Wasser) ist heute wirtschaftlich unbedeutend.

#### 1.1.2.4.3 Gewinnung von Süßwasser aus Meerwasser und Brackwasser

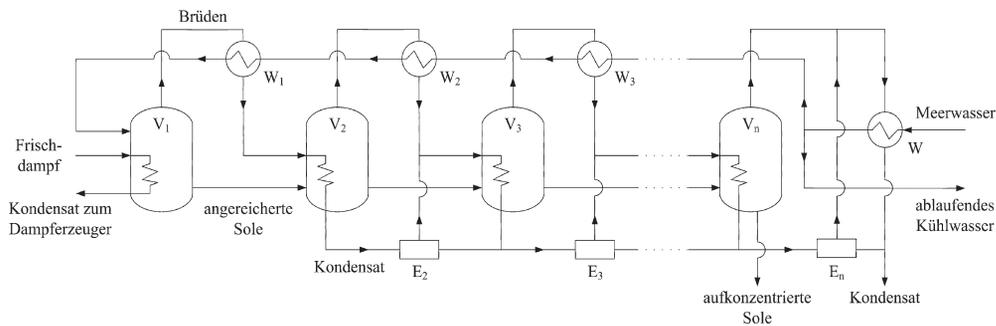
##### Gewinnung durch mehrstufige Entspannungsverdampfung

Meerwasser enthält durchschnittlich 3,5 % Massenanteil an gelösten Salzen; die Hauptmenge davon ist Kochsalz. Daneben liegen u.a. auch Calcium-, Magnesium- und Hydrogencarbonationen vor. Trinkwasser sollte nicht mehr als 0,05 % an Kochsalz und in der Summe weniger als 0,1 % an gelösten Feststoffen enthalten.

Die Entfernung von Salz aus Meerwasser in diesen Mengen mit Hilfe von Ionenaustauschern wäre völlig unwirtschaftlich. Zur Gewinnung von Trink- und auch Bewässerungswasser aus Meerwasser steht heute die Destillation im Vordergrund.

Durchgeführt wird die Destillation als mehrstufige (Vakuum-) Entspannungsverdampfung (MSF, multi stage flash), Abbildung 1.4.

Von Partikeln und biologischen Verunreinigungen befreites Meerwasser wird bei Temperaturen von 90 °C bis maximal 120 °C in mehreren – zumeist 18 bis 24 – hintereinandergeschalteten Stufen verdampft. Dabei nimmt die Konzentration an gelösten Salzen im Wasser zu, es wird ein sog. Konzentrat erzeugt. Als Kühlwasser für die Kondensation des entstandenen Brüdens (i.e. der aus reinem Wasser oder einer wässrigen Lösung entweichende Dampf) dient das im Gegenstrom einlaufende Meerwasser, das sich dabei von Stufe zu Stufe mehr erwärmt. Vor der ersten (wärmsten) Stufe wird dem Gesamtsystem über Wärmeaustauscher mit Hilfe von Dampf die erforderliche Energie zugeführt. Von Stufe zu Stufe nimmt die Temperatur der sich aufkonzentrierenden Salzlösung gleichsinnig mit dem herrschenden Druck ab. Zur Kühlung des in den letzten (kältesten) Stufen entstehenden Brüdens ist mehr Meerwasser erforderlich, als an Einsatzwasser benötigt wird. So fließt ein Teil – erwärmt – ins Meer zurück, was einen erheblichen Energieverlust bedeutet. Der andere Teil des vorgewärmten Wassers wird als Einsatzwasser verwendet, im Enderhitzer aufgeheizt und der Verdampfung unterworfen. Der Rest des Konzentrats wird, sofern er nicht nochmals dem Enderhitzer zugeführt wird, abgestoßen. Der Eindickungsfaktor des abgestoßenen Konzentrats gegenüber dem natürlichen Meerwasser wird bei rund 1,6 gehalten, um Korrosion und Verkrustung zu vermeiden. Von der Verringerung der Wandstärke der Apparate und Leitungen (Korrosion) bzw. vom durch den abnehmenden Rohrleitungsquerschnitt bedingten Druckanstieg in den Leitungen (Verkrustung) geht die Gefahr des Reißens der Rohr- und Apparatewandungen aus. Bei der Verkrustung wirkt sich zusätzlich der schlechtere Wärmeübergang nachteilig aus. Mit dem abgestoßenen Konzentrat geht ebenfalls Energie verloren.



**Abb. 1.4** Fließbild einer mehrstufigen Destillationsanlage, V – Verdampfer; W – Wärmetauscher (Vorwärmer); E – Entspanner

An die Qualität des einlaufenden Meerwassers werden gewisse Ansprüche gestellt: Neben der Entfernung der grobmechanischen und biologischen Verunreinigungen ist vor allem eine Eliminierung oder Stabilisierung der Härtebildner erforderlich. Aus unbehandeltem Meerwasser würden sich Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxid (Brucit) unter Kohlendioxidabgabe auf den Wärmeübertragungsflächen abscheiden; die Destillatleistung der Anlage wäre dadurch stark beeinträchtigt.

Die Abscheidung der Härtebildner kann durch Schwefelsäurezugabe verhindert werden, da sich dann Calcium- und Magnesiumsulfat bilden, die hinreichend leicht löslich sind. Allerdings sind die erforderlichen Säuremengen beträchtlich und an den Standorten der Entsalzungsanlagen oft schlecht verfügbar. Außerdem muss sehr exakt dosiert werden, denn Unterdosierung führt zu Verkrustung, Überdosierung zu Korrosion der Anlage. Man verwendet daher heute in Anlagen, die in der ersten (wärmsten) Stufe bis etwa 90 °C betrieben werden, Pentanatriumtriphosphat (PNP, Na-Tripolyphosphat) in unterstöchiometrischen Mengen zur Härtestabilisierung. Oberhalb von 90 °C hydrolysiert PNP zu rasch, verliert somit seine Aktivität und bildet sogar Niederschläge. Bei Anlagen, die oberhalb von 90 °C betrieben werden, wird fast ausschließlich Polymaleinsäure zur Härtestabilisierung eingesetzt. Üblich ist auch der Einsatz von Schwammbällen zum mechanischen Abtragen von Inkrustationen. Oberhalb von 120 °C scheidet sich aufgrund der mit steigender Temperatur abnehmenden Löslichkeit Calciumsulfat als Anhydrit ab, weshalb die Enderhitzertemperatur auf 120 °C beschränkt ist.

Die Kosten für die Gewinnung von Trinkwasser aus Meerwasser hängen wesentlich von den Kosten der eingesetzten Energie ab. Sie liegen aber auf jeden Fall wesentlich über denen von Trinkwasser, das aus Süßwasser gewonnen wird. Für europäische Verhältnisse ist etwa ein Faktor 4 anzusetzen.

### **Gewinnung durch Umkehrosmose**

Heute hat sich ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Trinkwasser aus salzhaltigem Wasser durchgesetzt: die Umkehrosmose (Reverse Osmosis, RO). Das RO-Verfahren ist besonders für kleinere Anlagen geeignet. Deshalb hat, obwohl fast 70 % aller Entsalzungsanlagen nach diesem Prinzip arbeiten, das RO-Verfahren nur einen Anteil von 35 % an der Entsalzungskapazität. Bei der Osmose tritt Wasser durch eine semipermeable Membran von einer verdünnten Lösung in eine konzentriertere Lösung, wobei sich der hydrostatische Druck in der konzentrierten Lösung erhöht. Dieser Prozess verläuft freiwillig. Bei der umgekehrten Osmose wird durch Anwendung eines äußeren Druckes durch eine semipermeable Membran aus einer salzhaltigen Lösung salzärmeres Wasser gewonnen. Der erforderliche Druck ist abhängig vom Salzgehalt der Lösung. Um eine brauchbare Menge an Wasser zu gewinnen, muss der angewandte Druck deutlich höher sein als der osmotische Gleichgewichtsdruck. So liegt z.B. der Gleichgewichtsdruck einer Lösung mit 0,5 % Massenanteil Salz bei 0,35 MPa, der zur Wassergewinnung erforderliche Druck jedoch bei 4–7 MPa. Je höher der Druck auf der Rohwasserseite ist, desto höher ist der Wasserdurchtritt, aber auch die Salzmenge

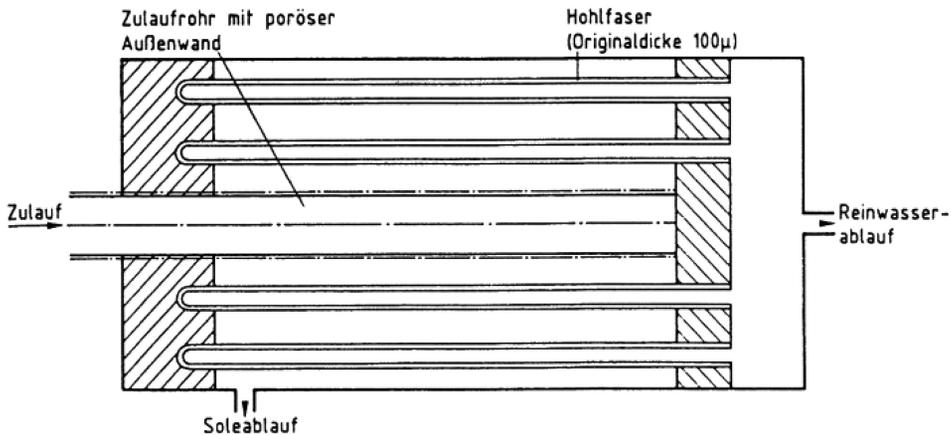


Abb. 1.5 Prinzipskizze eines RO-Moduls

im Produktwasser, da die Membranen das Salz nicht vollständig zurückhalten. Gegebenenfalls muss mehrstufig gearbeitet werden.

Die Membranen werden aus Acetylcellulose oder, bevorzugt, aus Polyamid gefertigt. Wegen der hohen Druckunterschiede und der Notwendigkeit, dünne Membranen zu verwenden, sind die technischen Konstruktionen aufwendig. Man verwendet z.B. Bündel von gewickelten dünnen Hohlkapillaren (Außendurchmesser 0,1 mm, Innendurchmesser 0,04 mm), die sich in einem Druckzylinder befinden (Abb. 1.5). Die Kapillaren werden am Ende des Zylinders durch eine abdichtende Kunststoffschicht herausgeführt. Das Rohwasser wird von der anderen Seite in den Zylinder gegeben; etwa 30 % geht als Produktwasser durch die Kapillarwände in die Kapillaren, der Rest wird als konzentrierteres Wasser entnommen und verworfen. Auch hier ist eine intensive und kostspielige Vorbehandlung des einlaufenden Rohwassers erforderlich: Neben der Entfernung aller kolloidalen und biologischen Verunreinigungen ist auch eine Behandlung der Härtebildner, z.B. durch Säurezugabe, notwendig. Besonders günstig ist die Entnahme des Rohwassers aus Brunnen in Strandnähe.

Die Umkehrosmose benötigt zur Wasserherstellung nur ca. 50 % des Energiebedarfs einer mehrstufigen Entspannungsverdampfung (8,0–10,6 kWh/m<sup>3</sup>, bezogen auf Süßwasser, bei einer Kapazität von 19 000 m<sup>3</sup>/d).

### 1.1.3

#### Wasserstoffperoxid und anorganische Peroxoverbindungen

##### Quergelesen

Die Produktion von Wasserstoffperoxid nimmt weiterhin stark zu, wobei die Schwerpunkte des Wachstums in Asien und Südamerika liegen. Nach wie vor ist die Bleiche von Zellstoff das Haupteinsatzgebiet für Wasserstoffperoxid,

doch zeichnet sich mit der Verwendung als Oxidationsmittel in der organisch-chemischen Synthese (Propenoxid, Caprolactam) ein weiterer Wachstumstreiber ab. Praktisch das gesamte Wasserstoffperoxid wird nach dem „Autoxidationsverfahren“ hergestellt, neuere Prozesse, wie die Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff haben technisch noch keine Bedeutung. Von den wichtigen anorganischen Derivaten des Wasserstoffperoxids hat das Natriumperborat weitgehend an Bedeutung verloren. An seiner Stelle wird Natriumpercarbonat als Bleichkomponente in Waschmittelformulierungen eingesetzt. Die elektrolytisch hergestellten Peroxoverbindungen der Alkalimetalle werden hauptsächlich als Polymerisationsstarter und bei der Leiterplattenfertigung eingesetzt. In situ produzierte Monoperoxoschwefelsäure findet zunehmend Verwendung zur Entgiftung von Abwässern im Gold- und Silberbergbau. Die übrigen anorganischen Peroxoverbindungen sind Nischenprodukte mit speziellen Einsatzgebieten, zum Beispiel in der Pyrotechnik.

#### 1.1.3.1 Allgemeines

Wasserstoffperoxid wird immer als wässrige Lösung in den Handel gebracht, wobei 35, 50 und 70 %ige Lösungen die wichtigsten Handelsformen sind. Die im Folgenden gemachten Zahlenangaben beziehen sich immer auf „100 % Wasserstoffperoxid“. Das Wachstum des Wasserstoffperoxidmarkts ist ungebrochen. Als umweltfreundliche Oxidationschemikalie erschließt es sich neben der Bleiche von Zellstoff und Textilien immer neue Anwendungen. Nicht zuletzt durch neu entwickelte katalytische Oxidationsreaktionen (Propenoxid, Caprolactam) findet es immer mehr Eingang in die chemische Synthese im industriellen Maßstab und hat demzufolge weiterhin sehr gute Wachstumsaussichten. Die wichtigsten Produzenten sind Arkema, EKA-AkzoNobel, Evonik, FMC, Kemira, Mitsubishi Gas Chemical Co. und Solvay.

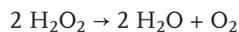
Natriumperborat und Natriumpercarbonat finden ihre wichtigste Anwendung als Bleichkomponenten in Waschmitteln. Während das Natriumpercarbonat bis vor wenigen Jahren eher in Spezialwasch- und -reinigungsmitteln zum Einsatz kam, ist es inzwischen das wichtigste pulverförmige Bleichmittel geworden. Ausschlaggebend dafür sind in erster Linie Fragen, welche die Toxikologie des Bors betreffen und Vorteile bei der Waschmittelformulierung. Natriumpercarbonat ist keine echte „Per“-Verbindung, sondern eine Anlagerungsverbindung des Wasserstoffperoxids an Natriumcarbonat („Perhydrat“).

Ammonium-, Natrium- und Kaliumperoxodisulfat sind die wichtigsten Peroxosulfate. Zahlen für die weltweite Produktion sowie Angaben über die Aufteilung auf die einzelnen Verbindungen sind nicht verfügbar. Kaliumperoxomonosulfat ist Bestandteil eines Tripelsalzes, das auch noch Kaliumhydrogensulfat und Kaliumsulfat enthält. Die dem Kaliumperoxomonosulfat zugrundeliegende Monoperoxoschwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_5$  wird für Anwendungen im Bereich der Zellstoffbleiche und zur Oxidation von Cyaniden in Abwässern der Minenindustrie in situ hergestellt. Natriumperoxid wird heute nur noch in China produziert, Kapazitäts-

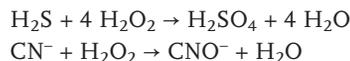
angaben sind nicht verfügbar. Calcium-, Magnesium-, Strontium- und Bariumperoxid sind ebenfalls kommerziell erhältliche Produkte.

### 1.1.3.2 Wirtschaftliche Bedeutung und Verwendung

Die wirtschaftliche Bedeutung des Wasserstoffperoxids kann am besten durch seine Wachstumsentwicklung dargestellt werden. Von 1990 bis 2008 ist die global installierte Produktionskapazität von 1,3 Mio. t/a auf ca. 4,5 Mio. t/a gewachsen. Alleine auf China sollen 2011 bereits Nennkapazitäten von über 2 Mio. t/a entfallen. Die regionalen Wachstumsraten sind dabei durchaus unterschiedlich: Asien, insbesondere China, und Südamerika weisen ein überdurchschnittliches Wachstum auf, Europa und Nordamerika wachsen deutlich langsamer. Treiber dieses starken Wachstums waren zum einen der Ersatz von Elementarchlor in den Bleichprozessen der ebenfalls stark wachsenden Zellstoffindustrie, zum anderen die Verwendung als umweltfreundliches Oxidationsmittel in vielen Industrien, vom Bergbau bis zur Chipfertigung. Da gemäß der Gleichung



von Wasserstoffperoxid bei Oxidationsreaktionen nur Wasser als Reaktionsprodukt verbleibt, wird es auch vielfach zur Oxidation von Schadstoffen in Abwässern und Abgasen eingesetzt:



Wasserstoffperoxid weist auch eine starke Desinfektionswirkung auf und wird daher in wachsendem Umfang zur Desinfektion von Lebensmittelverpackungen verwendet. Das stärkste Wachstum für Wasserstoffperoxid resultiert zurzeit aus seiner Verwendung als selektives Oxidationsmittel in der chemischen Synthese. In einem sowohl von Evonik/Uhde als auch von Dow/BASF entwickelten Verfahren lässt sich Propen mit Hilfe von Titansilicalit-Katalysatoren in hohen Ausbeuten und mit hoher Selektivität zu Propenoxid umsetzen (HPPO-Verfahren). Großanlagen nach diesem Verfahren sind bereits in Südkorea, Belgien und Thailand in Betrieb.

Ebenfalls unter Titansilicalit-Katalyse erhält man durch Ammoximierung aus Cyclohexanon, Ammoniak und Wasserstoffperoxid das Cyclohexanonoxim, welches nach Umlagerung zum Caprolactam als Ausgangsstoff für Nylon 6 dient. Anlagen in Japan und in China arbeiten nach diesem Verfahren, bei dem kein Ammoniumsulfat als Nebenprodukt anfällt. Abbildung 1.6 gibt eine Übersicht über die prognostizierte Verwendung von Wasserstoffperoxid im Jahr 2013.

Natriumperborat und Natriumpercarbonat sind die Bleichkomponenten in modernen Waschmitteln. Natriumperborat, das als Tetra- oder Monohydrat zum Einsatz kommt, hat in den letzten Jahren deutliche Marktanteile gegenüber Natriumpercarbonat verloren. Die Gründe dafür sind sowohl ökologischer als auch ökonomischer Natur, denn Borsalze werden in den Kläranlagen nicht

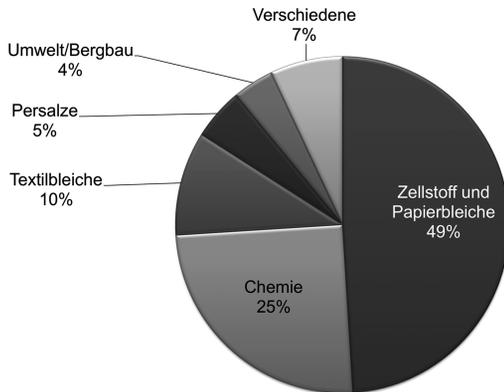


Abb. 1.6 Erwarteter weltweiter Wasserstoffperoxid-Verbrauch 2013 nach Anwendungsgebieten

entfernt, so dass es mit der Zeit zu einer Anreicherung in den Oberflächengewässern kommen kann. Die Trinkwasserverordnung von 2001 limitiert den Borgehalt auf 1 mg/L. Die Ökotoxikologie des Bors ist außerdem noch immer Gegenstand von Untersuchungen. Der höhere Aktivsauerstoffgehalt des Natriumpercarbonats (handelsüblich sind ca. 13,5 %) gegenüber dem Natriumperborat-Tetrahydrat (10,3 %) und die Tatsache, dass nach Abgabe des Aktivsauerstoffs Soda übrig bleibt, das die meisten Pulverwaschmittel ohnehin enthalten, kommt der Formulierung von Kompaktwaschmitteln entgegen. Während die Produktion von Natriumperborat 1998 in Europa noch 550 000 t/a betrug, wird sie 2004 mit unter 300 000 t/a angegeben. Hingegen wurde die Produktion von Natriumpercarbonat allein in Europa für 2004 auf mehrere 100 000 t/a geschätzt. Weitere Produzenten von Natriumpercarbonat gibt es in Südkorea, Russland und in China.

Alkaliperoxidodisulfate sind starke Oxidationsmittel. Darüber hinaus bilden sie beim Erwärmen sehr leicht Radikale und finden daher in erster Linie Verwendung als Polymerisationsstarter bei der Polymerproduktion (Polyacrylnitril, verschiedene PVC-Typen). Weiterhin werden sie zur Kupferätzung bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen eingesetzt. Bei der Gewinnung von Schiefergas, dem sogenannten „Fracking“, werden Peroxidodisulfate in einem bestimmten Stadium der Bohrung zur Regulierung der Viskosität der Bohrflüssigkeit eingesetzt.

Kaliumperoxomonosulfat findet unter anderem beim Ätzen gedruckter Schaltungen und als Oxidationsmittel in Zahnreinigern sowie in der Textilindustrie zur Filzfreiausrüstung von Wolle Verwendung und wird unter dem Namen Carcoat® oder Oxone® vertrieben.

Natriumperoxid ist ein starkes Oxidationsmittel, das seine technische Bedeutung jedoch verloren hat, seitdem Wasserstoffperoxid in großen Mengen zur Verfügung steht.

Calcium- und Magnesiumperoxid werden unter dem Markennamen Ixper®C und Ixper®M in den Handel gebracht. Alle technischen Verwendungen wie der

Einsatz in Zahnpasten, in Kaugummis, als Teigverbesserer in der Backwarenindustrie oder als Desinfektionsmittel beruhen auf der langsamen Abgabe von Sauerstoff. Diese Peroxide werden auch zur Verbesserung von Böden und Grundwasser sowie zur Sauerstoffanreicherung von tieferen Wasserschichten in stehenden Gewässern verwendet.

Bariumperoxid ist die am längsten bekannte Peroxoverbindung. Es diente als Ausgangsmaterial bei der Entdeckung von Wasserstoffperoxid. Sowohl Barium- als auch Strontiumperoxid werden bei der Herstellung von Feuerwerkskörpern verwendet.

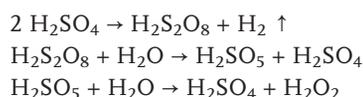
### 1.1.3.3 Wasserstoffperoxid

Das erste Herstellungsverfahren für Wasserstoffperoxid bestand in der Umsetzung von Bariumperoxid mit Salpetersäure oder Salzsäure durch L.J. Thénard im Jahr 1818. Diese Methode lieferte nur sehr verdünnte und instabile Wasserstoffperoxidlösungen, deren Verwendungsmöglichkeiten folglich eingeschränkt waren.

#### 1.1.3.3.1 Elektrochemische Verfahren

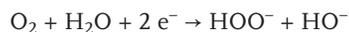
Durch die technische Realisierung eines elektrolytischen Produktionsverfahrens auf Basis einer anodischen Oxidation von Schwefelsäure (Degussa-Weissensteiner Verfahren, 1911) konnte nicht nur die Produktion deutlich gesteigert werden, sondern dieses Verfahren ermöglichte die Herstellung eines sehr reinen  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das auch gefahrlos konzentriert und transportiert werden konnte. Damit eröffneten sich auch neue Anwendungsmöglichkeiten.

Das elektrochemische Verfahren ist, nicht zuletzt durch die Höhe des Strompreises, nur mehr aus chemiehistorischer Sicht von Interesse. Es läuft nach folgendem Schema ab, wobei die Hydrolyse über die Zwischenstufe der Monoperoxoschwefelsäure (Caro'sche Säure) verläuft:



Andere Elektrolyseverfahren (Pietsch-Adolph-Verfahren, Löwenstein-Riedel-Verfahren) verwendeten Ammoniumsulfat anstelle von Schwefelsäure.

Wasserstoffperoxid kann auch durch die kathodische Reduktion von Sauerstoff gewonnen werden:

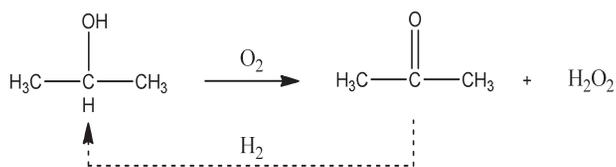


Auf dieser Basis entwickelten Huron-Dow ein technisches Verfahren (H-D Tech-Verfahren). Es liefert eine alkalische Lösung mit 4–5 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  und ca. 8 % NaOH, die an Ort und Stelle verbraucht werden muss (z.B. für Bleichzwecke). Eine Anlage mit einer Jahresproduktion von 3000 t  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde eine Zeitlang in den USA betrieben.

Die kathodische Reduktion von Sauerstoff kann auch in einer Brennstoffzelle Wasserstoffperoxid liefern, allerdings muss der Prozess dann mit einer Oxidation von Wasserstoff an der Anode kombiniert werden. Auf diesem Weg sollen Wasserstoffperoxid-Lösungen mit Konzentrationen bis zu 15 % zugänglich sein.

#### 1.1.3.3.2 Isopropanol-Verfahren

Das von der Firma SHELL auf Basis von Isopropanol entwickelte und eine Zeitlang ausgeübte Verfahren spielt heute technisch ebenfalls keine Rolle mehr. Es besteht in der Oxidation von Isopropanol mit Luft bei Temperaturen bis  $T = 140\text{ °C}$  und Drücken bis  $P = 2\text{ MPa}$ . Das entstehende Aceton kann, falls erwünscht, wieder zu Isopropanol hydriert oder aber als solches verkauft werden.



Eine Anlage, die nach dem SHELL-Verfahren arbeitet, ist derzeit noch in Russland in Betrieb.

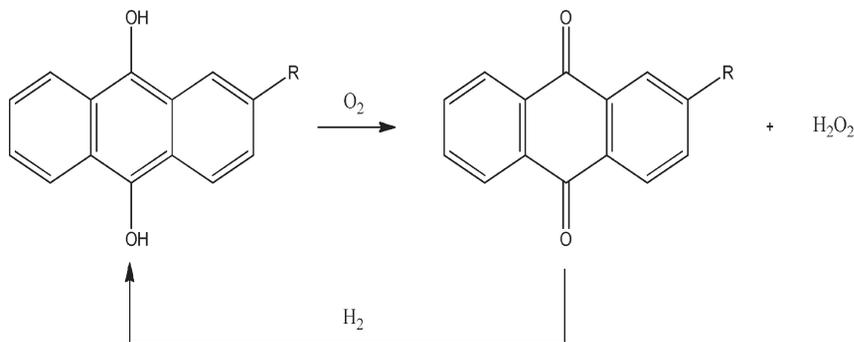
Technisch wurde von dem Verfahren Abstand genommen, weil sich aus der Bildung des Semiperoxyketals des Acetons Gefahrenpotentiale ergeben.

#### 1.1.3.3.3 Autoxidationsverfahren (Anthrachinonverfahren)

Aufbauend auf Beobachtungen von Manchot (1901), dass Hydrochinon mit Luftsauerstoff zu Benzochinon und Wasserstoffperoxid reagiert, entwickelten Riedel und Pfeleiderer bei der BASF zwischen 1935 und 1945 einen Kreisprozess, bestehend aus abwechselnder Hydrierung und Oxidation eines Anthrachinonderivats zur Herstellung von Wasserstoffperoxid. Die erste Großanlage nach diesem Verfahrensprinzip wurde 1953 in den USA von der Firma Dupont gebaut. Auch andere Firmen nahmen dieses Verfahrensprinzip auf, da es sich sehr rasch der elektrochemischen Produktion als überlegen erwies. Heute wird praktisch das gesamte auf der Welt hergestellte Wasserstoffperoxid nach dem „AO“-Verfahren produziert.

Reduziert man ein 2-Alkylanthrachinon mit Wasserstoff zum Hydrochinon und oxidiert dieses anschließend mit Luft, so erhält man das ursprüngliche 2-Alkylanthrachinon und Wasserstoffperoxid. Da der Oxidationsschritt ohne Katalysator abläuft, spricht man vom „Autoxidationsverfahren“.

Das Anthrachinonderivat erfüllt dabei die Rolle eines „Reaktionsträgers“, der theoretisch unverändert aus dem Prozess hervorgeht. Daher eignet sich das Autoxidationsverfahren zur Durchführung als Kreislaufprozess:



In Summe wird daher nach der Gleichung



Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und dem Sauerstoff der Luft in exothermer Reaktion gebildet.

Hydrierung und Oxidation werden in Lösung durchgeführt, wobei die Herausforderung bei der technischen Umsetzung des Verfahrens durch die unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften von Chinon und Hydrochinon entsteht. Die Löslichkeit, insbesondere des Hydrochinons, lässt sich einerseits durch die Wahl des Alkylsubstituenten und andererseits durch die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemischs beeinflussen. Typische 2-Alkylanthrachinone, die in der Praxis zum Einsatz kommen, sind 2-Ethyl-, 2-*tert.*-Butyl- und 2-Amylanthrachinon.

Als unpolare „Chinonlöser“ werden überwiegend C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>-Alkylbenzole verwendet, als polare „Hydrochinonlöser“ kommen beispielsweise Tris-(2-ethylhexyl)-phosphat, Diisobutylcarbinol, Methylcyclohexylacetat oder Tetrabutylharnstoff zum Einsatz. Die Kombination aus 2-Alkylanthrachinon und dem Lösungsmittelgemisch wird als „Arbeitslösung“ bezeichnet.

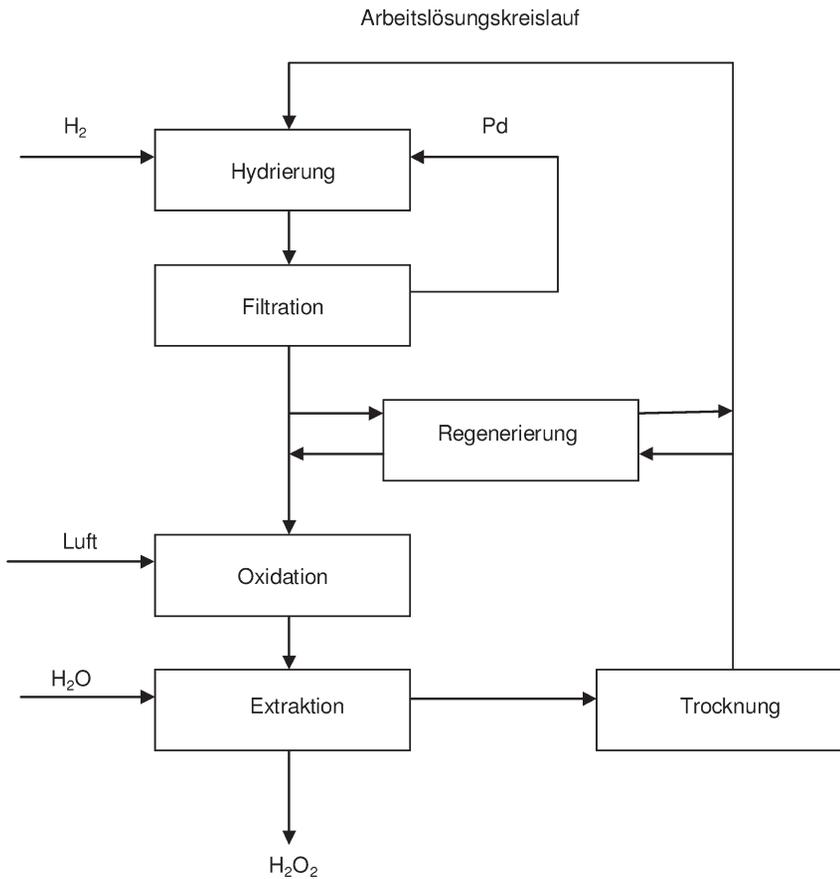
Für die Hydrierung des Chinons wird hauptsächlich Palladium, entweder als Pd-Mohr oder als 2 % Pd auf Zeolith oder Aluminiumoxid, als Katalysator bei moderaten Drücken von  $P = 0,2\text{--}0,4 \text{ MPa}$  verwendet.

Die Oxidation findet bei Drücken von  $P = 0,2\text{--}0,8 \text{ MPa}$  ohne Katalysator statt und das dabei gebildete und in der Arbeitslösung gelöste Wasserstoffperoxid wird anschließend mit Wasser extrahiert. Die Arbeitslösung wird nach einem Trocknungsschritt wieder der Hydrierung zugeführt, wodurch sich der Kreislauf schließt.

Die Bildung des Wasserstoffperoxids im Autoxidationsprozess erfolgt mit einer Selektivität von über 99 % bezogen auf das eingesetzte Chinon, durch die Kreislaufbetriebsweise reichern sich jedoch mit der Zeit Nebenprodukte an, die entweder zum aktiven Chinon regeneriert werden können oder aber aus der Arbeitslösung entfernt werden müssen. Jede Autoxidationsanlage enthält daher einen Regenerationsschritt für die Arbeitslösung. Dieser kann sowohl in der hydrierten

als auch in der oxidierten Arbeitslösung nach Extraktion des  $\text{H}_2\text{O}_2$  durchgeführt werden. Als Regenerationsmittel kommt entweder Natronlauge oder aktives Aluminiumoxid zum Einsatz.

Der AO-Prozess verläuft zusammengefasst nach folgendem Schema (Abb. 1.7):



**Abb. 1.7** Der Autoxidationsprozess (AO-Prozess) zur Herstellung von  $\text{H}_2\text{O}_2$

Das rohe  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das als wässrige Lösung mit Konzentrationen von 35–45 % anfällt, wird meist nochmals mit einem Lösungsmittel gewaschen, bevor es unter Vakuum auf die handelsüblichen Konzentrationen (35, 50 und 70 %) konzentriert wird.

Nur „stabilisiertes“  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird in den Handel gebracht. Der Stabilisator hat dabei die Aufgabe, die im  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Spuren enthaltenen Schwermetallionen zu komplexieren. Solche Ionen, wie Eisen, Chrom oder Kupfer zersetzen  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Entwicklung großer Gas- und Wärmemengen zu Wasser und Sauerstoff und stellen ein erhebliches Gefährdungspotential dar.

Sauberkeit im Umgang mit Wasserstoffperoxid ist daher äußerst wichtig, ebenso die Auswahl geeigneter Werkstoffe für Produktion, Lagerung und Transport. Als solche kommen rostfreie Stähle, Aluminium und bestimmte Aluminiumlegierungen sowie gewisse Kunststoffe (Polyethylen, Polypropylen für niedrige Konzentrationen) in Frage. Gute Stabilisatoren sind beispielsweise Natriumstannat oder Phosphate und Phosphonsäuren.

#### 1.1.3.3.4 Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff

Zahlreiche Patente sind zur Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff angemeldet worden. Mit Hilfe von speziellen Palladium- und Palladium/Platinkatalysatoren sollen im stark sauren Reaktionsmedium aus Wasserstoff und Sauerstoff bei Drücken von  $P = 2,5\text{--}14$  MPa und Temperaturen von  $T = 10\text{--}25$  °C  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen mit bis zu 20 % erhältlich sein. Chlorid- oder Bromidionen kommen dabei als Promotoren zum Einsatz. Dabei kann mit Gasgemischen sowohl im explosiven als auch im nichtexplosiven Bereich gearbeitet werden.

Speziell im Zusammenhang mit der Propenoxidsynthese aus Propen und  $\text{H}_2\text{O}_2$  liegen viele Patente zur Direktsynthese in methanolischer Lösung vor. Die industrielle Anwendung steht zum jetzigen Zeitpunkt jedoch noch aus.

#### 1.1.3.4 Peroxoverbindungen

##### Herstellung von Natriumperborat

Die Herstellung des Natriumperborats erfolgt in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird der Bor-Rohstoff (Boraxpentahydrat, Tinkal) mit Natronlauge bei Temperaturen von  $T \leq 90$  °C zu einer Metaboratlauge gelöst. Nach Filtration und Abkühlung erfolgt die Umsetzung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Bildung von schwerlöslichem Natriumperborat-Tetrahydrat:

- 1)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2 \text{NaOH} \rightarrow 4 \text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Die Abtrennung des Salzes erfolgt meist mittels Zentrifugen; die Mutterlauge wird recycelt.

Zur Trocknung werden bevorzugt Fließbettrockner verwendet. Durch Wahl der geeigneten Trocknungsbedingungen erhält man ein reines Tetrahydrat. Unter schärferen Trocknungsbedingungen gelangt man zum Perborat-Monohydrat  $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Es besitzt eine höhere Lösegeschwindigkeit und bessere Verträglichkeit mit anderen Waschmittelkomponenten als das Tetrahydrat. Der höhere Aktivsauerstoffgehalt (theoretisch 16,0 %) kommt den Anforderungen der Waschmittelindustrie ebenfalls entgegen.

Insgesamt aber geht der Einsatz der Perborate in der Waschmittelindustrie aus ökotoxikologischen und aus Rezepturgründen stark zurück.

##### Herstellung von Natriumpercarbonat (Natriumcarbonat-Perhydrat)

Im Gegensatz zum Perborat ist das Percarbonat keine echte Peroxoverbindung, sondern eine Anlagerungsverbindung von Wasserstoffperoxid an Natriumcarbonat mit der Summenformel  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ .

Die Herstellung kann sowohl nach einem Kristallisationsverfahren als auch mit Hilfe der sogenannten Sprühgranulation erfolgen.

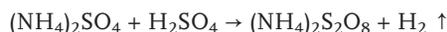
Beim Kristallisationsverfahren wird Sodalösung mit Wasserstoffperoxid umgesetzt, wobei das Percarbonat auskristallisiert. Zur Verminderung der Löslichkeit kann Natriumchlorid zum Aussalzen zugegeben werden.

Bei der Sprühgranulation werden Natriumcarbonatlösung und Wasserstoffperoxid mit Luft als Treibgas aus zwei getrennten oder einer gemeinsamen Düse auf ein Wirbelbett von Natriumpercarbonat-Teilchen gesprüht und das überschüssige Wasser verdampft. Um Verkrustungsproblemen in der Düse und damit Betriebsunterbrechungen vorzubeugen, wird die Verwendung einer Dreistoffdüse mit spezieller konstruktiver Ausführung vorgeschlagen.

Als Perhydrat ist Natriumpercarbonat instabiler als Natriumperborat. Es ist jedoch gelungen, die Stabilität durch Umhüllung mit z.B. Magnesiumsalzen und Natriumsilikat deutlich zu erhöhen, sodass es problemlos in Waschmittelformulierungen verwendet werden kann.

#### **Herstellung von Ammoniumperoxodisulfat**

Wie alle Peroxodisulfate wird Ammoniumperoxodisulfat auf elektrolytischem Wege durch anodische Oxidation von Ammoniumsulfat in schwefelsaurer Lösung an Platinelektroden hergestellt:

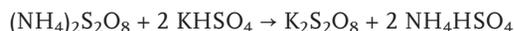


Die Elektrolytlösung wird außerhalb der Zelle abgekühlt, wobei sich sehr reines Produkt abscheidet (> 99 %). Nach Zusatz von Ammonsulfat und Schwefelsäure wird die Mutterlauge wieder in die Zelle zurückgeführt.

#### **Herstellung von Kaliumperoxodisulfat**

Die Gewinnung von Kaliumperoxodisulfat verläuft analog zur Herstellung von Ammoniumperoxodisulfat. Es ist allerdings wesentlich schwerer löslich und kristallisiert bereits in der Elektrolysezelle.

Kaliumperoxodisulfat kann auch aus Ammoniumperoxodisulfat hergestellt werden:

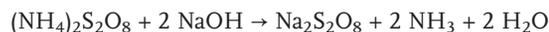


Das Peroxosalz ist sehr schwerlöslich und kristallisiert daher bereits nach Zugabe von Kaliumhydrogensulfat.

#### **Herstellung von Natriumperoxodisulfat**

Auch die Synthese des Natriumperoxodisulfats verläuft analog zur Herstellung von Ammoniumperoxodisulfat.

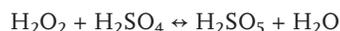
Und ebenso wie das Kaliumsalz ist es auch aus Ammoniumperoxodisulfat zugänglich:



Der Unterschied zum Kaliumsalz besteht indes darin, dass im Falle des Natriumsalzes der Ammoniak durch die Natronlauge ausgetrieben wird. Kaliumperoxodisulfat hingegen fällt sofort aus.

#### **Herstellung von Monoperoxoschwefelsäure (Caro'sche Säure)**

Caro'sche Säure ist ein Gleichgewichtsgemisch aus Monoperoxoschwefelsäure, Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure und Wasser:



Bei äquimolarer Verwendung der Ausgangsstoffe können bis zu 50 % Monoperoxoschwefelsäure im Gleichgewicht vorliegen.

Die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure ist überaus exotherm. Verfahren zur Herstellung dieser stark oxidierenden Lösung können sowohl isotherm als auch adiabatisch durchgeführt werden.

#### **Herstellung von Kaliummonoperoxosulfat**

Das einzige stabile Salz der Caro'schen Säure liegt als Tripelsalz  $2 \text{K}_2\text{SO}_5 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KHSO}_4$  vor. Es wird durch Umsetzung von Oleum mit 70 %igem Wasserstoffperoxid und anschließender Neutralisation mit Kalilauge erhalten. Die Menge an Kalilauge wird dabei so gewählt, dass sich das gewünschte Molverhältnis von  $\text{KHSO}_5 : \text{KHSO}_4 : \text{K}_2\text{SO}_4 = 2 : 1 : 1$  einstellt, wobei die Neutralisationswärme zum Eindicken der Reaktionslösung in einem Kristaller genutzt werden kann. Die Kristalle werden anschließend abzentrifugiert und getrocknet.

#### **Herstellung von Natriumperoxid**

Die Herstellung erfolgt in Drehrohren in zwei Stufen. Unter Verwendung von geschmolzenem Natrium wird zunächst mit Luft im Gegenstrom Natriumoxid in exothermer Reaktion gebildet. Im zweiten, deutlich weniger exothermen Schritt wird Natriumoxid mit reinem Sauerstoff im Gleichstrom zum Natriumperoxid umgesetzt:

- 1)  $2 \text{Na} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$
- 2)  $\text{Na}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$

#### **Herstellung von Magnesiumperoxid**

Magnesiumperoxid wird technisch durch Umsetzung des Hydroxids mit Wasserstoffperoxid gewonnen. Das technische Produkt besteht aus einem Gemisch von Peroxid, Oxid, Hydroxid und Carbonat.

### Herstellung von Calciumperoxid

Die Gewinnung des Calciumperoxids verläuft analog zur Herstellung von Magnesiumperoxid. Es bildet zwar ein definiertes Octahydrat, das technische Produkt besteht aber genauso wie das Magnesiumperoxid aus einem Gemisch von Peroxid, Oxid, Hydroxid und Carbonat.

### Herstellung von Strontiumperoxid

Strontiumperoxid wird analog Magnesiumperoxid durch Umsetzung des Hydroxids mit Wasserstoffperoxid gewonnen.

### Herstellung von Bariumperoxid

Bariumperoxid kann aus Bariumoxid und Luft bei  $T \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Normaldruck hergestellt werden.

## 1.2

### Stickstoff und Stickstoffverbindungen

#### Quergelesen

Ammoniak ist die wichtigste Stickstoffverbindung überhaupt. Mit 136 Mio. Jahrestonnen entspricht die anthropogene Stickstofffixierung in etwa dem Ausmaß der natürlichen. Dabei wird Ammoniak weniger direkt gehandelt als vielmehr in Form von Ammoniumsalzen und Derivaten wie Nitraten und Harnstoff. Auch Cyanide und Hydroxylamin leiten sich genauso von Ammoniak ab wie die Herstellung von Stickoxiden. So ist es nicht überraschend, dass die Stickoxidsynthese der Salpetersäureproduktion vorausgeht. Aufgrund der Bedeutung des Stickstoffs als essentieller Pflanzennährstoff werden Ammoniak und seine Folgeprodukte zum weit überwiegenden Teil in der Düngemittelindustrie verwendet.

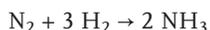
Die Synthese des Ammoniaks erfolgt aus Luftstickstoff und Wasserstoff am Eisenkontakt. Der Luftsauerstoff wird durch vorherige Reaktion mit Kohlenwasserstoffen entfernt, der benötigte Wasserstoff wird aus ebenjenen freigesetzt. Salpetersäure wird durch Verbrennen von Ammoniak am Platinkontakt gewonnen, während Hydrazin durch Oxidation, z.B. mit Natriumhypochlorit, erhalten wird. Die Herstellung von Hydroxylamin beginnt analog der Salpetersäuresynthese mit der Ammoniakoxidation zu Stickstoffoxid. Die Freisetzung des Hydroxylamins erfolgt nach Zugabe von Schwefeldioxid und Hydrolyse der Intermediate. Die Reaktion ist mit einem hohen Zwangsangriff an Ammoniumsulfat verbunden, weswegen dieses nicht direkt hergestellt wird. Blausäure schließlich wird aus der Umsetzung von Ammoniak mit Methan oder Alkanen gewonnen, ihre Salze aus der Neutralisation der Produktgase der Cyanwasserstoffsynthese.

### 1.2.1

#### Allgemeines

Unter den Stickstoffverbindungen ist Ammoniak die technisch bedeutendste. In Form dieser Verbindung lässt sich Luftstickstoff fixieren und Stickstoff als funktionelle Einheit synthetisch verfügbar machen. Zugleich kann durch die  $\text{NH}_3$ -Oxidation Salpetersäure gewonnen werden, so dass über Ammoniak auch die Nitrate zugänglich sind.

Die Ammoniaksynthese erfolgt aus Ammoniaksynthesegas, es enthält  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 3:



Die technische Ammoniaksynthese basiert auf Arbeiten von Fritz Haber, die technische Umsetzung erfolgte in der BASF durch Carl Bosch (Haber-Bosch-Verfahren). 1913 ging die erste Anlage mit einer Produktionskapazität von 30 t  $\text{NH}_3$ /d ausgehend von elektrolytisch produziertem  $\text{H}_2$  in Betrieb. Heute werden weltweit jährlich 136 Mio. t  $\text{NH}_3$  produziert, in etwa genauso viel wie durch natürliche Weise Stickstoff fixiert wird. Als wesentliche Verfahrensparameter gelten die Umsetzung des Synthesegases bei erhöhtem Druck (Prinzip des kleinsten Zwanges) und Kreislaufführung des Synthesegases nach Abscheidung des gebildeten Ammoniaks. Die technische Hürde indes, die es zu überwinden galt, bestand in der Entwicklung eines druckfesten Reaktors, der auch bei 20 MPa und 500 °C die Handhabung von Wasserstoff gestattet. Der Durchbruch stellte sich mit der Entwicklung eines preiswerten Katalysators durch Paul Alwin Mittasch, einem Ostwald-Schüler und Mitarbeiter von Carl-Bosch bei der BASF. Er identifizierte Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , der im Reaktor durch das Synthesegas zu metallischem Eisen reduziert wird, in einer Mischung zusammen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$  als Zusätzen als besonders geeignet. Dieses System ist auch heute noch Grundlage aller technisch eingesetzten Katalysatorvarianten. Die zugesetzten Oxide dienen als Promotoren, d.h. sie stabilisieren den Katalysator gegen thermische Belastung und Katalysatorgifte wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ , Schwefel oder Chlor. Der Mechanismus der Ammoniaksynthese wurde erst 1983 durch Arbeiten des späteren Nobelpreisträgers Gerhard Ertl aufgeklärt. Der größte Ammoniakproduzent Deutschlands sind die zur tschechischen Agrofert-Gruppe gehörenden SKW Stickstoffwerke Piesteritz in Sachsen-Anhalt.

Die technische Ammoniaksynthese revolutionierte die landwirtschaftliche Produktion von Nahrungsmitteln. Ohne sie wäre die Versorgung der Menschheit mit Agrargütern nicht vorstellbar. Wie so oft hängen Wohl und Weh einer Technologie von der korrekten Anwendung ab; die zugrundeliegende wissenschaftlich-technische Leistung und die Bedeutung der Ammoniaksynthese für die Welternährung kann dies nicht schmälern.

### 1.2.2

#### Wirtschaftliche Bedeutung und Verwendung

Als Ausgangsstoff für fast alle industriell erzeugten Stickstoffverbindungen ist Ammoniak eine der wichtigsten anorganischen Grundstoffchemikalien. Seine Hauptanwendung liegt jedoch im Düngemittelsektor (s. Abschnitt 2.2), der ca. 80 % des weltweit produzierten  $\text{NH}_3$  aufnimmt. Dabei wird aufgrund seiner Volatilität, Toxizität und Alkalinität nicht Ammoniak direkt eingesetzt, sondern stets Derivate. Abbildung 1.8 gibt die Produktionszahlen für die wichtigsten anorganischen Ammoniakprodukte im Jahr 2010 für die USA wieder.

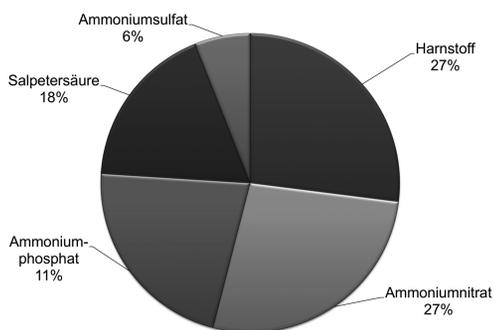


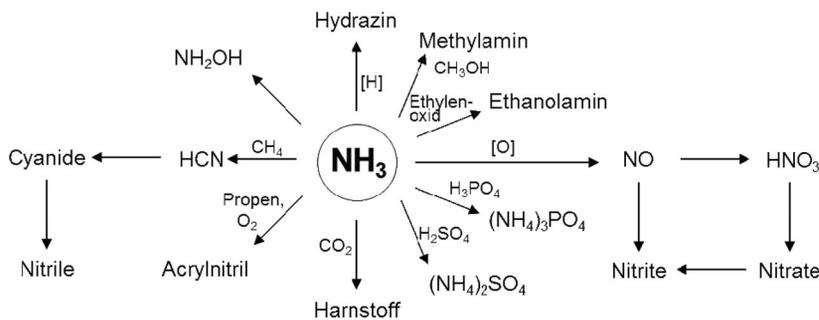
Abb. 1.8 Wichtigste anorganische Grundstoffe auf Basis von Ammoniak in den USA 2010

Die Bedeutung für die Agrarwirtschaft ist damit augenscheinlich. Dabei machen die Produktionsmengen Chinas und Indiens deutlich, wie eng die Ammoniakproduktion an hohe Bevölkerungszahlen gekoppelt ist. Gleichzeitig ist aber auch die Verfügbarkeit an Erdgas ein Wirtschaftlichkeitsfaktor. So nahm von 2010 auf 2011 die Ammoniaksynthese in den erdgasproduzierenden Staaten gegenüber der weltweiten Zunahme von 3,8 % überproportional zu, wobei Saudi Arabien ein Produktionsplus von +15,4 % und Katar sogar von +129,4 % verzeichnete, was bei Letzterem mehr als einer Verdoppelung der Produktionskapazitäten binnen Zwölfmonatsfrist gleichkommt. Die Gesamtmenge setzt sich wie in Tabelle 1.2 angegebenen zusammen.

In der organischen Industrie wird  $\text{NH}_3$  für die Synthese von Aminen, Nitrilen und Amiden eingesetzt, z.B. Adipinsäure, Melamin, Acrylnitril. Die Kunststoffindustrie setzt ca. 10 % des erzeugten  $\text{NH}_3$  zu Polyurethanen, Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Nylon, Polyacrylnitril etc. um. Dabei basiert das für die Nylon 6-Synthese benötigte Caprolactam nicht auf Ammoniak, sondern auf Hydroxylamin, das mit Cyclohexanon über eine Beckmann-Umlagerung zur Reaktion gebracht wird. Ca. 5 % der Ammoniakproduktion werden für die Herstellung von Explosivstoffen ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , Nitroglycerin, TNT, Nitrocellulose, Nitraminen) verwendet. Der Rest geht in die Synthese anderer organischer Chemikalien, hauptsächlich Pflanzenschutzmittel (Abb. 1.9).

**Tabelle 1.2** Ammoniakproduktion weltweit

Land	2010 Mio. t	2011 Mio. t
China	40,9	41,0
Indien	11,5	12,0
Russland	10,4	11,0
USA	8,3	8,1
Trinidad und Tobago	5,0	5,6
Indonesien	4,8	4,8
Katar	1,7	3,9
Ägypten	3,0	3,5
Ukraine	3,4	3,4
Saudi-Arabien	2,6	3,0
Deutschland	2,7	2,7
Andere	36,7	40,0
<b>Insgesamt</b>	<b>131,0</b>	<b>136,0</b>



**Abb. 1.9** Verwendung von Ammoniak als Grundstoffchemikalie

Der Ammoniakpreis korreliert eng mit der Entwicklung des Erdgaspreises. Ende 2010 kostete  $\text{NH}_3$  436 USD/t. Dabei durchlief der Ammoniakpreis 2010 einen erheblichen Schub, er stieg um 43,9 % verglichen zum Jahresanfang (303 USD/t). Diese Kopplung zieht sich durch die gesamte Produktpalette der Stickstoffverbindungen.

Salpetersäure, Mai 2012: 265 USD/t, besaß 2009 ein weltweites Produktionsvolumen von 80 Mio. t, wovon 24 % auf China entfielen. Hauptanwendung ist der Düngemittelsektor, für den 76 % der produzierten Salpetersäure zu Ammoniumnitrat umgesetzt werden (Abb. 1.10 und 1.11).

Harnstoff, 2010: 413 USD/t, Weltproduktion ca. 130 Mio. t, wird zu über 90 % als Düngemittel eingesetzt. Hier spiegelt sich die Preisentwicklung bei  $\text{NH}_3$  direkt wider, zu Jahresbeginn lag der Preis noch bei 316 USD/t (+28,5 %).

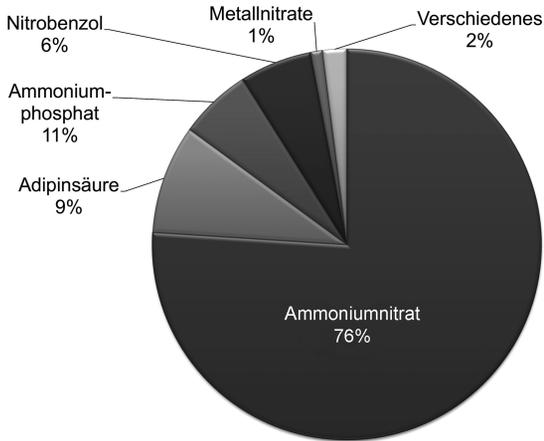


Abb. 1.10 Verwendung von Salpetersäure nach Mengen

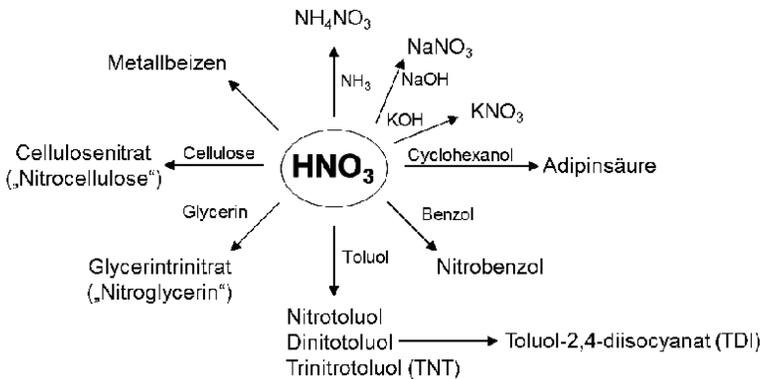


Abb. 1.11 Verwendung von Salpetersäure nach Produkten

Stickstoffmonoxid besitzt eine gewisse technische Bedeutung für die Herstellung von Ammoniumnitrit als Vorstufe für die Synthese von Caprolactam. Ferner für die Erzeugung von Alkali- und Erdalkalimetallnitriten.

Ammoniumnitrat, 2010: 406 USD/t, Weltproduktion 2002 ca. 39 Mio. t, findet zum ganz überwiegenden Teil nur in zwei Bereichen Anwendung: ~80 % gehen in die Düngemittelherstellung, der Rest wird für Sprengstoffe verbraucht.

Natriumnitrat,  $\text{NaNO}_3$ , wird zu mehr als der Hälfte der Weltproduktion von 2,7 Mio. t (2009) als Düngemittel verwendet. Der größte Natriumnitratproduzent ist China mit 1,2 Mio. t/a, der Anteil an natürlichem Chilesalpeter ist mit ~62 000 t/a gering. Weitere Anwendungen sind die Herstellung von Sprengstoffen, Glas und Emaille. Ferner werden  $\text{NaNO}_3$ -haltige Salzschnmelzen als Wärmeüberträger eingesetzt.

Natriumnitrit,  $\text{NaNO}_2$ , entsteht bei der Absorption von nitrosen Gasen mit  $\text{NaOH}$  oder Soda und wird in größeren Mengen in der chemischen und pharmazeutischen Industrie eingesetzt. Hauptanwendungen sind die Herstellung von Nitroverbindungen, Diazotierungsreaktionen (Farbstoffe) sowie Arznei- und Pflanzenschutzmitteln.

Kaliumnitrat,  $\text{KNO}_3$ , Weltproduktion 2002 ca. 1,7 Mio. t, wird vorwiegend zur Kaliumdüngung chloridempfindlicher Pflanzen anstelle von  $\text{KCl}$  eingesetzt. Technische Anwendungen finden sich in geringem Maße in Form von Nitratschmelzen zur Wärmeübertragung, in der Pyrotechnik sowie der Glasherstellung.

Ammoniumchlorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wird in Asien, meist in Kombination mit Phosphaten und Magnesiumsalzen, als Düngemittel für den nitratempfindlichen Reis verwendet. Technische Anwendungen finden sich v.a. als Elektrolyt in Trockenbatterien, bei der Herstellung von Wettersprengstoffen für den Bergbau, in der Verzinkung sowie als Härter vom Formaldehydleimen. Darüber hinaus kommt es in der Lebensmittelindustrie zum Einsatz, z.B. aufgrund seiner lungenbefeuchtenden und hustenreizmindernden Wirkung in Salmiaklakritz- und -pastillen.

Ammoniumcarbonat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , ist thermisch instabil und zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur in erheblichem Maße. Oberhalb  $60^\circ\text{C}$  zersetzt es sich rückstandsfrei in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , worauf auch seine Verwendung als Backtriebmittel beruht. Das ebenfalls zum Backen eingesetzte „Hirschhornsalz“ besteht hauptsächlich aus einer Doppelverbindung aus Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumcarbamat:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ . Als Düngemittel ist es wegen seiner Instabilität und der hohen Ammoniakflüchtigkeit nicht geeignet.

Ammoniumsulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , fällt als Koppelprodukt bei der Produktion von Caprolactam, einer Vorstufe von Nylon 6, an, weswegen sein Preis von der Preisentwicklung des Ammoniaks zwar unabhängig ist, dennoch stieg auch der Preis für  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  von 218 USD/t im Januar 2010 auf 309 USD/t im Dezember 2010 an (+41,7 %). Es wird im Wesentlichen in tropischen Ländern als Dünger eingesetzt.

Ammoniumpolyphosphat ist in Form kurzketziger Polyphosphate in NP-Düngern enthalten. Langkettige Ammoniumpolyphosphate dienen als Flammenschutzmittel für Polyurethanschäume.

Hydrazin wird üblicherweise in wässriger Lösung, selten in Form von Salzen gehandhabt. Bei der Handelsform Hydrazinhydrat handelt es sich um ein Azeotrop mit Wasser, dessen molare Zusammensetzung zufällig nahezu äquimolar ist. Wasserfreies Hydrazin wird in nur sehr geringen Mengen als Treibstoff für die Satelliten- und Raumfahrttechnik hergestellt. Die hauptsächliche Verwendung von Hydrazin liegt in seiner korrosionsinhibierenden Wirkung. Bereits im ppm-Bereich dem Speisewasser von Dampferzeugern zugesetzt, unterdrückt es wirkungsvoll Korrosionserscheinungen, indem es die Ausbildung einer Magnetitdeckschicht ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) auf den metallischen Werkstoffen fördert. Derivate des Hydrazins dienen als Treibmittel (Blähmittel) für geschäumte Kunststoff- und Kautschukmassen, als radikalische Polymerisationsinitiatoren. Ihre Wirkung liegt im unter thermischer Belastung einsetzenden Zerfall in  $\text{N}_2$  und radikalische Spezies. Gebräuchliche Treibmittel sind z.B. Azocarbonamid und Benzolsulfonsäurehydra-

zid. Als Polymerisationsinitiator auf Hydrazinbasis wird Azobisisobutyronitril (AIBN) eingesetzt. Weiterhin dient Hydrazin zur Herstellung von Herbiziden sowie des Tuberkulostatikums 4-Pyridincarbonsäurehydrazid (Neoteben®).

Hydroxylamin wird zu nahezu 98 % für die Caprolactamsynthese verbraucht. Seine Salze, v.a. Hydroxylaminsulfat werden für die Oximsynthese sowie als Reduktionsmittel verwendet. Die freie Base wird in wässriger Lösung als Bestandteil der Formulierung von Waschflüssigkeiten für Elektronikchips verwendet. Als Hydroxylamin-Hydrochlorid wurde es im Juni 2012 für 2700 USD/t gehandelt. Die Weltproduktion betrug 2003 etwa 1,2 Mio. t der freien Base.

Cyanwasserstoff (Blausäure) wird hauptsächlich in der organischen Synthese eingesetzt.

Natriumcyanid wird hauptsächlich als Laugungsmittel in der Goldbergbauindustrie eingesetzt. Ferner zur Herstellung von Härtesalzen für die Salzbadnitridierung von Stählen sowie in der Galvanotechnik. Ein weiteres großes Anwendungsbiet in die organische Synthese, in der Cyanide ein breites Anwendungsspektrum besitzen.

### 1.2.3

#### Vorkommen und Rohstoffe

In elementarem Zustand kommt Stickstoff hauptsächlich als Bestandteil der Luft (78,09 Vol.-%) vor, in der sich mehr als 99 % des auf der Erde vorkommenden Stickstoffs befinden. In gebundenem Zustand kommt er im Wesentlichen in Form von Nitraten vor:  $\text{NaNO}_3$  (Chilesalpeter),  $\text{KNO}_3$  (Salpeter). In der Biosphäre kommt er hauptsächlich als Aminstickstoff in den Aminosäuren und DNS-Bausteinen vor.

Im Rahmen des natürlichen Stickstoffzyklus wird  $\text{N}_2$  durch Prokaryonten (Bakterien, Algen) in Form von  $\text{NH}_3$  fixiert. Während die Hauptmenge des fixierten Stickstoffs zum Aufbau biochemischer Strukturen verwertet wird, wird ein Teil davon mikrobiell im Zuge der Nitrifikation zu Nitrit und Nitrat oxidiert, um später wieder zu  $\text{NH}_3$  reduziert zu werden. Atmosphärische Entladungen führen ebenfalls zu Nitrat. Dabei wird nur ein geringer Teil des Stickstoffs in Form fossiler organischer Substanz, zumeist über Sedimentationsprozesse, in die Lithosphäre zurückgeführt. Alles in allem halten sich geologische und biologische  $\text{N}_2$ -Fixierung in Summe mit der anthropogenen Ammoniaksynthese in etwa die Waage.

Die Verfügbarkeit von atmosphärischem Stickstoff für die Ammoniakproduktion ist unbegrenzt. Mineralische Vorkommen von Natrium- und Kaliumnitrat, wie sie in der Atacama-Wüste in Chile abgebaut werden, tragen nur minimal zur weltweiten Produktion von Stickstoffverbindungen bei.

Ammoniak kommt auch natürlich vor. Er entsteht bei der Zersetzung von Biomasse als Stoffwechselprodukt des Aminosäurekatabolismus. Freies Ammoniakgas kommt auf der Erde nur in geringen Mengen vor, z.B. als Folge von Vulkanausbrüchen. Da  $\text{NH}_3$  leicht mit sauren Verbindungen reagiert, finden sich Ammoniumsalze v.a. in Gegenden mit vulkanischer Tätigkeit. So wird das häufigste Ammoniumsalz, Salmiak,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , vorwiegend als Sublimationsprodukt von Fumarolen gefunden, aus denen es aus der Reaktion von geogenem  $\text{NH}_3$  mit

geogenem HCl hervorgeht. Weitere Ammoniumminerale sind Phosphammit,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  oder Mascagnin,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Weiterhin wird Ammoniak in Kohlelagerstätten gefunden, wo er entweder z.B. in Form von Struvit,  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ , gefunden wird oder bei der Methangasgewinnung aus tiefliegenden Flözen an die Oberfläche gefördert wird, wo er abgeschieden und in die Lagerstätte reinjiziert wird. Ferner findet er sich in brennenden Kohleflözen, in deren Umgebung er sich in Form von Ammoniumsalzen niederschlägt. Ammoniumcarbonat findet sich in Guano. In silikatischen Mineralien findet sich Ammoniak v.a. in Glimmern und Feldspäten, aus denen er u.a. infolge metamorphischer Prozesse wieder freigesetzt wird.

#### 1.2.4

### Stickstoffverbindungen

#### Herstellung von Ammoniak

Bei der Reaktion von  $\text{N}_2$  mit  $\text{H}_2$  handelt es sich um eine exotherme, mit einer Volumenverminderung einhergehende Reaktion. Damit würde man einen optimalen Umsatz bei hohen Drücken und geringer Temperatur erwarten. Da die Reaktionsgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen aufgrund der hohen Aktivierungsenergie jedoch sehr gering ist und die verwendeten Katalysatoren erst bei  $T > 400\text{ °C}$  ausreichende Aktivität besitzen, wird die Ammoniaksynthese bei  $P = 15\text{--}20\text{ MPa}$  und  $T = 400\text{--}500\text{ °C}$  durchgeführt. Die durchschnittliche Ausbeute beträgt ca. 15 %, weswegen das Ammoniaksynthesegas im Kreislauf geführt und der Produktammoniak kontinuierlich auskondensiert wird. In Gegensatz zur ersten industriellen Ammoniaksynthese 1913 wird der benötigte  $\text{H}_2$  aus Erdgas gewonnen.

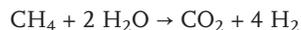
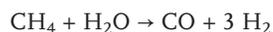
Die moderne Ammoniakproduktion ist eine Abfolge fein aufeinander abgestimmter Reaktionsschritte:

1) *Entschwefelung:*

Das Erdgas wird entschwefelt, um eine Vergiftung des Katalysators zu vermeiden.

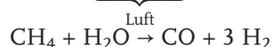
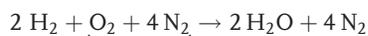
2) *Erster Dampfreformer:*

Das entschwefelte Erdgas wird auf  $P = 3\text{ MPa}$  komprimiert und bei  $T = 750\text{ °C}$  an einem Nickelkatalysator zur Reaktion gebracht:

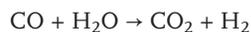


3) *Zweiter Reformer:*

Das Kohlenoxid/Wasserstoff-Gasgemisch enthält noch ca. 9 % nicht umgesetztes  $\text{CH}_4$ . Durch Beimischung von Luft ( $\text{N}_2/\text{O}_2$ ) wird das Gas im zweiten Reformer am Nickelkontakt bei  $T \sim 1100\text{ °C}$  zu Ammoniaksynthesegas mit einer Zusammensetzung  $\text{N}_2/\text{H}_2 \sim 1 : 3$  umgesetzt. Zum Erreichen der Zielzusammensetzung wird ein Teilabbrand von  $\text{H}_2$  in Kauf genommen:



Das Produktgas enthält jetzt noch ca. 0,25 % Methan. Über Wärmetauscher wird es zur Produktion von Hochdruckdampf genutzt, der zur Energieerzeugung dient. Der dabei abgekühlte Wasserdampf geht in den ersten Dampfreformer. Auf diese Weise wird eine maximale Wärmestromintegration gewährleistet. Das CO wird über die exotherme CO-Konvertierung (Watergas-Shift-Reaktion) in CO<sub>2</sub> umgewandelt, wobei zusätzlicher H<sub>2</sub> gebildet wird:



Um die Gleichgewichtskonzentration des CO auf möglichst niedrige Werte zu drücken, wird diese Reaktion zweistufig geführt:

- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator,  $T = 350\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ , die CO-Konzentration wird von ~11 % auf ~3 % reduziert,
- Cu-Kontakt,  $T = 200\text{--}240 \text{ }^\circ\text{C}$ , die CO-Konzentration wird auf < 0,5 % verringert.

4) *Gaswäsche:*

Das CO<sub>2</sub> wird über eine Gaswäsche im Absorberturm mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Ethanolamin abgetrennt.

5) *Methanisierung:*

Da verbleibende CO-Spuren den Eisenkatalysator während der Synthese vergiften können, wird CO, das der Turmwäsche entströmende Gas, bei  $T = 325 \text{ }^\circ\text{C}$  am Nickelkontakt in Umkehrung der im ersten Dampfreformer ablaufenden Reaktion zu katalysatorneutralem Methan konvertiert:



6) *Feinreinigung:*

Noch vorhandene sauerstoffhaltige Verbindungen, die als Katalysatorgift wirken, sowie Restgase wie CH<sub>4</sub> werden entfernt. H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> werden an Zeolithen adsorbiert, Kohlenwasserstoffe werden durch Wäsche mit flüssigem Stickstoff ausgefroren.

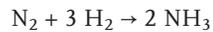
Das nunmehr vorliegende Synthesegas hat die ungefähre Zusammensetzung:

- H<sub>2</sub>: 74,3 %
- N<sub>2</sub>: 24,7 %
- CH<sub>4</sub>: 0,8 %
- Ar: 0,3 %
- CO: 1–2 ppm

7) Ammoniaksynthese:

Der für die Ammoniaksynthese benötigte Katalysator wird aus Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , durch Zusammenschmelzen mit Alkalien (KOH) sowie geringer Mengen hitzebeständiger Oxide wie  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  gewonnen. Die Masse wird auf eine Platte gegossen und nach Erstarren in Stücke von 5–10 mm Größe gebrochen. Im Ammoniak-Konverter wird der Magnetit zu Eisenkristalliten ( $\alpha\text{-Fe}$ ) reduziert, die durch die amorphen, hitzebeständigen Oxide voneinander separiert und teilweise vom alkalischen Aktivator bedeckt sind. Dadurch erhöht sich die Aktivität um mindestens eine Zehnerpotenz.

Das Ammoniaksynthesegas wird nun in drei Stufen von 2,5 MPa auf ~20 MPa komprimiert; bei Großanlagen mit mehr als 1000 t  $\text{NH}_3/\text{d}$  kann der Druck auch bei 30 MPa liegen. Der bei noch höheren Drücken erzielbare Umsatz rechtfertigt den ungleich höheren Energieaufwand zur Kompression des Synthesegases nicht. Bei  $T = 400\text{--}520\text{ }^\circ\text{C}$  wird es über einen aktivierten Eisenkatalysator geleitet:



Auch wenn sich die Katalysatoren im Bereich  $T = 380\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$  einsetzen lassen, bei niedrigeren Temperaturen wäre die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, höhere gingen zu Lasten der Standzeit.

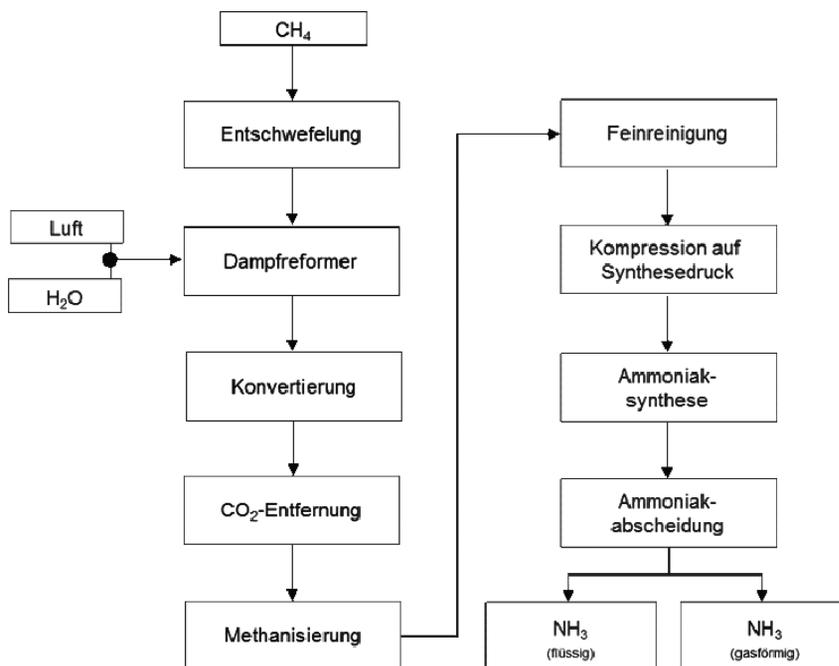
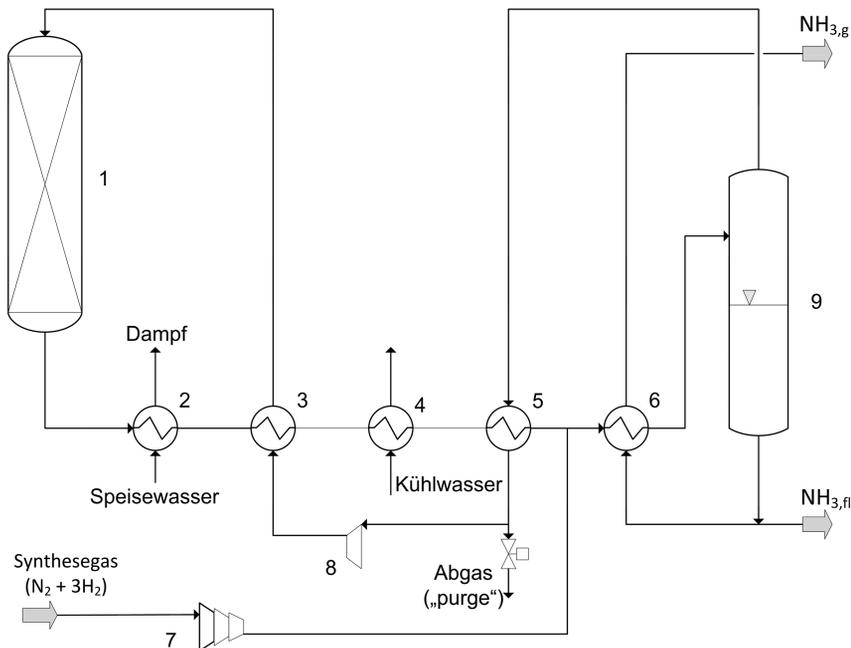


Abb. 1.12 Prinzipschema der Ammoniaksynthese

Bei der Reaktion am Eisenkontakt werden 15–20 % Synthesegas zu  $\text{NH}_3$  umgesetzt, das durch Auskondensation abgetrennt wird. Das Restgas wird mit frischem Synthesegas vermischt und erneut zur Reaktion gebracht. Die im Synthesegas enthaltenen Inertgase  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{Ar}$  reichern sich im Kreislaufgas an, weswegen ein Teil als Purgegas ausgeschleust werden muss. Es dient zur Gewinnung von Edelgasen, v.a. von Argon, mittels Tieftemperaturrektifikation (Abb. 1.12).

Die Ammoniaksynthese wird in Festbettreaktoren als auch Rohrbündelreaktoren durchgeführt, vorwiegend kommen jedoch erstere zum Einsatz. Bei den meisten Reaktoren ist der Katalysator auf drei Betten (Horden) verteilt. Zwischen den Horden wird das Reaktionsgas durch Frischgas oder Wärmetauscher gekühlt. Das in den Reaktor eintretende Synthesegas wird zunächst zwischen Katalysatorfüllung und Reaktormantel geführt. Dabei erwärmt es sich und kühlt zugleich die Reaktorwand, bevor es über Wärmeaustausch mit dem Produktgas auf  $T = 380\text{--}400\text{ °C}$  vorgewärmt und auf die erste Horde gegeben wird. Das austretende Produktgas wird unter Erzeugung von Heißdampf (1) in vier Wärmetauschern (2–4) abgekühlt. Der Verdampfungskühler (5) arbeitet mit flüssigem  $\text{NH}_3$  als Kühlmittel und kondensiert  $\text{NH}_3$  bei  $T = -10\text{ °C}$  aus dem Produktgas aus. Der flüssige Ammoniak wird dem Abscheider entnommen, der verdampfte Ammoniak aus (5) wird als gasförmiges Produkt gewonnen (Abb. 1.13).



**Abb. 1.13** Verfahrensfliessschema der Ammoniaksynthese. 1: Reaktor, 2–6: Wärmetauscher, 7: Frischgaskompressor, 8: Kreislaufkompressor, 9: Separator

Wasserfreier Ammoniak wird bei  $-33,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  in gekühlten Tanks von bis zu 36 000 t Kapazität gelagert. Der Transport erfolgt auf Tankwagen ( $\leq 30\text{ m}^3$ ), auf Tanklastzügen sowie auf Schiffen oder über Pipelines.

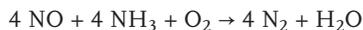
### Herstellung von Salpetersäure

Das moderne Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , beruht auf der katalytischen Oxidation von  $\text{NH}_3$  an Platin, wobei kinetisch bevorzugt  $\text{NO}$  anstelle anderer, thermodynamisch stärker begünstigter Produkte gebildet wird. Die Reaktion wurde erstmals im Jahr 1901 systematisch durch Wilhelm Ostwald in Leipzig untersucht (Nobelpreis 1909). Technisch wird sie seit 1908 nach dem Ostwaldverfahren produziert, nachdem im selben Jahr eine erste Produktion im Maßstab 3 t/d in Bochum in Betrieb gegangen war. Hierfür wird zunächst ein Gasgemisch aus  $\text{NH}_3$  und Luft in den Reaktor geleitet, wo der Ammoniak bei  $850\text{--}950\text{ }^{\circ}\text{C}$  am Platinkontakt bei sehr kurzen Verweilzeiten ( $\tau \sim 1\text{ ms}$ ) in Stickstoffmonoxid,  $\text{NO}$ , überführt wird. Das Produktgas wird unmittelbar im Anschluss unter Erzeugung von Heißdampf abgekühlt und hernach mit weiterem Luftsauerstoff, sog. Sekundärluft, zu Stickstoffdioxid,  $\text{NO}_2$ , umgesetzt. Daran schließt die Absorption in Bodenkolonnen an. In diesem vergleichsweise langsamen Prozess wird aus der Reaktion nun aus  $\text{N}_2\text{O}_4$  mit Wasser Salpetersäure gebildet. Zum Abführen der Reaktionswärme sind zwischen den Kolonnenabschnitten Kühlrohre eingebaut. Der Prozess untergliedert sich in fünf Teilschritte:

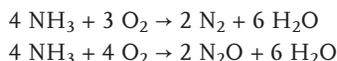
- 1)  $4\text{ NH}_3 + 5\text{ O}_2 \rightarrow 4\text{ NO} + 6\text{ H}_2\text{O}$
- 2)  $2\text{ NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ NO}_2$
- 3)  $2\text{ NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$
- 4)  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$
- 5)  $3\text{ HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{ NO} + \text{H}_2\text{O}$

Als Katalysatoren werden Netze aus Platin verwendet, das mit 5–10 % Rhodium legiert ist, um die mechanische Stabilität zu erhöhen und dadurch Platinverluste zu minimieren. Ein solches Katalysatornetz weist bei einem Drahtdurchmesser  $d = 60\text{--}80\text{ }\mu\text{m}$  1024 Maschen pro  $\text{cm}^2$  auf. Im Reaktor sind 3–50 dieser Katalysatornetze bis zu einer Mächtigkeit von max. 4 m übereinander angeordnet. Ihre Standzeit beträgt je nach Verfahrensvariante 2–12 Monate. Die Selektivität der Bildung von  $\text{NO}$  wird durch hohe Temperaturen und kurze Verweilzeiten begünstigt, sie liegt über 95 %.

Bei Normaldruck ist es nicht möglich, den  $\text{NO}$ -Gehalt in der Abluft unter die gesetzlich vorgeschriebenen Höchstwerte zu senken. Daher arbeiten moderne Anlagen bei höheren Drücken; Mitteldruckanlagen bei  $P = 0,3\text{--}0,6\text{ MPa}$ , Hochdruckanlagen bei  $P = 0,8\text{--}1,5\text{ MPa}$ . Ideal sind sog. Zweidruckanlagen, bei denen die  $\text{NH}_3$ -Oxidation bei Mitteldruck und die  $\text{NO}$ -Absorption bei Hochdruck gefahren werden. Auf diese Weise wird erreicht, dass das Abgas auch der Hochdruckabsorption  $< 200\text{ ppm NO}$  enthält. Durch katalytische Synproportionierung mit Ammoniak in einem nachgeschalteten Festbettreaktor lässt sich dieser Wert auf  $< 50\text{ ppm}$  senken:



Allerdings ist die Ammoniakoxidation nicht frei von ausbeutemindernden Nebenreaktionen; in stark exothermer Reaktion entstehen ~ 3 % N<sub>2</sub> und ~ 2 %, Lachgas, N<sub>2</sub>O. Als gasförmige Produkte haben sie indes den Vorteil, dass kein Erfordernis einer weiteren Produktreinigung der Salpetersäure resultiert:



Lachgas wird im Uhde-Verfahren katalytisch in einem zweistufigen Prozess in N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> gespalten:

- 1)  $2 \text{ N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ NO} + \text{N}_2$
- 2)  $4 \text{ NO} + 4 \text{ NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{ N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Beide Schritte erfolgen an einem eisendotierten Zeolith, der zweite Reaktionsschritt entspricht der katalytischen Synproportionierung zur Behandlung der Abluft aus den Absorptionskolonnen. Der hierfür benötigte Ammoniak wird dem Prozessgas unmittelbar vor der zweiten Stufe zugemischt. Auf diese Weise werden für N<sub>2</sub>O und NO in Summe Restkonzentrationen < 50 ppm erreicht.

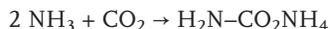
Mit dem beschriebenen Verfahren wird eine Salpetersäure mit einer Konzentration von ~60 % erhalten. Sie kann durch Destillation auf höchstens 68,5 % konzentriert werden, da diese Konzentration ein Azeotrop mit Siedepunktmaximum (122 °C) darstellt.

Hochkonzentrierte Salpetersäure, „Hoko-Säure“, lässt sich durch Reaktivrektifikation (Entwässerung) mit Schwefelsäure oder konzentrierter Magnesiumnitrat-Lösung erhalten oder durch Umsetzen mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus der Ammoniakverbrennung mit der stöchiometrischen Menge Luftsauerstoff und Wasser:



### Herstellung von Harnstoff

Harnstoff wird aus Ammoniak und Kohlendioxid bei  $T \sim 200 \text{ °C}$  und  $P \sim 25 \text{ MPa}$  hergestellt. Die Ausbeute beträgt bezogen auf CO<sub>2</sub> bis zu 70 %. Da CO<sub>2</sub> ein Koppelprodukt der NH<sub>3</sub>-Synthese ist, werden Ammoniak- und Harnstoffproduktion meist miteinander kombiniert. Die Synthese ist zweistufig, der erste Schritt liefert aus der direkten Umsetzung von NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> unter Druck quantitativ Ammoniumcarbamat:

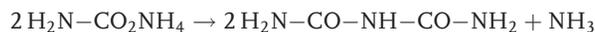


Die Folgeumwandlung zu Harnstoff ist exotherm:



Sie führt nur zu einem Gleichgewicht, weswegen nicht umgesetztes Carbamat wieder zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  zersetzt werden, indem das flüssige Reaktionsgemisch mit einem der Edukte gestrippt wird, wodurch sich der Partialdruck des zweiten Edukts vermindert. Es werden wässrige Lösungen mit bis zu 77 % Harnstoff erhalten, die durch Vakuumkristallisation oder in Fallfilmverdampfern eingeeengt werden. Die entstandenen Harnstoffkristalle werden abzentrifugiert, aufgeschmolzen und im Sprühturm in schnell erstarrende Tropfen, sog. Prills versprüht. Es werden Ausbeuten von 99 % bezogen auf  $\text{NH}_3$  erreicht.

Als Nebenreaktion der Harnstoffsynthese findet die Bildung von Biuret statt, weswegen die Reaktion unter Ammoniaküberschuss durchgeführt wird:



Biuret

#### Herstellung von Stickstoffmonoxid

$\text{NO}$  entsteht als Zwischenprodukt der Salpetersäuresynthese (s. dort). Die Synthese aus den Elementen im Lichtbogen kommt nicht mehr zum Einsatz.

#### Herstellung von Ammoniumnitrat

Großtechnisch wird  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  fast ausschließlich durch Neutralisation von  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NH}_3$  hergestellt. Die Abwärme der stark exothermen Reaktion wird zur Produktion von Dampf eingesetzt. Die Reaktionstemperatur muss wegen der Zersetzungsgefahr konstant gehalten werden, sie liegt z.B. bei Einsatz 60 %iger Salpetersäure bei 145 °C.

#### Herstellung von Natriumnitrit und Natriumnitrat

Ursprünglich wurde  $\text{NaNO}_3$  als natürlicher Chilesalpeter gewonnen, der in der Atakama-Wüste in mächtigen Lagern vorkommt. Rohprodukt ist die Caliche, die 25–35 %, mitunter sogar bis zu 70 %  $\text{NaNO}_3$  enthält. Die Laugung nach dem Guggenheim-Verfahren bei 35 °C überführt das in der Caliche vorkommende und bei niedriger Temperatur mäßig lösliche Doppelsalz  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Darapskit) in Anwesenheit von Ca- und Mg-Verbindungen in schwerlösliche Ca- und Mg-Salze, wobei das  $\text{NaNO}_3$  in Lösung verbleibt, aus der es durch Kühlen auf 5 °C zur Kristallisation gebracht wird.

Bei der Herstellung aus nitrosen Gasen aus der Ammoniakverbrennung entsteht aus der Absorption von  $\text{NO}/\text{NO}_2$  mit  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ein dem Oxidationsgrad des Produktgasgemisches entsprechendes Verhältnis von  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{NaNO}_3$ :



Unter technischen Bedingungen entsteht bei einer mit Soda betriebenen Absorption eine Lösung mit 18–20 %  $\text{NaNO}_2$  und 2–3 %  $\text{NaNO}_3$  mit geringem Restsodagehalt. Mit  $\text{NaOH}$  lassen sich aufgrund dessen besserer Wasserlöslichkeit höherkonzentrierte Nitritlösungen gewinnen.

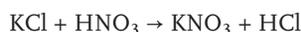
Das Natriumnitrat wird durch Inversion von  $\text{NaNO}_2$  mit Salpetersäure gewonnen:



#### Herstellung von Kaliumnitrat

$\text{KNO}_3$  fällt als Nebenprodukt der Verarbeitung von Caliche an (s.  $\text{NaNO}_3$ ).

Technisch wird es aus der Umsetzung von Kaliumchlorid mit Salpetersäure gewonnen:



Die freiwerdende  $\text{HCl}$  wird durch ein organisches Extraktionsmittel aufgenommen; und durch Reextraktion mit Wasser wird eine bis zu 22 %ige Salzsäure erhalten. Die bei höherer Temperatur realisierbare In-situ-Oxidation von Chlorid zu Chlor durch überschüssige  $\text{HNO}_3$  wird heute nicht mehr angewandt.

#### Herstellung von Ammoniumchlorid,

Ammoniumchlorid wird in modifizierten Solvay-Verfahren gewonnen, bei denen das anfallende  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zerlegt, sondern durch Kristallisation gewonnen wird (z.B. BASF):

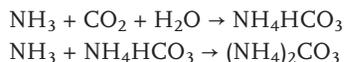


Das schwerlösliche Natron wird abgetrennt und durch Calcinieren in Soda überführt. Anschließend wird Salmiak durch Kühlungskristallisation gewonnen.

Die direkte Synthese aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  ist nur dann wirtschaftlich durchführbar, wenn mindestens ein Edukt kostengünstig zur Verfügung steht, beispielsweise  $\text{HCl}$  aus der Vinylchloridproduktion. Die Reaktion ist stark exotherm, die Reaktionswärme wird u.a. zum Verdampfen von Wasser eingesetzt, z.B. bei Verwendung verdünnter Salzsäure.

#### Herstellung von Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbamat

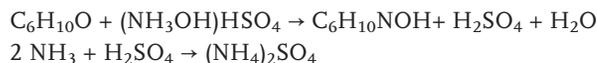
Ammoniumcarbonat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , und Ammoniumbicarbonat,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , werden durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  in eine wässrige Suspension von Ammoniumcarbonat bei  $T < 40^\circ\text{C}$  hergestellt:



Bei dieser Reaktion entsteht immer auch Ammoniumcarbamat,  $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ . Reines Carbamat enthält man durch Kondensation von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  an gekühlten Flächen.

### Herstellung von Ammoniumsulfat,

Ammoniumsulfat kann aus der direkten Neutralisation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{NH}_3$  gewonnen werden. Technisch bedeutender ist indes das Koppelprodukt aus dem Oximierungsschritt der Caprolactamsynthese, bei dem die anfallende Schwefelsäure mit Ammoniak neutralisiert wird:



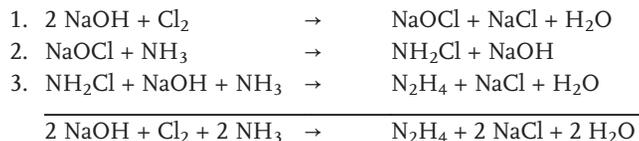
### Herstellung von Ammoniumpolyphosphat

Die Gewinnung von Ammoniumpolyphosphat erfolgt durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Ammoniak.

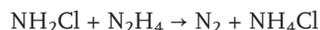
### Herstellung von Hydrazinhydrat

Für die Hydrazinsynthese haben nur wenige Verfahren technische Bedeutung. Sie verwenden allesamt Ammoniak oder Harnstoff als Ausgangsbasis, als Oxidationsmittel werden Wasserstoffperoxid oder Natriumhypochlorit eingesetzt. Bei einigen Verfahren wird in Gegenwart von Ketonen gearbeitet.

Das *Raschig-Verfahren* wird nur noch in Japan und einigen Kleinanlagen in Staaten des ehemaligen Ostblocks verwendet. Es basiert auf der Oxidation von Ammoniak mit Natriumhypochlorit im Alkalischen:

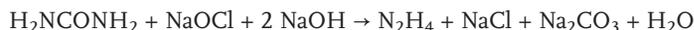


Die Zwischenstufe Chloramin wird erhalten, indem durch Mischen von Chlor und Natronlauge im Verhältnis 1 : 2 unter Kühlung zunächst NaOCl hergestellt wird, die resultierende, ~4,7 molare Lösung wird auf ~1 M verdünnt und bei 0 °C mit einer 15 %  $\text{NH}_3$ -Lösung versetzt. Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ. Diese Lösung wird anschließend unter Druck bei 130 °C mit einem 20–30-fachen molaren Überschuss Ammoniak umgesetzt, von überschüssigem  $\text{NH}_3$  befreit, das zurückgeführt wird, und destilliert. Dabei trennen sich Wasser und das Wasser/Hydrazin-Azeotrop vom fest anfallenden Kochsalz. Die so erhaltene wässrige Hydrazinlösung wird destillativ konzentriert. Die Ausbeute beträgt bis zu 70 % der Theorie. Wesentliche Nebenreaktionen sind die durch Kupfer katalysierte Reaktion von Chloramin und gebildetem Hydrazin zu Stickstoff und Salmiak, weswegen stets in Gegenwart von Komplexbildnern wie EDTA und einem großem Ammoniaküberschuss gearbeitet wird:



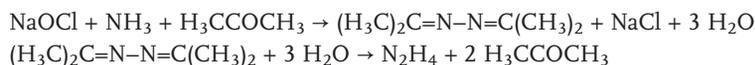
Ferner treten Zersetzungsreaktionen beim Abdampfen des Hydrazinhydrats von Kochsalz auf.

Das *Harnstoffverfahren* arbeitet ähnlich wie das Raschig-Verfahren; hier wird Harnstoff anstelle Ammoniak verwendet, es entstehen Hydrazinhydrat, Kochsalz und Soda:



Die Ausbeute liegt bei 60–70 % der Theorie. Als Vorteile sind das Vermeiden eines großen Ammoniaküberschusses sowie das drucklose Arbeiten zu nennen, prozessökonomisch nachteilig wirken sich der doppelt so hohe Bedarf an NaOH sowie die hohen Mengen des zu deponierenden Soda/Kochsalz-Gemisches aus.

Das *Bayer-Verfahren* arbeitet in Gegenwart von Ketonen. Unter den auf diesem Prinzip beruhenden Verfahrensvarianten hat sich lediglich das mit Aceton arbeitende Bayer-Verfahren durchgesetzt; alternativ kann auch Methylethylketon (MEK) eingesetzt werden. Sein Prinzip ist die Bildung und Hydrolyse von Acetonazin aus Ammoniak und Aceton und analog Raschig hergestellter Chlorbleichlauge:



Die Bildung des Acetonazins stellt dabei keine Abfangreaktion für das nach Raschig gebildete Hydrazin dar, vielmehr bedingt das Verfahren die hydrolytische Freisetzung von Hydrazin aus dem Azin, nachdem dieses via Dimethyloxaziran, Acetonhydrazon und Kondensation mit einem weiteren Molekül Aceton gebildet worden ist.

Eine weitere Verfahrensvariante ist das *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verfahren*. Es arbeitet analog dem Bayer-Verfahren, jedoch mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anstelle von NaOCl und Methylethylketon (MEK) anstelle von Aceton. Da die Oxidationskraft des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter den Reaktionsbedingungen nicht ausreichend ist, wird ein Katalysator benötigt. Bei der Verfahrensvariante nach ATOCHEM ist dies ein Gemisch aus Acetamid, Ammoniumacetat und Natriumhydrogenphosphat. Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem Raschig- und Bayer-Verfahren ist, dass kein Zwangsanfall an Kochsalz auftritt.

#### Herstellung von Hydrazinsulfat

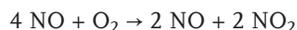
Durch Zugabe von Schwefelsäure zur Reaktionsmischung der Raschig-Synthese wird Hydrazinsulfat, (N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)SO<sub>4</sub>, ausgefällt, das mit einer Löslichkeit von 2,96 g/L in Wasser relativ schlecht löslich ist und durch Filtration gewonnen wird.

#### Herstellung von Hydroxylamin

Für die Herstellung von Hydroxylamin existieren drei Verfahren, von denen eine Modifikation des *Raschig-Verfahrens* das am weitesten verbreitete ist. Es arbeitet mit Ammoniak, der mit Luft analog zur ersten Stufe der Salpetersäuresynthese am Pt/Rh-Kontakt zu NO verbrannt wird:



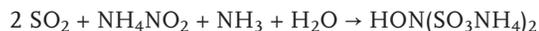
Beim Abkühlen des Gasstroms bildet sich autokatalytisch mit Überschussluft ein Gemisch aus NO und NO<sub>2</sub>:



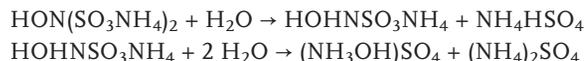
In einer Absorptionskolonne entsteht bei Zumischen von NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Ammoniumcarbonat, das mit den nitrosen Gasen bei niedrigen Temperaturen zu Ammoniumnitrit reagiert:



Unter Zusatz von NH<sub>3</sub> und einer 50–200 Mal so großen Menge an bereits gebildetem Ammoniumhydroxylamindisulfonat reagiert das in Kreislaufauflösung geführte Ammoniumnitrit bei  $T = -5$  bis  $0$  °C bei Zufuhr von SO<sub>2</sub> zu Ammoniumhydroxylamindisulfonat:



Durch Hydrolyse bei 110 °C erhält man Hydroxylammoniumsulfat:



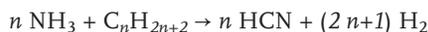
Nach Neutralisation mit Ammoniak wird eine Lösung mit ~1 M Hydroxylammoniumsulfat und ~3,3 M Ammoniumsulfat erhalten. Das Ammoniumsulfat wird nachfolgend für Düngezwecke verwendet.

Die *katalytische Hydrierung von Stickstoffoxid* arbeitet mit Ammoniak, der mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserdampf umgesetzt wird, um Explosionen auszuschließen. Das erzeugte Gasgemisch wird an einem silberhaltigen Katalysator partiell hydriert, um gebildetes NO<sub>2</sub> in NO und N<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> zu überführen. Nach Auskondensation von Wasser wird NO in wässrig-schwefelsaurer Lösung am Platin/Graphit-Kontakt zu Hydroxylaminsulfat hydriert. Als Nebenprodukte entstehen NH<sub>3</sub>, das als Ammoniumsulfat anfällt, sowie N<sub>2</sub>O. Nicht umgesetztes NO und H<sub>2</sub> sowie das Nebenprodukt N<sub>2</sub>O werden miteinander in N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O überführt.

Beim *HPO-Verfahren* (Hydroxylamin-Phosphat-Oxim) werden im Kreisprozess mit wässrig-phosphatgeprüfter Lösung nacheinander Salpetersäure, Hydroxylamin und Cyclohexanonoxim hergestellt. Die dabei entstehende phosphorsaure Ammoniumnitratlösung wird bei 60 °C unter Druck an Pd/C zu Hydroxylamin hydriert, das anschließend mit Cyclohexanon zu Cyclohexanonoxim reagiert. Das Oxim wird abgetrennt, die Ammoniumnitratkonzentration durch Nachbildung von Salpetersäure wieder auf den Ausgangswert gebracht und die Lösung erneut zur Reaktion gebracht.

### Herstellung von Cyanwasserstoff (Blausäure)

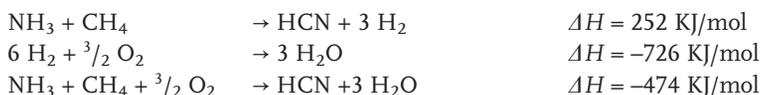
Die wichtigsten Verfahren für die Herstellung von HCN beruhen auf der Umsetzung von Ammoniak mit Methan oder Alkanen:



Sie unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Art der Wärmezufuhr.

Etwa ein Drittel der Weltproduktion an HCN fällt beim Sohio-Prozess, der Acrylnitrilsynthese aus Propen und Ammoniak, an. Die Verwertung des HCN-Zwangsansfalls, der ~10 % der Produktmenge ausmacht, ist für die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens maßgeblich.

Das *Andrussow-Verfahren* (BASF) setzt zu gleichen Volumina Ammoniak und Methan Luftsauerstoff zu, wobei die Reaktion so gefahren wird, dass der gebildete Wasserstoff teilweise verbrennt, ohne die HCN-Bildung zu behindern. Ziel ist es, die freiwerdende Energiemenge zur Bildung von HCN zu nutzen:



Das von der damaligen Degussa entwickelte *BMA-Verfahren* (Blausäure aus Methan und Ammoniak) geht von einem reinen  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ -Gemisch aus, bei dem Ammoniak in einem 5–8 %igen Überschuss eingesetzt wird. Die benötigte Wärmezufuhr erfolgt durch Beheizung eines Bündels keramischer Rohre mit heißen Rauchgasen. Die in einer gasbeheizten Reaktorkammer hängenden Rohre sind innen mit einem Platin/Aluminium-Katalysator beschichtet und werden von unten nach oben bei  $T = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$  durchströmt. Am Reaktorkopf wird in wassergekühlten Kammern schnell auf unter  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, um Rückreaktionen zu vermeiden. Der Ammoniaküberschuss wird benötigt, um bei Abwesenheit von Sauerstoff die Belegung der Katalysatoroberfläche mit Ruß zu vermeiden.

Das *Shawinigan-Verfahren* nutzt Propan oder Butan anstelle von Methan und arbeitet analog BMA unter Sauerstoffausschluss. Die Reaktion findet in einem elektrisch beheizten Wirbelbett aus Petrolkoks statt, bei dem in das Wirbelbett eintauchende Graphitelektroden das Reaktionsgemisch auf  $1480 \text{ }^\circ\text{C}$  aufheizen. Das Produktgas wird über einen Zyklon abgetrennt.

Die *Aufarbeitung der HCN-haltigen Produktgase* ist allen Verfahren ähnlich. Sie beginnt mit einer sauren Wäsche zur Entfernung überschüssigen Ammoniaks, wobei bevorzugt mit Schwefel- oder Phosphorsäure gearbeitet wird, um die Ammoniumsalze als Düngemittel vermarkten zu können. Durch Absorption in Wasser und nachfolgende destillative Freisetzung wird HCN gewonnen. Alternativ kann durch Auswaschen mit Alkalien direkt das Alkalicyanid erhalten werden.

Bei Lagerung und Transport von HCN sind seine Toxizität sowie seine Neigung zur stark exothermen Polymerisation zu beachten, weswegen flüssiger Cyanwasserstoff mit Säure zu stabilisieren, zu kühlen und möglichst wasserfrei zu lagern und transportieren ist.

### Herstellung von Natriumcyanid

Natriumcyanid wird heute ausschließlich nach dem Neutralisationsverfahren gewonnen. Dabei genügt es, die Produktgase der Methan/Ammoniak-Verfahren mit Natronlauge zu waschen, wobei ein geringer Überschuss von ~3 % und relativ hochkonzentrierte Laugen eingesetzt werden. Anschließend wird bei  $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aber oberhalb des Beständigkeitsbereichs der Hydrate auskristallisiert. Anschließend wird das noch feuchte Salz mit heißer,  $\text{CO}_2$ -freier Luft getrocknet. Die Abluft muss sorgfältig entgiftet werden. Das Rohprodukt wird zu Presslingen, Granulaten oder Pulver verarbeitet und nochmals getrocknet.

### Herstellung von Kaliumcyanid

Die Synthese von Kaliumcyanid erfolgt analog zu  $\text{NaCN}$  mit  $\text{KOH}$ .

## 1.3

### Phosphor und seine Verbindungen

#### Quergelesen

Apatit ist das wichtigste Phosphaterz zur Gewinnung von Phosphor und Phosphorverbindungen. Der mengenmäßig größte Anteil wird mit Schwefelsäure zu Aufschlussphosphorsäure für die Düngemittelproduktion umgesetzt. Natrium-, Aluminium- und Calciumphosphat bilden die wichtigsten Phosphorverbindungen. Die organischen Phosphorverbindungen umfassen die Ester der Phosphorsäure, die Ester der Phosphorigen Säuren und die Phosphonsäuren, welche u.a. als Schmieröle, Flammschutzmittel und Insektizide Anwendung finden.

#### 1.3.1

##### Allgemeines

Das Element Phosphor (P) ist für alle Organismen ein lebensnotwendiger Mineralstoff. Zusammen mit Calcium ist anorganisches Phosphat als Hydroxylapatit am Aufbau des Knochengewebes und der Zahnschmelze beteiligt, während bestimmte organische Phosphatverbindungen, wie Phosphoglyceride am Aufbau von Zellmembranen beteiligt sind. Phosphate bilden die Grundsubstanz von Nucleinsäuren, die Träger der genetischen Information sind und sind in Form von Adenosin-5'-triphosphat (ATP) Basis des Energiestoffwechsels der Zellen. Genauso bedeutend wie Phosphor für Organismen ist, genauso groß ist seine wirtschaftliche Bedeutung. Ungefähr 90 % der Weltproduktion fließen in die Düngemittelproduktion, die restlichen 10 % verteilen sich auf Tenside, Pyrotechnik und Zündholzherstellung, Produkte der Halbleiterindustrie sowie Pestizide, nicht zu vergessen die Lebensmittelindustrie, wo Phosphate in Erfrischungsgetränken oder z.B. als Säureregulatoren eingesetzt werden.

Auf landwirtschaftlichen Anbauflächen ist das Phosphatangebot maßgeblich für den wirtschaftlichen Ertrag, denn ist es zu gering, kommt es zu Mangelerscheinungen und möglichen Ernteeinbußen. Zugleich entziehen die Pflanzen dem Boden Phosphat, weswegen für eine ausreichende Kompensierung des Nährstoffentzuges durch Aufbringen von Mineraldüngern zu sorgen ist. Mit aktuell 7 Mrd. Menschen und sinkender Verfügbarkeit fruchtbarer Böden, kommt jedoch vor allem der Nährstoffzufuhr in der Landwirtschaft eine global bedeutende Rolle zu. Nicht zuletzt aus diesem Grund werden mehr als 75 % der Phosphaterze für die Herstellung von Phosphorsäure genutzt.

### 1.3.2

#### Wirtschaftliche Bedeutung und Verwendung

Der weltweite Verbrauch an Phosphatgestein lag 2010 bei 182 Mio. t. Etwa 5,6 Mio. t entfielen dabei auf Westeuropa.

Den Phosphatimport in die Bundesrepublik Deutschland der letzten vier Jahre zeigt Tabelle 1.3.

**Tabelle 1.3** Phosphatimport in die Bundesrepublik Deutschland (in Tsd. t)

	2007	2008	2009	2010
nicht gemahlen	146 691	142 506	24 862	117 674
gemahlen	2880	3523	4357	2906

Weißer Phosphor wird u.a. dazu verwendet, um daraus Folgeprodukte wie Phosphorsäure, Phosphorpentoxid, Phosphorchloride etc. zu produzieren. Roter Phosphor wird in Reibflächen von Zündholzschachteln, für pyrotechnische Zwecke und als Flammenschutzmittel z.B. in Polyamiden eingesetzt.

Der weitaus größte Teil des geförderten Apatits wird zur Herstellung von Phosphorsäure verwendet (> 75 %). Phosphorsäure wird sowohl durch Aufschluss von Apatit mit Schwefelsäure (Aufschlussphosphorsäure) als auch durch Verbrennen von Phosphor („thermische Phosphorsäure“) hergestellt. Wegen des hohen Energiebedarfs bei der Herstellung von Phosphorsäure durch Verbrennung von Phosphor nimmt der Anteil der thermischen Säure zugunsten der Aufschluss-säure weiter ab. Die Verwendung von thermischer Säure für die Düngemittelproduktion, die früher in den USA üblich war, hat praktisch aufgehört. In einem Teil der Anwendungsgebiete, bei denen es auf eine besondere Reinheit der Phosphorsäure ankommt (z.B. Waschmittelphosphate), verwendet man zunehmend nachgereinigte Aufschluss-säure. Die Produktionszahlen für Phosphorsäure (2010) gibt Tabelle 1.4 wieder.

**Tabelle 1.4** Phosphorsäureproduktion (2010) in Tsd. t ( $P_2O_5$ )

2010	Produktion [Tsd. t]
Welt	39 898
Nordamerika	8375
Lateinamerika	1737
Westeuropa	648
Zentraleuropa	412
Osteuropa	3403
Afrika	6541
Mittlerer Osten	1501
Asien	16 801
Ozeanien	481

Die weitaus wichtigste Produktklasse für Phosphorsäure ist die der Düngemittel. In der Bundesrepublik Deutschland gehen ca. 50 % der Aufschlussäure in diesen Bereich, in den USA sind es sogar mehr als 90 %. Weitere Anwendungsgebiete sind u.a.:

- Waschmittelphosphate (stark rückläufig)
- Industriereiniger
- Wasserbehandlungsmittel
- Futtermittel zur Tierernährung
- Flammschutzmittel

Phosphorsäure selbst wird u.a. zur Metallbehandlung eingesetzt. Bei Anwendung im Lebensmittelbereich wird neben thermischer Säure in zunehmendem Maße auch mit speziellen Verfahren nachgereinigte Aufschlussäure eingesetzt. Phosphate für Waschmittel werden sowohl aus thermischer wie aus gereinigter Phosphorsäure hergestellt.

Unter den Natriumsalzen der Phosphorsäure ist Pentanatriumtriphosphat (engl. STPP – Natriumtripolyphosphate) von der Menge her das wichtigste Natriumphosphat.

Mono-, Di- und Trinatriumphosphat werden zur Metallreinigung, zur Phosphatierung, bei der Kesselspeisewasserbehandlung und für Puffersysteme z.B. in der Textilindustrie eingesetzt, Dinatriumhydrogenphosphat auch im Lebensmittelbereich und bei der Tierernährung. Dinatriumdihydrogendiphosphat verwendet man als Backpulver, Tetranatriumdiphosphat für technische Reinigungsmittel. Höhermolekulare Natriumpolyphosphate werden bei der Herstellung von Schmelzkäse, Kondensmilch und Brühwürsten zugesetzt sowie als Stabilisatoren von Pigmentsuspensionen und bei der Ledergerbung gebraucht.

Von den Ammoniumphosphaten sind das Monoammoniumphosphat (MAP) sowie das Diammoniumphosphat (DAP) wirtschaftlich bedeutend. Im Jahr 2010 gingen 45 % der produzierten Aufschlussphosphorsäure in die Produktion von

MAP und DAP. Die Hauptanwendung finden Ammoniumphosphate in Düngemitteln. Daneben werden sie vor allem im Brandschutz eingesetzt, z.B. als Zusatz in Feuerlöschpulvern sowie für Feuerlöschmittel gegen Waldbrände, zur flammhemmenden Ausrüstung von Papier, Textilien und Polyurethanen, zur Verhinderung des Nachglühens von Streichhölzern und als Komponente in Blählacken (flammhemmende Anstriche). In geringem Umfang finden sie Anwendung in der Tierernährung, hauptsächlich bei Rindern.

Calciumphosphate werden neben ihrer Verwendung im Düngemittelsektor vor allem als Futtermittel verwendet. Es handelt sich dabei um die Produkte:

- Monocalciumphosphat,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (Calciumdihydrogenphosphat, Monocalciumphosphat (MCP))
- Dicalciumphosphat,  $\text{CaHPO}_4$  (Calciumhydrogenphosphat)
- Entfluoridierter Apatit,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (Hydroxylapatit)
- sowie ihre Hydrate

Bei der Verwendung in Futtermitteln werden die Calciumphosphate auch im Gemisch mit den Phosphaten anderer Metalle, besonders Natrium und Magnesium, eingesetzt. Weitere Verwendungen finden Calciumphosphate als Backpulver ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , E341a) und in Zahnpasten ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). In fluoridhaltigen Zahnpasten wird das gegenüber Fluorid nicht reaktive Dicalciumdiphosphat ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , E540) eingesetzt.

Phosphorpentoxid wird als Trocknungsmittel und zur Wasserabspaltung in der organischen Chemie verwendet sowie zur Verbesserung der Eigenschaften von Asphalt.

Phosphorpentasulfid wird zur Herstellung von Insektiziden, Schmierstoffzusätzen auf Basis von Zinkdialkyldithiophosphaten und Flotationshilfsmitteln verwendet.

Phosphortrichlorid ( $\text{PCl}_3$ ) wird etwa zur Hälfte in das Zwischenprodukt phosphorige Säure umgesetzt, weitere ~20 % zu Phosphoroxychlorid. Di- und Trialkylphosphite, Triarylphosphite, Phosphorsulfochlorid und Phosphorpentachlorid werden ebenfalls direkt aus  $\text{PCl}_3$  hergestellt. Ein Großteil des  $\text{PCl}_3$  geht in die Pestizidproduktion (vorwiegend Glyphosat). Weiterhin findet es Anwendung bei Wasserbehandlungschemikalien (Phosphonsäuren), Tensiden (Fettsäurechloride und Folgeprodukte), Polymeradditiven (Flammschutzmittel und Stabilisatoren) und bei der Produktion von hydraulischen Flüssigkeiten, Schmierstoffen und Schmieröladditiven.

Bei der Verwendung von Phosphorpentachlorid wird von seiner Neigung Gebrauch gemacht, bereits bei Normaltemperatur unter Abgabe von Chlor zu Phosphortrichlorid zu reagieren. Höhere Temperaturen beschleunigen diesen Prozess. Diese Eigenschaft macht man sich bei der Verwendung von Phosphorpentachlorid als Chlorierungsmittel, z.B. für die Überführung von Carbonsäuren in die entsprechenden Säurechloride zunutze.

Phosphoroxychlorid zählt zu den essentiellen anorganischen Grundchemikalien der chemischen Industrie. Die weltweite Jahresproduktion betrug im Jahr 2010

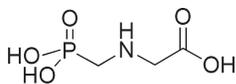
ca. 200 000 t. Produktionsschwerpunkte sind Europa, die USA und Japan. Wichtige Erzeugerländer sind außerdem China, Indien und Australien. Typische Produktionsanlagen haben Jahresproduktionskapazitäten im Bereich von 5000 bis 10 000 t. Es dient vorwiegend zur Herstellung von aliphatischen und aromatischen Estern der Phosphorsäure durch Reaktion von Phosphoroxchlorid mit Alkoholen, Phenolen oder Epoxiden. Ein Großteil des Phosphoroxchlorids wird unmittelbar zu Folgeprodukten weiterverarbeitet. Seine Produktion ist daher oft mit der Herstellung wichtiger Folgeprodukte, z.B. mit der Herstellung von Kunststoffadditiven, Flammenschutzmitteln, Hydraulikölen und Hydrauliköladditiven sowie Pestiziden und Schmierstoffen vernetzt. Weitere Anwendung findet Phosphoroxchlorid als Chlorierungsmittel zur Herstellung von Carbonsäurechloriden und Säureanhydriden, als Katalysator bei der Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, als Reagenz zur Bildung des Vilsmeier-Haack-Komplexes, als nicht-wässriges Lösungsmittel sowie als Hilfsstoff in der Herstellung optischer Glasfasern und als n-Dotierungsmittel in der Halbleiter- und Solarzellenproduktion.

Aus Phosphorsulfochlorid werden hauptsächlich Esterchloride der Thiophosphorsäure, die als Vorprodukte für Insektizide wie z.B. Parathion dienen, hergestellt.

Die Salze der hypophosphorigen Säure dienen vor allem zur chemischen Vernickelung (z.B. Abscheidung von Nickelphosphorschichten mit 8 bis 10 % P, Kanigen<sup>®</sup>-Verfahren).

Phosphorige Säure wird vor allem für den internen Bedarf zur Herstellung von Phosphonsäuren produziert. Beispiel für die mengenmäßig bedeutendste Phosphonsäure ist das N-Phosphonomethylglycin (Glyphosat, Abb. 1.14). Weitere aus H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> zugängliche Phosphonsäuren werden als Wasserbehandlungskemikalien eingesetzt. Basisches Bleiphosphit findet als PVC-Stabilisator Anwendung.

Die neutralen, halogenfreien Phosphorsäureester zeichnen sich durch gute flammhemmende Eigenschaften, hohe thermische Stabilität und niedrige Korrosivität aus. Triaryl- und Diarylalkylphosphate werden bevorzugt als Flammenschutzmittel in Kunststoffen eingesetzt, während Trialkylphosphate, Dialkylarylphosphate und Tris(alkylaryl)phosphate vornehmlich als hitzebeständige Hydrauliköle zur Anwendung kommen. Chloralkylester der Phosphorsäure werden ausschließlich als Flammenschutzmittel, und zwar überwiegend für Polyurethane, eingesetzt. Der Verbrauch von Phosphorsäureestern für feuerfeste Spezialflüssigkeiten ging in den letzten 30 Jahren kontinuierlich zurück. Die teilweise Substitution durch wasser-mischbare, glykohlhaltige Systeme ist nun weitgehend abgeschlossen, so dass in Zukunft mit einem stagnierenden Bedarf gerechnet wird. 1994 gingen ca. 55 % der phosphorhaltigen Spezialöle als Hydraulikflüssigkeiten in die Stahl, Glas oder



**Abb. 1.14** N-Phosphonomethylglycin (Glyphosat), unter Markennamen „Roundup<sup>®</sup>“ von Monsanto seit 1974 vertriebenes Breitbandherbizid, das in Pflanzen die für die Synthese aromatischer Aminosäuren notwendige 5-Enolpyruvylshikimat-3-Phosphatsynthase (EPSP-Synthase) hemmt

energieerzeugende Industrie (überwiegend isopropylierte und butylierte Triarylphosphate); ca. 45 % wurden als Hydrauliköle in Zivilflugzeugen verwendet (überwiegend Tributyl-, Trikresyl- und Dibutylphenylphosphat). Tributylphosphat wird außerdem als Entschäumer sowie als Extraktionsmittel bei der Gewinnung von Aufschlussphosphorsäure, Uran, Lanthaniden und anderen Metallen eingesetzt.

Saure Phosphorsäureester umfassen Mono- und Diester der Phosphorsäure. Monoester werden – oft im Gemisch mit Phosphorsäure – in Industriereinigern eingesetzt. Diester – meist im Gemisch mit Monoestern – finden Anwendung als Netzmittel und Antistatika für Textilien sowie als Emulgatoren für Kosmetika, Schneidflüssigkeiten, Pestizidformulierungen, Polymerisationsreaktionen u.a. Meist werden die Säuren in ihre Salze überführt. Reine Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure wird auch als Extraktionsmittel für Zink und andere Metalle eingesetzt.

Dithiophosphorsäure-*O,O*-diester mit langen Alkoxyresten ( $> C_5$ ), teils auch mit Aryloxygruppen, werden in großem Umfang mit Zinkoxid zu öllöslichen Zinksalzen neutralisiert und in dieser Form als Schmieröladditive eingesetzt. Die Zinkdialkyldithiophosphate bilden auf metallischen Werkstoffen eine Schutzschicht aus, die den Verschleiß und die Korrosion des Werkstoffs herabsetzt und das Schmiermittel vor Oxidation schützt. Die wasserlöslichen Natrium- oder Ammoniumsalze der Dithiophosphorsäure-*O,O*-diester werden als Flotationsmittel für sulfidische Erze verwendet.

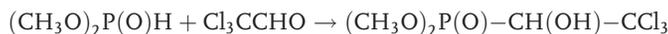
*O,O*-Dimethyl- und *O,O*-Diethyldithiophosphorsäure dienen als Zwischenprodukte zur Synthese von Organophosphorinsektiziden.

Die neutralen Thio- und Dithiophosphorsäureester mit einer reaktiven, leicht hydrolytisch abspaltbaren Gruppe werden als Insektizide eingesetzt. Ihre Wirkung beruht auf der *in-vivo*-Oxidation zum entsprechenden Phosphorsäureester, der anschließend das Enzym Acetylcholinesterase phosphoryliert und damit inhibiert. Die an den Phosphor gebundenen Schwefelatome bewirken einen verzögerten Wirkungseintritt und erleichtern somit die Handhabung als Insektenbekämpfungsmittel. Nichtsdestoweniger sind die Verbindungen auch für Menschen und Tiere, insbesondere für Säuglinge und Kleinkinder, toxisch. Malathion weist im Vergleich zu vielen anderen Organophosphorinsektiziden eine verminderte Giftigkeit für Menschen auf. Ein Vorteil der Organophosphorinsektizide ist ihr rascher hydrolytischer Abbau in der Umwelt, der eine Bioakkumulation weitgehend verhindert.

Phosphorigsäureester, insbesondere Triarylphosphite wie Tris(nonylphenyl)phosphit oder Tris(2,4-di-*tert.*-butylphenyl)phosphit, werden zusammen mit Phenolen als Antioxidantien in zahlreichen Kunststoffen und in Gummi eingesetzt. Phenyl-diisodecylphosphit und Diisodecylphosphit dienen zusammen mit flüssigen Calcium-Zink- oder Barium-Zink-Systemen als Hitzestabilisatoren für PVC. Die Methyl- und Ethylester der phosphorigen Säure sind wichtige Ausgangsmaterialien für Insektizide, veterinärmedizinische Produkte und für Flammenschutzmittel. So wird aus Chloral und Trimethylphosphit das Insektizid Dichlorphos (DDVP)

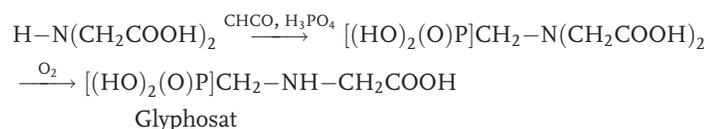


und aus Chloral und Dimethylphosphit das Insektizid Trichlorfon erhalten.



Dimethylphosphit ist Ausgangsmaterial zur Herstellung der 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, die als Steininhibitor und Korrosionsinhibitor in wässrigen Systemen verwendet wird.

Unter den Phosphonsäuren ist das wert- und mengenmäßig bedeutendste Produkt das *N*-(Phosphonomethyl)glycin (Glyphosat), das in Form seines Isopropylammoniumsalzes als bioabbaubares Blattherbizid zur totalen und semitotalen Bekämpfung von Unkräutern und -gräsern eingesetzt wird (Roundup®, Monsanto Inc.).



Hydroxyphosphonoessigsäure ist ein wirksamer Korrosionsinhibitor für wässrig-metallische Systeme. 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (Bayhibit® AM), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und verschiedene Aminomethylenphosphonsäuren werden in wässrigen Systemen überwiegend als Steininhibitoren eingesetzt. Sie verhindern bereits in unterstöchiometrischer Menge („Threshold-Effekt“) die Abscheidung schwerlöslicher Salze. Je nach Art des zu inhibierenden Niederschlags ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ), dem Übersättigungsgrad und weiteren Randbedingungen finden sie Anwendung in Kühlwässern, alkalischen Reinigerformulierungen, Kesselspeisewässern, Erdölauspresswässern oder Waschmitteln. Neutrale Phosphonsäureester werden auch als halogenfreie Flammenschutzmittel für Kunststoffe und Textilfasern eingesetzt.

### 1.3.3

#### Vorkommen und Rohstoffe für Phosphor und anorganische Phosphorverbindungen

Phosphor kommt in der Natur nicht elementar, sondern überwiegend in Form von Phosphaten vor. Von technischer Bedeutung sind im Wesentlichen nur das Phosphatmineral Apatit mit der allgemeinen Formel  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$  und untergeordnet auch der aus Carbonatfluorapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{CO}_3)$ ) und organischen Komponenten zusammengesetzte Phosphorit. Weitere Phosphatminerale sind Wavellit ( $\text{Al}_3(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{OH}) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), Vivianit ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) und Türkis ( $\text{CuAl}_6[(\text{PO}_4)(\text{OH})_2]_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ). Ferner fällt Phosphat bei der Eisenverhüttung in Form von Thomasmehl an. Rezente Vorkommen sind Guano sowie das Mineral Struvit ( $(\text{NH}_4)\text{Mg}[\text{PO}_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Technisch stehen die Fluorapatite im Vorder-

grund. Eine deutlich geringere Bedeutung haben Aluminiumphosphatvorkommen in Afrika und Südamerika sowie der Guano.

Phosphaterze treten vornehmlich als sedimentäre marine Apatite auf. Die bedeutendsten sedimentären Lagerstätten liegen in Nordafrika, China, im Mittleren Osten und den Vereinigten Staaten. Signifikante magmatische Vorkommen gibt es in Brasilien, Kanada, Russland und Südafrika. Weitere große Phosphatressourcen wurden in den Kontinentalschelfs und untermeerischen Gebirgen des Atlantischen und des Pazifischen Ozeans lokalisiert. Gemessen an den Phosphatreserven und -ressourcen von zusammengenommen ca. 65 Gt erscheint beim gegenwärtigen Produktionsniveau von 182 Mt (2010) keine kurzfristige Verknappung zu befürchten. Tatsächlich schwanken die Schätzungen erheblich, und auch die kurz- bis mittelfristige Phosphatverfügbarkeit wird unterschiedlich beurteilt.

Dem liegt zugrunde, dass ein Großteil der heute bekannten Vorkommen einer Ausbeutung unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht zugänglich ist. Ferner sind die Weltvorkommen auf nur vier Staaten konzentriert; 80 % der weltweiten Phosphatvorkommen liegen in den Staaten Marokko, Jordanien, Südafrika und China. Die ehemals ebenfalls mit an der Spitze der Weltproduktion stehenden USA sind mittlerweile zum Nettoimporteur geworden. Technische Schwierigkeiten ergeben sich zunehmend nicht nur aus der wirtschaftlichen Gewinnbarkeit der Phosphaterze, sondern auch aus der Verunreinigung der Minerale mit Schwermetallen, insbesondere Cadmium, aber auch Uran, Mangan oder Radium. Die generelle Problematik der Abtrennung mineralischer Begleitkomponenten beim Phosphaterzaufschluss verschärft sich vor dem Hintergrund sich infolge zunehmend höherer Cadmiumgehalte verschlechternder Phosphaterzqualitäten. Sie sind ein Grund für die steigenden Preise für Phosphat auf den Weltmärkten, welche die wachsenden Produktionskosten widerspiegeln. Ein weiterer Grund sind die enormen Energiekosten für die Gewinnung von Phosphorsäure. So stieg der Phosphatpreis im Jahr 2008 binnen weniger Monate um ~900 % und liegt derzeit bei ca. 350 % des langjährigen Mittels. Im Rahmen dieser Krise wurde deutlich, dass die Versorgung der Erdbevölkerung mit Phosphat bis dato einer Fehleinschätzung unterlag. So ist Phosphat in der landwirtschaftlichen Produktion von essentieller Bedeutung – aber nicht substituierbar. Gleichzeitig stieg die Nachfrage nach Phosphatdünger seit 1960 um 400 %, wobei dieser Wert nur durch einen Nachfrageeinbruch der Industrienationen um 50 % seit 1990 nicht noch höher ausfällt. In der Folge wird in Bezug auf die Versorgung mit Phosphat analog zum ‚Peak Oil‘ von einem ‚Peak Phosphorus‘ gesprochen, über dessen Erreichen im Jahre 2035 allgemeiner Konsens besteht. Verschärft wird die Situation durch die zunehmende Nachfrage nach Phosphat, die sich bis zum Jahr 2050 nahezu verdoppeln wird, während die Verfügbarkeit mineralischen Phosphats um ca. 25 % abnehmen wird. Aus diesen Gründen wird es kurz- bis mittelfristig für die Industrienationen keine Alternative zu einem effektiven Phosphatrecycling geben.

Eine Abschätzung der Reserven, deren Ausbeutung nach heutigen Maßstäben noch nicht in jedem Fall wirtschaftlich ist, gibt Tabelle 1.5 wieder.

Von den Apatitvorkommen haben die sedimentären mengenmäßig eine wesentlich größere Bedeutung als die magmatischen.

**Tabelle 1.5** Produktion und Reserven an Phosphaterzen in Mio. t (2010)

	Welt	MAR	JOR	RSA	CHN	USA	RUS	BRA	SYR	ALG
Reserven	65 000	50 000	1500	1500	3700	1400	1300	340	1800	2200
Produktion	182	26	6	2,5	68	26	11	6	3	2

Die magmatischen Vorkommen (Kola/GUS, Phalaborwa/ RSA) werden sowohl im Tagebau als auch im Stollenbau gewonnen. Sie besitzen einen hohen Phosphatgehalt und sind frei von organischen Verunreinigungen. Die zusammen mit dem Erz geförderte Gangart wird durch Flotation abgetrennt.

Die sedimentären Vorkommen in den USA werden im Tagebau, die in Nordafrika im Tage- und im Stollenbau ausgebeutet. Es werden Lagerstätten bis zu 5 % Phosphorpentoxidgehalt genutzt, wobei durch eine nachfolgende Aufbereitung verkaufsfähiges Material erhalten wird. Die einzelnen Aufbereitungsschritte sind: Mahlen, Waschen, Sieben, magnetische Eisenoxidabtrennung, Flotation zur Quarzabtrennung und Calcinierung zur Entfernung der organischen Verunreinigungen. Durch Mischen wird schließlich eine einheitliche Verkaufsqualität erhalten.

Die Angabe des Phosphorgehalts in Apatiten erfolgt entweder in %  $P_2O_5$  oder in %  $Ca_3(PO_4)_2$  (englisch: bone phosphate of lime, BPL). 1 % Phosphorpentoxid entspricht 2,19 % BPL. Tabelle 1.6 gibt einen Überblick über den Phosphorpentoxidgehalt von Rohphosphaten aus verschiedenen Vorkommen.

Im Allgemeinen enthält marktgängiges Rohphosphat derzeit mehr als 30 % Phosphorpentoxid.

Der Fluorgehalt der in Tabelle 1.6 genannten Rohphosphate liegt zwischen 2,3 und 4,8 % (Massenanteil). Die Rohphosphate enthalten zahlreiche andere Elemente wie vor allem Aluminium, Eisen, Magnesium, aber auch Seltenerdelemente (v.a. Kola) und z.T. auch Uran in Form von Verbindungen.

Angesichts der sich verschärfenden Angebotssituation für hochwertige Phosphaterze gewinnt das Thema der Reintegration von phosphorhaltigen Sekundärrohstoffen in den Wertstoffkreislauf zunehmend an Bedeutung. Gegenwärtige Verfahren fokussieren nahezu ausnahmslos auf die Produktion von Düngemitteln auf Phosphatbasis (s. Abschnitt 2.1.3). Dabei zielt eine überwiegende Mehrheit der Verfahren auf schwerlösliche Phosphate wie Magnesiumammoniumphosphat (MAP, Struvit)  $Ca_3(PO_4)_2$  oder  $Mg_3(PO_4)_2$ , während die Gewinnung von Phosphorsäure aus Sekundärrohstoffen nur langsam ins Blickfeld rückt. Auch ist ein

**Tabelle 1.6**  $P_2O_5$ -Gehalt von Rohphosphaten in % (Massenanteil)

Kola	Phalaborwa	Florida	Idaho	Marokko
39,0	38,4	30,4	31,2	36,8

Schwerpunkt der Bestrebungen, den Phosphatkreislauf zu schließen in Europa und dort insbesondere in D, A und CH erkennbar.

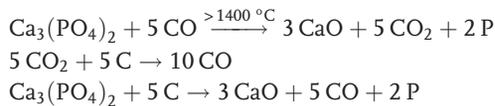
Als Sekundärrohstoffe für Phosphor kommen vor allem phosphathaltige Abprodukte in Betracht, was angesichts der mehrheitlichen Verwendung von Phosphor in Form von Phosphaten nur folgerichtig ist. Insofern erscheint eine Phosphatrückgewinnung als Phosphorsäure als logische Konsequenz, in Analogie zur Phosphorsäureproduktion aus dem Primärrohstoff Apatit. Grundsätzlich gilt Phosphorsäure aus Sekundärrohstoffen als zugänglich, es existieren jedoch derzeit keine marktetablierten Verfahren, welche eine hinreichende Begleitmetallentfrachtung leisten können. So ist die Abtrennung nebst Verwertung des Aufschlusschlammes die beherrschende Herausforderung. Analog der apatitgebundenen Herstellung von Phosphorsäure, bei welcher die kommerzielle Verwertbarkeit des Calciumsulfat-Zwanganfalls eine ökonomische Schlüsselgröße darstellt, sind es die Begleitkomponenten der ungleich komplexer zusammengesetzten Sekundärrohstoffe, welche Hürden aufwerfen.

#### 1.3.4

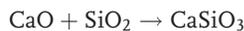
#### Herstellung von Phosphor

##### 1.3.4.1 Herstellung von weißem Phosphor

Elementarer Phosphor, als „weißer Phosphor“ die technisch weitaus wichtigste Modifikation des Elements, wird durch elektrothermische Reduktion von Apatit mit Kohle in Gegenwart von Kies (Siliciumdioxid) hergestellt. Die Hauptreaktionen lassen sich so darstellen:



Aus dem Kohlendioxid und Kohlenstoff bildet sich das eigentlich reduzierend wirkende Kohlenmonoxid zurück. Das zugesetzte Siliciumdioxid dient als Schlackebildner, es reagiert mit dem gebildeten Calciumoxid zu einer niedrigschmelzenden Schlacke:



Diese Schlacke bindet auch die meisten der in den Prozess eingeschleppten Nebenbestandteile (mit Ausnahme des Eisens) und einen Teil des Fluorids. Der Eisenanteil des Rohmaterials wird weitgehend in Ferrophosphor der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{P}$  umgewandelt.

Um eine brauchbare Gasdurchlässigkeit im Reduktionsofen zu erreichen, müssen die eingesetzten Rohmaterialien eine gewisse Mindestgröße besitzen (1–2 cm und mehr). Kies und Kohle (Hüttenkoks, Asche möglichst < 10 %) können in dieser Größe bezogen werden; der bevorzugt verwendete Fluorapatit ist feinteiliger und muss geformt werden. Das kann z.B. durch die Herstellung von Pellets auf

einem Granulierteller geschehen, wobei als Bindemittel auch der Staub der Elektrofilter (s.u.) verwendet wird. Diese Pellets müssen noch getrocknet und gesintert werden, wobei als Energiequelle das kohlenmonoxidhaltige Prozessabgas zum Einsatz kommt.

Moderne Reduktionsanlagen bestehen aus drei Komponenten:

- Elektrothermischer Reaktor
- Gasreinigung
- Phosphorkondensation

Ein Verfahrensschema gibt Abbildung 1.15 wieder. Der Ofen besitzt eine runde oder dreieckige Geometrie, im letzteren Fall mit abgerundeten Ecken. Er ist unten mit Kohleblöcken, darüber mit Schamottesteinen ausgemauert. Als Elektroden kommen symmetrisch angeordnete Kohleelektroden oder Söderberg-Elektroden mit einem Durchmesser von 1,3–1,5 m zum Einsatz. Die Leistungsaufnahme beträgt  $50\text{--}70 \cdot 10^3$  kW.

Symmetrisch um die Elektroden sind Rohre angeordnet, in die das Rohmaterial gegeben wird. Am tiefsten Punkt des Ofens ist der Ablass für den flüssigen Ferrophosphor, etwas höher der Ablass für die spezifisch leichtere Calciumsilikat-schlacke. Kohlenmonoxid und Phosphordampf verlassen den Ofen über Kopf.

Die Gasreinigung (Elektrofilter mit Sprüh- und Niederschlags Elektroden) muss oberhalb von  $280\text{ }^\circ\text{C}$  betrieben werden, um eine Kondensation des Phosphors auszuschließen. Pro  $\text{m}^3$  Gas werden etwa  $0,04$  kg Staub abgeschieden.

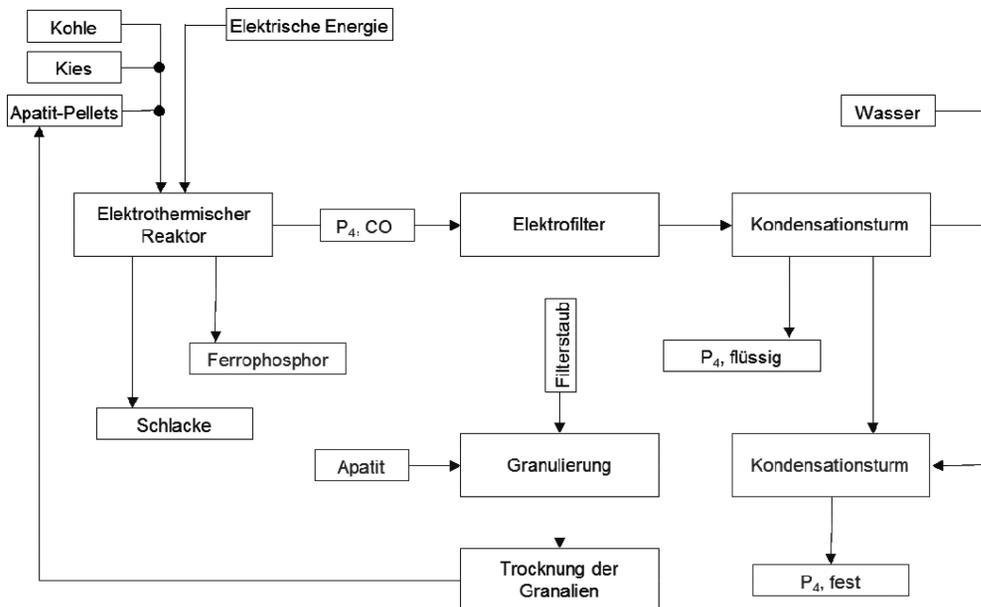


Abb. 1.15 Fließschema der elektrothermischen Phosphorherstellung

Die Kondensation des Phosphors wird in modernen Anlagen zweistufig durchgeführt. In einem ersten Turm wird 50–60 °C warmes Wasser von oben eingesprüht und dem gasförmigen Phosphor entgegengeführt. Der Phosphor fällt flüssig an. Der zweite Turm wird mit Wasser von 10–25 °C betrieben, hier fällt der Phosphor fest an. Er wird ab und zu aufgeschmolzen und, wie der beim ersten Turm gewonnene Phosphor, dem Lagertank zugeführt. Der flüssige Phosphor wird unter Wasser aufbewahrt, abgefüllt und transportiert.

Die anfallenden Nebenprodukte sind z.T. noch weiter zu verwenden: Kohlenmonoxid ist ein wertvoller Energieträger und kann z.B. zum Sintern der Apatitpellets verwendet werden. Calciumsilikatschlacke ist nur sehr eingeschränkt verwertbar, findet aber Verwendung im Straßenbau. Ferrophosphor enthält 15–28 % Phosphor und ist, wenn der Siliciumgehalt < 3 % liegt, in der Metallurgie einsetzbar. Ferrophosphor aus Anlagen im Westen der USA enthält 7–14 % Vanadium (gerechnet als  $V_2O_5$ ). Dieser Ferrophosphor wird auf Vanadiumpentoxid bzw. Vanadiumchlorid aufgearbeitet. Er stellt die zweitwichtigste Vanadiumquelle der USA dar. Der im Ferrophosphor enthaltene Phosphor geht dabei in unverwertbare Folgeprodukte über.

Darüber hinaus fallen phosphorhaltige Schlämme und Prozesswässer an, deren Beseitigung im Allgemeinen aufwendig ist.

Pro Tonne hergestelltem Phosphor werden etwa eingesetzt:

- 8,0 t Phosphaterz (31 %  $P_2O_5$ ), z.B. Floridaphosphat
- 2,8 t Kies (97 % Siliciumdioxid)
- 1,25 t Koks (90 % Kohlenstoff)
- 0,05 t Söderberg-Elektrodenmasse

Als Nebenprodukte werden erhalten:

- 7,7 t Silikatschlacke (90 % Calciumsilikat)
- 0,15 t Ferrophosphor (22 % Phosphor)
- 0,1 t Filterstaub (20 %  $P_2O_5$ )
- 2500 m<sup>3</sup> Abgas (85 % Kohlenmonoxid)

Der Stromverbrauch liegt bei ca. 13 kWh pro kg Phosphor. Öfen mit einer Leistung von  $70 \cdot 10^3$  kW können somit maximal 5,4 t Phosphor in der Stunde liefern.

#### 1.3.4.2 Herstellung von rotem Phosphor

Roter Phosphor ist mengenmäßig gegenüber dem weißen Phosphor von untergeordneter Bedeutung. Die Weltproduktion liegt derzeit bei etwa 6000 t.

Die Umwandlung von weißem in roten Phosphor verläuft in einer exothermen Reaktion, bei der roter Phosphor in fester Form anfällt. Aus diesem Grund ist die Abfuhr der Reaktionswärme nicht trivial. Nach einem Verfahren der früheren Hoechst AG wird die Umwandlung in Kugelmöhlen bei 350 °C halbkontinuierlich durchgeführt. Es kommen Möhlen mit einem Inhalt von 5 m<sup>3</sup> zum Einsatz, die mit 3,7 t Eisenkugeln verschiedenen Durchmessers gefüllt sind. Der weiße Phos-

phor wird mit einer solchen Geschwindigkeit in die Kugelmühle eingeführt, dass durch die Reaktionswärme die Temperatur aufrechterhalten wird. Die Kugelmühle wird maximal bis zur Hälfte gefüllt. Nach Tempern und Abkühlen wird nach Zugabe von Wasser der gebildete rote Phosphor zu einer Suspension vermahlen. Anschließend muss unreaktiver weißer Phosphor in der Wärme mit Natronlauge beseitigt werden. Der rote Phosphor wird abfiltriert und unter Inertgas getrocknet. Durch Zumischen von z.B. kleinen Mengen Magnesiumoxid kann der rote Phosphor gegen Autoxidation stabilisiert werden. Roter Phosphor ist etwa doppelt so teuer wie weißer.

### 1.3.5

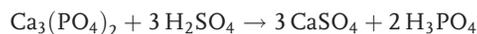
#### Herstellung von Phosphorverbindungen

##### 1.3.5.1 Phosphorsäure

###### 1.3.5.1.1 Herstellung von Aufschlussphosphorsäure

###### Aufschlussverfahren

Die bei der Umsetzung von Apatit mit Schwefelsäure ablaufenden Reaktionen sind komplex. Der Calciumphosphatanteil des Apatits reagiert mit Schwefelsäure nach



wobei je nach den Verfahrensbedingungen das Calciumsulfat entweder als Dihydrat oder als Hemihydrat anfällt (s.u.). Der „Fluoridanteil“ des Apatits wird entweder – in Gegenwart von Kieselsäure – als Siliciumtetrafluorid gasförmig abgeführt und in Wäschern als wässrige Hexafluorkieselsäurelösung gewonnen oder aber durch Zugabe von Natriumverbindungen als relativ schwerlösliches Natriumhexafluorosilikat zusammen mit dem Calciumsulfat weitgehend aus dem Prozess entfernt. Ein Teil des Fluorids verbleibt in der Säure.

Die weiteren Komponenten des Apatits (Eisen, Aluminium, Uran) gehen z.T. als Salze in Lösung, z.T. werden sie zusammen mit dem Calciumsulfat ausgefällt. Ein eventuell vorhandener Carbonatanteil liefert beim Aufschluss Kohlendioxid. Wenn sedimentärer, nicht calcinierter Apatit umgesetzt wird, enthält die Phosphorsäure auch organische Verbindungen und ist dadurch schwarz gefärbt.

Prinzipiell sind zwei Aufschlussverfahren zu unterscheiden:

- Verfahren, bei denen Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) entsteht und abgetrennt wird
- Verfahren, bei denen Calciumsulfat-Hemihydrat als Zwischen- oder Endprodukt auftritt

Bei dem Hemihydratverfahren werden drei Varianten technisch ausgeübt, die eine mehr oder weniger große Bedeutung besitzen:

- *Variante 1:* Das Calciumsulfat fällt direkt als Hemihydrat an und wird abfiltriert.
- *Variante 2:* Das Calciumsulfat fällt zunächst als Dihydrat an und wird anschließend zum Hemihydrat umkristallisiert.
- *Variante 3:* Das Calciumsulfat fällt zunächst als Hemihydrat an und wird zu Dihydrat umkristallisiert.

Die Umkristallisation bei der *Variante 3* kann sowohl nach vorhergehender Filtration des Calciumsulfat-Hemihydrats als auch in situ erfolgen.

Zum Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) führende Verfahren haben nur geringe technische Bedeutung.

Ein entscheidender Vorgang beim Apatitaufschluss ist die Bildung des Calciumsulfats. Seine Eigenschaften sind von großer Bedeutung für den Gesamtprozess:

- Filtrierbarkeit.
- $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  bildet beim Aufschluss feinste Kristalle, was die Abtrennung der Rohphosphorsäure vom Aufschlusschlamm erschwert und damit den Durchsatz limitiert.
- Phosphatgehalt.
- Das im Kristallgitter eingebaute Phosphat wirkt als Kristallisationsverzögerer, was die Verwendung des Aufschlusscalciumsulfats in der Baustoffindustrie unmöglich machen kann, wenn der Gips verspätet abbindet. Die Absatzmöglichkeit als Baustoff trägt jedoch erheblich zur Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrens bei, da andernfalls Deponiekosten anfallen.

Welcher Prozess jeweils verwendet wird, hängt von einer Reihe von Parametern ab, wie

- Preis der Rohstoffe
- Herkunft des Apatits
- Energiekosten und -verfügbarkeit am Standort der Anlage
- Möglichkeit, das anfallende Calciumsulfat abzusetzen usw.

Am weitesten verbreitet ist das Dihydratverfahren. Einen Vergleich einiger Parameter der Verfahren zeigt Tabelle 1.7.

Verfahrensentwickler:

- Dihydrat: Prayon, Dorr, Pechiney-Saint-Gobain/ Progil, Fisons, Kellog-Lopker u. a.
- Hemihydrat, *Variante 1:* Fisons
- Hemihydrat, *Variante 2:* Prayon, Nissan, Mitsubishi, Fisons u. a.
- Hemihydrat, *Variante 3:* Breyer/Heurty, Dorr, Fisons

**Tabelle 1.7** Apatitaufschluss, Prozessvergleich

Prozess	Aufschluss- temperatur [°C]	Umkristalli- sation bei °C	Säurekonzentration [% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Ausbeute	CaSO <sub>4</sub> in der Bauindustrie verwendbar
Dihydrat	71–85	–	28–32	95	nein
Hemihydrat <i>Variante 1</i>	91–99	–	45–50	91–94	nein
Hemihydrat <i>Variante 2</i>	62–68	93–99	33–38	97	ja
Hemihydrat <i>Variante 3</i>	91–99	60–99	40–50	96–98	ja

Wesentliche Parameter bei modernen, nach dem Dihydratverfahren arbeitenden Anlagen sind:

- Reaktionstemperaturen um etwa 80 °C
- getrennte Aufgabe von Erz und Schwefelsäure
- Vakuumverdampfungskühlung zum Konstanthalten der Temperatur (exotherme Reaktion!)
- Überwachung der Schwefelsäure(Sulfat)konzentration und u.U. Rückführung eines Teils des gebildeten Dihydrats

Diese Maßnahmen zielen vor allem auf ein gleichmäßiges Wachstum der Dihydratkristalle, welches für eine effiziente Filtration unerlässlich ist.

Bei den Dihydratverfahren hat die erhaltene Phosphorsäure eine Konzentration von 28 bis 32 % (als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Die Ausbeute, bezogen auf den Phosphorgehalt des Apatits, liegt bei 95 %. Moderne Anlagen besitzen Reaktoren bis zu einer Leistung von über 1000 t P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pro Tag. Das (vereinfachte) Fließschema einer Dihydratanlage gibt Abbildung 1.16 wieder.

Die drei Varianten des Hemihydratverfahrens liefern unterschiedliche Ergebnisse:

- *Variante 1:* Das Hemihydrat wird direkt abfiltriert. Man arbeitet bei 90 bis 100 °C und erhält dabei eine relativ konzentrierte Säure. Die Ausbeute an Phosphor-pentoxid ist aber niedrig.
- *Variante 2:* Man erzeugt bei Reaktionstemperaturen von 60 bis 70 °C zunächst Dihydrat, filtrierte dies ab, schlämmt den Filterkuchen in Schwefelsäure an und kristallisiert bei Temperaturen > 90 °C zum Hemihydrat um. Man erhält eine sehr hohe Ausbeute an Phosphor-pentoxid und eine Phosphorsäure mit einem Gehalt von 33 bis 38 % (bezogen auf P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).
- *Variante 3:* Man erzeugt zunächst bei 90 bis 100 °C Hemihydrat und kühlt das Reaktionsgemisch anschließend auf 50 bis 60 °C, wobei sich Hemi- in Dihydrat umwandelt. Da dieser Prozess eine Umkristallisation darstellt, im Zuge derer sich die Hemihydratkristalle auflösen und als Dihydrat rekristallisieren, liegt der Phosphor-pentoxidgehalt des Dihydrats unter 0,3 %. Die Ausbeute ist höher als beim eigentlichen Dihydratverfahren. Typisch für diese Verfahrensweise ist das Nissanverfahren.

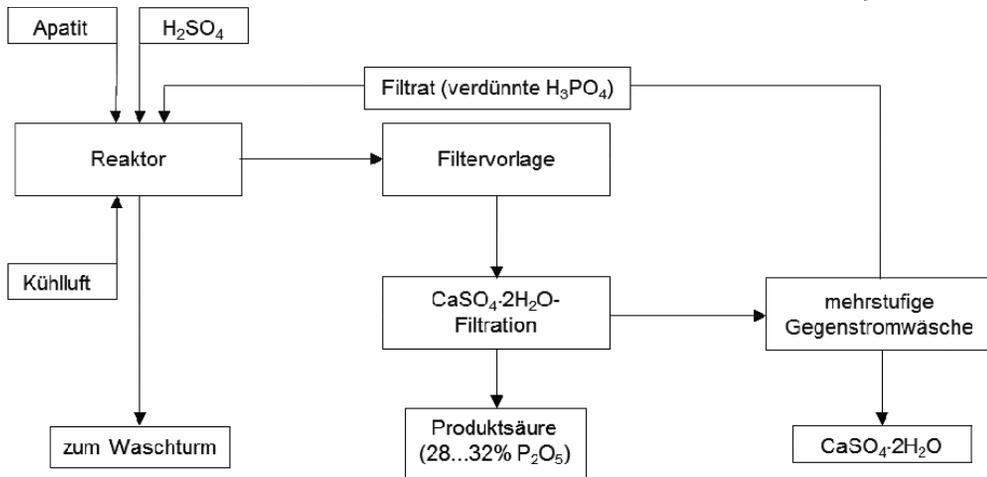


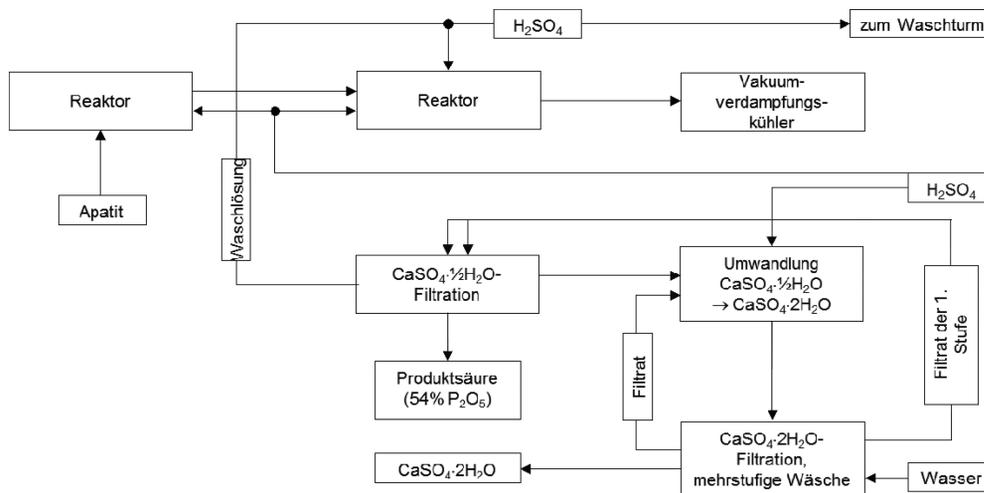
Abb. 1.16 Fließschema der Phosphorsäure-Herstellung nach dem Dihydratverfahren

In einer Variation von *Variante 3* wird die Hemihydrat-Dihydratumwandlung erst nach Abfiltrieren des Hemihydrats vorgenommen. Die Konzentration der Säure ist dann ebenso hoch wie bei der *Variante 1* (über 42 %  $P_2O_5$ ). Das Hemihydrat wird anschließend in verdünnter Schwefelsäure angeschlümmt und zum Dihydrat umkristallisiert. Vorteile ergeben sich aus dem weitgehenden Entfernen störender Phosphationen durch den vorangegangenen Filtrationsschritt sowie der hohen Sulfatkonzentration, welche die Wahrscheinlichkeit eines Einbaus von Phosphationen in das Dihydratgitter substantiell verringert. Dadurch wird erreicht, dass das Dihydrat von der Baustoffindustrie abgenommen wird, gleichzeitig sammelt sich das vormals im Hemihydratgitter gebundene Phosphat in der schwefelsauren Mutterlauge an. Wird diese wiederum als Aufschlussssäure eingesetzt, geht dieses Phosphat zurück in den Prozess und trägt zur Ausbeutesteigerung bei. Die Schwefelsäure erfüllt in Form eines Umkristallisationsmediums sowie als Aufschlussmittel eine Doppelfunktion ohne zusätzliche Kosten zu verursachen. Um das Verfahren in dieser Form zu realisieren, verlangt es sehr gleichmäßig ausgebildete Hemihydratkristalle; die Säurekreisläufe sind kompliziert. Der Prozess ist besonders wenig energieintensiv, da die Eindampfung der Produktsäure unterbleiben kann. Auch muss das Phosphaterz für dieses Verfahren nicht so fein gemahlen werden wie für das Dihydratverfahren. Eine Gegenüberstellung des klassischen Dihydratverfahrens und eines Hemihydratverfahrens (nach *Variante 3*) der Firma Fisons mit Filtration und Umwandlung des Hemihydrats zeigt Tabelle 1.8.

Abbildung 1.17 zeigt das Fließbild eines von der Fa. Fisons entwickelten Hemihydratverfahrens.

**Tabelle 1.8** Vergleich der Verbrauchszahlen für ein Dihydrat- und ein Hemihydratverfahren (*Variante 3* mit Filtration des Hemihydrats und Umwandlung in das Dihydrat) bezogen auf 1 t produziertes  $P_2O_5$

Einsatz	Dihydratverfahren	Hemihydratverfahren
Phosphaterz [t]	3,45	3,38
Schwefelsäure [t]	2,80	2,74
Kühlwasser [m <sup>3</sup> ]	37,50	23,50
Prozesswasser [m <sup>3</sup> ]	7,00	7,00
Dampf [t]	2,00	0,20
Elektrische Energie [kWh]	120,00	130,00



**Abb. 1.17** Fließschema der Phosphorsäure-Herstellung nach dem Hemihydratverfahren (*Variante 3*)

**Konzentrierung**

Je nach Verwendung der Phosphorsäure, die derzeit hauptsächlich zur Düngemittelherstellung benötigt wird, müssen die Säuren, die bei einigen der genannten Verfahren anfallen, konzentriert werden. Für die Düngemittelproduktion benötigt man Säuren zwischen 40 und 54 %  $P_2O_5$ . Soll die Säure versandt werden, erhöht man die Konzentration auf 52 bis 72 %.

Einige der Eindampfverfahren (Tauchbrenner, Vakuumeindampfung etc.) sind wegen der hohen Korrosivität der Säure, der Bildung von Niederschlägen und der Abgabe von säurehaltigen Abgasen (Fluorverbindungen, Phosphorsäurenebel) technisch relativ aufwendig. Außerdem verbrauchen sie erhebliche Energiemengen.

### Reinigung von Aufschlussphosphorsäure

Aufschlussphosphorsäure fällt sehr unrein an. Dies ist eine Folge der Lösungseigenschaften von Phosphorsäure für Salze. Sie unterliegt analog Wasser einer Eigendissoziation gemäß



und stellt somit ein dipolar-protisches Lösungsmittel dar. Beim Konzentrieren und anschließenden Stehen von Aufschlussäure setzt sich ein erheblicher Teil der unlöslichen Verunreinigungen in Schlammform ab, der abgetrennt wird. Diese „entschlammten“ Säuren können auch transportiert werden. Tabelle 1.9 zeigt die mittlere Zusammensetzung solcher Säuren.

**Tabelle 1.9** Mittlere Zusammensetzung von Aufschlussäuren nach Konzentrierung und Entschlammung in % (Massenanteil)

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>4</sub>	F	org. An- teil	wasserunlöslich
53,1	1,3	1,6	0,6	3,7	0,9	0,7	2,0

Weiteres Konzentrieren auf Gehalte an Phosphorpentoxid von etwa 67 bis 72 % senkt den Anteil mancher Verunreinigungen weiter. Der Fluoridanteil wird dabei auf ca. 0,4 % vermindert.

Eine wesentlich weitergehende Reinigung ist möglich durch eine Fällung der störenden Ionen oder eine mehrstufige Flüssig-Flüssig-Gegenstromextraktion der Phosphorsäure. Bei der Reinigung durch Fällen werden z.B. Schwermetalle wie Kupfer oder Arsen als Sulfide und Sulfat als Bariumsulfat gefällt. Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion werden drei Klassen von Extraktionsmitteln verwandt:

- völlig mit Wasser mischbare wie Methanol oder Isopropanol
- mit Wasser teilweise mischbare wie Butanol, Isoamylalkohol, *n*-Heptanol
- mit Wasser nicht mischbare wie Tri-*n*-butylphosphat oder Diisopropylether

Beim Vermischen der rohen Phosphorsäure mit dem organischen Extraktionsmittel bildet sich in jedem Fall ein zweiphasiges System. Es besteht aus einer Lösung reiner Phosphorsäure in dem organischen Extraktionsmittel und einer zweiten Phase, die die restliche wässrige Phosphorsäure zusammen mit den Verunreinigungen enthält. Aus der organischen Phase kann durch Rückextraktion mit Wasser, Destillieren des Lösungsmittels oder der Änderung der Temperatur die reine Säure gewonnen werden. Die Ausbeuten an reiner Phosphorsäure liegen je nach Verfahren zwischen 85 und 98 %.

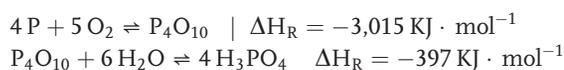
Die nach diesen Verfahren gewonnenen Säuren liegen in ihrer Qualität zwischen „technisch rein“ bis „Lebensmittelqualität“. Die stark verunreinigte Restsäure

re, die nach der Gewinnung der reinen Phosphorsäure bei einigen Verfahren zurückbleibt, kann noch zur Düngemittelherstellung verwandt werden.

Verfahren, Verunreinigungen aus der Phosphorsäure zu extrahieren und die Säure somit zu reinigen, werden derzeit technisch nicht ausgeübt. Allerdings ist es möglich, durch Extraktion Uran aus Phosphorsäure abzutrennen. Diese, ursprünglich in den 1960er Jahren zur Urangewinnung in Hinblick auf die Energieerzeugung in Kernreaktoren entwickelte Methode rückt zunehmend dort in den Fokus des Interesses, wo die Verunreinigungen des Phosphaterzes mit Uran hoch sind.

#### 1.3.5.1.2 Herstellung von thermischer Phosphorsäure

Thermische Phosphorsäure wird durch Verbrennen von weißem Phosphor mit Luft und Absorption des gebildeten Phosphorpentoxids durch Wasser (eingesetzt als verdünnte Phosphorsäure) erhalten. Um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten, wird im Sauerstoffüberschuss gearbeitet.



Es gibt zwei Verfahren, die technisch durchgeführt werden, das „IG“- (I.G. Farben) und das „TVA“-Verfahren (Tennessee Valley Authority). Beim TVA-Verfahren finden Verbrennung und Absorption in zwei getrennten Türmen, beim IG-Verfahren in nur einem Turm statt. Bei diesem Verfahren müssen die Wände des Verbrennungsturmes (Edelstahl, gummierter Stahl mit Keramikauskleidung) vor der ca. 2000 °C heißen Phosphorflamme geschützt werden. Technisch wird dies durch umlaufende Phosphorsäure realisiert, welche das  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  absorbiert. Hierzu besitzt der Verbrennungsturm auf halber Höhe Sprühdüsen sowie ein Überlaufwehr am Kopf. In den Säurefilm eindiffundierendes  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  reagiert zu Polyphosphorsäure, welche mit dem Absorbat zusammengeführt wird. Diese Säure, die zur Wärmeabfuhr über einen Kühler geführt wird, wird in das zur Phosphorsäurebildung erforderliche Wasser gegeben und die Produktsäure aus dem umgepumpten Säurestrom entnommen. Mitgeführte Nebel werden aus dem Abgas (Restgehalt an Sauerstoff 6–8 %) z.B. mit Venturi-Wäschern entfernt. An die Korrosionsbeständigkeit der verwendeten Werkstoffe werden hohe Anforderungen gestellt.

Hergestellt werden (Poly-)Phosphorsäuren mit einem Gehalt von 54,5 und 61,5 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . (In den USA werden zur Transportkostensparnis oft zunächst Polyphosphorsäuren mit einem Gehalt von 76 oder 84 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  hergestellt und erst am Anwendungsort verdünnt). Die thermischen Phosphorsäuren sind sehr rein. Ein geringer Arsengehalt kann, falls erforderlich, durch eine Schwefelwasserstofffällung auf unter 0,1 ppm abgesenkt werden.

#### 1.3.5.1.3 Salze der Phosphorsäure

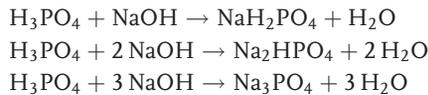
Die in den Düngemittelbereich gehenden Salze der Phosphorsäure (Calciumhydrogenphosphate, Ammoniumphosphate, Mischungen verschiedener Salze der Phosphorsäure usw.) werden in Abschnitt 2.1, Düngemittel, behandelt. Aus der

Gruppe der technisch hergestellten Phosphate für den Nichtdüngemittelbereich werden hier besprochen:

- Natriummono- und -polyphosphate
- Ammoniumphosphate
- Tetrakaliumdiphosphat
- Calciumphosphate

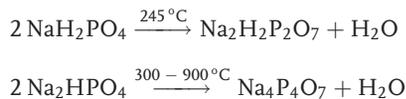
#### Herstellung der Natriumphosphate

Natriummonophosphate Die Herstellung erfolgt aus thermischer oder (nachgereinigter) Aufschlusssäure und Soda oder Natronlauge:



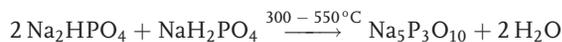
Für die Herstellung des Trinatriumphosphats muss Natronlauge verwandt werden, da Soda nicht alkalisch genug ist. Die Salze, die es sowohl wasserfrei wie auch als Hydrate gibt, werden in konventioneller Weise gewonnen. Bei der Entwässerung der beiden Hydrogenphosphate müssen bestimmte Temperaturen exakt eingehalten werden, damit keine Kondensation zu Di- oder Polyphosphaten erfolgt.

Natriumdiphosphate Die Diphosphate Dinatriumdihydrogendiphosphat und Tetranatriumdiphosphat werden technisch hergestellt. Man erhält sie durch Erhitzen von Natriumhydrogenphosphat:



Die Kondensation wird in Drehrohröfen oder in Sprühtürmen durchgeführt, wobei Reaktionszeit und -temperatur bei der Herstellung des Dinatriumdihydrogendiphosphats begrenzt werden müssen, um eine Weiterkondensation zu höhermolekularen Phosphaten zu vermeiden.

Natriumpolyphosphate Durch Kondensation von Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat im Verhältnis 1 : 2 erhält man das Pentanatriumtriphosphat:



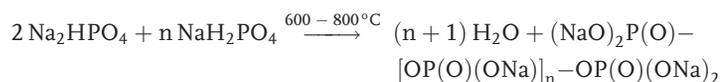
Technisch geht man von einer Phosphorsäurelösung aus, die mit der entsprechenden Menge an Natronlauge oder Soda neutralisiert wurde. Die Kondensation der

## 70 | 1 Anorganische Grundprodukte

Monophosphatlösung erfolgt ein- oder mehrstufig in Sprühtürmen oder Drehrohröfen.

Das wasserfrei anfallende Pentanatriumtriphosphat besitzt eine Hoch- und eine Tieftemperaturmodifikation, die verschieden schnell mit Wasser zum Hexahydrat reagieren. Je nach vorgesehenem Anwendungszweck wird durch die Wahl der Temperatur bei der Kondensation das Verhältnis der beiden Modifikationen zueinander eingestellt.

**Höhermolekulare Polyphosphate** Erhöht man bei der Kondensation von Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat den Anteil der Mononatriumverbindung, so erhält man oligomere Polyphosphate von  $n = 2$  (Tetraphosphat) bis  $n \approx 25$  („Graham'sches Salz“). Die Herstellung dieser „glasigen Polyphosphate“ oder „Schmelzphosphate“ erfolgt nach



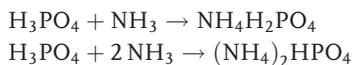
$n$ : 2 bis ca. 25

Natriumdihydrogenphosphat lässt sich beim Erhitzen über die Stufe des Dinatriumdihydrogendiphosphats (s.o.) bei Temperaturen oberhalb  $250^\circ\text{C}$  in das hochmolekulare „Madrell'sche Salz“ ( $n > 1000$ ) umwandeln.

Wegen der hohen Korrosivität der Natriumpolyphosphat enthaltenden Schmelzen erfolgt die Herstellung in mit Zirconiumsilikatsteinen ausgemauerten Wannen. Die ausreagierte Schmelze wird auf Kühlwalzen abgeschreckt. In einem bei der früheren Hoechst AG entwickelten Verfahren werden die polymeren Phosphate durch Verbrennen von Phosphor mit Luft in Gegenwart von Natronlauge in einem mit Graphit ausgekleideten Turm erhalten. Dabei wird die gesamte für den Prozess erforderliche Energie durch die Verbrennung des Phosphors geliefert.

### Herstellung der Ammoniumphosphate

Technisch werden drei Verbindungsklassen eingesetzt: Ammoniumdihydrogenphosphat (Monoammoniumphosphat, MAP), Diammoniumhydrogenphosphat (Diammoniumphosphat, DAP) und Ammoniumpolyphosphat. Die beiden Hydrogenphosphate werden aus Ammoniak und reiner Phosphorsäure gewonnen, bei stufenweiser Zugabe von Ammoniak ist aber auch der Einsatz von Aufschlusssäure möglich:



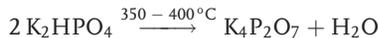
DAP besitzt bei Raumtemperatur schon einen merklichen Ammoniakpartialdruck. Wegen der bei höheren Temperaturen festzustellenden Tendenz der Ammoniumhydrogenphosphate zur Freisetzung von Ammoniak lassen sich höhermolekulare Ammoniumpolyphosphate nicht analog zu den Natriumpolyphosphaten aus den

sauen Monophosphaten herstellen. Man produziert sie daher technisch aus Harnstoff und Phosphorsäure oder aber aus DAP und  $P_2O_5$  in einer Ammoniakatmosphäre:



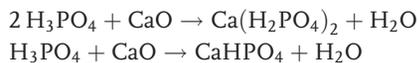
#### Herstellung der Kaliumphosphate

Größere technische Bedeutung hat nur das Tetrakaliumdiphosphat (wegen seiner hohen Wasserlöslichkeit). Es wird analog der Natriumverbindung aus dem Dikaliumhydrogenphosphat gewonnen:



#### Herstellung der Calciumphosphate

Die technisch hauptsächlich verwandten Calciumhydrogenphosphate  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  und  $\text{CaHPO}_4$  werden durch Reaktion von Calciumoxid, Calciumhydroxid oder auch Calciumsalzen mit reiner oder nachgereinigter Phosphorsäure hergestellt:



Beide Verbindungen werden sowohl als Hydrate als auch kristallwasserfrei produziert.

Entfluoridierten Apatit erhält man durch Erhitzen von Apatit im Fließbett oder im Drehrohrofen auf Temperaturen um  $1500^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Phosphor oder Kieselsäure sowie Wasserdampf.

#### 1.3.5.2 Phosphorpentoxid

Etwa 85 % des weißen Phosphors werden zu Phosphorpentoxid verbrannt:



Davon wird der allergrößte Teil direkt mit Wasser zu Phosphorsäure hydrolysiert. Nur einige tausend Tonnen werden weltweit als Phosphorpentoxid gewonnen. Die Herstellung erfolgt mit Brennern, ähnlich denen bei der Herstellung von Phosphorsäure. Zur Verbrennung muss getrocknete Luft verwendet werden; die Wände der Brennkammer werden von außen mit Wasser gekühlt. Die die Brennkammer verlassenden Gase werden in einer großen Beruhigungskammer (engl: barn) gekühlt; ca. 95 % des gebildeten Phosphorpentoxids werden hier abgeschieden. Bei Temperaturen von  $170\text{--}200^\circ\text{C}$  erhält man ein spezifisch schwereres und stärker kristallines Material, als wenn die Kammer mit Wasser gekühlt wird. Die noch Phosphorpentoxid enthaltenden Restgase kann man z.B. in eine Phosphorsäure-Anlage geben.

### 1.3.5.3 Phosphorpentasulfid

Aus der großen Zahl von binären Sulfiden des Phosphors hat lediglich das Phosphorpentasulfid eine größere technische Bedeutung.

Die Herstellung erfolgt durch exotherme Reaktion von flüssigem Phosphor mit flüssigem Schwefel bei über 300 °C:

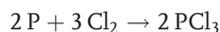


Man kann das Reaktionsprodukt direkt auf Kühlwalzen geben oder aber zur Reinigung vorher destillieren (Kp. 513–515 °C). Um farblich einwandfreies Phosphorpentasulfid zu gewinnen, werden die im Phosphor enthaltenen organischen Verunreinigungen durch Schwefelsäureextraktion entfernt. Voraussetzung ist, dass für die Produktion sehr reiner Schwefel, wie z.B. aus dem Claus-Prozess, eingesetzt wird.

### 1.3.5.4 Halogenide des Phosphors

#### Herstellung von Phosphortrichlorid

Phosphortrichlorid wird aus weißem Phosphor und Chlor in exothermer Reaktion hergestellt:



Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten, diese Reaktion technisch durchzuführen. So kann man den Phosphor in vorgelegtes Phosphortrichlorid geben und Chlor einleiten. Durch die freiwerdende Reaktionswärme destilliert Phosphortrichlorid ab, wird in Rückflusskühlern kondensiert und fließt z.T. zurück. Ein Teil des Kondensats wird entnommen und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Möglich ist aber auch die direkte Umsetzung stöchiometrischer Mengen Phosphor und Chlor in einem Brenner mit nachfolgender Aufarbeitung. Technisches Phosphortrichlorid ist reiner als 99,7 % und enthält keinen elementaren Phosphor.

#### Herstellung von Phosphorpentachlorid

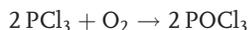
Die Herstellung von Phosphorpentachlorid erfolgt kontinuierlich in mit Blei ausgekleideten Türmen, in denen von oben Phosphortrichlorid und von unten Chlor gegeneinander geführt werden:



Das zum Boden absinkende Phosphorpentachlorid wird mit einer Schnecke ausgetragen.

#### Herstellung von Phosphoroxychlorid

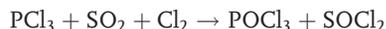
Für die industrielle Herstellung von Phosphoroxychlorid stehen verschiedene Verfahren zur Auswahl. Die Herstellung erfolgt heute technisch durch Reaktion von reinem Phosphortrichlorid mit Sauerstoff bei etwa 50 bis 60 °C unter Kühlung:



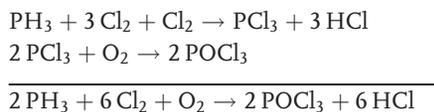
Es handelt sich um eine radikalisch ablaufende Reaktion, die durch geringe Mengen Schwefel oder Schwefelverbindungen, Eisen, Kupfer usw. inhibiert werden kann. Das Reaktionsprodukt kann zur Reinigung fraktioniert destilliert werden.

Da das Phosphoroxychlorid für zahlreiche Herstellungsprozesse einen unentbehrlichen Grundstoff darstellt und seine Herstellung mit verschiedenen Folgeprozessen vernetzt ist, spielen Verfahrensauswahl und Produktionskosten eine entscheidende Rolle. Im Sinne der Rohstoffökonomie erweisen sich insbesondere solche Prozesse von Vorteil, die einerseits den Einsatz kostengünstiger Rohstoffe oder sogar von Abprodukten erlauben oder andererseits solche Nebenprodukte generieren, die in anderen Herstellungsprozessen verwendet werden können.

Ein Beispiel für diese Strategie ist die Herstellung von Phosphoroxychlorid nach dem Verfahren der Great Lakes Chemical Corp. (USA). Es arbeitet mit Schwefeldioxid aus Abgasen, gasförmigem Chlor ( $\text{Cl}_2$ ) und Phosphortrichlorid ( $\text{PCl}_3$ ) im Schlaufenreaktor:



Das Verfahren der Occidental Chemical Corp. (USA) arbeitet mit phosphinhaltigen Abgasen aus der Hypophosphit-Produktion. Hier wird das  $\text{PH}_3$  zunächst in  $\text{PCl}_3$  überführt, bevor die Oxidation mit Sauerstoff zum Endprodukt erfolgt:



Eine Variante der Mobil Oil liefert aus einem kontinuierlichen Verfahren über die Oxidation von Phosphortrichlorid ( $\text{PCl}_3$ ) ein sehr reines Produkt. Alternativen über die Verbrennung von Phosphor mit nachfolgender Chlorierung (Knappsack Griesheim AG) oder die Direktverbrennung von Phosphor in einer Sauerstoff-Chlor-Atmosphäre (BASF AG) sind verfahrenstechnisch anspruchsvoll. Eine optimierte Variante des Knappsack-Verfahrens wurde 1994 von Nippon Soda vorgestellt. Über die heutige Bedeutung der früher praktizierten Herstellung aus Phosphorpentoxid und Phosphorpentachlorid (aus Phosphortrichlorid und Chlor) nach



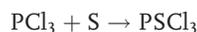
gibt es keine verlässlichen Angaben.

Der überwiegende Teil des industriell erzeugten Phosphoroxychlorids geht direkt in Folgeprozesse ein. Typische Reinheiten betragen 98,0 bis 99,9999 %, wobei die wichtigste Nebenkomponente nicht umgesetztes  $\text{PCl}_3$  darstellt. Ver-

unreinigungen, Schwefelverbindungen und Übergangsmetalle werden wegen ihrer inhibierenden Wirkung auf die  $\text{PCl}_3$ -Oxidation bereits auf Einsatzstoffebene so gering wie möglich gehalten. Material aus modernen Großanlagen weist Reinheiten  $> 99,9\%$  auf.

#### Herstellung von Phosphorsulfochlorid (Phosphorthiochlorid)

Phosphorsulfochlorid kann entweder aus Phosphortrichlorid und Schwefel bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  im Autoklaven oder durch Durchleiten von Phosphortrichloriddampf durch geschmolzenen Schwefel hergestellt werden:



Zwar kann das Produkt auch aus der Reaktion von Phosphorpentasulfid mit Phosphorpentachlorid analog der Phosphoroxychloridsynthese erhalten werden,



allerdings sind die Ausbeuten mit  $70\%$  nur mäßig. Katalysatoren wie z.B. Aluminiumchlorid erniedrigen die Reaktionstemperatur soweit, dass die Reaktion in vorgelegtem Phosphorsulfochlorid durchgeführt werden kann. Die Reinigung erfolgt durch Destillation.

#### 1.3.5.5 Säuren und Salze des Phosphors mit $\text{P}^{5+}$

##### Herstellung der hypophosphorigen Säure und der Hypophosphite

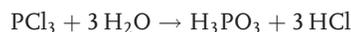
Die Herstellung von Salzen der unterphosphorigen Säure, den Hypophosphiten, erfolgt durch Reaktion von weißem Phosphor mit kochender Kalkmilch. Die Reaktion verläuft etwa nach der Gleichung:



Daneben entstehen aber auch Wasserstoff und Calciumphosphit. Überschüssiges  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wird durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  ausgefällt und zusammen mit dem schwerlöslichen Calciumphosphit abfiltriert. Durch Zugabe von Sodalösung und erneutes Filtrieren erhält man eine Natriumphosphitlösung, die durch Ionenaustausch in die freie Säure umgewandelt wird.

##### Herstellung der Phosphorigen Säure

Nach einem Verfahren der Hoechst AG wird phosphorige Säure besonders elegant durch Versprühen von Phosphortrichlorid (bei dem Phosphor bereits in der Oxidationsstufe  $+III$  vorliegt) und Wasserdampf im Überschuss erhalten, wobei die freiwerdende Reaktionswärme zur destillativen Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs sowie des Überschusswassers genutzt wird.



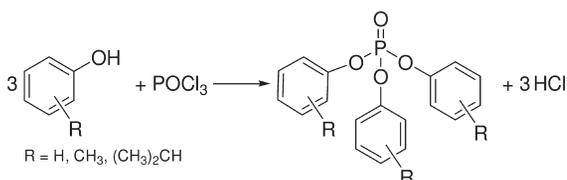
Als Nebenprodukt fällt phosphorige Säure bei der Fettsäurechlorierung und bei der Herstellung von hypophosphoriger Säure an.

### 1.3.5.6 Organische Verbindungen des Phosphors

#### 1.3.5.6.1 Neutrale Phosphorsäureester

##### Herstellung der Triarylphosphate

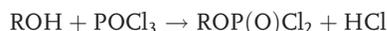
Zu diesen Stoffgruppen gehören Triphenylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Trikresylphosphat und gemischte Isopropylphenyl-phenylphosphate. Ihre Herstellung erfolgt durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid ( $\text{POCl}_3$ ) mit den entsprechenden Phenolen bzw. deren Mischungen – in geringem Überschuss – oberhalb von  $140^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Katalysatoren (Magnesium- oder Kaliumsalzen):



Mit wachsendem Umsetzungsgrad steigt die Reaktionstemperatur an; der Chlorwasserstoff entweicht gasförmig. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige Phenol destillativ abgetrennt. Der Phosphorsäureester kann durch Destillation gereinigt werden. Zur Herstellung der Kresylphosphate darf aus toxikologischen Gründen kein *o*-Kresol verwendet werden. Isopropylphenylphosphate können dagegen aus Gemischen hergestellt werden, die durch Alkylierung von Phenol mit Propen erhalten wurden.

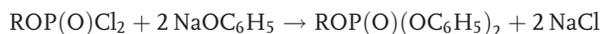
##### Herstellung der Diarylalkylphosphate

Hergestellt werden vor allem Diphenylbutyl-, Diphenyl-2-(ethylhexyl)- und Diphenylisodecylphosphat. Man arbeitet zweistufig: Zunächst wird der Alkohol mit überschüssigem Phosphoroxychlorid zum Alkylesterdichlorid umgesetzt:



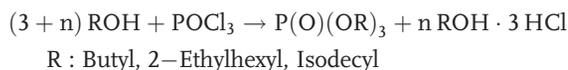
R : Butyl, 2-Ethylhexyl, Isodecyl

Nach destillativer Abtrennung des überschüssigen  $\text{POCl}_3$  wird in der zweiten Stufe das Esterdichlorid mit einer wässrigen Lösung des jeweiligen Natriumphenolats in einer Zweiphasenreaktion zum Triester umgesetzt:



### Herstellung der Trialkylphosphate

Die Substanzklasse der Trialkylphosphate ist durch Reaktion von Phosphorylchlorid mit überschüssigem Alkohol – besonders Ethanol, Butanol, Isobutanol, 2-Ethylhexanol – zugänglich:

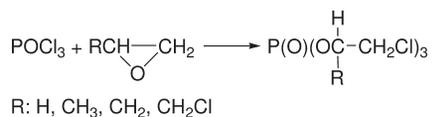


Der Überschuss an Alkohol ist erforderlich, um die Spaltung des gebildeten Triesters durch den Chlorwasserstoff und die damit einhergehende Bildung von Nebenprodukten wie Alkylchloriden sowie Phosphorsäuremono- und -diester (Estersäuren) zurückzudrängen. Die Aufarbeitung geschieht durch Neutralisation des Reaktionsgemisches mit wässrigem Alkali und einer anschließenden Phasentrennung. Bei der Herstellung von Triethylphosphat ist zu beachten, dass mit einem Extraktionsmittel gearbeitet werden muss, da dieser Ester wasserlöslich ist. Aus der organischen Phase wird der überschüssige Alkohol destillativ entfernt und das Triethyl- und Tributylphosphat durch Destillation gereinigt. Aus der wässrigen Phase können nach Ansäuern Dibutyl- und Di-(2-ethylhexyl)-phosphat, die in geringem Umfang als Nebenprodukte gebildet werden, gewonnen werden.

Triethylphosphat wird auch aus Phosphorpentoxid und Diethylether unter Druck (3,5 MPa) bei erhöhter Temperatur (180 °C) in Gegenwart von Ethylenoxid hergestellt.

### Herstellung der Tris(chloralkyl)phosphate

Chloralkylester der Phosphorsäure erhält man durch Reaktion (exotherm) von Alkylenoxiden mit  $\text{POCl}_3$  in Gegenwart von Katalysatoren ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ):

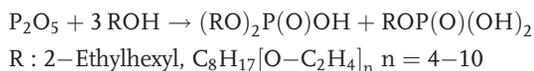


Die gebildeten Ester können nur durch Wäsche – zuerst sauer zur Entfernung der Katalysatoren, dann alkalisch zur Entfernung von Estersäuren – aufgearbeitet werden, da sie sich bei höheren Temperaturen leicht zersetzen.

#### 1.3.5.6.2 Saure Phosphorsäureester

Die unvollständig veresterten Phosphorsäureester – die „sauren Phosphorsäureester“ – werden auf drei unterschiedlichen Wegen erhalten. Sie unterscheiden sich vornehmlich durch die Selektivität, mit der die Reaktion zu Mono- bzw. Diestern führt:

*Gemische von Mono- und Diestern:* Reaktion von Phosphorpentoxid mit Alkoholen:

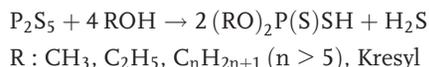


*Gemische von Monoestern:* Reaktion der Alkohole mit Polyphosphorsäure. Diese Variante liefert Gemische der Monoester mit freier Phosphorsäure und bedingt einen nachfolgenden Separationsschritt.

*Reine Diester:* Für die Herstellung reiner Phosphorsäurediester kommt die alkalische Hydrolyse zum Einsatz. Darüber hinaus fallen sie als Nebenprodukt bei der Herstellung von Trialkylestern der Phosphorsäure an.

### 1.3.5.6.3 Herstellung der sauren Dithiophosphorsäureester

Dithiophosphorsäurediester werden durch Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit Alkoholen oder Phenolen erhalten:

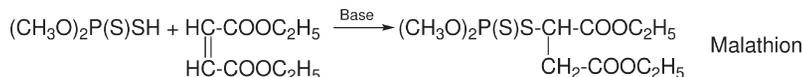


Die exotherme Reaktion muss unter Kühlung durchgeführt werden.

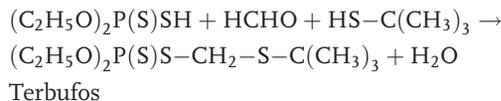
### 1.3.5.6.4 Neutrale Ester der Thio- und Dithiophosphorsäure

#### Herstellung der Dithiophosphorsäure-O,O,S-triester

Die Addition eines sauren Dithiophosphorsäure-O,O-diester an eine C=C- oder C=O-Doppelbindung führt zu einem neutralen O,O,S-Triester. Ein Beispiel ist die Synthese des Insektizids Malathion

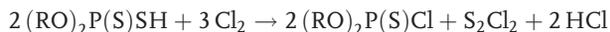


oder die Herstellung des Insektizids Terbufos:



#### Herstellung der Thiophosphorsäure-O,O,O-triester

Die Chlorierung des sauren Dithiophosphorsäure-O,O-dimethyl- oder diethylesters führt unter Abspaltung von Dischwefeldichlorid zum Esterchlorid der Monothiophosphorsäure.



Alternativ sind die Esterchloride auch aus Phosphorsulfochlorid (PSCl<sub>3</sub>) und Alkohol zugänglich. Sie werden anschließend mit OH-funktionellen Verbindungen zu neutralen O,O,O-Triestern der Thiophosphorsäure umgesetzt. Als Beispiel sei die Synthese des Insektizids Methylparathion angeführt:

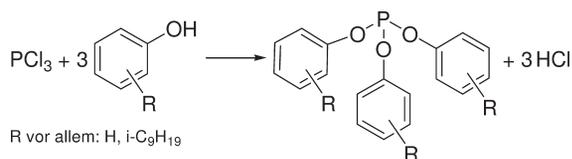


Auf analogem Weg werden auch die Diethylarylester Parathion (E 605) und Chlorpyrifos erhalten.

### 1.3.5.6.5 Neutrale Di- und Triester der Phosphorigen Säure

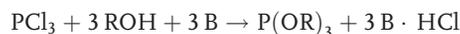
#### Herstellung der Triarylphosphite

Man erhält Triarylphosphite in Analogie zu den Phosphorsäureestern durch Reaktion von Phosphortrichlorid mit Phenolen. Triphenylphosphit wird durch Destillation gereinigt.



#### Herstellung der Trialkylphosphite

Wegen ihrer hohen Empfindlichkeit gegen Chlorwasserstoff kann die Synthese der aliphatischen Phosphorigsäuretriester aus Phosphortrichlorid und Alkoholen nur in Gegenwart molarer Mengen an anorganischen oder organischen Basen erfolgen:



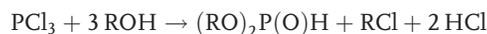
R vor allem: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

B: Ammoniak, Anilin, Trimethylamin u.a.

Die Reaktion ist stark exotherm, und es muss gekühlt werden. Die ausgeübten Verfahren unterscheiden sich in den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur), der eingesetzten Base und der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Die Ester lassen sich durch Destillation reinigen.

#### Herstellung der Dialkylphosphite

Durch Reaktion von Alkoholen mit Phosphortrichlorid in Abwesenheit von Basen erhält man die Phosphorigsäurediester:



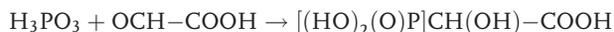
R besonders: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Bei der stark exothermen Reaktion muss dafür gesorgt werden, dass der Chlorwasserstoff schnell aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, um eine Dealkylierung zu vermeiden.

rung der gebildeten Ester zu vermeiden. Die Phosphorigsäurediester lassen sich destillativ reinigen.

#### 1.3.5.6.6 Phosphonsäuren

Einige technisch bedeutsame Phosphonsäuren werden durch Addition von phosphoriger Säure an die C=O-Gruppe einer organischen Verbindung hergestellt. So entsteht Hydroxyphosphonoessigsäure aus  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und Glyoxylsäure,



und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure über kondensierte Zwischenstufen aus  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und Acetanhydrid.



In Gegenwart von Ammoniak oder einer Verbindung mit einer Amino- oder Iminogruppe reagiert phosphorige Säure mit Formaldehyd zu einer Aminomethylenphosphonsäure. Die Phosphonomethylierung läuft im sauren Medium ab und wird durch Chlorid katalysiert, weshalb häufig ein salzsaures  $\text{PCl}_3$ -Hydrolysat als phosphorhaltiger Rohstoff verwendet wird. Es werden in der Regel alle N-H-Wasserstoffatome der Ausgangsverbindung durch eine  $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ -Gruppe ersetzt, so dass ausgehend von Ammoniak Amino-tri(methylenphosphonsäure) (AMP) entsteht.



Ausgehend von Diethylentriamin wird Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) erhalten und aus Iminodiessigsäure *N*-(Phosphonomethyl)-iminodiessigsäure. Letztere ist ein Zwischenprodukt für die Herstellung von *N*-(Phosphonomethyl)glycin (Glyphosat). Aus Dimethylphosphit und Maleinsäuredimethylester entsteht der Phosphonobernsteinsäuretetramethylester, der als Zwischenprodukt für die Herstellung von 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC, Bayhibit® AM, Bayer AG) dient.

## 1.4

### Schwefel und Schwefelverbindungen

#### Quergelesen

Schwefel ist auf der Erde weit verbreitet. Schwefel kommt in der unbelebten Natur gediegen und gebunden vor und ist als ein Bestandteil der Eiweiße ebenfalls in der Biosphäre anzutreffen. In nichtelementarer Form kommt er in Sulfaten (Gips), in sulfidischen Erzen (z.B. in Schwefelkies, Kupfer-, Zink-, Blei-, Nickel- und Cobaltsulfiden) sowie in fossilen Brennstoffen vor, wobei er in

Erdgas und -öl sowohl an Wasserstoff als auch an Kohlenstoff gebunden vorliegt. Die Weltreserven an Schwefel werden auf 25 Mrd. t geschätzt. 2009 wurden weltweit ca. 70,3 Mio. t Schwefel in elementarer Form produziert. 60 % des Schwefels wurden hiervon aus Erdgas und Erdöl hergestellt.

Wichtigste Schwefelverbindung ist die Schwefelsäure. Im Jahre 2010 wurden weltweit ca. 200 Mio. t 100 %ige Schwefelsäure hergestellt. Wichtigste Ausgangsverbindung zur Schwefelsäureherstellung ist Schwefeldioxid, das durch Oxidation von elementarem Schwefel, durch Rösten von sulfidischen Erzen oder durch Wiederaufarbeitung von Abfallschwefelsäure gewonnen werden kann. Das Schwefeldioxid wird ausschließlich nach dem Kontaktverfahren zu Schwefeltrioxid oxidiert und in Schwefelsäure absorbiert.

Schwefelsäure wird zu mehr als 50 % für die Herstellung von Düngemitteln verwendet. Weiterhin wird Schwefelsäure in vielen chemischen Prozessen eingesetzt und ist ein Grundprodukt der chemischen Industrie.

Weitere wichtige Schwefelverbindungen sind Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid, chlorierte Schwefelverbindungen und die Salze von schwefelhaltigen Säuren.

#### 1.4.1

##### Allgemeines

Schwefel (Formelzeichen S) ist das Element mit der Ordnungszahl 16 und steht in der 6. Hauptgruppe des Periodensystems. Schwefel ist bei Raumtemperatur ein gelber Feststoff und kommt aufgrund seiner Tendenz zur Ausbildung von Ketten und Ringen in unterschiedlichen Formen  $S_x$  ( $x = 2$  bis Million) vor. Seine relative Atommasse beträgt 32,066 g/mol. Bei Raumtemperatur ist der hellgelbe rhombische Octaschwefel (auch als  $\alpha$ - $S_8$  bezeichnet), der aus acht Schwefelatomen, die in Ringform angeordnet sind, besteht, thermodynamisch stabil. Wird Schwefel erhitzt, so wandelt sich der rhombische Schwefel bei 95,6 °C in eine monokline Form, den  $\beta$ - $S_8$ , um, die bei 119,6 °C schmilzt. Bei 445 °C geht Schwefel in die Gasphase über und baut mit steigender Temperatur bis ca. 2200 °C das  $S_8$ -Molekül schrittweise bis zum Schwefelatom ab.

Schwefel ist unlöslich in Wasser und nur schwer bis gering löslich in organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Ether, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton. In Kohlenstoffdisulfid löst sich Schwefel hingegen leicht.

Schwefel kommt in der unbelebten Natur gediegen und gebunden vor und ist als ein Bestandteil der Eiweiße ebenfalls in der Biosphäre anzutreffen. Aus diesem Grund ist Schwefel auch in Erdöl, Steinkohle und Erdgas enthalten.

#### 1.4.2

##### Wirtschaftliche Bedeutung und Verwendung

2009 wurden weltweit ca. 70,3 Mio. t Schwefel in elementarer Form produziert. 60 % des Schwefels wurden aus Erdgas und Erdöl hergestellt. Als Beiprodukt

metallurgischer Prozesse fielen bezogen auf den Schwefelgehalt ca. 20 Mio. t Schwefel als Säure an. Lediglich 3 % der Schwefelproduktion stammen noch aus Elementarschwefelvorkommen, deren Ausbeutung nahezu bedeutungslos geworden ist. So hat das Frasch-Verfahren (s. Abschnitt 1.4.4.1) im Wesentlichen nur noch historische Bedeutung. 2001 wurde in den USA die letzte nach dem Frasch-Verfahren arbeitende Anlage stillgelegt. Lediglich in Polen wurden 2008 noch gewisse Mengen nach diesem Verfahren gewonnen (0,76 Mio. t).

Die größten Schwefelproduzenten im Jahre 2009 sind:

USA	9,80 Mio. t
Kanada	9,30 Mio. t
China	8,50 Mio. t
Russland	7,17 Mio. t

Die deutsche Produktion wird immerhin mit 2,3 Mio. t angegeben. Insgesamt wird in Zukunft u.a. durch die Notwendigkeit der Erschließung schwefelreicher Erdgasquellen mit einer Überproduktion an Schwefel als zwangsweise anfallendem Beiprodukt gerechnet. Teilweise gibt es bereits Überlegungen zu einer Untertagedeponierung von überschüssigem Schwefel.

Ca. 85 bis 90 % des Elementarschwefels werden für die Herstellung von Schwefelsäure verbraucht. Eingesetzt wird Elementarschwefel ferner für die Produktion von Schwefeldioxid, Schwefelkohlenstoff, Phosphorpentasulfid, Thiosulfaten und Schwefelfarbstoffen, als Kautschukvulkanisationsmittel, für die Herstellung schwefelhaltiger Kitten, Schwarzpulver und Feuerwerkskörper, Schwefelbeton, Depotdüngern sowie in der Pharmazie. Der Schwefelverbrauch Deutschlands wird für 2006 mit 743 kt angegeben.

### 1.4.3

#### Vorkommen und Rohstoffe

Schwefel ist auf der Erde weit verbreitet. Man findet ihn als elementaren Schwefel in sedimentären Lagerstätten (domartige Formationen von Steinsalz, Gips und Kalkstein, vor allem in der mexikanischen Bucht, Sizilien und Polen) oder in Lagerstätten vulkanischen Ursprungs (z.B. im ostasiatischen Becken entlang der Philippinen und Japan).

In nichtelementarer Form kommt er in Sulfaten (Gips), in sulfidischen Erzen (z.B. in Schwefelkies, Kupfer-, Zink-, Blei-, Nickel- und Cobaltsulfiden) sowie in fossilen Brennstoffen vor, wobei er in Erdgas und -öl sowohl an Wasserstoff als auch an Kohlenstoff gebunden vorliegt. Kohle enthält Schwefel als anorganisches oder organisches Sulfid. Die Bedeutung der Schwefelvorkommen in Erdgas und Erdöl als Rohstoffquelle für Schwefelverbindungen wächst. Die Weltreserven des Schwefels werden auf 25 Mrd. t geschätzt.

#### 1.4.4

#### Herstellung von Schwefel

##### 1.4.4.1 Schwefel aus Elementarschwefelvorkommen

Aus tiefer liegenden Lagerstätten einer bestimmten geologischen Struktur, wie sie in Salzdomen (auf Salz sitzen undurchlässige Schichten von Anhydrit, darüber liegt schwefelhaltiger Kalk) z.B. längs des Golfes von Mexiko, in Kanada oder im Iran vorliegen, wird elementarer Schwefel durch Einpressen von heißem Wasser (ca. 165 °C) unter Druck (ca. 25 bar) und Herauspumpen des geschmolzenen flüssigen Schwefels gewonnen (Frasch-Verfahren). Dazu werden in ein Bohrloch, welches bis in die Anhydritschicht des Domes getrieben wird, drei koaxiale Rohre eingebracht. Das äußere Rohr ist am unteren Ende mit Schlitzfenstern versehen und wird bis auf den Grund des Bohrloches abgelassen. Das eingepresste heiße Wasser tritt aus den Schlitzfenstern aus, schmilzt den Schwefel in der Umgebung auf und drückt ihn durch die unteren Schlitzfenster des äußeren Rohres in das Innenrohr, wo die Schwefelschmelze nach oben in das Innenrohr steigt. Durch Einblasen von Pressluft (40 bar) über das innerste Rohr wird der geschmolzene Schwefel nach oben gedrückt. Die Wirkungsgrenze einer Bohrung liegt bei etwa 50 bis 80 m, die Ausbeute eines Bohrloches reicht bis zu 300 t Schwefel pro Tag.

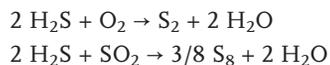
Liegen die sedimentären Lagerstätten in der Nähe der Erdoberfläche, so wird das Schwefelerz bergmännisch abgebaut. Gewonnen wird der Schwefel aus diesen Schwefelerzen durch Ausschmelzen (Sizilien) bzw. durch Destillation bei Temperaturen oberhalb von 440 °C. Auch die Kombination von Flotation mit anschließendem Ausschmelzen wird praktiziert (Polen).

##### 1.4.4.2 Schwefel aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid

Schwefelwasserstoff ist u.a. in Erdgas, Raffinerie-, Synthese- und Koksofengas enthalten. Er muss vor der Verwendung bzw. Weiterverarbeitung dieser Gase entfernt werden. Dies geschieht durch chemische oder physikalische Wäschen; durch Regeneration der Absorptionsflüssigkeiten gewinnt man Schwefelwasserstoff in konzentrierter Form.

Die Überführung von Schwefelwasserstoff in elementaren Schwefel erfolgt mit Hilfe des exotherm verlaufenden Claus-Prozesses.

Eine typische Claus-Anlage besteht aus Brennkammer, Abhitzeessel und zwei Reaktoren, die mit Katalysator gefüllt sind. Das schwefelwasserstoffhaltige Gas wird zusammen mit der stöchiometrischen Menge an ggf. mit Sauerstoff angereicherter Luft und Heizgas in die Brennkammer geleitet, wo ca. 60 bis 70 % des Schwefelwasserstoffs in Schwefel umgewandelt werden und die Reaktionen



ablaufen.

Das aus der Brennkammer kommende Prozessgas wird im Abhitzeessel auf die im ersten Reaktor benötigte Reaktionstemperatur von etwa 300 °C abgekühlt. In

diesem Reaktor, der mit einem Cobalt-Molybdänkatalysator (auf Aluminiumoxid als Träger) gefüllt ist, wird die Umsetzung bis zu 80–85 % Schwefelwasserstoffumwandlung weitergeführt. Nach Auskondensieren des gebildeten Schwefels bei Temperaturen unterhalb von 170 °C bringt man die Reaktionsgase auf die Reaktionstemperatur des zweiten Reaktors (ca. 220 °C), wo an hochaktiven Aluminiumoxidkatalysatoren mit großer Oberfläche (200 bis 300 m<sup>2</sup>/g) die Restmengen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid miteinander reagieren.

Die Schwefelausbeuten liegen zwischen 96 % (bei zwei Kontaktöfen) und 98 % (bei drei Kontaktöfen). Die Abgase aus Claus-Anlagen müssen gereinigt werden; dazu gibt es eine Reihe von Verfahren. Im sog. Superclaus-Prozess werden mit Hilfe verbesserter Katalysatoren Ausbeuten von bis zu 99,5 % erreicht.

#### 1.4.4.3 Schwefel aus Pyrit

Durch Erhitzen von Schwefelkies auf etwa 1200 °C unter Luftausschluss spaltet sich Schwefel unter Bildung von flüssigem Eisen(II)-sulfid (Outokumpu-Verfahren) ab.

### 1.4.5

#### Herstellung und Verwendung von Schwefelverbindungen

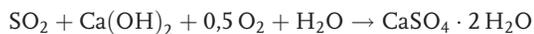
##### 1.4.5.1 Schwefeldioxid, 100 %ig

Zur Herstellung von 100 %igem Schwefeldioxid gibt es eine Reihe von Verfahren.

Bei dem Absorptionsverfahren wird Schwefeldioxid mit einem Lösungsmittel aus SO<sub>2</sub>-haltigen Gasen abgetrennt. Als Absorptionsmittel wird Wasser bei Normaldruck oder bei erhöhtem Druck (ca. 5 bar) eingesetzt. Das absorbierte Schwefeldioxid wird mit Wasserdampf ausgetrieben. Auch mit starken alkalischen Lösungen (z.B. mit Alkali- und Erdalkalihydroxiden) sowie mit Ammoniak und in zunehmendem Maße mit Alkalisalzen schwacher anorganischer und organischer Säuren (z.B. mit Natriumcarbonat oder Citraten), lässt sich Schwefeldioxid absorbieren und durch Säurezusatz wieder austreiben. Gelegentlich setzt man auch aliphatische oder aromatische Amine ein, wobei das früher benutzte Sulfidin-Verfahren mit wässrigen Lösungen von Xylidin oder Toluidin heute nicht mehr angewandt wird. In den USA benutzt man aber das DMA-(*N,N*-Dimethyl-anilin)-Verfahren.

Beim Wellman-Lord-Verfahren wird eine wässrige Lösung von Natriumsulfit und Natriumhydrogensulfit als Absorptionsmittel eingesetzt. Dieses Verfahren wird im Wesentlichen zur Entschwefelung von Rauchgasen aus Kraftwerken und Endgasen aus Claus-Anlagen eingesetzt.

Zur Entschwefelung von Kraftwerksrauchgasen werden aber insbesondere Kalk- und Kalksteinverfahren eingesetzt. Dabei wird das Rauchgas mit einer wässrigen Flüssigkeit gewaschen, welche die zur Neutralisierung der sauren Rauchgaskomponenten notwendigen Mengen an Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat enthält. Endprodukte sind Calciumsulfit/Calciumsulfatschlamm oder bei vollständiger Oxidation Gips:



Neben diesen Nasswäscheverfahren existieren zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Rauchgasen auch trockene Reinigungsverfahren, wie die Umwandlung von Schwefeldioxid an Aktivkohle (Verfahren der Bergbauforschung).

Beim Kondensationsverfahren wird Schwefeldioxid aus Röst- oder Schwefelverbrennungsgasen durch Druckerhöhung auf ca. 5 bar und Abkühlung mit Gegenstromkühlern, die mit flüssigem Ammoniak gekühlt werden, in flüssiger Form abgeschieden.

Durch Umsetzung von Schwefel mit Schwefeltrioxid in Oleum entsteht Schwefeldioxid,



welches durch Behandlung mit Schwefelsäure von Schwefeltrioxid befreit wird. Bei modernen Verfahren wird Schwefeltrioxid nicht als Oleum, sondern unverdünnt in flüssiger Form eingesetzt, ebenso der Schwefel. Als Reaktionsmedium dienen z.B. 25 %iges Oleum oder flüssiger Schwefel.

*Verwendung:* Die  $\text{SO}_2$ -Produktion in Europa als Handelsgut wird für 2010 mit 0,5 Mio. t angegeben. Zu etwa 70 % dient es zur Erzeugung von schwefelhaltigen Chemikalien wie Sulfiten, Hydrogensulfiten, Thiosulfiten und Dithioniten, von Salzen der Hydroxyalkansulfinsäure und von Alkansulfonaten. Eingesetzt wird es weiterhin u. a. bei der Zellstofffabrikation (etwa 15 % der Erzeugung), bei der chemischen Manganerzaufbereitung und der Entfernung schwefelhaltiger Verunreinigungen aus Mineralölen. Es dient auch als Desinfektions- und Konservierungsmittel in der Nahrungsmittelindustrie (etwa 15 % der erzeugten Menge) und zur Wasseraufbereitung.

#### 1.4.5.2 Schwefeltrioxid, 100 %ig

*Herstellung:* Reines Schwefeltrioxid wird technisch aus Oleum durch Destillation in Fallfilm- oder Umlaufverdampfern aus Edelstahl und Verflüssigung der Dämpfe gewonnen, wobei 27 °C nicht unterschritten werden dürfen, um ein Erstarren des Schwefeltrioxids zu verhindern. Bei längeren Transportzeiten wird die Bildung fester Schwefeltrioxidmodifikationen durch Entfernen von Wasser und Zugabe von Stabilisatoren, wie z.B. Thionylchlorid oder Oxalchlorid, verhindert.

*Verwendung:* 100 %iges Schwefeltrioxid wird zur Herstellung von Chlorsulfonsäure, Thionylchlorid, Aminosulfonsäure, Dimethylsulfat und zur Sulfonierung organischer Substanzen, insbesondere in der Waschmittelindustrie, eingesetzt. Es verdrängt immer mehr die Chlorsulfonsäure als Sulfonierungsmittel, weil dabei kein korrosiver Chlorwasserstoff frei wird. Europaweit wurden 2010 etwa 300 000 t produziert.

### 1.4.5.3 Schwefelsäure

Schwefelsäure wird in vielen chemischen Prozessen eingesetzt, sie ist daher eines der Grundprodukte der chemischen Industrie. Lange Zeit war sie ein Indikator für den Leistungsstand der chemischen Industrie des jeweiligen Landes. Im Index ausgewählter Industrieprodukte der Vereinten Nationen als Leitindex für die Weltgüterproduktion wird sie jedoch seit 2004 nicht mehr geführt.

In jüngerer Zeit wurden eine Reihe großtechnischer Verfahren so umgestellt, dass sie ohne Schwefelsäure auskommen. Zudem spielt das Recycling gebrauchter Säuren eine Rolle. Beispielsweise lag deren Anteil bei der US-amerikanischen Produktion 2010 bei knapp 10 %.

Der weltweite Gesamtkonsum an Schwefelsäure betrug 2008 ca. 195 Mio. t. Insgesamt ist weltweit der Schwefelsäureverbrauch im Zeitraum von 1990 bis 2008 um 25 % gestiegen. Etwa 28 % der Weltproduktion wurden 2008 in China verbraucht, 19 % in den USA. Westeuropa hat demgegenüber einen Anteil von etwa 7 % am Weltverbrauch (Tab. 1.10).

**Tabelle 1.10** Verbrauch Schwefelsäure nach Weltregionen (2008)

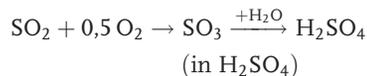
China	28 %
USA	19 %
Afrika	10 %
Staaten der ehem. UdSSR	8 %
Zentral- und Süd Amerika	7 %
Westeuropa	6 %

In der EU wurden 2010 etwa 23,9 Mio. t Schwefelsäure produziert, davon entfallen auf Deutschland 5,7 Mio. t. Der Großteil davon wurde im Inland verbraucht. Die USA produzierten 2010 32,9 Mio. t Schwefelsäure (Tab. 1.11).

**Tabelle 1.11** Schwefelsäureproduktion (in Mio. t 100 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

	1993	2010
Welt	135,3	ca. 200
USA/Kanada	41,3	ca. 60
Asien	33,5	k.A.
EU	–	23,9
Osteuropa	19,3	k.A.
Westeuropa	17,0	k.A.
Afrika	16,4	k.A.
Lateinamerika	6,2	k.A.
BR Deutschland	3,5	5,7
Frankreich	2,5	1,2
Spanien	2,2	4,0

Schwefelsäure wird aus Schwefeldioxid hergestellt, welches zu Schwefeltrioxid oxidiert wird. Dieses setzt man mit Wasser in konzentrierter Schwefelsäure zu Schwefelsäure um.



Neben dieser Frischsäure gibt es Schwefelsäuren, die in zunehmendem Maße durch Aufarbeitung gebrauchter Schwefelsäuren gewonnen werden.

In den letzten Jahren hat sich die Herstellung von Schwefeldioxid bzw. Schwefelsäure zunehmend auf Elementarschwefel als Rohstoff ausgerichtet. Weltweit werden mehr als 60 % der Frischschwefelsäure aus Elementarschwefel erzeugt. In den USA lag der Anteil 2010 bei 76 %.

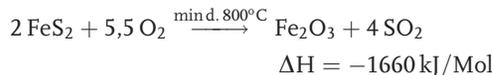
Die Produktion von Schwefelsäure als Beiprodukt, hier vor allem aus der Kupferkiesgewinnung, betrug 2008 etwa 50 Mio. t, damit ungefähr  $\frac{1}{4}$  der Weltproduktion. In der Bundesrepublik Deutschland stellten in der Vergangenheit Zinkblende, Bleiglanz und Kupferkies wichtige Rohstoffquellen dar. Diese Erze wurden zur Gewinnung der Metalle eingesetzt, wobei als Nebenprodukt Schwefelsäure, die sog. Metallsäure, erzeugt wurde. Nichtsdestotrotz wurden auch 2008 noch Schwefelprodukte mit insgesamt 600 000 t Schwefelgehalt als Beiprodukt von Verhüttungsprozessen gewonnen. Aufgrund der gewachsenen Anstrengungen im Umweltschutz ist der Anteil an Abfallschwefelsäure, z.B. aus Nitrierungsreaktionen oder der Erdölraffination, in den letzten 20 Jahren deutlich angestiegen.

Der Einsatz von Pyrit hat demgegenüber in der Bundesrepublik Deutschland, wie auch weltweit, aus Kosten- und Umweltschutzgründen stark an Bedeutung eingebüßt.

#### 1.4.5.3.1 Schwefeldioxid zur Schwefelsäureherstellung

Die Verbrennung von Schwefel zu Schwefeldioxid ist exotherm; sie erfolgt technisch in Verbrennungsöfen mit Zerstäuberbrennern für flüssigen Schwefel mit getrockneter Luft als Oxidationsmittel. Flüssiger Schwefel wird mit einer Temperatur von 140 bis 150 °C (bei dieser Temperatur hat flüssiger Schwefel ein Viskositätsminimum) mittels Düsen in fein verteilter Tröpfchenform in Brennkammern eingesprüht. Man unterscheidet dabei zwischen Druckzerstäubern, Zweistoffbrennern und Rotationszerstäubern. Bei Letzteren wird 150 °C heißer Schwefel auf die Innenwand eines mit 4000 bis 6000 U/min rotierenden Bechers geleitet, wo er sich als Film absetzt. Der Becher ist mit einem Ringspalt umgeben, über den mit hoher Geschwindigkeit Luft geleitet wird. Durch diesen in den Ofen eintretenden Luftstrom und durch die Fliehkraft wird der Schwefelfilm zerstäubt und anschließend verbrannt. Die Konzentration an Schwefeldioxid im austretenden Gasgemisch wird mit Luft auf 9 bis 11,5 % Volumenanteil eingestellt; der im Gasgemisch vorhandene Gehalt an Sauerstoff reicht für die sich anschließende Erzeugung von Schwefeltrioxid. Die heißen Gase werden dann über einen Abhitzekeessel, in dem Wasserdampf erzeugt wird, auf etwa 450 °C abgekühlt. Eine Reinigungsoperation ist nicht notwendig.

Aus sulfidischen Erzen wird Schwefeldioxid durch Abrösten gewonnen. Pyrit z.B. wird entsprechend der Gleichung



in Schwefeldioxid und Eisenoxid (Abbrand) übergeführt.

Diese Reaktion wird in Etagenöfen, in Drehrohröfen oder in Wirbelschichtöfen, die heute bevorzugt werden, durchgeführt.

In Etagenöfen, die bis zu 15 Etagen haben, wird das zerkleinerte Material durch Rührarme bewegt und von einer Etage zur anderen transportiert, wodurch die Oberfläche des Röstgutes dauernd erneuert wird. Die Röstgase verlassen den Ofen mit 9 bis 12 % Schwefeldioxid und 700 bis 750 °C. Sie werden über Abhitzeessel abgekühlt, wobei Dampf erzeugt wird.

Im Drehrohröfen werden Pyrit und Luft im Gegenstrom innig gemischt. Mittels eingebauter Rohrschlangen, in denen Wasser verdampft wird, um die Reaktionswärme als Nutzwärme abzuführen, wird das Reaktionsgut gekühlt.

In Wirbelschichtöfen, die aus einem zylindrischen Röstschacht bestehen, der sich nach oben hin konisch zu einem Beruhigungsraum erweitert, wird das sulfidische Material bei 650 bis 900 °C abgeröstet. Über einen Rost tritt dabei Luft ein, die sich gleichmäßig im Schacht verteilt und eine im Wesentlichen aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abbrand bestehende Wirbelschicht erzeugt. Die heißen Gase, die bis zu 14 % Schwefeldioxid und wenig Schwefeltrioxid enthalten, werden in einem Abhitzeessel abgekühlt, wobei sich je Tonne Pyrit mit 45 bis 50 % Schwefel etwa 1,5 t Dampf (40 bar) gewinnen lassen.

Auch zur Abröstung von Zinkblende setzt man die Wirbelschichttechnik ein. Die Röstung von Bleisulfiden dagegen erfolgt auf Bandsinteranlagen.

Unabhängig vom Röstverfahren müssen die heißen, schwefeldioxidhaltigen Röstgase gereinigt werden, um sie für die Herstellung von Schwefeltrioxid einsetzen zu können. Die aus den Abhitzeesseln austretenden Gase werden dazu zunächst mit Hilfe eines Zyklons und eines Elektrofilters bei so hohen Temperaturen entstaubt, dass keine Schwefelsäure – aus dem Schwefeltrioxidanteil im Röstgas – kondensiert. Da die Gase dann noch alle Verunreinigungen enthalten, die bei 350 bis 400 °C flüchtig sind – insbesondere Arsentrioxid –, muss auf ca. 60 bis 80 °C gekühlt und gewaschen werden. Dies erfolgt in säurefesten Venturi-Wäschern und Kühlern. Anschließend werden die feuchten, schwefeltrioxidfreien Röstgase mit Schwefelsäure getrocknet; dabei resultiert ein ca. 40 °C kaltes Gas, das 12 bis 14 % Volumenanteil Schwefeldioxid enthält.

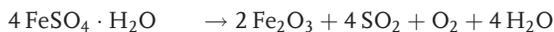
Metallsulfate lassen sich zu Schwefeldioxid spalten. So wird im Müller-Kühne-Verfahren Calciumsulfat (Naturgips oder -Anhydrit, Gips aus Phosphorsäureherstellung) mit Kohle in Gegenwart von Ton und Sand im ersten Teil eines Drehrohröfens zwischen 700 °C und etwa 1200 °C umgesetzt. Dabei entsteht zunächst neben Kohlendioxid Calciumsulfid, welches weiter zu Calciumoxid und Schwefeldioxid reagiert:



Das Gas, das den Ofen verlässt, enthält 7 bis 10 % Volumenanteil Schwefeldioxid.

Das Calciumoxid wird mit Sand und Ton im zweiten Teil des Drehrohrofens auf 1200 bis 1400 °C erhitzt, wobei sich Portlandzement bildet.

Auch beim Recycling von sog. Dünnsäure aus der Titandioxidproduktion nach dem Sulfatverfahren werden Metallsulfate zu Schwefeldioxid gespalten. Die nach Aufschluss und Hydrolyse (s. Abschnitt 6.8.2.1.4) anfallende 20 bis 25 %ige Schwefelsäure enthält 8 bis 15 % an gelösten Metallsulfaten, hauptsächlich Eisensulfat neben Aluminium- und Magnesiumsulfat. Bei dem derzeit vorwiegend praktizierten Verfahren wird die Dünnsäure einer mehrstufigen Eindampfung im Vakuum auf 65 bis 70 %ige Säure unterzogen. Die dabei auskristallisierenden Metallsulfate werden abgetrennt, mit Koks und Schwefel bzw. Pyrit als Brennstoff gemischt und im Wirbelbettofen bei etwa 1000 °C gespalten. Durch Einsatz eines Überschusses an Brennstoff wird der bei der Spaltung entstehende Sauerstoff entfernt und so die Bildung von störendem Schwefeltrioxid durch Reoxidation des Schwefeldioxids vermieden:



Die Reaktionsgase werden in einem Abhitzesystem unter Dampfgewinnung auf etwa 300 °C abgekühlt und gereinigt. Der im Wesentlichen aus Eisen(III)-oxid bestehende Abbrand kann in der Metall- oder Zementindustrie eingesetzt werden.

Die nur noch Reste von Metallsulfaten (3 bis 5 %) enthaltende 65 bis 70 %ige Schwefelsäure wird entweder direkt oder nach weiterer Aufkonzentrierung auf 80 bis 90 % zusammen mit 96 %iger Säure oder Oleum – aus einer mit dem Schwefeldioxid der Metallsulfatspaltung gespeisten Doppelkontakanlage – wieder für den Aufschluss von Titanerz eingesetzt.

Schwefeldioxid lässt sich auch aus Abfallschwefelsäuren durch deren Spaltung gewinnen. Verunreinigte Schwefelsäuren fallen bei vielen Prozessen an, vor allem in der organischen Chemie, der Petrochemie und der Metallindustrie. Der sicherste Weg zur Vermeidung von Abfallproblemen und möglichen Umweltbelastungen ist die thermische Spaltung unter Bildung von Schwefeldioxid nach



und dessen anschließende Überführung in Schwefelsäure, die wieder verwendet

werden kann. Voraussetzung dafür – auch aus wirtschaftlichen Gründen – ist allerdings, dass die Abfallschwefelsäure mindestens 60 % Massenanteil Schwefelsäure enthält. Dünnere Säuren müssen vor der Spaltung konzentriert werden (was mit hohen Kosten verbunden ist), um eine Mindestkonzentration an Schwefeldioxid zu erreichen, die für die Überführung des gebildeten Schwefeldioxids in Schwefeltrioxid erforderlich ist, zumal das Spaltgas durch die Direktbeheizung mit Rauchgasen erheblich verdünnt wird. Je nach Art der Verunreinigung kann die thermische Spaltung unter reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen durchgeführt werden, wobei die organischen Verunreinigungen entweder zu Kohlenstoff reduziert oder zu Kohlendioxid oxidiert werden. Die benötigte Energie für den Schwefelsäurespaltprozess wird in der Regel durch direktes Verbrennen von gasförmigen oder flüssigen Brennstoffen zugeführt.

Säureabfälle aus Raffinationsprozessen der Petrochemie werden z.B. reduzierend aufgearbeitet. Dabei werden die Säureteere oder -harze durch Erhitzen in reduzierender Atmosphäre (Rauchgas, ca. 1000 °C) in einem Drehrohrofen in Koks umgewandelt. In einer Variante dieses Verfahrens erzeugt man die Energie durch Verbrennen von Koks, der dem Drehrohrofen zugeführt wird, wobei der entstehende Koks mit verbrannt wird.

Die oxidierend arbeitenden Verfahren haben den Vorteil, dass die organischen Verunreinigungen bereits im Spaltreaktor zu Kohlendioxid verbrannt werden. Dazu werden die zur Spaltenergieerzeugung eingesetzten Energieträger – Heizöl oder gasförmige Brennstoffe – mit Luft im Überschuss verbrannt. Die Spaltung findet in einem ausgemauerten Ofen bei ca. 1000 °C statt, wobei die Abfallsäure durch Vermischen mit den etwa 1800 °C heißen Rauchgasen mit Hilfe eines Rotationszerstäubers fein verteilt wird. Die mit ca. 1000 °C austretenden schwefeldioxidhaltigen Gase werden in einem Abhitzeessel abgekühlt, wobei Dampf erzeugt wird, und anschließend gereinigt, ehe sie zur Schwefelsäureproduktion geleitet werden.

Der Energiebedarf der Säurespaltung ist hoch. Für die Spaltung einer 70 %igen Abfallsäure bei 1000 °C unter oxidierenden Bedingungen sind ungefähr 6,36 Mio. kJ pro Tonne Schwefelsäure (100 %ig) aufzubringen. Nahezu die Hälfte davon (46 %) sind für die Dehydratation der 70 %igen Säure sowie für die Verdampfung von Wasser und Schwefelsäure und für die Erwärmung der Gase von 20 auf 240 °C erforderlich. Die eigentliche Spaltung verbraucht ungefähr 30 % der Gesamtenergie, der Rest dient zur Erwärmung der Reaktionsprodukte auf etwa 1000 °C; dieser Teil kann im Allgemeinen zurück gewonnen werden.

#### 1.4.5.3.2 Umwandlung von Schwefeldioxid in Schwefelsäure

Die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid und dessen Überführung in Schwefelsäure erfolgt heute fast ausschließlich nach dem Kontaktverfahren, insbesondere dem Doppelkontaktverfahren; das Bleikammerverfahren spielt keine Rolle mehr.

Dem *Kontaktverfahren* zur Oxidation von Schwefeldioxid liegt das Gleichgewicht



zugrunde; es stellt sich nur in Gegenwart eines Katalysators genügend schnell ein. Da es sich andererseits mit steigender Temperatur zugunsten der Ausgangsmaterialien verschiebt, muss bei möglichst tiefer Temperatur gearbeitet werden, wobei die untere Temperaturgrenze durch die Betriebstemperatur des Katalysators bestimmt wird. Ein höherer Schwefeldioxidumsatz kann dadurch erreicht werden, dass man die Konzentration des gebildeten Schwefeltrioxids erniedrigt (Doppelkontaktverfahren) oder unter erhöhtem Druck (5 bar) arbeitet (Verfahren von Uguine-Kuhlmann).

Als Katalysatoren werden heute in der Technik nur Vanadiumpentoxidkatalysatoren verwendet. Es handelt sich dabei um  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , die auf einem porösen Träger (Kieselgur) aufgebracht sind. Im Bereich 420...650 °C bildet sich ein zweikerniger Vanadylkomplex, der  $\text{SO}_2$  durch Aufnahme von  $\text{O}_2$  und schrittweise Abgabe von O zu  $\text{SO}_3$  oxidiert. Unterhalb 400 °C wird  $\text{V}^{\text{V}}$  durch  $\text{SO}_2$  zu  $\text{V}^{\text{IV}}\text{OSO}_4$  reduziert, wodurch der Katalysator irreversibel inaktiviert wird. Die Änderung der Wertigkeit zwischen  $\text{V}^{\text{IV}}$  und  $\text{V}^{\text{V}}$  als Katalysemechanismus gilt als überholt.

Die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid erfolgt zumeist am klassischen Hordenkontakt (Abb. 1.18). In einem Kontaktkessel befinden sich dabei vier bis fünf Siebböden, auf welche die Katalysatormasse aufgeschüttet ist. Durch diese Horden strömt von oben nach unten das schwefeldioxidhaltige Gas, welches mit getrockneter Luft auf ca. 10 % Volumenanteil Schwefeldioxid eingestellt und vor

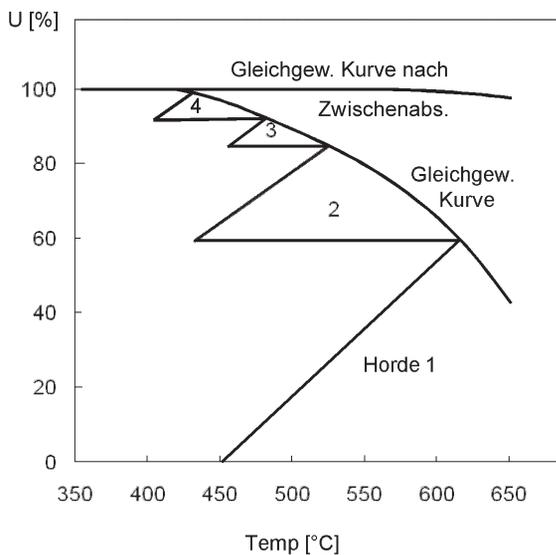


Abb. 1.18 Oxidation am Hordenkontakt

der ersten Horde ca. 450 °C heiß ist. Beim Durchgang durch die erste Horde erhitzt sich das Gas auf ca. 620 °C. Vor Eintritt in die zweite Horde muss es wieder auf ca. 450 °C abgekühlt werden. Bei Anlagen, die Schwefeldioxid aus Abröstprozessen verarbeiten, wobei das gereinigte Gas kalt ist, wird dieses kalte Gas in den Wärmetauschern als Kühlmittel eingesetzt. Dabei heizt es sich auf ca. 450 °C auf. Im Falle von schwefeldioxidhaltigem Gas aus der Schwefelverbrennung, das bereits 450 °C heiß ist und daher nicht als Kühlmittel verwendet werden kann, wird mit Hilfe von Verdampfern Wasserdampf gewonnen.

Man unterscheidet zwei Verfahren zur Herstellung von Schwefeltrioxid aus Schwefeldioxid an Hordenkontakten.

Im *Normalkontaktverfahren* (Einfachkontaktverfahren) werden die Reaktionsgase ohne Zwischenabsorption des Schwefeltrioxids durch vier Horden geleitet, wobei sie nach jedem Hordendurchgang auf 450 °C, in den unteren Horden auf 430 °C, abgekühlt werden. Nach der ersten Horde haben sich 60 bis 63 % des Schwefeldioxids zu Schwefeltrioxid umgesetzt, nach der zweiten Horde 89 bis 90 %, nach der vierten Horde ist der maximal mögliche Umsatz von 98 %, bezogen auf Schwefeldioxid, annähernd erreicht.

Höhere Schwefeldioxid-Umsätze (99,6 bis 99,7 %) werden mit dem *Doppelkontaktverfahren*, welches von der Bayer AG entwickelt wurde, erzielt. Dabei wird das Gas an den ersten drei Horden genauso umgesetzt wie beim Normalkontaktverfahren.

Nach der dritten Horde wird das Schwefeltrioxid aus dem Reaktionsgas (Umsatz 90 bis 93 %, bezogen auf Schwefeldioxid) durch Absorption in 98,5 bis 99 %iger Schwefelsäure vollständig entfernt. Hierzu wird das Reaktionsgas nach Passieren der dritten Horde mittels Gaskühler auf 180 bis 200 °C abgekühlt und von unten in einen mit Raschig-Ringen gefüllten Absorptionsturm geleitet, in dem 60 bis 70 °C warme Schwefelsäure von oben dem Gas entgegenläuft. Die sich dabei auf ca. 80 bis 85 °C erwärmende Säure wird mit Luft- oder Wasserkühlern abgekühlt und fließt wieder auf den Absorptionsturm zurück. Das nach der Absorption vorliegende schwefeldioxidhaltige (ca. 0,6 bis 1,1 % Volumenanteil) Gas heizt man mit heißem Reaktionsgas im Wärmetauscher auf und leitet es auf die vierte und ggf. eine fünfte Horde, den sog. Nachkontakt. Dort wird es soweit umgesetzt, dass sich ein Gesamtumsatz von 99,6 bis 99,7 %, bezogen auf Schwefeldioxid, ergibt.

Bei beiden Kontaktverfahren wird gleichermaßen das Schwefeltrioxid nach dem Durchgang durch die letzte Horde und Abkühlen auf 180 bis 200 °C mit 98,5 bis 99 %iger Schwefelsäure absorbiert. Das geschieht entweder in einem Turm-Gegenstromabsorber oder in einem Strahlwäscher, in dem Säure von oben im Gleichstrom mit dem Reaktionsgas eingesprüht wird, wobei sich Schwefeltrioxid zu Schwefelsäure umsetzt.

Berieselt man das aus den Horden kommende Gas in den Türmen mit Oleum, so bildet sich aus dem zu absorbierenden Schwefeltrioxid keine Schwefelsäure, sondern es entsteht ein Oleum höheren Schwefeltrioxidgehaltes.

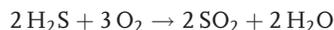
Die Erzeugung von Schwefelsäure aus Elementarschwefel verläuft in allen Reaktionsschritten exotherm. Pro Tonne 100 %iger Schwefelsäure fällt im Gesamt-

prozess eine Wärmemenge von ca. 5,4 kJ an. Der größte Teil der gesamten Energie wird zur Erzeugung von Dampf (1 bis 1,1 t Hochdruckdampf mit z.B. 40 bar und 400 °C pro Tonne Schwefelsäure) genutzt.

Beim Doppelkontaktverfahren ist eine Reinigung der Endgase zur weiteren Erniedrigung des Schwefeldioxidgehaltes nicht notwendig. Bei Einfachkontaktanlagen müssen die Endgase dagegen gereinigt werden. Eingesetzt werden dafür entweder Wäschen mit Ammoniak oder mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumhydrogensulfit in Wasser (Wellmann-Lord-Verfahren) oder eine Absorption an Aktivkohle (Sulfacid-Verfahren der Fa. Lurgi) sowie oxidative Gasreinigungsprozesse, wie das Peracidox-Verfahren (Oxidation von Schwefeldioxid mit Wasserstoffperoxid oder Peroxomonoschwefelsäure).

Die katalytische Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid kann auch im Wirbelschichtreaktor erfolgen. Man leitet hierbei das umzusetzende Gas von unten in ein Wirbelbett ein, das den Katalysator in Form abriebfester Kugeln enthält. Über die Abführung der Wärme mittels Rohrkühlern kann man die Temperatur im gesamten Wirbelbett konstant auf dem gewünschten Wert halten. Durch diese isotherme Arbeitsweise kann man auch Gase, die höhere Konzentrationen an Schwefeldioxid enthalten, verwenden; die Anlagen können darüber hinaus kompakter gebaut werden.

In Kokereien wird das Kontaktverfahren als *Feuchtgaskatalyseverfahren* zur Umwandlung von nassem Schwefeldioxid aus der Verbrennung von Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure angewandt. Hierbei wird Schwefelwasserstoff, der in Kokerien anfällt, mit Luftüberschuss zu Schwefeldioxid und Wasser umgesetzt



und das feuchte Schwefeldioxid katalytisch zu Schwefeltrioxid oxidiert. Wegen des hohen Wasseranteils lässt sich aber nur eine 75 bis 78 %ige Schwefelsäure herstellen. Diese wird meistens in den Kokereien mit dem Ammoniak, der bei der Koksofengasreinigung anfällt, zu Ammoniumsulfat verarbeitet. Neuere Verfahren, bei denen der im Verbrennungsgas enthaltene Wasserdampf teilweise kondensiert wird, liefern Schwefelsäuren mit Gehalten von bis zu 98 %.

Die *Nitroseverfahren* (Bleikammer- und Turmverfahren) besitzen heute praktisch keine Bedeutung mehr. Bei diesen Verfahren handelt es sich um nasskatalytische Prozesse mit Nitrosylhydrogensulfat,  $\text{NOHSO}_4$  als Oxidationsmittel, die bei Temperaturen von maximal 80 °C in wässriger Phase ablaufen und bis Ende der 1920er Jahre hauptsächlich eingesetzt wurden. Sie weisen gegenüber dem Kontaktverfahren eine Reihe von Nachteilen auf, insbesondere ist eine Säurekonzentration von nur max. 78 % möglich. Andererseits bieten die niedrigen Betriebstemperaturen der Nitroseverfahren in speziellen Fällen gewisse Vorteile. Nach einem von CIBA-Geigy entwickelten Verfahren kann Schwefelsäure aus Gasen mit geringen  $\text{SO}_2$ -Gehalten (0,5 bis 3 % Volumenanteil) gewonnen werden.

### 1.4.5.3.3 Schwefelsäure durch Aufarbeitung und Konzentrierung von Abfallschwefelsäuren

Ökologische Überlegungen führen in steigendem Maße dazu, gebrauchte Schwefelsäuren aufzuarbeiten und sie wieder in die jeweiligen Produktionsprozesse zurückzuführen (Recycling). Letzteres ist aber nur möglich, wenn der Verunreinigungsgrad der Säuren nach der Aufarbeitung nicht zu hoch ist. Bei zu hohem Anteil an Verunreinigungen bleibt nur der Weg über die thermische Spaltung.

Bei geringen Verunreinigungen kann man die Säure durch Eindampfprozesse konzentrieren und ggf. die organischen Verbindungen destillativ und durch oxidative Maßnahmen während oder nach der Eindampfung zu konzentrierter Schwefelsäure entfernen.

Die Regeneration von Abfallschwefelsäuren ist mit erheblichen Kosten verbunden; eine aufgearbeitete Säure wird immer teurer sein als eine aus Schwefel oder Pyrit hergestellte Frischsäure, wobei die Kosten umso höher werden, je niedriger die Konzentration der aufzuarbeitenden Säure ist. Die Konzentration sollte daher mindestens 20 %ig sein. Bei verdünnteren Säuren kann eine Neutralisation, z.B. mit Kalk oder Natronlauge durchgeführt werden.

Die Aufkonzentrierung von Abfallschwefelsäure ist infolge der hohen Verdampfungsenthalpie des Wassers und der notwendigen Zufuhr der Dehydrationswärme der Schwefelsäure äußerst energieintensiv. Aufkonzentrierungsprozesse, bei denen die Verdampfungswärme indirekt zugeführt wird, werden meistens unter vermindertem Druck vorgenommen. (Der Siedepunkt von 70 %iger Schwefelsäure beträgt bei 1 bar 160 °C, bei 0,01 bar 54 °C.) Konzentriert man unter Normaldruck auf eine 96 %ige Schwefelsäure, so sind 320 °C erforderlich; insgesamt kann durch Eindampfen nur eine 98,3 %ige Säure erhalten werden (azeotroper Punkt).

Die Eindampfverfahren werden in zwei Stufen unterteilt, die Vorkonzentrierung von etwa 20 %iger auf 60 bis 70 %ige Schwefelsäure und die Hochkonzentrierung von 60 bis 70 %iger auf über 90 %ige Säure. Die Vorkonzentrierung erfolgt unter Normaldruck oder unter vermindertem Druck. Folgende Verfahren sind gebräuchlich:

- *Venturi-Aufstärker*: Die zu konzentrierende Schwefelsäure wird in den Strahlwäscher eingedüst und dort mit einem trockenen Gasstrom, der sich mit Wasserdampf belädt und diesen austrägt, in Kontakt gebracht. Die Verdampfungswärme bringt man entweder direkt über heiße Gase (Rauchgas) oder indirekt durch Aufheizen der zu konzentrierenden Säure (z.B. mittels Entgasen des Doppelkontaktsystems) oder über Wärmeaustausch mit heißer Schwefelsäure aus der Schwefeltrioxidabsorption ein; bei diesem Vorkonzentrierungsverfahren lassen sich Abwärmen auf niedrigen Temperaturen einsetzen. Der Venturi-Aufstärker wird vor allem dann eingesetzt, wenn große Mengen verdünnter Schwefelsäure oder stark mit Feststoffen verunreinigte Schwefelsäuren vorkonzentriert werden sollen.
- *Tauchbrenner*: Die Eindampfung findet in Verdampferkesseln statt, die direkt mit Rauchgasen von etwa 1500 °C beheizt werden. Insbesondere werden auf

diese Weise salzhaltige verdünnte Schwefelsäuren, bei denen schon während des Eindampfprozesses Salze auskristallisieren, aufkonzentriert, wie verdünnte Schwefelsäuren aus der Titandioxidproduktion und aus Metallbeizprozessen.

- *Umlaufverdampfer*: Dieses Verfahren wird in der Regel unter vermindertem Druck und indirekter Wärmezufuhr bei niedrigem Temperaturniveau betrieben, wobei in der Praxis mehrstufige Verdampfungssysteme benutzt werden. Da die Aufkonzentrierung energie- und betriebskostenintensiv ist, sollte die Ausgangskonzentration mindestens 70 % betragen.

Für die Aufkonzentrierung, bei der temperaturbeständigere Materialien eingesetzt werden oder der Druck weiter erniedrigt wird, sind ebenfalls mehrere Verfahren bekannt:

- *Destination nach Pauling* (Plinke-Verfahren): Diese Destillation wird bei Normaldruck mit indirekter Heizung, durch Verbrennen von Erdgas und Öl (Feuerraumtemperatur 800 bis 1100 °C), betrieben. Sie wird hauptsächlich in Europa angewandt. In einem Kessel aus Gussmaterial befindet sich heiße, unter Normaldruck siedende 96 %ige Schwefelsäure (320 °C), in die über eine Destillationskolonne die aufzukonzentrierende Abfallsäure gegeben wird. Am Kolonnenkopf wird Wasser abgenommen, es entsteht eine 96 %ige Säure. Durch Zugabe von Salpetersäure, die dabei meistens bis zum Stickstoff reduziert wird, können die organischen Verunreinigungen oxidativ entfernt werden.
- *Drum-Konzentratoren*: Hierbei wird die Aufkonzentrierung, im Allgemeinen auf 93 %, durch direkte Beheizung mit Rauchgasen erreicht. Der Reinigungseffekt ist geringer als beim Plinke-Verfahren. Die aufzukonzentrierende Schwefelsäure durchfließt mehrere ausgemauerte Kammern, die in einer Kaskade geschaltet sind, wo ihr 600 °C heiße Rauchgase entgegengeführt werden, die sich mit Wasserdampf sättigen.
- *Bayer-Bertrams-Verfahren*: Kernstück dieser Anlage ist ein Fallfilmverdampfer aus Quarz, der bei Normaldruck arbeitet und direkt mit Rauchgas beheizt wird, wobei durch Zugabe von geeigneten Oxidationsmitteln ein sehr guter Reinigungseffekt erreicht werden kann. Meistens ist zur Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades eine Umlauf-Verdampferstufe vorgeschaltet; die Schwefelsäure kann bis auf 98 % aufkonzentriert werden.

#### 1.4.5.3.4 Verwendung von Schwefelsäure

Schwefelsäure findet als eines der Schlüsselprodukte der chemischen Industrie vielfältige Verwendung. Weltweit gehen 53 % in die Herstellung von Phosphordüngemitteln (Tab. 1.12). In der Bundesrepublik Deutschland werden dagegen etwa 90 % der erzeugten Schwefelsäure in der chemischen Industrie eingesetzt.

In der Petrochemie dient sie z.B. zur Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen, in der chemischen Industrie zur Herstellung anorganischer Chemikalien (wie Flusssäure, Chromsäure, Aluminiumsulfat) und organischer Produkte (wie Farbstoffe, Sprengstoffe, Isocyanate, Seifen, Detergentien, Kunststoffe, Fasern und

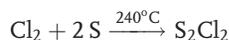
**Tabelle 1.12** Verwendung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Welt 2008 (%)

Düngemittel	> 50
chemische Industrie	~30
nichtchem. Industrie	~10
andere	~10

Pharmazeutika). Auch bei der Herstellung von Titandioxidpigmenten, der Uran- und Kupferaufbereitung, bei der Stahlbeize und in Batterien wird Schwefelsäure verwendet.

#### 1.4.5.4 Dischwefeldichlorid

*Herstellung:* Dischwefeldichlorid wird in kontinuierlicher Arbeitsweise durch Einleiten von Chlor in flüssigen Schwefel bei ca. 240 °C hergestellt:

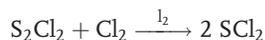


Das ebenfalls gebildete Schwefeldichlorid wird durch Zugabe von überschüssigem Schwefel in Dischwefeldichlorid überführt.

*Verwendung:* Dischwefeldichlorid wird für die Herstellung von Schwefeldichlorid, Thionylchlorid und Schwefeltetrafluorid gebraucht sowie für die Umsetzung mit Polyolen zu Additiven für Hochdruckschmieröle und Schneidöle; außerdem dient es als Katalysator bei der Chlorierung von Essigsäure. Lösungen von Schwefel in Dischwefeldichlorid werden zur Kaltvulkanisation von Kautschuk benutzt. Die Ausfuhr aus der BRD betrug 2010 2556 t, die Einfuhr 216 t.

#### 1.4.5.5 Schwefeldichlorid

*Herstellung:* Die Herstellung von Schwefeldichlorid erfolgt durch Umsetzung von flüssigem Dischwefeldichlorid mit gasförmigem Chlor bei niedrigen Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren, wie z.B. Iod:

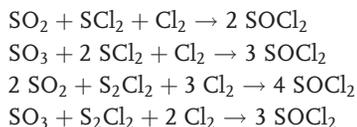


Da Schwefeldichlorid recht instabil ist – es zerfällt leicht wieder in die Ausgangsmaterialien – wird es nur als Zwischenprodukt erzeugt.

*Verwendung:* Es wird wie Dischwefeldichlorid z.B. zur Herstellung von Thionylchlorid sowie für Sulfidierungs- und Chlorierungsreaktionen verwendet.

#### 1.4.5.6 Thionylchlorid

*Herstellung:* Thionylchlorid wird technisch hergestellt, indem man Schwefeldioxid oder Schwefeltrioxid mit Schwefeldichlorid oder mit Dischwefeldichlorid und Chlor umsetzt:



Als Reaktionspartner der Schwefeloxide dient in allen Fällen Schwefeldichlorid.

Alle Verfahren werden in der Gasphase in kontinuierlich betriebenen Anlagen an einem Aktivkohlekontakt durchgeführt. Nicht umgesetztes bzw. als Nebenprodukt anfallendes Schwefeldioxid wird an Aktivkohle als Katalysator in der Gasphase mit Chlor zu Sulfurylchlorid umgesetzt. Dieses wird in die Thionylchloridsynthese zurückgeführt und reagiert dort mit Schwefeldichlorid oder Dischwefeldichlorid und Chlor zu Thionylchlorid. Nicht abreagiertes Schwefeldichlorid wird mit Schwefel und einem Katalysator zu Dischwefeldichlorid umgesetzt.

Reines Thionylchlorid wird durch fraktionierte Destination erhalten.

*Verwendung:* Thionylchlorid wird als Chlorierungsmittel u.a. für die Herstellung organischer Zwischenprodukte, von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln und bei Synthesen von Pharmazeutika, Farbstoffen und Pigmenten eingesetzt. Weiterhin dient es zur Entwässerung von Metallchloridhydraten und zur Chlorierung von Metalloxiden. Als nichtwässriger Elektrolyt bzw. Kathodenmaterial wird es in bestimmten Typen von Lithiumbatterien eingesetzt.

Die Nebenprodukte Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff, die bei der Substitution der Hydroxygruppen von Alkoholen und Carbonsäuren durch Chlor mittels Thionylchlorid anfallen, lassen sich durch eine Alkaliwäsche weitgehend absorbieren. Das dabei entstehende Sulfit kann durch Chlor im alkalischen Bereich zu Sulfat oxidiert werden.

#### 1.4.5.7 Sulfurylchlorid

*Herstellung:* Technisch wird Sulfurylchlorid nahezu ausschließlich durch Umsetzung von Schwefeldioxid mit Chlor an Aktivkohle als Katalysator an einem gut gekühlten Röhrenkontakt hergestellt. Auch die Umsetzung von Dischwefeldichlorid mit Chlor und Sauerstoff an Aktivkohle wird als technisches Verfahren beschrieben.

*Verwendung:* Sulfurylchlorid ist als das Chlorierungs- und Sulfochlorierungsmittel in der organischen Industrie, insbesondere zur selektiven Chlorierung (z.B. in der Seitenkette von aromatischen Verbindungen), bekannt. Daher wird es für die Herstellung organischer Zwischenprodukte für Farbstoffe, Pharmazeutika, Pflanzenschutz- und Desinfektionsmittel eingesetzt.

#### 1.4.5.8 Chlorsulfonsäure

*Herstellung:* Die Umsetzung von flüssigem Schwefeltrioxid mit Chlorwasserstoff ergibt Chlorsulfonsäure: Ebenso kann gasförmiges Schwefeltrioxid, welches aus den Hordenkontakten einer Schwefelsäureanlage stammt, mit einem Überschuss an trockenem Chlorwasserstoff bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden.

*Verwendung:* Chlorsulfonsäure dient vor allem als wasserentziehendes Kondensationsmittel bei organischen Synthesen und zur Sulfonierung langkettiger aliphatischer Alkohole. 2010 wurden EU-weit etwa 14 000 t produziert.

#### 1.4.5.9 Fluorsulfonsäure

*Herstellung:* Fluorsulfonsäure entsteht durch Einspeisen von flüssigem Fluorwasserstoff unter Kühlung in eine Lösung von Schwefeltrioxid in Fluorsulfonsäure.

*Verwendung:* In der anorganischen und organischen Chemie dient Fluorsulfonsäure als Fluorierungsmittel, aber auch zur Herstellung von Sulfofluoriden bzw. Sulfonsäuren und als Katalysator für Alkylierungs- und Polymerisationsreaktionen. Benutzt wird es ferner zum Polieren von Bleikristallglas.

#### 1.4.5.10 Salze der Schwefligen Säure

Von den Salzen der Schwefligen Säure haben lediglich die Natriumsalze sowie das Calciumhydrogensulfit technische Bedeutung.

*Natriumhydrogensulfit* wird durch Umsetzen von Schwefeldioxid mit Natriumsulfit suspension hergestellt. Es fällt auch als Nebenprodukt bei der Synthese von Natriumdisulfit an.

*Natriumdisulfit* erzeugt man durch Reaktion von Schwefeldioxid mit 50–70 %iger Natronlauge in gesättigter Natriumhydrogensulfitlösung. Aus der sich bildenden Suspension wird Natriumdisulfit mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt und getrocknet.

*Verwendung:* Natriumdisulfit verwendet man in der Foto-, Papier-, Textil- und Lederindustrie sowie bei der Abwasserbehandlung.

*Natriumsulfit* erhält man durch Umsetzung von schwefeldioxidhaltigen Gasen mit Natronlauge in einer gesättigten Natriumsulfit-Lösung bei 60 bis 80 °C. Das Salz wird durch Zentrifugieren abgetrennt und in Stromtrocknern getrocknet. Es kommt als wasserfreies Salz in den Handel.

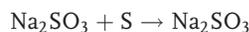
*Verwendung:* Natriumsulfit wird als Reduktionsmittel, zur Herstellung von Natriumthiosulfat, als Oxidationsschutz für Entwicklerlösungen in der Fotoindustrie, als Antichlor-Mittel in der Papier- und Textilindustrie, und zur Konservierung von Lebensmitteln benutzt.

*Calciumhydrogensulfitlösungen* stellt man durch Reaktion von schwefeldioxidhaltigem Gas mit Kalkstein her.

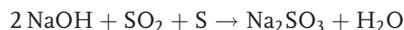
*Verwendung:* Diese Lösungen dienen zur Gewinnung von Sulfitcellulose.

#### 1.4.5.11 Natriumthiosulfat und Ammoniumthiosulfat

Die Herstellung von *Natriumthiosulfat* erfolgt aus Schwefel und Natriumsulfit suspensionen nach



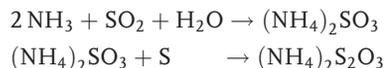
oder aus Natriumhydrogensulfitlösungen (Natronlauge und Schwefeldioxid) und Schwefel



Die Anlagerung von Schwefel an Natriumsulfit erfolgt in Rührgefäßen bei 50 bis 100 °C; nach Abtrennen des überschüssigen Schwefels kristallisiert beim Abkühlen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  aus.

*Verwendung:* Natriumthiosulfat wurde zu 90 % als Fixiersalz in der Fotoindustrie eingesetzt, aber auch als Antichlor in Bleichereien und in der Papierfabrikation. 2010 wurden europaweit allgemein noch 30 000 t Thiosulfate produziert.

*Ammoniumthiosulfat* wird durch die Umsetzung von Schwefel mit Ammoniumsulfid in wässrig-ammoniakalischem Medium bei 80 bis 110 °C hergestellt:



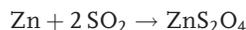
Beim Abkühlen der gereinigten Lösung auf etwa 20 °C kristallisiert wasserfreies  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  aus.

*Verwendung:* Ammoniumthiosulfat wird nahezu ausschließlich als Fixiersalz in der Fotoindustrie verarbeitet. Gegenüber Natriumthiosulfat hatte es die Vorteile kürzerer Fixier- und Wässerungszeiten, höherer Ergiebigkeit des Fixierbades um ca. 50 % und der leichteren Wiedergewinnung des Silbers aus verbrauchten Fixierbädern. Mit der Einführung der Digitalfotografie geht die industrielle Bedeutung stark zurück.

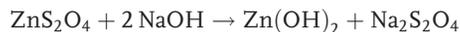
#### 1.4.5.12 Natriumdithionit und Natriumhydroxymethansulfinat

*Natriumdithionit* hat Zinkdithionit aus Umweltschutzgründen in den letzten Jahren nahezu vollständig verdrängt. Hergestellt werden Dithionite durch Reduktion von schwefeliger Säure in freier Form oder in Form von Hydrogensulfit. Als Reduktionsmittel für die technischen Synthesen werden Zinkstaub, Natriumamalgam, Natriumformiat oder Natriumborant eingesetzt. Erst vor wenigen Jahren hat ein elektrochemisches Verfahren auf Basis von Schwefeldioxid und Natronlauge Eingang in die Technik gefunden. Entsprechende Anlagen lassen sich aufgrund ihrer kompakten Bauweise vorteilhaft zur Versorgung vor Ort mit Mengen bis zu 1000 t/a einsetzen. Die größten Mengen werden nach dem Zinkstaubverfahren und nach dem Zinkformiatverfahren produziert.

*Zinkstaubverfahren:* In einer wässrigen Aufschlämmung wird Zinkstaub bei etwa 40 °C mit flüssigem oder gasförmigem Schwefeldioxid zu Zinkdithionit umgesetzt:



Durch Zugabe von Natriumcarbonat oder Natronlauge fällt man Zink als Carbonat bzw. Hydroxid aus:



Durch Einengen der vom Niederschlag befreiten Lösung im Vakuum und Zugabe von Kochsalz wird wasserfreies Natriumdithionit gefällt.

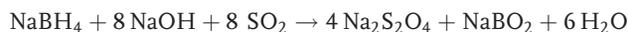
*Formiatverfahren:* Schwefeldioxid wird unter Druck (2 bis 3 bar) mit einer Lösung von Natriumformiat in 80 %igem wässrigen Methanol umgesetzt, wobei durch Zudosieren von Natronlauge ein pH-Wert von 4 bis 5 eingehalten wird:



Das gebildete Natriumdithionit fällt feinkristallin und wasserfrei an.

*Amalgamverfahren:* Natriumhydrogensulfit wird in wässriger Lösung mit Natriumamalgam (aus Kochsalzelektrolyse) unter Kühlung reduziert. Das gebildete Natriumdithionit wird durch Kristallisation gewonnen.

*Natriumboranatverfahren:* Durch Umsetzen von Schwefeldioxid mit Natriumboranat in stark alkalischer wässriger Lösung entsteht Natriumdithionit:



*Verwendung:* Natriumdithionit ist auf Grund seiner reduzierenden Eigenschaften ein wichtiges Färbe- und Druckereihilfsmittel in der Textilindustrie und Bleichmittel in der Textil- und Papierindustrie. Hier werden etwa 50 % bzw. 35 % der Mengen verbraucht. Geringere Mengen werden auch zur Kaolinbleiche benutzt. Im Jahr 2001 hat die Weltjahresproduktion rund 550 000 Tonnen betragen.

Dithionite sind auch die Ausgangsprodukte zur Herstellung von *Natriumhydroxymethansulfinat*. Es entsteht durch Umsetzung von Dithioniten mit Formaldehyd in Gegenwart von Natronlauge. Eine Verfahrensvariante geht von Zinkdithionit aus, welches man in wässriger Lösung mit Formaldehyd umsetzt. Dabei entstehen die Zinksalze der Hydroxymethansulfinsäure und der Hydroxymethansulfonsäure. Letzteres wird durch Zugabe von Zink bei 90 °C zum Zinkhydroxymethansulfinat reduziert. Mit Natronlauge oder Natriumcarbonat erhält man die Natriumverbindung.

*Verwendung:* Natriumhydroxymethansulfinat benutzt man beim Direkt- oder Ätzdruck zur Überführung der Küpenfarbstoffe in ihre Leukoform.

#### 1.4.5.13 Schwefelwasserstoff

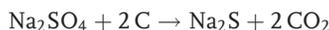
Schwefelwasserstoff kommt in größeren Mengen in Erdöl und insbesondere in Erdgasen vor (wird zu elementarem Schwefel aufgearbeitet; s. Abschnitt 1.4.4.2). Daneben findet er sich in geringen Mengen gelöst in Mineralquellen. Bei einer Reihe chemischer Reaktionen fällt er als Nebenprodukt an.

Technisch wird Schwefelwasserstoff zum größten Teil aus reinem Schwefel und reinem Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren wie Cobaltmolybdänoxid, aufgebracht auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , bei etwa 350 °C hergestellt.

*Verwendung:* Schwefelwasserstoff ist Ausgangsprodukt für die Herstellung von Natriumhydrogensulfid und Natriumsulfid sowie von organischen Schwefelverbindungen, wie Thiophenen oder Thiolen. In einigen Anlagen wird Schwefelwasserstoff auch zur Produktion von schwerem Wasser eingesetzt.

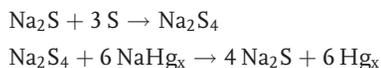
#### 1.4.5.14 Natriumsulfid

Auch heute noch wird die Hauptmenge an Natriumsulfid nach dem klassischen Verfahren durch Umsetzung von Natriumsulfat mit Kohle nach



erzeugt. Die Reaktion führt man in Handöfen (niedriger, gemauerter Herd mit Decke), Rollöfen oder Drehtelleröfen durch. Die in den Öfen erzeugte Schmelze wird mit Wasser angemischt; nach Abtrennen der ungelösten Anteile konzentriert man die Lösung auf 60 bis 62 %  $\text{Na}_2\text{S}$  durch Eindampfen in gusseisernen Pfannen. Diese konzentrierte Lösung erstarrt bei ca. 90 °C.

Neben der Reduktion von Natriumsulfat wird noch das Elektrolyseverfahren betrieben, bei dem man eine Natrium-polysulfidlösung (aus Natriumsulfidlösung und Schwefel) mit elektrolytisch hergestelltem Natriumamalgam umsetzt. Dabei wird Schwefel zu Natriumsulfid reduziert:



Auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Natronlauge entsteht Natriumsulfid.

Keine Bedeutung mehr hat die Umsetzung von Natriumsulfat mit gasförmigen Reduktionsmitteln, wie z.B. Wasserstoff (früher Sulfigran-Verfahren, in Leverkusen betrieben), Kohlenmonoxid oder Kohlenwasserstoff.

*Verwendung:* Natriumsulfid wird hauptsächlich in Gerbereien als Enthaarungsmittel (sog. Äscher) verwendet. Es wird aber auch bei der Erzflotation, beim Färben mit Schwefelfarbstoffen in der Textilindustrie sowie in der chemischen Industrie, z.B. zum Ausfällen von Schwermetallionen benutzt. Wasserfreies Natriumsulfid findet außerdem Verwendung bei der Herstellung von Polyphenylsulfid (PPS), einem hochtemperaturbeständigen technischen Kunststoff.

#### 1.4.5.15 Natriumhydrogensulfid

*Herstellung:* Natriumhydrogensulfid wird entweder durch Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Natriumsulfid oder mit Natronlauge hergestellt.

*Verwendung:* Es wird überwiegend in der Papierindustrie, für die Erzflotation, in der Farbstoffchemie und bei der Synthese organischer Materialien eingesetzt. Im Zuge der Verlagerung der Textilindustrie nach Asien sind heute Indien und China der größte Markt für Sulfid und Hydrogensulfid für Zwecke der Textilfärbung.

#### 1.4.5.16 Schwefelkohlenstoff

*Herstellung:* Bis vor einiger Zeit wurde Schwefelkohlenstoff nahezu ausschließlich durch Umsetzung von Kohle, insbesondere von ascheärmer Holzkohle, mit Schwefel bei höheren Temperaturen in ausgemauerten Retorten oder in elektrischen Öfen (Elektrothermverfahren) hergestellt. In den USA, Kanada, Japan und

Europa setzt man heute als Kohlenstoffquelle weitgehend Methan oder Erdgas ein und setzt dies mit Schwefel bei ca. 650 °C um:



Die Reinigung des Schwefelkohlenstoffs erfolgt durch Destillation. Der anfallende Schwefelwasserstoff wird in einer Claus-Anlage zu Schwefel aufgearbeitet.

2010 wurden etwa 50 % der Weltjahresproduktion in China erzeugt und verbraucht, nächstkleinerer Verbraucher war mit 13 % Indien.

*Verwendung:* Schwefelkohlenstoff wird hauptsächlich in der Viskoseindustrie zur Faserherstellung (Rayon) verbraucht.

Kleinere Mengen gehen in die Erzeugung von Cellophan aus Viskose oder dienen als Ausgangsprodukt für Tetrachlorkohlenstoff. Außerdem verwendet man Schwefelkohlenstoff noch für die Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern, Flotationsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Pflanzenschutzmitteln und Zwischenprodukten für Pharmazeutika.

## 1.5 Halogene und Halogenverbindungen

### 1.5.1 Fluor und Fluorverbindungen

#### Quergelesen

Fluor ist ein relativ häufiges Element und kommt aufgrund seiner Reaktivität nur in gebundener Form in der Natur vor. Hauptquelle für die Herstellung von Fluor und Fluorverbindungen ist der Flussspat. Weltweit werden 5,4 Mio. t Flussspat jährlich abgebaut. Die Hauptproduzenten sind China, Mexiko, Mongolei, Russland und Südafrika.

Fluor und Fluorverbindungen werden u.a. in speziellen Polymeren (z.B. Teflon), technischen Kühlmitteln, Lacken, Schmelzflussmitteln, optischen Instrumenten, Ätzmitteln im siliciumbasierten Halbleiterbereich und in der Kerntechnik zur Herstellung von Uranhexafluorid zur Uranisotopentrennung eingesetzt.

Insgesamt nimmt die wirtschaftliche Bedeutung von Fluor und Fluorverbindungen durch die spezifische Umweltproblematik und günstigere Alternativmaterialien ab.

Die Herstellung von elementarem Fluor erfolgt bei 70–130 °C elektrochemisch aus einer Salzschmelze, die aus einer Kaliumfluorid-Fluorwasserstoffmischung besteht.

Fluorwasserstoff ist für die Fluorchemie von zentraler Bedeutung. Die weltweiten HF-Produktionskapazitäten liegen bei über 1 Mio. t pro Jahr. Technisch

wird Fluorwasserstoff durch die Reaktion von Schwefelsäure mit Flussspat (acid grade) nach dem Bayer-Verfahren hergestellt.

Weitere technisch eingesetzte Fluorverbindungen sind u.a. Aluminiumfluorid, Natriumhexafluoroaluminat (Kryolith), Alkalifluoride, Hexafluorosilikate, Uranhexafluorid, Bortrifluorid und Tetrafluoroborsäure, Schwefelhexafluorid, Stickstofftrifluorid und verschiedene organische Fluorverbindungen.

#### 1.5.1.1 Allgemeines

Der geschätzte Fluorgehalt in der Erdkruste beträgt ca. 0,06 %. Fluor ist damit ein relativ häufiges Element. Es kommt aufgrund seiner Reaktivität in der Natur nicht elementar, sondern gebunden als Fluorid in Form einiger Minerale vor.

Fluor liegt unter Normalbedingungen als farbloses bis hellgelbes Gas mit stechendem Geruch vor. Als elektronegativstes Element ist Fluor äußerst reaktiv und verbindet sich mit allen Elementen mit Ausnahme der Edelgase Helium und Neon.

Die wesentliche biologische Bedeutung beim menschlichen Organismus liegt im Einbau in Knochen und Zähnen als essentieller Bestandteil. Die Aufnahme von geringen Mengen Fluorid in Trinkwasser, Nahrungsmitteln oder speziellen Zahnpflegemitteln kann vor Zahnkaries schützen und den Zahnschmelz durch Remineralisation härten. Fluor und lösliche Fluorverbindungen sind als solche für den Menschen und andere Lebewesen sehr toxisch.

#### 1.5.1.2 Wirtschaftliche Bedeutung und Verwendung von Fluor

Auf Grund seiner hohen chemischen Reaktivität und des schwierigen Umgangs kann elementares Fluor nur eingeschränkt verwendet werden. Hauptsächlich wird Fluor zu fluorierten Verbindungen weiterverarbeitet, die alternativ nicht synthetisch zugänglich sind.

Der weltweite Verbrauch an Fluor kann am Verbrauch von Flussspat (Tab. 1.13) gemessen werden, da der möglichen zweiten Fluorquelle, der Hexafluorokieselsäure, die als Nebenprodukt der phosphathaltigen Düngemittelproduktion aus Fluorapatit anfällt, nur eine untergeordnete Rolle zukommt. Als Ausgangsmaterialien zur industriellen Herstellung von Fluorverbindungen stehen demnach zur Verfügung:

- Flussspat,  $\text{CaF}_2$
- Fluorapatit,  $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  mit 2–4 % Fluor
- natürlich vorkommender Kryolith,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

Die Hauptmenge des produzierten Fluors wird zur Herstellung von Uranhexafluorid zur Uranisotopentrennung in der Kerntechnik benötigt. Schwefelhexafluorid als technisches Isoliergas, oberflächenfluorierte Behälterkunststoffe, perfluorierte Polyolefine zur Oberflächenveredlung oder Fluorgraphit als Trockenschmiermittel

bzw. Elektrodenmaterial sind Verbindungen, die aus der Direktumsetzung mit Fluor hergestellt werden.

Die anderen Fluorverbindungen, die nicht über elementares Fluor zugänglich sind, haben eine weitaus größere Bedeutung bzw. Anwendungsspektrum. Spezielle Polymere (z.B. Teflon), technische Kühlmittel, Lacke, Schmelzflussmittel, optische Instrumente oder Ätzmittel im siliciumbasierten Halbleiterbereich gehen auf Calciumfluorid bzw. Fluorwasserstoff zurück.

Insgesamt nimmt die wirtschaftliche Bedeutung von Fluor und Fluorverbindungen durch die spezifische Umweltproblematik und günstigere Alternativmaterialien ab.

### 1.5.1.3 Vorkommen und Rohstoffe

Fluor kommt im Vergleich zu den anderen wirtschaftlich bedeutsamen Halogenen im Meerwasser deutlich weniger vor, da die relevanten Salze eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen. Die wesentlichen Fluorquellen sind die Fluormineralie Fluorit  $\text{CaF}_2$  (Flussspat) und Fluorapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Das größere Fluorpotential ist im Fluorapatit gebunden, jedoch enthält dieser nur einen geringen spezifischen Massenanteil Fluor.

#### 1.5.1.3.1 Flussspat

Die Hauptproduzenten sind China, Mexiko, Mongolei, Russland und Südafrika (Tab. 1.13). In Folge des weltweit zunehmenden Rohstoffbedarfes sowie der Exportreduzierung aus China werden auch in Nordamerika oder Europa wieder Flussspatlagerstätten abgebaut bzw. wenden sich die Hersteller von Fluorerzeugnissen zur Absicherung ihrer Produktion der Übernahme eigener Lagerstätten zu (z.B. St. Lawrence in Kanada, Gehren und Niederschlag in der BRD). Flussspat zählt seit 2008 zu den 14 kritischen Rohstoffen, welche in der EU Raw Materials Initiative aufgrund beschränkter Ressourcen/Zugänglichkeit, Recycling oder beschränktem Ersatz indiziert wurden.

#### Flussspatgewinnung

Flussspat wird bergmännisch (Tief- und Tagebau) gewonnen. Es ist mit anderen Mineralien wie Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ), Galenit ( $\text{PbS}$ ), Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ) sowie Carbonaten und Metall(III)-oxiden verunreinigt. Bergmännisch gewonnener

**Tabelle 1.13** Gesamtförderraten an wirtschaftlich nutzbarem Spat in Tsd. t

Fördermengen	Welt	China	Mexiko	Südafrika	Spanien	Mongolei	Russland
1993	4021	2100	370	218	85	180	250
2005	5360	2800	875	266	144	327	245
2006	5660	3100	936	256	153	347	210
2007	5720	3200	933	285	149	355	180
2008	5990	3250	1060	299	149	335	269
2009	5460	2900	1040	204	140	459	240

Flussspat (Calciumfluoridgehalt: 30–80 %) muss aufkonzentriert werden. Diese Aufarbeitung geschieht durch mechanische Zerkleinerung des Erzes in Brechern oder Kugelmöhlen (Teilchengröße < 0,1 mm) und anschließender mehrstufiger Flotation (Flotation: Trennung von Feststoffmischungen aufgrund unterschiedlicher Benetzbarkeit der Komponenten). Das Erz kann mit einer Ausbeute von ca. 90 % bis zu einer Calciumfluoridkonzentration von 96–98 % aufkonzentriert werden (sog. acid spar, Säurespat), die Restfeuchte beträgt ca. 10 %. Aufgearbeitete Mischungen mit geringerem Calciumfluoridgehalt (met spar), die z.B. in der Stahlindustrie zum Einsatz gelangen, können brikettiert werden, sofern kein grobkörniges Produkt während des Prozesses erhalten wurde. Verbleibende Verunreinigungen sind: Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>), Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) und Bariumsulfat (BaSO<sub>4</sub>).

#### Qualitäten/Einsatzgebiete von Flussspat

Der Flussspat wird je nach Qualität bei der Herstellung von Aluminium, Bausteinen, Zement, Glas, Glasfasern, Emaille und in der metallverarbeitenden Industrie (Gießereien) eingesetzt. Weitere Anwendungen spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Vermarktet werden folgende Qualitäten:

- Metallurgischer Flussspat (met grade) als grobkörniges bis klumpiges Material oder in brikettierter Form (Calciumfluoridgehalt: 60–85 %) Einsatzgebiete: Flussmittel bei der Stahlherstellung (Erniedrigung des Schmelzpunktes der Schlacke und deren Viskosität), Aluminiumherstellung. Bei Letzterer kann Aluminiumfluorid direkt durch den Aufschluss aluminiumhaltiger Mineralien mit Flussspat und Schwefelsäure hergestellt werden:



- Säurespat (acid grade) mit mind. 96,5 % Calciumfluoridgehalt zur Herstellung von Fluorwasserstoff
- Spat für Glas/Keramik (ceramic grade, Calciumfluoridgehalt: 90–95 %), Einsatz als Flussmittel in der Schweißtechnik
- Spat für optische Anwendungen (optical grade) mit einem Calciumfluoridgehalt von mehr als 99,99 % (z.B. Gläser für Hochenergie-Lasersysteme, Hochleistungslinsen)

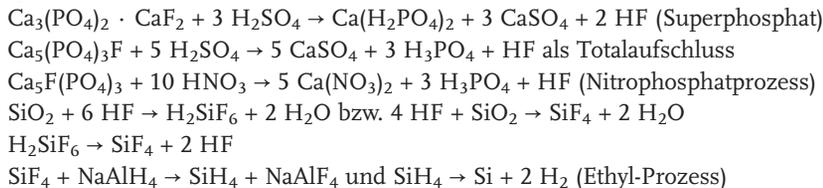
#### 1.5.1.3.2 Fluorapatit

Der zur Gewinnung von Phosphorsäure durchgeführte Aufschluss von Apatit Ca<sub>5</sub>[F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] · CaF<sub>2</sub> mit 2–4 % Fluoranteil, (Nebenbestandteil Siliciumdioxid) mit Schwefelsäure liefert als Nebenprodukt eine Hexafluorokieselsäurelösung, die als Rohstoffquelle für die Fluorchemie dient (z.B. Herstellung von Natriumfluorid NaF). Die weltweit potentiellen Reserven von verfügbarem Fluor aus Fluorapatit (ca. 18 Mrd. t entsprechen ca. 630 Mio. t Fluor) sind gegenüber den Fluormengen

aus den bekannten Flussspatreserven (ca. 500 Mio. t entsprechen ca. 244 Mio. t Fluor) deutlich größer. Die technische Nutzung ist allerdings noch gering. Die Gründe hierfür sind:

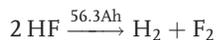
- Neben Phosphorsäure fällt eine wässrige Hexafluorokieselsäurelösung mit einem Gehalt von max. 36 % an, so dass bei einer Verwendung große Mengen Wasser transportiert werden müssten.
- Bisher ist es großtechnisch nur gelungen, Hexafluorokieselsäure zur Herstellung von Fluoriden, nicht aber von Flusssäure/Fluorwasserstoff einzusetzen.
- Einige Verunreinigungen der Hexafluorokieselsäure, besonders der Gehalt an Phosphorverbindungen, erschweren die Weiterverarbeitung.

Es ist trotzdem zu erwarten, dass diese Fluorquelle in Zukunft an Bedeutung gewinnen wird. So existiert z.B. seit 1987 ein Produktionsverbund in Pasadena (USA), bei dem aus dem nassen, schwefelsaurem Aufschluss von Fluorapatit in der Düngemittelfertigung die als bei Beiprodukt anfallende Hexafluorokieselsäure in Siliciumtetrafluorid umgesetzt wird, welches zur Erzeugung von granularem *poly*-Silicium weiterverwendet wird:



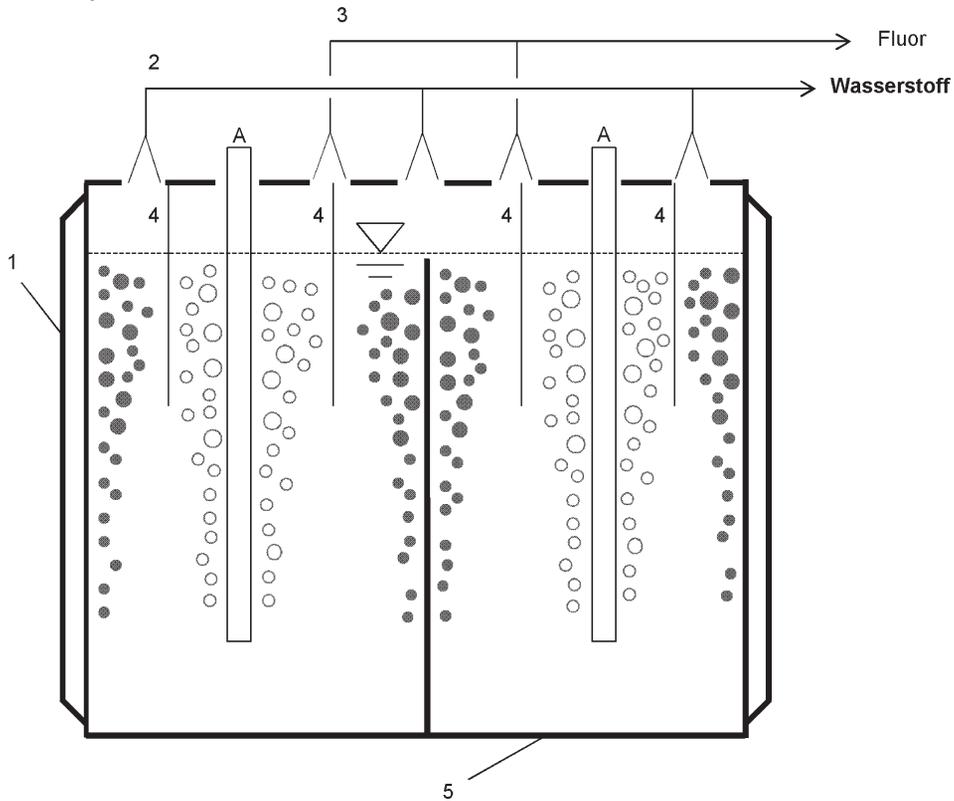
#### 1.5.1.4 Herstellung von Fluor

Die Herstellung von Fluor erfolgt elektrochemisch aus einer Salzschnmelze, die aus einer Kaliumfluorid-Fluorwasserstoffmischung, Molverhältnis KF : HF von 1 2 bis 1 : 2,2 besteht. Höhere HF-Anteile führen zu erhöhtem Dampfdruck in der Elektrolysezelle. Bei geringeren HF-Anteilen sind größere Schmelztemperaturen notwendig. Dieses Verfahren geht auf Henri Moissan zurück. Bei dem heute technisch angewendeten Mitteltemperaturverfahren beträgt die Temperatur der Salzschnmelze 70–130 °C. Das Kaliumfluorid bewirkt die benötigte Leitfähigkeit der Schmelze, der verbrauchte Fluorwasserstoff wird während der Elektrolyse ersetzt.



Beschreibung der Elektrolysezelle:

Kathoden und Zellgefäß sind meist aus Monellegierungen oder Stahl, die Anoden aus graphitfreier Kohle. Zur Trennung von Kathoden- und Anodenraum wird kein Diaphragma benutzt, sondern eine konstruktive Maßnahme, d.h. vom Deckel in die Schmelze herabhängende Bleche, angewendet. Abbildung 1.19 zeigt einen Schnitt durch eine technische Fluorzelle, Tabelle 1.14 liefert die technischen Daten.



**Abb. 1.19** Schematischer Schnitt durch eine technische Fluorzelle: 1: Kühlmittel, 2: Gasableitung Wasserstoff, 3: Gasableitung Fluor, 4: Trennbleche zur Trennung der Gasräume, 5: Gefäß, als Kathode geschaltet, A = Anoden

**Tabelle 1.14** Technische Daten Fluorelektrolysezelle

Spannung:	8–12 V (theoretische Abscheidespannung für Fluor: 2,85 V)
Stromdichte:	1,0–1,5 kA/m <sup>2</sup>
Stromausbeute:	90–98 %
Energieverbrauch:	14–17 kWh/kg F <sub>2</sub>
Wärmeabfuhr Zelle:	34,8 MJ/kg F <sub>2</sub>

Die Lebensdauer der Anoden beträgt z.B. bei einem von der Atomic Energy Commission der USA entwickelten Typ 40–80 Mio. Ah. Da die verwendete Spannung weit über der theoretisch erforderlichen liegt, müssen erhebliche Mengen an Wärme – pro kg Fluor etwa 35 MJ – abgeführt werden. Die Temperatur des Kühlwassers darf andererseits nicht so weit abgesenkt werden, dass der Elektrolyt erstarrt. Der Ausschluss von Feuchte oder Kristallwasser ist unerlässlich,

da sonst die Wasserelektrolyse mit der Bildung von Sauerstoff bevorzugt abläuft. Der elektrolytisch verbrauchte Fluorwasserstoff wird kontinuierlich ersetzt.

Das erzeugte Fluor und der erzeugte Wasserstoff enthalten bis zu 10 Vol.-% Fluorwasserstoff, aber auch Sauerstoff oder Tetrafluormethan bzw. perfluorierte Kohlenwasserstoffe aus dem Elektrodenmaterial. Durch Kühlung (bis unter  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) wird der Fremdstoffgehalt stark reduziert. Im Wasserstoff wird der Restgehalt an Fluorwasserstoff durch alkalische Wäsche beseitigt, im Fluor kann er, falls erforderlich, durch Überleitung über Natriumfluorid weiter vermindert werden. Lediglich ein geringer Teil der produzierten Flusssäure wird zu elementarem Fluor weiterverarbeitet, da die meisten Fluorverbindungen über HF oder Fluoride zugänglich sind.

Das so erhaltene Fluor wird entweder direkt weiterverarbeitet (zu Uranhexafluorid, Schwefelhexafluorid) oder verflüssigt (Kp.  $-188\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und in Druckgasflaschen abgefüllt. Im Handel üblich sind auch Druckgasflaschen von Fluor-Stickstoffmischungen mit 10 oder 20 Vol.-% Fluor (Einsatz z.B. zur Oberflächenfluorierung von Kfz-Kraftstofftanks).

Weltweit wird Fluor im 10 kt-Maßstab produziert. Ungefähr 75 % des produzierten Fluors werden zur Herstellung von Uranhexafluorid und ca. 23 % für Schwefelhexafluorid als technisches Isoliergas verwendet. Der Rest dient der direkten (Per)Fluorierung von Organika. Für die Herstellung von Fluorgraphit zum Einsatz in Lithiumbatterien als Elektrodenmaterial wird Fluor benötigt.

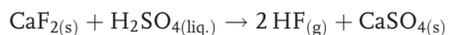
Von den aus Direktsynthese erhältlichen Interhalogenverbindungen besitzen lediglich die Halogenfluoride  $\text{ClF}_3$  und  $\text{BrF}_3$  als milde Fluorierungsmittel eine geringe Anwendung.

### 1.5.1.5 Herstellung und Verwendung von Fluorverbindungen

#### 1.5.1.5.1 Fluorwasserstoff

Fluorwasserstoff ist für die Fluorchemie von zentraler Bedeutung. Die weltweiten HF-Produktionskapazitäten liegen bei über 1 Mio. t pro Jahr. Ein stark wachsender Markt ist China, wo 2009 ca. 600 000 t Fluorwasserstoff produziert wurden.

Technisch wird Fluorwasserstoff durch die Reaktion von Schwefelsäure mit Flussspat (acid grade) hergestellt:

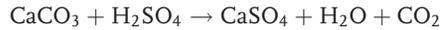
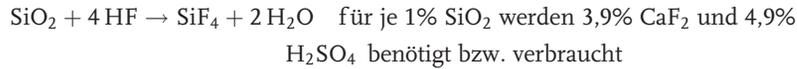


$$\Delta H_{R,25^{\circ}\text{C}} = +59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Energieeinsatz : 14MJ/kg Fluorwasserstoff

Die im Flussspat in geringen Mengen vorhandenen Verbindungen wie Carbonate oder oxidische Mineralien (z.B. Eisenoxid) reagieren ebenfalls mit der Schwefelsäure; hierdurch wird ein Überschuss an Schwefelsäure von etwa 5–10 % benötigt. Siliciumdioxid reagiert mit bereits gebildetem Fluorwasserstoff und bildet unter Ausbeuteverlust (bis zu 30 %) an Fluorwasserstoff Siliciumtetrafluorid. Die beschriebenen Verunreinigungen im Flussspat liefern neben Siliciumtetrafluorid

und Kohlendioxid auch Wasser:



M = dreiwertiges Metall

Aufgrund der Endothermie der Reaktion erfolgt der Umsatz im Allgemeinen in indirekt beheizten Drehrohröfen (Länge bis zu 30 m, Durchmesser bis zu 3 m) auf einem hohen Energieniveau (Temperatur ca. 200 °C). Die Kapazität von indirekt beheizten Öfen kann mehr als 45 t Fluorwasserstoff pro Tag betragen. Pro Tonne Fluorwasserstoff entstehen 3,8 Tonnen Calciumsulfat (Anhydrit).

Die Reaktion von festem Flussspat mit flüssiger Schwefelsäure liefert ein festes (Calciumsulfat) und ein gasförmiges (Fluorwasserstoff) Reaktionsprodukt. Die Reaktion durchläuft eine pastöse Phase. Um in dieser Phase einen optimalen Umsatz zu erzielen, wurden viele Reaktormodifikationen entwickelt. Ziel ist die Durchmischung dieser Phase, das durch Einbauten im Drehrohr (z.B. Schaufeln) oder durch Anteigen des Reaktionsgemisches in einem Knetter erreicht werden kann.

Der gebildete Fluorwasserstoff wird nach Verlassen des Drehrohröfens mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, die anschließend für die Reaktion mit dem eingesetzten Flussspat verwendet wird. Bei dieser Wäsche wird das Wasser

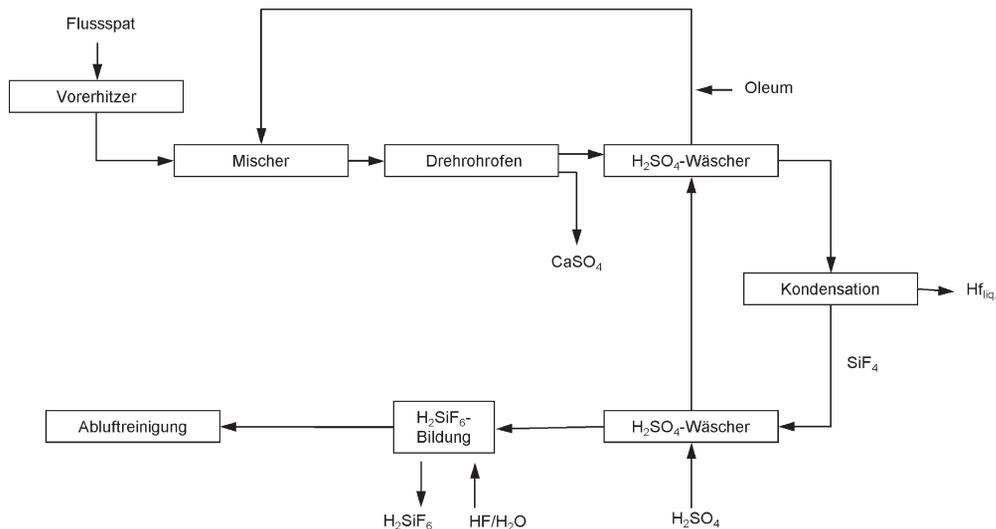


Abb. 1.20 Prinzipschema des Bayer-Verfahrens zur Herstellung von Fluorwasserstoff

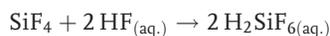
aus dem Fluorwasserstoffgas herausgewaschen. Es muss durch Zugabe von Oleum gebunden werden.

Das Bayer-Verfahren (Abb. 1.20) stellt sich im Blockschema wie folgt dar:

Die erforderliche Reaktionswärme wird an mehreren Stellen des Prozesses zugeführt:

- Vorerhitzen des Flussspates durch Heißgase
- Vorerhitzen der Schwefelsäure durch Wärmeaustausch mit dem Fluorwasserstoffgas
- Zugabe von Schwefeltrioxid als Oleum
- Beheizung des Drehrohrofens

Der auf bis zu 400 °C vorerhitzte Flussspat und die vorerhitzte Schwefelsäure gelangen zunächst in einen Mischer, in dem ein Teil der Reaktion abläuft, die dann im Drehrohrföfen beendet wird. Der Rohfluorwasserstoff, der neben Luft, Siliciumtetrafluorid, Wasserstoff, Schwefeldioxid und Kohlendioxid noch Calciumsulfatstaub enthält, wird mit Schwefelsäure gewaschen. Die dabei anfallende Waschsäure wird, nach Zugabe von Oleum zur Bindung des Wassers, mit dem Flussspat zur Reaktion gebracht. Durch mehrstufige Kühlung des Rohfluorwasserstoffes wird ein reiner Fluorwasserstoff (Kp.: 19,9 °C) erhalten. Falls erforderlich, kann der Fluorwasserstoff durch Nachbehandlungsschritte wie z.B. Destillation weiter gereinigt werden. Das nach der Kondensation verbleibende Restgas wird durch Waschen mit Schwefelsäure von restlichem Fluorwasserstoff befreit. Anschließend wird der Gasstrom, der unter anderem noch Siliciumtetrafluorid enthält, mit Flusssäure gewaschen, um Hexafluorokieselsäure zu bilden:



Bei einer Wäsche mit Wasser würde neben der Bildung von Hexafluorokieselsäure Siliciumdioxid ausfallen:



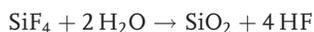
Hexafluorokieselsäure kann vielfältig wieder eingesetzt werden (Herstellung von Fluoriden und Hexafluorosilikaten). Die Hauptmenge an Hexafluorokieselsäure wird zur Fluoridierung von Trinkwasser, in der Aluminiumproduktion oder zur Umsetzung in Hexafluorosalze verbraucht.

Eine technisch häufig angewandte Variante des Flussspataufschlusses ist die der Fa. Buss, bei der die Vorreaktion in einem kontinuierlich arbeitenden Knetzer durchgeführt wird. Dem Knetzer ist ein indirekt beheiztes Drehrohr nachgeschaltet, in dem die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz ablaufen kann. In einer weiteren Variante (Verfahren der Fa. DuPont) wird die Zufuhr der für die Reaktion erforderlichen Wärme dadurch bewerkstelligt, dass im Reaktor Schwefeltrioxid mit Wasser zu Schwefelsäure reagiert (z.B. in Wirbelschichtreaktoren). Die hierbei

freiwerdende Reaktionswärme der Schwefelsäurebildung liefert einen Großteil der Energie für den endothermen Flussspataufschluss.

Das den Drehrohfenen verlassende Calciumsulfat (Anhydrit) enthält noch überschüssige Schwefelsäure, die mit Kalk neutralisiert wird. Nach einer Aufbereitung kann der Anhydrit, z.B. zur Herstellung von Fließestrich, im Bergbau zur Streckenverfüllung oder in der Zementindustrie als Abbinderregler eingesetzt werden.

Eine weitere Möglichkeit der Umsetzung des Zwangsanfallproduktes Hexafluorokieselsäure stellt die pyrohydrolytische Spaltung von Siliciumtetrafluorid bei hohen Temperaturen dar.



Das Verfahren hat lediglich eine gewisse Bedeutung für die Herstellung von Siliciumdioxid mit großer spezifischer Oberfläche (Handelsname: FLUOSIL®).

2001 wurden in Europa ca. 260 000 t Flusssäure an zwölf Produktionsstandorten hergestellt während im Jahr 2008 insgesamt ca. 200 000 t Flusssäure an neun Standorten produziert wurden. Der Rückgang ist sowohl durch die anhaltenden Bestrebungen, bestimmte Fluorerzeugnisse gegen weniger umweltkritische oder besser recycelbare Verbindungen zu substituieren als auch durch verstärkte Umweltauflagen an den Produktionsstandorten begründet.

### Verwendung

Fluorwasserstoff wird hauptsächlich verwendet

- für die Herstellung von anorganischen Fluorverbindungen wie Aluminiumfluorid, Uranfluorid, Natriumfluorid, Bortrifluorid, Ammoniumhydrogenfluorid und wässrige Lösungen von Fluorwasserstoff. Fluorwasserstoffsäure wird beispielsweise in der siliciumbasierten Fotovoltaikindustrie als Ätzmittel zur Entfernung von Oberflächenverunreinigungen am Rohstoff oder Wafer eingesetzt. Weitere Anwendung finden anorganische Fluorprodukte beim Ätzen und Polieren in der Glasindustrie, zum Beizen von Stählen und bei der Halbleiterherstellung.
- für die Herstellung von organischen Fluorverbindungen, vor allem Fluorkohlenwasserstoffen. 2/3 der Fluorwasserstoffproduktion wurden für die Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffherstellung (FCKW) als Kältemittel oder Treibgas eingesetzt. Seit dem Bekanntwerden der Ozonproblematik 1985 fällt der Verbrauch, da die Verwendung von FCKW seit 1995 in Kühlschränken verboten ist. Der Bedarf an chlorfreien Ersatzstoffen, den Fluor-Kohlenwasserstoffen (FKW), stieg damit als Folge der Substitution der FCKW durch FKW. Ungefähr 60 % des hergestellten Fluorwasserstoffs wird dafür verwendet.
- als Katalysator für Alkylierungsreaktionen, z.B. die Dimerisierung von Isobutylen. Diese gewinnt an Bedeutung aufgrund des steigenden Bedarfs an hochklopffestem Treibstoff. Die Herstellung erfolgt unter Einsatz kurzkettiger Erdölfraktionen, wobei im Schnitt umgerechnet ca. 68 g Fluorwasserstoff pro Barrel eingesetzt werden. Der Fluorwasserstoff wird hierbei nicht verbraucht, sondern

lediglich Austragsverluste ersetzt. Der ausgetragene Fluorwasserstoff wird in Calciumfluorid oder Kaliumfluorid überführt sowie recycelt.

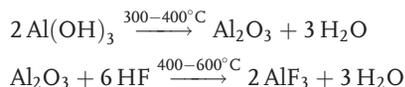
Fluorwasserstoff gelangt in flüssigem Zustand oder als wässrige Lösung (Konzentrationsbereich: 40–75 % Fluorwasserstoff) in den Handel. Bei einem Gehalt von mehr als 70 % Fluorwasserstoff kann Stahl als Behältermaterial verwendet werden, bei geringeren Konzentrationen müssen mit Kunststoff oder Gummi ausgekleidete Behälter eingesetzt werden.

#### 1.5.1.5.2 Aluminiumfluorid

Aluminiumfluorid dient neben Kryolith als Rohstoff für die elektrolytische Aluminiumherstellung (Temperatur Elektrolyt: 950 °C, Zusammensetzung: 80–85 %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , 5–7 %  $\text{AlF}_3$ , 5–7 %  $\text{CaF}_2$ , 2–6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0–7 %  $\text{LiF}$ ). Fluor sollte eigentlich nicht verbraucht werden, moderne Anlagen verwerten das gesamte Fluor wieder. Andere Einsatzgebiete sind: Flussmittel (Schweißen, Löten, Gussherstellung), Schmelzpunkterniedriger für Glas und Email. Ungefähr 5 % des gesamten produzierten Fluorwasserstoffes werden zur Erzeugung von Aluminiumfluorid zur Aluminiumerzeugung verwendet. Pro Tonne Aluminium werden 10–40 kg Aluminiumfluorid benötigt. Anwendungsentscheidend ist es hier, die optimale Qualität für die Al-Schmelzflusselektrolyse (Dichte, Fließrate, Feinstaubanteil usw.) zu erzeugen. Die weltweite Aluminiumfluoridfertigung liegt gegenwärtig bei ca. 850 000 t pro Jahr.

#### Herstellung von Aluminiumfluorid aus Fluorwasserstoff

Nach einem Verfahren der Fa. Lurgi wird Aluminiumhydroxid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) zunächst bei 300–400 °C calciniert und dann in einem Fließbettreaktor bei 400–600 °C mit Fluorwasserstoff umgesetzt (Trockenprozess):



Dieser Prozess erfordert hohe Anforderungen an die Apparatewerkstoffe, zum Einsatz gelangen Legierungen wie Inconel oder Monel.

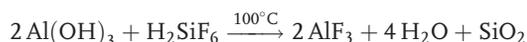
Nach dem Verfahren der Fa. PCUK wird calciniertes Aluminiumoxidhydrat mit einem Fluorwasserstoff-Rauchgasgemisch umgesetzt. Der Fluorwasserstoff wird dabei aus Flussspat und Schwefelsäure im direkt beheizten Drehrohr hergestellt. Das dabei entstehende Gemisch von Fluorwasserstoff und Rauchgasen wird in einem Fließbettreaktor direkt mit calciniertem Aluminiumhydroxid zu Aluminiumfluorid umgesetzt.

#### Herstellung von Aluminiumfluorid aus Flusssäure

Bei einem weiteren Verfahren (Nassprozess) wird Flusssäure (15–60 %ig) mit Aluminiumhydroxid zu Aluminiumfluoridtrihydrat ( $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) umgesetzt, welches dann z.B. im Drehrohrföfen calciniert wird.

### Herstellung von Aluminiumfluorid aus Hexafluorokieselsäure

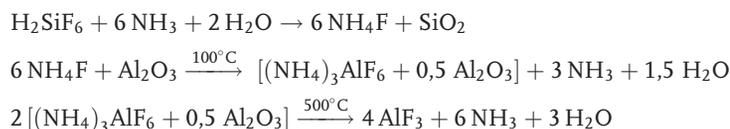
Verfahren der Fa. Chemie Linz AG Bei diesem Verfahren wird eine Hexafluorokieselsäurelösung bei 100 °C mit Aluminiumhydroxid umgesetzt. Nach Abtrennung des ausgefallenen Siliciumdioxids wird das Aluminiumfluorid als Trihydrat auskristallisiert. Erhitzen auf über 500 °C liefert dann wasserfreies Aluminiumfluorid:



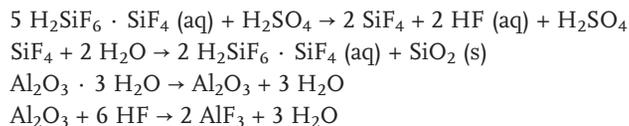
Die Entwässerung von Aluminiumtrifluoridtrihydrat ( $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) oberhalb von 300 °C führt zur partiellen Pyrolyse und liefert Aluminiumoxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Fluorwasserstoff. Zur Vermeidung werden zuerst bei 200 °C 2,5 mol Wasser entfernt. Anschließend wird die Trocknung nach kurzer Verweilzeit bei 700 °C beendet.

Das Verfahren wird in Schweden, Rumänien, Tunesien und Japan durchgeführt.

Verfahren der Fa. UKF Nach dem Verfahren der Fa. UKF kann Hexafluorokieselsäurelösung mit Ammoniak zu Ammoniumfluorid und Siliciumdioxid umgesetzt werden. Das Siliciumdioxid wird abgetrennt und die Ammoniumfluoridlösung bei 100 °C mit der doppelten molaren Menge an Aluminiumoxidhydrat zu einem Gemisch aus Ammoniumkryolith und Aluminiumoxidhydrat umgesetzt, das abgetrennt wird. Dieses Gemisch wandelt sich bei 500 °C in Aluminiumfluorid, Ammoniak und Wasser um:



Verfahren der Fa. Kvaerner (Buss Chemtech) Dieser modifizierte Prozess geht von einer trockenen  $\text{AlF}_3$ -Erzeugung über Konzentrierung und Umsetzung der wässrigen (Abfall-)Hexafluorokieselsäure mit konzentrierter Schwefelsäure im Rührkesselreaktor und destillativer Erzeugung des HF-Gases (Azeotropbrechung) sowie finaler Reaktion von festem Aluminiumoxid im Wirbelbettreaktor zu Aluminiumfluorid aus:

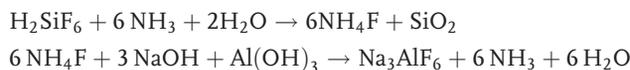


#### 1.5.1.5.3 Natriumhexafluoroaluminat (Kryolith)

Kryolith (Eisstein) wurde bis ca. 1970 in großer Lagerstätte auf Grönland abgebaut. Heute gibt es nur noch kleinere Lager in Russland und den USA. Kryolith wird synthetisch erzeugt und hauptsächlich zur Herstellung von Aluminium eingesetzt. Weitere Einsatzgebiete liegen in der Aufarbeitung von Abfallaluminium (dabei als

Flussmittel zur elektrochemischen Entfernung von Magnesium), als Flussmittel bei der Aluminisierung von Stahl und in der Schweißtechnik, in der Glas- und Emailherstellung, als Zusatzstoff bei der Herstellung von Schleifmitteln und als Hilfsmittel beim Umschmelzen von Leichtmetallen.

Es gibt einige Verfahren zur Herstellung von Kryolith, wobei von wässrigen Fluorwasserstofflösungen oder auch von Hexafluorokieselsäure ausgegangen werden kann. Im letzteren Fall wird aus Hexafluorokieselsäure eine Ammoniumfluoridlösung hergestellt, die anschließend mit Natriumaluminat umgesetzt wird:



In Varianten zu diesem Verfahren kann eine Ammoniumfluoridlösung zuerst mit Natronlauge zu Ammoniak und Natriumfluorid umgesetzt werden und anschließend das Natriumfluorid mit Aluminiumfluorid zu Kryolith. Das abgetrennte Kryolith wird bei 500–700 °C calciniert. Bei der Herstellung von Kryolith sind ebenso wie bei der Herstellung von Aluminiumfluorid drei Punkte besonders zu beachten:

- Die elektrolytische Herstellung von Aluminium verlangt von den Einsatzstoffen erhebliche Reinheit. Besonders Phosphat (< 0,1 %), Siliciumdioxid (< 0,5 %), aber auch Eisen stören, entsprechende Reinigungsverfahren sind durchzuführen.
- Weiterhin sind sowohl Aluminiumfluorid als auch Kryolith in Wasser schwer, aber nicht unlöslich. Bei der Produktion muss daher Sorge getragen werden, dass die Fluoridemission ins Abwasser die erlaubten Werte nicht überschreitet.
- Bei der Verwendung von Hexafluorokieselsäure als Fluorlieferant fällt als Nebenprodukt Siliciumdioxid an, dem noch restliches Fluorid anhaftet. Dieses Produkt muss sachgerecht entsorgt werden.

#### 1.5.1.5.4 Alkalifluoride

Technische Bedeutung haben vor allem Natriumfluorid sowie Kalium- und Ammoniumbifluorid (NaF, KF HF, NH<sub>4</sub>F HF). Sie werden entweder aus Fluorwasserstoff oder aus Hexafluorokieselsäure und den entsprechenden Alkalihydroxiden hergestellt. Ammoniumbifluorid wird vor allem aus wasserfreiem Ammoniak und Fluorwasserstoff in der Schmelze hergestellt. Die Schmelze wird z.B. mittels einer Kühlwalze erstarrt. Ammoniumbifluorid kann ebenso durch Eindampfen einer Ammoniumfluoridlösung erhalten werden.

Natriumfluorid wird bei der Herstellung von organischen Fluorverbindungen (Halogenaustauschreaktionen), als Konservierungsmittel sowie als Fluorquelle für Zahnpasta-Zusatzstoffe (Natriummonofluorophosphat) eingesetzt.

Kaliumbifluorid dient als Mattierungsmittel in der Glasindustrie und als Ausgangsmaterial zur Herstellung von elementarem Fluor.

Ammoniumbifluorid wird zum Auflösen von silikatischen Mineralien bei der Erdölgewinnung und zur Vorbehandlung von Aluminium vor der Eloxierung sowie als Mattierungsmittel in der Glasindustrie eingesetzt.

#### 1.5.1.5.5 Hexafluorosilikate

Natrium- und Kaliumhexafluorosilikat werden durch Umsetzung von Alkalisalzen (z.B. Chloriden) mit Hexafluorokieselsäure und anschließende Abtrennung der in Wasser schwer löslichen Alkalihexafluorosilikate hergestellt.

Magnesium-, Zink- und Kupferhexafluorosilikat, die in Wasser leicht löslich sind, werden aus Hexafluorokieselsäure und den entsprechenden Oxiden hergestellt und durch Eindampfen der Lösung gewonnen.

Hexafluorosilikate werden vor allem als Konservierungsmittel im Holzschutz (besonders Magnesiumhexafluorosilikat) eingesetzt.

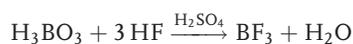
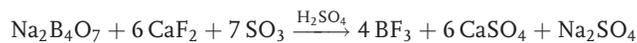
#### 1.5.1.5.6 Uranhexafluorid

Uranhexafluorid ist die Schlüsselverbindung zur Trennung der Uranisotope  $^{235}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$ , da es leicht flüchtig ist und Fluor als Reinelement vorkommt. Zur Herstellung geht man von Urandioxid aus, das mit Fluorwasserstoff zu Urantetrafluorid umgesetzt wird. Anschließend wird es mit elementarem Fluor zu Uranhexafluorid umgesetzt:

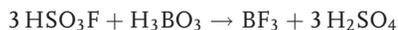


#### 1.5.1.5.7 Bortrifluorid und Tetrafluoroborsäure

Die Herstellung von Bortrifluorid erfolgt entweder durch diskontinuierliche Reaktion von Boraten mit Flussspat und Oleum oder kontinuierlich, z.B. aus Fluorwasserstoff und Borsäure, wobei Schwefelsäure das Reaktionswasser bindet:

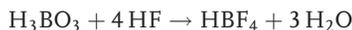


Auch die Reaktion von Borsäure mit Fluorsulfonsäure liefert Bortrifluorid:



Reines Bortrifluorid wird als Druckgas in den Handel gebracht. Es wird in Form seiner Komplexe oder Additionsverbindungen, z.B. mit Ether, Alkoholen, Carbonsäuren usw. oder als Reinsubstanz vor allem in der organischen Industrie als Friedel-Crafts-Katalysator (Lewissäure) eingesetzt.

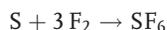
Technische Bedeutung hat auch die Tetrafluoroborsäure, die aus Borsäure und Fluorwasserstoff hergestellt wird:



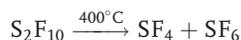
Aus der Säure lassen sich Alkali-, Ammonium- und Übergangsmetallfluorborate herstellen, die bei der galvanischen Metallabscheidung als Flussmittel sowie u. a. als Flammenschutzmittel Verwendung finden.

#### 1.5.1.5.8 Schwefelhexafluorid

Die Herstellung von Schwefelhexafluorid (Sublimationstemperatur  $-63,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erfolgt aus Schwefel und elementarem Fluor:



Die Reaktion ist stark exotherm. Als Nebenprodukte entstehen Schwefelfluoride in niedrigeren Oxidationsstufen, wobei auch das sehr giftige Dischwefeldekafluorid ( $\text{S}_2\text{F}_{10}$ ) entstehen kann. Die meisten niederwertigen Schwefelfluoride sind leicht hydrolysierbar, das Dischwefeldekafluorid kann jedoch nur durch Pyrolyse zersetzt werden:



Im Anschluss an die Pyrolyse erfolgt eine Gaswäsche mit wässrigen Laugen. Die Entfernung von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstofffluoriden (aus dem Fluor) erfolgt durch Destillation unter Druck.

Die Herstellmengen von Schwefelhexafluorid betragen weltweit mehrere tausend Tonnen pro Jahr.

Schwefelhexafluorid findet Verwendung als Löschmittel in Höchstspannungsleistungsschaltern, als Schutzgas in Hochspannungsanlagen (aufgrund der hohen Dielektrizitätszahl, hohen elektrischen Durchschlagsfestigkeit, fehlenden Toxizität), zur Verhinderung der Entzündung von Magnesiumschmelzen beim Gießen (Zusatz von weniger als 1 % zur Luft) sowie in Isolierglasscheiben, vor allem zur Wärmedämmung und Geräuschdämpfung.

#### 1.5.1.5.9 Organische Fluorverbindungen durch elektrochemische Fluorierung

Die Umsetzung von organischen Verbindungen mit elementarem Fluor führt, falls nicht aufwendige Maßnahmen ergriffen werden, im Allgemeinen zur vollständigen Zerstörung der organischen Verbindung und Bildung kurzkettiger Kohlenstofffluoride. Der Austausch aller Wasserstoffatome einer organischen Verbindung gegen Fluor unter Erhalt der funktionellen Gruppen der Verbindung erfolgt durch die Methode der elektrochemischen Fluorierung, die von Simons (ca. 1941) entdeckt wurde (Abb. 1.21). Als Elektrodenmaterial wird Nickel eingesetzt. Die zu fluorierende Verbindung wird in Fluorwasserstoff gelöst und bei Spannungen zwischen 5 und 10 V, Stromdichten von  $100\text{--}200\text{ A/m}^2$  und Elektrolyttemperaturen von  $0\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$  elektrolysiert. Zur Abführung der elektrischen Arbeit, die der Strom im Elektrolyten verrichtet, muss der Elektrolyt gekühlt werden. Zur Vermeidung großer Austragsverluste von Fluorwasserstoff muss der der Zelle entweichende Wasserstoff, der mit Fluorwasserstoff gesättigt ist, in einem Kühler stark abgekühlt werden, um den Fluorwasserstoff in die Zelle zurückzuführen. An der

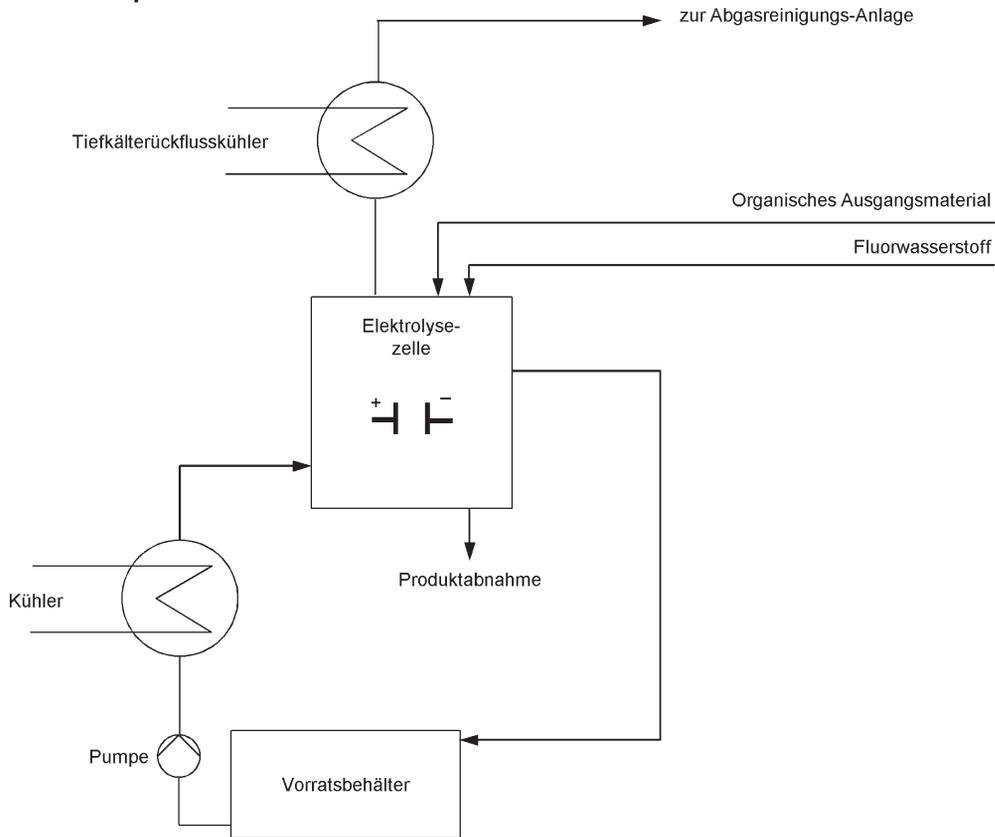
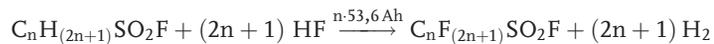


Abb. 1.21 Fließbild einer Elektrofluorierungsanlage

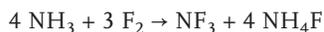
Anode erfolgt die Perfluorierung, an der Kathode wird Wasserstoff erzeugt. Die entstehenden Perfluorverbindungen sind im Allgemeinen im Fluorwasserstoff unlöslich und besitzen eine höhere Dichte, so dass sie sich am Boden der Elektrolysezelle sammeln. Gasförmige perfluorierte Verbindungen (z.B. Perfluormethylsulfonylfluorid) entweichen aus der Zelle mit dem gebildeten Wasserstoff. Das Verfahren wurde erstmals 1951 kommerziell angewendet (Fa. 3M). Ein Beispiel für technisch genutzte Elektrofluorierungsprodukte sind z.B. Perfluoralkylsulfonylfluoride,



die als Ausgangsstoffe für Flammschutzmittel (Kaliumsalz der Perfluorobutansulfonsäure), Tenside (Kaliumsalz oder Tetraethylammoniumsalz der Perfluorocantonsulfonsäure), Textil-Oleophobierungsmittel, Feuerlöschmittel, Emulgatoren für die Tetrafluorethylenpolymerisation oder Verlaufsmittel für Lacksysteme eingesetzt werden.

#### 1.5.1.5.10 Stickstofftrifluorid

Die Erzeugung von Stickstofftrifluorid erfolgt über katalytische Umsetzung von Fluor mit Ammoniak oder auf elektrochemischem Wege aus einer Ammoniumhydrogenfluoridschmelze:



Das Gas hat eine gewisse wirtschaftliche Bedeutung in der Halbleiterindustrie zur Reinigung von CVD-Beschichtungskammern zur Abscheidung von Siliciumverbindungen erlangt. Seine hohe Umweltpersistenz und die Wirkung als starkes Treibhausgas sind bei Freisetzung aus der Industrie problematisch.

#### 1.5.2

#### Chlor und Chlorverbindungen

##### Quergelesen

Chlor kommt aufgrund seiner Reaktivität in der Natur, mit Ausnahme in Vulkangasen, nicht elementar, sondern als Chlorid gebunden vor. Da die meisten Chloride gut wasserlöslich sind, ist im Salzwasser der Ozeane eine hohe Konzentration an Chlorid enthalten. In den Weltmeeren kommen ca. 50 Milliarden t Chlor gelöst als Natriumchlorid vor. Die Mehrheit der Chlorproduktion (> 60 %) stammt jedoch von kontinentalen sedimentären Lagerstätten (Salzstöcke) ab. Die bedeutendsten Chlormineralien sind Halit oder Steinsalz (NaCl) und Sylvit (KCl). Diese Salze werden im Tiefbau klassisch bergmännisch gewonnen oder als Heisole gelaugt.

Etwa 55 % aller Chemieprodukte werden unter Mitverwendung von Chlor in einer oder mehreren Synthesestufen hergestellt. Damit ist die Chlorproduktion Indikator für den Leistungsstand der chemischen Industrie. Chlor ist das mengenmäßig wichtigste Halogen. Die weltweite Chlorproduktion betrug 2008 62,8 Mio. t. Die Herstellung erfolgt mittels wässriger Alkalichlorid-Elektrolyse. Von den verwendeten Verfahren setzt sich immer stärker das Membranverfahren durch. Weiterhin werden das Quecksilberamalgam-Verfahren und das Diaphragmaverfahren eingesetzt. Als Produkte der wässrigen Alkalichlorid-Elektrolyse entstehen neben Chlor, Wasserstoff und Natronlauge.

Chlor wird zu ca. 80 % für die Herstellung von Organika (chlorierte Kohlenwasserstoffe als Monomere oder Polymere, Synthesezwischenprodukte) und zu ca. 20 % für Anorganika (z.B. Salzsäure, Oxidationsmittel, technisch relevante Metall- und Nichtmetallchloride) eingesetzt. Hauptanwendungen für Chlor sind vor allem die Herstellung von PVC, die Zellstoff- und Papierbleiche, die Wasserbehandlung und, zur Erzeugung verschiedener Organika, insbesondere Propylenoxid.

Chlorwasserstoff ist eine der wichtigsten industriellen Chlorverbindungen. Ungefähr 90 % des weltweit erzeugten Chlorwasserstoffes (2005 ca. 27 Mio. t) fallen als Primär-Nebenprodukt anderer chemischer Prozesse mit spezifischen Verunreinigungen an. Circa 10 % (ca. 2,7 Mio. t) werden als reiner Chlorwasser-

stoff durch die Direktsynthese aus den Elementen erzeugt und hauptsächlich in der Halbleiter-, Pharma- oder Lebensmittelindustrie verwendet. Große Bedeutung kommt auch dem Recycling von anfallendem Chlorwasserstoff, z.B. beim EDC-Cracken zu Vinylchlorid, oder verarbeiteter Salzsäure, z.B. bei der Metallbehandlung, zu.

Weitere wichtige Chlorverbindungen sind Sauerstoff-Chlor-Verbindungen wie zum Beispiel die Hypochlorite, Chlorite, Chlorate, Perchlorate und Chlordioxid. Diese Verbindungen werden im Wesentlichen zum Bleichen bzw. Desinfizieren eingesetzt.

#### 1.5.2.1 Allgemeines

Der geschätzte Chlorgehalt in der Erdkruste beträgt ca. 0,01 %. Chlor kommt aufgrund seiner Reaktivität in der Natur, mit Ausnahme in Vulkangasen, nicht elementar, sondern gebunden als Chlorid in Form einiger Minerale vor. Da die meisten Chloride gut wasserlöslich sind, ist im Salzwasser der Ozeane eine hohe Konzentration an Chlorid enthalten.

Chlor liegt unter Normalbedingungen als gelbgrünes Gas mit stechendem Geruch vor. Als Halogen mit großer Elektronegativität ist Chlor sehr reaktiv und verbindet sich mit vielen Elementen.

Die wesentliche biologische Bedeutung beim menschlichen Organismus liegt in der Steuerung des Wasser-/Elektrolythaushaltes als Chloridanion über die wasserlöslichen Salze NaCl und KCl durch den osmotischen Zelldruck sowie als Bestandteil der Magensäure. Chlor und einige wenige Chlorverbindungen sind als solche für den Menschen und andere Lebewesen toxisch.

#### 1.5.2.2 Wirtschaftliche Bedeutung und Verwendung

Etwa 55 % aller Chemieprodukte werden unter Mitverwendung von Chlor in einer oder mehreren Synthesestufen hergestellt. Damit ist die Chlorproduktion Indikator für den Leistungsstand der chemischen Industrie eines Landes und neben Naphthaprodukten der wichtigste chemische Grundstoff.

Die weltweite Chlorproduktion 2008 von 62,8 Mio. t schlüsselte sich beispielsweise folgendermaßen auf: 12 % Südamerika, Osteuropa, Afrika und Mittlerer Osten; 19 % Asien; 20 % Westeuropa; 23 % Nordamerika sowie 26 % China. In Europa gliederte sich die Verwendung von Chlor für 2009 in: 3,1 % Lösungsmittel, 5,6 % Epichlorhydrin; 27,2 % Isocyanat; 14,0 % Anorganika; 5,7 % Chlormethane; 9,2 % Organika; 35,2 % PVC.

Ab 1985 machen sich Verwendungseinschränkungen einer Reihe chlorhaltiger Produkte und Recyclingmaßnahmen zur Umwandlung des bei vielen Chlorierungen entstehenden Chlorwasserstoffs in Chlor sowie von Chlorprodukten selbst, wie etwa bei chlorierten Lösungsmitteln in chemischen Reinigungen, bemerkbar.

Betroffen sind insbesondere Produkte, die durch Persistenz oder Langzeitwirkungen Umweltschäden hervorrufen, beispielsweise einige chlorierte Pflanzenschutzmittel und die Fluorchlorkohlenwasserstoffe. Zusätzlich ist der Rückgang

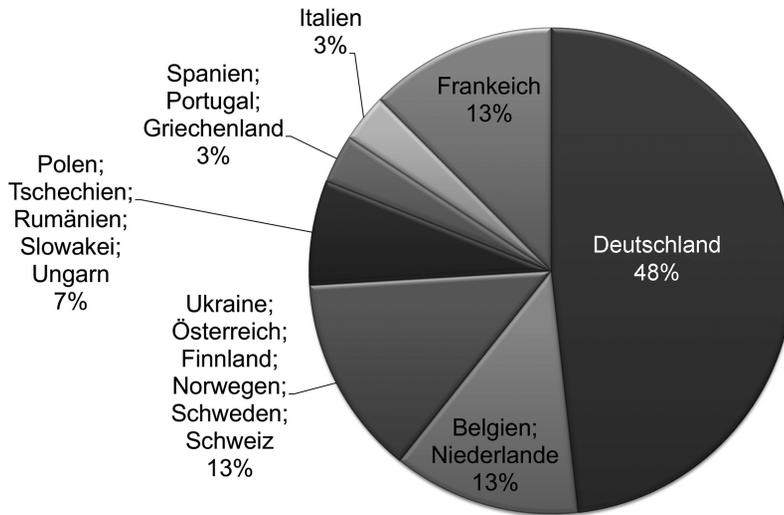
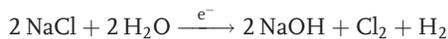


Abb. 1.22 Chlorproduktion in Europa ohne Russland

der Verwendung von Chlor in der Zellstoffbleiche zu verzeichnen. Als Folge trat in den Jahren von 1989 bis 1992 ein spürbarer Rückgang der Chlorproduktion in der Bundesrepublik Deutschland ein. Seit 1993 steigen die Mengen in Deutschland und weltweit wieder an (Abb. 1.22).

Da ca. 97 % des Chlors durch Elektrolyse von wässriger Natriumchloridlösung gewonnen werden, fallen dabei zwangsläufig die Koppelprodukte Natronlauge und Wasserstoff an:



Bei der Herstellung von Chlor aus Salzlösung fällt Natronlauge gleichzeitig im Verhältnis 1 t : 1,1 t an. Damit sind Angebot und Absatz beider Produkte voneinander abhängig. Der Ausgleich des Absatzes von Chlor und Natronlauge war und ist ein schwieriges Problem, wobei in der Vergangenheit einmal das eine, einmal das andere Produkt im Vordergrund stand. Der Absatz des Wasserstoffes ist im Allgemeinen problemlos. Außerdem beträgt der Anteil des durch Elektrolyse erzeugten Wasserstoffes nur wenige Prozent der Gesamterzeugung. Mehr als 60 % der Herstellkosten werden durch die Elektroenergiepreise bestimmt. Entsprechend empfindlich reagiert diese Industrie auf Veränderungen am Energiemarkt.

Weltweit wird Chlor vor allem für die Herstellung von PVC, für die Zellstoff- und Papierbleiche, Wasserbehandlung und zur Erzeugung verschiedener Organika, insbesondere Propylenoxid, eingesetzt. Dabei ist der Einsatz in der Zellstoff-/Papierbleiche und bei der Herstellung chlorierter Kohlenwasserstoffe deutlich

rückläufig. Für PVC und das für die Isocyanatherstellung benötigte Phosgen werden deutliche Zuwächse erwartet. Weltweit gehen ca. 20 % des produzierten Chlors in die Produktion von Anorganika (z.B. Salzsäure, Oxidationsmittel, technisch relevante Metall- und Nichtmetallchloride) und ca. 80 % werden für Organika (chlorierte Kohlenwasserstoffe als Monomere oder Polymere, Synthesezwischenprodukte) benötigt.

In der Bundesrepublik Deutschland mit ihrer hoch entwickelten Chemieindustrie, aber einer vergleichsweise geringen PVC-Erzeugung und praktisch gar keiner Zellstoffherstellung, steht die Chlorverwendung für die Herstellung von Organika weit im Vordergrund. Der überwiegende Anteil der Endprodukte enthält jedoch kein Chlor. Ungefähr 90 % der Pharmazeutika bzw. deren Zwischenprodukte und ca. 96 % der Pflanzenschutzmittel enthalten Chlor.

#### 1.5.2.3 Vorkommen und Rohstoffe

In den Weltmeeren kommen ca. 50 Milliarden t Chlor gelöst als Natriumchlorid vor. Die Mehrheit der Chlorproduktion (> 60 %) stammt jedoch von kontinentalen sedimentären Lagerstätten (Salzstöcke) ab. Die bedeutendsten Chlormineralerale sind Halit oder Steinsalz ( $\text{NaCl}$ ) und Sylvin ( $\text{KCl}$ ). Daneben kommen in Begleitung noch Carnallit ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), Bischofit ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) und Kainit ( $\text{KMgCl}(\text{SO}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) vor. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der Salze bei der Austrocknung von Meeresteilen bei der Lagerstättenentstehung bilden sich geschichtete Lager aus. Diese Salze werden im Tiefbau klassisch bergmännisch gewonnen oder als Heisole gelaugt.

#### 1.5.2.4 Herstellung von Chlor

##### 1.5.2.4.1 Ausgangsprodukte

Fast die gesamte Produktion von Chlor erfolgt durch Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen. Nur ein kleiner Teil wird durch Elektrolyse (oder Oxidation) von wässrigen Salzsäurelösungen (bzw. von Chlorwasserstoff) erhalten. Auch bei der elektrochemischen Erzeugung von Metallen wie z.B. Natrium fallen kleine Mengen an Chlor an.

##### Kaliumchlorid

(Sylvin, u.a. im Kalisalz) wird vorzugsweise als Kaliumkomponente zur Düngemittelherstellung, als Streusalz und kaum primär als Chlorquelle genutzt. Lediglich im Rahmen der elektrolytischen Kalilaugenherstellung fällt Chlor an.

##### Natriumchlorid

Natriumchlorid (Kochsalz oder Steinsalz) ist als Rohstoff für die elektrolytische Herstellung von Chlor und Natronlauge unbeschränkt vorhanden. Es wird entweder aus Lagerstätten (zu ca. 70 %) oder aus Meerwasser gewonnen. Die Gewinnung aus Lagerstätten – allein für Deutschland schätzt man die zur Verfügung stehende Menge auf 100 000 km<sup>3</sup> – erfolgt entweder bergmännisch oder durch

Aussolung, d.h. durch Auflösen der unterirdischen Salzlager über Einpumpen von Süßwasser.

Beim bergmännischen Abbau von Kochsalz fällt teilweise direkt 99 %iges Natriumchlorid an; z.T. ist das Salz aber lediglich 95–98 %ig; der Rest sind Tone, Anhydrit, Quarz, Dolomit, Feldspat und Glimmer. In diesem Falle wird das Salz durch Sieben und Schwereflüssigkeitstrennung auf einen Natriumchloridgehalt von 98–99 % gebracht. Unter der Schwereflüssigkeitstrennung ist hier die Ausnutzung des unterschiedlichen spezifischen Gewichts von Natriumchlorid einerseits und Anhydrit und Ton andererseits in einer Aufschwemmung von Magnetit in gesättigter Natriumchloridlösung zu verstehen.

Bei der Aussolung arbeitet man so, dass unlösliche Bestandteile unter Tage zurückbleiben. Aus der Sole kann man durch Eindampfen das sog. Siedesalz erhalten. Um eine genügende Reinheit zu erzielen, ist eine Vorbehandlung der Sole erforderlich. Vor allem müssen Calcium-, Magnesium- und Sulfationen entfernt werden.  $Mg^{2+}$  wird durch Zugabe von  $Ca(OH)_2$  als  $Mg(OH)_2$  gefällt,  $Ca^{2+}$  wird durch Zugabe von Soda (oder  $CO_2$  aus Rauchgasen) als  $CaCO_3$  entfernt; Sulfat wird entfernt, indem man nur so weit eindampft, dass noch kein  $Na_2SO_4$  auskristallisiert. Das Eindampfen erfolgt in vielstufigen Anlagen. Siedesalz ist sehr rein (> 99,95 %,  $Ca^{2+}$  um 100 ppm). Der Einsatz von Siedesalz gewinnt durch die fortschreitende Einführung der Chloralkali-Membranelektrolysetechnologie, die hohe Anforderungen an die Reinheit der eingesetzten NaCl-Sole stellt, zunehmend an Bedeutung.

Die Gewinnung von Kochsalz aus Meerwasser geschieht fast immer durch Eindunsten in „Salzgärten“ durch die Sonne; eine Ausnahme ist Japan, wo dies aus klimatischen Gründen nicht möglich ist. Hier verwendet man die Elektrodialyse zum Aufkonzentrieren des Meerwassers.

Beim Eindunsten von Meerwasser wird folgendermaßen vorgegangen: Aufkonzentrieren des Meerwassers in den ersten Verdampferzeichen, Überführung in die nächste Verdampferzone, wo Calciumsulfat ausfällt, und schließlich Auskristallisation des Kochsalzes in einem weiteren Verdampfungsbereich. In den Restlaugen reichern sich Kalium- und Magnesiumsalze an. Das so gewonnene Salz ist zu stark verunreinigt, um es in der Elektrolyse einsetzen zu können. Durch Waschen in speziellen Anlagen lässt sich aber der Natriumchloridgehalt auf > 99 % bringen. 1 m<sup>3</sup> Meerwasser liefert etwa 23 kg Natriumchlorid.

Je nach dem angewandten Elektrolyseverfahren – Amalgam-, Diaphragma- oder Membranverfahren – erfordert die weitere Reinigung unterschiedliche Methoden. Das Amalgamverfahren geht von festem Salz aus, das in Wasser gelöst wird. Verwendet man Siedesalz, so kann die Reinigung in einem kleinen Teilstrom erfolgen. Beim Einsatz von bergmännisch gewonnenem Steinsalz sorgt man beim Lösen dafür, dass sich die unlöslichen Verunreinigungen absetzen. Die Reinigung von den löslichen Verunreinigungen geschieht durch Fällung von Sulfat mit  $Ba^{2+}$  als  $BaSO_4$ , Fällung von  $Mg^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  als Hydroxide durch Zugabe von NaOH und Fällung von  $Ca^{2+}$  als Carbonat mit Soda (vgl. Herstellung von Siedesalz).

Das Membranverfahren, das ebenfalls festes Salz benötigt, erfordert eine wesentlich höhere Reinheit, besonders hinsichtlich der mehrwertigen Ionen. So senkt

**Tabelle 1.15** Weltweite Produktion von Natriumchlorid

Jahr	Weltproduktion [Mio. t]
2000	195
2001	199
2002	214
2003	225
2004	235
2005	249
2006	259
2007	259
2008	264
2009	280

man z.B. den  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt zusätzlich mit Hilfe von Ionenaustauschern – wie Lewatit® TP 207 – auf unter 0,1 ppm (bei der Amalgamelektrolyse ca. 3 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Beim Diaphragmaverfahren geht man im Allgemeinen von einer Sole aus. Mehrwertige Ionen, wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und Kieselsäure, die das Diaphragma verstopfen würden, werden durch Zugabe von Natronlauge und Soda gefällt.

**Wirtschaftliche Bedeutung von Natriumchlorid** In Westeuropa werden etwa 2/3 des Natriumchlorids in der chemischen Industrie verbraucht („Industriesalz“), davon mehr als 90 % für die Elektrolyse zu Chlor und Natronlauge sowie für die Soda-herstellung. Im verbleibenden Teil („Gewerbesalz“) ist der Einsatz als Streusalz am wichtigsten. Er schwankt jedoch witterungsbedingt sehr stark und ist aus ökologischen Gründen rückläufig. Aus steuerlichen Gründen wird das als Streusalz eingesetzte Natriumchlorid „denaturiert“.

Mengenmäßig nächst wichtig ist die Verwendung zur Lebensmittelkonservierung mit den Bereichen Fleisch- und Molkereiwaren sowie Margarine. Von zahlreichen anderen Einsatzbereichen sollen die Farbstoff-, Detergentien- und Lederindustrie genannt werden sowie die Verwendung zur Wasserenthärtung (Ionenaustauscher).

Tabelle 1.15 liefert einen Überblick über die weltweite Produktion von Natriumchlorid in den letzten Jahren.

#### 1.5.2.4.2 Wässrige Alkalichloridelektrolyse

Zur Herstellung von Chlor, Natronlauge und Wasserstoff durch Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen sind vor allem drei Verfahren im Einsatz:

- das Amalgamverfahren,
- das Diaphragmaverfahren und
- das Membranverfahren.

Dabei gewinnt die Herstellung nach dem Membranverfahren zunehmend an Bedeutung, da neue Chlorkapazitäten ausschließlich mit dieser Technologie er-

**Tabelle 1.16** Prozentuale Anteile der drei Verfahren an der Chlorerzeugung in Europa

Jahr	Amalgamverf.	Membranverf.	Diaphragmaverf.	andere Technologie
1997	63 %	11 %	24 %	2 %
1999	61 %	15 %	22 %	2 %
2001	53 %	22 %	22 %	3 %
2003	50 %	26 %	21 %	3 %
2005	48 %	31 %	18 %	3 %
2007	38 %	45 %	14 %	3 %
2009	34 %	49 %	14 %	3 %
2010	31 %	52 %	14 %	3 %

stellt werden. In Japan wird die NaCl-Elektrolyse ausschließlich mit Membrananlagen betrieben. In Tabelle 1.16 sind die prozentualen Anteile der drei Verfahren für Europa angegeben.

Im Jahr 2002 existierten weltweit 89 erfasste Standorte mit ca. 9,5 Mio. t/a Chlorkapazität auf Basis des Amalgamverfahrens. 2009 verringerte sich der Anteil auf 58 Standorte mit ca. 5,6 Mio. t/a Chlorkapazität.

Der Schwerpunkt der Entwicklung liegt in der Verminderung des Elektroenergiebedarfes. So konnte in Europa beispielsweise der gemittelte spezifische Verbrauch von 3630 kWh/t Chlor für 2001 auf 3450 kWh/t Chlor in 2010 verringert werden. Zugleich wird die verstärkte Nutzung des anfallenden sehr reinen Wasserstoffes angestrebt.

### Amalgamverfahren

Die Amalgamzellen bestehen aus schwach geneigten Stahltrögen, über deren Böden der Quecksilberfilm – die Kathode – fließt und dabei das Natrium aufnimmt. In die Deckel der Zellen sind die horizontalen Anoden höhenverstellbar eingebaut, an denen sich das Chlor entwickelt, das durch Gasabzugsschlitze nach oben abgeleitet wird.

Das am unteren Ende der Zellen austretende Amalgam wird in „Zersetzern“ an Graphitkontakten mit Wasser in stark exothermer Reaktion zu Quecksilber, 50 %iger Natronlauge und Wasserstoff umgesetzt (siehe Abb. 1.23, 1.24, und 1.25).

Beschreibung der Amalgamzellen:

- Kathodenfläche 10 bis 30 m<sup>2</sup>
- Dicke der Quecksilberschicht: 3 mm
- Natrium im Quecksilber: 0,2 bis 0,4 %
- 50 bis 180 Einzelanoden pro Zelle
- Abstand Kathode – Anode: 3 mm
- Anoden: Graphit oder, bevorzugt, mit Edelmetallverbindungen beschichtetes Titan (sogenannte dimensionsstabile Anoden DSA®)
- Soledurchsatz pro Zelle und Stunde: 3–20 m<sup>3</sup>

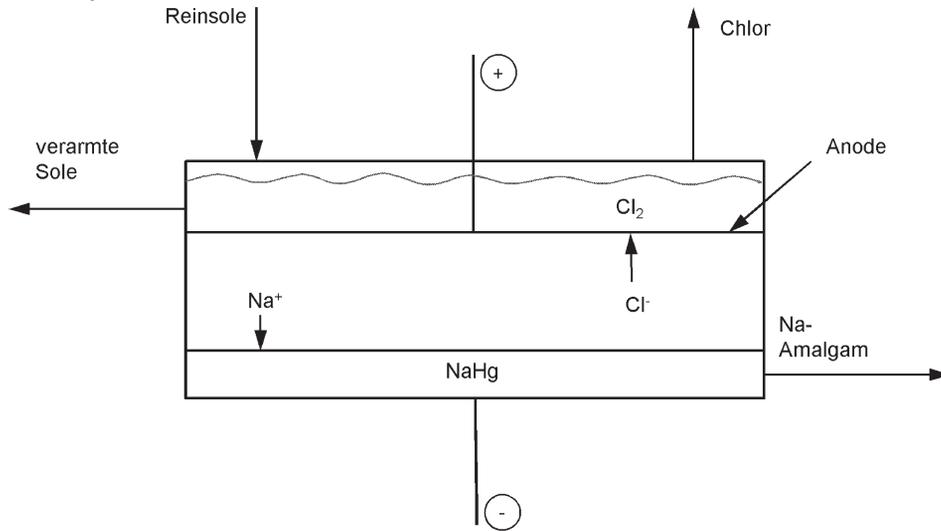


Abb. 1.23 Schematische Darstellung der Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen nach dem Amalgamverfahren

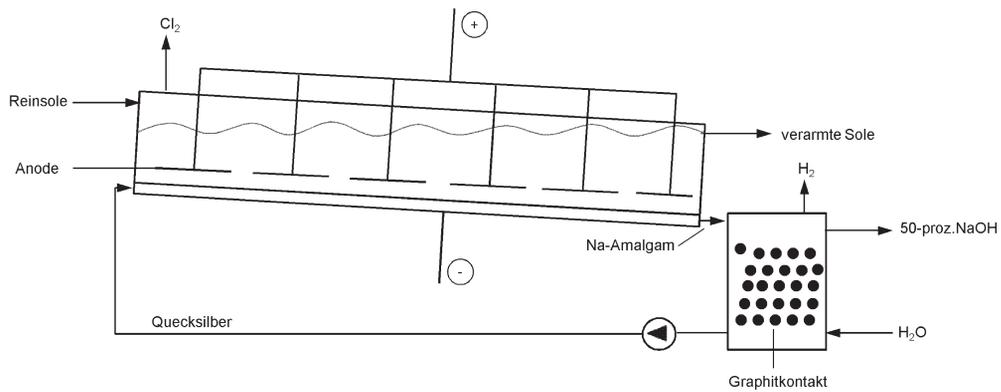


Abb. 1.24 Elektrolysezelle nach dem Amalgamverfahren

Elektrolysiert wird eine Kochsalzlösung mit einem NaCl-Gehalt von ca. 310 g/L bei etwa 80 °C. Dabei fällt der NaCl-Gehalt auf 260 bis 280 g/L ab. Anschließend wird die Sole mit festem Salz wieder aufkonzentriert.

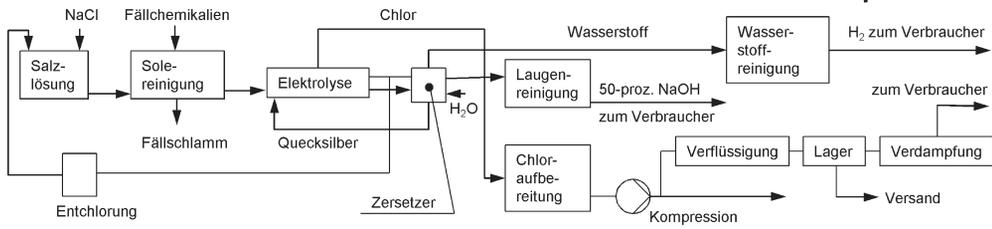


Abb. 1.25 Fließbild des Amalgamverfahrens

Bei der Elektrolyse lauten folgende Reaktionen ab:

- Anodenreaktion:



- Kathodenreaktion:

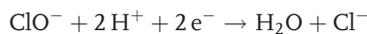
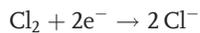


Typische Nebenreaktionen sind:

- an der Anode



- an der Kathode



Die elektrochemische Ausbeute beträgt 94–97 %, der auf Chlor bezogene Energieverbrauch um 3,1 MWh/t, die effektive Zellenspannung etwa 4,0 V und die Belastung 8 bis 15 kA/m<sup>2</sup>.

Das kathodisch gebildete Amalgam wird mit Wasser zersetzt:



Die im Amalgam gespeicherte elektrische Energie wird dabei in Wärme umgewandelt.

Kapazität von großtechnischen Anlagen:

- 50 bis 300 k t/a Chlor
- 56 bis 340 k t/a Natronlauge

Die modernen Anlagen haben rechnerunterstützte Anodennachführungen. Durch chemische und physikalische „Entquickungsverfahren“ (Verfahren zur Quecksilberentfernung) werden Abwasser, Abluft und die Produkte bis in den ppb-Bereich gereinigt. Die durchschnittliche weltweite Emissionsentwicklung ging von 2,7 g Hg/t Chlor im Jahr 2002 auf 1,1 g Hg/t Chlor in 2009 zurück.

### Diaphragmaverfahren

In technischen Diaphragmazellen sind die Anoden als vertikale Platten parallel zueinander eingebaut. Die Kathoden sind flache Hohlkörper aus Stahlgewebe, die mit Asbestfasern, ggf. mit einem fluororganischen Harz imprägniert, belegt sind und zwischen die Anodenplatten passen (siehe Abb. 1.26, 1.27 und 1.28):

- Monopolare Elektrodenanordnung: Anodenfläche einer Zelle bis zu 50 m<sup>2</sup> (aktiviertes Titan). Kathoden und Anoden sind jeweils untereinander elektrisch verbunden.
- Bipolare Elektrodenanordnung: Elektrodenfläche bis etwa 35 m<sup>2</sup>. Kathoden und Anoden sind rückseitig miteinander verbunden.

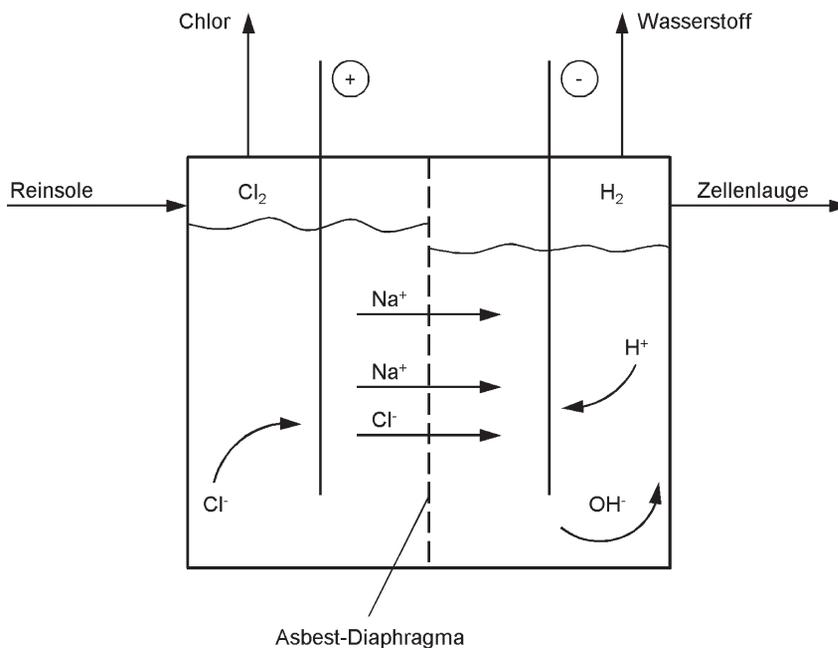


Abb. 1.26 Schematische Darstellung der Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen nach dem Diaphragmaverfahren

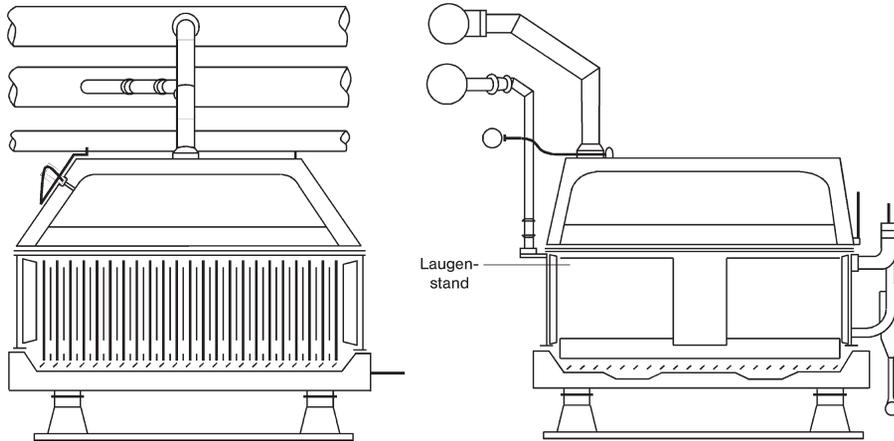


Abb. 1.27 Elektrolysezelle für das Diaphragmverfahren (Hooker Zelle S 3 der Fa. Uhde)

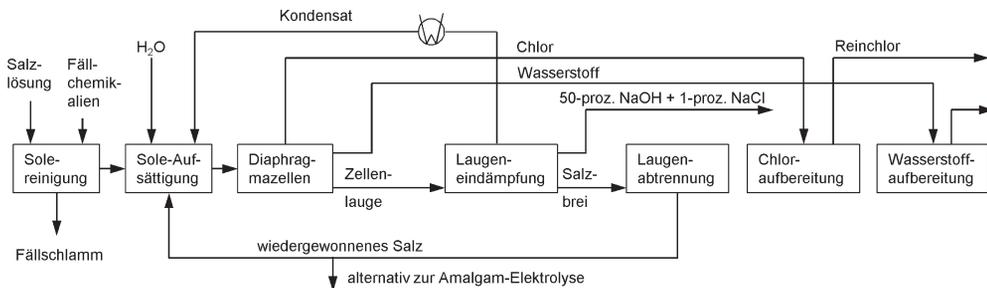


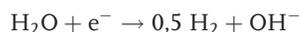
Abb. 1.28 Fließbild des Diaphragmverfahrens

Die in den Anodenraum eintretende Kochsalzlösung tritt durch das Diaphragma in den Kathodenraum. Dabei entsteht während der Elektrolyse an den Anoden Chlor, das nach oben abgeführt wird. An den Kathoden entsteht Wasserstoff und Natronlauge im Gemisch mit restlichem Kochsalz.

Das Asbestdiaphragma hat mehrere Aufgaben:

- Es muss verhindern, dass sich Wasserstoff und Chlor mischen. Das Wirrfasersystem des Asbests lässt zwar die Flüssigkeit ohne weiteres durch, nicht aber die in Form von kleinen Blasen verteilten Gase (gelöstes Chlor – ca. 4 % – tritt aber in den Kathodenraum über, wird dort reduziert und vermindert die Stromausbeute).
- Es verhindert weitgehend die Rückdiffusion der kathodisch gebildeten OH<sup>-</sup>-Ionen zur Anode. Dazu werden die Strömungsgeschwindigkeit der in den Anodenraum einfließenden Sole sowie der hydrostatische Überdruck dort entsprechend eingestellt.

Eine gesättigte Kochsalzlösung wird elektrolysiert, bis der NaCl-Gehalt auf etwa 170 g/L gefallen ist. Die an der Anode ablaufenden Reaktionen sind die gleichen wie beim Amalgamverfahren. An der Stahlkathode scheidet sich hier aber Wasserstoff ab:



Die aus dem Kathodenraum ablaufende „Zellenlauge“ enthält ca. 12 % NaOH und 15 % NaCl (Massenanteile).

*Gewinnung der Natronlauge:* Die Zellenlauge wird auf einen Massenanteil (NaOH) von 50 % eingedampft; dabei fällt das Kochsalz bis auf einen Rest von 1 % aus. Dieses Salz ist recht rein. Es kann entweder zum Aufkonzentrieren dünner Solen oder aber auch für den Amalgamprozess in kombinierten Anlagen verwendet werden.

Das Eindampfen geschieht in mehrstufigen Zwangsumlaufverdampfern. Pro t Natronlauge in Form der 50 %igen wässrigen Lösung müssen ca. 5 t Wasser verdampft werden. Eine weitere Reinigung dieser Salz enthaltenden Natronlauge ist möglich, aber sehr teuer.

Kapazität von großtechnischen Anlagen:

- 360 Tsd. t/a Chlor entsprechend etwa
- 410 Tsd. t/a Natronlauge,
- spezifische Stromdichte 2,2 bis 2,7 kA/m<sup>2</sup>.

Der Verbrauch an elektrischer Energie liegt um etwa 20 % niedriger als beim Amalgamverfahren.

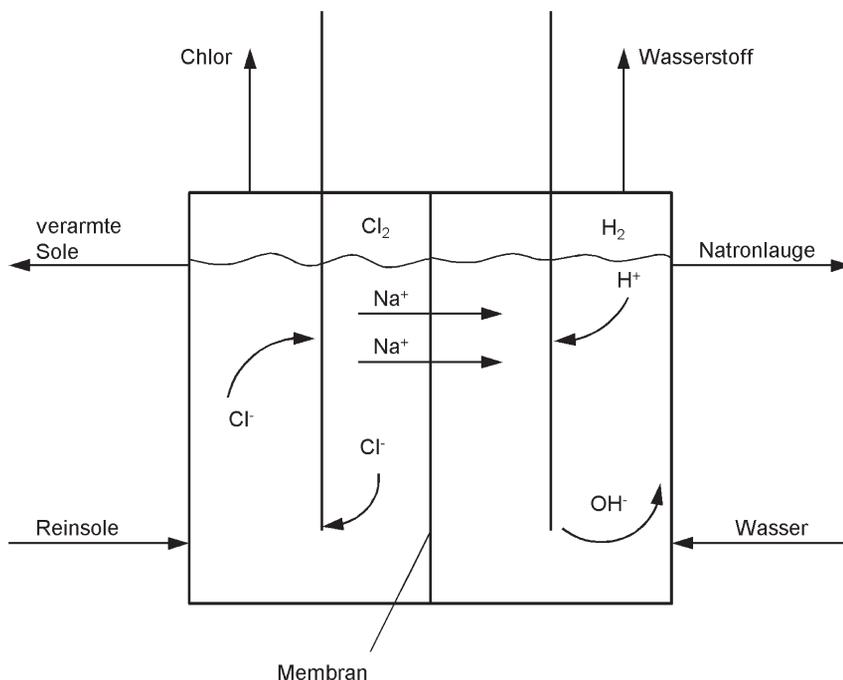
### Membranverfahren

Beim Membranverfahren sind Kathoden- und Anodenraum durch eine hydraulisch undurchlässige, ionenleitende Membran getrennt (s. Abb. 1.29).

Die Membranen müssen unter Elektrolysebedingungen – hohe Salzkonzentration, hoher pH-Sprung zwischen Anoden- und Kathodenraum, Chlor und Hypochlorit als starke Oxidationsmittel – stabil sein.

Diesen Anforderungen entsprechen Membranen mit einem perfluorierten Polyethylengrundgerüst mit Seitenketten, die Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen enthalten. Solche werden u.a. von DuPont (Nafion®) und Asahi Glas (Flemion®) hergestellt. Es sind auch Mehrschichtenmembranen im Einsatz, die z.B. auf der Kathodenseite dünne Sulfonamidschichten besitzen.

Der Betrieb der Membranzelle: An Kathode und Anode laufen die gleichen Prozesse wie bei der Diaphragmazelle ab. Anode: aktiviertes Titan, Kathode: z.B. Stahl. Den Stromtransport übernehmen die Na<sup>+</sup>-Ionen, die vom Anoden- zum Kathodenraum durchtreten. Während die Membran im stromlosen Zustand kein Wasser durchtreten lässt, nehmen die Na<sup>+</sup>-Ionen mit ihrer Hydrathülle Wasser in den Kathodenraum mit.



**Abb. 1.29** Schematische Darstellung der Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen nach dem Membranverfahren

Die Sole muss hier wesentlich reiner sein als beim Amalgamverfahren.  $\text{Ca}^{2+}$  muss z.B. unter 20 ppb liegen, andernfalls erfolgt eine Ausfällung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in der Membran, die zur baldigen Zerstörung führt.

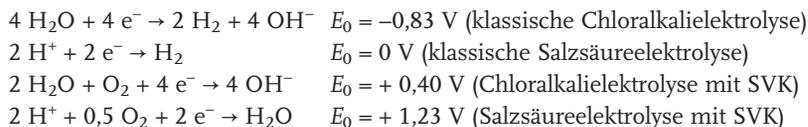
Der Massenanteil der – praktisch chloridfreien – Natronlauge im Kathodenraum liegt zwischen etwa 20–35 %; er hängt vom verwendeten Membrantyp ab. Bei den neuesten Membrantypen liegt die Stromausbeute, bezogen auf Natronlauge, über 97 %. Diese nicht quantitative Stromausbeute wird durch Durchtritt von Hydroxidionen in den Anodenraum verursacht, der zur Chloratbildung führt. Da die Sole wie beim Amalgamprozess im Kreis geführt wird, muss durch geeignete Maßnahmen der Chloratgehalt im Anolyten begrenzt werden. Dies kann durch Chlorwasserstoffeinspeisung geschehen, wobei der pH-Wert nicht zu weit absinken darf, da sonst die Membran geschädigt wird.

Die Membranzelle ähnelt in ihrem Aufbau einer Filterpresse; die Zellen werden sowohl mono- wie bipolar angeboten. Die Zellenspannung liegt bei etwa 3,15 V, die optimale Stromdichte bei ca. 4  $\text{kA}/\text{m}^2$ . Der Elektrodenabstand beträgt 2 bis 5 mm. Bei der Elektrolyse in Membranzellen wird wesentlich weniger elektrische Energie benötigt als in Amalgamzellen.

Die Firma Bayer Materials Science entwickelte mit der Firma Uhdenora ein spezielles Membranverfahren mit Sauerstoffverzehrkathoden (SVK) auf Salzbasis (20 000 t/a Chlor), welches 2010 in die industrielle Fertigung überführt worden ist.

Diese Technologie wurde 2003 zuerst bei der HCl-Elektrolyse (20 000 t/a Chlor) erprobt. Dabei kann der Elektroenergiebedarf um bis zu 30 % vermindert werden.

Das Grundprinzip besteht darin, dass die kathodische Wasserstoffbildung an Gasdiffusionselektroden durch Abreaktion mit Sauerstoff inhibiert und Hydroxid bzw. Wasser erzeugt wird:



In Folge der kleineren Spannungsdifferenz der kathodischen Reaktionen ohne Wasserstoffbildung zur anodischen Chlorbildung bei  $E_0 = +1,36 \text{ V}$  kann die Zersetzungsspannung für die Chlorerzeugung praktisch (inkl. Überspannung Sauerstoffreduktion) um ca. 1 V gegenüber Herstellverfahren mit Wasserstoff-Entwicklung reduziert werden.

Bislang scheiterte der Einsatz von SVK aufgrund mangelnder Langzeitstabilität und der Verfügbarkeit von Gasdiffusionselektroden im Industriemaßstab.

Weitere Optimierungsmöglichkeiten beim klassischen Membranverfahren bieten sich durch Prozesstechniken, welche die Stromdichte in den Zellen erhöhen oder die Anordnung der Elektroden bzw. das Verhältnis Elektrode/Membran optimieren, um vorkommende Funkenentladungen zu unterdrücken. Weiterhin führen neu entwickelte Kathodenmaterialien zur Senkung der Wasserstoff-Überspannung.

### **Bewertung von Amalgam-, Diaphragma- und Membranverfahren**

#### *Amalgamverfahren:*

Vorteile:

- reine, 50 %ige Natronlauge (ohne Eindampfung)
- reines Chlorgas

Nachteile:

- höhere Spannung als beim Diaphragma- und Membranverfahren und damit 10 bis 15 % mehr elektrische Energie erforderlich
- hohe Aufwendungen für die Reinigung der Sole
- Aufwendungen für die Vermeidung von Quecksilberemissionen

#### *Diaphragmaverfahren:*

Vorteile:

- Einsatz von weniger reiner Kochsalzsole
- geringere Spannung als beim Amalgamverfahren

Nachteile:

- mit Kochsalz verunreinigte, verdünnte Natronlauge; Eindampfen erforderlich
- sauerstoffhaltiges Chlorgas
- Aufwendungen für die Vermeidung von Asbestemissionen

Die Wirtschaftlichkeit der beiden Verfahren ist vergleichbar.

*Membran-Verfahren:*

Vorteile:

- reine Natronlauge
- geringerer Verbrauch an elektrischer Energie als beim Amalgamverfahren
- kein Umgang mit Quecksilber und Asbest

Nachteile:

- Lauge nur etwa 35 %ig
- sauerstoffhaltiges Chlorgas
- besonders hohe Reinheitsanforderungen an die Sole
- Kosten und Lebensdauer der Membranen

Wegen der ca. 10 %igen Einsparung an elektrischer Energie ist das Verfahren bei Neuinvestitionen der wirtschaftlichste Weg zur Herstellung von Chlor.

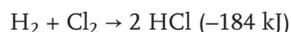
### 1.5.2.5 Herstellung und Verwendung von Chlorverbindungen

#### 1.5.2.5.1 Salzsäure – Chlorwasserstoff

Ungefähr 90 % des weltweit erzeugten Chlorwasserstoffes (2005 ca. 27 Mio. t) fallen als Primär-Nebenprodukt anderer chemischer Prozesse mit spezifischen Verunreinigungen an. Der Rest (ca. 2,7 Mio. t) wird als reiner Chlorwasserstoff durch die Direktsynthese erzeugt und hauptsächlich in der Halbleiter-, Pharma- oder Lebensmittelindustrie verwendet. Große Bedeutung kommt auch dem Recycling von anfallendem Chlorwasserstoff, z.B. beim EDC-Cracken zu Vinylchlorid, oder verarbeiteter Salzsäure, z.B. bei der Metallbehandlung, zu. Chlorwasserstoff bzw. Salzsäure werden meist am Produktionsstandort verbraucht, da größere Transportkosten den Marktwert rasch übersteigen. Der offene Markt liegt bei ca. 15 % der weltweiten Gesamtproduktion.

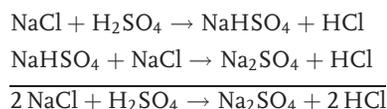
Chlorwasserstoff wird erzeugt:

- durch die Umsetzung von Chlor mit Wasserstoff, welches z.B. bei der Chloralkalielektrolyse anfällt:



Dieses stark exotherme Verfahren (Flamtemperatur > 2000 °C) wird vor allem dann eingesetzt, wenn besonders reiner Chlorwasserstoff benötigt wird. Es stellt erhebliche Anforderungen an das Material der Anlage, vor allem an die für die Umsetzung benötigten „Brenner“, die man bevorzugt aus Graphit oder Quarz herstellt. Die Syntheseöfen und die nachfolgenden Kühler werden aus Graphitbauteilen gefertigt. Das korrosionsbeständige Material kann sehr gut die Reaktionswärmen der Direktsynthese und folgenden Wasserabsorption zur Salzsäurelösung abführen.

- durch die Umsetzung (Leblanc-Verfahren) von Kochsalz mit Schwefelsäure zu Natriumsulfat und Chlorwasserstoff, wobei Natriumsulfat das gewünschte Produkt ist:



Die Mengen sind jedoch unbedeutend (< 2 %).

- überwiegend als Zwangsanfall bei Chlorierungen, Halogenaustauschreaktionen u.ä. in der organischen Chemie. Typische Beispiele sind:
  - Herstellung von aliphatischen und aromatischen Chlorkohlenwasserstoffen
  - Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen
  - Herstellung von pyrogenen Kieselsäuren durch Flammhydrolyse von Chlorsilanen

#### **Wirtschaftliche Bedeutung von Chlorwasserstoff und Salzsäure**

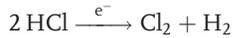
Die Verwendung von Salzsäure ist vielfältig; sie dient z.B. zur

- Metallreinigung
- Beizen von Metallen
- Herstellung von Metallchloriden
- Neutralisation in der anorganischen und organischen Chemie
- Hydrolyse von Proteinen und Kohlenhydraten
- Herstellung von Chlordioxid für die Wasseraufbereitung
- Säurebehandlung von Ölquellen

Da im Allgemeinen der Zwangsanfall an Chlorwasserstoff in der organischen Chemie den Bedarf überschreitet, ist es notwendig, ihn z.T. in Chlor umzuwandeln. Dies ist vor allem an den Standorten erforderlich, an denen es für diesen Zwangsanfall keine weitere Verwendungsmöglichkeit gibt. Eine weitere Möglichkeit der Speicherung besteht in der Lösung in Wasser als Salzsäure und eine bedarfsweise HCl-Freisetzung über Azeotropbrechung. Dies ist aber nur für geringe Chlorwasserstoffmengen bei Produktionsschwankungen etc. sinnvoll.

### Elektrolyse von wässrigen Salzsäurelösungen

Die Zersetzungsspannung für die Elektrolyse der Salzsäure liegt bei etwa 2 V.



Die Elektrolysezelle ähnelt der Membranzelle; als Diaphragma wird hier ein PVC-Tuch verwendet. Die bipolaren Elektroden sind aus Graphit; zur Herabsetzung der kathodischen Überspannung können kleine Mengen von Edelmetallverbindungen zugesetzt werden. Das Schema der Salzsäureelektrolyse zeigt Abbildung 1.30.

Sowohl dem Kathoden- wie dem Anodenraum läuft eine etwa 23 %ige Salzsäure zu; ein Teil des Anolyten tritt in den Kathodenraum über. Die ablaufenden Säuren haben eine Konzentration von 17–20 %. Der als Zwangsanfall aus der organischen Chemie zur Verfügung stehende Chlorwasserstoff (s. oben) wird adiabatisch in den verarmten Säuren absorbiert. Die dabei frei werdende Wärme wird dazu benutzt, einen Teil des Wassers und wasserdampfflüchtige organische Verunreinigungen aus der Salzsäure zu entfernen. An die Reinheit der Salzsäure werden erhebliche Anforderungen gestellt, u. U. muss noch eine Nachreinigung mit Aktivkohle erfolgen.

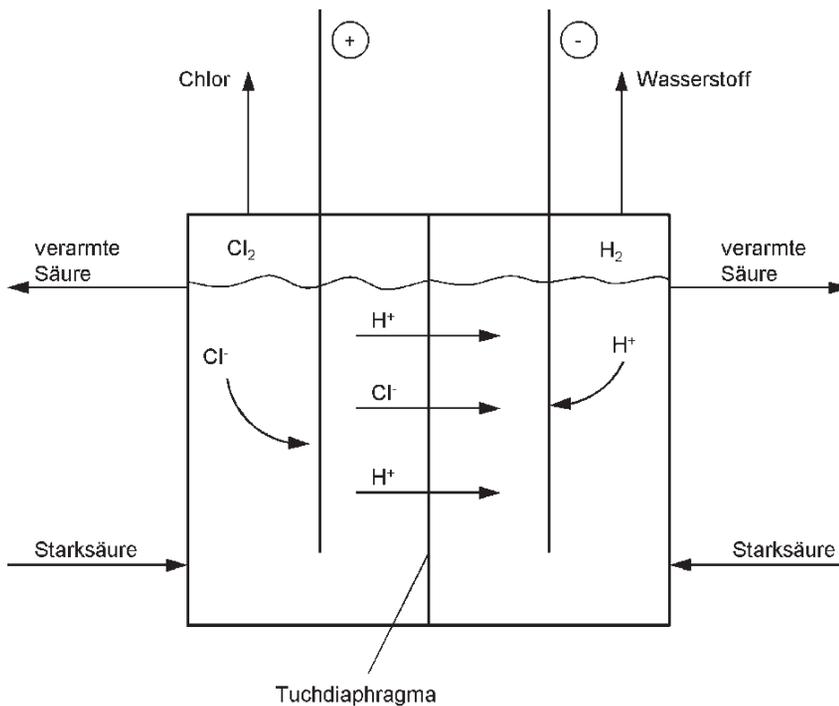


Abb. 1.30 Schema der Salzsäureelektrolyse

Der Elektrodenspalt ist etwa 6 mm breit. Die Stromausbeute liegt bei 97–98 %, die spezifische Belastung bei etwa 4 kA/m<sup>2</sup>. Großtechnische Anlagen erzeugen etwa 70 Tsd. t/a Chlor.

Unter dem Aspekt Entsorgung und Wirtschaftlichkeit werden derzeit etwa 350 Tsd. t/a Chlor nach diesem Verfahren hergestellt.

#### Nichtelektrolytische Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff

Obwohl die nichtelektrolytischen Verfahren den Anfang der technischen Chlorchemie darstellten, besitzen sie heute keine Bedeutung.

- nach Deacon, Luftoxidation von Chlorwasserstoff:

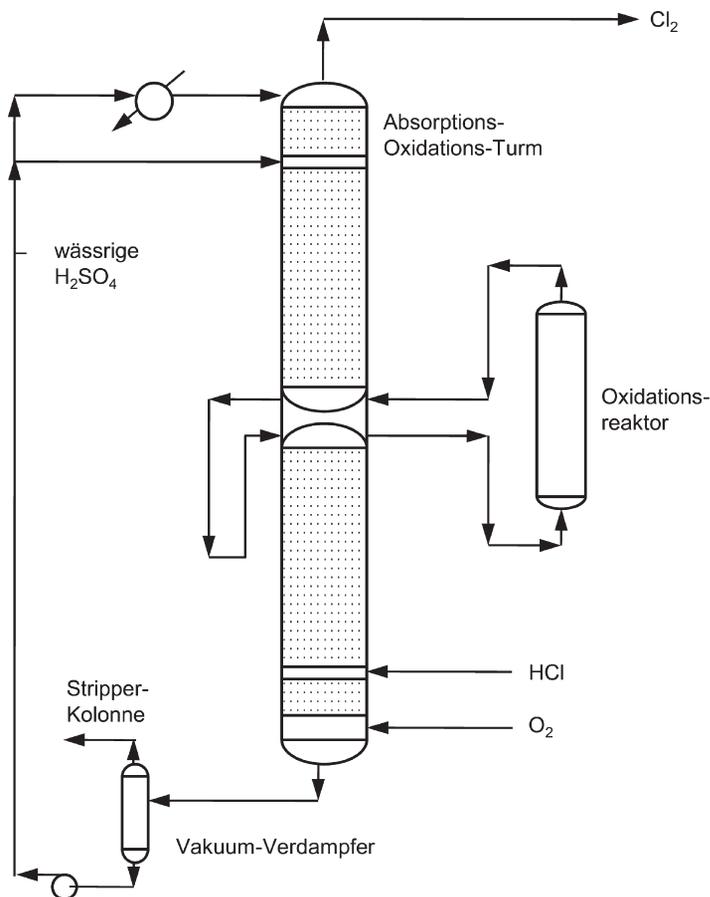
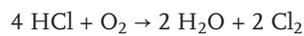
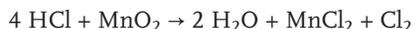


Abb. 1.31 Schema des Kel-Chlor®-Verfahrens

- nach Weldon, Braunsteinoxidation von Chlorwasserstoff:



Lediglich eine Anlage wurde einige Jahre lang bei der Fa. DuPont in Corpus Christi nach einem modifizierten Deacon-Verfahren, dem Kel-Chlor<sup>®</sup>-Verfahren, der Firma Kellog betrieben. Oxidiert wurde Chlorwasserstoff, der bei der Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen anfällt. Abbildung 1.31 zeigt das Verfahrensschema.

Im Prinzip handelt es sich um eine Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in Gegenwart von katalytisch wirkenden Stickstoff-Sauerstoffverbindungen unter Druck und Entfernung des gebildeten Wassers mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Leistung der Anlage betrug 600 t/d Chlor.

#### 1.5.2.5.2 Hypochlorite

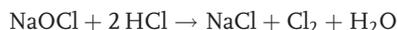
Lösungen von Natrium- und Calciumhypochlorit im Gemisch mit Natrium- und Calciumchlorid erhält man auf sehr einfache Weise durch die Reaktion einer wässrigen Natronlauge oder Calciumhydroxidaufschlämmung mit Chlor:



Die Lösungen („Bleichlaugen“) enthalten äquimolare Mengen an Chloridionen, bezogen auf Hypochloritionen.

Natriumhypochlorit dient in Form der Bleichlauge zum Bleichen und Entfärben von Zellstoff und Textilien, zur Desinfektion z.B. in Schwimmbädern und zur Herstellung von Hydrazin.

Die Natriumhypochloritlösungen enthalten 12–15 %, die Calciumhypochloritlösungen 3–3,8 % an „wirksamem Chlor“. Wirksames Chlor: die Menge an Chlor, die das Produkt bei der Zugabe von Salzsäure entwickelt, bezogen auf die Masse des Produktes z.B. nach



Die Reaktion von Natronlauge mit Chlor ist stark exotherm (103 kJ/mol). Die Herstellung kann diskontinuierlich erfolgen. Die Kontrolle des Verfahrens erfolgt meist durch Messen des Redoxpotentials. Da bei höheren Temperaturen Hypochlorit leicht in Chlorat umgewandelt wird, muss die Reaktionstemperatur unter 40 °C gehalten werden. Dazu verwendet man Kühler aus Titan. Im Allgemeinen wird die Chlorierung so geführt, dass ein geringer Überschuss von Alkali erhalten bleibt; dadurch wird die Stabilität der Lösung erhöht. Das Gleiche gilt für die Herstellung von Calciumhypochloritlösungen.

Die Bleichlaugen werden im Allgemeinen am Ort ihrer Herstellung weiterverwendet, da sie durch Licht oder Schwermetallspuren leicht zersetzt werden.

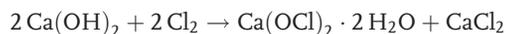
Da die beschriebene Herstellung von Hypochloritlösungen die Verfügbarkeit von Chlor voraussetzt, kommt für spezielle Anwendungen (Kühlung von Kraftwerken mit Meerwasser, Abwasserbehandlung etc.) auch die direkte elektrolytische Herstellung von Hypochloritlösungen in Frage.

Dazu elektrolysiert man Meerwasser oder Sole in Zellen ohne Diaphragma oder Membran. Die Anoden bestehen aus aktiviertem Titan, die Kathoden aus Titan. Die Stromausbeuten sind mit 40–60 % relativ schlecht, da der kathodisch entwickelte Wasserstoff einen Teil des gebildeten Hypochlorits wieder reduziert. Es handelt sich bei den Elektrolyseuren um technisch wenig aufwendige Kleinanlagen. Die erhaltenen Hypochloritlösungen enthalten pro Liter einige Gramm Hypochlorit.

### Hypochlorite in fester Form

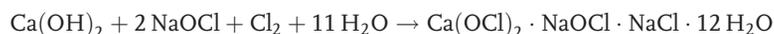
Chlorkalk, der mit Beginn des 19. Jahrhunderts erstmals technisch eingesetzt wurde, war über hundert Jahre lang die Transportform für Chlor, da man aus ihm mit Salzsäure Chlor zurückgewinnen konnte. Er enthält etwa 36 % wirksames Chlor. Nachdem mit Beginn dieses Jahrhunderts der Transport von flüssigem Chlor technisch möglich wurde, hat die Herstellung von Chlorkalk laufend an Bedeutung verloren. Die Herstellung erfolgt durch Reaktion von feuchtem Calciumhydroxid mit Chlor. Die Reaktion läuft relativ langsam ab.

*Calciumhypochlorit:* Es gibt eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Calciumhypochlorit („hochprozentiger Chlorkalk“): Das älteste ist das der Griesheim Elektron („Perchloron-Verfahren“), bei dem man Calciumhydroxidsuspensionen so chloriert, dass das gebildete Calciumchlorid weitgehend in Lösung geht, nicht aber das Calciumhypochlorit.

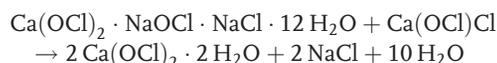


Das Calciumhypochlorit, das als Dihydrat anfällt, wird abfiltriert und getrocknet.

Beim Olin-Verfahren chloriert man eine Calciumhydroxidsuspension in einer Natriumhypochloritlösung und gewinnt durch anschließendes Abkühlen auf  $-15^\circ\text{C}$  ein Tripelsalz:



Dieses Tripelsalz liefert mit einer Chlorkalksuspension Calciumhypochloritdihydrat, das abfiltriert und getrocknet wird.



Das als Nebenprodukt anfallende Natriumchlorid kann in der Chloralkalielektrolyse eingesetzt werden.

Andere Herstellungsmethoden, wie das ICI-, das Thann- und das Pennwalt-Verfahren, sind Modifikationen dieses Verfahrens.

Beim PPG-Verfahren wird Chlor in einem Kohlendioxid-Strom mit Soda zu Dichlormonoxid und unterchloriger Säure umgesetzt, die in Wasser gelöst werden. Die Reaktion mit einer Calciumhydroxidaufschlämmung liefert Calciumhypochlorit:



Der Gehalt an verfügbarem Chlor liegt bei technischem Calciumhypochlorit bei 70 bis 74 %. Das Material reagiert heftig mit oxidierbaren Stoffen und zersetzt sich nach Zündung exotherm.

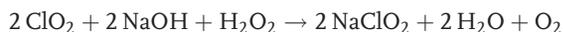
Calciumhypochlorit und Chlorkalk werden zur Desinfektion, z.B. in Schwimmbädern, bei der Kühlwasserbehandlung und zum Unschädlichmachen von Kampfstoffen vom „Lost“-Typ verwandt.

Festes Natriumhypochlorit ist kein Handelsprodukt, da es chemisch zu instabil ist. Dagegen hat „chloriertes Trinatriumphosphat“,  $[\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}]_4 \cdot \text{NaOCl}$ , technische Bedeutung im Reinigungsmittelsektor. Das Produkt hat einen Gehalt von ca. 3,65 % an verfügbarem Chlor. Es wird durch Umsetzung einer Natriumphosphatlösung mit einer Natriumhypochloritlösung in entsprechenden molaren Konzentrationen bei 75–80 °C erhalten.

In den USA wird in kleinem Umfang auch Lithiumhypochlorit hergestellt (1,5 Tsd. t 1994).

#### 1.5.2.5.3 Chlorite

Technische Bedeutung besitzt lediglich das Natriumchlorit. Es wird durch Reaktion von Chlordioxid mit Natronlauge und einem Reduktionsmittel, vor allem Wasserstoffperoxid (andere Reduktionsmittel haben technische Nachteile), hergestellt.



Dabei wird ein deutlicher Überschuss an Wasserstoffperoxid benötigt, da sich ein Teil in der alkalischen Lösung zersetzt.

Wegen der Gefahr des leicht eintretenden, exothermen Selbsterfalls wird festes Natriumchlorit entweder als Monohydrat oder vermischt mit Natriumchlorid oder Natriumnitrat in den Handel gebracht.

Natriumchlorit dient hauptsächlich zur Herstellung von Chlordioxid bei Kleinverbrauchern.

#### 1.5.2.5.4 Chlorate

Technische Verwendung finden Natrium- und Kaliumchlorat. Letzteres wird durch doppelte Umsetzung von Natriumchlorat mit Kaliumchlorid gewonnen:



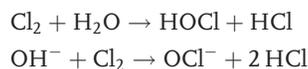
Die technische Herstellung von Natriumchlorat erfolgt elektrochemisch aus Natriumchlorid in diaphragmalosen Zellen:



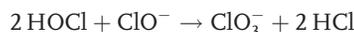
Die früher durchgeführte rein chemische Herstellung hat heute keine Bedeutung mehr. Die Kathoden der Chloratzellen bestehen aus Stahl, die Anoden aus mit Platin oder Rutheniumoxid/Titanoxid-Mischoxid aktiviertem Titan. Sie haben die früher für diesen Zweck verwendeten Graphitanoden abgelöst. Der Abstand der Elektroden beträgt etwa 3 bis 5 mm. Die Elektrolyse wird bei etwa 80 °C durchgeführt, die Spannung liegt bei 3,0–3,5 V, der Energiebedarf bei 4,95–6,05 MWh/t Natriumchlorat. Da der kathodisch entstehende Wasserstoff kleine Mengen an Chlor mitführt, muss er, z.B. durch Waschen, entsprechend aufbereitet werden.

Die in den Zellen ablaufenden chemischen und elektrochemischen Vorgänge sind recht kompliziert. Man nimmt heute folgendes Geschehen an:

Anodisch entsteht primär Chlor, das sich mit Wasser zu unterchloriger Säure, und mit kathodisch erzeugten Hydroxylionen zu Hypochloritanionen umsetzt.



Unterchlorige Säure und Hypochloritanionen setzen sich nun zu Chloratanionen um:



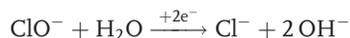
Da diese Reaktion relativ langsam abläuft, besitzen die Anlagen des Elektrolysekreislaufs ein großes Verweilvolumen zur Vervollständigung der Reaktion.

Die wichtigste Nebenreaktion ist die anodische elektrochemische Oxidation des Hypochloritanions zum Chloratanion etwa nach



Wegen der gleichzeitigen Bildung von Sauerstoff ist hier die Stromausbeute um ein Drittel niedriger als bei der rein chemischen Chloratbildung. Man versucht also, die elektrochemische Hypochloritoxidation möglichst zu unterdrücken. Dies geschieht durch Einhalten bestimmter Verfahrenswerte für Konzentrationen, Temperatur (60–75 °C), pH-Wert (6,9), Strömungsbedingungen und Verweilzeit in der Elektrolysezelle. Moderne Anlagen liegen bei einer Stromausbeute von > 95 %.

Eine weitere wichtige Nebenreaktion ist die kathodische Reduktion von Hypochloritanionen.



Sie wird durch Zugabe von etwa 3 g Chromat pro Liter Elektrolyt weitgehend unterdrückt. Als Folge der Chromatzugabe überzieht sich die Kathode mit einer Schicht von hydratisierten Chromoxiden, die die Diffusion von Hypochloritanionen zur Kathode stark behindern. Das bei der Elektrolyse entstehende Natriumchlorat wird aus den Lösungen, die etwa 600 g/L Natriumchlorat und 100 g/L Natriumchlorid enthalten, durch Eindampfen kristallin gewonnen. Das Natriumchlorid kristallisiert zuerst aus. Technisches Natriumchlorat hat einen Gehalt von 99,5 %. Es zerfällt oberhalb etwa 265 °C unter Bildung von Perchlorat. In zunehmendem Maße wird das Natriumchlorat in Lösung versandt, teilweise sogar ohne Abtrennung des Natriumchlorids, um Energie einzusparen.

Bei dem sog. „Münchner Verfahren“ zur Herstellung von Chlordioxid wird der Chlorat enthaltende Elektrolyt direkt mit Salzsäure umgesetzt.

Über 85 % des weltweit erzeugten Natriumchlorats werden für die Zellstoffbleiche in Chlordioxid umgewandelt. Weiter dient es als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Perchloraten, zur Oxidation von U<sup>4+</sup> und U<sup>6+</sup> bei der Urangewinnung und als Herbizid. Kaliumchlorat wird zur Herstellung von Feuerwerkskörpern und Streichhölzern verwandt. In den USA werden knapp 10 Tsd. t/a Kaliumchlorat in der Streichholzfabrikation verbraucht.

#### 1.5.2.5.5 Perchlorate und Perchlorsäure

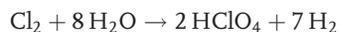
Technische Bedeutung haben vor allem Natrium-, Kalium- und Ammoniumperchlorat. Kalium- und Ammoniumperchlorat werden durch doppelte Umsetzung aus Natriumperchlorat erzeugt, das selbst wiederum durch elektrochemische Synthese aus Natriumchlorat erhalten wird.



Anodisch entsteht als Nebenprodukt Sauerstoff. Zellen und Kathoden der diaphragmalosen Zellen bestehen aus Stahl, die Anoden aus Platin oder  $\beta$ -Bleiodioxid auf Graphit. Die Spannungen liegen bei 4,75 V (Bleiodioxid) bzw. 6 V (Platin). Der Energieverbrauch beträgt 2,5–3 kWh/kg Natriumperchlorat. Bei Verwendung von Platinanoden kann Chromat zur Unterdrückung der kathodischen Reduktion zugesetzt werden. Etwas Platin geht stets in die Lösung, besonders bei höheren Temperaturen und bei Natriumchloratkonzentrationen im Elektrolyten unter 100 g/L. Bei Bleiodioxidanoden bewirkt die Zugabe von Natriumfluorid eine Verbesserung der Stromausbeute.

Das gebildete Perchlorat wird durch Kristallisation gewonnen.

Perchlorsäure wird nach einem Verfahren der Fa. Merck AG durch Elektrolyse von Chlor, das in kalter (etwa 0 °C) Perchlorsäure gelöst ist, erhalten:



Man verwendet Diaphragmazellen (Diaphragmamaterial: Kunststofftuch), Platinanoden und Silberkathoden. Zur Abführung der Wärme dient ein Silberkühler.

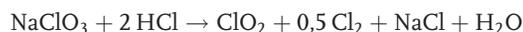
Die Zellspannung liegt bei 4,4 V, die Stromausbeute bei 60 %. Ein Teilstrom wird kontinuierlich entnommen und zu etwa 70 %iger Perchlorsäure aufkonzentriert.

Perchlorate finden hauptsächlich Verwendung in Feuerwerkskörpern und vor allem Ammoniumperchlorat als Oxidationsmittel für den Feststoffraketenantrieb.

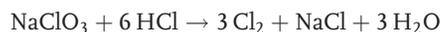
#### 1.5.2.5.6 Chlordioxid

Von den Chloroxiden hat lediglich das Chlordioxid auf Grund seiner stark oxidativen Wirkung technische Bedeutung erlangt. Es ist bei Raumtemperatur gasförmig. Wegen seiner explosiven Eigenschaften kann es aber nur am Ort der Anwendung hergestellt werden und muss zusätzlich mit inerten Gasen (Stickstoff, Kohlendioxid) auf 10–15 % (Volumenanteil) verdünnt werden. Beim Verbrauch großer Mengen geht man vom Natriumchlorat, beim Verbrauch kleiner Mengen vom Natriumchlorit aus.

Im technischen Maßstab setzt man Natriumchlorat mit Salzsäure um:



Die wesentlichste Nebenreaktion ist die vermehrte Bildung von Chlor:



Statt von Salzsäure kann man auch von Schwefelsäure und Natriumchlorid ausgehen. Bei gleichzeitiger Zugabe von Schwefeldioxid wird das Chlor zur Chlorid reduziert, so dass die sonst erforderliche Trennung von Chlor und Chlordioxid – z.B. durch eine Wäsche mit Wasser – entfällt (Chlordioxid ist in Wasser wesentlich besser löslich als Chlor). In der Solvay-Variante wird Methanol anstatt von Salzsäure als Reduktionsmittel verwendet, wodurch die unerwünschte Chlorbildung zurückgedrängt aber auch die Reaktionsgeschwindigkeit reduziert wird.

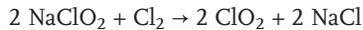
Bei modernen Anlagen liegt die Ausbeute an Chlordioxid bei über 90 % der Theorie.

Mehrere technisch eingeführte Verfahren laufen nach den beschriebenen Reaktionen ab. In den USA und Kanada werden vor allem die „ER-Prozesse“ der Erco und die „SVP-Prozesse“ der Hooker Chemical Corp. verwandt. Soweit bei diesen Verfahren mit Schwefelsäure oder Schwefeldioxid gearbeitet wird, stellt die Beseitigung des Zwangsanfalls an Natriumsulfat ein Problem dar.

Diese Schwierigkeit gibt es bei dem Kesting-(Münchener-)Verfahren nicht. Man setzt hier die bei der elektrolytischen Chloratherstellung anfallende Lösung direkt mit Salzsäure um und bläst in einer Kolonne das gebildete Chlordioxid-Chlorgemisch aus. Nach der Abtrennung des Chlors setzt man dieses mit dem bei der Elektrolyse anfallenden Wasserstoff zu Chlorwasserstoff um, der wieder in den Prozess eingeschleust wird. Als Rohstoff für die Chlordioxidherstellung nach diesem Verfahren muss also lediglich das Chlor, das in dem entnommenen Chlordioxid enthalten ist, in Form von Salzsäure in den Gesamtprozess zurückgeführt werden.

Zur Trinkwasseraufbereitung über Chlordioxid als Desinfektionsmittel werden grundsätzlich zwei Herstellverfahren angewendet: das Salzsäure-Chlorit- und das Chlor-Chlorit-Verfahren.

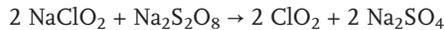
Beim Chlor-Chlorit-Verfahren zur Herstellung kleiner Chlordioxidmengen wird Chlorwasser mit saurem pH-Wert (< 2) im Überschuss mit 10 % Natriumchloritlösung umgesetzt:



Im Salzsäure-Chlorit-Verfahren wird Natriumchlorit mit Salzsäure zu Chlordioxid, Kochsalz und Wasser umgesetzt:



Als Alternative kann auch die Herstellung über Peroxodisulfat angesehen werden, wobei Natriumsulfat an Stelle von Natriumchlorid als Beiprodukt entsteht:



Chlordioxid ersetzt in zunehmendem Maße elementares Chlor als Bleichmittel für Zellstoff, da nach diesem Bleichverfahren deutlich weniger chlorierte Kohlenwasserstoffe (AOX) gebildet werden. Aus Natriumchlorat hergestellt ist Chlordioxid leicht zugänglich und die wirtschaftliche Alternative zu Chlor. Die Umstellung der Bleichverfahren hat in der Papierindustrie in den 1980er Jahren begonnen und betrug 1994 in Nordamerika bereits mehr als 50 %. Heute hat Chlordioxid über die ECF (elementar-Chlor-freien) Bleiche das elementare Chlor nahezu verdrängt. Chlordioxid wird auch zur Trinkwasseraufbereitung zur Desinfektion eingesetzt.

### 1.5.3

#### Brom und Bromverbindungen

##### Quergelesen

Brom kommt in der Natur vor allem in Form von löslichen Bromiden im Meerwasser (0,065 g/L); in Salzsolen mit 3–4 g/L und Salzlagern mit 0,005–0,45 % vor. Die wichtigsten Bromvorkommen sind im Toten Meer (Israel) mit 4 g/L und die Salzlager in Arkansas (USA). Die in der Kaliindustrie anfallenden Lösungen enthalten bis zu 6 g Bromid pro Liter. Die Weltvorräte an Brom sind praktisch unbegrenzt.

Brom wird aus den in Solen bzw. dem Meerwasser angereicherten Bromiden durch Oxidation mit elementarem Chlor hergestellt. Je nach Prozessführung unterscheidet man zwischen „Heißentbromung“ und „Kaltentbromung“. Im Jahre 2009 wurden weltweit 375 000 t Brom produziert.

Der Bromverbrauch ist im Wesentlichen durch die Herstellung von Flamm- schutzmitteln, organischen Intermediaten, Agrochemikalien und Pharmazeu- tika bestimmt. Besonders die Anwendung als Flammschutz- oder Feuerlösch- mittel ist stark rückläufig und in der EU seit 2008 auf Grund der Bildung von toxischen und sehr persistenten polybromierten Dibenzodioxinen bzw. Dibenzofuranen im Brandfall faktisch untersagt. Noch im Jahr 2000 wurden weltweit ca. 38 % der gesamten Bromproduktion für die Herstellung von bromierten Flamm- schutzmitteln verwendet.

Praktisch alle Bromverbindungen werden über das elementare Brom her- gestellt. So wird Bromwasserstoff durch Direktsynthese aus den Elementen Wasserstoff und Brom synthetisiert und wird vor allem für die Darstellung von Bromiden verwendet. Weitere industriell genutzte Bromverbindungen sind die Bromate.

#### 1.5.3.1 Allgemeines

Der geschätzte Bromgehalt in der Erdkruste beträgt ca. 0,0006 %. Brom kommt aufgrund seiner Reaktivität in der Natur nicht elementar, sondern gebunden als Bromid oder Bromat in Form einiger Minerale vor. Da die meisten Bromide gut wasserlöslich sind, ist im Salzwasser der Ozeane mengenmäßig der größte Anteil des verfügbaren Broms enthalten. Daneben kommt es als Begleitelement in Salz- lagerstätten vor.

Brom liegt unter Normalbedingungen als schwere, leicht verdampfbare, rot- braune Flüssigkeit mit stechendem Geruch vor. Als Halogen mit großer Elek- tronegativität ist Brom sehr reaktiv und verbindet sich mit vielen Elementen.

Brom kommt keine relevante biologische Bedeutung zu. Brom und einige wenige Bromverbindungen sind für den Menschen und andere Lebewesen toxisch.

#### 1.5.3.2 Wirtschaftliche Bedeutung und Verwendung

Die Weltproduktion von Brom ist seit 2006 rückläufig. Die Entwicklung der Bromproduktion der letzten Jahre zeigt Tabelle 1.17.

Eine Aufschlüsselung der wichtigsten Produktionsregionen gliedert sich nach Tabelle 1.18.

Der Bedarf an bromierten Chemikalien in den verschiedenen Einsatzbereichen hat sich in den letzten Jahren, z.T. ökologisch bedingt, stark verschoben.

Der Bromverbrauch ist im Wesentlichen durch die Herstellung von Flamm- schutzmitteln, organischen Intermediaten, Agrochemikalien und Pharmazeutika bestimmt. Besonders die Anwendung als Flammschutz- oder Feuerlöschmittel ist stark rückläufig und in der EU seit 2008 auf Grund der Bildung von toxischen und sehr persistenten polybromierten Dibenzodioxinen bzw. Dibenzofuranen im Brandfall faktisch untersagt. Noch im Jahr 2000 wurden weltweit ca. 38 % der gesamten Bromproduktion für die Herstellung von bromierten Flamm- schutzmit- teln verwendet.

**Tabelle 1.17** Produktion von Brom, weltweit

Jahr	Weltproduktion [Tsd. t]
2000	542
2001	540
2002	503
2003	494
2004	577
2005	654
2006	669
2007	408
2008	412
2009	375

**Tabelle 1.18** Produktion von Brom nach Regionen

Jahr	China	Totes Meer	USA	restl. Welt
2000	10 %	37 %	39 %	14 %
2003	15 %	38 %	37 %	10 %
2007	26 %	33 %	34 %	7 %

Typische Beispiele für die Verwendung von Brom in der organischen Chemie waren oder sind:

- **Kraftstoffzusätze**  
Bromhaltige Treibstoffadditive, insbesondere 1,2-Dibrommethan, werden in verbleitem Benzin als „Bleifänger“ (Bildung von Bleibromid) eingesetzt. Für diese Anwendung bestand früher ein erheblicher Bedarf, z.B. mehr als 100 t/a (gerechnet als Brom) in den USA in den 1970er Jahren. Mit dem ausschließlichen Einsatz von bleifreien Treibstoffen ist diese Verwendung unbedeutend.
- **Flammschutzmittel**  
Die bromierten Diphenylether stellten den größten Anteil an Bromchemikalien für Brandschutzzwecke, besonders in Elektrogeräten bzw. entflammaren Polymeren dar. Nach der Risikobewertung ist auch die Verwendung des zunächst unproblematisch eingestufteten Decabromdiphenylethers kritisch. Die Verwendung bromhaltiger Flammschutzmittel verliert damit ihre Bedeutung.
- **Pflanzenschutzwirkstoffe**  
Von den bromierten Pflanzenschutzchemikalien ist Brommethan die bedeutendste. Wegen seines Ozonschicht-Zerstörungspotentials ist in Deutschland dieser Wirkstoff für pflanzenschutz- oder holzschutztechnische Zwecke seit 2004/2006 nicht mehr zugelassen. Weltweit wird das Anwendungsverbot bzw. der Einsatz unterschiedlich gehandhabt.

- Feuerlöschmittel  
Die nichtkorrosiven Feuerlöschmittel Bromfluormethan (Halon 1301) und Bromchlordifluormethan (Halon 1211) dürfen wegen ihres Potentials zur Ozonschichtzerstörung gemäß Montrealer Protokoll von 1985 nicht mehr produziert werden.
- Tränengase wie Bromacetophenon und Bromaceton.
- Farbstoffe wie bromierte Anthrachinone und Dibromindigo.
- Inhalationsnarkotika/Pharmazeutika wie 1,1,1-Trifluor-2-chlor-2-brom-ethan bzw. Bromhexin oder Ambroxol.

Bromwasserstoff dient vor allem zur Herstellung von Bromiden. Natrium- und Kaliumbromid finden hauptsächlich zur Herstellung von lichtempfindlichen Schichten Verwendung (Silberbromid). Der Einsatz als Sedativum ist zurückgegangen. Lithiumbromid dient als Trocknungsmittel für Luft, z.B. in Klimaanlage.

Calciumbromid, das z.Z. mengenmäßig wichtigste anorganische Bromid, wird bei der Erdölgewinnung als sog. „packer fluid“ oder „drilling fluid“ eingesetzt. „Packer fluids“ umgeben das Förderrohr außen und dienen zum Druckausgleich. Je nach Druckverhältnissen verwendet man Lösungen von Natriumchlorid, von Mischungen von Natriumchlorid mit Natriumcarbonat oder Calciumchlorid, von Calciumchlorid, von Mischungen von Calciumchlorid mit Calciumbromid oder von Mischungen von Calciumbromid mit Zinkbromid (s.u.). Man verwendet Lösungen mit 53 % Calciumbromid, die eine Dichte von ca. 1,7 g/mL besitzen.

Der Verbrauch an „packer fluids“ pro Ölquelle kann bis zu 150 m<sup>3</sup> betragen.

Zinkbromid wird als „packer fluid“ in Lösungen mit 55 % Zinkbromid und 20 % Calciumbromid, die eine Dichte von ca. 1,9 g/mL besitzen, bei extremen Druckverhältnissen eingesetzt. Solche Mischungen sind allerdings auch sehr korrosiv.

Alkalibromate sind hitze- und stoßempfindlich. Sie werden z.B. für die Behandlung von Mehl oder in Haarfestigern eingesetzt.

#### 1.5.3.3 Vorkommen und Rohstoffe

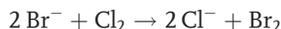
Brom kommt in der Natur vor allem in Form von löslichen Bromiden vor. Es enthalten Meersalz 0,065 g/L, das Tote Meer 4 g/L, natürliche Salzsolen 3–4 g/L und Salzlager 0,005–0,45 % an Brom. Die wichtigsten Bromvorkommen sind im Toten Meer (Israel) und die von Arkansas (USA). Die in der Kaliindustrie anfallenden Lösungen enthalten bis zu 6 g Bromid pro Liter. Die Weltvorräte an Brom sind praktisch unbegrenzt. Allein der Bromgehalt des Toten Meeres wird auf 1 Mrd. t geschätzt.

#### 1.5.3.4 Herstellung von Brom

Praktisch alle Bromverbindungen werden direkt oder indirekt über das elementare Brom hergestellt. Deshalb kommt seiner Gewinnung zentrale Bedeutung zu. Brom wird hergestellt

- aus an Bromiden angereicherten Rohstoffen (Solen),
- aus Meerwasser.

In beiden Fällen wird das Bromidion mit elementarem Chlor oxidiert:



und das entstandene Brom über die Gasphase abgeführt.

#### 1.5.3.4.1 Herstellung von Brom aus an Bromid angereicherten Rohstoffen – Solen, Restlaugen der Kaliindustrie („Heißentbromung“)

Bromidhaltige Solen werden auf ca. 90 °C erhitzt und mit Chlor versetzt. Das elementare Brom wird dann mit Dampf ausgetrieben. Der Verbrauch an Chlor pro 1 kg Brom beträgt ca. 0,5 kg, der Verbrauch an Dampf ca. 11 kg.

Die Dampf-Bromgasgemische werden kondensiert, in einer Scheideflasche getrennt und das Brom durch mehrstufige Destillation gereinigt. Durch entsprechende Rückführungen in der Anlage wird erreicht, dass Brom enthaltende wässrige Lösungen und Gasströme, die Brom oder Chlor enthalten, wieder in den Reaktionsturm gelangen. Die ablaufenden, entbromierten Salzlösungen werden vor ihrer weiteren Verwendung neutralisiert. Ihr Wärmeinhalt wird im Gegenstrom auf die einlaufenden bromhaltigen Solen übertragen. Mehr als 95 % des in den Ausgangslösungen enthaltenen Broms werden gewonnen.

Wegen der hohen Korrosivität von feuchtem Brom werden für derartige Anlagen Glas, Tantal, Titan, keramische Materialien und Polytetrafluorethylen als Werkstoffe verwandt.

Die Hauptmenge des erzeugten Broms wird nach diesem Verfahren der „Heißentbromung“ gewonnen.

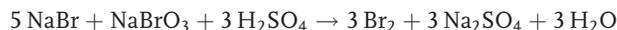
#### 1.5.3.4.2 Herstellung von Brom aus Meerwasser bei geringen Bromgehalten („Kaltentbromung“)

Zur Gewinnung des Broms ist es erforderlich, das alkalische Meerwasser anzusäuern, da Brom mit Alkalien unter Disproportionierung reagiert:



wobei Bromid und Bromat entstehen.

Man säuert daher das Meerwasser mit Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 3,5 an, wobei 130 g gerechnet als 100 %ige Schwefelsäure pro Tonne Meerwasser benötigt werden. Gleichzeitig mit der Schwefelsäure wird das zur Oxidation des Bromids erforderliche Chlor (im geringen Überschuss) zugegeben. Das entstandene Brom wird nun in sog. „Ausblastürmen“ mit Luft ausgetrieben. Die Brom (und ggf. Chlor bzw. Bromchlor) enthaltende Luft wird in Absorptionstürmen mit Sodalösung in Kontakt gebracht, wobei das Brom entsprechend der o.a. Gleichung in Bromid und Bromat disproportioniert. Aus den Absorptionslösungen wird das Brom anschließend durch Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt und mit Dampf ausgeblasen:



Anlagen nach diesem Verfahren arbeiten in Großbritannien und Japan. Voraussetzung für einen wirtschaftlichen Betrieb sind erhöhte Temperaturen des Meerwassers und die Möglichkeit, die entbromierten Lösungen so abzustößen, dass sie sich nicht mit dem in die Anlage eintretenden Frischwasser vermischen.

#### 1.5.3.5 Herstellung von Bromverbindungen

##### 1.5.3.5.1 Bromwasserstoff

Bromwasserstoff wird durch direktes Verbrennen von Wasserstoff mit Brom bei 150–300 °C hergestellt:



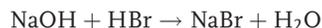
Um einen bromfreien Bromwasserstoff zu erhalten, kann man das Reaktionsgas über heiße Aktivkohle leiten oder einen Überschuss an Wasserstoff einsetzen. Eine Darstellung über Freisetzung aus Bromidsalzen mit stärkeren Mineralsäuren ist aufgrund der leichteren Oxidierbarkeit des HBr problematisch.

Ein Zwangsanfall an Bromwasserstoff entsteht bei organischen Bromierungen.

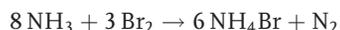
Bromwasserstoff löst sich in Wasser zur Bromwasserstoffsäure. Bei 25 °C und Normaldruck lösen sich in 100 g Wasser 193 g Bromwasserstoff.

##### 1.5.3.5.2 Alkalibromide, Calciumbromid, Zinkbromid

Bromide werden durch Reaktion der entsprechenden Hydroxide, Carbonate usw. mit Bromwasserstoffsäure erhalten.

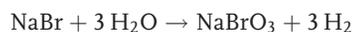


Ammoniumbromid lässt sich auch direkt aus Brom herstellen, wobei Ammoniak als Reduktionsmittel wirkt:



##### 1.5.3.5.3 Alkalibromate

Alkalibromate können durch Einleiten von Brom in Alkalihydroxidlösungen gewonnen werden, wobei zunächst durch Disproportionierung ein Gemisch aus Bromid und Bromat entsteht, aus dem das schwerer lösliche Bromat abgetrennt wird. Wichtiger ist aber die elektrochemische Oxidation von Bromid, die der Chloratherstellung ähnlich ist.



#### 1.5.4

### Iod und Iodverbindungen

#### Quergelesen

Iod liegt unter Normalbedingungen als grauschwarz glänzender Feststoff mit ausgeprägter Sublimationsneigung (violette Dämpfe) und stechendem Geruch vor. Als Halogen mit großer Elektronegativität ist Iod reaktiv und verbindet sich mit vielen Elementen.

Iod kommt abgesehen vom wirtschaftlich unbedeutenden Astat wesentlich seltener als die übrigen Halogene und sehr verteilt vor. Die weltweiten Vorräte sind basierend auf einem Meerwassergehalt von 0,05 ppmw auf ca. 34 Mio. t geschätzt. Iod wird aus Salzsolen, die oft bei der Erdöl- oder Erdgasförderung anfallen und den Restlaugen der chilenischen Salpeterindustrie gewonnen.

Zur industriellen Herstellung von Iod werden iodhaltige Solen mit Salz- oder Schwefelsäure versetzt und das Iodid mit Chlor im Überschuss oxidiert. Das entstandene Iod wird mit Luft ausgeblasen und in einem Absorber in einer Schwefelsäure-Iodwasserstoffsäure-Wassermischung aufgefangen. Die Reduktion mit Schwefeldioxid überführt das Iod in Iodwasserstoffsäure. Ein Teilstrom wird abgezogen und der Iodwasserstoff darin mit Chlor zu Iod oxidiert. Das Iod wird abfiltriert und zur Trocknung und Oxidation von organischen Verbindungen unter Schwefelsäure umgeschmolzen. Die Iodproduktion betrug 2009 28 500 t. Die Hauptproduktionsländer sind Chile, Japan und die USA.

Iod und seine Iodverbindungen werden vielfältig eingesetzt. Sie kommen u.a. für Futtermittelzusätze, für Katalysatoren, für pharmazeutische Zwecke, für Stabilisatoren für Polyamid 6.6, in der fotografischen Industrie (Silberiodid), für Farbstoffe, zur Desinfektion und zur Induktion der Regenbildung und zur Vermeidung von Hagelschlag zum Einsatz.

Die essentielle biologische Bedeutung beim menschlichen Organismus liegt im Einbau in die Schilddrüsenhormone.

Iodwasserstoff wird aus Iod und Wasserstoff am Platinkatalysator bei 500 °C hergestellt. Weiterhin werden industriell verschiedenste Iodate und Iodite synthetisiert.

#### 1.5.4.1 Allgemeines

Der geschätzte Iodgehalt in der Erdkruste beträgt ca. 0,06 ppm. Iod kommt aufgrund seiner Reaktivität in der Natur nicht elementar, sondern gebunden als Iodid oder Iodat in Form einiger Minerale als Begleitelement in Salzlagerstätten oder organisch in Meeresorganismen vor.

Iod liegt unter Normalbedingungen als grauschwarz glänzender Feststoff mit ausgeprägter Sublimationsneigung (violette Dämpfe) und stechendem Geruch vor. Als Halogen mit großer Elektronegativität ist Iod reaktiv und verbindet sich mit vielen Elementen.

Die essentielle biologische Bedeutung beim menschlichen Organismus liegt im Einbau in die Schilddrüsenhormone, welche für den Energiestoffwechsel bzw. das Zellwachstum wichtig sind. Durch Zusatz von Kaliumiodid im Speisesalz (Iodsalzprophylaxe) werden Iodmangelerscheinungen besonders in meeresfernen Regionen mit geringen Iodgehalten in der Nahrungskette verhindert. Iod und einige wenige Iodverbindungen wirken als solche auf den Menschen und andere Lebewesen reizend.

#### 1.5.4.2 Wirtschaftliche Bedeutung und Verwendung

Typische Beispiele für die Verwendung von Iodverbindungen sind:

- für Futtermittelzusätze, besonders für die Rinder- und Geflügelzucht. Hauptsächlich werden Ethylendiamindihydroiodid und Calciumiodat eingesetzt.
- für Katalysatoren zur stereospezifischen Polymerisation von Butadien und Isopren; im Monsanto-Prozess zur Herstellung von Essigsäure
- für pharmazeutische Zwecke, z.B. Medikamente zur Behandlung von Erkrankungen der Schilddrüse; Natriumiodid als Zusatz zum Speisesalz in iodarmen Gebieten; Kaliumiodid als Prophylaxe bei Unfällen in der Kernindustrie; als Kontrastmittel in der diagnostischen Medizin; Radioisotope zur Erkennung und Behandlung von Tumoren
- für Stabilisatoren für Polyamid 6.6
- in der fotografischen Industrie (Silberiodid)
- für Farbstoffe (Bengalrot, Erythrosin)
- zur Desinfektion verwendet man nichtionische Organoiodkomplexe (Iodtinktur und Iodoform als Antimykotikum und Antiseptikum)
- zur Induktion der Regenbildung und zur Vermeidung von Hagelschlag

Die Entwicklung der Iodproduktion der letzten Jahre zeigt Tabelle 1.19.

Die Hauptproduktionsländer sind Chile, Japan und die USA. Die Weltvorräte betragen mehr als 6 Mio. t.

**Tabelle 1.19** Iodproduktion weltweit

Jahr	Weltproduktion [Tsd. t]
2000	19,5
2001	20,7
2002	21,0
2003	24,6
2004	24,8
2005	26,5
2006	26,7
2007	26,3
2008	26,5
2009	28,5

### 1.5.4.3 Vorkommen und Rohstoffe

Iod wird gewonnen aus

- Salzsolen, die oft bei der Erdöl- oder Erdgasförderung anfallen
- den Restlaugen der chilenischen Salpeterindustrie

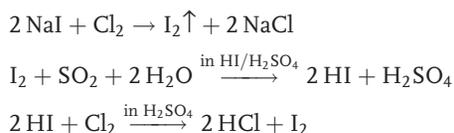
Die Gewinnung von Iod aus veraschten Algen oder Tang mit bis zu ca. 19 g Iod pro kg Trockenmasse ist heute ohne große Bedeutung. Die weltweiten Vorräte sind basierend auf einem Meerwassergehalt von 0,05 ppmw auf ca. 34 Mio. t geschätzt. Iod kommt abgesehen vom wirtschaftlich unbedeutenden Astat wesentlich seltener als die übrigen Halogene und sehr verteilt vor. Lagerstättenmäßig angereichert ist es nur in Form seiner Verbindungen ( $\text{NaIO}_3$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{NaI}$ ) im Chilesalpeter oder in Salzsolen.

### 1.5.4.4 Herstellung von Iod

#### 1.5.4.4.1 Aus Solen

Die Solen enthalten zwischen 30 und mehr als 100 ppm Iod (als Iodid). Die Vorkommen in den USA liegen größtenteils in Michigan und Oklahoma. Die Gewinnung ähnelt der von Brom. Man versetzt die Solen mit Salz- oder Schwefelsäure und oxidiert mit Chlor im Überschuss. Das entstandene Iod wird mit Luft ausgeblasen und in einem Absorber in einer Schwefelsäure-Iodwasserstoffsäure-Wassermischung aufgefangen. Reduktion mit Schwefeldioxid überführt das Iod in Iodwasserstoffsäure. Ein Teilstrom wird abgezogen und der Iodwasserstoff darin mit Chlor zu Iod oxidiert. Das Iod wird abfiltriert und zur Trocknung und Oxidation von organischen Verbindungen unter Schwefelsäure umgeschmolzen.

Die Gleichungen geben die Teilschritte wieder:



In Japan wird neben dem oben beschriebenen Prozess ein weiteres Verfahren angewandt, bei dem das durch Chloroxidation der Solen entstandene Iod als Polyiodid an einem Anionenaustauscher adsorbiert wird. Desorption mit Lauge gibt konzentrierte Iodid und Iodat enthaltende Lösungen, die auf elementares Iod aufgearbeitet werden.

#### 1.5.4.4.2 Aus Restlaugen der Salpeterherstellung

Die chilenischen Salpetervorkommen enthalten bis zu 0,3 % Iod in Form von Calciumiodat. Nach Lösen und Auskristallisieren des Salpeters werden Lösungen erhalten, die bis zu 9 g/L Natriumiodat enthalten. Durch Reduktion mit Schwefeldioxid (in Form von Natriumhydrogensulfit) erhält man Iod, wobei durch Einhaltung der Stöchiometrie eine Überreduktion zu Iodid vermieden werden muss.

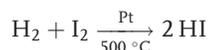


Das Iod wird abfiltriert und durch Sublimation gereinigt. Die vom Iod befreiten Lösungen werden neutralisiert und zum erneuten Lösen von Salpeter verwendet.

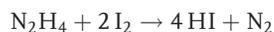
#### 1.5.4.5 Herstellung von Iodverbindungen

##### 1.5.4.5.1 Iodwasserstoff

Iodwasserstoff wird aus Iod und Wasserstoff am Platinkatalysator bei 500 °C hergestellt:



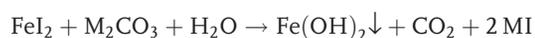
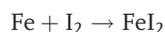
Auch die Reaktion zwischen Hydrazin und Iod, die Iodwasserstoffsäure liefert, wird technisch durchgeführt:



100 g Wasser lösen 234 g Iodwasserstoff bei 10 °C. Im Handel sind Säuren mit 47 % Iodwasserstoff.

##### 1.5.4.5.2 Alkaliiodide

Alkaliiodide können wie folgt hergestellt werden:

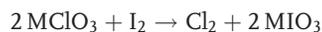


M : Na, K

Nach Absitzen des gebildeten Eisenhydroxids werden die Alkaliiodide durch Konzentration der Lösung und Auskristallisieren der Salze gewonnen. Die Neutralisation der Iodwasserstoffsäure mit den Alkalihydroxiden liefert ebenfalls die Iodide.

##### 1.5.4.5.3 Alkaliiodate

Alkaliiodate werden aus den entsprechenden Chloraten durch Umsetzung mit Iod in Gegenwart von Salpetersäure in der Wärme gewonnen:



M : Na, K

Auch die elektrochemische Herstellung ist möglich.

## 1.6 Technische Gase

### Quergelesen

Die technischen Gase umfassen alle Gase, die im industriellen Maßstab produziert werden. Hierzu zählen neben Stickstoff, Sauerstoff und den Edelgasen auch Ammoniak oder die Kohlenoxide etc. Stickstoff wird über Luftzerlegung gewonnen, wobei für Großmengen das Lindeverfahren genutzt wird, während Kleinanlagen mit der Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption, PSA) arbeiten. Neben der Luftzerlegung sind die Restgase der Ammoniaksynthese wichtige Rohstoffe für Edelgase. Kohlenoxide werden durch (Partial-) Oxidation von Kohlenwasserstoffen bzw. Kohle erhalten. Die CO-Konversion (Watergas-Shift-Reaktion) wird zur Bereitstellung von Wasserstoff genutzt (s.a. Abschnitt 1.1.1).

### 1.6.1

#### Allgemeines

Die Bezeichnung „Technische Gase“ umfasst alle Gase der Luftzerlegung, welche im technischen Umfang erzeugt werden. Zu ihnen zählen sowohl brennbare als auch nicht brennbare Gase wie Stickstoff, Edelgase, Ammoniak, Acetylen und Ethylen. Außerdem gehören Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Wasser-, Generator- und Synthesegas dieser Stoffklasse an.

Die Gewinnung der technischen Gase erfolgt aus Luft und Wasser sowie festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen, wie Kohle, Erdöl und Erdgas. Zudem werden Salze, wie Alkalihalogenide, eingesetzt.

Sowohl atmosphärische als auch Edelgase werden überwiegend direkt oder indirekt aus Luft gewonnen. Deren Zusammensetzung sowie die Siedepunkte der einzelnen Komponenten enthält Tabelle 1.20.

**Tabelle 1.20** Zusammensetzung der Luft

Gas	Anteil in Vol.-%	Siedepunkt in °C
Stickstoff	78,08	-195,8
Sauerstoff	20,95	-183,0
Argon	0,93	-185,9
Neon	0,0018	-246,1
Helium	0,00052	-268,9
Krypton	0,00011	-153,2
Xenon	0,00001	-108,0
Kohlenstoffdioxid	0,03	-78,5 (Sublimation)

Einen Überblick über die Herstellungsverfahren der wichtigsten technischen Gase gibt Tabelle 1.21.

**Tabelle 1.21** Übersicht der Herstellungsverfahren wichtiger technischer Gase

Gas	Rohstoff/Ausgangsstoff	Herstellungsverfahren
Sauerstoff	Luft Wasser	Luftverflüssigung und anschließende Rektifikation Elektrolyse von Wasser
Stickstoff	Luft Erdgas	Luftverflüssigung und anschließende Rektifikation Abtrennung aus stickstoffreichen Erdgasen
Edelgase	Luft Erdgas	Rektifikation nach der Luftzerlegung Isolierung aus Kreislaufgas bei der Ammoniaksynthese
Wasserstoff	Kohle, Erdöl, Erdgas Wasser	Verflüssigung und Rektifikation exotherme und endotherme Vergasung von Brennstoffen Konvertierung von CO zu CO <sub>2</sub> Elektrolyse von Wasser, Salzsäure oder wässrigen Lösungen von Alkalichloriden Anodische Oxidation
Ammoniak	Stickstoff, Wasserstoff	Katalytische Synthese aus N <sub>2</sub> und H <sub>2</sub>
Kohlenstoffmonoxid	Kohle, Erdöl, Erdgas	exotherme und endotherme Vergasung von Brennstoffen (Erzeugung von Synthesegas zur Methanol- und Oxosynthese)
Kohlenstoffdioxid	Brennstoffe Carbonate	Verbrennung fossiler Brennstoffe Konvertierung von CO zu CO <sub>2</sub> Abtrennung aus Kraftwerksabgasen Thermische Zersetzung
Chlor	Alkalichloride, Salzsäure	Wässrige Elektrolyse bzw. Schmelzflusselektrolyse von Metallchloriden Salzsäureelektrolyse Oxidation von Chlorwasserstoff
Fluor, Brom	Alkalifluoride/bromide	Elektrolyse von Gemischen aus Kaliumfluorid/-bromid und Fluor-/Bromwasserstoff
Schwefeldioxid	Schwefel	Verbrennung von Schwefel Claus-Prozess
Schwefeltrioxid	Schwefel, Schwefelwasserstoff, Erdgas	Wellmann-Lord-Verfahren
Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid	Ammoniak	Katalytische Oxidation von Ammoniak

## 1.6.2

### Wirtschaftliche Bedeutung und Verwendung

Aktuelle Produktionszahlen der bedeutenden technischen Gase des Jahres 2010 zeigt Tabelle 1.22. Deutschland ist innerhalb Europas das führende Produktionsland für Technische Gase.

**Tabelle 1.22** Produktion verschiedener Technischer Gase in ausgewählten europäischen Ländern (2010)

	Deutschland	Spanien	Frankreich	Italien	Finnland
Ar [Mio. m <sup>3</sup> ]	219	29	89	110	21
H <sub>2</sub> [Mio. m <sup>3</sup> ]	4986	959	1034	1437	1826
N <sub>2</sub> [Mio. m <sup>3</sup> ]	5929	858	3517	2954	265
O <sub>2</sub> [Mio. m <sup>3</sup> ]	6934	1067	2466	6637	1091
CO <sub>2</sub> [Mio. kg]	1004	537	807	670	225
Cl <sub>2</sub> [Mio. kg]	4029	402	1104	293	52

Weiterhin sind in den folgenden Tabellen 1.23 bis 1.26 Import- sowie Exportstatistiken ausgewählter Länder im Jahr 2010 für die technischen Gase Sauerstoff und Stickstoff zusammengefasst. Tschechien, Deutschland und Österreich sind hinsichtlich dieser Gase die größten Exportnationen.

**Tabelle 1.23** Import von O<sub>2</sub> in ausgewählten Ländern in Tsd. t (2010)

Luxemburg	Slowakei	Tschechien	Kanada	Deutschland	Griechenland
105	46	32	109	208	30

**Tabelle 1.24** Export von O<sub>2</sub> in ausgewählten Ländern in Tsd. t (2010)

Österreich	Slowenien	Tschechien	Bulgarien	Deutschland	Serbien
29	8	65	30	44	25

**Tabelle 1.25** Import von N<sub>2</sub> in ausgewählten Ländern in Tsd. t (2010)

Österreich	Slowakei	Tschechien	Kanada	Deutschland	Slowenien
45	33	42	116	208	31

**Tabelle 1.26** Export von N<sub>2</sub> in ausgewählten Ländern in Tsd. t (2010)

Österreich	Irland	Tschechien	Kroatien	Deutschland	Italien
32	27	86	19	74	21

Die fünf wichtigsten Produzenten technischer Gase sind:

- Air Liquide (FR)
- BOC Group (UK)
- Air Products and Chemicals (US)
- Praxair (US)
- Linde Gas (DE)

Die Abnehmer derartiger Gase sind im Wesentlichen in der metallherstellenden und verarbeitenden Industrie zu finden. Dabei werden große Mengen in der chemischen Industrie und in Raffinerien verwendet. Weiterhin sind die Elektronik- und Elektroindustrie, die Zellstoff- und Papierindustrie, die Lebensmittel- und Getränkeindustrie sowie die Luft- und Raumfahrt Konsumenten technischer Gase.

**Tabelle 1.27** Einsatzgebiete ausgewählter technischer Gase

Gas	Verwendung
Sauerstoff	Vergasung von Brennstoffen (Synthesegaserzeugung) Schweißtechnik Hochtemperaturprozesse Ammoniakoxidation für die Salpetersäureherstellung Stahlgewinnung Metallurgische Prozesse Treibstoff Atemgeräte
Stickstoff	Ammoniaksynthese Kalkstickstoff Inert- und Schutzgas
Argon	Schutzgas Schweißen und Schneiden
Krypton, Xenon	Füllgas für Speziallampen Röntgendiagnostik
Helium	Kältemittel für Temperaturen unter -196 °C Schweißtechnik Füllgas für Glühlampen Schutzgas Trägergas Chromatographie
Neon	Kältemittel Füllgas für Glühlampen

Spezielle Einsatzgebiete bezogen auf die jeweiligen Gase sind Tabelle 1.27 zu entnehmen.

### 1.6.3

#### Herstellung

##### 1.6.3.1 Sauerstoff und Stickstoff

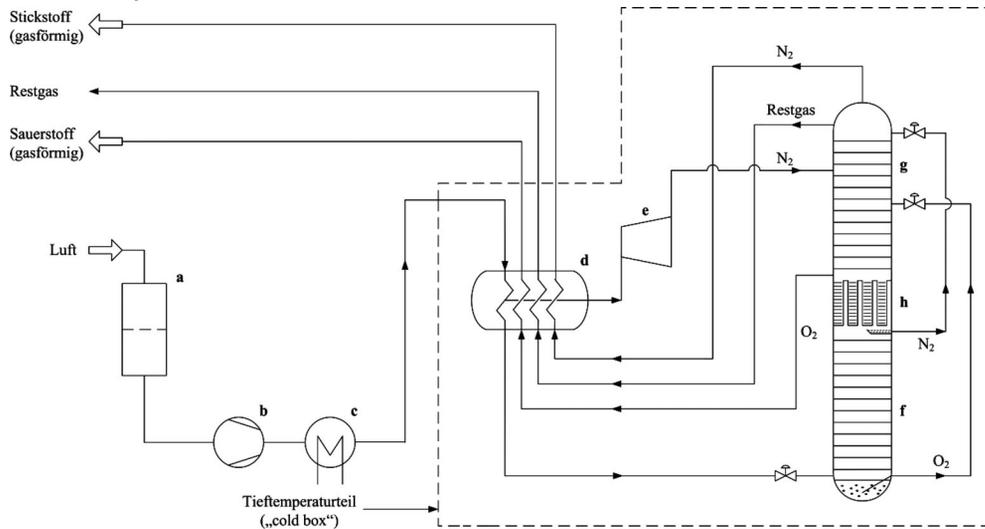
Als Hauptbestandteile der Luft (Tab. 1.20) werden die Gase Sauerstoff und Stickstoff mit Hilfe von Luftzerlegungsanlagen gewonnen. Unterschieden werden diesbezüglich Verfahren, welche auf dem Prinzip der Tieftemperaturrektifikation, der Druckwechseladsorption oder der Membrantrennung beruhen.

Für die Produktion kleiner Mengen dieser technischen Gase werden Druckwechseladsorptionsanlagen (pressure swing adsorption, PSA) verwendet. Ihr Trennprinzip beruht auf den unterschiedlichen Selektivitäten der Adsorption von  $O_2$  und  $N_2$  an verschiedene Molekularsiebe. Im Porensystem von zeolithischen Molekularsieben reichert sich bevorzugt Stickstoff an. Sauerstoff hingegen wird vorzugsweise im Porensystem von Molekularsieb-Koksen adsorbiert. Durch Hintereinanderschalten mehrerer Festbettadsorber in Form einer Kaskade werden mit Hilfe der Druckwechseltechnik  $O_2$  in 95 % Reinheit und  $N_2$  mit 99,5 % Reinheit erhalten.

Eine weitere Methode zur Gewinnung kleiner Mengen Sauerstoff und Stickstoff ist die Luftzerlegung durch Membrantrennverfahren. Diese wird in Hohlfasermembranen realisiert und nutzt die selektive Permeabilität des Sauerstoffs gegenüber Stickstoff aus, welcher im Retentat verbleibt.

Sowohl die Druckwechseladsorption als auch die Membrantrennung sind großtechnisch lediglich von geringer Bedeutung. Über 90 % des produzierten Sauerstoffs und Stickstoffs entstammen der Tieftemperaturrektifikation. Dieses Verfahren (Linde-Verfahren) bietet den Vorteil der Produktion sehr großer Gasmengen von bis zu  $100\,000\text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$   $O_2$  und  $300\,000\text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$   $N_2$  bei zugleich sehr hoher Reinheit (Verunreinigungen im ppm- bzw. ppb-Bereich). Die Tieftemperaturrektifikation erfordert vor der eigentlichen destillativen Trennung die Reinigung sowie die Verflüssigung der eingesetzten Luft. Einen Überblick über das gesamte Verfahren gibt Abbildung 1.32.

Bevor die zum Einsatz kommende Luft verflüssigt werden kann, ist es zwingend notwendig, diese mit Hilfe eines Molekularsiebs von Kohlendioxid und Wasser zu reinigen, um das Zusetzen der Rohrleitungen bei tiefen Temperaturen zu verhindern. Zur Verflüssigung der Luft wird der Joule-Thomson-Effekt ausgenutzt. Dazu wird die Luft zunächst komprimiert und die freiwerdende Kompressionswärme in Gegenstrom-Wärmetauschern abgeführt. Durch weitere Entspannung der komprimierten Luft, beispielsweise über eine Düse oder ein Drosselventil, kann sich diese weiter abkühlen. Die anschließende Rektifikation erfolgt im Zweisäulenverfahren in zwei übereinander angeordneten Rektifiziersäulen. Der Kondensator der unteren Kolonne (Mitteldruckkolonne, 0,6 MPa) dient gleichzeitig als Verdampfer der oberen Kolonne (Niederdruckkolonne, 0,13–0,15 MPa), wodurch diese Verfahrensweise sehr energiesparend ist. Eine Vorzerlegung des



**Abb. 1.32** Fließbild einer Luftverflüssigungsanlage nach dem Linde-Verfahren, a: Filter, b: Kompressor, c: Kühler, d: Wechselwärmetauscher, e: Expansionsturbine, f: Mitteldruckkolonne, g: Niederdruckkolonne, h: Kondensator

hauptsächlich aus Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Einsatzes erfolgt in der Mitteldruckkolonne. In deren Sumpf reichert sich Sauerstoff an (ca. 40 %), welcher nach Entspannung dem seiner Zusammensetzung entsprechenden Boden in der Niederdruckkolonne zugeführt wird. Am Kopf der Mitteldrucksäule konzentriert sich reiner flüssiger Stickstoff, welcher nach Entspannung als Rücklauf im Kopf der Niederdruckkolonne eingespeist wird. Innerhalb der Niederdruckkolonne wird nun nochmals das Zweistoffgemisch Stickstoff/Sauerstoff getrennt, wodurch als Sumpfprodukt reiner Sauerstoff erhalten wird.

### 1.6.3.2 Edelgase

Die Gewinnung und Kälteerzeugung der Edelgase erfolgen in ähnlicher Weise wie für Sauerstoff und Stickstoff. Wichtige Gewinnungsverfahren der einzelnen Edelgase sind Tabelle 1.28 zusammengefasst.

**Tabelle 1.28** Gewinnungsverfahren für technischer Gase

Verfahren	Edelgase				
	Argon	Krypton	Xenon	Helium	Neon
Luftzerlegung mit anschließender Rektifikation	X	X	X	X	X
Gewinnung aus Erdgas				X	
Aufarbeitung von Ammoniaksynthese-Entspannungsgasen	X	X	X	X	X
Herstellung unmittelbar aus Luft		X	X		

### 1.6.3.2.1 Argon

Die Gewinnung von Argon kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen. Einerseits fällt Argon bei der Luftzerlegung im sogenannten Argonbauch an, andererseits reichert sich dieses Edelgas im Kreislaufgas der Ammoniaksynthese an.

Während der Tieftemperaturrektifikation von Luft bildet sich in der Niederdruckkolonne eine Argonfraktion, welche 6–15 % Argon enthält. Diese Argonfraktion wird der entsprechenden Kolonne entnommen und einer Konzentrierung unterzogen:

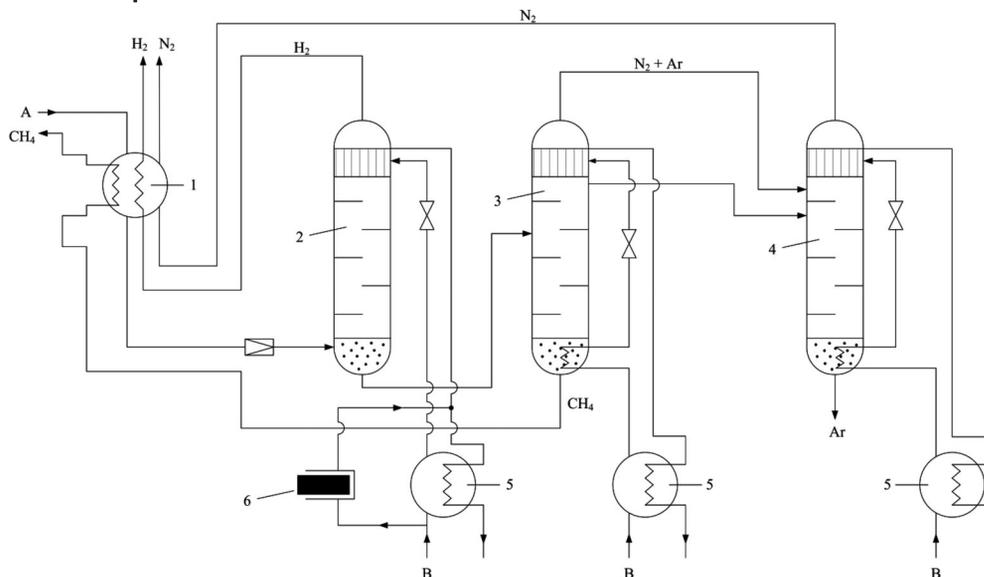
- Destillation in Bodenkolonne bis ca. 95 % Argon (Rohargon)
- Verbrennung des Sauerstoffs mit  $H_2$  am Katalysator
- Trocknung
- Destillation zur Entfernung von restlichem Wasserstoff und Stickstoff

Durch den Fortschritt der Technologie der Packungssäulen ergab sich eine zweite Konzentrierungsmethode zur Produktion von Argon. Bei dieser kryogenen Argongewinnung erfolgt die Trennung des Sauerstoffs von Argon durch Rektifikation in gepackten Säulen, wodurch der Einsatz eines Katalysators hinfällig wird.

Zur Verbesserung der Trennleistung lässt sich auch ein Dephlegmator vorschalten. Hierbei handelt es sich um eine Teilkondensation des aufsteigenden Dampfes in einem direkt über der Destillierblase angeordneten Kondensator. Er wird wenige Grade unter der Siedetemperatur von Sauerstoff als höhersiedender Komponente ( $-183\text{ °C}$ ) gefahren und wirkt somit wie ein Filter, der vorwiegend die höhersiedende Komponente abscheidet. Dadurch reichert sich das tiefersiedende Argon ( $-185,9\text{ °C}$ ) im Dampf an und geht in einen nachgeschalteten Kühler zur vollständigen Kondensation. Die in die Blase zurückfließenden Anteile werden als Phlegma bezeichnet.

Eine weitere Quelle zur Argongewinnung sind die Restgase der Ammoniaksynthese. Durch die Reaktionsträgheit des in der eingesetzten Luft enthaltenen Argons reichert sich dieses im Kreislaufgas gemeinsam mit Methan an. Beide Gase führen zur Verringerung der Ammoniakausbeute und werden daher bei Gehalten über 30 % als Entspannungsgas (Purgegas) abgeführt. Die weiteren Verfahrensschritte sind im Fließschema in Abbildung 1.33 verdeutlicht.

Das zuvor getrocknete Entspannungsgas wird auf die Wasserstofftrennsäule gegeben, wobei die kondensierbaren Inhaltsstoffe mit flüssigem Stickstoff verflüssigt werden. Als Kopfprodukt erhält man ein Gasgemisch bestehend aus 85 %  $H_2$ , 15 %  $N_2$  und 0,5 % Ar. Der Sumpf wird in die Methantrennsäule überführt, in welcher die Auftrennung von  $N_2$ , Ar und  $CH_4$  in ein Argon-Stickstoff-Gemisch (Kopfprodukt) und in reines Methan (Sumpfprodukt, 99,5 %) erfolgt. In der nachfolgenden Argontrennsäule wird hochreines Argon (99,99 %) aus dem Sumpf gewonnen. Die Argonausbeute dieses Verfahrens beträgt über 90 %.



**Abb. 1.33** Fließbild zur Argon-Gewinnung aus Restgasen der Ammoniaksynthese, A: Entspannungsgas, B: Kreislaufstickstoff, 1: Wärmetauscher für Entspannungsgas, 2: Wasserstoff-trennsäule, 3: Methantrennsäule, 4: Argontrennsäule, 5: Wärmetauscher für Kreislaufstickstoff, 6: Expansionsmaschine

### 1.6.3.2.2 Krypton und Xenon

Aufgrund der ähnlichen Siedepunkte der Edelgase Krypton und Xenon fallen diese bei ihrer Gewinnung in einer Fraktion an. Sowohl die Restgase der Ammoniaksynthese als auch die Luftzerlegung dienen der Produktion beider Edelgase.

In der Methantrennsäule der Aufarbeitung der Entspannungsgase der Ammoniaksynthese (s. Abb. 1.33) fallen neben der Methanfraktion Xenon und Krypton mit einem Gehalt von bis zu 8 % im Sumpf an. Das Gemisch wird anschließend in einer zweiten Trennsäule auf 60–80 % konzentriert. Durch die darauf folgende Verbrennung des darin enthaltenen Methans reichert sich das Gemisch auf 85–95 % an. Eine Auftrennung der beiden Edelgase erfolgt durch Adsorption und fraktionierte Desorption an Molsieben bzw. durch Destillation. Durch diese Verfahren werden technisch reines Krypton sowie Xenon mit einem jeweiligen Gehalt von 99 % gewonnen.

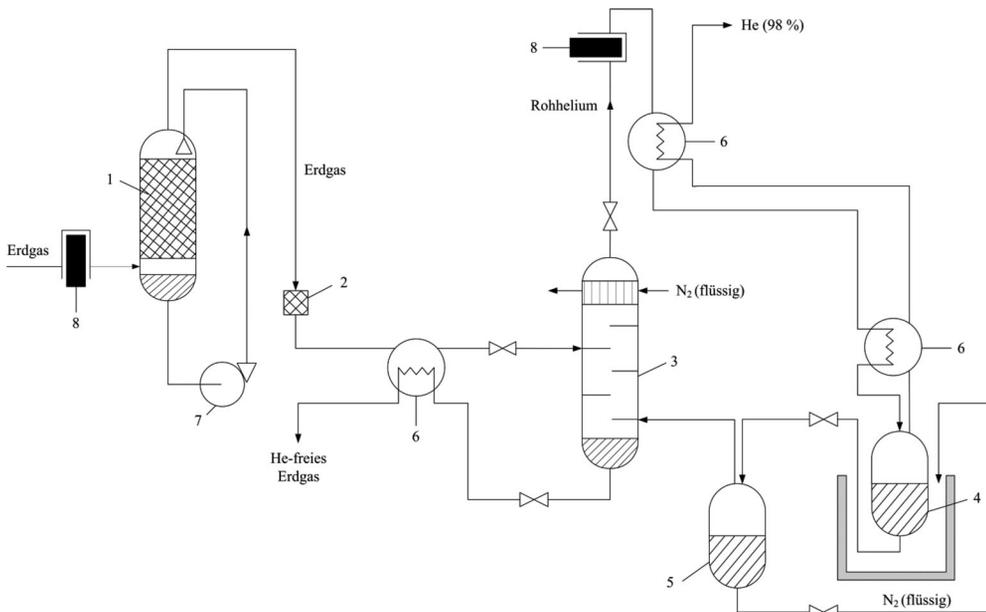
Weiterhin fallen Krypton und Xenon als Sekundärprodukte der Luftzerlegung an. Dabei kommt es zu deren Voranreicherung im Luftzerleger, speziell im Sumpf der Niederdrucksäule. Dieser Kr/Xe-angereicherte Sauerstoff wird in eine Kr/Xe-Anreicherungskolonnen überführt. Aus dessen Sumpf wird ein Kr/Xe-Vorkonzentrat (85 % Kr, 95 % Xe) entnommen. Die Feinreinigung sowie die Trennung dieses Edelgaskonzentrats erfolgen durch die unterschiedliche Kombination von kryogener Rektifikation, Katalyse, Adsorption, Chemisorption und Membrantrennung.

### 1.6.3.2.3 Helium und Neon

Helium wird hauptsächlich aus Erdgasen gewonnen. Das Verfahren illustriert Abbildung 1.34.

Der Einsatz von Erdgas erfordert eine sehr aufwendige Abtrennung von Schwefelwasserstoff und Kohlenstoffdioxid. In einem ersten Schritt wird dazu das einge-setzte Erdgas auf 5 MPa komprimiert. Durch die darauf folgende Wäsche mit Monoethanolamin, Diethylbenzol und Wasser werden die Verunreinigungen  $H_2S$  und  $CO_2$  entfernt. Um ein Ausfrieren des eingebrachten Wassers in den Rohr-leitungen zu verhindern, wird das gereinigte Erdgas getrocknet. Anschließend wird es in eine Kolonne überführt, verflüssigt und destilliert, wodurch als Sumpf-produkt Methan sowie Stickstoff erhalten werden. Am Kopf der Kolonne wird Rohhelium mit einem Gehalt von 50–90 % Helium abgenommen. Nach Verdichten des Rohheliums auf 20 MPa wird Helium von Stickstoff durch einen Hoch-druckabscheider abgetrennt in 98 % Reinheit erhalten. Im verbleibenden flüssigen Stickstoff sind noch beträchtliche Mengen Helium enthalten, die durch Entspannen des Stickstoffs in einem weiteren Abscheider freigesetzt und wieder in die Kolonne überführt werden.

Hochreines Helium wird durch eine nachgeschaltete Druckwechseladsorption mit zeolithischen Molsieben und engporiger Aktivkohle gewonnen. Alternative Verfahren zur Feinreinigung sind die Gaspermeation durch Membranen und die Diffusion durch Kapillaren (Pervaporation).



**Abb. 1.34** Fließbild zur Gewinnung von Helium aus Erdgas, 1: Wäscher, 2: Trockner, 3: Helium-trennsäule, 4: Heliumabscheider (Hochdruck), 5: Heliumabscheider (Niederdruck), 6: Wärme-tauscher, 7: Kreiselpumpe für Waschlösung, 8: Kompressor

Die gemeinsame Gewinnung von Helium und Neon erfolgt im Gegensatz zur Herstellung von Helium aus Erdgas im Anschluss an die Luftzerlegung. Da diese Edelgase bei den vorherrschenden Temperaturen nicht auskondensieren, reichern sie sich im Kopf der Mitteldrucksäule an und werden gasförmig abgezogen. Dieses Gasgemisch enthält etwa 3 % Helium und Neon. In einer zweistufigen Anreicherungskolonnen werden beide Edelgase auf über 92 % konzentriert. Zur Feinreinigung wird der Reststickstoff durch Tieftemperaturadsorption bei  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  an Aktivkohle entfernt. Durch Verflüssigung des verbleibenden Gasgemisches wird Neon kondensiert, und Helium wird aus der Gasphase gewonnen.

### 1.6.3.3 Kohlenstoffmonoxid

Die Herstellung von Kohlenstoffmonoxid ist zumeist mit der Herstellung von Synthesegas (Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff) verbunden. Synthesegas entsteht bei der Verbrennung flüssiger, fester und gasförmiger Brennstoffe. Durch Reinigungsprozesse werden reine Gase erhalten.

Die weltweite Synthesegaskapazität (Tab. 1.29) betrug 2010 514 Mio.  $\text{Nm}^3$ , wobei China mit 149 Mio.  $\text{Nm}^3$  als Hauptproduzent gilt. Kohle, Erdöl und Erdgas sind mit einem Anteil von jeweils 51, 25 und 22 % an der Synthesegaskapazität Hauptrohstoffe zu dessen Produktion. Petrolkoks und Biomasse bzw. Industrieabfälle sind als Rohstoffe nur von geringer Bedeutung.

45 % des 2010 produzierten Synthesegases wurden für die Herstellung von Chemikalien, wie Methanol, Ammoniak und Kohlenwasserstoffen, verwendet, weitere 38 % zu Flüssigbrennstoffen verarbeitet. Die verbleibenden 17 % dienen der Erzeugung von Energie bzw. als Heizgas. Innerhalb der chemischen Industrie dient Synthesegas der Produktion von Methanol, Ammoniak und SNG (Synthetic Natural Gas). Zudem findet es in der Fischer-Tropsch-Synthese und bei Hydroformylierungen Verwendung. Im Jahr 2010 wurden in Deutschland zwölf Anlagen zur Synthesegasproduktion betrieben. Diese basierten hauptsächlich auf der Verbrennung von Erdöl. Das erhaltene Synthesegas diente nahezu ausschließlich der Synthese von Chemikalien.

Zur Gewinnung von Synthesegas werden grundsätzlich zwei Verfahren unterschieden. Die dabei eingesetzten Rohstoffe und erhaltenen Produkte sowie eine allgemeine Reaktionsgleichung sind in Tabelle 1.30 zusammengestellt.

Der Prozess des Steam-Reformings (Dampfreformierung) dient der katalytischen Herstellung von Synthesegas überwiegend aus Erdgas, aber auch aus leichtsiedenden Erdölfraktionen. Der zum Einsatz kommende Ni-Katalysator ist sehr empfindlich gegenüber schwefelhaltigen Verbindungen. Daher ist ein dem eigent-

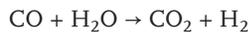
Tabelle 1.29 Kapazität von Synthesegas in Mio.  $\text{Nm}^3$  (2010)

Welt	Asien/ Australien	Afrika/ Mittlerer Osten	Europa	Nordamerika	Zentral-/ Südamerika
514	192	182	83	52	5

**Tabelle 1.30** Verfahren zur Gewinnung von Synthesegas

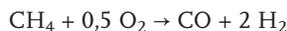
Verfahren	Rohstoff	Produkt
Steam-Reforming: $C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO + (n + m/2) H_2$	Erdgas	CO + 3 H <sub>2</sub> Spaltgas
	Leichte Erdölfractionen	CO + 2 H <sub>2</sub> MeOH-Synthesegas
Partielle Oxidation: $C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow n CO + m/2 H_2$	Schwere Erdölfractionen	2 CO + 2 H <sub>2</sub> Oxogas
	Kohle	2 CO + H <sub>2</sub> Wassergas

lichen Prozess vorgeschaltetes Hydrotreating der Einsatzstoffe am Co/Mo-Katalysator zwingend erforderlich. Der dabei freiwerdende Schwefelwasserstoff wird zunächst durch ein Zinkoxid-Bett adsorbiert und kann nach anschließender Desorption einer Claus-Anlage zugeführt werden. Die nun folgende Reformierungsreaktion (Tab. 1.30) ist eine stark endotherme Gleichgewichtsreaktion. Zur Gewährleistung hoher Umsätze muss daher das chemische Gleichgewicht zu Gunsten der Produkte verschoben werden. Der Prozess wird daher allotherm durch die Zufuhr äußerer Wärme betrieben. Die Umsetzung der vorgereinigten, leichtsiedenden Einsatzstoffe wird in einem Primärreformer (Dampfreformer) mit einem Überschuss an Wasserdampf bei ca. 700 °C realisiert. Als Nebenreaktion tritt daher hauptsächlich die CO-Konvertierung (Wassergas-Shift-Reaktion) ein:



Die technische Realisierung des allothermen Primärreforming-Schrittes gelingt durch die Verwendung eines gasbeheizten Röhrenofens, dessen Röhren mit einer Ni-Katalysatorschüttung gefüllt sind. Die exakten Betriebsbedingungen des Reformers orientieren sich an die an das Synthesegas gestellten Anforderungen (z.B. CH<sub>4</sub>-Gehalt). Die sich an die Reformierung anschließenden Verfahrensschritte sind vom Einsatzgebiet des Synthesegases abhängig.

Zur Herstellung von Ammoniaksynthesegas werden die Primärreformate mit Stickstoff in Form von Luft versetzt. Dieses Prozessgas enthält 4–6 Vol.-% Methan und wird im Sekundärreformer über einen Brenner geführt, bevor es über ein Katalysatorbett geleitet wird. Dabei findet folgende Umsetzung statt:



Nach Abkühlen des Synthesegases wird dieses durch eine CO-Konvertierung weiter gereinigt und der Ammoniaksynthese zugeführt.

Auch im Hinblick auf weitere Verfahren, welche Synthesegas als Ausgangsstoff verwenden, ist dessen Aufbereitung in Abhängigkeit der gewünschten Zusam-

mensetzung und Reinheit von enormer Bedeutung. Ein wichtiges Verfahren zur Erhöhung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses ist die CO-Konvertierung. Diese erfolgt zweistufig durch die katalytische Einstellung des Wassergas-Shiftgleichgewichtes in adiabaten Festbettreaktoren. In einer ersten Stufe ermöglicht die Hochtemperaturkonvertierung (350–450 °C) am  $Fe_3O_4/Cr_2O_3$ -Kontakt eine Senkung des CO-Gehalts auf 2 %. Die darauffolgende Niedertemperaturkonvertierung (200–240 °C) am Cu-Katalysator vermindert den CO-Gehalt auf unter 0,5 %. Daraufhin wird das gebildete  $CO_2$  in einer wässrigen  $K_2CO_3$ -Lösung oder in Ethanolamin absorbiert. Zur Entfernung von CO- und  $CO_2$ -Restgehalten von 0,2–0,3 % bzw. 0,01–0,1 % wird das entsprechende Prozessgas einer Methanisierung unterzogen. Dabei erfolgt bei 250–350 °C die exotherme Umkehrung der Dampfreformierungsreaktion. Das Resultat dieses Reinigungsschritts ist die Absenkung der Summenkonzentration von CO und  $CO_2$  auf unter 10 ppm bei einer Erhöhung des Methangehalts auf etwa 1 %. Auch die Umkehrung der CO-Konvertierung durch den Zusatz von  $CO_2$  wird zur Aufbereitung von Synthesegas, beispielsweise zur Methanolsynthese, zur Senkung des  $H_2$ -Gehalts eingesetzt (Reverse Watergas Shift Reaction, RWGSR). Eine andere Methode zur Abtrennung von Wasserstoff ist die Druckwechseladsorption. Sie wird hinsichtlich der Hydroformylierung, jedoch auch zur Erzeugung reinen Wasserstoffs angewandt. Reines Kohlenmonoxid kann zum einen absorptiv durch Cu(I)-Salzlösungen bzw.  $CuAlCl_4$  in Toluol und zum anderen durch dessen Abtrennung bei tiefen Temperaturen aus Synthesegas gewonnen werden. Letztgenanntes Verfahren beruht auf der Kondensation von Synthesegas bei 80 K bzw. dessen Absorption in flüssigem Methan bei 90 K und einer anschließenden Tieftemperaturdestillation mit CO als Kopfprodukt.

Die zweite bedeutende Methode zur Herstellung von Synthesegas ist die Partialoxidation (POX). Als deren Ausgangsstoffe kommen Kohle, Schweröle und Rückstände aus der Erdölverarbeitung zum Einsatz. Schwefelhaltige Einsätze stören diesen nicht-katalytischen Prozess nicht. Sie werden während der Umsetzung in  $H_2S$  bzw. COS überführt und im Anschluss bei –20 bis –80 °C mit Methanol (Rectisol-Wäsche) ausgewaschen.

Die Synthesegasherstellung aus Kohle, auch Kohlevergasung genannt, beruht auf der Umsetzung dieser Kohle mit Sauerstoff und Wasser bei 700–1600 °C. Die Vergasungsreaktion setzt sich aus zwei Hauptreaktionen zusammen. Dabei liefert die exotherme Verbrennung der Kohle die für die endotherme Wassergasreaktion benötigte Energie, wodurch der Gesamtprozess autotherm verläuft. Neben dem produzierten Kohlenmonoxid und Wasserstoff fallen im Reaktor die in der Kohle enthaltenen Aschebestandteile an. Die verschiedenen Vergasungsverfahren unterscheiden sich daher nicht nur durch deren Verfahrensprinzip, sondern auch durch die Art des Ascheaustrags. Folgende Verfahren haben sich großtechnisch etabliert:

- Lurgi-Verfahren (Festbettvergasung)
- Winkler-Verfahren (Wirbelschichtvergasung)
- Koppers-Totzek-, Shell- und Texaco-Verfahren (Flugstromvergasung).

Produktionsverfahren für Synthesegas, welche Schweröle und Rückstände aus der Erdölverarbeitung umsetzen, orientieren sich am Prinzip der Flugstromvergasung. Statt der wässrigen Kohlesuspension wird in diesen Prozessen der Einsatz zusammen mit Wasserdampf und Sauerstoff über Düsen in den Reaktor (1200–1500 °C) gesprüht.

#### 1.6.3.4 Kohlenstoffdioxid

Kohlenstoffdioxid entsteht bei der Verbrennung fossiler Energieträger, wie z.B. Holz, Kohle, Erdöl und Erdgas und wird aus den jeweiligen Rauchgasen entfernt. Dazu eignen sich Rauchgaswäscher, in denen CO<sub>2</sub> selektiv in einem Lösungsmittel absorbiert wird. Weiterhin wird CO<sub>2</sub> aus der Konvertierung von CO (s. Abschnitt 1.6.3.3) und teilweise aus natürlichen Quellen (z.B. Mineralwässer) gewonnen. Die Bewertung der Wirtschaftlichkeit einer CO<sub>2</sub>-Quelle ist vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck sowie von der zu erreichenden Reinheit und somit der Anwesenheit zusätzlicher Gase abhängig. CO<sub>2</sub> wird im festen Aggregatzustand als Kühlmittel verwendet. Weiterhin dient es zum Aufschäumen von Polymeren sowie zur Herstellung von Carbonaten (Solvay-Verfahren) und wird in der Lebensmittelindustrie (Erfrischungsgetränke) eingesetzt.

Die Herstellung dieses technischen Gases aus schwach CO<sub>2</sub>-haltigen Gasen erfordert zunächst deren Konzentrierung beispielsweise durch eine Aminwäsche (z.B. Monoethanolamin). Das Konzentrat wird im Anschluss auf 1,8 MPa verdichtet und auf 10 °C abgekühlt. Nach Durchlaufen des Wasserabscheiders werden die restlichen Wasserspuren durch Adsorption an Molsieb und Aktivkohle entfernt. Daraufhin wird das vorgereinigte Gas verflüssigt und einer weiteren Feinreinigung durch Wäschen, Adsorption und katalytische Verbrennung unterzogen.

Im Jahr 2009 wurden 530 Mio. t CO<sub>2</sub> durch chemische Syntheseprozesse hergestellt.

### Literatur

#### Abschnitt 1.1.1

- 1 Balta, M.T., Dincer, I., Hepbasli, A. (2010) Geothermal-based hydrogen production using thermochemical and hybrid cycles: A review and analysis. *Int. J. Energy Res.*, 34, pp. 757–775.
- 2 Fujishima, A. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, pp. 37–38.
- 3 Hong, K.S., Xu, H., Konishi, H. et al. (2010) Direct Water Splitting Through Vibrating Piezoelectric Microfibers in Water. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, pp. 997–1002.
- 4 IEA (International Energy Agency) (2007) Hydrogen production & distribution. IEA energy technology essentials, IEA, <http://www.iea.org/techno/essentials5.pdf>.
- 5 (2011) MarketsandMarkets, <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/hydrogen-generation-market-494.html>, Auszug, Dallas.
- 6 Markov, S.A. (2012) Hydrogen Production in Bioreactors. *Current Trends. Energy Procedia*, 29, pp. 394–400.
- 7 Smolinka, T., Günther, M., Garcke, J. (2010) Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien, NOW GmbH, Berlin.

- 8 Thauer, R.K., Kaster, A.K., Goenrich, M. et al. (2010) Hydrogenases from methanogenic archaea, nickel, a novel cofactor, and H<sub>2</sub> storage. *Annu. Rev. Biochem.*, 79, pp. 507–536.
- 9 (2011) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.
- 10 (2012) Verband der Chemischen Industrie e.V. *Chemiewirtschaft in Zahlen 2012*, Frankfurt.
- 11 Wang, Z., Roberts, R.R., Naterer, G.F. et al. (2012) Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, pp. 16287–16301.
- 12 Wiberg, N. (2007) Hollemann Wiberg Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. Aufl., deGruyter Verlag, Berlin, S. 259–276.
- 22 (2011) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.
- 23 USGS, How 'bout a cool, refreshing cup of seawater? (online verfügbar unter: <http://ga.water.usgs.gov/edu/drinkseawater.html>).

### Abschnitt 1.1.3

### Abschnitt 1.1.2

- 13 Coghlan, A. (1991) Fresh Water from the Sea. *New Scientist*, 31, pp. 37–40.
- 14 BDEW Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V. Wasserfakten im Überblick, Januar 2011, online verfügbar unter: <http://www.bdew.de>.
- 15 Degremont, G. (2007) *Water Treatment Handbook*, 7. Aufl., Lavoisier, Paris.
- 16 Dittmeyer, R., Keim, W. und Kreysa, G. et al. (Hrsg.) (2006) *Winnacker-Küchler, Chemische Technik*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.
- 17 Heitmann, H.G. (Hrsg.) (1990) *Saline Water Processing*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- 18 International Desalination Association (2010) *IDA Yearbook 2009–2010*, Topsfield (USA).
- 19 (2007) Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, 5. Aufl., John Wiley & Sons, New York.
- 20 Mulder, M. (1996) *Basic Principles of Membrane Technology*, 2. Aufl., Springer, Heidelberg.
- 21 Statistisches Jahrbuch der Bundesrepublik Deutschland 2007, Fachserie 19, Reihe 2.1, Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 2007.
- 24 Campos-Martin, J.M., Blanco-Brieva, G., Fierro, J.L.G. (2006) Wasserstoffperoxid-Synthese: Perspektiven jenseits des Anthrachinon-Verfahrens. *Angew. Chem.*, 118, S. 7116–7139.
- 25 (2007) Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 5. Aufl., John Wiley & Sons, New York.
- 26 Machu, W. (1951) *Das Wasserstoffperoxid und die Perverbindungen*, 2. Aufl., Springer Verlag, Wien.
- 27 SRI (Feb. 2009) C E H Marketing Research Report Hydrogen Peroxide.
- 28 SRI China Report 2011: Chemical Product Trends, Hydrogen Peroxide.
- 29 Thénard, L.J. (1818) Observations sur des combinaisons nouvelles entre l'oxygène et divers acides. *Ann. Chim. Phys*, 8, pp. 306–313.
- 30 Traube, M. (1882) Ueber die Aktivierung des Sauerstoffs. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 15, S. 2434–2443.
- 31 (2011) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.
- 32 Weigert, W. (Hrsg.), (1978) *Wasserstoffperoxid und seine Derivate*, Hüthig Verlag, München.
- 33 BASF SE / DOW Chemical (2011) EP 1973891.
- 34 Polymeri Europa SpA (2007) EP 1160195.
- 35 Degussa (2005) WO 2005108285.
- 36 Interlox Chemicals Ltd., (1994) US 5304360.
- 37 Hydrocarbon Technologies Inc. (2002) US 20020106320.
- 38 Degussa (2001) WO 2001057011.
- 39 Dow Chemical (1995) WO 95 30 474.
- 40 Degussa AG, (1993) DE 4 329 205.
- 41 Degussa Corp. (1992) US 5141731.
- 42 Dupont (1992) US 5112702.
- 43 Interlox International (1991) DE 4127918.

- 44 Enichem Anic SpA (1990) EP 0267362.
- 45 The Halcon SD Group (1987) US 4661337.
- 46 H-D Tech, (1986) EP 216 428.
- 47 Tokuyama Soda (1977) US 4009252.
- 48 Solvay (1970) DE-OS 2060971.
- 49 Shell Development Co (1951) US 2 871 104.
- 50 Roessler u. Hasslacher Chemical (1928) US 1685520.

### Abschnitt 1.2

- 51 Baerns, M., Behr, A., Brehm, A. et al. (2006) Technische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, S. 598–603.
- 52 Dittmeyer, R., Keim, W. und Kreysa, G. et al. (Hrsg.) (2006) Winnacker-Küchler, Chemische Technik, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.
- 53 Emons, H.H., Hellmold, P., Holldorf, H. (1990) Technische Anorganische Chemie, 4. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S. 154–163.
- 54 Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1988) Chemie der Elemente, Verlag Chemie, Weinheim, S. 518–607.
- 55 (2007) Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 4. Aufl., John Wiley & Sons, New York.
- 56 Klapötke, T.M., Thornieporth-Oetting, I.C. (1994) Nichtmetallchemie, Verlag Chemie, Weinheim, S. 259–303.
- 57 Seim, R. und Tischendorf, G. (Hrsg.) (1988) Grundlagen der Geochemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S. 491–498.
- 58 (2011) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.
- 59 Wiberg, N. (2007) Hollemann·Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, S. 651–743.

### Abschnitt 1.3

- 60 Abelson, P.H. (1999) A potential phosphate crisis. *Science*, 283, 2015.
- 61 Angerer, G., Marscheider-Weidemann, F., Lüllmann, A. et al. (2009) Rohstoffe für Zukunftstechnologien, Einfluß des branchenspezifischen Rohstoffbedarfs in roh-

stoffintensiven Zukunftstechnologien auf die zukünftige Rohstoffnachfrage. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart.

- 62 Cordell, D., Drangert, J.O., White, S. (2009) The story of phosphorus Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19, pp. 292–305.
- 63 Dittmeyer, R., Keim, W. und Kreysa, G. et al. (Hrsg.) (2006) Phosphor und Phosphorverbindungen, in Winnacker-Küchler, Chemische Technik, 5. Aufl., Bd. 3, Wiley-VCH, Weinheim, S. 343–426.
- 64 Doyle, J.D., Parsons, S.A. (2002) Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, 36, pp. 3925–3940.
- 65 Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1988) Chemie der Elemente, Verlag Chemie, Weinheim, S. 608ff.
- 66 (2007) Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 5. Aufl., John Wiley & Sons, New York.
- 67 Klapötke, T.M., Thornieporth-Oetting, I.C. (1994) Nichtmetallchemie, Verlag Chemie, Weinheim, S. 303ff.
- 68 Marquardt, H. und Schäfer, S. (Hrsg.) (2004) Lehrbuch der Toxikologie, 2. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, S. 688–690.
- 69 (2011) Phosphoric Acid and Phosphates, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Aufl., Band 26, pp. 679–724, Phosphorus, pp. 725–746, Wiley-VCH, Weinheim.
- 70 USGS Mineral Commodity Summaries on Phosphate Rock 2011 (online verfügbar unter Url.: [http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate\\_rock/mcs-2011-phosp.pdf](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2011-phosp.pdf)).
- 71 Van Vuuren, D.P., Bouwman, A.F., Beusen, A.H.W. (2010) Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion. *Global Environmental Change*, 20, pp. 428–439.
- 72 Weltbank: Commodity Price Data (<http://econ.worldbank.com>).
- 73 Wiberg, N. (2007) Hollemann·Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, S. 743ff.
- 74 International Fertilizer Industry Association (IFA) Production and trade statistics.
- 75 Table Phosphat rock (verfügbar unter Url.: <http://www.fertilizer.org/ifa/HomePage/STATISTICS/Production-and-trade>)

- 76 International Fertilizer Industry Association (IFA) Production and trade statistics-Table Processed Phosphates-Phosphoric Acid (verfügbar unter Url <http://www.fertilizer.org/ifa/HomePage/STATISTICS/Production-and-trade>).
- 77 Deutsche Rohstoffagentur, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Hrsg.) (2011) Deutschland – Rohstoff-situation 2010. DERA Rohstoffinformationen Nr. 7. (verfügbar unter Url: [http://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/DE-RA-Rohstoffinformationen/rohstoffinformationen-07.pdf;jsessionid=E187D82651273328FFB6208C2012AE49-2\\_cid298?\\_\\_blob=publicationFile&v=7](http://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/DE-RA-Rohstoffinformationen/rohstoffinformationen-07.pdf;jsessionid=E187D82651273328FFB6208C2012AE49-2_cid298?__blob=publicationFile&v=7)).
- ### Abschnitt 1.4
- 78 (1986) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- 79 (1988) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- 80 (1994) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- 81 (2011) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- 82 Hollemann, A.F., Wiberg, N. (2007) Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, de Gruyter Verlag.
- 83 Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1982) Anorganische Chemie, 4. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- 84 Schmidt, M., Siebert, W. (1973) Sulphur, Comprehensive Inorganic Chemistry, pp. 795–933, Pergamon Press, Oxford.
- 85 SRI Consulting Hrsg. (2009) Miscellaneous Sulfur Chemicals; in: Chemical Economics Handbook, Menlo Park, California, USA, <http://chemical.ihc.com/CEH>.
- 86 Statistisches Bundesamt Hrsg. (2011) Außenhandelsstatistik 2010, Wiesbaden.
- 87 Borsboom, J., Goar, B.G., Heijkoop, G. et al. (1992) SUPERCLAUS: Performance World-Wide. *Sulphur*, 220, pp. 5–6, pp. 44–47.
- 88 Kiyoura, R. (1981) International Trends in Sulfur and Overview for 1980–81. *Chemical Economy and Engineering Review*, 13, pp. 13–20.
- 89 Saygin, D., Patel, M.K. (2009) Material and Energy Flows in the Chemical Sector of Germany – Update 2009 (Final report), Utrecht University, Group Science, Technology and Society, Utrecht, Netherlands (prepared for Federal Statistical Office, Wiesbaden, Germany).
- 90 Palm, J.W. (1979) Sulphur Recovery Plant Operation. *Sulphur*, 143, pp. 34–39.
- 91 SRI Consulting Hrsg. (2009), Sulfur in: Chemical Economics Handbook, Menlo Park, California, USA <http://chemical.ihc.com/CEH>.
- 92 Steudel, R., Mäusle, H.J. (1980) Flüssiger Schwefel – ein Rohstoff komplizierter Zusammensetzung. *Chemie in unserer Zeit*, 14, S. 73–81.
- 93 U.S. Geological Survey (2008) Sulpur, in Minerals Yearbook.
- 94 U.S. Geological Survey (2010), Mineral commodity summaries.
- 95 Lapina, O.B., Balzhinimaev, B.S., Boghosian, S., Eriksen, K.M., Fehrmann, R. (1999) Progress on the Mechanistic Understanding of SO<sub>2</sub> Oxidation Catalysts. *Catal. Today*, 51, pp. 469–479.
- 96 Nielsen, A., Fehrmann, R., Eriksen, K.M. (1993) Crystal Structure of Cs<sub>4</sub>(VO)<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. *Inorg. Chem.*, 32, pp. 4825–5828.
- 97 Bauer, R.A., Vidon, B.P. (1978) The Uguine Kuhlmann Pressure Process. *Chem. Eng. Prog.*, 74, pp. 68–69.
- 98 Bhattacharya, A. (1976) Production of Sulphuric Acid and Cement from Phosphogypsum Using the OSW Process. *Chem. Age India*, 27, pp. 1009–1014.
- 99 Bodenbrenner, K., von Plessen, H., Steiner, R. (1978) Regeneration von Abfallschwefelsäure. *Chem.-Ing.-Tech.*, 50, pp. 30–36.
- 100 European Commission, eurostat, Hrsg. (2010), Prodcom: Statistics on the production of manufactured goods, Total Volume ANNUAL, 2010, <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/eurostat/home>.
- 101 *The Changing Sulfuric and Acid Industry Chem. Week*, 2/1982, pp. 40–42.

- 102 Schulze, J., Ruppert, M. (1980) Technisch-wirtschaftliche Rationalisierung der Schwefelsäure-Produktion – Wege und Ergebnisse. *Chem. Ind.* 1980, XXXII – Technische Entwicklung bei den konventionellen Verfahren, 580–586.
- 103 SRI Consulting, Hrsg. (2009) Sulfuric Acid; in: *Chemical Economics Handbook*, Menlo Park, California, USA, <http://chemical.ihs.com/CEH>.
- 104 van der Berkhof, B. (1980) Sulphuric Acid as a By-Product of the European Non-Ferrous Metals Industry. *Sulphur*, 146, pp. 24–28.
- 105 European Commission, eurostat, Hrsg. (2010) Prodcom: Statistics on the production of manufactured goods, Total Volume ANNUAL, <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/eurostat/home>.
- 106 U.S. Geological Survey, (2008) Sulphur, Minerals Yearbook.
- 107 BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit) (2004) SIDS Initial Assessment Report, Bonn/Berlin Germany.
- 108 SRI Consulting Hrsg. (2011) Carbon Disulfide; in: *Chemical Economics Handbook*, Menlo Park, California, USA, <http://chemical.ihs.com/CEH/>.
- 109 (1994) Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4. Ed., John Wiley & Sons, New York.
- 110 (1991) Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4. Ed., John Wiley & Sons, New York.
- 111 (1995) Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4. Ed., John Wiley & Sons, New York.
- 112 (1993) Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4. Ed., Vol. 5, pp. 932–1016, John Wiley & Sons, New York.
- 113 (1992) Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4. Ed., John Wiley & Sons, New York.
- 114 (1985) Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- 115 (1986) Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- 116 (1988) Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- 117 (1989) Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- 118 Hollemann, A.F., Wiberg, N. (2007) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter Verlag.
- 119 (1982) Winnacker-Küchler, *Chemische Technologie*, 4. Aufl., Carl Hanser Verlag, München.
- 120 (2005) Fluorine, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- 121 (2005) Fluorine compounds, inorganic, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- 122 (1995) *Chemical Economic Handbook*, Stanford Research Institute, Menlo Park, California.
- 123 U.S. Geological Survey (2010) Fluorspar statistics.
- 124 U.S. Geological Survey (2011) Mineral Commodity Summary.
- 125 [www.eurofluor.org](http://www.eurofluor.org), Zugriff am 26.6.2011.
- 126 IPPC European Commission (2007) Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacturing of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers,
- 127 US Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2003) FLUORIDES, HYDROGEN FLUORIDE AND FLUORINE 5. PRODUCTION, IMPORT/EXPORT, USE AND DISPOSAL.
- 128 AZoM (2010) Overview of Chinese Hydrofluoric Acid Market.
- 129 Manufacture of High-Bulk Density Aluminium Fluoride from Fluosilicic Acid (HBD-ALF3 from FSA) and AHF, A. Dreveton, First symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry, 9.–13. May 2011.
- 130 Dreveton, A., Böse, D. Improvements in the field of ALF3 and HF technologies. *Industrial Minerals*, August 1999, pp. 50–55.
- 131 Dreveton, A. Fluosilicic acid an alternative source of HF. *Industrial Minerals* July 2000, pp. 43–49.

### Abschnitt 1.5

- 132 *Chemie Report des VCI*, 12/96, S. 1–4.  
*Europa-Chemie* 21/97, 8. *Eur. Chem. News*  
S. 24–30, März 1997, 40.
- 133 U.S. Geological Survey (2010) Salt statistics.
- 134 Euro Chlor Chlorine Industry Review 2009–2010.
- 135 Varjian, R.D. (1981) Energy Analysis of the Diaphragm Chlor-Alkali Cell. Lectures in Electrochemical Engineering, AlChE Symposium Series, pp. 219–226.
- 136 Thomas, V.H., Penny, R.D. (1981) Review of Mercury Cathode Chlorine Technology. Lectures in Electrochemical Engineering, AlChE- Symposium Series, pp. 227–233.
- 137 Simmrock, K.H. u. a. (1981) Einsatz perfluorierter Kationenaustauscher-Membranen in Elektrolyseverfahren, insbesondere bei der Chloralkali-Elektrolyse. *Chem. Ing. Tech.*, 53, S. 10–25.
- 138 Bergner, D. (1982) Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Membranverfahren. *Chem. Ing. Tech.*, 54, S. 562–570.
- 139 Stinson, S.C. (1982) Electrolytic Cell Membrane Development Surges. *Chem. Eng. News*, pp. 22–25.
- 140 Kinttrup, J. (2006) Gasdiffusionselektroden in der Elektrolyse (Vortrag), Bayer MaterialScience AG.
- 141 IPPC European Commission (2001) Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali-Manufacturing Industry.
- 142 Chlorine (2006) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry., Chlorine, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/14356007.a06\_399.pub2.
- 143 Bergner, D. (1997) 20 Jahre Entwicklung einer bipolaren Membranzelle für die Alkalichlorid-Elektrolyse vom Labor zur weltweiten Anwendung. *Chem. Ing. Tech.*, 69, S. 438–445.
- 144 Minz, F.R., Schliebs, R. (1978) Chlor und Natronlauge. *Chemie in unserer Zeit*, 12, S. 135–141.
- 145 Purcell, R.W., Campell, A. The Chlor-Alkali Industry (1977). Chlorine and Chlorination, in The Modern Inorganic Chemicals Industry, Ed. by Thompson, R. The Chemical Society, Burlington House, London, S. 106–133 und S. 134–148.
- 146 [www.eurochlor.org](http://www.eurochlor.org), Zugriff am 20.6.2011
- 147 [www.worldchlorine.org](http://www.worldchlorine.org), Zugriff am 20.6.2011
- 148 (1994) Chemical Economics Handbook. Stanford Research Institute, 733.4000, Menlo Park, California.
- 149 House, K.Z. (2007) Solving global warming ... (Vortrag), December 13.
- 150 (2005 ) Hydrochloric acid, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- 151 Stanford Research Institute (1995) Chemical Economics Handbook, pp. 732.1000–1002, Menlo Park, California.
- 152 (2005) Chlorine oxides and chlorine oxygen acids, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- 153 Stanford Research Institute Chlorates, in Chemical Economics Handbook, 732, Menlo Park, California, 3/1995.
- 154 (1982) Bleichen mit Natriumhypochlorit. *reiniger + wäscher*, XXXV, Heft 5, S. 30–33.
- 155 Calciumhypochlorit. *Chem. Eng. News*, 27.4.1981, pp. 28–29.
- 156 Wintzer, P. (1980) Entwicklung und Trend der Chlordioxid-Bleiche mit integrierter Chlorat-Elektrolyse für die Zellstoff-Industrie. *Chem. Ing. Tech.*, S. 392–398.
- 157 Wilhelm, S. Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik, 7. Auflage, Springer Verlag, ISBN 978-3-540-25163-7, S. 252–253.
- 158 (2005 ) Bromine, Bromine Compounds, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- 159 Thompson, R. (Hrsg.) (1977) Inorganic Chemicals Industry, The Chemical Society, Burlington, London, pp. 168–182.
- 160 Stanford Research Institute (1995) Chemical Economics Handbook. Bromine, 719.1000, Menlo Park, California.
- 161 U.S. Geological Survey Bromine statistics, November 16, 2010 und Zitate.
- 162 Hirayama, Y. (2008) Global Bromine Industry and its outlook (Vortrag), ICL-IP.
- 163 (2005 ) Iodine and Iodine Compounds, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- 164 Stanford Research Institute (1995) Chemical Economics Handbook. Iodine, p. 744.1000, Menlo Park, California.

- 165 U.S. Geological Survey (2010) Iodine statistics.

### Abschnitt 1.6

- 166 Baerns, M., Behr, A., Brehm, A. et al. (2006) Technische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, S. 608–610.
- 167 Bräutigam, G. (1978) Technische anorganische Chemie, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- 168 United Nations Statistics Division (2012) Commodity Trade Statistics Database, Trade of goods, US\$, HS 1992, 28 Inorganic chemicals, precious metal compound, isotope (Stand: 19.08.2011).
- 169 Eurostat, Statistics on the production of manufactured goods Total Volume ANNUAL 2010 (Stand: 06.12.2011), © Europäische Union 1995–2012.
- 170 Häring, H.W. (Hrsg.) (2008) Industrial Gases Processing, Wiley-VCH, Weinheim.
- 171 Dittmeyer, R., Keim, W. und Kreysa, G. et al. (Hrsg.) (2006) Winnacker-Küchler, Chemische Technik, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.
- 172 (2011) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.
- 173 U.S. Department of Energy – National Energy Technology Laboratory (2010) Worldwide Gasification Database, Online verfügbar unter: <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/worlddatabase/currentworld/region.html>.
- 174 Vauck, W.R.A., Müller, H.A. (1999) Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, Wiley-VCH, Weinheim, S. 706–707.

