

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

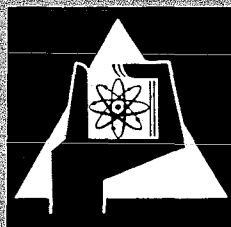
Juli 1971

KFK 1483

Institut für Kernverfahrenstechnik

Optimierung einer mit dem H_2/NH_3 -Austauschsystem
im Heiß/Kalt-Betrieb arbeitenden Schwerwasser-
Anreicherungsanlage

G. Lang, U. Schindewolf



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Sonderdruck aus der Zeitschrift „Chemie-Ingenieur-Technik“
Zeitschrift für Verfahrenstechnik, Technische Chemie und Apparatewesen

**CHEMIE
INGENIEUR
TECHNIK**

43. Jahrgang · Heft 14 (1971) · Seite 804-810
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.

**Verfahrenstechnik
Technische Chemie
Apparatewesen**

**Optimierung einer mit dem H_2/NH_3 -Austausch-
system im Heiß/Kalt-Betrieb arbeitenden
Schwerwasser-Anreicherungsanlage**

Gerhard LANG und Ulrich SCHINDEWOLF

Optimierung einer mit dem H_2/NH_3 -Austauschsystem im Heiß/Kalt-Betrieb arbeitenden Schwerwasser-Anreicherungsanlage*

Gerhard Lang und Ulrich Schindewolf**

Für eine mit dem Ammoniak/Wasserstoff-Austauschpaar arbeitende Heiß/Kalt-Anlage zur Anreicherung von schwerem Wasser wurden die Betriebsbedingungen hinsichtlich kleinster Produktionskosten optimiert, wobei neben den bekannten Trennfaktoren sowie der experimentell bestimmten Austauschleistung und Gasbelastung der Böden auch die durch Angebote der Industrie erhaltenen Kostenfaktoren für Anlageteile und Energie verwendet wurden. Die Optimierung erstreckt sich auf ein- bis dreistufige Anreicherungs-systeme, die dreistufige Anreicherungskaskade mit Abstreifteil und das dreistufige Anreicherungs-Abstreifsystem mit Übertragungskolonne, die von Wasserstoff als Deuterium-Quelle ausgehen, sowie auf die von Wasser ausgehende dreistufige Anreicherungs-Abstreifkaskade mit Regenerierkolonne. Es wird gezeigt, daß die in relativ kleinen Anlagen erzielbaren Produktionspreise bei sorgfältiger Optimierung aller Verfahrensparameter weit unterhalb des gegenwärtigen Schwerwasser-Preises liegen dürften.

Zur großtechnischen Produktion von schwerem Wasser stand bisher nahezu ausschließlich das sog. Schwefelwasserstoff-Verfahren zur Verfügung, das von Wasser als Deuterium-Quelle ausgeht [1]. Die hohe Aggressivität des Schwefelwasserstoffs bringt jedoch Korrosionsprobleme mit sich, die noch immer nicht gelöst sind [2].

Im Hinblick auf diese Schwierigkeiten sind die früheren, gemeinsam mit der Friedrich Uhde GmbH, Dortmund, durchgeführten Untersuchungen [3] über das Wasserstoff/Ammoniak-Austauschsystem mit gelöstem Kaliumamid-Katalysator von erhöhtem Interesse, das ebenso wie das Schwefelwasserstoff-Verfahren nach dem Zweitemperaturprinzip arbeitet. Die Pilotplant-Versuche [3] hatten die technische Realisierbarkeit des keine Korrosionsprobleme aufgebenden Ammoniak-Systems zur Deuterium-Anreicherung erwiesen und die Daten für die Auslegung einer Anreicherungsanlage und zur Abschätzung ihrer Wirtschaftlichkeit geliefert.

In Frankreich (Mazingarbe) wurde in der Zwischenzeit eine mit dem Wasserstoff/Ammoniak-System arbeitende Eintemperaturanlage mit einer Jahreskapazität von etwa 25 t Schwerwasser in Betrieb genommen [4]. Dabei ist die heiße Kolonne durch einen Ammoniak-Spaltofen ersetzt. Neuerdings befaßt sich auch die französische Gruppe mit dem Heiß/Kalt-Betrieb [5], der wegen Fortfalls der energieverbrauchenden Ammoniak-Spaltung wirtschaftlicher als der Eintemperaturbetrieb ist.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß die in relativ kleinen Anlagen nach dem Heiß/Kalt-Prinzip erzielbaren Produktionspreise bei sorgfältiger Optimierung aller Verfahrensparameter weit unterhalb des gegenwärtigen Schwerwasser-Preises liegen dürften. Den Abschätzungen

wurden die folgenden Anlagekonzeptionen und Verfahrensparameter zugrunde gelegt:

- Das ein- und mehrstufige Heiß/Kalt-Anreicherungs-system mit Synthesegas (Wasserstoff/Stickstoff-Gemisch für die Ammoniak-Synthese) als Deuterium-Quelle; frei wählbare Parameter: Temperaturen T_1 und T_2 der kalten (Index 1) und der heißen (Index 2) Austauschkolonnen, Gegenstromverhältnis $\gamma = l/L$ (l und L molarer Gas- bzw. Flüssigkeitsstrom) und relative Isotopenausbeute ϑ (Ausbeute $\eta = \vartheta \cdot \varepsilon$; $\varepsilon = (\alpha_1 - \alpha_2)/\alpha_1$ Elementareffekt der Trennung = maximale Ausbeute des Heiß/Kalt-Systems; α_1 Trennfaktoren).
- Das Heiß/Kalt-Anreicherungs-system mit Kalt/Heiß-Abstreifsystem zur Ausbeuteerhöhung; zusätzliche Parameter: T_1 , T_2 , $\bar{\gamma}_1$ sowie Gesamtausbeute $\bar{\eta}$.
- Das Anreicherungs-Abstreifsystem mit Übertragungskolonne, durch welche die Betriebsbedingungen der Anreicherungs-Abstreifanlage von denen des Wasserstoff-Erzeugers entkoppelt werden können; zusätzliche Parameter: $T_{\bar{u}}$ und $\gamma_{\bar{u}}$.
- Das Anreicherungs-Abstreifsystem mit Regenerierkolonne, mit der – von Wasser als Deuterium-Quelle ausgehend – unbegrenzte Produktionskapazitäten erzielt werden können; zusätzliche Parameter: T_R und γ_R sowie Bodenzahl S der Regenerierkolonne.

Trennaufgabe der Anreicherungsanlage, Spezifikation und Vorbehandlung der Ausgangsstoffe

Die Konzeption und die Betriebsbedingungen der Anreicherungsanlage hängen entscheidend von der Trennaufgabe ab, die durch die Deuterium-Konzentrationen im Ausgangsmaterial und im gewonnenen Produkt sowie durch die Produktionsleistung oder durch die Menge des zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterials definiert ist. Bei den unten mitgeteilten Ergebnissen für das ein- und mehrstufige Heiß/Kalt-Anreicherungs-system, die dreistufige Anreicherungskaskade mit Heiß/Kalt-Abstreif-

* Die Arbeit wurde im Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

** Dr. G. Lang, Friedrich Uhde GmbH, Dortmund.
Prof. Dr. U. Schindewolf, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität (TH) Karlsruhe, 75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12.

system sowie das Anreicherungs-Abstreifsystem mit Übertragungskolonnen werden bezüglich des Ausgangsgases als Beispiel die ungefähren Verhältnisse des größten deutschen Ammoniak-Herstellers mit einer gegenwärtigen Produktionsleistung von ca. 1700 t NH₃/Tag = 187000 Nm³ Synthesegas/h zugrunde gelegt. Für den Wasserstoff wird eine Deuterium-Konzentration von 125 ppm¹⁾ eingesetzt. Das der Anreicherungsanlage als Produkt entnommene Ammoniak soll eine Deuterium-Konzentration von 10 Mol-% (bezogen auf Wasserstoff) haben. Die Hochkonzentrierung kann wegen der vergleichsweise geringen Materialströme ohne wesentliche Kostenbelastung durch ein spezifisch teureres, dafür aber besonders betriebssicheres Verfahren (Wasserdestillation oder Wasserelektrolyse nach Deuterium-Austausch von Ammoniak auf Wasser) erfolgen. Die Produktionsleistung ist nicht vorgegeben, sie variiert bei konstantem Wasserstoff-Strom je nach Betriebsbedingungen oder Anlagekonzeption zwischen 37 und 105 t/Jahr.

Für die Berechnung der Produktionskosten bei variabler Produktionsleistung, vgl. S. 808, werden unter sonst gleichen Bedingungen Wasserstoff-Kapazitäten unterschiedlicher Größe (45000 bis 280000 Nm³ Synthesegas/h) zugrunde gelegt.

Bei der von Wasser ausgehenden Anlage mit Regenerierkolonne zur Erzielung unbegrenzter Produktionskapazitäten; vgl. S. 808, wird der natürliche Deuterium-Gehalt des Wassers (etwa 150 ppm) vorausgesetzt. Bei allen beschriebenen Anlagekonzeptionen wird ein Arbeitsdruck von 300 at angenommen, entsprechend dem Arbeitsdruck moderner Ammoniak-Synthesen.

Das Synthesegas der Ammoniak-Fabrik enthält als Verunreinigung im wesentlichen Wasserdampf, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Sauerstoff, die zur Zerstörung des Kaliumamid-Katalysators führen. Um die Katalysator-Ersatzkosten in erträglichen Grenzen zu halten, werden Wasserdampf- und Kohlendioxid-Spuren durch eine Wäsche mit flüssigem Ammoniak nahezu quantitativ entfernt [3]. Die verbleibenden Verunreinigungen, für die 20 ppm KNH₂-Äquivalente angesetzt werden, lassen sich in einer zweiten Waschstufe mit Kaliumamid/Ammoniak-Lösung quantitativ entfernen [6].

Bei dem von Wasser ausgehenden Verfahren tritt der gelöste Sauerstoff in der Regenerierkolonne vollständig in den Wasserstoff über. Bei ungereinigtem Wasser beliefe sich damit der Sauerstoff-Gehalt des Wasserstoffs je nach Gegenstromverhältnis auf 2 bis 8 ppm. Durch Abpumpen des Ausgangswassers kann dieser Wert jedoch unter 0,1 ppm gesenkt werden, so daß dann die Amid-Verluste in der Waschstufe vernachlässigt werden können.

Kostenfaktoren der Optimierungsrechnungen

Die in der Literatur [7] beschriebene analytische Behandlung der Optimierung der Betriebsbedingungen von Heiß/Kalt-Anreicherungsanlagen verschiedener Konzeptionen geschieht nur im Hinblick auf kleinstes Kolonnenvolumen. Sie geht von der Voraussetzung aus, daß die Anlagenkosten dem Austauschvolumen der Kolonnen proportional sind und daß der Kapitaldienst für die Investitionen er-

heblich über den laufenden Betriebskosten liegt. Die erste Voraussetzung, ohne die eine geschlossene analytische Behandlung nicht möglich wäre, ist jedoch grundsätzlich nicht erfüllt (Kostendegression mit steigender Anlagengröße). Die zweite Voraussetzung ist für den Fall einer mit dem Austauschpaar Wasserstoff/Wasser arbeitenden Anlage kleiner Produktionskapazität gegeben. In dem hier betrachteten Fall des Ammoniak-Systems mit teilweise großen Produktionskapazitäten sind jedoch die Betriebskosten und die Kosten für den Kapitaldienst etwa gleich groß. Es ist daher nicht mehr gerechtfertigt, die Optimierung nur in bezug auf kleinstes Kolonnenvolumen durchzuführen, sondern es sind alle Kostenanteile, wie Investitionskosten, Kosten für elektrische und thermische Energie, für Kühlwasser, Chemikalien, Betriebspersonal usw., zu berücksichtigen. Die verwendeten Kostenfaktoren werden im folgenden angegeben.

Spezifische Preise der Hochdruck-Kolonnen und Wärmeaustauscher

Die Kostenfaktoren für die Austauschkolonnen und Wärmeaustauscher sind Angeboten der deutschen Apparatebau-Industrie entnommen, die Kolonnen mit 25 bis 300 cm Dmr. und Wärmeaustauscher mit maximal 1200 m² Fläche umfassen. Die Kosten für die Kolonnen (300 at) liegen zwischen 50000 DM/m³ für 25 cm und 10000 DM/m³ für 300 cm Dmr.

Die spezifischen Preise der indirekten Wärmeaustauscher hängen außer von der Größe stark von der Druckdifferenz zwischen Rohr- und Mantelseite und von den im Wärmeaustausch stehenden Medien ab. Da die Investitionen für Wärmeaustauscher klein sind gegenüber denen für die Kolonnen, wurde – ohne einen großen Fehler zu machen – der spezifische Preis aller Wärmeaustauscher entsprechend dem Mittelwert der Angebote zu 860,- DM/m² angesetzt. Die Wärmeübergangszahlen sind in Übereinstimmung mit den Erfahrungen der chemischen Industrie [8] eingesetzt.

Kosten für Nebenanlagen

Die Kosten der weiteren Anlageteile (Rohrleitungen, Pumpen, Kältemaschinen, Meß- und Regelgeräte, Hochanreicherung, Gebäude usw.) wurden nicht einzeln ermittelt, sondern durch von den Kolonnen- und den Wärmeaustauscherkosten abhängige globale Zuschlagsfaktoren berücksichtigt, denen wiederum die Erfahrungen der chemischen Industrie zugrunde liegen [9].

Kapitalabhängige Kosten und laufende Betriebskosten

Die kapitalabhängigen Kosten, die Zinsen, Reparaturen, Versicherung usw. einschließen, wurden für eine zehnjährige Abschreibung mit 17,6% angesetzt.

1) Der D-Gehalt des Synthesegases ist niedriger als der von natürlichem Wasser (ca. 150 ppm). D-Verluste des Wasserstoffs ergeben sich bei der mit Wasserdampfüberschuß ablaufenden Erdgas- oder Erdölsplattung und der sich anschließenden CO-Konvertierung. Das Deuterium reichert sich dabei durch Isotopenaustausch im Wasserdampf an. Die D-Verluste können durch Rückführung des Kondenswassers in den Prozeß vermieden oder wenigstens vermindert werden.

Die laufenden Betriebskosten setzen sich zusammen aus den Aufwendungen für thermische und elektrische Energie, für Chemikalien, Kühlwasser und Bedienungspersonal. Die thermische Energie zum Aufheizen der Prozeßströme in der Anreicherungsanlage wird durch Dampf, in der Regenerierkolonne durch Erdgasheizung aufgebracht. Die elektrische Energie wird hauptsächlich für die

Tabelle 1. Die spezifischen Kostenfaktoren der Betriebskosten der von Synthesegas ausgehenden Anlagen.

Strom	0,04 DM/kWh
2-at-Dampf ($4,6 \times 10^5$ kcal/t)	8,- DM/t
Kühlwasser	0,025 DM/m ³
Kalium	22,- DM/kg
Natriumhydroxid	0,3 DM/kg
Bedienungspersonal	6×10^5 DM/Jahr

Kältemaschinen benötigt, welche die Prozeßströme auf die kalte Verfahrenstemperatur abkühlen. Die Kosten für Chemikalien bei der von Synthesegas ausgehenden Verfahrensweise entstehen durch den Verbrauch des Kaliumamids in der Gasreinigungskolonnen [6]. Bei der von Wasser ausgehenden Verfahrensweise dienen die Kosten für Chemikalien vor allem der Deckung des Verbrauchs an Natriumhydroxid, das als Katalysator dem Prozeßwasser zugesetzt wird [10]. Das Bedienungspersonal wurde unabhängig von der Anlagengröße mit 25 Mann angenommen. Die Betriebszeit wurde auf 8000 h/Jahr veranschlagt. In Tab. 1 sind die spezifischen Kostenfaktoren zusammengefaßt.

Durchführung und Ergebnisse der Optimierung

Bei der Optimierung muß der Einfluß aller auf S. 804 angegebenen frei wählbaren Parameter auf die Produktkosten des schweren Wassers untersucht werden. Da die einzelnen Aufwandsgrößen in unübersichtlicher und teilweise entgegengesetzter Weise von den Betriebsbedingungen abhängen, wird die Optimierung schrittweise so durchgeführt, daß von den vielen frei wählbaren Parametern a , b , c , d usw. zunächst a bei „günstig“ abgeschätztem konstantem b , c ... so lange variiert wird, bis ein Kostenminimum erreicht wird. Die Optimierung des Parameters b geschieht sodann mit konstanten Parametern a_{opt} , c ... und einer nachfolgenden neuen Optimierung von a bei $b = b_{\text{opt}}$ usw. Die vielen erforderlichen Rechnungen wurden mit den Rechenmaschinen IBM 7074 und /360-65 der Datenverarbeitungszentrale des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Die Austauschkolonnen werden mit Hilfe der Theorie des Heiß/Kalt-Systems [7] unter Benutzung der experimentell bestimmten Trennfaktoren α [11] und der Austauschleistungen k sowie der zulässigen Bodenbelastung σ berechnet²⁾. Zu den erhaltenen Kolonnenlängen werden Zuschläge für Kolonnensumpf (2 m), Zwischenflansche für Gas- und Flüssigkeitszu- und -abflüsse (1 m), Kolonnenendeckel (1 m) sowie evtl. direkte Wärmeaustauscher (s. u.) addiert. Der Energiebedarf zum Aufheizen bzw. Abkühlen

2) Für k und σ wurden zur Sicherheit um 10% kleinere Werte eingesetzt als früher [3] ermittelt.

der Materialströme hängt stark von der Intensität des Wärmeaustausches ab. Den Rechnungen für das einstufige Heiß/Kalt-System liegt das in Abb. 1 gezeigte Wärmeaustauschsystem zugrunde: die direkt kompensierbaren Wärmeströme zwischen Gas- und Flüssigkeitsstrom am Fuß bzw. am Kopf der heißen Kolonne werden durch direkte Wärmeaustauscher (b), das sind kurze Kolonnenstücke (3 m) mit Glockenböden, ausgetauscht. Die weitere

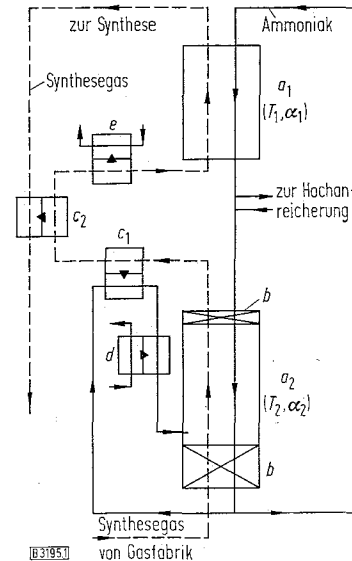


Abb. 1. Fließ- und Wärmeaustauschschema einer einstufigen Heiß/Kalt-Anreicherungsanlage. (Die Pfeile in den Wärmeaustauschern geben die Richtung des Wärmetransportes an.)

a_1 , a_2 kalte bzw. heiße Kolonne, b direkte Wärmeaustauscher, c_1 , c_2 indirekte Wärmeaustauscher, d Dampfheizer, e Kältemaschine; T Kolonnen-temperatur, α Trennfaktor.

austauschfähige Wärme wird durch die indirekten Wärmeaustauscher c_1 und c_2 übertragen, wobei als kleinste Temperaturdifferenz 5 grd festgesetzt wird. Die notwendige Restaufheizung geschieht durch Dampfheizer (d), die Restkühlung durch eine elektrisch betriebene Kältemaschine (e).

Die Fließ- und Wärmeaustauschmata für die mehrstufige Heiß/Kalt-Kaskade unter Einbeziehung eines Abstreifsystems, einer Übertragungskolonnen und schließlich einer Regenerierkolonne lassen sich aus Abb. 1 mit entsprechenden veröffentlichten Schemata ableiten [7, 12].

Das einstufige Heiß/Kalt-Anreicherungs-system

Der Prozeßwasserstoff durchläuft im Gegenstrom zum im Kreis geführten Ammoniak nacheinander die kalte und die heiße Kolonne des Heiß/Kalt-Systems und wird an Deuterium verarmt an den Wasserstoff-Verbraucher weitergegeben. Angereichertes Ammoniak wird zwischen den beiden Kolonnen entnommen (vgl. Abb. 1).

Der Elementareffekt des Heiß/Kalt-Systems ($\epsilon = [\alpha_1 - \alpha_2]/\alpha_1$) steigt wegen der negativen Temperaturabhängigkeit des Trennfaktors α mit steigender Temperatur T_2 der heißen und mit abnehmender Temperatur T_1 der kalten Kolonne an. Da die erzielbare Deuterium-Ausbeute und die Trennwirkung eines Heiß/Kalt-Kolonnenpaares gegebener theoretischer Bodenzahl mit ϵ zunimmt, sollte T_2 möglichst hoch und T_1 möglichst niedrig gehalten werden. T_2 ist aber wegen des steigenden Wärmebedarfs zur Sätti-

gung der Gasphase mit Ammoniak-Dampf und wegen der durch den Dampfanteil bedingten Isotopenrückvermischung nach oben begrenzt. T_1 ist wegen der abnehmenden Austauschgeschwindigkeit und wegen des abnehmenden Wirkungsgrades der Kältemaschinen nach unten begrenzt. Als optimale Temperaturen ergeben die Rechnungen $T_1 = -34^\circ\text{C}$, $T_2 = +67,5^\circ\text{C}$.

Bei allen Rechnungen wurde das in bezug auf kleinstes Kolonnenvolumen optimale Gegenstromverhältnis γ_0 [7] eingesetzt, das für die angegebenen Temperaturen den Wert 3,52 annimmt. Einsparungen im Wärmehaushalt durch Wahl kleinerer Gegenstromverhältnisse werden kompensiert durch erhöhte Ausgaben für die Kolonnen. Dagegen bringt eine Erhöhung der relativen Isotopenausbeute ϑ über den für minimales Kolonnenvolumen günstigsten Wert durch Einsparungen an Energie (bei gleichen Material- bzw. Wärmeströmen erhöhte Produktion) eine Senkung der Produktionskosten. Der optimale Wert von ϑ liegt bei 0,95.

Mit den angegebenen optimalen Betriebsparametern T_1 , T_2 , ϑ und γ_0 sowie der vorgegebenen Synthesegas-Quelle von $187000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ergibt sich eine D_2O -Produktionsleistung von $56,5 \text{ t/Jahr}$ ($\eta = 45,2\%$) bei einem Produktionspreis von 224 DM/kg .

Die mehrstufige Heiß/Kalt-Anreicherungskaskade

Der vorangereicherte Produktstrom der ersten (zweiten) Stufe wird als Ausgangsstrom in die zweite (dritte) Stufe eingespeist. Entsprechend dem Anreicherungsfaktor der einzelnen Stufen nehmen die Materialströme und damit die Kolonnenquerschnitte der höheren Stufen ab.

Die Produktionskosten nehmen von der einstufigen bis zur dreistufigen Anlage von 224 auf $199 \text{ DM/kg D}_2\text{O}$ ab. Die Kostenersparnisse ergeben sich erstens durch die Abnahme des Kolonnenvolumens, zweitens durch den verminderten Dampfverbrauch, der auf die Senkung der optimalen Verfahrenstemperatur T_2 von $67,5^\circ\text{C}$ bei der einstufigen auf $62,5^\circ\text{C}$ bei der dreistufigen Anlage bei nahezu unveränderten Werten von T_1 und ϑ zurückgeht. Die Abnahme von T_2 bedingt jedoch eine Senkung des Elementareffektes ε und damit der Produktionsleistung von $56,5$ auf $55,3 \text{ t/Jahr}$.

Bei weiterer Staffelung steigen die Produktkosten wieder an, da die kleiner werdenden Ersparnisse an Kolonnenvolumen durch erhöhten Aufwand an Meß- und Regelgeräten, Pumpen, Kompressoren usw. überkompensiert werden.

Die dreistufige Anreicherungskaskade mit Kalt/Heiß-Abstreifsystem

Der Prozeßgasstrom wird zusammen mit einem Hilfgaskreisstrom nach Durchlaufen des Heiß/Kalt-Anreicherungs-systems, in dem bis zu $\eta = 45\%$ (maximal) des eingespeisten Deuteriums entnommen werden können, in ein Kalt/Heiß-Abreicherungs-system (Abstreifsystem) geschickt. Ein dem Prozeßgasstrom entsprechender Teil astrom wird zwischen den beiden Abstreifkolonnen entnommen. Die Gesamtausbeute $\bar{\eta}$ des kombinierten Systems kann dadurch bis zu 100% (unendlich lange Abstreifkolonnen) gesteigert werden. Der zusätzliche Hilfs-

gaskreisstrom bedingt eine Querschnittserweiterung des Anreicherungs-systems gegenüber den vorher betrachteten Fällen um den Faktor $\bar{\eta}/\eta$.

Zu den frei wählbaren Betriebsbedingungen des Anreicherungs-systems T_1 , T_2 , ϑ und der Stufenzahl kommen bei der kombinierten Anlage die Parameter \bar{T}_1 , \bar{T}_2 , $\bar{\gamma}_1$ und $\bar{\eta}$ des Abstreifsystems hinzu. Die Kolonnentemperaturen des Abstreifsystems \bar{T}_1 und \bar{T}_2 werden jedoch zur Vermeidung weiterer Temperatursprünge und den damit ver-

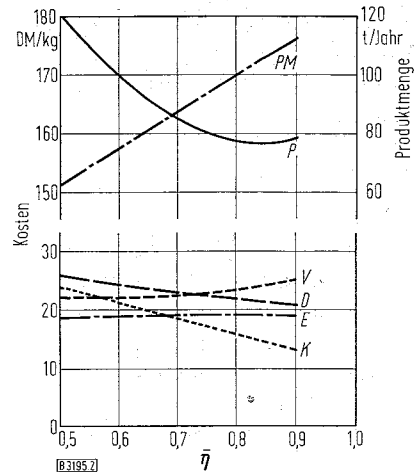


Abb. 2. Kosten (P) und Produktmenge (PM) einer dreistufigen Anreicherungs-Abstreifanlage bei Variation der Gesamtausbeute $\bar{\eta}$ ($T_1 = -28^\circ\text{C}$, $T_2 = +60^\circ\text{C}$, $\vartheta = 0,85$).

V Kolonnenkosten, D und E Kosten für Dampf und elektrische Energie, K Kosten für Kaliumamid-Ersatz, alle bezogen auf $1 \text{ kg D}_2\text{O}$.

bundenen höheren Aufwendungen denen des Anreicherungs-systems gleichgesetzt: $\bar{T}_1 = T_1$, $\bar{T}_2 = T_2$. Aus gleichen Gründen wie beim Anreicherungs-system empfiehlt sich, auch beim Abstreifsystem ein in bezug auf minimales Kolonnenvolumen optimales Gegenstromverhältnis $\bar{\gamma}_1$ zu wählen. Zur Beschränkung der Anzahl der verbleibenden Parameter wird die Stufenzahl des Anreicherungs-systems entsprechend den Ergebnissen des vorhergehenden Abschnitts auf drei festgelegt. Für jede vorgegebene Gesamtausbeute $\bar{\eta}$ zwischen $0,5$ und $0,9$ wurden analog den bisherigen Rechnungen die Parameter T_1 , T_2 und ϑ des Anreicherungs-systems solange variiert, bis sich ein Kostenminimum ergab. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb. 2 als Funktion der Gesamtausbeute $\bar{\eta}$ bei gleicher Trennaufgabe wie oben für $T_1 = -28^\circ\text{C}$, $T_2 = +60^\circ\text{C}$ und $\vartheta = 0,85$ aufgetragen.

Mit zunehmender Gesamtausbeute $\bar{\eta}$ steigt das spezifische Kolonnenvolumen besonders durch die wachsenden Querschnitte im Anreicherungs-system. Die spezifischen Kolonnenkosten (V) nehmen dagegen nur schwach zu, da die auf die Volumeneinheit bezogenen Kolonnenkosten mit dem Querschnitt abnehmen. Umgekehrt nehmen die Kosten für Kaliumamid-Ersatz (K) und Wärmeenergie (D) mit steigendem $\bar{\eta}$ ab. Durch den gegenläufigen Einfluß der einzelnen Aufwendungen ergibt sich ein Minimum der Produktkosten (P) von 158 DM/kg bei $\bar{\eta} = 0,84$ und einer Jahresproduktion (PM) von 105 t .

Das kombinierte Anreicherungs-Abstreifsystem ermöglicht damit gegenüber dem reinen Heiß/Kalt-System nicht nur eine beträchtliche Steigerung der Produktmenge

bei vorgegebener Wasserstoff-Quelle, sondern auch eine erhebliche Senkung des Gesteherungspreises des schweren Wassers.

Produktionskosten bei variabler Produktionsleistung

Den soweit dargelegten Rechnungen lag eine Anreicherungsanlage in Verbindung mit einer Ammoniak-Fabrik mit einer Jahresproduktion von 1700 t zugrunde, mit der optimal etwa 100 t Schwerwasser pro Jahr produziert werden können. Die Abhängigkeit der Produktionskosten von der Produktionsleistung bei optimaler Auslegung eines Anreicherungs-Abstreifsystems, das mit einer Ammoniak-Fabrik entsprechender Kapazität kombiniert ist, wird dargestellt durch:

$$\log P = 2,93 - 0,378 \log PM$$

(P Produktkosten [DM/kg], PM Produktmenge [t/Jahr]). Die Kosten liegen zwischen 250 DM/kg D_2O für eine Anlage mit 25 t/Jahr (Weltmarktpreis 238 DM/kg) und 130 DM/kg für eine Anlage mit 150 t/Jahr. Selbst wenn größere Wasserstoff-Quellen zur Verfügung ständen, dürfte eine weitere wesentliche Kostendegression nicht mehr erzielt werden können, da dann wegen der Begrenzung des Durchmessers der Hochdruckkolonnen auf 3 m die Anlage in zwei oder mehr parallelen Straßen gebaut werden müßte.

Das Anreicherungs-Abstreifsystem mit Übertragungskolonne

Das Ausgangsgas durchläuft im Gegenstrom zum Ammoniak die Übertragungskolonne und wird dann – an Deuterium verarmt – an den Gasverbraucher zurückgegeben. Das an Deuterium angereicherte Ammoniak der Übertragungskolonne wird in das kombinierte Anreicherungs-Abstreifsystem eingespeist, in dem ihm ein Teil seines Deuteriums entzogen wird. Das abgereicherte Ammoniak wird dann erneut auf den Kopf der Übertragungskolonne gegeben.

Wegen der negativen Temperaturabhängigkeit des Trennfaktors werden die Deuterium-Konzentration der die Übertragungskolonne verlassenden flüssigen Phase um so größer und damit die Materialströme durch das Anreicherungs-Abstreifsystem um so kleiner, je kleiner die Temperatur $T_{\ddot{u}}$ der Übertragungskolonne ist. Die optimale Temperatur würde sich aus dem gegeneinander wirkenden Einfluß des Trennfaktors und der Austauschgeschwindigkeit unter Berücksichtigung des Energiebedarfs zum Abkühlen der Materialströme in die Übertragungskolonne ergeben.

Einige Vorabschätzungen zeigten jedoch, daß die kleinsten Produktgestehungskosten erhalten werden, wenn die Temperatur $T_{\ddot{u}}$ der Übertragungskolonne um 2,5 grad unter dem Wert von T_1 gewählt wird. Da die Kostenvorteile jedoch gering sind und es technisch einfacher ist, wenn alle kalten Kolonnentemperaturen gleich sind, wird im folgenden $T_{\ddot{u}} = T_1$ gesetzt.

Für die Rechnungen wurden die frei wählbaren Parameter des dreistufigen Anreicherungs-Abstreifsystems (T_1 , T_2 , ϑ , $\bar{\eta}$) und das molare Gegenstromverhältnis $\gamma_{\ddot{u}}$ der Übertragungskolonne bis zum Erreichen des Kostenminimums variiert.

In Abb. 3 sind wieder für einen Ausgangsstrom von 187000 Nm³ Synthesegas/h die Kostenanteile und die Produktkosten (P) des schweren Wassers als Funktion von $\gamma_{\ddot{u}}$ für $T_1 = -26^\circ C$, $T_2 = +75^\circ C$, $\vartheta = 0,85$ und $\bar{\eta} = 0,8$ angegeben (Produktionsleistung 100 t/Jahr).

Die spezifischen Kolonnenkosten (V) der Gesamtanlage steigen mit zunehmendem $\gamma_{\ddot{u}}$ an; denn eine durch die Übertragungskolonne bewirkte Verminderung der Kosten der Anreicherungs-Abstreifanlage wird überkompensiert.

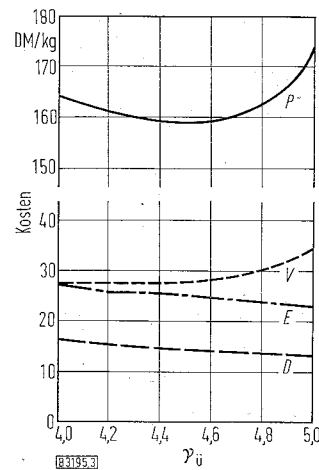


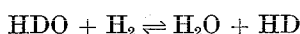
Abb. 3. Kosten (P) einer dreistufigen Anreicherungs-Abstreifanlage mit Übertragungskolonne bei Variation des molaren Gegenstromverhältnisses $\gamma_{\ddot{u}}$ der Übertragungskolonne ($T_1 = -26^\circ C$, $T_2 = +75^\circ C$, $\vartheta = 0,85$, $\bar{\eta} = 0,8$; 100 t D_2O /Jahr; V , E und D s. Abb. 2).

durch die ansteigenden Kosten der Übertragungskolonne. Dagegen sinken die spezifischen Kosten für Energie (E , D) entsprechend der Abnahme der Materialströme mit steigendem $\gamma_{\ddot{u}}$. Die Kosten für den Kaliumamid-Ersatz sind nicht eingetragen, da sie bei konstantem Ausgangsgasstrom und gleicher Produktmenge nicht variieren. Die spezifischen Produktkosten (P) durchlaufen bei einer Produktionsleistung von 100 t/Jahr für $\gamma_{\ddot{u}} = 4,5$ ihr schwaches Minimum von 159 DM/kg D_2O .

Die Vorschaltung einer Übertragungskolonne vor das Anreicherungs-Abstreifsystem erbringt keinen weiteren Preisvorteil. Von Vorteil ist jedoch die Entkoppelung der Anreicherungsanlage vom Wasserstoff-Produzenten, die auch die Ausnutzung von Wasserstoff-Quellen niederen Drucks ohne zusätzliche Kompression gestattet.

Die Regenerierkolonne

Ein Nachteil der bisher beschriebenen Betriebsweisen ist die Kapazitätsbegrenzung durch die Wasserstoff-Quelle. Diese Begrenzung kann durch eine Regenerierkolonne aufgehoben werden, in welcher der abgereicherte Wasserstoff aus der Anreicherungsanlage durch Isotopenaustausch mit Wasser



wieder aufgeladen wird, bevor er erneut in die Anreicherungsanlage eingespeist wird. Wegen der negativen Temperaturabhängigkeit des durch

$$\alpha_R = \frac{(D/H)_{H_2O}}{(D/H)_{H_2}}$$

definierten Trennfaktors muß zur Erzielung einer möglichst hohen Deuterium-Konzentration im Gas die Temperatur der Regenerierkolonne so hoch wie möglich gewählt werden. Sie ist jedoch wegen des mit der Temperatur exponentiell steigenden Wasserdampf-Gehaltes der Gasphase bei Verwendung von 300-at-Wasserstoffgas auf etwa 240°C beschränkt.

Bei den hohen Temperaturen können die sonst für den Wasserstoff/Wasser-Austausch erforderlichen Edelmetallkatalysatoren [13], die wiedergewonnen werden müssen, durch billigere Katalysatoren, z. B. gelöste Natronlauge, ersetzt werden, die mit dem Abfallwasser verworfen werden. Nach unseren Untersuchungen³⁾ kann dabei durch Zusatz von 1 g NaOH/l Wasser bei 230°C ein Bodenwirkungsgrad von 26% erzielt werden [10].

Diese von Wasser ausgehende Schwerwasseranlage kann an einem von der chemischen Industrie unabhängigen Standort aufgebaut werden, an dem billigere Energie zur Verfügung steht. Ein solcher Standort in Deutschland wäre das Rheinische Braunkohlenrevier, wo elektrische Energie zu 0,025 DM/kWh, Dampf zu 4,- DM/t und Erdgas zu 6,- DM/10⁶ kcal angeboten wird.

Da in der Regenerierkolonne der Trennfaktor α_R bei 200°C den Wert 2 hat und daher der Wasserstoff höchstens bis zur halben Ausgangskonzentration des Wassers aufgeladen werden kann, müssen zur Erzielung gleicher Produktionsströme größere Wasserstoff-Mengen durch die Anreicherungsanlage gepumpt werden als im bisher betrachteten, von Synthesegas mit 125 ppm ausgehenden Fall. Auch unter Berücksichtigung, daß der Ballaststickstoff entfällt, müssen dem größeren Gasdurchsatz entsprechend Kolonnen größeren Durchmessers verwendet und größere Wärmemengen zu- bzw. abgeführt werden.

Dieser Nachteil wird sich jedoch in den Schwerwasser-Kosten kaum bemerkbar machen, da der erhöhte Energiebedarf durch niedrige Energiepreise und durch die stark sinkenden Kosten für die Reinigung des Wasserstoffs aufgefangen werden kann. Die Optimierung der Betriebsbedingungen der Regenerierkolonne geht davon aus, daß – zumindestens bei hohen Temperaturen – der Bedarf an thermischer Energie stark ins Gewicht fällt. Deshalb wurde bei allen Temperaturen das Gegenstromverhältnis so gewählt, daß der Enthalpiegehalt des Wasserstoffes und des Wassers weitgehend in direkten Wärmetauschern ausgeglichen werden kann. Als günstigste Anzahl theoretischer Böden ergibt sich acht, so daß der einzige freie Parameter der Regenerierkolonne die Temperatur T_R ist.

In Abb. 4 sind die Produktkosten (P) des schweren Wassers einer Anlage mit 100 t/Jahr und ihre Aufteilung in die Energiekosten der Regenerierkolonne (ER) sowie die Kosten der Anreicherungsanlage (A) dargestellt. Die Kosten für das Anreicherungssystem nehmen wegen der Erhöhung der D-Ausgangskonzentration im Gas mit steigender Temperatur ab. Dagegen steigen die Energiekosten

der Regenerierkolonne wegen der steigenden Sättigungsmenge des Wasserdampfes im Gas stark an. Als Folge dieses Gegeneinanderwirkens der beiden Kostenanteile durchläuft der Produktionspreis ein Minimum von 164,- DM/kg D₂O bei 220°C. Hiervon entfallen 150,- DM auf das Anreicherungssystem, das mit Wasserstoff einer D-Konzentration von 73,4 ppm gespeist wird. Eine Erhöhung der Produktionsleistung über 100 t/Jahr bringt auch hier wegen der Begrenzung des Durchmessers der Kolonnen keine wesentlichen Kostenersparnisse mehr.

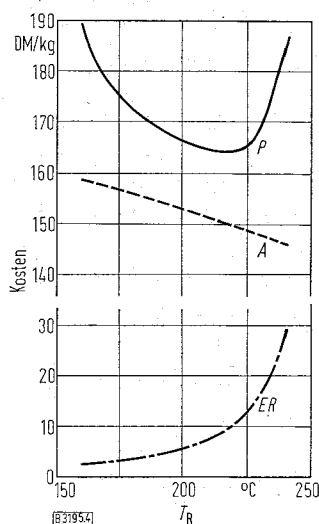


Abb. 4. Produktionskosten (P), Kostenanteil des Anreicherungssystems (A) und Energiekosten (ER) der Regenerierkolonne der von Wasser ausgehenden Anreicherungsanlage in Abhängigkeit von der Temperatur (Anlage mit 100 t/Jahr; alle anderen Parameter optimal).

Wirtschaftlichkeitsvergleich

Beim gegenwärtigen Schwerwasser-Preis in den USA von 30 \$/lb = 238 DM/kg [14] dürften einem europäischen Verbraucher bei Import aus den USA einschließlich Transport und Versicherung Kosten in Höhe von 275,- DM/kg D₂O entstehen. Zu diesem Preis könnte nach unseren Abschätzungen das Schwerwasser einer mit dem NH₃-Heiß/Kalt-Prinzip arbeitenden, von Synthesegas ausgehenden Produktionsanlage einer Kapazität von nur 30 t/Jahr unter Zuschlag von 20% für Verdienst, Transport und Versicherung verkauft werden. Bei der größtmöglichen Produktionskapazität (150 t/Jahr) der von Synthesegas ausgehenden Anreicherungsanlage würde sich unter gleichen Bedingungen ein Preisvorteil von 123,- DM/kg ergeben; bei der von Wasser ausgehenden Anlage mit 100 t/Jahr bliebe noch immer ein Kostenvorteil von 77,- DM/kg.

In Zukunft dürften die angegebenen Preisvorteile gegenüber importiertem Schwerwasser jedoch sinken; denn die gegenwärtig in Kanada gebauten Anlagen (H₂S-Prinzip) sollen besonders infolge großer Baueinheiten (400 bis 800 t/Jahr) zu erheblich niedrigeren Gestehungskosten führen. Der von kanadischer Seite für den Inlandsverkauf bei zwölf Abnahmejahren angegebene Durchschnittspreis liegt bei 18,15 \$/lb = 144,- DM/kg [15], der sich für den europäischen Verbraucher – sofern er überhaupt beliefert werden kann – infolge der Zuschläge auf 165 DM/kg er-

3) Da für den Isotopenaustausch mit Wasser keine Austauschleistungen (mol/m³·h), sondern Bodenwirkungsgrade gemessen wurden, kann hier zur Berechnung der Kolonnenlänge nicht auf die Theorie von Bier zurückgegriffen werden. Die Kolonnen wurden mit Hilfe des McCabe-Thiele-Diagramms berechnet.

höhen dürfte. Ob allerdings die von kanadischer Seite vorausgesagten Verkaufskosten eingehalten werden können, erscheint wegen der bisher gemachten Erfahrungen mit den Schwefelwasserstoff-Anlagen recht zweifelhaft.

Das zu weiteren Preisreduktionen führende Entwicklungspotential des H₂S-Prinzip dürfte begrenzt sein, da bei den gegenwärtig gebauten Anlagen die mehr als 15-jährige Produktionserfahrung der US-amerikanischen Anlagen bereits ausgenutzt wird. Dagegen dürfte das von Wasserstoff ausgehende Heiß/Kalt-System, das bisher nur im halbtechnischen Betrieb realisiert worden ist, weitere kostensenkende Entwicklungsmöglichkeiten haben (z. B. Gasreinigung mit Natrium anstelle des zehnmals teureren Kaliumamids, Verwendung von dampfgetriebenen Turbinen anstelle der elektrischen Motoren für die Kältemaschinen, Weiterentwicklung der Siebböden usw.). Deshalb dürfte sich auf lange Sicht das von Wasserstoff ausgehende Austauschverfahren als das wirtschaftlichere erweisen, zumal mit relativ kleinen Anlagen durch stufenweise Ausnutzung der verschiedenen Wasserstoff-Quellen die Schwerwasser-Gewinnung dem allmählich steigenden Bedarf besonders günstig angepaßt werden kann.

Eingegangen am 19. März 1971 [B 3195]

Literatur

- [1] Vgl. *E. W. Becker*, Heavy Water Production IAEA Rev. Ser. Nr. 21, Wien 1962.
- [2] Vgl. *K. Winnacker, L. Küchler*, Chemische Technologie Bd. 2 Anorganische Technologie II, Carl Hanser Verlag, München 1970, 3. Aufl., S. 608.
- [3] *S. Walter, U. Schindewolf*, Angew. Chem. 77, 620 [1965] diese Ztschr. 37, 1185 [1965].
- [4] *E. Roth*, B.I.S.T. Commissariat a l'Energie Atomique 123 Febr. 1968, S. 3.
- [5] *M. Rostving*, B.I.S.T. Commissariat a l'Energie Atomique 123, Febr. 1968, S. 27.
- [6] *U. Schindewolf, J. Hornke*, diese Ztschr. 41, 645 [1969].
- [7] *K. Bier*, diese Ztschr. 28, 625 [1956] u. 31, 22 [1959].
- [8] *H. Kraussold* in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. I, 3. Aufl., S. 220; Verlag Urban & Schwarzenberg, München 1951.
- [9] *H. Kölbl, J. Schulze*, Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie, Springer-Verlag, Heidelberg 1960
- [10] *U. Schindewolf, J. Hornke*, diese Ztschr. 40, 29 [1968].
- [11] *J. Ravoire, P. Grancollot, G. Dirian, J. Chim. physique Physico-Chim. biol.* 60, 130 [1963].
- [12] *E. W. Becker, G. Lang, U. Schindewolf*, Atomwirtschaft 14 257 [1969].
- [13] *S. Walter, E. Nitschke, C. Bode, E. W. Becker, R. P. Hübener, R. W. Kessler, U. Schindewolf*, diese Ztschr. 34, 7 [1962].
- [14] Atomwirtschaft 15, 9 [1970].
- [15] Canad. Nucl. Techn. 5, Heft Mai-Juni, S. 7 [1966].