

Verbesserung der Leistung geothermischer Systeme durch die Entwicklung von Filtertechnologien

Lukas Ehrlich^{1,2}, Stefan Pollak¹, Alexander Krupp²

¹Ruhr-Universität Bochum, ²Fraunhofer IEG

Keywords: Scaling, Adsorption, Tiefe Geothermie, Kationen

Zusammenfassung

In dem Projekt PERFORM II wird die Adsorption der scaling-verursachenden Kationen Pb^{2+} und Cu^{2+} in Geothermieanlagen im mitteleuropäischen Raum untersucht. In diesem Zusammenhang werden Anlagen betrachtet, die der Tiefen Geothermie zuzuordnen sind und Wärme aus Thermalwässern mit hohen Salinitäten und Schwermetallgehalten gewinnen. Durch die Abtrennung der Kationen sollen der Wartungsaufwand und die Notwendigkeit des Austauschs von Anlagenteilen reduziert und die Lebensdauer der Anlagen erhöht werden. Im Rahmen des Projektes wurde eine Pilotanlage zur Abtrennung von Pb^{2+} und Cu^{2+} entwickelt, aufgebaut und in Betrieb genommen. Mit dieser soll ein geeignetes Adsorptionsmittel für Schwermetallionen gefunden werden. Der Zeolith 4AK des Typs *Linde Typ A* (LTA) hat sich unter Laborbedingungen für die Adsorption von Pb^{2+} aus synthetischem Thermalwasser als geeignet erwiesen. Er wird nun unter realen Bedingungen in Feldversuchen an zwei Standorten von Geothermieanlagen getestet.

1. Einleitung

Geothermie ermöglicht eine grundlastfähige und klimaschonende Bereitstellung von Wärme und Strom. Dabei ist ein möglichst guter Wärmeübergang im Wärmeübertrager der Geothermieanlage erforderlich. Zentrale Herausforderung beim Betrieb von Geothermieanlagen ist das Scaling, also die Bildung von Ablagerungen in Rohrleitungen und Anlagenkomponenten. Scales wirken sich negativ auf die Durchflussraten der Anlage aus, da sie den freien Strömungsquerschnitt verringern und durch die Bildung einer isolierenden Schicht den Wärmeübergang im Wärmeübertrager behindern. Beides führt zu einem schlechteren Wirkungsgrad des Prozesses. Ziel des hier beschriebenen Forschungsvorhabens ist es, Scaling durch Schwermetalle sowie die Anreicherung von Radionukliden in Anlagenteilen zu verhindern. Insbesondere Pb^{2+} ist für die Betreiber geothermischer Anlagen eine Herausforderung, da das radioaktive Isotop ^{210}Pb ein häufig vorkommendes *naturally occurring radioactive material* (NORM) in geothermischen Systemen ist. Die Behandlung und Entsorgung von bleihaltigen Ablagerungen wird durch deren Radioaktivität erschwert (Pauwels et al. 2021). Für die Feldversuche im Rahmen des Projektes werden die Anlage der *Ammerlaan The Green Innovator* in Pijnacker, Niederlande und das *Geothermiekraftwerk Insheim* der *Vulcan Energie Ressourcen GmbH* in Insheim, Deutschland genutzt.

2. Adsorption von Schwermetallen an Zeolithen

Die Adsorption von Schwermetallen wie z. B. Blei an Zeolithen wurde vielfach nachgewiesen (Hui 2005; Regenspurg et al. 2020). Zeolithe sind Aluminosilikate mit einer mikroporösen Struktur (Moshoeshe et al. 2017) und einer Gesamtoberfläche von 120 bis 800 m^2/g (Kley 2013, Yates 1967). Durch ihre hohe thermische Stabilität (Pérez-Botella et al. 2022) eignen sie sich für den Einsatz in Thermalwässern.

Es existieren natürliche und synthetische Zeolithe mit unterschiedlichen Strukturen (IZA-SC 2007). Zeolithen werden abhängig von ihrer Struktur verschiedene (Typen-)Bezeichnungen zugewiesen. Jeder Typ hat eine vom inneren Aufbau abhängige Porengröße und kann dadurch als selektives Adsorptionsmittel für bestimmte Substanzen verwendet werden. Das bedeutet, dass nur bestimmte Ionen in der Porenstruktur adsorbiert werden, während andere diese passieren können oder gar nicht hineinpassen. (Erdem et al. 2004)

In Voruntersuchungen zum Projekt PERFORM II hat sich der Zeolith 4AK mit der Struktur: $[\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}]_8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$ -LTA der *CWK Chemiewerk Bad Köstritz GmbH* zur Adsorption von Schwermetallen als geeignet erwiesen. Dies ist ein künstlich hergestellter Zeolith mit einer kubischen Gitterstruktur, wie sie in Abbildung 1 veranschaulicht ist. (IZA-SC 2007)

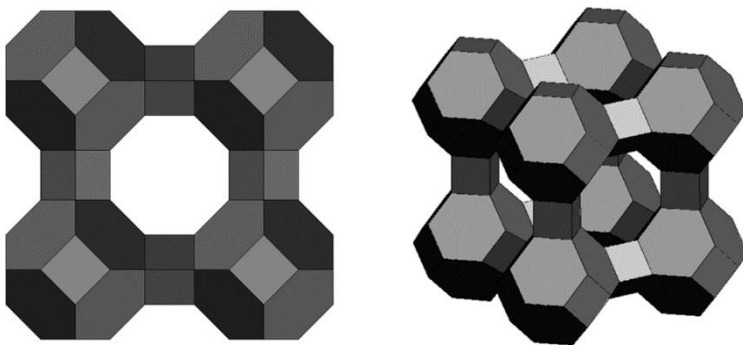


Abb. 1: Gitterstruktur des Zeolith 4AK. Eigene Darstellung nach (IZA-SC 2007).

3. Ergebnisse zur Adsorption von Blei an Zeolithen

Die Adsorption von Bleiionen wurde im Labor an zwei verschiedenen Zeolithen untersucht, dem bereits bewährten Zeolith 4AK sowie dem Typ Klinoptilolith zum Vergleich der Adsorptionsefähigkeit. Beim Klinoptilolith handelt es sich um einen natürlichen Zeolithen der Firma *Hydroisotop GmbH*. Die Zeolithe werden als Granulat mit einer Korngröße von 1,6 bis 2 mm (4AK) bzw. 0,5 bis 1 mm (Klinoptilolith) angeliefert.

Für die Versuche wurden mehrere Durchflusszellen mit dem Granulat befüllt. Dabei wurden jeweils 2 g Zeolith in eine Durchflusszelle gefüllt und mit einer Lösung aus destilliertem Wasser und Bleinitrat durchströmt. Abbildung 2 zeigt eine Aufnahme von drei parallel betriebenen Durchflusszellen zur Erzeugung mehrerer Vergleichsmessungen. Die Bleilösung durchströmt die Zellen von unten nach oben und bewirkt dadurch eine Aufwirbelung der Zeolithe. Die Anordnung entspricht also einem Fließbettreaktor.

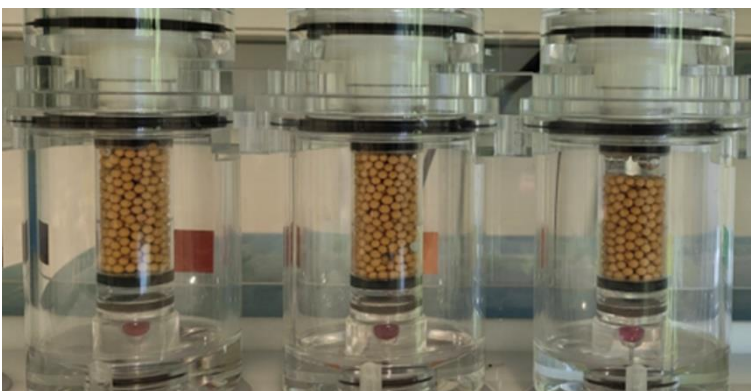


Abb. 2: Durchflusszellen gefüllt mit Zeolith 4AK.

Während eines Versuchs wurden über einen Zeitraum von 240 Minuten regelmäßig Wasserproben nach dem Filter entnommen und mit *Induktiv Gekoppelter Plasma Massenspektroskopie* (ICP-MS) vermessen. Abbildung 3 zeigt den Verlauf der Bleikonzentration für die verwendeten Zeolithe.

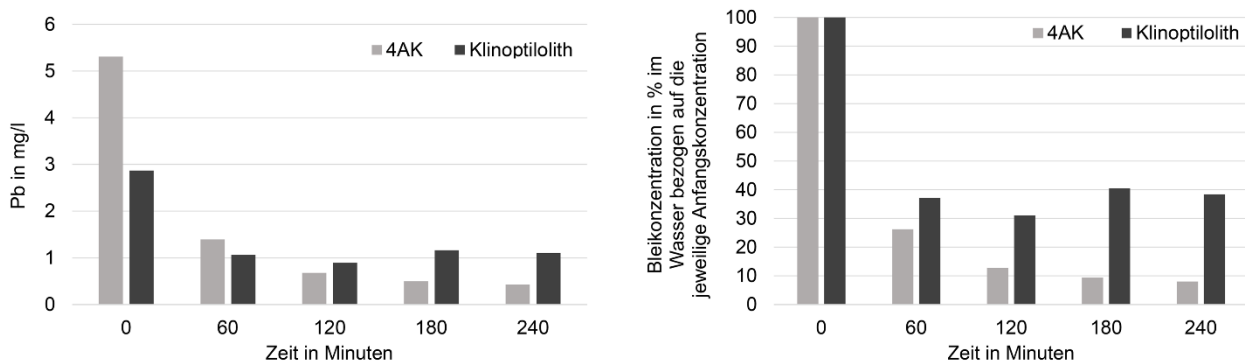


Abb. 3: Vergleich der Adsorption von Blei an 4AK und Klinoptilolith. Temperatur: 20 °C. Atmosphärendruck. Verwendete Menge Zeolith: Jeweils 2 g. Links: Absolute Mengen von Blei in Wasser. Rechts: Relative Mengen von Blei in Wasser, bezogen auf die jeweilige Anfangskonzentration (4AK: 5,41 (mg Pb)/l, Klinoptilolith: 2,87 (mg Pb)/l).

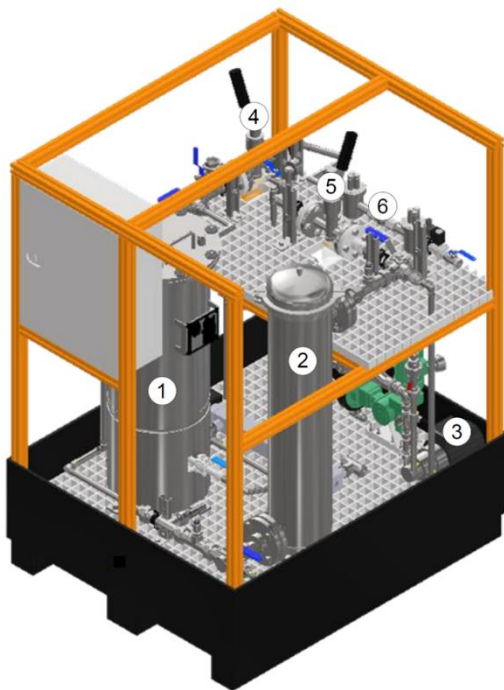
Für einen weiteren Vergleich werden in Abbildung 3 (rechts) die relativen Verläufe der Adsorption dargestellt. Die prozentualen Werte beziehen sich auf die jeweilige Anfangskonzentration von Blei in der Lösung vor Beginn der Adsorptionsversuche. Bei den Versuchen mit dem Zeolith 4AK beträgt diese 5,41 (mg Pb)/l, bei den Versuchen mit dem Klinoptilolith 2,87 (mg Pb)/l. Im Falle des Klinoptiloliths fällt die Bleikonzentration im Wasser in den ersten 120 min zunächst auf ca. 30 % der Anfangskonzentration und steigt danach auf ca. 40 % wieder an. Ein solcher erneuter Anstieg ist nicht zu erwarten und wird auf die Messungenauigkeit bei der Bestimmung der Bleikonzentration zurückgeführt. Mit den Messwerten 1,07 (mg Pb)/l (60 min), 0,89 (mg Pb)/l (120 min), 1,17 (mg Pb)/l (180 min) und 1,10 (mg Pb)/l (240 min) ergibt sich ein mittlerer Wert von 1,06 (mg Pb)/l was einem Anteil von 37 % des Anfangswertes entspricht. Aus der gleichbleibenden Konzentration wird gefolgert, dass der Klinoptilolith nach einer Stunde vollständig beladen ist. Im Vergleich dazu, ist die Aufnahmekapazität des 4AKs größer und die Bleikonzentration im Wasser sinkt bis zum Ende des Experiments stetig auf unter 10 % der Anfangskonzentration. Für die Anwendung in der Pilotanlage wurde daher der 4AK ausgewählt.

4. Pilotanlage

Für Feldversuche unter realen Bedingungen wurde eine Pilotanlage zur Abtrennung von Schwermetallen aus Thermalwasser entwickelt und aufgebaut. Eine Zeichnung dieser ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Pilotanlage wird an den Standort der jeweiligen Geothermieanlage gebracht und mit Hilfe geeigneter Ventile und flexibler Hochdruckschläuche angeschlossen. Dies erfolgt an der Produktionsseite, vorzugsweise hinter den Grobfiltern. An dieser Stelle würde im späteren Einsatzfall der Filter installiert werden, um Ablagerungen und Ausfällungen z. B. im Wärmeübertrager zu vermeiden.

Ein Versuch besteht aus drei unterschiedlichen Betriebszyklen. Fließbilder der Anlage sind in Abbildung 6 dargestellt, wobei die Stromführung des jeweiligen Zyklus farblich hervorgehoben ist. Zunächst wird das Wasser am Filter (Nr. 2 in Abbildung 4) vorbeigeleitet (Abbildung 5 a). Es erfolgt die Entnahme einer Referenzprobe an dem dafür vorgesehenen Ventil (Nr. 4 in Abbildung 4) für nachfolgende Laboruntersuchungen. Über eine Sonde (Nr. 6 in Abbildung 4) werden pH- und Redox-Wert gemessen. Der Bypass dient auch als Sicherheitseinrichtung, mit der im Notfall das Wasser um den Filter herumgeleitet werden kann, um dadurch Schaden am Filter und an der Anlage zu vermeiden.

Im zweiten Schritt (Abbildung 5 b) wird der mit Zeolithen gefüllte Filter durchströmt, in dem die Adsorption der Ionen und damit die Beladung der Zeolithe stattfindet. Dabei werden regelmäßig Proben für eine spätere Analyse entnommen und zusätzlich vor Ort pH- und Redox-Werte gemessen. Sind die Adsorptionsversuche abgeschlossen, erfolgt im dritten Schritt (Abbildung 5 c) die Regeneration des Filterbetts, bzw. die Desorption. Dazu wird der Filter mit einer auf 80 °C aufgeheizten Natriumchloridlösung (100 g/l) durchströmt und für den nächsten Zyklus freigespült. Die Regenerationsflüssigkeit wird im Kreislauf gefördert und nach der Regeneration des Filterbetts sachgerecht entsorgt. Bei der Regeneration werden wie bei der Adsorption Proben entnommen, um den Verlauf der Desorption zu überwachen. Nach der Regeneration kann eine erneute Adsorption erfolgen.



1	Behälter mit NaCl-Lösung für den Regenerationszyklus
2	Filter mit Zeolith
3	Pumpe
4	Probenahmeventil nach dem Filter für die Entnahme von Thermalwasser
5	Probenahmeventil vor dem Filter für die Entnahme von Thermalwasser
6	Messung von pH und Redox

Abb. 4: 3D-Modell der Pilotanlage zur Filterung von Thermalwasser. Die Grundfläche entspricht mit 1200 x 1000 mm der einer ISO-Palette.

Erste Ergebnisse aus den Feldversuchen zeigen, dass die Adsorption von Schwermetallionen, in diesem Fall Bleiionen, am Zeolith 4AK unter Einsatzbedingungen bei hohen Salinitäten und Temperaturen von 80 °C möglich ist. Im Vergleich zu den im Labor getesteten synthetischen Fluiden weisen die Thermalwässer an den genannten Standorten andere Ionen auf, die kompetitiv sein könnten und so die Adsorption von Blei behindern. Auf Grundlage der Ergebnisse der Feldversuche kann kein kompetitives Verhalten von anderen Ionen bei der Adsorption von Bleiionen am 4AK festgestellt werden. Nach der ersten Auswertung im Labor wurde nachgewiesen, dass die Bleimenge im Thermalwasser um mehr als 65 % reduziert werden konnte. Daher ist davon auszugehen, dass der verwendete Zeolith auch an anderen Standorten eine Abtrennung der Bleiionen ermöglicht.

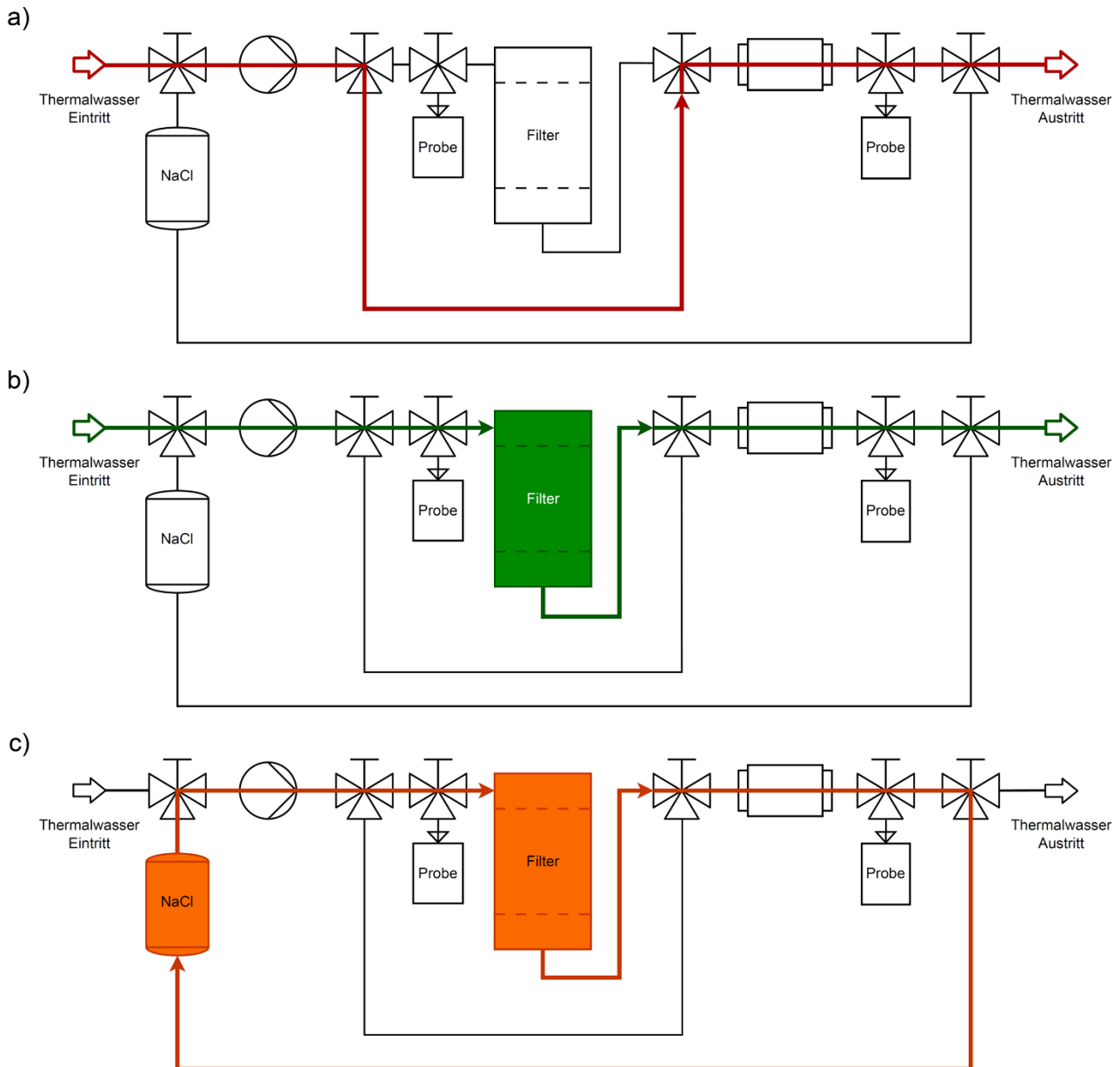


Abb. 5: Betriebszyklen der Pilotanlage: a) Bypass: Der Filter wird nicht durchströmt. Falls gewünscht erfolgt eine Probenentnahme zur Referenzmessung. b) Adsorption: Der Filter wird durchströmt. Es erfolgt eine Probenentnahme vor und nach dem Filter. c) Regeneration: Der Filter wird mit Natriumchloridlösung (100 g/l) gespült. Die Lösung wird im Kreis gefördert und nach abgeschlossener Regeneration entsorgt.

5. Schlussfolgerungen

Das zeolithbasierte Filtersystem ermöglicht eine Abtrennung der Schwermetallionen, bevor sich diese in anderen Anlagenteilen, wie z. B. in dem Wärmeübertrager anreichern können. Dazu ist die Integration eines Filtersystems in bestehende Geothermiesysteme notwendig. Das Filtersystem kann durch die Abtrennung der scaling-verursachenden Schwermetallionen den Wartungsaufwand reduzieren, was zu geringeren Stillstandszeiten führt und längere Wartungsintervalle ermöglicht. Insbesondere die Ablagerung von NORM in Anlagenteilen kann vermieden werden. Der Aufwand für die Entsorgung ausgedienter Anlagenkomponenten wird damit geringer, was die Entsorgungskosten reduziert. Die abgetrennten Stoffe verbleiben in der Regenerationsflüssigkeit und können sachgerecht entsorgt werden.

Daraus entsteht möglicherweise ein neues Entsorgungsproblem, da bei einem großtechnischen Einsatz der Technologie und gleichzeitigem Ausbau der Geothermie große Mengen an Regenerationsflüssigkeit aufbereitet werden müssen.

Quellenangaben

ERDEM, E., KARAPINAR, N., DONAT, R.: The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, (2004) 309-314.

HUI, K.S., CHAO, C.Y.H., KOT, S.C.: Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, B127, (2005), 89-101.

IZA-SC: Framework Type LTA (1978). Hg. v. Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC, 2017). Online verfügbar unter: <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?ID=138>
Letzter Zugriff: November 2024

KLEY, I.: Katalytische Eigenschaften von Zeolithen des Strukturtyps MWW, Univ. Diss., Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, (2013)

MOSHOESHOE, M., NADIYE-TABBIRUKA, M.S., OBUSENG, V.: A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Application of Zeolites, *American Journal of Materials Science*, 7(5), (2017), 196-221.

PAUWELS, J., SALAH, S., VASILE, M., LAENEN, B., CAPPUYNS, V.: Characterization of scaling material obtained from the geothermal power plant of the Balmatt site, *Mol. Geothermics*, 94, (2021), 102090.

PÉREZ-BOTELLA, E., VALENCIA, S., REY, F: Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects, *Chemical Reviews*, 122, (2022), 17647-17695.

REGENSPURG, S., FELDBUSCH, E., BYRNE, J., EICHINGER, F., HENKEL, A., IANNOTTA, J., MILSCH, H., SORWAT, J., WASCH, L., ZOTZMANN, J.: Prevention of Scaling by Quick Removal of Metals from the Brine via Adsorption, *Proceedings World Geothermal Congress, Reykjavik, Island* (2020).

YATES, D.J.C.: Studies of the surface area of zeolites, as determined by physical adsorption and X-ray crystallography, *Canadian Journal of Chemistry*, 46, (1968), 1695-1701.