

Graphit und Schwefel



Graphit und Schwefel in Deutschland

Impressum

Herausgeber: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
Stilleweg 2
30655 Hannover

Autor: Dr. Harald Elsner

Kontakt: Dr. Harald Elsner
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
Stilleweg 2
30655 Hannover
harald.elsner@bgr.de

Layout: Jolante Duba

Stand: Oktober 2020

ISBN: 978-3-948532-15-4 (Druckversion)
978-3-948532-18-5 (PDF)

Titelbild: In ihrem Werk in Bad Hönningen (Rheinland-Pfalz) produziert die belgische Solvay-Gruppe seit 1991 als Nebenprodukt bei der Herstellung von Strontium- und Bariumkarbonaten aus Strontium- und Bariumsulfaten auch Schwefelwasserstoff. Dieser wird vor Ort zu flüssigem Schwefel umgewandelt, der dann mit zunehmender Abkühlung zu Festschwefel erstarrt. Nach vollständiger Abkühlung wird der Schwefel aufgebrochen und in einem Zwischenlager als Brockenschwefel gelagert. Nach Aufmahlung wird er dann in Form von Mahlschwefel vor allem an die europäische Gummiindustrie verkauft, Foto: Solvay Infra Bad Hönningen GmbH (mit frdl. Genehmigung).

Graphit und Schwefel in Deutschland

Oktober 2020



Inhaltsverzeichnis

<i>Einleitung</i>	<i>4</i>
<i>1 Übersicht und Definitionen</i>	<i>5</i>
<i>2 Verwendungsbereiche</i>	<i>9</i>
2.1 Graphit	10
2.2 Schwefel	18
<i>3 Rohstoffanforderungen</i>	<i>29</i>
3.1 Graphit	30
3.2 Schwefel	34
<i>4 In Abbau stehende Lagerstätten in Deutschland</i>	<i>37</i>
4.1 Graphit	38
4.2 Schwefel	41
4.2.1 Schwefel aus Erdgas	41
4.2.2 Schwefel aus Erdöl	44
4.2.3 Schwefel aus Kohle	52
4.2.4 Schwefel aus Sulfaten	56
4.2.5 Schwefel aus der Titandioxidproduktion	58
<i>5 Wertschöpfung in der weiterverarbeitenden Industrie</i>	<i>59</i>
<i>6 Gewinnung von Graphit und Schwefel und Umweltschutz</i>	<i>65</i>
<i>7 Gibt es noch genug?</i>	<i>71</i>
<i>8 Kleine komplizierte Produktionsstatistik von Graphit und Schwefel</i>	<i>75</i>
<i>Literatur</i>	<i>79</i>

Einleitung

„Deutschland ist arm an Rohstoffen“. Dieser oft und immer wieder gehörte Satz entspricht in seiner Einfachheit so nicht der Wahrheit und muss stark relativiert werden.

Zwar produziert Deutschland derzeit nur verschwindend geringe Mengen an Metallerzen, kann aber auf ein großes Sekundärangebot an Metallen aus dem Recycling zurückgreifen. Auch bei den Energierohstoffen – Erdgas, Grubengas, Erdöl und Braunkohle – wird ein geringer Teil noch in Deutschland gewonnen.

Noch wesentlich besser sieht es bei den Baurohstoffen und den Industriemineralen aus. Bei allen Baurohstoffen – grobkeramischen Tonen, Sand, Kies, Splitt, Gips/Anhydrit sowie Kalk- und Mergelsteinen für die Zementherstellung – ist Deutschland ein bedeutender Produzent, von Importen unabhängig und verfügt über weitreichende Vorräte.

Auch einige Industriemineralien, z. B. Stein- und Kalisalz, Kaolin, Feld-, Fluss- und Schwerspat, Kalkstein für die Kalkherstellung, feinkeramische Tone sowie alle Quarzrohstoffe, kommen in Deutschland vor, stehen in Abbau und reichen teils zur Deckung unseres eigenen Bedarfs.

Beim Wissen um die Gewinnung und Nutzung vieler nicht-metallischer mineralischer Rohstoffe ist Deutschland weltweit führend und deshalb in aller Welt ein sehr geschätzter Ansprechpartner. Auch Unternehmen in den großen und viel eher mit Rohstoffen in Verbindung gebrachten Bergbauländern, wie Australien oder Kanada, greifen gerne auf dieses deutsche Fachwissen zurück.

Zu den nicht-metallischen mineralischen Rohstoffen, die wichtige wirtschaftliche Bedeutung besitzen und die auch in Deutschland gewonnen werden, gehören Graphit und Schwefel. Graphit wird seit über einem Jahrhundert im südöstlichen Bayerischen Wald nahe Passau abgebaut und auch dort aufbereitet. Schwefel wird aus den sogenannten Sauregasen im Südoldenburger Raum, in fast allen deutschen Raffinerien aus Rohöl sowie bei der Reinigung von Kokerei-Rohgas in einigen Kokereien abgetrennt. Dazu erzeugen auch mindestens zwei Chemiewerke elementaren Schwefel als Beiprodukt.

Was ist überhaupt Graphit und wodurch unterscheidet sich natürlicher Graphit von synthetischem Graphit? Wofür ist der im Bayerischen Wald gewonnene Graphit besonders gut verwendbar? Ist der deutsche Graphit eventuell sogar unverzichtbar für die Energiewende in Deutschland?

Warum wird in Deutschland so viel Schwefel produziert? Stammt der in Deutschland gewonnene Schwefel überhaupt aus Deutschland? Ist Schwefel immer gelb? Und wer braucht überhaupt Schwefel in Deutschland, wenn er nicht einmal im Baumarkt erhältlich ist? Welche Produkte enthalten Schwefel und welche großen Industriezweige sind von Schwefel abhängig?

Diese und andere Fragen rund um die beiden Industriemineralien Graphit und Schwefel sollen in dieser Broschüre beantwortet werden.

Graphit und Schwefel – Rohstoffe für die deutsche Industrie.

1

Übersicht und Definitionen

Graphit

Graphit ist zusammen mit dem bekannten Edelstein Diamant und dem sehr seltenen Mineral Chaoit eine der drei in der Natur vorkommenden Mineralmodifikationen von reinem Kohlenstoff (chemisches Symbol: C). Der Name Graphit leitet sich aus dem altgriechischen γράφειν (graphein) ab, was „schreiben“ bedeutet und darauf hinweist, dass man schon früh dieses dunkelgrau-schwarze, sehr weiche Mineral zum Schreiben nutzte. Hieraus ging dann später die Nutzung in Bleistiften hervor, die allerdings gar kein Blei, sondern ein Graphit-Ton-Gemisch enthalten. Von der Steinzeit bis ins Mittelalter diente Graphit aber vor allem zum Färben von Keramik, während weitere Anwendungen erst in der jüngeren Neuzeit hinzukamen.

Graphit gehört mineralogisch zur Unterabteilung der Halbmetalle und Nichtmetalle in der Abteilung der Elemente – zu denen auch Schwefel zählt. Graphit bildet undurchsichtige, graue bis schwarze Kristalle in sechseckiger, tafeliger, schuppiger oder stängeliger Form, die auf den Kristallflächen Metallglanz aufweisen. Massige oder körnige Aggregate sind dagegen matt. Einzelne, nur zweidimensionale und deshalb ultraflache Lagen aus kristallinem Graphit bzw. Kohlenstoffatomen werden als **Graphen** bezeichnet.

Graphit kommt in der Natur fast immer in Form von lagigen Anreicherungen von Flocken unterschiedlichster Größe ($> 0,001$ mm) vor. Diese Lagen treten in durch sehr hohe Temperaturen und Drucke überprägte (sogenannte metamorphe) Gesteine wie Glimmerschiefer, Gneise oder Marmore, auf. In diesen bildete sich der **Flockengraphit** durch Anreicherung und Umwandlung organischen Materials (z. B. Algen). Sind die Flocken extrem klein („mikrokristallin“, $< 0,001$ mm), spricht man von **amorphem Graphit**. Nur auf Sri Lanka und zusammen mit Flockengraphit auch im Süden Tansanias tritt zudem der sogenannte **Venengraphit** auf. Dieser bildet auf Sri Lanka bis 2 m mächtige Gänge aus fast reinem Kohlenstoff und entstand vermutlich aus umgewandeltem Kohlenstoffdioxid, das aus dem Erdmantel aufstieg.

Neben natürlichem Graphit, der bergmännisch gewonnen wird, wird in der verarbeitenden Industrie in großen Mengen auch **synthetischer Graphit** genutzt. Dieser künstlich erzeugte Graphit wird durch Verkoken von zum Beispiel Braunkohle, Steinkohle, Erdöl oder Pech, aber auch Kunststoffen produziert. Durch Erhitzen unter Luftabschluss auf etwa 3.000 °C erfolgt dabei eine Umwandlung von amorphem Kohlenstoff zum polykristallinen Graphit.



Graphiterz aus Kropfmühl/Bayern, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

Schwefel (chemisches Symbol: S) ist ein im Universum sehr weit verbreitetes Element, das bezüglich seiner Häufigkeit an achter Stelle auf der gesamten Erde und an 16. Stelle in der kontinentalen Erdkruste steht. Der Name Schwefel stammt aus dem althochdeutschen *swēbal*, das sich vermutlich von dem indogermanischen *suel* mit der Bedeutung „langsam verbrennen“ ableitet, woraus im Germanischen auch „schwelen“ entstand.

Schwefel wird seit Tausenden von Jahren genutzt, wobei die Anwendungen über lange Zeit gleichblieben. Dies waren in erster Linie die Bleichung von Textilien, die Desinfektion, der Einsatz als Arzneimittel und die Schwefelung von Wein zur Erhöhung der Haltbarkeit. Erst vor eintausend Jahren kam in China zusätzlich die Herstellung von Schwarzpulver hinzu.

Reiner Schwefel ist unter Normalbedingungen ein hell- bis dunkelgelber („schwefelgelber“), geruch- und geschmackloser, nichtmetallischer Feststoff (α -Schwefel), der temperaturabhängig eine Vielzahl von weiteren Modifikationen bildet. Bei $95,6\text{ °C}$ liegt der Umwandlungspunkt zum fast farblosen β -Schwefel. Beim Erhitzen auf $119,6\text{ °C}$ schmilzt der β -Schwefel und es bildet sich eine leicht zähe (niedrigviskose) Flüssigkeit von hellgelber Farbe. Beim weiteren Erhitzen nimmt die Viskosität des Flüssigschwefels weiter zu und erreicht bei 187 °C ihr Maximum. Oberhalb des Siedepunkts bei $444,6\text{ °C}$ wird Schwefel gasförmig und seine Farbe verändert sich mit weiterer Temperaturerhöhung von gelb über orange und dunkelrot nach dunkelrotbraun.

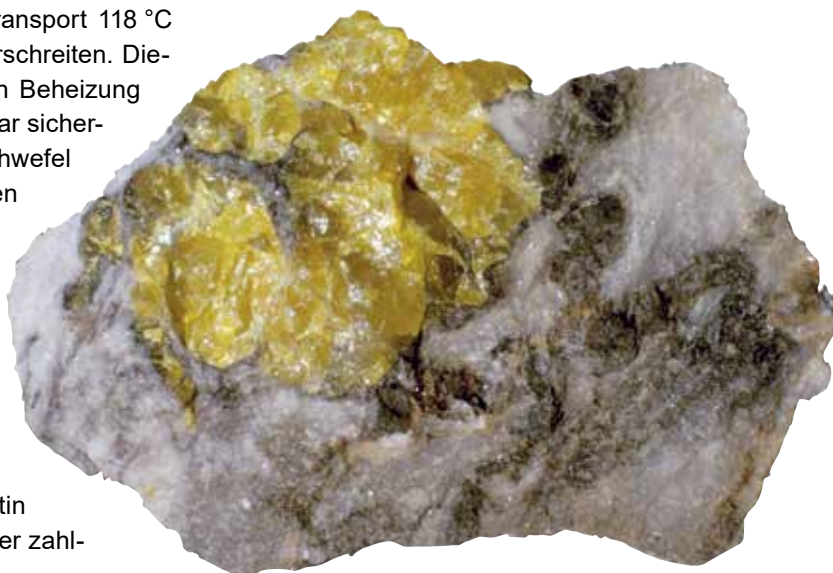
Flüssiger Schwefel wird bei $135\text{ – }140\text{ °C}$ abgefüllt; die Temperatur darf beim Transport 118 °C nicht unter- und 160 °C nicht überschreiten. Dieser Temperaturbereich wird durch Beheizung mit Niederdruckdampf von $3\text{ – }4\text{ bar}$ sichergestellt, wodurch der Flüssigschwefel dann im flüssigen Zustand gehalten und so auch über weite Strecken per Schiff, in Kesselwagen oder in speziell ausgerüsteten Tankwagen transportiert werden kann.

In der Natur kommt Schwefel sowohl gediegen (d. h. rein, ähnlich den Edelmetallen Gold, Platin oder Silber) als auch in Form seiner zahl-

reichen Verbindungen vor. Hierzu zählen vor allem die **Sulfide**, wie die wichtigen Erzminerale Bleiglanz (PbS), Kupferkies (CuFeS_2), Pyrit und Markasit (FeS_2), Molybdänglanz (MoS_2) oder Zinkblende (ZnS), und die **Sulfate**, wie Gips/Anhydrit (CaSO_4) und Schwerspat (BaSO_4). Fast 1.000 Minerale, die Schwefel enthalten, sind bekannt.

Schwefel ist auch ein essenzielles, d. h. notwendiges Element lebender Zellen und findet sich daher in allen organischen Ablagerungen, wie Torf, Braunkohle, Steinkohle, Erdgas oder Erdöl. Auch der menschliche Körper enthält ca. 200 g Schwefel. Im Zuge des Abbaus der Biomasse durch Enzyme und Mikroorganismen wird aus organischen Stoffen **Schwefelwasserstoff** (H_2S) freigesetzt, ein nach faulen Eiern riechendes, farbloses, leicht entzündliches und für den Menschen schon in geringen Dosen tödliches Gas. In der Atmosphäre liegt Schwefel dagegen wesentlich häufiger als **Schwefeldioxid** (SO_2) vor. Zusammen mit Sauerstoff und Wasser wandelt sich Schwefeldioxid in eine starke Säure, die **Schwefelsäure** (H_2SO_4) um, und ist damit das Hauptgas, das den „sauren Regen“ verursacht. Für die Industrie gilt es, den Austritt von Schwefelgasen in die Atmosphäre mit allen verfügbaren technischen Mitteln zu minimieren. Dabei bietet es sich an, anstelle der unerwünschten Gase Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid wichtige Rohstoffe, wie REA-Gips, Schwefelsäure oder eben Schwefel zu erzeugen.

Gediegen Schwefel in Gips aus der Gipsgrube Weenzen (Landkreis Hildesheim, Niedersachsen), Foto: Walter Kölle/Wikipedia.





Stangenschwefel findet vor allem in der Stahl- und Zuckerindustrie Verwendung, Foto: CS Additive GmbH (mit frdl. Genehmigung).

2

Verwendungsbereiche

2.1 Graphit

Während die frühesten Verwendungen von Graphit, dessen Einsatz als Färbe- und Schminkmittel, das Schmieren von hölzernen Wagenachsen, vor allem aber die Herstellung von wasserdichten und feuerfesten Gefäßen (Geschirr, Krüge, Schüssel, Schmelztiegel) umfasste, sind die heutigen Verwendungsbereiche wesentlich umfangreicher und auch komplexer geworden.

Dies liegt an den besonderen Eigenschaften von Graphit, die teils sehr spezielle Anwendungen ermöglichen. Graphit ist

- sehr weich (Mohshärte 0,5 – 1)
- relativ leicht (Dichte 2,1 – 2,3 g/cm³)
- druck- und temperaturbeständig (Graphit wird > 2.500 °C plastisch verformbar)
- uneingeschränkt temperaturwechselbeständig
- oxidationsbeständig bis ca. 450 °C
- resistent gegen alle Säuren und Laugen – einzige Ausnahme ist konzentrierte Salpetersäure
- vollkommen spaltbar parallel der Schichtebenen
- sehr gut elektrisch und thermisch leitfähig in der Schichtebene (ähnlich Metallen), aber isolierend senkrecht zu den Schichtebenen
- sehr stark diamagnetisch
- stark expandierfähig (Blähgraphit)
- undurchsichtig, in feinsten Blättchen durchscheinend
- stark grauschwarz abfärbend
- Graphit besitzt zudem hervorragende Schmiereigenschaften und
- erlaubt durch die geringe Bindekraft zwischen den Schichten die Einlagerung bestimmter Moleküle in das Kristallgitter (Interkalierfähigkeit)



In den 96 Lithium-Ionen-Batteriezellen des BMW i3 sind 35 kg Graphit verbaut, Foto: MB-one/Wikipedia.

Graphit wird deshalb vielfältig in folgenden Bereichen eingesetzt. Diese sind in der Reihenfolge ihrer Bedeutung:

- Zusammen mit Magnesitsteinen findet Graphit Verwendung in der Herstellung thermisch hochbelastbarer **Auskleidungen für Öfen und Kamine** in der Metall-, Glas-, Kalk- und Zementindustrie. Hier sind die gesuchten Eigenschaften von Graphit seine hohe mechanische Festigkeit, seine Resistenz gegenüber aggressiven Medien, seine Thermoschockbeständigkeit sowie seine hohe Wärmeleitfähigkeit. Aufgrund der sehr hohen Temperaturbeständigkeit und Reinheit nutzt besonders auch die Halbleiterindustrie Graphitwerkstoffe als Wandmaterial in Hochtemperaturöfen.
- In **Gießereien** kommt Graphit ebenfalls als Auskleidungsmaterial, z. B. von Gussrinnen, aber auch zur Oberflächenbehandlung („Formschwärze“) von Gussformen, vor allem zum besseren Herauslösen der Gusskörper zum Einsatz. Die Überzugsschicht aus einer Graphitemulsion isoliert zudem den Untergrund und schützt ihn vor thermischer Belastung durch die Metallschmelze.
- **Anoden** von Lithium-Ionen- bzw. Lithium-Polymer-Batterien, wie sie in Elektrofahrzeugen zum Einsatz kommen, bestehen derzeit fast immer aus Graphit. Sowohl natürlicher Graphit als auch synthetischer Graphit werden für diesen Zweck verwendet. Zwischen den einzelnen Kohlenstoff- bzw. Graphenlagen, aus denen der Graphit besteht, lassen sich die Lithium-Ionen mit sehr geringem Energieaufwand kontrolliert einlagern und wieder freigegeben. Größe und Zugänglichkeit des Graphit-Kristallgitters sind hier von Bedeutung, wobei mechanisch gerundeter, zudem mit amorphen Kohlenstoff überzogener Graphit („coated spherical graphite“) die besten Eigenschaften aufweist. Auch dehnt sich Graphit bei der Aufladung – im Gegensatz z. B. zu Silizium – kaum aus. Die spezifische Kapazität von Graphit ist jedoch relativ niedrig und liegt bei ca. 360 mAh/g. Heutige Modelle von Elektroautos benötigen dementsprechend in ihren Batterien große Mengen an Graphit, so der BMW i3 35 kg und der Tesla Model S 100 sogar ca. 110 kg. Meist handelt es sich dabei um eine Mischung aus Naturgraphit und synthetischem Graphit.



Schmiedeteile werden in der Metallumformtechnik häufig mit Graphit geschmiert, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

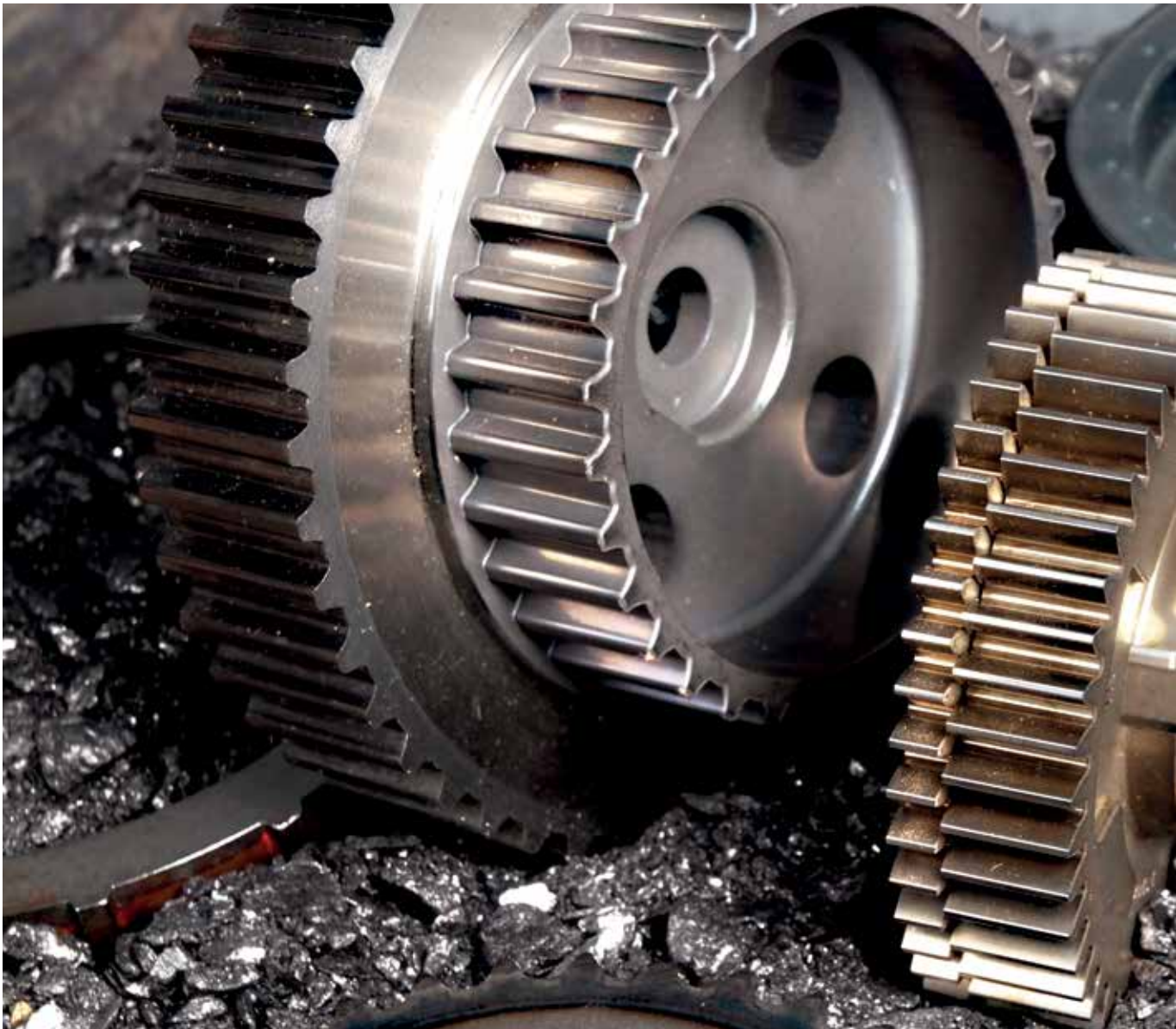
In konventionellen Batterien, z. B. in Alkali-Mangan-, Nickel-Cadmium- oder Zink-Kohle-Zellen, aber auch in Lithium-Ionen-Batterien, kommt Naturgraphit als oxidationsstabiler Leitfähigkeitszusatz zum Einsatz.

- Da Graphitteilchen leicht aufeinander gleiten und dadurch die Reibung verringern, sich Graphit zudem im Gegensatz zu Öl weder mit Schmutz verbindet noch verharzt, ist er als **Feststoffzusatz für Schmierfette** und für den Einsatz an thermisch hochbelasteten Schmierstellen besonders gut geeignet, sogar dort, wo eine Ölschmierung unmöglich ist. Die Schmierfähigkeit von Graphit wird zudem in der Herstellung von nahtlosen Stahlrohren („Dornschmierung“) oder auch Schmiedeteilen in der Metallumformtechnik genutzt. Mit Graphitpulver werden Schlösser im Haushalt geschmiert.
- Zur Herstellung von **Bremsbelägen** werden verschiedene Komponenten wie Metalle, Mineralfasern, Sulfide und Harze mit Graphit verbacken. Der Graphit steht dadurch moderie-



Graphit ist ein wichtiger Bestandteil in Bremsbelägen, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

rend zwischen Schmierfähigkeit und Bremsleistung, was in Reibbelägen kein Widerspruch sein muss. Vielmehr trägt Graphit als Schmiermittel zum Bremskomfort bei, erhöht die Lebensdauer des Belags beträchtlich, reduziert das Bremsgeräusch und sorgt als hervorragender Wärmeleiter dafür, dass die Beläge im Einsatz nicht heiß laufen. Auch hier wird die lokale Härtung (Aufkohlung), wie im nächsten Absatz beschrieben, genutzt.



Die Zugabe von Graphit zu Metallpulvern schmiert diese beim Sintern. Gesinterte Werkstücke kommen vor allem in der Automobilindustrie zum Einsatz, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

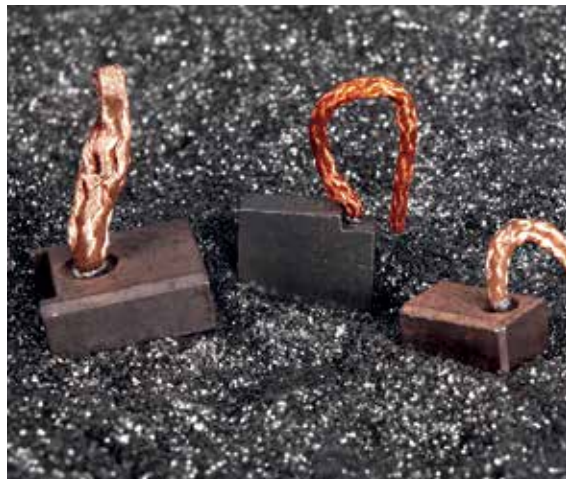
- Um **gesinterte Werkstücke** vor allem für die Automobilindustrie (z. B. Lagerschalen, Lager, Motoren- und Getriebeformteile, Siebe, Filter, Magnete) herzustellen, werden zunehmend Metallpulvern geringe Mengen an Wachsen und Graphit beigemischt und diese Pulver dann unter hohem Druck (0,1 – 1,0 GPa) zu sogenannten „Grünlingen“ verpresst. Dabei reduziert Graphit den Verschleiß des Presswerkzeugs und schmiert die Pulvermischung während der Kompaktierung. Im Verlauf des Sintervorgangs, bei dem die Grünteile bis knapp unterhalb des Schmelzpunkts erhitzt werden, wird das Material weiter verdichtet. Feiner Graphit diffundiert in die Metallrand-
- schicht und erhöht dadurch die mechanische Festigkeit des Werkstücks.
- Für **selbtschmierende Sinterwerkstücke**, wie selbstschmierende Lager, Dicht- oder Gleitringe, gibt es spezielle Metallpulvermischungen mit größeren Graphiten, die beim Sinterprozess nur zu einem geringen Anteil in Lösung gehen. Die Graphitpartikel werden überwiegend unversehrt in die Matrix des Werkstücks eingebunden und während der Nutzungsdauer nach und nach freigelegt. Das Werkstück wird im Betrieb selbstschmierend und der Verschleiß geringer.



- Graphitdispersionen in der **Metallbearbeitung** dienen der Schmierung, der Verschleißreduzierung, der Trennung und Auslösung der Teile, der Isolierung und Wärmeableitung sowie dem Oberflächen- und Korrosionsschutz.
- **Kohlebürsten** sind wichtige Bauteile in fast jedem Elektromotor. Über Schleifringe oder Kollektoren stellen sie den elektrischen Kontakt zum rotierenden Teil eines Antriebs her. In jeder Kohlebürste ist Graphit als Zusatz im Gleitkontakt enthalten. Weil Kohlebürsten hohem Verschleiß ausgesetzt sind, müssen sie besonders widerstandsfähig und oxidationsresistent sein. Dazu wird Eisen- oder Kupferpulver mit Graphit vermischt, in Form gepresst und gesintert. Um eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit bei hohen Schmiereigenschaften zu erzielen, wird hierfür häufig hochkristalliner Venengraphit aus Sri Lanka verwendet.
- **Hochtemperatur-Dichtungen** spielen in chemischen und petrochemischen Industrieanlagen eine wichtige Rolle für die Sicherheit von Mensch und Umwelt. Zur Herstellung dieser Art von Dichtungen wird Blähgraphit mit einer großen lateralen Ausdehnung der Schichtebene expandiert. Dabei entstehen ziehharmonikaartige Teilchen, die zu Folien kompaktiert werden. Während des Herstellungsprozesses der Folien richten sich die Graphitteilchen aus, was eine starke Richtungsabhängigkeit der Eigenschaften, wie der thermischen Leitfähigkeit, zur Folge hat.



Graphitdispersionen kommen in zahlreichen Anwendungen zum Einsatz, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).



In jeder Kohlebürste ist Graphit als Zusatz im Gleitkontakt enthalten, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

- **Bleistiftminen** bestehen aus einem Gemisch aus Graphit (als Pigment), einem plastischen, sehr fein aufgemahlene und sehr homogenen Ton (als Bindemittel) sowie Fetten und Wachsen (als Imprägniermittel). Die intensiv vermischten Ausgangsstoffe werden durch eine Düse zu einem Strang gepresst und daraufhin abgeschnitten. Dieser wird anschließend getrocknet und danach bei ca. 900 °C gebrannt. Anschließend wird die fertige Mine noch mit Wachs oder Palmöl veredelt, was einen geschmeidigen Abrieb ermöglicht. Das Mischungsverhältnis von Graphit und Ton sowie Brenndauer und -temperatur bestimmen die Härte der Mine. Der Graphitanteil in der Mine variiert zwischen 20 % und 90 %, wobei sie umso weicher wird, je höher der Graphitanteil ist. Auch der Ursprung des Graphits, die Partikelgröße und die Art des Vermahlens haben einen erheblichen Einfluss auf die Qualität des Bleistifts.



- **Schmelztiegel** sind robuste Gefäße aus Graphit und Ton, in denen Metalllegierungen gemischt, geschmolzen und transportiert werden. Für die Herstellung von Schmelztiegeln wird großflockiger Graphit mit gut ausgeprägter Kristallstruktur verwendet. Er ist resistent gegen Schmelzen aller Art, leitet Wärme im Tiegel ab und hält gleichzeitig sehr hohen Temperaturen stand. Graphit verhindert zudem, dass die Schmelztiegel brechen. In größerem Maßstab kommen aus den gleichen Gründen in der Gießerei- und Feuerfestindustrie Gussformen aus bzw. mit Graphit zum Einsatz.
- **Graues expandiertes Polystyrol (EPS)**, wie Neopor®, ist Styropor®, in dessen Struktur vor dem Aufschäumen speziell modifizierter, feingemahlener Graphit eingearbeitet wurde. Ähnlich einem Spiegel reflektiert graues EPS die Wärmestrahlen und verringert den Temperaturverlust. Wärmedämmsysteme mit Graphit erzielen eine um bis zu 25 % höhere Dämmleistung als weiße Dämmstoffe. Zudem isoliert EPS den Schall, ist druckfest, sehr leicht und wiederverwendbar.
- **Thermoplaten** bestehen aus einem Kern aus EPS, (s. o.), und einer beidseitig aufgetragenen Zement-Gewebe-Kaschierung. Thermoplaten besitzen eine hohe Wärmeleitfähigkeit und dienen daher sowohl der Raumklimaregulierung als auch der Vermeidung von Wärmebrücken mit der Gefahr von Schimmelbildung. Noch bessere Eigenschaften besitzen Gipskartonplatten mit Graphitbeimengungen, da Gips auch noch eine hohe Feuerwiderstandsfähigkeit besitzt.
- **Graphitplatten und -folien** bestehen aus expandiertem Blähgraphit und besitzen eine gute thermische und elektrische Leitfähigkeit. Sie sind zudem leicht, kompressibel, medienbeständig und bis mindestens 450 °C nicht brennbar. Ihr Haupteinsatz liegt in der Wärmeableitung in Automobilen, elektronischen Bauteilen sowie Batterien, aber auch in der Energiespeicherung (Wärme und Kälte) in der Lebensmittelindustrie.

In der Produktion von Bleistiftminen kommen Graphit, Tone und Fette zum Einsatz, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

- **Graphit-, Graphitfolien- und Graphittextilgarne** bestehen aus expandiertem Naturgraphit und zeichnen sich durch geringe Reibung, hohe Flexibilität und Belastbarkeit, ausgezeichnete chemische Beständigkeit, hohe Temperatur- und Oxidationsbeständigkeit, hohe thermische Leitfähigkeit, hervorragende Dichtigkeit, sehr gute Wärmeabführung, fehlendes Verspröden mit der Zeit und reduzierte Kontaminierung der Prozesse aufgrund hoher Reinheit aus. Sie dienen der Abdichtung in der chemischen und petrochemischen Industrie und kommen in Raffinerien mit ihren korrosiven oder toxischen Medien sowie hohen Prozesstemperaturen, in der Automobilindustrie, im Maschinenbau, in der Papierindustrie oder auch in Kraftwerken zum Einsatz.
- Blähgraphit ist ein wirksames **Flamm-schutzadditiv** in Schäumen, Textilien und Kunststoffen. Wirkt Hitze auf das jeweilige Material ein, expandiert der zugesetzte Blähgraphit auf das mehrere Hundertfache und schwillt zu einer schützenden Schicht auf der Oberfläche an, die die Brandausweitung verlangsamt. Zudem wird während des Blähvorgangs der Umgebung Wärme entzogen. Durch das Verschließen von Hohlräumen, etwa mittels blähgraphithaltigen Manschetten, werden Brandgase abgefangen, die das Material ansonsten durchdringen würden. Graphit ist zudem schwermetallfrei, halogenfrei und sehr gut umweltverträglich.
- Bei der Niederbringung von **flachen geothermischen Bohrungen** zur Energiegewinnung wird die ins Bohrloch eingeführte Wärmesonde in graphithaltiges Füllmaterial eingebettet. Dieses enthält einen speziell für diesen Zweck abgestimmten, feinkristallinen Naturgraphit. Dadurch wird der thermische Kontakt zwischen der Erdwärmesonde und dem umgebenden Erdreich gewährleistet (hohe Wärmeleitwerte) und die Rohre mechanisch fixiert.
- In Gummi (z. B. für Förderbänder), Kunst- und Klebstoffen sowie Speziallacken und -farben dient Graphitpulver aus expandiertem Naturgraphit auch dank seiner geringen Dichte, seiner großen spezifischen Oberfläche und seiner hohen Temperaturbeständigkeit als umweltfreundlicher (aktiver) **Füller** zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, zur Erhöhung



Schmelztiegel bestehen aus einer Mischung aus Graphit und Ton, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).



Expandiertem Polystyrol wird Graphit zur Erhöhung der Wärmedämmeigenschaften zugegeben, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).



Folien aus Blähgraphit dienen vor allem der Wärmeableitung in Autos, elektronischen Bauteilen sowie Batterien, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

der Wärmeleitfähigkeit und zum Herabsetzen des Reibungskoeffizienten. Als Zusatz in Farben verbessert Graphit den Rostschutz von Metalloberflächen.

- In der **Galvanoplastik** macht man nichtleitende Stoffe durch einen Überzug von Graphit leitend und kann dadurch ihre Form reproduzieren.
- Graphit ist ein Zusatz in der **Verkleidung von Hitzeschilden** für Raketentriebwerke und Raumkapseln.
- Blähgraphit dient zur **Abdeckung hochwertiger Metallschmelzen**, um diese thermisch zu isolieren und deren Oxidation zu verhindern.
- Graphit ist eines der zahlreichen Materialien, die in der Ummantelung von **Schweißelektroden** Verwendung finden.
- Naturgraphit kann zusammen mit Borsilikat-Glas gemischt und diese Mischung dann bei 1.000 bar Druck und 1.000 °C verdichtet werden. Die daraus resultierende Matrix ist praktisch porenfrei und die besonderen Eigenschaften von Graphit und Glas, d. h. chemische und mechanische Stabilität, Auslaugungswiderstand und Wärmeleitfähigkeit, machen sie zu einer idealen Matrix zur **Einbettung von radioaktiven Abfällen** aller Art.
- **Graphit-Streubomben** enthalten Graphit in Form feinsten Pulvers oder von Fäden. Sie werden von einem Flugzeug abgeworfen oder mittels einer Rakete zum Ziel gebracht. Über dem Ziel wird die Bombe gesprengt und eine Wolke aus Graphitpartikeln senkt sich darauf herab, wo sie sich ablagert und über die Belüftungs- und Kühlsysteme auch in innenliegende Anlagenteile eindringt. Die Schadwirkung beruht darauf, dass der Graphit mit seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit bereits in geringen Mengen in allen elektrischen Geräten einen Kurzschluss verursacht, der zu einer Sicherheitsabschaltung oder zumindest einer Beschädigung führt. Die Kurzschlüsse verursachen großflächige Stromausfälle, die die Infrastruktur und Wirtschaft des Gegners lahmlegen.



Graphitstreubombe BLU-114/B des US-Militärs, Foto: Marko Milosavljević/Wikipedia.

Venengraphit kommt bevorzugt in der Pulvermetallurgie und in der Produktion von Batteriezellen, Kohlebürsten, Plastikanwendungen, feuerfesten Stoffen sowie Schmiermitteln zum Einsatz. Dazu kommen viele Spezialanwendungen wie z. B. die Heißmetallumformung, die Produktion von Speziallacken, die Schmierung von Eisenbahnweichen, die Behandlung von Saatgut zur Verhinderung des Verstopfens beim maschinellen Austrag oder die Beschichtung von Gummis – z. B. Scheibenwischern – zur Erhöhung der Gleitfähigkeit.

Synthetischer Graphit wird dagegen vorwiegend als hitzebeständiges Schmiermittel sowie als Zusatz in Brems- und Reibbelägen verwendet. Auch in gesinterten, selbstschmierenden Werkstücken, Blei-Säure-Batterien sowie Anoden für Lithium-Ionen-Batterien kommt je nach Unternehmen teilweise oder vorwiegend synthetischer Graphit zum Einsatz. In den folgenden fünf Anwendungsbereichen wird ausschließlich synthetischer Graphit verwendet:

- **Graphit-Formteile** aus gepressten Blöcken synthetischen Graphits finden als Einzelteile und in Kleinserien in den unterschiedlichsten Branchen und Fertigungsverfahren Anwendung, u. a. im Maschinenbau, in der Glasindustrie, in der chemischen Industrie und Metallurgie sowie bei der Funkenerosion, einem komplexen, abtragenden Verfahren von leitfähigen Materialien bzw. Werkzeugstählen.
- Die Herstellung von Aluminium aus dem Aluminiumoxidmineral Bauxit (Tonerde) erfolgt mittels der sogenannten **Schmelzflusselektrolyse**. Hierbei wird Bauxit mit Fluorchemikalien zur Erniedrigung der Schmelztemperatur

(Flussmittel) vermischt und dann elektrisch in einer großen eisernen Wanne aufgeschmolzen. Diese ist mit Kohle oder Graphit ausgekleidet. Sowohl die Kathode als auch die Anode bestehen aus Graphitzylindern, die in die Schmelze tauchen. Bei einer relativ geringen Spannung von 5 bis 6 Volt, aber einem sehr hohen Stromfluss von 150.000 Ampere oder mehr setzt sich dann am Boden flüssiges Aluminium ab. Die Kathode dient nur der Stromzuführung in einer hochkorrosiven Umgebung, während an der Anode die elektrochemische Reduktion des Aluminiumoxids erfolgt. Daher löst sich die Anode bei der Aluminiumherstellung auf und muss ständig erneuert bzw. ausgetauscht werden.

- Auch bei der **Herstellung von Stahl** aus Schrott in elektrisch beheizten Lichtbogenöfen tragen gezündete Lichtbogen zwischen Graphitelektroden die zum Aufschmelzen des Metalls erforderliche Energie in sehr kurzer Zeit ein. Die Elektroden sind dabei extremen Temperaturspitzen und Temperaturgradienten ausgesetzt. Die Reduktion von Oxiden am Graphit, die Lösung von Kohlenstoff in der Stahlschmelze sowie die Oxidation des Graphits an der Luft führen auch in dieser Anwendung zu einem kontinuierlichen Verbrauch der Elektroden. Für die Herstellung einer Tonne Elektro Stahl werden ungefähr zwei Kilogramm Graphit verbraucht.
- In den Produktionsschritten von der Herstellung von **Polysilizium** aus **Rohsilizium** bis zur Züchtung von Kristallen aus Reinstsilizium für Solarzellen

werden Elektroden, Heizelemente, Rohre, Ringe und Platten aus synthetischem Graphit verwendet.

- Synthetischer Graphit dient als **Absorbermaterial** für hochkorrosive Gase in der chemischen Industrie aber auch von hochenergetischen Teilchen (z. B. im Großen Hadronen-Speicherring in Genf).

Graphen besitzt eine höhere Stabilität als Stahl, ist hart wie Diamant, elastisch wie eine Folie und zugleich eine Million Mal dünner als ein menschliches Haar. Aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit hat Graphen vor allem für die Mikroelektronik und Computertechnik eine revolutionäre Bedeutung. Bisher kommt dieses neue Material weltweit allerdings nur im Kilogrammaßstab und fast immer in Form mehrlagigen Graphens (GNP – Graphene Nano Platelets oder Multi-Layer-Graphene) zur Anwendung. Zukünftige Anwendungen könnten aber auch in der Herstellung elektrisch leitender Tinten (Tintenstrahldruck von elektrischen Schaltkreisen), ultraflachen energieeffizienten Beleuchtungssystemen (Handy- und Kamerabildschirme), Dünnschichttransistoren (vertikale Feldeffekttransistoren), selektiv durchlässigen Membranen (effiziente Trennfolien, Regenkleidung, Gasfilter, elektromechanische Schalter), Graphen-Hydrogelen als Grundstoff für makrokristalline Materialien (Schwämme) oder der besseren Verarbeitbarkeit bzw. Herstellung extrem stabiler Dispersionen dienen.

Graphen – unscheinbar, aber mit großem Potenzial, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).



2.2 Schwefel

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Schwefel (z. B. Viskosität, Wärme- und elektrische Leitfähigkeit, Dichte, Schmelz- und Siedepunkt, Löslichkeit, Reaktionsvermögen) sind vor allem für seine Herstellung und Lagerung wichtig, nicht jedoch für seine Verwendung.

Es wird geschätzt, dass weltweit 80 – 90 % des produzierten Schwefels zur Herstellung von Schwefelsäure (H_2SO_4), einem wichtigen Grundstoff der chemischen Industrie, verarbeitet werden. Aus 1 t Schwefel werden dabei rund 3 t konzentrierte Schwefelsäure erzeugt. Bei den meisten Verfahren ist hierfür vor allem erforderlich, dass der Schwefel hochrein ist (s. Kapitel 3.2) und möglichst bereits in flüssiger Form vorliegt.

Schwefelsäure wird im Wesentlichen verwendet

- zum Aufschluss von Phosphaterzen mit dem Ziel der Herstellung von Phosphorsäure bzw. phosphathaltigen Düngemitteln
- zum Aufschluss von Titanerzen nach dem Sulfatverfahren mit dem Ziel der Herstellung des weltweit wichtigsten Weißpigments Titandioxid
- zur Gewinnung von Kupfer aus oxidischen Kupfererzen
- zur Gewinnung von Nickel aus Lateriten

- zur Gewinnung von Zink aus Zinkerzen nach dem nassen Verfahren
- zur Herstellung von Fluorwasserstoff und Flusssäure aus Flussspat
- zur Herstellung von Salzsäure bzw. Chlor aus Steinsalz
- zur Herstellung von Nitriersäure zusammen mit Salpetersäure als Grundlage für verschiedenste chemische Vorstoffe
- zur Herstellung von Caprolactam aus bestimmten Erdölderivaten als Vorprodukt des Kunststoffes Polyamid. Ammoniumsulfat, ein stickstoffhaltiges Düngemittel, fällt als Beiprodukt an.
- zur Herstellung von Cellulose aus Holz für die Papierherstellung nach den Sulfat- und Sulfitprozessen
- bei der Synthese (Alkylierung) bestimmter Kohlenwasserstoffe in Erdölraffinerien
- zum Beizen von Stählen
- zur Herstellung von Sulfaten, Thiosulfaten, Sulfiten, Sulfiden, Sulfonsäuren und zahlreichen anderen Schwefelverbindungen, die in unzähligen Anwendungen der Industrie und des Alltags benötigt werden
- als Batteriesäure in Bleiakkumulatoren (Autobatterien)

Schwefel, der nicht zur Schwefelsäure verarbeitet wird, findet Verwendung in der



- **Reifen- und Gummiindustrie**

Zur Gummiherstellung wird eine Kautschukmischung, bestehend aus Roh- oder Synthekautschuk, Schwefel (Mahlschwefel oder ölangereicherter Schwefel), Füllstoffen (wie Ruße, Quarzmehl, Kaolin oder Kreide), Weichmachern (meist Mineralöl) sowie verschiedenen Chemikalien und Katalysatoren erhitzt. Bei der folgenden chemischen Reaktion, der sogenannten Vulkanisation, die bei Temperaturen von 120 – 160 °C abläuft, werden die langkettigen Kautschukmoleküle durch Schwefelbrücken vernetzt. Hierdurch gehen die plastischen Eigenschaften des Kautschuks bzw. der Kautschukmischung verloren und die Mischung wird vom plastischen in einen elastischen Zustand überführt. Je mehr Schwefel eingesetzt wird, desto härter wird das Gummi. Für Weichgummi setzt man in den meisten Fällen 1,5 % bis 3 % Schwefel zu, im Extremfall bis zu 8 %. Mengen von 8 % bis 20 % Schwefel ergeben lederartiges Halbhartgummi, und bis zu 32 % Schwefel braucht man für Hartgummi. Erfinder des Verfahrens der Vulkanisation war der US-Chemiker CHARLES GOODYEAR (1800 – 1860).

- **Chemischen Industrie**

Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffdisulfid, CS_2) wird aus Methan und Granulatschwefel bei 600 °C mithilfe von Katalysatoren synthetisiert. Es wird in großen Mengen zur Herstellung von Cellulosefasern aus Zellstoff eingesetzt. Zudem ist es ein Lösungsmittel für Fette, Harze, Gummi und Kautschuk, während der sehr wirksame Einsatz von Schwefelkohlenstoff als Pflanzenschutzmittel seit über 20 Jahren verboten ist.

Ultramarin ist eine anorganische Pigmentfarbe, die bei der Erhitzung von pulverisiertem Kaolin, Natriumsulfat, Natriumcarbonat (Soda), Mahlschwefel und Aktivkohle entsteht. Als kommerzielle Farben sind ultramarinblau, ultramarinviolett, wie auch ultramarinrot im Einsatz. Zudem gibt es weitere, chemisch sehr komplexe schwarze, braune und dunkelblaue Farben auf Schwefelbasis, mit denen kostengünstig und waschecht Baumwolle gefärbt werden kann.

Die Vulkanisation von Kautschuk zur Produktion von Gummi, u. a. für Gummistiefel, ist weltweit einer der wichtigsten Verwendungsbereiche von Schwefel, Foto: Jolante Duba.





Netzschwefel als Pflanzenschutzmittel, vor allem gegen Mehltau im kommerziellen Weinbau, wird auch in Deutschland produziert, Foto: agrostulln GmbH (mit frdl. Genehmigung).

- **Schädlingsbekämpfung**

Im Pflanzenschutz wird Schwefel in Form von Netzschwefel oder Kaliumsulfid (sogenannte Schwefelleber) benutzt. Netzschwefel entsteht durch Erhitzen von Mahlschwefel und anschließendem Auskristallisieren in kaltem Wasser. Schwefelleber besteht aus Kaliumcarbonat (Pottasche) und Mahlschwefel, die zusammengesmolzen werden. Netzschwefel ist ein sehr fein vermahlene Pulver mit Zusatz von Netzmitteln (Tensiden), das sich dadurch gut in Wasser lösen lässt. Spritzungen mit Netzschwefel wirken gegen Schorf und insbesondere gegen Echten Mehltau, z. B. im kommerziellen Weinbau. Bei Falschem Mehltau und Schimmelpilz helfen sie kaum. Schwefelleber wirkt gegen Echten Mehltau, Schorf und die Schrotschußkrankheit. Die fungizide Wirkung beider Schwefelprodukte beruht darauf, dass auf der Blattoberfläche der Pflanze abgelagerte Schwefelpartikel unter Einwirkung von Feuchtigkeit, Licht und Sauerstoff zu Schwefeldioxid umgewandelt werden. Dieses Gas wirkt auch in geringen Mengen giftig auf Pilze und Insekten. Schwefelteilchen, die in die Pilzorganismen eindringen, töten diese von innen ab.

- **Pyrotechnik**

Aufgemahlener Schwefel ist mit einem Anteil von 10 – 20 % neben Kaliumnitrat (Salpeter, 67 – 80 %) und Kohlenstoff (Holzkohle, 10 – 25 %) einer der wichtigsten Bestandteile im Schwarzpulver und damit der Pyrotechnik. Schwefel setzt die Zündtemperatur in pyrotechnischen Sätzen erheblich nach unten, macht sie also "zündfreudiger". Bei der Verbrennung von Schwarzpulver laufen zudem viele verschiedene chemische Reaktionen ab, die Schwefel erfordern, so die Reaktion von

Kaliumnitrat mit Schwefel zu Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid und die darauffolgenden Explosionsreaktionen dieser Zwischenprodukte mit Kohlenmonoxid zu Stickstoff und Kohlendioxid.

- **Zündholzindustrie**

Mit Schwefel getränkte Zündhölzer wurden schon vor über 1.000 Jahren in China verwendet und im Mittelalter auch in Europa benutzt. Heute enthalten die meist aus Espenholz hergestellten Streichhölzer einen Zündkopf mit Kaliumchlorat und feingemahlenem Schwefel. Die Reibfläche besteht aus einer Mischung von Glaspulver und rotem Phosphor. Streicht man mit dem Zündkopf über die Reibfläche, reiben sich dort Spuren des Phosphors ab, der mit dem Kaliumchlorat zündet. Diese Mischung aus rotem Phosphor und Chlorat ist zwar hochexplosiv, führt jedoch in diesen geringen Mengen nur zur gefahrlosen Entflammung der brennbaren Stoffe und schließlich des Hölzchens.

- **Stahlindustrie**

Automatenstähle sind Stähle, die für das Zerspanen (Drehen, Fräsen, Bohren) auf automatisierten Werkzeugmaschinen optimiert sind. Diese Eigenschaften werden durch das Legieren mit Blei oder aus Umweltschutzgründen verstärkt mit Schwefel (0,25 %) und Mangan erreicht. Durch den Schwefelzusatz entstehen weiche, zeilenförmig ausgeprägte Mangansulfid-Einschlüsse im Stahl, an denen die Späne brechen. Der Schwefel, in Form von Granulatschwefel oder Stangenschwefel, wird gezielt durch spezielle Fülldrähte in die Gießpfanne eingebracht.



Die Herstellung von Schwarzpulver und damit auch Feuerwerk ist ohne Zusatz von Schwefel nicht möglich, Foto: nickgesell/pixabay.



Zündköpfe von Streichhölzern bestehen aus einer hochexplosiven Mischung aus Kaliumchlorat und Schwefel mit Zusätzen wie Leim, Paraffin oder Farbstoff, Foto: 024-657-834/pixabay.

- **Zuckerindustrie**

Großtechnisch gewonnener Zucker aus Zuckerrüben oder Zuckerrohr muss raffiniert, d. h. gereinigt werden, bevor er in den Handel gelangt. Auch ziehen die meisten Konsumenten weißen, gebleichten Zucker dem braunen Zucker vor. Zu den Prozessschritten der Raffination und Aufhellung gehört auch die Sulfitation, bei der Schwefeldioxid (gewonnen direkt in den Zuckerfabriken durch die Verbrennung von Stangen-, Granulat- oder Brockenschwefel in sogenannten „Schwefelöfen“) dosiert dem Zuckerrohssaft hinzugeben wird.



Zu den Prozessschritten der Raffination von Rohzucker gehört die dosierte Zugabe von Schwefeldioxid, das durch Verbrennen von Schwefel direkt in den Zuckerfabriken hergestellt wird, Foto: Sara-mukitza/pixabay.

- **Arzneimittelindustrie**

Schwefel ist ein Wirkstoff mit antimikrobiellen, antiparasitären und hornschichtlösenden Eigenschaften, der in der Medizin hauptsächlich für die Behandlung von Hauterkrankungen wie Akne, Krätze, Schuppen, Ekzemen, Pilzinfektionen, Seborrhö (übermäßiger Talgfluss) oder Rosazea (Hauterkrankung mit Rotfärbung im Gesicht) eingesetzt wird. Auch zahlreiche pharmazeutische Wirkstoffe enthalten Schwefel. Schwefelseife wird zur Reinigung und Pflege unreiner und fettiger Haut verwendet. Schwefelbäder dienen zur unterstützenden Therapie bei rheumatischen Erkrankungen.

- **Rauchgasreinigung**

Rauchgas entsteht bei den verschiedensten Verbrennungsprozessen und kann neben unterschiedlichen Staubpartikeln auch Öldämpfe, Säuredämpfe, Kohlenmonoxid und andere giftige Stoffe enthalten. Um die Umweltbelastung zu verringern, muss entstehendes Rauchgas aufgereinigt werden. Eine Möglichkeit zur Rauchgasreinigung ist die Elektrofiltration. Dabei werden Asche- und Staubteilchen in einem elektrischen Feld ionisiert und bleiben dann in Form einer Staubschicht an einer Elektrode

kleben. Um die Effizienz des Elektrofilters zu verbessern, kann Schwefeltrioxid (SO_3) zum Rauchgas zudosiert werden. Dazu wird zuerst Schwefel aufgeschmolzen und in flüssiger Form in einen sogenannten Schwefelbrenner geleitet, wo ein Schwefeltrioxid-Luft-Gemisch erzeugt wird. Dieses wird dann zum Rauchgas hinzudosiert. Das SO_3 reagiert mit der Flugasche und verändert dadurch den elektrischen Widerstand des Rauchgases. Diese Veränderung des Rauchgases erhöht die Abscheideleistung des Elektrofilters erheblich und hat in etwa denselben Effekt wie eine Verdoppelung des Filtervolumens.



- **Meerwasseraquarien**

In Aquarien dient Nitrat als Nahrungsgrundlage für Algen und ist häufig neben hohen Phosphatwerten die Hauptursache für unkontrollierten Algenwuchs. Eine weitere Auswirkung hoher Nitratwerte in Meerwasser ist, dass das Wachstum von kleinpolygonigen Steinkorallen stark gebremst wird und deren Farbintensität nachlässt. Sogenannte Schwefelfilter – gefüllt mit zwei Drittel Schwefelkugeln und einem Drittel Calciumcarbonat – zählen zu den effektiv-

ten Methoden, um Nitrat aus Aquarienwasser zu entfernen. Schwefel dient gleichzeitig als Siedlungsfläche und als Nahrungsgrundlage für denitrifizierende Bakterien. Diese Bakterien reduzieren das im Aquarienwasser befindliche Nitrat zu Stickstoff. Als weitere Produkte entstehen Sulfat und Säuren. Damit es zu keinem pH-Abfall im Aquarium kommt, werden die Säuren von dem eingesetzten Calciumcarbonat neutralisiert.

Zu hohe Nitratwerte in Meerwasser führen zu einer Bleichung der Korallen. Diesem Vorgang kann in Meerwasseraquarien durch Filterung mit Schwefel entgegengewirkt werden, Foto: pixabay.





Getrocknete Früchte werden zur Haltbarmachung mit Schwefeldioxid geschwefelt, Foto: szjeno09190/pixabay.

- **Landwirtschaft**

Bei der Schwefelernährung von Kulturpflanzen spielt die Schwefelnachlieferung aus dem Bodenvorrat eine entscheidende Rolle. Zur Schwefeldüngung werden häufig schwefelhaltige Stickstoffdünger eingesetzt, aber auch elementarer Schwefel ist geeignet. Dieser muss allerdings als feiner Mahlschwefel oder als Flüssigprodukt aufgebracht werden, um von Bakterien schnell zum pflanzenverfügbaren Sulfat umgewandelt werden zu können.



Auch in der ökologischen Landwirtschaft müssen Pflanzen mit Schwefel, einem elementaren Grundnährstoff, gedüngt werden. Foto: Schwoaze/pixabay.

- **Lebensmittelindustrie**

Die Schwefelung von Wein und getrockneten Früchten ist eine seit Jahrtausenden bekannte Konservierungsmethode. Konservierend wirkt dabei das heute nicht mehr direkt aus Schwefel, sondern aus verschiedenen schwefelhaltigen Chemikalien gewonnene Schwefeldioxid bzw. das in wässriger Lösung gebildete Sulfit, ein Salz der schwefeligen Säure. Die Schwefelung bewirkt, dass das Trockenobst hell bleibt und sich Mikroorganismen nicht vermehren können. In Wein wirkt Schwefeldioxid antimikrobiell und enzymdeaktivierend. Das Schwefeldioxid unterstützt zudem den sensorischen Geschmack und die Sulfite verhindern die Oxidation und damit das Umschlagen des Weins.

- **Batterieherstellung**

In Natrium-Schwefel-Batterien besteht die Anode aus geschmolzenem Natrium, die Kathode aus einem mit flüssigem Schwefel getränkten Graphitgewebe. Als Elektrolyt kommt ein natriumhaltiges Aluminiumoxid zum Einsatz. Natrium-Schwefel-Batterien benötigen hohe Betriebstemperaturen zwischen 270 und

350 °C. Sie haben eine vergleichsweise hohe Speicherdichte und werden weltweit als kleine bis mittlere stationäre Batterie-Speicherkraftwerke betrieben, die der Lieferung von Spitzenlast, der Netzstabilisierung im öffentlichen Stromnetz sowie dem Ausgleich volatiler erneuerbarer Energien dienen.

Im Gegensatz hierzu sind Lithium-Schwefel-Akkumulatoren noch in der Entwicklung. Hier besteht die Anode aus Lithium und die Kathode aus einem Schwefel-Kohlenstoff-Gemisch. Die Hauptschwierigkeit besteht gegenwärtig darin, stabile Zellen mit hohen Energiedichten und gleichzeitig vielen möglichen Ladezyklen zu entwickeln.

- **Bauindustrie**

Schwefelbeton ist ein künstlicher Stein, der aus einem heißen Gemisch von Sand, Kies oder Splitt mit 15 – 20 % modifiziertem und dadurch

plastischem Schwefel beim Abkühlen entsteht. Schwefelbeton besitzt gegenüber Standardbeton eine höhere Druck- und Zugfestigkeit sowie Frühfestigkeit und ist wesentlich korrosionsbeständiger gegenüber Säuren und Salzen. Er ist dort von Bedeutung, wo aggressive Chemikalien und grundwasserschädliche Stoffe zum Einsatz kommen bzw. gelagert oder umgefüllt werden. Im Vergleich zur USA kommt Schwefelbeton in Deutschland allerdings bisher kaum zum Einsatz.

In Deutschland werden große Mengen an Kunststoffen und Chemiefasern hergestellt, so dass dies der mit großem Abstand wichtigste Einsatzbereich von Schwefel bzw. Schwefelsäure ist. Es folgt die Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatprozess sowie die Produktion von Gummi. Alle weiteren Einsatzbereiche von Schwefel sind in Deutschland von weit nachrangiger Bedeutung.

Der Hybridgroßspeicher des Energieunternehmens EWE AG in Varel im Emsland ging Ende 2018 in Betrieb. Er dient zum Ausgleich kurzfristiger Frequenzschwankungen durch die Einspeisung erneuerbarer Energien in das Stromnetz. Die Lithium-Ionen-Batterien links (7,5 MW Gesamtspeicherkapazität/2,5 MWh Arbeitskapazität) erlauben einen raschen Zugriff auf die gespeicherte Energie, während die Natrium-Schwefel-Batterien rechts in den doppelstöckigen Containern (4,0 MW Gesamtspeicherkapazität/20 MWh Arbeitskapazität) dem längerfristigen Zwischenspeichern großer Kapazitäten dienen. Der japanische Keramikerhersteller NGK Insulators, Ltd. hat an bisher rund 200 Standorten weltweit derartige Natrium-Schwefel-Batterien mit einer Gesamtspeicherkapazität von 400 GWh aufgestellt, Foto: NGK Insulators, Ltd. (mit frdl. Genehmigung).







Aufgrund der Bedeutung der Herstellung von Chemiefasern/Kunststoffen sowie von Titandioxid (s. Kapitel 5) auf den Schwefelverbrauch in Deutschland sollen diese beiden Anwendungsgebiete etwas näher erläutert werden.

- **Chemiefasern/Kunststoffe**

Die weltweit wichtigsten Chemiefasern, die seit über 80 Jahren unter den Handelsnamen Nylon oder Perlon bzw. chemisch unter der Bezeichnung Polyamid 6 bekannt sind, werden synthetisch durch Polymerisation des Vorprodukts Caprolactam hergestellt. Nylon in Faserform findet sich nicht nur in Strumpfhosen, sondern auch in Teppichböden, Textilien, Bürsten und Pinseln sowie Industriegarnen, z. B. für Fischernetze. Thermoplastische Kunststoffe aus Nylon kommen in der Automobilindustrie (z. B. für Zahnriemen), als Kabelummantelung oder zur Produktion von Spezialfolien, z. B. für die Verpackung von Lebensmitteln, zum Einsatz.

Caprolactam wird meist aus den Erdölderivaten Cyclohexan oder seltener Phenol über verschiedene Zwischenprodukte und in Gegenwart von Schwefelsäure synthetisiert. Je nach Verfahren benötigt man dabei 1,8 – 1,9 t Schwefelsäure pro Tonne Caprolactam, wobei als Beiprodukt 1,5 – 4,5 t Ammoniumsulfat anfallen. Ammoniumsulfat dient als Stickstoffdüngemittel, Brandschutzmittel, Streusalz im Winterdienst, zum Beizen von Leder und für verschiedene andere Anwendungen.

Die derzeitige Weltjahresproduktion an Caprolactam liegt bei rund 6,5 Mio. t im Wert von rund 13 Mrd. €. Hersteller von Caprolactam in Deutschland sind die BASF SE in Ludwigshafen sowie die DOMO Caproleuna GmbH in Leuna mit Jahreskapazitäten von 400.000 t bzw. 170.000 t. Beide Unternehmen erzeugen die von ihnen benötigte Schwefelsäure durch Verbrennen von Flüssigschwefel mittels Schwefelbrenner.

Hüllen für Heißluftballone bestehen aus dünnem und reißfestem Nylon, das einseitig mit Polyurethan beschichtet ist, um genügende Dichtigkeit zu gewährleisten. Dieser Stoff ist sehr leicht und hitzebeständig, Foto: Timrael/pixabay.

- **Titandioxid**

Titandioxid (TiO_2) ist das weltweit bevorzugte Weißpigment. Es hat aufgrund seiner hohen Deckkraft, Leuchtkraft und seines Weißegrads, seiner Reaktionsträgheit und chemischen Stabilität, seiner hohen thermischen und UV-Stabilität sowie seiner Nicht-Toxizität im gebundenen Zustand alle anderen Weißpigmente vom Markt verdrängt. Titandioxid findet sich in Farben und Lacken, Kunststoffen, Gummi, Papier, Keramik, Zahnpasta, Sonnenschutz-, Arznei- und Lebensmitteln und vielen anderen Produkten des Alltags. Mit nur wenigen Ausnahmen verdanken die weißen Materialien in fast allen Einsatzgebieten weltweit ihre „Farbe“ TiO_2 -Pigmenten.

Es gibt zwei industrielle Verfahren zur Herstellung von Titandioxid, wobei das ältere Sulfatverfahren bereits seit 1919 industriell angewandt wird. Hierbei wird feingemahlenes und angereichertes Titanerz mit konzentrierter (96 %iger) Schwefelsäure aufgeschlossen.

Dabei reagiert das im Erz enthaltene Eisenoxid zu Eisensulfat, das Titanoxid zu Titanylsulfat. Das Eisensulfat („Grünsalz“) wird in getrockneter Form in der Abwasseraufbereitung, zur Bindung von Schwefelwasserstoff sowie als Düngemittel eingesetzt. Das Titanylsulfat zerfällt mit Wasser weiter zu Titanoxidhydrat, das nach einer Wäsche in großen Drehrohröfen bei 800 bis 1.000 °C zu reinweißem Titandioxid geglüht wird. Die ebenfalls anfallende verdünnte (ca. 23 %ige) Schwefelsäure („Dünnsäure“) wird bis auf eine Konzentration von ca. 80 % angereichert und dann erneut verwendet. Pro Tonne nach dem Sulfatverfahren hergestellten TiO_2 werden je nach Titanerz 1,4 – 4,0 t Schwefelsäure benötigt und 0,6 – 2,7 t Eisensulfat produziert.

Die derzeitige Weltjahresproduktion an Titandioxid liegt bei rund 6,0 Mio. t im Wert von rund 20 Mrd. €. Weitergehende Informationen zur Produktion und Wertschöpfung von Titandioxid in Deutschland sind in Kapitel 5 zu finden.



Ohne Titandioxid, dem weltweit wichtigsten Weißpigment, gäbe es keine ungiftigen weißen Farben, Lacke, Plastik, Papier oder Sonnenschutzmittel, Foto: stux/pixabay.

3

Rohstoffanforderungen

3.1 Graphit

Erhöhte man früher den Kohlenstoffgehalt des an Graphit bereits angereicherten weichen Verwitterungserzes (vgl. Kapitel 4.1) nur durch Zerstampfen der Begleitminerale und danach Aussieben der Graphitflocken, so haben sich die Aufbereitungsmöglichkeiten und auch -anforderungen seitdem stark verändert. Bereits im Jahr 1877 wurde von zwei im Graphitbergbau bei Passau tätigen Gebrüdern erstmals mittels Wasser und Öl und unter Zuhilfenahme von Dampfblasen der Graphit aus dem zerkleinerten Erz abgetrennt – die Methode der Flotation war erfunden.

Heute wird das im bayerischen Kropfmühl abgebaute Erz mittels verschiedener Brecher zerkleinert und danach in einem Roherzbunker zwischengehalten. Bei Bedarf wird es von dort abgezogen und in einer Kugelmühle unter Zugabe eines Flotationshilfsmittels und Wasser aufgemahlen. In einer Batterie von hintereinandergeschalteten Flotationszellen und weiteren Mühlen wird danach das ursprünglich bis zu 35 % C (= Kohlenstoff) enthaltene Graphiterz immer weiter bis auf maximal 98 % C angereichert und auch bis < 2 µm aufgemahlen. Bei den in Kropfmühl verwendeten Flotationszellen handelt es sich um langjäh-

rige Eigenentwicklungen, bei denen unter Rühren Wasser und Luft zugeführt wird. Der konzentrierte Graphitschaum schwimmt auf und wird automatisch abgeschöpft, während die unerwünschten Nebenbestandteile aus dem Roherz als Verunreinigungen auf dem Boden verbleiben. Für Sorten mit einem Graphitgehalt von > 98 % sind nach der Flotation weitere Aufbereitungsschritte notwendig. Bei der chemischen Reinigung, z. B. mit Flusssäure oder Sodaschmelzen, sind Reinheitsgrade von > 99,5 % C und bei der chemisch-thermischen Reinigung, unter Verwendung von Chlor oder Fluor bei Temperaturen bis 3.000 °C, sogar Reinheitsgrade von 99,99 % C erzielbar. In beiden Verfahren geht es darum, den Gehalt an Silikaten und Sulfiden aus den Verwachsungen mit Graphit zu verringern.

Nach ihrer Konzentration und Reinigung müssen die Graphitkonzentrate noch entwässert, getrocknet, gesiebt sowie ggf. gemischt und vermahlen werden. Mehr als 70 verschiedene Graphitsorten werden auf diese Weise erzeugt, die sich im Kohlenstoffgehalt, dem Aschegehalt (Verbrennungsrückstand der mineralischen Nebenbestandteile), der Korngrößenverteilung, der spezifischen Oberfläche, dem Schüttgewicht und auch in der Mahlart (= Kornform) voneinander unterscheiden.



Flotation von Graphitkonzentrat im Graphitwerk Kropfmühl in Bayern, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

Bei ungemahlenem Flockengraphit wird nach der Korngröße unterschieden. Üblicherweise werden alle Sorten mit Durchschnittskorngrößen $> 150 \mu\text{m}$ als Flocken bezeichnet und alle $< 150 \mu\text{m}$ als Puder. Große Naturflocken besitzen $> 250 \mu\text{m}$, mittlere Naturflocken $200 - 250 \mu\text{m}$ und kleine Naturflocken $150 - 200 \mu\text{m}$ Korngröße. Die Flockensorten bei Siebprodukten liegen zwischen $150 \mu\text{m}$ und ca. $1.000 \mu\text{m}$ (1 mm), die Pudersorten zwischen ca. $50 \mu\text{m}$ und $150 \mu\text{m}$. Noch feinere Produkte werden normalerweise durch Mahlung hergestellt, wobei die Mahlprodukte Durchschnittskorngrößen zwischen $1 \mu\text{m}$ und $50 \mu\text{m}$ besitzen.

Die niedrigsten Anforderungen an Graphite mit Gehalten von zum Teil nur $40\% \text{ C}$ stellt die Gießerei-Industrie. Jedoch müssen die restlichen Beimengungen die üblichen Temperaturen beim Gießen ohne Änderung von Chemismus und Volumen aushalten. Bei fast allen sonstigen Anwendungen müssen die C-Gehalte 85% , vielfach jedoch sogar 90% deutlich übersteigen.

Im Einzelnen gilt:

- Für die Herstellung von Kern- und Formschichten (trennender Überzug zwischen Sand und Metall) in der **Gießerei-Industrie** muss amorpher Graphit $> 70\% \text{ C}$ und Flockengraphit $> 80\% \text{ C}$ bei einer durchschnittlichen Flockengröße von $75 \mu\text{m}$ besitzen. Für Formschwärzen muss amorpher Graphit $> 40\% \text{ C}$ beinhalten. Sulfide sind unerwünscht und Quarz sowie Glimmer sind nur in geringen Menge tolerierbar.
- Als Additiv in **leitfähigen Überzügen bzw. Korrosionsschutzfarben** wird fein gemahlener amorpher Graphit genutzt, der keine besonderen Qualitätsanforderungen erfüllen muss. Gehalte von $50 - 55\% \text{ C}$ sind ausreichend und Beimengungen von $20 - 25\%$ Silikaten sowie niedrige Gehalte von Pyrit und Glimmer tolerierbar.
- Schmelz- und Gusstiegel in der **Feuerfest-Industrie** werden aus Flockengraphit mit $> 85\% \text{ C}$ und einer Flockengröße von durchschnittlich $150 \mu\text{m}$ hergestellt. Wesentlich größere Flocken sind jedoch erwünscht, dazu sehr niedrige Gehalte an Eisenoxiden, Glimmer und kohligem Material. Pyrit darf nicht vorhanden sein. Zur Herstellung von Feuerfeststeinen werden amorpher Graphit $> 70\% \text{ C}$ und/oder Flockengraphit $> 90\% \text{ C}$ sowie durchschnitt-



Thermische Reinigung von Graphit im Graphitwerk Kropfmühl in Bayern, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).



Nicht nur in modernen Lithium-Ionen-Batterien, sondern auch in konventionellen Batterien, z. B. in Alkali-Mangan-, Nickel-Cadmium- oder Zink-Kohle-Zellen, kommt Naturgraphit als oxidationsstabiler Leitfähigkeitszusatz zum Einsatz. Auch hierfür muss der Graphit spezielle Anforderungen erfüllen, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

liche Flockengrößen von $150 - 180 \mu\text{m}$ verwendet. Der Aschegehalt sollte $< 2\%$ und der Formfaktor $20 : 1$ betragen.

- Für die Produktion von **Bremsbelägen** wird häufig eine Mischung aus natürlichem und synthetischem Graphit im Verhältnis von $60 : 40$ sowie von Flocken- und Pudergraphit eingesetzt. Der C-Gehalt muss bei mindestens 90% liegen und die durchschnittliche Flockengröße $< 75 \mu\text{m}$ betragen. Am besten besitzen sogar $96 - 98\%$ der Flocken eine Korngröße $< 45 \mu\text{m}$. Abrasive Minerale wie Quarz und Feldspat werden nicht toleriert.
- In der Herstellung von **Trocken- und Alkali-Batterien** wird meist gemahlener natürlicher Graphit eingesetzt, aber auch die Verwendung von synthetischem Graphit ist möglich.

In Trockenbatterien müssen 85% der Flocken eine Korngröße $< 75 \mu\text{m}$ besitzen und der C-Gehalt $> 88\%$ betragen. In Alkali-Batterien werden Flocken zwischen 5 und $75 \mu\text{m}$ Korngröße bei einem Mindest-C-Gehalt von 98% eingesetzt. Schwermetallverunreinigungen, z. B. durch Cu, Co, Sb oder As sind unerwünscht; der S-Gehalt muss bei $< 0,5\%$ liegen.

- Für Bipolarplatten in **Brennstoffzellen** kommen grobkörnige ($100 - 300 \mu\text{m}$) und reine ($97 - 99,5\%$ C) Flockengraphite zum Einsatz.
- **Kohlebürsten** für Elektromotoren werden aus natürlichem Graphit oder Venengraphit mit hoher Reinheit von $94 - 99,95\%$ C hergestellt. Zumindest ein Teil der Flocken sollte Korngrößen $> 100 \mu\text{m}$ haben. Die Silikat- und Asche-Gehalte müssen bei $< 1\%$ liegen.
- Für Blähgraphit zur Herstellung für **Graphitfolien und -platten** sowie **Hochleistungsdichtungen und Flammenschutzadditiven** wird grobkörniger Flockengraphit mit Flockengrößen zwischen $250 \mu\text{m}$ und 2mm sowie hohen C-Gehalten $> 90\%$ eingesetzt. Zudem werden niedrige Na-Gehalte gefordert und lösliche Chloride werden nicht toleriert.
- Als **Feststoffschmiermittel** muss der verwendete Flockengraphit $98 - 99\%$ C und Flockengrößen zwischen 50 und $100 \mu\text{m}$ besitzen. Geringe Gehalte an abrasiven Mineralen, wie Quarz und Feldspat, sind zulässig, jedoch keine Metallsulfide, wie Pyrit, da diese schwefelige Säuren bilden.
- **Sinterwerkstücken** wird natürlicher oder synthetischer Graphit mit C-Gehalten von $96 - 99,5\%$ und Flockengrößen von idealerweise durchschnittlich $5 - 7 \mu\text{m}$ zugegeben.
- **Bleistiftminen** werden mithilfe von amorphem oder sehr feinem ($96 - 98\%$ $< 45 \mu\text{m}$) und dann weiter aufgemahlenem ($< 2 \mu\text{m}$) Flockengraphit hergestellt, der zwischen 90 und 96% C besitzen sollte. Hochwertige Bleistifte enthalten stets Flockengraphit.

- **Verfüllmaterial für flache Geothermiebohrungen** enthält amorphes Graphit mit Korngrößen von $3 - 4 \mu\text{m}$ und C-Gehalten von $88 - 92\%$.
- An **Absorbermaterial** in Kernforschungsanlagen werden die höchsten Qualitätsansprüche gestellt. Der hierfür verwendete (synthetische) Graphit muss $> 99,98\%$ C und einen Asche-Gehalt von $< 0,04\%$ besitzen. Auch die Maximalgehalte an Seltenen Erden, B, V, Ca und Ti sind auf 1ppm begrenzt.
- Auch **Graphitelektroden für metallurgische Prozesse** werden aus hochreinem synthetischen Graphit gefertigt, der $> 99,70\%$ C enthalten muss. Auch an andere potenzielle Verunreinigungen werden Anforderungen gestellt, wie $< 0,11\%$ CaO, $< 0,03\%$ S, $< 9 \text{ppm}$ V_2O_5 , $< 5 \text{ppm}$ MgO und $< 0,1 \text{ppm}$ P.



Bei dem Graphit aus dem Bayerischen Wald handelt es sich um makrokristallinen Flockengraphit mit Flockengrößen von mindestens 100 µm, durchschnittlich 200 µm. Er wird vor allem für Anwendungen mit eher niedrigen Anforderungen an den C-Gehalt eingesetzt, wo jedoch nicht nur der Graphit, sondern auch eine konstante Zusammensetzung der mineralischen Nebenbestandteile im Erz eine wichtige Rolle spielen. Beispiele sind Elektrobürsten oder Bremsbeläge. Dort ist es von Vorteil, wenn auch silikatische Bestandteile im Graphit vorhanden sind, um eine gewisse Abrasivität der finalen Rezeptur zu gewährleisten. Aufgrund des Vorkommens des Kropfmühler Graphit im Hartgestein wäre eine Hochreinigung zwar auch möglich, jedoch mit hohen Kosten verbunden.

Der aus der Flotation gewonnene Kropfmühler Graphit ist schwefelreich mit einem relativ hohen Schüttgewicht und Stampfvolumen und kann für



Graphit aus dem Bayerischen Wald ist Bestandteil vieler in Deutschland hergestellter Bremsbeläge, Foto: capri23auto/pixabay.

einige Anwendungsbereiche ohne weitere Reinigung eingesetzt werden:

- Siebprodukte mit Reinheitsgraden von 90 – 92 % C für die Herstellung von Bremsbelägen
- als Bestandteil von akustischen Dämmmaterialien, vor allem für die Automobilzulieferindustrie
- aufgemahlen für die Produktion von Kohlebürsten und Bleistiften
- fein aufgemahlen als Feststoffschmierzusatz

Für die Produktion von Anoden in Lithium-Ionen-Akkus ist der Kropfmühler Graphit eher nicht geeignet, er ist also kein strategischer Rohstoff zur Umsetzung der Energiewende.

Zur Produktion von Kohlebürsten wird Graphit hoher Reinheit benötigt, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

3.2 Schwefel

Die verschiedenen, zur Produktion von Industrieschwefel benutzten Ausgangsrohstoffe (siehe Kapitel 4.2) besitzen häufig sehr individuelle, in der Weiterverarbeitung jedoch teils störende Beimengungen. Dabei handelt es sich mit wenigen Ausnahmen um toxische Schwermetalle, freien Schwefelwasserstoff oder freie Schwefelsäure, die schon in geringsten Anteilen unerwünscht sind. Der Produktion von hochreinem Industrieschwefel kommt jedoch zugute, dass dieser in Deutschland mit ganz wenigen Ausnahmen in sogenannten Claus-Anlagen gewonnen wird. Diese Anlagen produzieren hochreinen Flüssigschwefel mit einem Schwefelgehalt von mindestens 99,9 %.

Aufgrund der hohen Bedeutung der Claus-Anlagen für die von der weiterverarbeitenden Industrie geforderten Reinheit von Industrieschwefel soll deren Funktionsweise etwas näher beschrieben werden. Namensgeber ist der Chemiker CARL FRIEDRICH CLAUS (1827 – 1900), der sein Verfahren zur industriellen Herstellung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff im Jahr 1883 patentieren ließ.

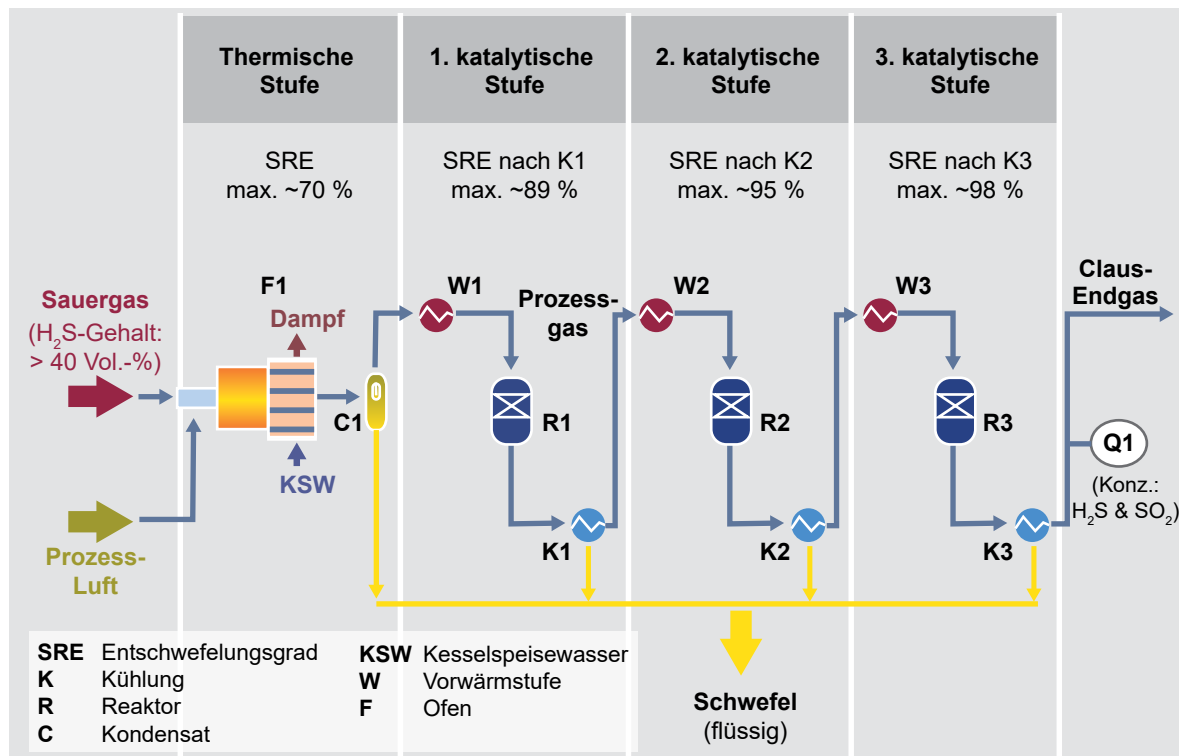
Ausgangsrrohstoff für alle Claus-Anlagen ist stets das sogenannte Claus-Gas, das unabhängig vom Ausgangsrrohstoff anfällt. Es handelt sich um ein von Wasser (z. B. mitgefördertes Lagerstättenwasser), flüssigen Kohlenwasserstoffen und Schwefelverbindungen, Ammoniak und Feststoffen (z. B. Sand, Teer) gereinigtes Gas aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen (z. B. Methan), Kohlendioxid, verschiedenen gasförmigen Schwefelverbindungen sowie zum Teil Stickstoff und Edelgasen (z. B. Helium). Zusätzlich wurden häufig durch eine vorgeschaltete „Gaswäsche“ ein Großteil anderer Gase bereits ausgewaschen und dadurch im Claus-Gas vor allem die „sauren Gase“ (Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid und Kohlendioxid) angereichert. Für einen hohen Umsetzungsgrad im Claus-Prozess muss der Schwefelwasserstoffgehalt im Claus-Gas möglichst konstant sein und bei mindestens 40 % liegen.

Das eigentliche technische Verfahren besteht aus drei Stufen:

Zuerst wird in einem sogenannten Claus-Ofen bei Temperaturen von rund 1.250 °C durch teilweises Verbrennen des Schwefelwasserstoffs mit Luft oder einem Luft-Sauerstoff-Gemisch Schwefeldioxid erzeugt. Dieses reagiert zum Teil sofort mit dem Schwefelwasserstoff zu elementarem, flüssigen Schwefel. Ungefähr 60 – 70 % der maximal möglichen Schwefelmenge werden bereits hier gewonnen, sofern der Schwefelwasserstoffgehalt des Claus-Gases ausreichend hoch ist. Hinter dem ersten Schwefelabscheider wird das Restgas auf ca. 300 °C abgekühlt und dann weitergeleitet.

In meist drei aufeinander folgenden Reaktoren wird nun weiterer Schwefel gewonnen. Zur Beschleunigung der Reaktion wird als Katalysator synthetisches Aluminiumoxid oder Titandioxid eingesetzt. Um eine maximale Ausbeute bei gleichzeitig akzeptabler Reaktionszeit zu erzielen, liegt die Temperatur im ersten Reaktor bei 305 – 350 °C, im zweiten bei ca. 225 °C und im dritten bei 180 – 200 °C. Hinter jedem Reaktor wird der erzeugte Schwefel durch Kühlung des Gasgemischs flüssig abgeschieden und in einer sogenannten Schwefelgrube (= Tank) gesammelt. Die gesamte Ausbeute an Schwefel beträgt bei drei katalytischen Stufen bis zu 98 %.

Im Claus-Endgas hinter der letzten katalytischen Stufe befinden sich neben Stickstoff, Wasserdampf, Wasserstoff, Edelgasen, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid immer noch Spuren verschiedenster Schwefelgase, die entfernt werden müssen, um Geruchsbelästigungen und Umweltschäden zu minimieren (die Geruchsschwelle für Schwefelwasserstoff liegt bei nur 0,1 ppm, d. h. einem Molekül Schwefelwasserstoff auf 10 Millionen Moleküle Luft). Hierzu sind mehr als ein Dutzend unterschiedliche Varianten zur Feinentschwefelung im Einsatz. In hohem Maße durchgesetzt hat sich mittlerweile ein Verfahren, das auf der Umsetzung aller vorhandener Schwefelkomponenten zu Schwefelwasserstoff basiert – der dann erneut in den Claus-Ofen eingeleitet wird. Damit sind über den gesamten Claus-Prozess Schwefelrückgewinnungsraten von über 99,8 %, heutzutage meist sogar 99,99 % realisierbar. Da dennoch im Endgas immer noch geringste Konzentrationen von Schwefelverbindungen vorhanden sind, werden diese abschließend zu Schwefeldioxid oxidiert und über hohe Schornsteine in die Atmosphäre entlassen.



Fließschema einer Claus-Anlage zur Herstellung von elementarem Schwefel, Grafik: Steudel/Wikipedia.

Der in einer Reinheit von > 99,9% S erzeugte Claus-Schwefel wird im Regelfall nicht weiter aufgereinigt, sondern in flüssiger (> 80% Marktanteil) oder auch verfestigter Form (< 20% Marktanteil), d. h. als

- Flüssigschwefel
- Brockenschwefel
- Mahlschwefel (< 63 µm oder < 45 µm)
- Mahlschwefel mit verschiedensten Zusätzen nach Kundenwunsch
- Granulatschwefel (Pastillen) in verschiedenen Korngrößen (0,25 – 1,6 mm, 0,3 – 3 mm, 0,5 – 2 mm, 2 – 8 mm, 2 – 10 mm)
- Flockenschwefel
- Stangenschwefel
- Plättenschwefel oder
- Schwefelkugeln

für die verschiedenen Anwendungsgebiete vertrieben. Als beste und gesuchte Farbqualität gilt weltweit „bright yellow“ (= leuchtend gelb). Für einige Anwendungszecke (s. Kapitel 2.2) wird der Mahlschwefel mit Mineralöl oder auch einer speziellen synthetischen Form von Kieselsäure („pyrogenes Siliziumdioxid“) versetzt.

Lagerung und Weiterverarbeitung von Schwefel geschehen stets unter besonderen Schutzbedingungen, da er selbstentzündend, leicht brennbar und Schwefelstaub explosionsgefährdet ist. Zudem bilden sich unter Lufteinfluss ständig minimale Mengen an Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid neu, die trotz der sehr geringen Mengen gesundheitsgefährdend und daher unerwünscht sind.

In Deutschland gibt es nur zwei Schwefelgroßhändler, die für fast alle deutschen Schwefelproduzenten den Vertrieb übernehmen. Es sind dies die Aglobis GmbH (Homepage: www.aglobis.com) in Essen, seit 2017 ein Tochterunternehmen des japanischen Handelshauses Mitsui & Co., Ltd., und die Solvadis Deutschland GmbH (Homepage: www.solvadis.com) in Frankfurt a. M., seit 2017 ein Tochterunternehmen des japanischen Handelshauses Sojitz Corporation.

An die chemische Reinheit von Schwefel werden neben dem auch international geforderten Mindestgehalt von 99,9 % S von verschiedenen Kunden noch weitere Anforderungen gestellt. Diese sind:

- < 0,03% C
- < 0,02% Asche
- < 0,01% Säure in Form von H_2SO_4
- < 10 ppm H_2S
- < 5 ppm As (für Schwefelsäureherstellung für die chemische Industrie < 1 ppm As)
- < 5 ppm Se (für Schwefelsäureherstellung für die chemische Industrie < 1 ppm Se)
- < 5 ppm Te (für Schwefelsäureherstellung für die chemische Industrie < 1 ppm Te)

sowie zum Teil vom Ausgangsrohstoff abhängig:

- < 0,05% Kohlenwasserstoffe
- < 0,02% Feuchte
- < 0,01% feste organische Bestandteile

- < 0,01% Fremdverunreinigungen (Sand, Papier, Holz o. a.)
- < 1 ppm Hg (Spezifikation in Diskussion)
- < 1 ppm Cd (Spezifikation in Diskussion)

Pharmazeutischer Schwefel ist stets fein aufgemahlen, muss mindestens 99,95% S enthalten und frei jeglicher Schwermetalle sein. Auch an Schwefel zur Herstellung von Schwefelsäure mittels Schwefelbrenner für die chemische Industrie werden sehr hohe Anforderungen gestellt, vor allem was den Aschegehalt betrifft.

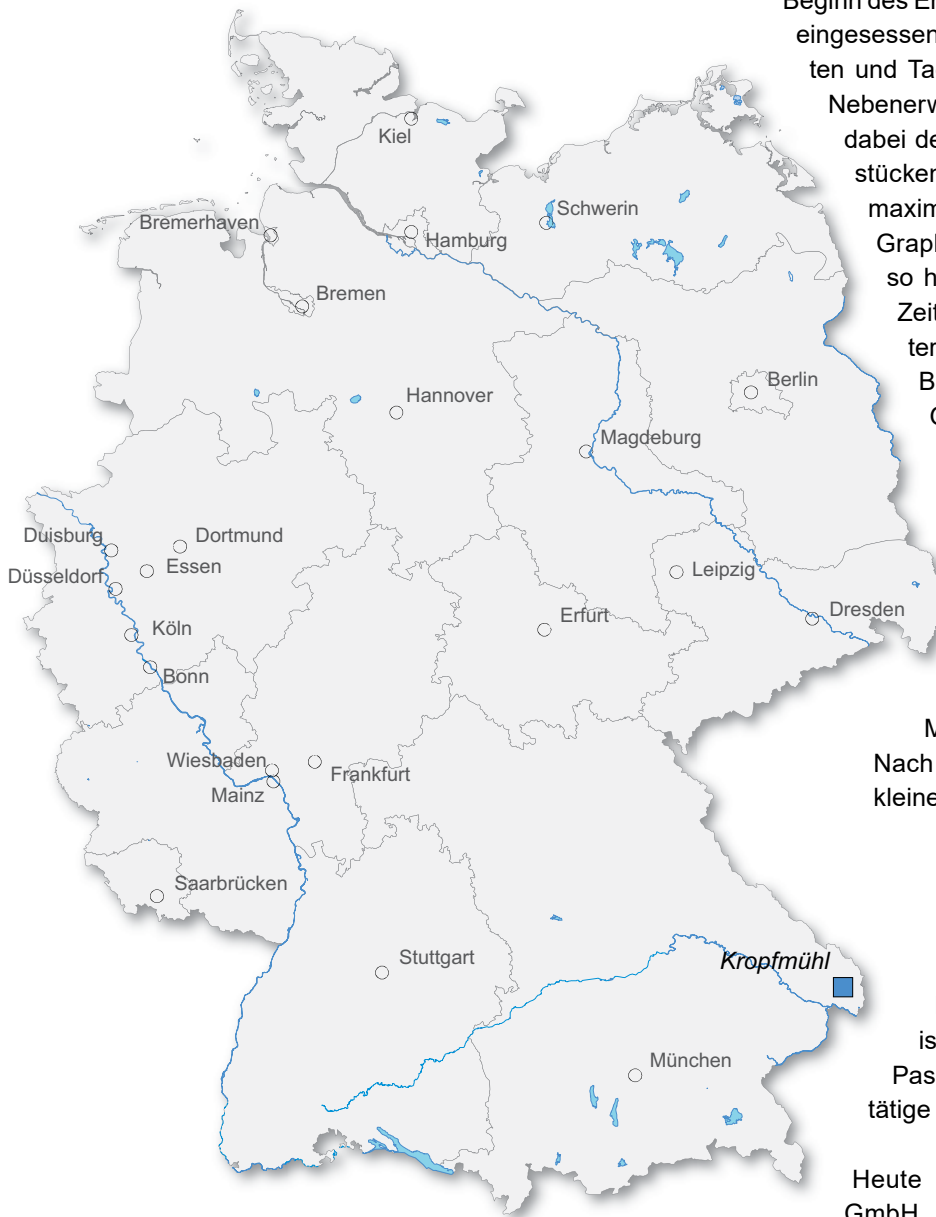


Verfestigter Schwefel wird in einer Vielzahl von Formen vertrieben, das Bild zeigt eine Auswahl davon, Foto: CS Additive GmbH (mit frdl. Genehmigung).

4

In Abbau stehende
Lagerstätten in Deutschland

4.1 Graphit



Abbaustellen von Graphit in Deutschland, Karte: BGR

Graphit ist in Deutschland mit wenigen unbedeutenden Ausnahmen nur aus einem rund 150 km² großen Gebiet im südöstlichen Bayerischen Wald zwischen Donau und Hauzenberg, d. h. nordöstlich von Passau in Niederbayern, bekannt. In diesem Raum wurden wohl schon in der Jungsteinzeit, also seit mindestens 4.000 Jahren, verwitterte und daher leicht aufbereitbare Graphiterze abgebaut. Erste urkundliche Erwähnung findet der Graphitbergbau im Bayerischen Wald um das Jahr 1400,

als Alchimisten und Metallgießer Graphittiegel für ihre Experimente benutzten. Später, bis zum Beginn des Ersten Weltkriegs, betrieben die alteingesessenen Landwirte mithilfe von Knechten und Tagelöhnern den Graphitabbau als Nebenerwerb im Winterhalbjahr. Sie folgten dabei den Graphitlagen auf ihren Grundstücken von der Erdoberfläche bis in maximal 30 m Tiefe. Darunter war das Graphiterz unverwittert und deshalb so hart, dass man es zur damaligen Zeit nicht verwenden konnte. Im Winterhalbjahr 1851/52 wurden so zum Beispiel im Passauer Revier in 26 Gruben mit 60 Arbeitern 530 t weiches Graphiterz im Wert von 17.209 Gulden gefördert.

Mit dem Ersten Weltkrieg wurde Graphit ein kriegswichtiger Rohstoff und im Jahr 1916 das schon damals wichtigste Bergwerk in Kropfmühl von der Militärverwaltung übernommen. Nach dem Krieg blieben nur einige kleinere bäuerliche Graphitgruben und fünf Graphitbergwerke in Produktion. Die 1916 gegründete Graphit Kropfmühl AG übernahm bis zum Jahr 1937 alle anderen verbliebenen Gruben, Bergwerke und Abbaurechte und ist seitdem das einzige noch im Passauer Revier im Graphitbergbau tätige Unternehmen.

Heute ist die Graphit Kropfmühl GmbH (Homepage: www.gk-graphite.com) mit Hauptsitz in Hauzenberg ein

Tochterunternehmen der niederländischen AMG Advanced Metallurgical Group N.V. mit Graphitbergwerken nicht nur in Kropfmühl, sondern auch in Sri Lanka und Mosambik sowie Verarbeitungsstandorten auch in der Tschechischen Republik und China. In Kropfmühl befinden sich neben dem Hauptverwaltungssitz und einem Untertagebergwerk auch noch das Forschungs- und Entwicklungszentrum des Unternehmens sowie ein Graphitmuseum. In Kropfmühl wird Naturgraphit aus aller Welt veredelt, Schmierstoffprodukte in Pulverform sowie Graphitdispersionen und Graphitformteile hergestellt.



Die untertägige Gewinnung im Graphitbergwerk Kropfmühl erfolgt mittels Bohren und Sprengen in der Regel durch zwei am gleichen Ort arbeitende Bergleute, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).



Die Fläche, die das Graphitbergwerk Kropfmühl heute untertage einnimmt, erstreckt sich über ca. 3.500 m in Ost-West- und 1.000 m in Nord-Süd-Richtung. Die Länge der noch offenen Strecken und Querschläge, verteilt auf 16 Sohlen, beträgt mehr als 100 km. Im produzierenden Bergwerk wird derzeit auf der 9. Sohle (165 m Tiefe) und 10. Sohle (200 m Tiefe) gefördert, während man im 1983 eröffneten Besucherbergwerk (Homepage: www.graphit-bbw.de) auf der 4. Sohle in ca. 45 m Tiefe geführt wird.

Das sehr harte Graphiterz enthält typischerweise 20 – 35%, durchschnittlich ca. 25% Kohlenstoff. Es wird traditionell durch Bohren und Sprengen gelöst und an mehreren Gewinnungsstellen abgebaut. In der Regel arbeiten zwei Bergmänner an jeweils einer Gewinnungsstelle.

Geologisch handelt es sich bei den graphitführenden Gesteinen nördlich Passau um 510 – 450

Mio. Jahre alte Ton- und Kalksteine, die vor ca. 330 Mio. Jahren sehr stark thermisch und tektonisch überprägt und dabei zu Gneisen und Marmoren umgewandelt wurden. Ehemals eingelagerte Ablagerungen aus Algen und Faulschlamm-sedimenten liegen heute als Graphitlagen vor. Im Zuge dieser Umwandlung drangen auch magmatische und vulkanische Gesteine in die Gesteinsabfolge ein. All diese Gesteine sind heute stark verfaltet, verschuppt und zerschert sowie durch Störungen zerschnitten und daher größtenteils von geringer Ausdehnung. Meinte man früher örtlich bis zu 30 Graphitlagen von mm- bis cm-Mächtigkeit in einer fast 10 m mächtigen Gneisserie, andernorts mehrere Graphitflöze von dm- bis m-Mächtigkeit in einer an Marmor reichen Serie von über 50 m Mächtigkeit unterscheiden zu können, handelt es sich zumindest in der Lagerstätte von Kropfmühl nur um ein einziges, stark deformiertes Graphit-Gneis-Flöz.



Das Graphiterz aus Kropfmühl enthält durchschnittlich 25% Kohlenstoff, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

4.2 Schwefel






4.2.1 Schwefel aus Erdgas

Schwefel, oder vielmehr Schwefelwasserstoff, ist weltweit in allen Erdgaslagerstätten ein besonders unerwünschtes Begleitgas, da es korrosiv und zudem hochgiftig ist. Für eine Weiterleitung in das Gasnetz sind nur Konzentrationen von < 5 mg Schwefelwasserstoff pro Kubikmeter Gas zugelassen. Erstaunlicherweise sind viele Erdgaslagerstätten fast frei von Schwefelwasserstoff, andere wiederum reich an diesem Gas.

Forschungen haben gezeigt, dass hohe Schwefelwasserstoffgehalte (> 5 Vol.-%, Volumenprozent) erst bei Lagerstättentemperaturen oberhalb ca. 125 °C, d. h. in Norddeutschland in Tiefen > 3.000 m auftreten. Die höchsten Gehalte (> 30 Vol.-%) finden sich dabei in Erdgasen, die aus Feldern mit großen Mächtigkeiten von Calciumsulfat (Anhydrit) im Untergrund gefördert werden. Hierbei stammt der Schwefelwasserstoff vor allem aus der Umwandlung von Calciumsulfat in Calciumcarbonat (Calcit) durch Kohlenwasserstoffe in Klüften des Speichergesteins. In Lagerstätten mit nur geringen Gehalten an Schwefelwasserstoff und Temperaturen deutlich unter 100 °C entstand dieser dagegen bakteriell (Reduktion von Sulfat durch anaerobe Bakterien) oder aus der Zersetzung schwefelhaltiger organischer Substanz.

In den 1950er Jahren wurden im Raum südlich Oldenburg erstmals sehr schwefelwasserstoffreiche Erdgase, sogenannte Sauergase, auch in Deutschland erbohrt. Als Sauergase bezeichnet man meist Erdgase mit > 1 Vol.-% Schwefelwasserstoff, während „schwach saure“ Gase („Lean-Gase“) < 1 Vol.-% Schwefelwasserstoff führen und Süßgase frei von Schwefelwasserstoff sind. Je nach Lagerstätte und Zielhorizont sind die im Erdgas vorhandenen Schwefelwasserstoffgehalte im Süddoldenburger Raum sehr unterschiedlich und reichen von 4 mg pro m^3 ($= 0,00001$ Vol.-%) bis fast 35 Vol.-%.



 aus Erdgas
  aus Erdöl
  aus Kohle
 aus Sulfaten
  aus Titandioxid

Gewinnungsstellen von Schwefel in Deutschland, Karte: BGR.

Um die Erdgase des Süddoldenburger Raums zur Energiegewinnung nutzen zu können, muss zuvor der in ihnen enthaltene Schwefelwasserstoff möglichst vollständig entfernt werden. Hierfür erbauten die Erdgasunternehmen mehrere Aufbereitungsanlagen, von denen heute jedoch nur noch die seit 1972 betriebene Anlage der ExxonMobil



Blick auf die Erdgasförder- und -aufbereitungsanlage in Kietz/Brandenburg, Foto: Neptune Energy Deutschland GmbH (mit frdl. Genehmigung).

Production Deutschland GmbH (Homepage: <https://corporate.exxonmobil.de>) in der Gemeinde Großenkneten, südlich von Oldenburg, in Betrieb ist. In Großenkneten können jährlich rund 4 Mrd. m³ Sauer gas aufgereinigt und daraus ca. 3 Mrd. m³ Reingas sowie bis zu 620.000 t Schwefel gewonnen werden. Das Entziehen des Schwefelwasserstoffs läuft in verschiedenen Stufen ab, die hauptsächlich auf dem Claus-Prozess (s. o.) beruhen. Über 99,99% des im Rohgas enthaltenen Schwefels werden in den drei Claus- und den zwei nachgeschalteten Abgasreinigungsanlagen im Werk Großenkneten entfernt.

Der letztendlich entstehende Reinschwefel ist flüssig und von Gasen befreit, weswegen er geruchsfrei ist. Der gelbe Flüssigschwefel wird in riesigen beheizten Tanks mit insgesamt 100.000 t Fassungsvermögen bei rund 150 °C zwischengelagert, von dort in isolierte Kesselwagen gepumpt und dann per Schiene zu den Großverbrauchern in Deutschland und in den Beneluxstaaten transportiert. Zudem existiert seit 1980 in Brake an der Unterweser eine Schwefelumschlaganlage, von wo bis Ende 2019 ein Teil des in Großenkneten produzierten Schwefels in flüssiger Form, und seit 1988 auch in dort verfestigter Form an weitere europäische Verbraucher verschifft wurde.

Wurden bis in das Jahr 2008 in Deutschland jährlich über 1 Mio. t Schwefel aus Erdgas vor allem in der Aufbereitungsanlage in Großenkneten produziert, ist seitdem die Produktionsmenge auf weniger als die Hälfte gesunken – und wird sich mit der zurückgehenden deutschen Erdgasförderung noch weiter reduzieren. Dementsprechend

Die Erdgasaufbereitungsanlage Großenkneten bei Sonnenaufgang, Foto: ExxonMobil Production Deutschland GmbH (mit frdl. Genehmigung).

ist auch die Umschlagmenge von Flüssig- und Festschwefel in Brake von 820.000 t im Rekordjahr 1998 auf mittlerweile null zurückgegangen. Die Erlöse aus dem Verkauf des Schwefels aus Großenkneten stehen den gasfördernden Unternehmen BEB Erdgas und Erdöl GmbH & Co. KG, Mobil Erdgas-Erdöl GmbH, Wintershall Dea Deutschland GmbH, Vermilion Energy Germany GmbH & Co. KG und v. Rautenkranz EuP GmbH konsortial (= anteilig) zu.

Eine sehr kleine, dennoch seit vielen Jahren produktive Erdöl- und Erdgaslagerstätte ist Kietz in Ostbrandenburg, direkt an der polnischen Grenze nahe Küstrin (Kostrzyn nad Odrą). Hier wurde im Jahr 1987 in einer Tiefe von ca. 2.700 – 2.800 m ein verkarsteter Kalk-/Dolomitstein erbohrt, dessen Porenräume mit Erdöl und begleitend Erdgas (sogenanntes Erdölbegleitgas) imprägniert sind.



Dieses Erdölbegleitgas führt heute Schwefelwasserstoffgehalte zwischen 3,5 und 4,0 Vol.-%. Hierbei soll dieser Schwefelwasserstoff allerdings vor allem aus der bakteriellen Zersetzung von Algen stammen.

Seit Aufnahme der Förderung im Jahr 1999 bis zum Ende des Jahres 2019 wurden aus dem Feld Kietz 310.481 t Erdöl und 99.497.825 m³ Erdölbegleitgas gefördert. Das Rohöl wird per Lkw zu der 70 km nördlich gelegenen Entladestelle bei Heinersdorf transportiert und gelangt ab dort via Pipeline zur TOTAL-Raffinerie nach Leuna. Der Schwefelwasserstoff aus dem Erdölbegleitgas wird in einer kleinen Anlage vor Ort mit Hilfe einer wässrigen Eisenlösung im sogenannten SulFerox®-Verfahren abgetrennt, wobei der Schwefel zu einer Art Brei ausflockt. Dieser Brei wird dann noch eingedickt, zurzeit aber wegen der geringen anfallenden

Menge – weniger als 1 Tonne am Tag – und seiner relativ minderwertigen Qualität kostenpflichtig entsorgt. Der derzeitige Betreiber, die Neptune Energy Deutschland GmbH (Homepage: www.neptuneenergy.de) mit Sitz in Lingen, ist natürlich sehr an einem Abnehmer für den in Kietz anfallenden Schwefel interessiert. Das gereinigte Gas wird über eine Gaspipeline nach Manschnow im Oderbruch weitergeleitet und in einem dortigen Kraftwerk verstromt. Derzeit ist eine neue Förderbohrung, Kietz 6, geplant, mit der die Förderung von Öl und Gas aus dem Feld Kietz weiterhin gesichert sein wird.



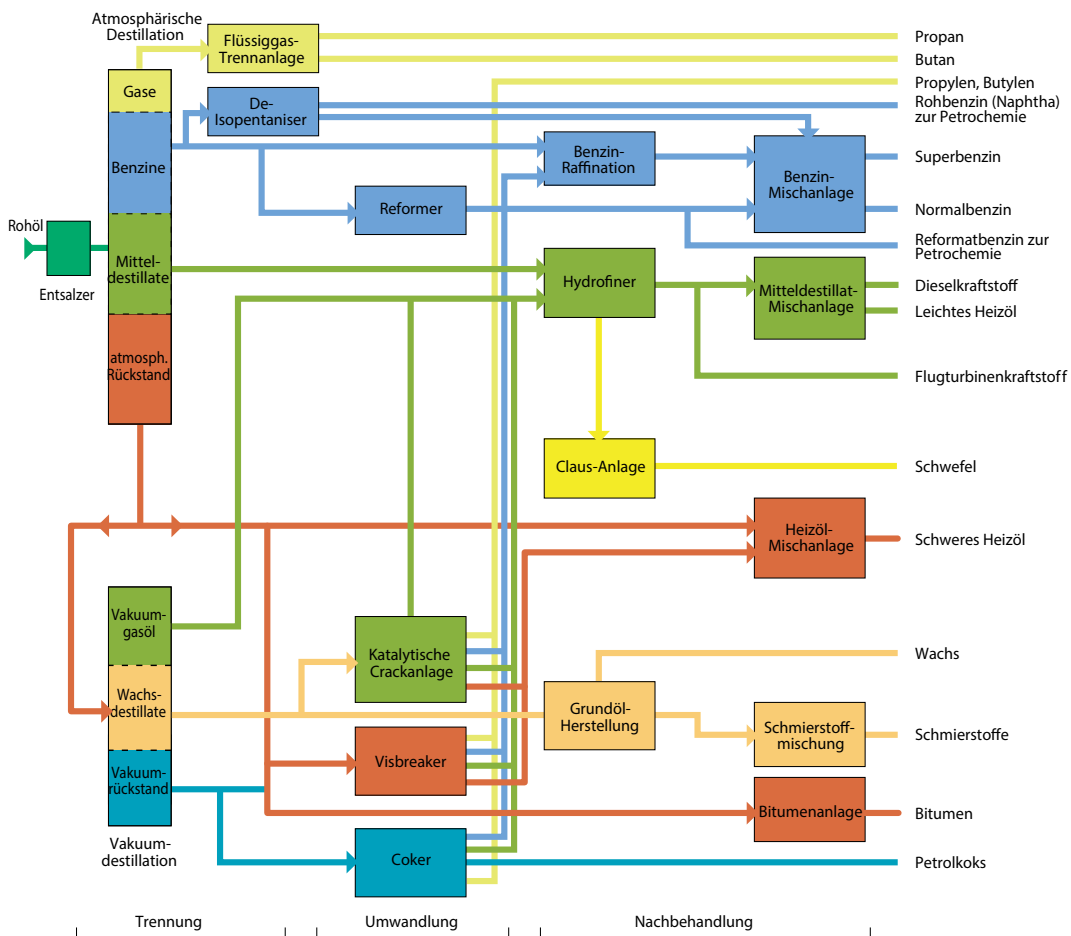
4.2.2 Schwefel aus Erdöl

Nicht nur in einigen Erdgas-, sondern auch in vielen Erdöllagerstätten ist Schwefel enthalten. Hierbei stammt der Schwefel weniger aus den pflanzlichen und tierischen Organismen, wie Plankton oder Algen, deren organische Reste das Rohöl bilden, sondern wohl vielmehr aus den im Meerwasser gelösten Sulfaten. Mikroorganismen nutzen diese Sulfate zur Energiegewinnung, wobei Schwefelwasserstoff entsteht. Wiederum andere Bakterien wandeln den Schwefelwasserstoff zu Schwefel um, der leicht in organische Stoffe eingebaut werden kann, die fein verteilt überall im Sediment zu finden sind. Mit modernen Analyseverfahren können heute Tausende von organischen Verbindungen in Erdöl nachgewiesen werden, die alle irgendwo in ihrer Struktur Schwefel enthalten.

Je unreifer ein Erdöl ist, d. h. umso weniger es thermisch beansprucht ist, desto mehr Schwefel enthält es. Es gibt (wirtschaftlich uninteressante)

Erdöle mit bis zu 14 % Schwefel, aber die handelsüblichen Öle – über 1.000 Sorten sind bekannt – enthalten zwischen 0,1 und 3% Schwefel. Der durchschnittliche Schwefelgehalt aller bekannten Rohöle der Welt liegt bei 1,8%. Für die Raffinerien ist ein Rohöl umso wertvoller, je leichter es ist, je flüssiger es ist und je geringer sein Schwefelgehalt ist. Zu den bevorzugten Ölen zählen deshalb solche aus Südostasien (Indonesien, Malaysia), Afrika (Libyen, Nigeria) aber auch der Nordsee, die häufig nicht mehr als 0,1 – 0,4 % Schwefel enthalten. Mit mehr als 1 % Schwefel zählt ein Öl zu den schwefelreichen Ölen. Dazu zählen die wirtschaftlich so bedeutenden saudi-arabischen Erdöle mit 2 – 3 % Schwefel, aber auch die anderen Rohöle des Persischen Golfs, die venezolanischen sowie die meisten russischen und nordamerikanischen Erdöle, die alle Schwefelgehalte von teils deutlich über 1 % besitzen.

Aus Umweltschutzgründen muss der Schwefelgehalt in allen Kraftstoffen möglichst niedrig gehalten



Verarbeitungsschema einer Raffinerie. Schwefel wird in der Claus-Anlage gewonnen, Quelle: Mineralölwirtschaftsverband e.V. (MWV), Grafik: BGR.

werden. Zudem kommt es bereits bei Schwefelgehalten > 50 ppm zur Zerstörung von Abgasnachbehandlungskatalysatoren. Nach der geltenden Aktualisierung der europäischen Kraftstoffrichtlinie aus dem Jahr 1998 sind ab dem 1.1.2011 in der EU nur noch Kraftstoffe mit Gehalten < 10 ppm ($< 0,001\%$) Schwefel zugelassen. Eine Ausnahme sind Schiffskraftstoffe zur Verwendung auf hoher See, die ab 1.1.2020 nur noch $0,5\%$, statt zuvor $3,5\%$ Schwefel enthalten dürfen. Technisch obliegt es den Raffinerien diese Grenzwerte einzuhalten, was aufgrund der Tausenden möglichen schwefelhaltigen Verbindungen im Rohöl keine ganz einfache Aufgabe ist.

Bewährt hat sich die Entschwefelung der verschiedenen Mineralölprodukte, z. B. Flüssiggas, Benzin, Diesel oder Heizöl, durch Hydrierung (Reaktion der Schwefelverbindungen mit Wasserstoff). Hierfür werden die Produkte zunächst mit Wasserstoff vermischt und dann auf ca. 320 bis 360 °C erhitzt. In einem Reaktor reagiert das heiße Gemisch unter hohen Drucken von $2,5$ bis 6 MPa ($25 - 60$ bar) an schwefelbeständigen Nickel-Molybdän- oder Kobalt-Molybdän-Katalysatoren. Dabei werden die schwefelorganischen

Verbindungen mit dem Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff und entsprechenden Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Am Reaktorausstritt finden sich die gewünschten schwefelreduzierten Mineralölprodukte (die aber alle noch weiterverarbeitet werden müssen), unverbrauchter Wasserstoff, Schwefelwasserstoff sowie geringe Mengen im Reaktor entstandener leichter Kohlenwasserstoffe. Die verschiedenen Gase werden voneinander getrennt und gereinigt, der Wasserstoff recycelt, die Kohlenwasserstoffe zur Energieerzeugung genutzt und der Schwefelwasserstoff einer oder mehreren Claus-Anlagen zur Schwefelgewinnung zugeleitet.

In Deutschland gibt es derzeit zwölf Raffinerien, die Rohöle zu schwefelarmen Kraftstoffen verarbeiten. Diese sind von Nord nach Süd bzw. West nach Ost:

- **Raffinerie Heide in Hemmingstedt**/Schleswig-Holstein der Raffinerie Heide GmbH (Homepage: www.heiderefinery.com) mit einer Rohölverarbeitungskapazität von $4,5$ Mio. t/Jahr und einer Gesamtschwefelungskapazität (für verschiedene Produkte) von $2,83$ Mio. t/Jahr.



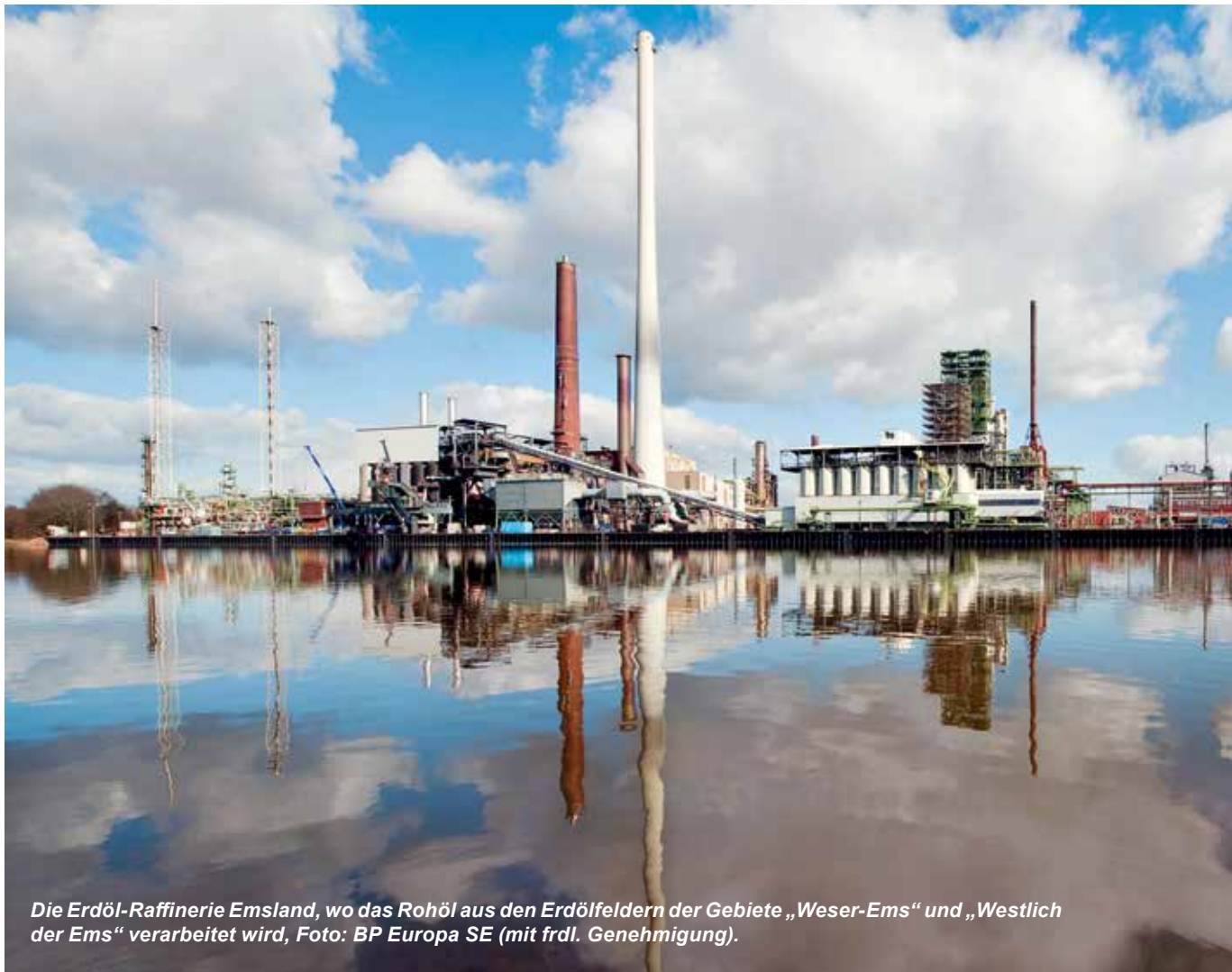
Die Raffinerie Heide in Hemmingstedt, wo ein Großteil des aus dem Feld Mittelplate/Dieksand geförderten Rohöls verarbeitet wird, Foto: Raffinerie Heide GmbH (mit frdl. Genehmigung).

Die Raffinerie Heide verarbeitete im Jahr 2018 neunzehn verschiedene Rohöle und Rohölkondensate aus aller Welt, darunter auch 664.320 t Erdöl aus heimischer Förderung, größtenteils aus dem Feld Mittelplate/Diek-sand (s. u.). In Hemmingstedt wurden im Jahr 2018 rund 16.000 t Schwefel erzeugt.

- **Raffinerie Hamburg-Harburg** der HOLBORN Europa Raffinerie GmbH (Homepage: www.holborn.de) mit einer Rohölverarbeitungskapazität von 5,4 Mio. t/Jahr und einer Gesamtentschwefelungskapazität von 5,04 Mio. t/Jahr. Die Raffinerie Hamburg-Harburg erhält ihr größtenteils aus Libyen stammendes Rohöl über die Nord-West Ölleitung aus Wilhelmshaven und über die Norddeutsche Ölleitung aus Hamburg.
- **Erdöl-Raffinerie Emsland** in **Lingen**/Niedersachsen der BP Europa SE (Homepage: www.bp.com) mit einer Rohölverarbeitungskapazität von 4,7 Mio. t/Jahr und einer Gesamtentschwefelungskapazität von 3,41 Mio. t/Jahr.

Die Raffinerie Lingen bezieht ihr Rohöl ebenfalls über die Nord-West Ölleitung aus Wilhelmshaven und damit aus aller Welt, aber verarbeitete im Jahr 2018 auch 769.228 t heimisches Erdöl. Dieses stammte v. a. aus den Gebieten „Weser-Ems“ und „Westlich der Ems“, darunter den Feldern Rühlermoor, Emlichheim und Georgsdorf (s. u.). Im Jahr 2018 wurden in der Erdöl-Raffinerie Lingen ca. 21.500 t Flüssigschwefel gewonnen, von denen ca. 6.800 t aus deutschen Rohölen stammte.

- **Ruhr Oel Raffinerie in Gelsenkirchen** (-Horst und -Scholven)/Nordrhein-Westfalen der BP Europa SE (Homepage: www.bp.com) mit einer Rohölverarbeitungskapazität von 12,8 Mio. t/Jahr und einer Gesamtentschwefelungskapazität von 7,5 Mio. t/Jahr. Im Jahr 2018 konnte die Raffinerie aufgrund von Stillständen jedoch nur 9,3 Mio. t internationale Rohöle und andere Vorprodukte verarbeiten,



Die Erdöl-Raffinerie Emsland, wo das Rohöl aus den Erdölfeldern der Gebiete „Weser-Ems“ und „Westlich der Ems“ verarbeitet wird, Foto: BP Europa SE (mit frdl. Genehmigung).

die größtenteils über die Nord-West Ölleitung aus Wilhelmshaven in das Werk Gelsenkirchen-Scholven gelangten.

- **Rheinland Raffinerie Werk Nord in Köln-Godorf**/Nordrhein-Westfalen (Rohölverarbeitungskapazität: 9,3 Mio. t/Jahr bzw. Gesamtentschwefelungskapazität: 7,3 Mio. t/Jahr) sowie
- **Rheinland Raffinerie Werk Süd in Wesseling** bei Köln (Rohölverarbeitungskapazität: 7,3 Mio. t/Jahr bzw. Gesamtentschwefelungskapazität: 6,15 Mio. t/Jahr), beide im Besitz der Shell Deutschland Oil GmbH (Homepage: www.shell.de), die über Pipeline miteinander verbunden sind und beide direkt vom Ölhafen in Rotterdam mit internationalen Rohölen über die Rotterdam-Rhein-Pipeline beliefert werden. Zusätzlich ist das Werk Süd in Wesseling über die Nord-West Ölleitung an den Hafen von Wilhelmshaven angebunden.



- **MiRO Mineraloelraffinerie Oberrhein GmbH & Co. KG** (Homepage: www.miro-ka.de) in Karlsruhe/Baden-Württemberg, eine gemeinsame Beteiligung der Shell Deutschland Oil GmbH (32,25%), Esso Deutschland GmbH (25%), Rosneft Deutschland GmbH (24%) und Phillips 66 Continental Holding GmbH (18,75%) mit einer Rohölverarbeitungskapazität von 14,9 Mio. t/Jahr und einer Gesamtentschwefelungskapazität von 15,4 Mio. t/Jahr. Die Mineralölraffinerie Oberrhein bezieht ihr Rohöl größtenteils aus Russland, Aserbaidschan, Kasachstan, Ägypten und Nigeria, wobei diese über die Transalpine Ölleitung aus Triest ins Werk gelangen. Zudem ist die Raffinerie über die Südeuropäische Pipeline an den Hafen von Fos-sur-Mer bei Marseille in Frankreich angeschlossen. Im Jahr 2018 wurden jedoch auch 82.397 t heimisches, im Oberrheintal gewonnenes Rohöl verarbeitet. Im gleichen Jahr erzeugte die Raffinerie in ihren drei Claus-Anlagen insgesamt 68.298 t Schwefel.
- **Bayernoil Raffinerie der BAYERNOIL Raffineriegesellschaft mbH** (Homepage: www.bayernoil.de) in **Vohburg und Neustadt an der Donau**/Bayern, eine gemeinsame Beteiligung der Varo Energy Refining GmbH (45%), Rosneft Deutschland GmbH (25%), Eni Deutschland GmbH (20%) und BP Europa SE (10%) mit einer Rohölverarbeitungskapazität von 10,3 Mio. t/Jahr und einer Gesamtentschwefelungskapazität von 7,55 Mio. t/Jahr. Jährlich können in den drei Claus-Anlagen der Raffinerie bis zu 97.000 t Flüssigschwefel produziert werden; im Jahr 2018 waren es jedoch nur ca. 27.000 t. Die Betriebsteile an den rund 13 km voneinander entfernten Standorten Vohburg und Neustadt sind durch insgesamt 11 Pipelines miteinander verbunden. Versorgt werden sie hauptsächlich durch die 759 km lange Transalpine Ölleitung, die von Triest nach Ingolstadt (459 km) und dann weiter nach Karlsruhe führt. Im Jahr 2018 wurden 7,93 Mio. t Rohöl aus aller Welt verarbeitet.
- **Gunvor-Raffinerie Ingolstadt** (Homepage: www.gunvor-raffinerie-ingolstadt.de) in Ingolstadt/Bayern der Gunvor Deutschland GmbH mit einer Rohölverarbeitungskapazität von 5,0 Mio. t/Jahr und einer Gesamtentschwefelungskapazität von 4,8 Mio. t/Jahr. Im Jahr 2018 wurden 4,4 Mio. t Rohöl verarbeitet, die zu 100% über die Transalpine Ölleitung aus Triest bezogen wurden. Die in der Raffinerie

Ingolstadt hergestellten Produkte, darunter im Jahr 2018 rund 15.000 t Flüssigschwefel, werden an verschiedene Ölgesellschaften, Wiederverkäufer, die Industrie und Tankstellen verkauft.

- **Raffinerie Burghausen in Burghausen/** Bayern der OMV Deutschland GmbH (Homepage: www.omv.de) mit einer Rohölverarbeitungskapazität von 3,7 Mio. t/Jahr und einer Gesamtentschwefelungskapazität von 1,85 Mio. t/Jahr. Auch die Raffinerie Burghausen erhält ihr Rohöl über die Transalpine Ölleitung aus Triest. Die OMV vertreibt ihre Kraftstoffe über rund 1.400 Tankstellen in neun europäischen Ländern, davon 300 OMV-Tankstellen in Süddeutschland.
- **PCK Raffinerie Schwedt in Schwedt/**Brandenburg der PCK Raffinerie GmbH (Homepage: www.pck.de), eine gemeinsame Beteiligung der Shell Deutschland Oil GmbH (37,5%), Rosneft Deutschland GmbH (37,5%) und AET-Raffineriebeteiligungsgesellschaft mbH (25%), mit einer Rohölverarbeitungskapazität von 11,48 Mio. t/Jahr und einer Gesamtentschwefelungskapazität von 11,544 Mio. t/Jahr. Die Produktionskapazität an Schwefel liegt bei 160.000 t/Jahr, die Jahresproduktion bei ca. 125.000 t Flüssigschwefel. Im Jahr 2018 verarbeitete die Raffinerie rund 11,5 Mio. t überwiegend russisches Rohöl, das durch die Drushba-Pipeline aus Westsibirien bis nach Schwedt gepumpt wird. Für die Produkte Benzin, Diesel und Flugturbinenkraftstoff ist die Raffinerie Schwedt der Hauptlieferant für den Großraum Berlin. Die Versorgung der Bundeshauptstadt (ca. 2,6 Mio. t pro Jahr) mit Benzin, Diesel und leichtem Heizöl wird über die Pipeline Schwedt-Seefeld zum Tanklager Seefeld und von da aus über Tankfahrzeuge abgewickelt. Die Versorgung der Flughäfen von Berlin mit Kerosin erfolgt mit Tankfahrzeugen oder Bahnkesselwagen.
- **TOTAL Raffinerie Mitteldeutschland in Leuna-Spurgau/**Sachsen-Anhalt der TOTAL Raffinerie Mitteldeutschland GmbH (Homepage: www.de.total.com) mit einer Rohölverarbeitungskapazität von 12,0 Mio. t/Jahr und einer Gesamtentschwefelungskapazität von 11,2 Mio. t/Jahr. Die Mitteldeutsche Erdölraffinerie wird ebenfalls vor allem über die Drushba-Pipeline mit russischem Rohöl versorgt und gewinnt daraus als Nebenprodukt jährlich zwischen 130.000 und 150.000 t Flüss-

schwefel. Dieser wird größtenteils direkt im Chemiepark Leuna zur Caprolactam-Herstellung verwendet. Zusätzlich bezieht ein örtliches Unternehmen auch Schwefelwasserstoff von der Raffinerie und produziert daraus Natriumhydrogensulfid, Ammoniumhydrogensulfid, Natriumsulfid und Natriumpolysulfid.

Bekannt ist, wo im Jahr 2018 der Großteil der insgesamt 2.070.076 t Erdöl aus heimischer Förderung verblieb bzw. aufbereitet wurde. Es waren dies:

- 769.228 t in der Erdöl-Raffinerie Emsland
- 664.320 t in der Raffinerie Heide
- 504.359 t im Bitumenwerk der TOTAL Bitumen Deutschland GmbH in Brunsbüttel, wo der im Rohöl enthaltene Schwefel nicht entfernt wird, sondern als Bestandteil im Bitumen verbleibt
- 82.397 t in der MiRO Mineraloelraffinerie Oberrhein
- 13.160 t in der Nynas Raffinerie in Hamburg-Harburg, wo daraus Spezialöle/-schmierstoffe und Bitumen produziert werden
- 9.089 t in der TOTAL Raffinerie Mitteldeutschland
- 3.116 t im Chemiewerk der Sasol Germany GmbH in Brunsbüttel, wo daraus Paraffinwaxse und Vaseline hergestellt werden

Da die im Jahr 2018 in Deutschland geförderten knapp 2,1 Mio. t Erdöl nur rund 2,5% des deutschen Rohölbedarfs abdeckten, mussten im gleichen Jahr zusätzlich ca. 85,2 Mio. t Rohöl importiert werden. Diese enthielten naturgemäß stark unterschiedliche Schwefelgehalte.

In den Raffinerien werden fast immer unterschiedlichste Rohöle eingesetzt, die je nach den benötigten Spezifikationen gemischt („geblended“) werden. Dadurch ist es nicht möglich, die aus den heimischen Rohölen erzeugte Schwefelmenge genau zu berechnen. Prozentual stammten im Jahr 2018 jedoch nur ca. 4 % des in den deutschen Mineralölraffinerien gewonnenen Schwefels aus heimischem Erdöl.

54,1% der deutschen Erdölförderung im Jahr 2018 stammte aus Schleswig-Holstein, gefolgt von 35,4% aus Niedersachsen (22,8% Gebiet „Westlich der Ems“, 7,9% Gebiet „Weser-Ems“ und 4,7% Gebiet „Elbe-Weser“), 7,2% aus Rheinland-Pfalz (Oberrheintal) und 2,2% aus Bayern (Alpenvorland). Die restlichen 1,1% verteilten sich auf Hamburg, Brandenburg und Mecklenburg-Vorpommern.

Die zehn produktionsstärksten deutschen Erdölfelder im Jahr 2018 waren:

1. Mittelplate in Schleswig-Holstein (863.166 t), s. u.
2. Dieksand in Schleswig-Holstein (250.194 t), s. u.
3. Rühlermoor in Niedersachsen (148.431 t), s. u.
4. Emlichheim in Niedersachsen (146.493 t)

5. Römerberg in Rheinland-Pfalz (129.967 t)
6. Georgsdorf in Niedersachsen (78.527 t)
7. Bramberge in Niedersachsen (61.490 t)
8. Aitingen in Bayern (34.293 t)
9. Scheerhorn/Adorf in Niedersachsen (29.502 t) und
10. Ringe in Niedersachsen (29.443 t)

Das rund 40 km² große Feld Mittelplate/Dieksand (Homepage: www.wintershalldea.de/de/wo-wir-sind/mittelplate) der Wintershall Dea Deutschland GmbH ist das förderstärkste und vermutlich größte deutsche Erdölfeld. Es lieferte im Jahr 2018 mit über 1,1 Mio. t ca. 54% der deutschen Erdölförderung. Die ursprünglichen Erdöl-Vorräte werden auf mehr als 104 Mio. t geschätzt, wovon bis Ende 2018 35,9 Mio. t gefördert wurden und weitere 16,2 Mio. t derzeit als technisch und wirtschaftlich gewinnbar gelten. Die erdölfüh-

Die Bohr- und Förderinsel Mittelplate liegt am südlichen Rand des schleswig-holsteinischen Wattenmeers und fördert seit 1987 störungsfrei und ohne Belastung des sensiblen Ökosystems. Seit 2005 wird das geförderte Erdöl zudem nicht mehr mit Schiffen, sondern per Pipeline zur Landstation Dieksand transportiert, Foto: Wintershall DEA Deutschland GmbH (mit frdl. Genehmigung).



renden, 176 – 165 Mio. Jahre alten sogenannten Dogger-Sandsteine liegen westlich des Büsumer Salzstocks in Tiefen zwischen 1.850 und 2.975 m. Die westlichen Feldesteile werden seit 1987 von der kleinen künstlichen Insel Mittelplate erschlossen, die 7 km vor der schleswig-holsteinischen Westküste am südlichen Rand des Nationalparks Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer liegt. Die östlichen Feldesteile wurden ab 1997 mit bis zu 9.275 m langen, in der Tiefe in die Horizontale abgelenkten Bohrungen von Land her erschlossen und liefern seit dem Jahr 2000 Erdöl zur Landstation Dieksand in der Gemeinde Friedrichskoog. Das aus dem Feld Mittelplate/Dieksand gewonnene Rohöl enthält 2,52% Schwefel. Es wird nach Brunsbüttel und Heide gepumpt und im TOTAL Bitumenwerk Brunsbüttel, in der Raffinerie Heide in Hemmingstedt sowie in einem Chemiewerk in Brunsbüttel weiterverarbeitet. Die Gemeinde

Friedrichskoog wird durch die Lieferung von Erdölbegleitgas bei der Wärme- und Stromerzeugung für ein Gesundheits- und Therapiezentrum unterstützt.

Im Vergleich hierzu wurde das ebenfalls bedeutende 18,7 km² große Erdölfeld Rühlermoor im Jahr 1949 aufgefunden und ging noch im gleichen Jahr in Produktion. Es galt mit ursprünglichen Vorräten von 128 Mio. t Erdöl (inkl. des Teilfeldes Rühler-twist) lange Zeit als das Größte in Deutschland. Der Speicherhorizont, der sogenannte Bentheimer Sandstein, lagerte sich vor rund 135 Mio. Jahren ab und liegt dort heute in 540 – 885 m Tiefe. Das Rohöl aus Rühlermoor – bis Ende 2018 wurden 35,2 Mio. t gefördert – enthält 1,05% Schwefel.



4.2.3 Schwefel aus Kohle

Neben Erdgas und Erdöl ist Kohle der dritte bedeutende fossile Energierohstoff, der ebenfalls große Mengen an Schwefel enthält. Ende des Jahres 2018 endete nach weit über 2.000 Jahren der Abbau von Steinkohle in Deutschland, jedoch nicht deren Nutzung. Ein Grund hierfür ist, dass Koks, der aus Kohle hergestellt wird, als Brennstoff und als Reduktionsmittel bei der Eisenproduktion in Hochofen benötigt wird. Steinkohle selbst ist hierfür nicht geeignet, da bei ihrer Verbrennung zu viel Schwefel, Ruß und Rauch frei werden. Dies verunreinigt einerseits das gewonnene Eisen und führt außerdem zu einer relativ porösen Kohleschicht im Hochofen, die unter der Last darüber liegender Schichten schnell einbricht und dann zu ungünstigen Vermischungen führt.

Der Vorgang der Verkokung von Kohle zu Koks findet in speziellen Industrieanlagen statt, die als Kokereien bezeichnet werden. Als Ausgangsstoff wird bevorzugt asche- und schwefelarme ($< 1,0\%$ Schwefel) Steinkohle (Kokskohle) verwendet. Die flüchtigen Bestandteile der Kohle werden entfernt, indem diese in einem Ofen unter Luftausschluss bei mehr als $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt wird, so dass der feste Kohlenstoff und die verbleibende Asche verschmelzen. Als Produkte der Verkokung entstehen Koks (nach Abkühlen mit Wasser), ein an verschiedenen wertvollen Inhaltsstoffen (Teer, Schwefelverbindungen, Ammoniak, Naphthalin, Benzol und Kokereigas) reiches Kokerei-Rohgas sowie als auskondensierende Bestandteile Wasser, Teer und Schwefel. Beim Koks und seiner Weiterverarbeitung spricht man in Kokereien von der „Schwarzen Seite“, während alle Nebenprodukte und deren Weiterverarbeitung zur „Weißen Seite“ gehören.

Gab es in Deutschland einst Hunderte von kleinen Kokereien, ist deren Anzahl mittlerweile auf sechs gesunken. Von diesen sechs großen Kokereien, die alle wegen des hohen Bedarfs an ihrer Kapazitätsgrenze arbeiten, verarbeiten fünf importierte Kokskohle und eine heimische Braunkohle. Von den fünf Kokskohlekokereien produzieren zwei als Nebenprodukt Schwefelsäure und drei Flüssigschwefel.

Die größte deutsche Kokerei mit Schwefelproduktion gehört zum ThyssenKrupp-Stahlkonzern und befindet sich im Hafen Schwelgern in unmittelbarer Nähe der zwei Großhochöfen der thyssenkrupp Steel Europe AG (Homepage: www.thyssenkrupp-steel.com) des Stahlwerks Bruckhausen in **Duisburg-Marxloh**. Die über die Niederlande importierten und über den Rhein nach Schwelgern angelieferten Kokskohlen werden in einer Misch- und Mahlanlage gesiebt, gebrochen und nach Zwischenaufhaltung in einen 71 m hohen und 3.000 t fassenden zentralen Kohlenturm befördert. Von hier aus werden sie vollautomatisch den zusammen 140 Koksöfen zugeführt. Die Koksöfenkammern haben jeweils eine Höhe von 8,4 m,



Blick auf die Kokerei Schwelgern, Foto: Arnoldius/Wikipedia.

eine Länge von 20,8 m und eine mittlere Breite von 0,6 m. Bei einem Nutzvolumen von 93 m³ wird der darunter größte Koksofen der Welt mit fast 79 t Kohle gefüllt und erzeugt nach einer Garungszeit von 25 Std. rund 55 t Koks. Jährlich werden so in der Kokerei Schwelgern rund 2,6 Mio. t Koks produziert. Der gekühlte Koks wird auf Förderbändern in die Kokssieberei transportiert und dort für den Einsatz in den Hochöfen vorbereitet. Das Kokerei-Rohgas wird abgekühlt, durch Filter von Teernebeln befreit, verdichtet und dann zur Koks-gaswäsche geleitet. Hier wird das Gas größtenteils von seinen Inhaltsstoffen Ammoniak und Schwefelwasserstoff befreit, der dann in einer Claus-Anlage zu Flüssigschwefel weiterverarbeitet wird.

Zusätzlich wird ein Großteil der Benzolkomponenten aus dem Gas ausgewaschen, die in kondensierter Form vermarktet werden. Rohbenzol dient vorwiegend zur Herstellung von Kunststoffen, wird unter anderem aber auch in der Pharmaindustrie bei der Herstellung von medizinischen Produkten eingesetzt. Auch der aus dem Gas kondensierende Steinkohlenrohteer wird genutzt. Es dient als Vorprodukt bei der Herstellung von Farben und Lacken und auch die für die Aluminiumproduktion notwendigen Elektrodenbindemittel werden auf der Basis von Rohteer produziert. Hauptprodukt aus dem Kokerei-Rohgas ist jedoch das gereinigte Kokereigas, das thyssenkrupp Steel selber zur Energieerzeugung nutzt.





Blick auf die Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH in Duisburg-Hüttenheim vom Kraftwerk Huckingen aus fotografiert, Foto: Michael Kümmling/Wikipedia.

Auch die Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH (HKM, Homepage: www.hkm.de), eine gemeinsame Beteiligung der Stahlunternehmen thyssenkrupp Steel Europe AG (50%), Salzgitter AG (30%) und Vallourec Deutschland GmbH (20%), betreibt in **Duisburg-Hüttenheim** eine eigene Kokerei. Die erste Kokerei an diesem Standort (damals noch Duisburg-Huckingen) wurde 1958 errichtet, dann aber wurde 1984 eine vollständig neue Kokerei in Betrieb genommen. Sie produzierte als Nebenprodukt Schwefelsäure. Zwischen 2010 und 2014 wurde bei Investitionskosten von 400 Mio. € eine zweite Koksofenbatterie mit 70 weiteren Koksöfen gebaut, womit sich die Kapazität der Koksproduktion in der Kokerei Huckingen von 1,08 Mio. t auf 2,32 Mio. t pro Jahr mehr als verdoppelte – im Jahr 2018 wurden 2,078 Mio. t Koks produziert. HKM bezieht bis zu sieben verschiedene Koks kohlesorten aus Übersee, die über den Rhein an den werkseigenen Hafen angeliefert werden. Nach Zwischenlagerung in Tiefbunkern werden sie einer Kohlemischanlage und von dort den nun insgesamt 140 Koksofenkammern zugeführt. Diese produzieren bei jeder Verkokung jeweils rund 41 t Koks. Der Koks dient größtenteils der Roheisenproduktion am Standort, wird aber zum Teil auch an die Unternehmenseigner abgeführt. Das bei der Verkokung entstehende Gas wird abgesaugt, gereinigt und ähnlich wie in der Kokerei Schwelgern aufbereitet. Mit den jüngsten

Großinvestitionen in die Kokerei Huckingen war auch eine Umstrukturierung der „Weißen Seite“ verbunden. So betreibt die Kokerei nun anstatt der Schwefelsäureanlage zwei Claus-Anlagen, die jeweils die gesamte Menge schwefelhaltiger Gase verarbeiten können und Flüssigschwefel produzieren. Das Kokereigas wird nach dem Verdichten in unterschiedlichen Anlagen des Hüttenwerkes und im Gaskraftwerk eingesetzt.

Die Zentralkokerei Saar GmbH (ZKS, Homepage: www.zentralkokerei.de) in **Dillingen/Saar** ist eine gemeinsame Tochtergesellschaft der AG der Dillinger Hüttenwerke und der Saarstahl AG, die jeweils 50% der Anteile halten. Seit Produktionsaufnahme im Jahr 1984 produziert die ZKS in zwei Batterien mit insgesamt 90 Koksofenkammern jährlich ca. 1,3 Mio. t Koks. Dieser wird ausschließlich in den Hochöfen der ROGESA Roheisengesellschaft Saar mbH (ebenfalls eine gemeinsame Tochtergesellschaft der AG der Dillinger Hüttenwerke und der Saarstahl AG) verwendet. Als Brennstoff werden Koks kohlen aus aller Welt bezogen, wobei die Einsatzmischung maximal 0,8% Schwefel enthalten sollte. 21 Stunden bleiben die Koks kohlen in den Ofenkammern, bevor aus jeweils 45 t Kohle ca. 35 t Koks geworden sind. Schwefelwasserstoff und Ammoniak werden in einer „Kreislaufwäsche“ aus dem auf etwa 25 °C gekühlten Kokerei-Rohgas ausgewaschen und dann durch Erhitzen aus

den Waschwässern ausgetrieben. In einer zwei-stufigen Claus-Anlage wird der Schwefelwasserstoff zu jährlich ca. 2.500 t Flüssigschwefel umgesetzt und das Ammoniak katalytisch in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Die Spaltgase werden ins Rohgas zurückgeführt. Bei der Gasaufbereitung werden als weitere wertvolle Begleitstoffe pro Jahr ca. 50.000 t Rohteer und etwa 15.000 t Rohbenzol gewonnen. Das gereinigte Kokereigas wird zur Beheizung der eigenen Koksöfen, im werkeigenen Gichtgaskraftwerk oder in anderen Produktionsanlagen am Standort bzw. bei der Saarstahl AG in Völklingen eingesetzt.

Blick auf die Koksöfenkammern der Zentralkokerei Saar GmbH, Dillingen, mit jeweils 6,25 m Höhe, 0,49 m Breite und 16,39 m Länge, Foto & Copyright: Uwe Braun, AG der Dillinger Hüttenwerke (mit frdl. Genehmigung).



4.2.4 Schwefel aus Sulfaten

Seit 1890 existiert in **Bad Hönningen** (Landkreis Neuwied/Rheinland-Pfalz) ein Chemiewerk, das ab 1928 ausgebaut und im Jahr 1991 von der belgischen Solvay-Gruppe (Homepage: www.solvay.de) übernommen wurde. Die natürlichen Kohlensäure-Quellen in Bad Hönningen und im auf der anderen Rheinseite gelegenen Bad Breisig sowie die regionalen Vorkommen an Schwerspat (Baryt = Bariumsulfat) veranlassten einst einen Chemiker, das auch 130 Jahre später immer noch bestehende Werk zu errichten. Heute werden in Bad Hönningen sogenannte Persalze für Waschmittel sowie Strontium- und Bariumcarbonate hergestellt. Die Bedeutung von Barium für die deutsche Wirtschaft wurde in einer weiteren Broschüre dieser Reihe (KUHNS 2017) ausführlich dargestellt. Strontium findet vor allem in der Herstellung von Strontiumferriten (Dauermagnete), spezieller Gläser und Keramiken sowie in der Metallurgie Verwendung.

Für die Herstellung von Strontiumcarbonat, einem der wichtigsten Produkte der Solvay in Bad Hönningen, wird das aus einer eigenen Grube in Spanien stammende Mineral Coelestin (Strontiumsulfat) mit Petrolkoks vermischt und in einem Drehrohröfen bei rund 1.000 °C erhitzt. Dabei wird das wasserunlösliche Strontiumsulfat zu wasserlöslichem Strontiumsulfid umgewandelt. Dieses Strontiumsulfid wird im Rührwerk in Wasser gelöst, wobei eine klare Lösung entsteht, die in der darauffolgenden sogenannten „Karbonisation“ mit Kohlendioxid – das weiterhin aus den örtlichen Thermalquellen gewonnen wird – vermischt wird. Dabei entsteht



Blick auf das Werk Bad Hönningen, Foto: Solvay Infra Bad Hönningen GmbH (mit frdl. Genehmigung).



Die Schwefelpfannen werden immer wieder neu mit flüssigem Schwefel aus der Claus-Anlage befüllt, dabei schwimmen die Reste von älterem Brocken-schwefel auf, Foto: Solvay Infra Bad Hönningen GmbH (mit frdl. Genehmigung).



Der Brockenschwefel wird zwischengehaldet, bevor er nach Bedarf zu Mahlschwefel aufgemahlen und versandt wird, Foto: Solvay Infra Bad Hönningen GmbH (mit frdl. Genehmigung).

aus dem Strontiumsulfid nun Strontiumcarbonat, das nach Trocknung in Silos zwischengelagert und für den Versand per Lkw vorbereitet werden kann.

Ähnliches gilt für Bariumsulfat (Baryt), das die Solvay aus China bezieht, und das zu Bariumcarbonat umgewandelt wird.

Bei der Reaktion des in Wasser gelösten Strontiumsulfids/Bariumsulfids mit dem Kohlendioxid entsteht neben dem Strontiumcarbonat/Bariumcarbonat auch Schwefelwasserstoff. Dieser wird in einer Claus-Anlage vor Ort zu flüssigem Schwefel

umgesetzt, der dann in offenen Pfannen mit zunehmender Abkühlung zu Festschwefel erstarrt. Nach vollständiger Abkühlung wird der Schwefel mit speziellen Gabelstaplern aufgebrochen und in einem Zwischenlager als Brockenschwefel gelagert. Der Brockenschwefel wird anschließend unter Schutzgas gemahlen und als Mahlschwefel v. a. an die europäische Gummiindustrie verkauft. Alternativ kann der noch heiße Schwefel für die chemische Industrie auch als Flüssigschwefel in Tank-Lkw verladen werden.

4.2.5 Schwefel aus der Titan-dioxidproduktion

Seit 1928 wird am Standort Leverkusen das wichtige Weißpigment Titandioxid nach dem Sulfatverfahren produziert (s. Kapitel 2.2). Betreiber war die damalige Titangesellschaft mbH, die im Jahr 1972 in KRONOS TITAN GmbH (Homepage: www.kronostio2.com) umbenannt wurde. Im Jahr 1975 wurde in Leverkusen erstmals Titandioxid auch nach dem Chloridverfahren produziert, das aus anwendungstechnischer Sicht zunehmend an Bedeutung gewann. Die derzeitigen Produktionskapazitäten im KRONOS Titan-Werk Leverkusen liegen bei 165.000 t Titandioxid jährlich nach dem Chloridverfahren und 30.000 t Titandioxid jährlich nach dem Sulfatverfahren. Die vollständige Einstellung der Produktion von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren soll Ende 2020 erfolgen (vgl. Kapitel 5).

Während bei der Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatverfahren große Mengen Schwefelsäure benötigt werden, fällt bei der Herstellung nach dem Chloridverfahren Schwefel an. Im Chloridverfahren wird titanreiches Erz mittels Chlor und Kohlenstoff (= Koks) aufgeschlossen. Das hierbei anfallende Titan-tetrachlorid wird gasförmig abge-

trennt und zu Titandioxid weiterverarbeitet, muss aber zuvor von Verunreinigungen befreit werden. Diese Verunreinigungen stammen vor allem aus dem Koks und reichern sich bei der Abtrennung des flüssigen und reinen Titan-tetrachlorids im begleitenden Gasstrom an. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um weiteres Titan-tetrachlorid, Salzsäure, Kohlendioxid sowie Kohlenmonoxid, das unter Energierückgewinnung ebenfalls zu Kohlendioxid umgewandelt und dann in die Atmosphäre entlassen wird. Zudem enthält der Gasstrom Schwefelverbindungen (z. B. Carbonylsulfid und Schwefelwasserstoff), die nach dem „LO-CAT®“-Verfahren zu Schwefel umgewandelt und abgetrennt werden. Dieser Schwefel fällt in Form eines festen, aber noch feuchten Filterkuchens an, der zwischen 15 und 25 Gew.-% Feuchtigkeit (aus dem Waschwasser) enthält. Der Schwefelgehalt in der Trockensubstanz liegt bei 80 bis 90 Gew.-%. Die Verunreinigungen sind im Wesentlichen Kohlenstoff und Eisenoxide.

Der von der KRONOS TITAN GmbH in Leverkusen gewonnene Schwefel wird von externen Partnern, derzeit vor allem von der Venator Germany GmbH in ihrem Werk Duisburg, zur Herstellung von „frischer“ Schwefelsäure nach dem Doppelkontaktverfahren verwendet (Kapitel 5).



Blick auf das alteingesessene Werk Leverkusen der KRONOS TITAN GmbH, Foto: KRONOS TITAN GmbH (mit frdl. Genehmigung).

5



Wertschöpfung in der
weiterverarbeitenden Industrie

Hochwertige, in ausreichend hoher Reinheit und in konstanter Qualität und Menge lieferbare Industriemineralien wie Schwefel und Graphit auch aus heimischen Lagerstätten sind in der deutschen Industrie begehrte und unverzichtbare Rohstoffe. Anhand von zwei Industriezweigen und eines wichtigen Anwendungsbereichs soll die nachgelagerte Wertschöpfung dieser beiden Rohstoffe in Deutschland beispielhaft geschildert werden.

Automobilindustrie

Die deutsche Automobilindustrie war im Jahr 2019 mit einem Umsatz von 435,3 Mrd. € der wichtigste Industriezweig Deutschlands und erwirtschaftete knapp 13 % des deutschen Bruttoinlandsprodukts. Deutschland gilt als der wichtigste Automobilstandort weltweit; drei der weltgrößten Automobilkonzerne kommen aus Deutschland. Ende des Jahres 2019 waren in Deutschland 822.535 Personen in 960 Unternehmen mit der Herstellung von Fahrzeugen und Fahrzeugteilen beschäftigt. Im gleichen Jahr wurden in Deutschland 3.607.258 Millionen Pkw neu zugelassen, davon waren 239.250 Zulassungen (6,6 %) von Hybridfahrzeugen und 63.282 Zulassungen (1,8 %) von reinen Elektrofahrzeugen.

Ohne die Verwendung von Schwefel und Graphit wäre die Herstellung von Kraftfahrzeugen nicht möglich. Auf die Kautschukindustrie, die Schwefel zur Produktion von Gummi benötigt, wird weiter unten näher eingegangen. Doch nicht nur Reifen, sondern auch Scheibenwischergummis, Dichtungen für Türen und Fenster, Kappen für Zündkerzen und Batterien, Gummifußmatten, Kofferraumwannen, Zahnriemen, Dichtringe, Achsmanschetten, Lagermuffen, Faltenbälge, Gummipuffer, Kabeltüllen, Stopfen, Membrane sowie Schläuche für Kraftstoff-, Brems- und Servolenkungsflüssigkeiten, Kühl- und Waschwasser und zum Transport des Schmier- und Kühlmittels Motoröl sind ganz oder teilweise aus Gummi gefertigt.

Bei der Herstellung von Gummis für Scheibenwischer ist Graphit ein wichtiger Zusatzstoff, Foto: BGR.

Weniger offensichtlich und bekannt ist der Einsatz von Graphit im Auto. Graphit ist in selbstschmierenden Dichtringen und Lagern für Kraftstoff-, Wasser- und Bremskraftunterstützungspumpen, Gleitringen und Gleitringdichtungen für Kühlmittelpumpen und Turboladerdichtungen, in gesinterter Lagerschalen, Lagern, Motoren- und Getriebe-Formteilen, in akustischen Dämmmaterialien sowie in Form von Graphitfolien für Zylinderkopfdichtungen, Klimaanlage, Dieselpartikelfilter und Abgasrückführungssysteme enthalten.

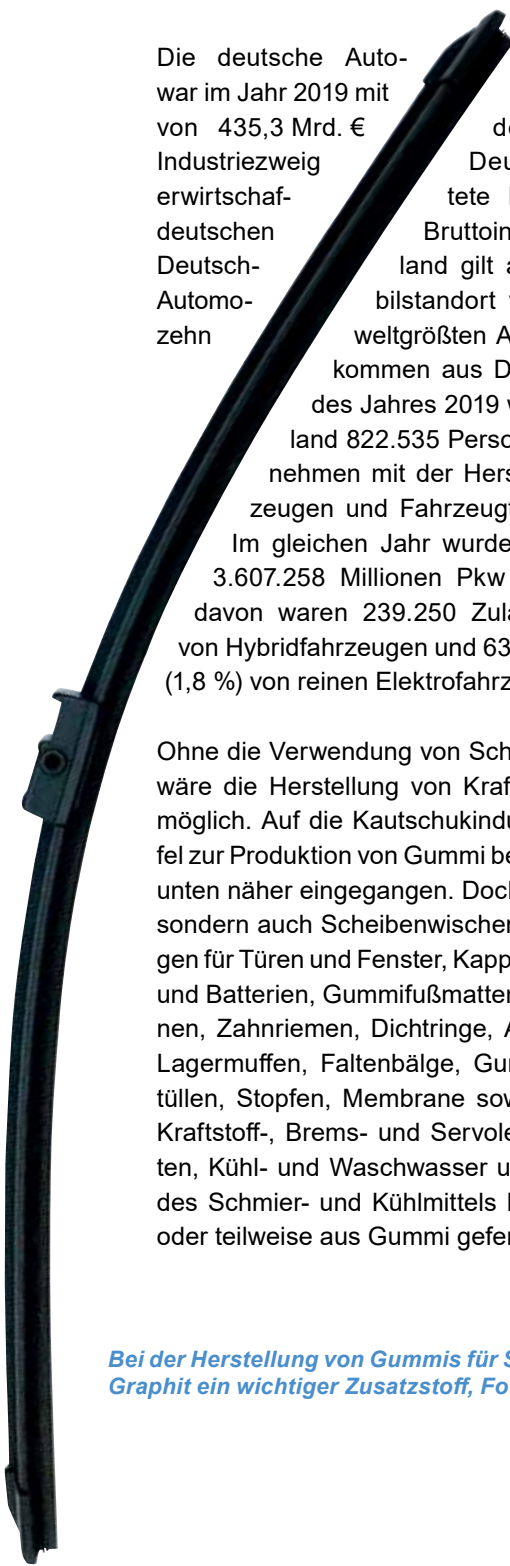
In Lithium-Ionen-Batterien von Elektrofahrzeugen ist Graphit bis heute unverzichtbarer Bestandteil als Anodenmaterial (vgl. Kapitel 2.1). In Hybridfahrzeugen kommt Graphit in Kommutatorscheiben für Kraftstoffpumpen zum Einsatz.

Bei der Herstellung von Bremsbelägen dient Graphit sowohl als Bindemittel für die zugesetzten Reibmittel (Zirkon, Aluminiumoxid o. a.), trägt aber vor allem als Schmiermittel zum Bremskomfort, zur Erhöhung der Lebensdauer sowie zur Reduzierung des Bremsgeräusches bei. Zudem verhindert er als hervorragender Wärmeleiter ein Heißlaufen der Beläge. Im Jahr 2018 wurden in Deutschland durch elf Unternehmen 36.135 t Reibungsbeläge für Bremsen im Wert von 336,3 Mio. € gefertigt.

Weitergehende und aktuelle Informationen: Verband der Automobilindustrie e.V. (Homepage: www.vda.de), SGL Carbon SE (Homepage: www.sglcarbon.com), Graphit Kropfmühl GmbH (Homepage: www.gk-graphite.com)

Kautschukindustrie (Gummi)

Im technischen Bereich ist Gummi ein durch das Vulkanisationsverfahren aus Natur- oder Synthesekautschuk mit Zusatz von Schwefel, Füllstoffen (darunter teils auch Graphit), Weichmachern und Chemikalien hergestellter elastisch verformbarer Kunststoff. Naturkautschuk wird dabei als Milchsaft aus dem ursprünglich aus Brasilien stammenden Kautschukbaum abgezapft, von dem die meisten Exemplare inzwischen jedoch in Südostasien wachsen. Rund 60 % des weltweiten Kautschuk-Bedarfs werden heute allerdings durch petrochemisch hergestellten Synthesekautschuk gedeckt.



Zwischen 65 und 70 % des gesamten Kautschuks weltweit dienen zur Produktion von Autoreifen, 12 % zur Herstellung von Latexprodukten (Handschuhe, Schutzkleidung, medizinische Produkte) und 8 % zur Herstellung von technischen Produkten (Treibriemen, Fördergurte, Dichtungsgummis, Gummistiefel, Membrane, Schuhsohlen, Gummibänder, Radiergummis u. v. a. m.).

Aufgrund des Basisrohstoffs Kautschuk bezeichnet sich die Gummiindustrie selbst als Kautschukindustrie. Im Jahr 2018 verbrauchte die deutsche Kautschukindustrie 678.000 t Kautschuk, von denen 34 % Naturkautschuk waren. 51 % des in Deutschland verbrauchten Kautschuks wurden zur Produktion von Reifen eingesetzt und 49 % zur Produktion technischer Produkte. Von den 63,4 Mio. Reifen, die im Jahr 2018 in Deutschland produziert wurden, waren 52,0 Mio. Reifen für Pkw im Wert von 2,52 Mrd. €. Insgesamt wurden 1,545 Mio. t Produkte aus Kautschuk hergestellt. Zu diesen Produkten zählten auch 1.420 t Schnuller und Flaschensauger aus Latex sowie 401 Mio. Präservative.

In der deutschen Kautschukindustrie mit ihren 371 sehr unterschiedlich großen Unternehmen




Auch Gummistiefel werden aus Kautschuk mit Zusatz u. a. von Schwefel hergestellt, Foto: bboelinger/pixabay.

waren im Jahr 2018 rund 75.100 Personen, davon 29.100 in 23 Unternehmen der Reifenherstellung und -erneuerung, tätig. Der Gesamtumsatz dieser Branche betrug 11,44 Mrd. €, von denen 41,4 % in der Reifenproduktion erbracht wurden.

Weitergehende und aktuelle Informationen: Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e.V. (Homepage: www.wdk.de).

Reifen sind die weltweit wichtigsten aus Kautschuk – mit Zusatz von Schwefel – hergestellten Gummiprodukte, Foto: MikesPhotos/pixabay.





Titandioxid produzierende und -verarbeitende Industrie

In Deutschland wird das weltweit wichtigste Weißpigment, Titandioxid, von der Venator Germany GmbH an den beiden deutschen Standorten Duisburg (Jahreskapazität 100.000 t TiO₂) und Krefeld-Uerdingen (Kapazität 107.000 t TiO₂) nach dem Sulfatverfahren produziert. Der zweite Produzent von Titandioxid in Deutschland, die KRONOS TITAN GmbH, verfügt über Produktionsstätten in Nordenham und Leverkusen. In Nordenham werden Weißpigmente ausschließlich nach dem Sulfatverfahren (Kapazität 62.000 t TiO₂), in Leverkusen sowohl nach dem Sulfatverfahren (Kapazität 30.000 t TiO₂, Einstellung Ende 2020), als auch nach dem Chloridverfahren (Kapazität 165.000 t TiO₂) hergestellt.

Die Venator Germany GmbH gewinnt die von ihr an ihren beiden deutschen Standorten benötigte Schwefelsäure durch Recycling der im Sulfatprozess anfallenden Dünnsäure. So werden 99 % der Schwefelsäure ständig wiederverwertet. Das restliche 1 % wird als sogenannte „frische“ Schwefelsäure („Oleum“) aus dem aus der Dünnsäure abgetrennten Filtersalz, aus zugekauftem Pyrit und aus jährlich bis zu 10.000 t zugekauftem Schwefel hergestellt. Das Werk Nordenham der KRONOS TITAN GmbH recycelt ebenfalls alle anfallende Dünnsäure und erhält einen Großteil der zusätzlich benötigten Frischsäure von der benachbarten Nordenhamer Zinkhütte GmbH. Das Werk Leverkusen benötigt nur noch bis Ende 2020 Schwefelsäure, die es teils auf dem freien Markt, teils vom Wettbewerber Venator Germany bezieht.

Bei einer Gesamtkapazität von 462.000 t produzierten die beiden o. g. Unternehmen im Jahr 2018 mit ihren 1.914 Mitarbeitern zusammen 337.689 t Titandioxid im Wert von 1,1 Mrd. €. Rund 30 % des hergestellten Titandioxids wurden in Deutschland verbraucht, der Rest v. a. in die EU, aber auch weltweit exportiert. Der Gesamtumsatz beider Unternehmen lag im Jahr 2018 bei 1,35 Mrd. €.

Von dem in Deutschland produzierten Titandioxid gingen geschätzt 56 % in die Beschichtungsindustrie (Farben, Lacke), 27 % in die Kunststoffindustrie, 7 % in die Papierindustrie und 10 % in sonstige Anwendungen. Kunden der Hauptabsatz-

Ohne Titandioxid keine weiße Wandfarbe, Foto: Daria-Yakovleva/pixabay.

segmente Farbe, Lacke und Kunststoffe bevorzugen aus technischen Gründen TiO_2 -Pigmente, die nach dem Chloridverfahren hergestellt wurden. In Anwendungen wie Papier, Keramik, Gummireifen, Chemiefasern, Lebensmitteln und Kosmetik werden dagegen stärker Sulfat-Pigmente eingesetzt.

In Deutschland liegt der pro-Kopf-Verbrauch von Titandioxid bei sehr hohen 4,17 kg/Jahr. Die deutsche Lack- und Druckfarbenindustrie produzierte im Jahr 2018 durch ca. 250 Unternehmen mit insgesamt rund 25.000 Beschäftigten 2,044 Mio. t Lacke und Farben im Gesamtwert von 2,73 Mrd. €. Davon wurden in Deutschland ca. 848.000 t Baufenfarben und 257.000 t Druckfarben im Gesamtwert von 2,38 Mrd. € abgesetzt. Hochwertige Baufenfarben beinhalten bis zu 25 % Titandioxid.

In Deutschland wurden im Jahr 2018 in ca. 200 Unternehmen mit 53.000 Beschäftigten 19,3 Mio. t Kunststoffe im Wert von 27,4 Mrd. € produziert. Rund 13,3 Mio. t Kunststoffe wurden exportiert, aber auch 10,4 Mio. t importiert. Die kunststoffverarbeitende Industrie verarbeitete im Jahr 2018 in ihren 2.980 Betrieben mit rund 335.000 Beschäftigten 14,8 Mio. t Kunststoffe zu Verpackungen, technischen Teilen für die Elektro- und Automobilindustrie sowie zu Produkten für die Möbel-, Bau- und Freizeitindustrie. Ihr Jahresumsatz betrug 2018 rund 65,7 Mrd. €.

Kunststoffe enthalten durchschnittlich 1 % Titandioxid. Insbesondere in Kunststoffen aus dem Verpackungsbereich (weiße Kunststoffverpackungen aus Polystyrol sowie Polypropylen- und Polyethylen-Folien, Polyethylen-Flaschen), dem Baubereich (PVC-Fensterprofile und -Fußböden), in Elektro-/Elektronik-Produkten (weiße Ware, Kabelummantelung) sowie aus einigen anderen Bereichen (Medizintechnik, Möbelbeschläge) sind aber auch TiO_2 -Konzentrationen $> 1\%$, maximal 10 % enthalten.

Die hauptsächlichen Verwendungszwecke von Titandioxid in der Papierindustrie liegen in den Bereichen Dekorpapier, Tapeten und Verpackung. Der Anteil von TiO_2 in Dekorpapier kann von 20 bis 40 % reichen, der Anteil von TiO_2 in Tapeten liegt zwischen 1 und 10 %. In Deutschland produzierten im Jahr 2018 die 40.550 Beschäftigten in den 156 Werken der Zellstoff- und Papierindustrie rund

In weißen PVC-Fensterprofilen sind TiO_2 -Gehalte von 3 – 5 % üblich, Foto: Pexels/Pixabay.



22,7 Mio. t Papier, Karton und Pappe im Gesamtwert von 15,5 Mrd. €. Zu den produzierten Mengen bzw. Sorten gehörten 607.000 t Verpackungspapiere, 538.000 t Rohpapiere für z. B. Dekorfolien und Fotopapiere sowie 164.000 t Tapetenrohpapier.

In der Lebensmittelindustrie ist Titandioxid unter der Bezeichnung E171 als umstrittener Lebensmittelfarbstoff bekannt. Er kommt bei der Weißfärbung bzw. Bleichung von Kuchen, Desserts und Süßwaren (einschließlich Eiscreme und Schokolade), Milchersatzstoffen, Suppen, Käse (z. B. Mozzarella), Soßen, Aufstrichen und Getränkepulvern zum Einsatz. In der deutschen Lebensmittelindustrie arbeiteten im Jahr 2018 608.553 Beschäftigte in 6.119 Unternehmen und erwirtschafteten einen Umsatz von 179,6 Mrd. €.

Titandioxid ist auch ein wichtiges weißes Farbpigment bzw. dient als UV-Filter in zahlreichen Kosmetika und Körperpflegeprodukten wie Puder, Hautcremes, Lidschatten, Wimperntusche, Lippenstiften, Zahncreme und Sonnenschutzprodukten. In Deutschland wurden im Jahr 2018 von rund 350 produzierenden Unternehmen Schönheitspflegegemittel im Wert von 13,8 Mrd. € abgesetzt. Unter den in Deutschland in 2018 hergestellten Kosmetika und Pflegeprodukten waren z. B. 84.524 t Zahncremes im Wert von 163 Mio. €, 19.585 t Sonnenschutzmittel im Wert von 150 Mio. € und 14.331 t Handcremes im Wert von 90 Mio. €.

Weitergehende und aktuelle Informationen: Titanium Dioxide Manufacturers Association (Homepage: www.tdma.info/de).



In Sonnenschutzmitteln absorbieren und streuen TiO_2 -Nanopartikel sowohl die gefährliche UVA- als auch UVB-Strahlung und verbleiben zudem als transparenter Film auf der Haut, Foto: Mario Verch/pixabay.

6



Gewinnung von
Graphit und Schwefel und Umweltschutz

Mit der Rohstoffgewinnung sind teils erhebliche Eingriffe in die Umwelt und Belastungen der Verkehrsinfrastruktur verbunden. Die Zulassung von Rohstoffgewinnungsvorhaben ist daher in allen Ländern an eine Vielzahl von umwelt- und naturschutzrechtlichen Gesetzen geknüpft. Zu diesen Gesetzen zählen in Deutschland beispielsweise das Wasserhaushaltsgesetz (WHG), das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG), das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG), das Bundesnaturschutzgesetz (BNatSchG), die Abgrabungsgesetze (AbgrG) oder auch das Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung (UVPG).

Graphit wird in Deutschland nur durch ein schon seit über 100 Jahren bestehendes Unternehmen in einem Untertagebergwerk im südöstlichen Bay-

erischen Wald gewonnen. Die Gewinnung des Rohstoffs erfolgt unter Aufsicht des Bergamts Südbayern, die Aufbereitung unter Aufsicht des zuständigen Landratsamts. Stör- oder Betriebsunfälle sind nicht bekannt. Halden werden schon seit Jahrzehnten nicht mehr aufgeschüttet. Stattdessen werden ehemalige Schlammteiche mit den nicht-graphithaltigen Gesteinsresten verfüllt. Die Entsorgung von nicht mehr nutzbaren Betriebsstoffen erfolgt über zertifizierte Fachbetriebe. Bei der Graphitveredelung werden zudem keinerlei Produktabfälle erzeugt und sämtliche Nebenprodukte wiederum als Rohstoff verwendet. Die Graphit Kropfmühl GmbH erfüllt dementsprechend nicht nur die Standards einer umwelt- und sozialverträglichen Rohstoffgewinnung, sondern hat das Unternehmen auch im Sinne eines verantwortli-



Die Werksanlagen der Graphit Kropfmühl GmbH im südöstlichen Bayerischen Wald aus der Luft, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

chen und effizienten Umgangs mit Rohstoffen („Material Stewardship“) optimiert.

Anders als die Gewinnung von Graphit erfolgt die Produktion von Schwefel in Deutschland nicht als Hauptrohstoff und nicht untertage. Die Abtrennung von Schwefel in den Kokereien (aus importierter Koks-kohle), Mineralölraffinerien (größtenteils aus importiertem Erdöl) und bei der Sulfat- bzw. Titan-dioxidherstellung (aus importierten Karbonaten bzw. verwendetem Koks) in Deutschland erfolgt jeweils unter Aufsicht der zuständigen Gewerbe-aufsichtsämter und unter Beachtung sehr strenger und regelmäßig kontrollierter Arbeits- und Umweltvorschriften. Dies allein schon deshalb, weil Schwefel selbstentzündend, leicht brennbar und Schwefelstaub explosionsgefährdet ist und



auch alle Schwefelprodukte stark gesundheitsge-fährdend sind.

Doch wie steht es mit der Förderung von Erdöl/ Erdgas und auch der Aufbereitung von Schwefel aus Erdgas in Deutschland?

Mehr als die Hälfte der deutschen Erdölförde-rung stammt aus dem Feld Mittelplate/Diek-sand an der Westküste Schleswig-Holsteins. Die Förderung aus den in rund 2 – 3 km Tiefe liegenden Sandsteinschichten des Feldes war schon vor Beginn der Produktionsaufnahme im Jahr 1987 umstritten, denn sie erfolgte zu Beginn ausschließlich von einer kleinen künst-lichen Insel, die im zwei Jahre zuvor ausgewie-senen Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer liegt. Mittlerweile ist das schleswig-holsteinische Wattenmeer zudem mehr als ein Nationalpark. Es ist anerkannt als a) Weltnatur-erbe der UNESCO, b) Biosphärenreservat der UNESCO, c) Vogelschutz- und Flora-Fauna-Habitat-Gebiet der EU, d) besonders empfind-liches Meeresgebiet der Internationalen Schiff-fahrtsorganisation (PSSA) sowie e) Feuchtgebiet internationaler Bedeutung nach der Ramsar-Konvention. Im schleswig-holsteinischen Wattenmeer leben nicht nur Großsäuger, wie Seehunde, Kegelrobben und Schweinswale, sondern auch mehr als zehntausend Arten von Vögeln, Fischen, wirbellosen Tieren und Pflanzen.

Am Rand dieses sensiblen Schutzgebiets werden seit 33 Jahren und bis heute störungsfrei aus der-zeit 20 Förderbohrungen auf der künstlichen Bohr- und Förderinsel Mittelplate täglich rund 3.000 t Erdöl an die Oberfläche gepumpt. Anschließend wird das Öl über eine 3 km lange, unter dem Wat-tenmeer verlegte Spezial-Pipeline zur Landstation Dieksand transportiert. Von der Planung über den Aufbau der Insel Mittelplate bis zum Förderbetrieb wurde ein weltweit einmaliges Sicherheitskonzept verwirklicht, das den hohen Umweltschutzauf-lagen des Nationalparks gerecht wird. Hierzu gehö-ren:

- Die Bohr- und Förderinsel Mittelplate liegt fest verankert auf einer Sandbank. Sie kann nicht sinken. Ein Kolkschutz aus Steinen verhindert eine Unterspülung durch die Gezeiten.
- Die Mittelplate ist wie eine flüssigkeitsdichte Stahl- und Betonwanne konstruiert und durch eine bis zu 11 m hohe Stahlpundwand mit

Wellenabweiser zum offenen Meer hin gesichert. Hierdurch wird verhindert, dass einerseits Meerwasser eindringen, andererseits Öl oder Schmutz nach außen in den Wattboden oder das Meerwasser gelangen kann. Nichts kann die Insel unkontrolliert verlassen.

- Das innerhalb der Inselkonstruktion angelegte Hafenbecken ist durch ein Hubtor so abgeschottet, dass auch von dort keine Schadstoffe nach außen gelangen können.
- Das lückenlose Entsorgungssystem – von Chemikalien und Treibstoffen über Küchenabwässer und Lebensmittelreste bis hin zu Regenwasser – stellt sicher, dass Nordsee und Wattenmeer nicht belastet werden.
- Untertage- und Übertagesicherheitsventile schließen im Notfall das Bohrloch sicher ab. Die Übertrage-Absperreinrichtungen sind jederzeit zugänglich und können entweder automatisch von der zentralen Überwachungsstelle auf der Bohr- und Förderinsel oder von Hand vor Ort im Bohrkeller (aus Beton) geschlossen werden. Bei Druckabfall in der Steuerleitung, also auch bei Zerstörung der obertägigen Sicherheitseinrichtungen, schließen Ventile in etwa 90 m Tiefe automatisch durch Federkraft und sperren die Lagerstätte in sicherer Distanz zum Bohrlochkopf ab.
- Zahlreiche Brand- und Gasmelder sind auf der Insel installiert und melden die Daten an eine zentrale Messwarte, die ständig besetzt ist.

Während das Erdöl aus dem Feld Mittelplate/Dieksand sowie den anderen produzierenden deutschen Erdölfeldern in den in Kapitel 4.2.2 genannten Raffinerien, Bitumen- und Chemiewerken verarbeitet wird und dort Schwefel nur als untergeordnetes Beiprodukt anfällt, ist dies beim Schwefel aus Erdgas anders. Hier stammt fast die gesamte deutsche Produktion aus der Erdgasaufbereitungsanlage Großenkneten, für die ebenfalls extrem hohe Arbeits- und Umweltschutzauflagen gelten.

Austernfischer (Haematopus ostralegus) brüten zu Tausenden im schleswig-holsteinischen Wattenmeer und lassen sich dabei von der Bohr- und Förderplattform Mittelplatte nicht im Geringsten stören, Foto: Wintershall DEA Deutschland GmbH (mit frdl. Genehmigung).





Die Anlage Großenkneten ging im Herbst 1972 in Betrieb (Kapitel 4.2.1). 1979 wurde sie um eine erste und 1994 um eine zweite Abgasreinigungsanlage zur Einhaltung der immer strengeren SO₂-Emissionsgrenzwerte ergänzt. Doch auch im Betriebszeitraum bis 1979 lagen die Abgaswerte stets unter den vom Bundesimmissionsschutzgesetz vorgeschriebenen Grenzwerten.

Damit der für die Gaswäschen und die Nebenanlagen benötigte Prozessdampf in Großenkneten effizienter produziert und gleichzeitig mehr Strom in Eigenregie erzeugt werden kann, wurden zwischen 2012 und 2014 von der Anlagenbetreiberin, der ExxonMobil Production Deutschland GmbH, 64 Mio. € investiert und im Oktober 2014 eine Kraft-Wärme-Kopplungsanlage (KWA) in Betrieb genommen. Die neue Gasturbinen-Generator-Einheit mit 30,5 MW elektrischer Leistung dient der Strom- und Dampferzeugung. Die Stromproduktion deckt den Eigenbedarf der ExxonMobil am Standort Großenkneten sowie weiterer Anlagen. Etwa 20 % des erzeugten Stroms können zusätzlich in das öffentliche Versorgungsnetz eingespeist werden. Gleichzeitig werden mit den heißen Turbinenabgasen in einem Abhitzekessel stündlich bis zu 80 t Prozessdampf für die Erdgasaufbereitung produziert. Durch die nun seit einigen Jahren arbeitende Kraft-Wärme-Kopplungsanlage wurde der CO₂-Ausstoß der Aufbereitungsanlage Großenkneten im Vergleich zum vorherigen Energieerzeugungskonzept um 70.000 t pro Jahr reduziert.

Alle Prozesse in Großenkneten verlaufen vollautomatisch, wozu auch die ständige automatische Kontrolle der Zusammensetzung der Abluft gehört. Werden wesentliche Parameter der Prozesse in ihren Grenzwerten unter- oder überschritten, schalten sich die Gesamtanlage oder Teilanlagen selbständig ab. Von einer Rund-um-die-Uhr besetzten zentralen Messwarte werden zudem alle Prozesse überwacht und gesteuert.

Hauptaufgabe der Erdgasaufbereitungsanlage Großenkneten ist bis heute die Entfernung des hochgiftigen Schwefelwasserstoffgases aus dem angelieferten Rohgas. Mittlerweile werden in Großenkneten durchschnittlich 99,9 % des im Sauer gas enthaltenen Schwefelwasserstoffs entfernt und zu hochwertigem und verkaufsfähigem Schwefel umgewandelt. Trotz aller erdenklichen Aufreinigungs- und Abgasreinigungsanlagen

gelangt jedoch ein sehr geringer Teil des im Erdgas enthaltenen Schwefels auch in die Atmosphäre und zwar in Form von Schwefeldioxid über die beiden 150 m hohen Kamine.

Da zu befürchten war, dass es in der Umgebung von Großenkneten durch diese Schwefeldioxid-Emissionen zu Umweltschäden kommen könnte, wurden schon vor längerer Zeit vom TÜV Norddeutschland im Umkreis von 10 km um die Anlage gesonderte Messungen durchgeführt. Erhöhte Werte gegenüber der vor der Inbetriebnahme der Anlage dokumentierten – relativ niedrigen – Grundbelastung konnten nicht festgestellt werden. Vier kontinuierlich arbeitende Messgeräte sind weiterhin in der Umgebung der Anlage installiert. Ihre Ergebnisse werden in eine ständig besetzte Messwarte übertragen – bis heute ohne Auffälligkeiten.

Über einen Zeitraum von 16 Jahren beobachtete auch das Institut für Geobotanik der Universität Hannover die Wirkung der Schwefeldioxid-Immisionen auf Flechten, die auf Schwefelverbindungen sehr empfindlich reagieren. Das biologische Abschlussgutachten ergab, dass eine nachteilige Beeinflussung der Vegetation im Umkreis der Anlage und im Beobachtungszeitraum nicht auftrat.

Nicht nur der Graphit Kropfmühl GmbH (Graphitwerk Kropfmühl), der Wintershall DEA Deutschland GmbH (Bohr- und Förderinsel Mittelplate) und der ExxonMobil Production Deutschland GmbH (Erdgasaufbereitungsanlage Großenkneten), sondern auch den zahlreichen anderen Rohstoffgewinnungs- und -verarbeitungsunternehmen in Deutschland gelang es in den letzten Jahrzehnten durch Umsetzung der in Deutschland geltenden umwelt- und naturschutzrechtlichen Gesetze die von ihren Betrieben ausgehenden Belastungen deutlich zu reduzieren. Ökologen und Biologen entdeckten zudem den hohen ökologischen Wert von Rohstoffgewinnungsstätten und zwar sowohl von aktiv betriebenen als auch von bereits stillgelegten. Heute gibt es zahlreiche Beispiele für ein Miteinander von Naturschutz und Rohstoffgewinnung. So leben in Steinbrüchen, Sand-, Kies- und Tongruben eine Vielzahl verschiedener Tier- und Pflanzenarten. In den weiteren BGR-Broschüren dieser Reihe über die Bedeutung unserer heimischen mineralischen Rohstoffe wurde und wird hierauf näher eingegangen.

7

Gibt es noch genug?

Deutschland ist eines der bedeutendsten Industrieländer der Erde und damit auch einer der weltgrößten Verbraucher von mineralischen Rohstoffen und Energierohstoffen. Jeder nicht nachwachsende Rohstoff, den die deutsche Industrie benötigt, muss entweder aus Lagerstätten in Deutschland abgebaut, aus Recyclingmaterial zurückgewonnen oder aus dem Ausland importiert werden.

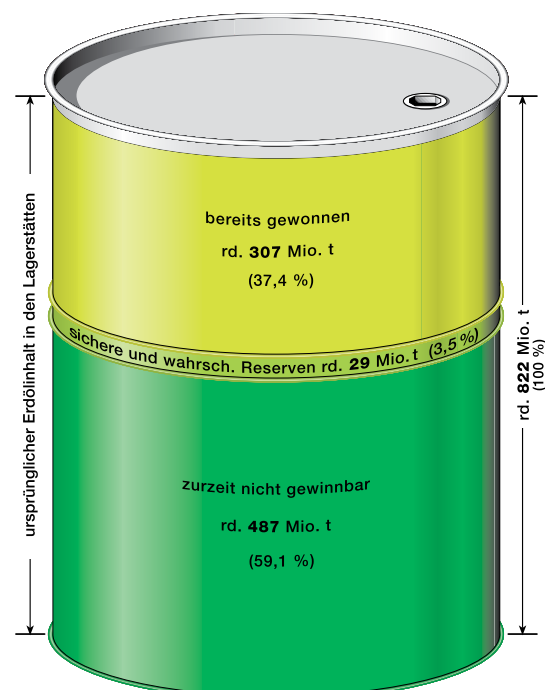
Die deutsche Bauindustrie kann in fast allen Regionen unseres Landes auf ausreichende Sand- und Kies- oder Natursteinvorkommen zurückgreifen. Wirtschaftlich abbaubare und vor allem hochwertige Lagerstätten von Industriemineralen, wie Graphit, sind dagegen wesentlich seltener. Nach Angaben des einzigen, in Deutschland Naturgraphit abbauenden Unternehmens, der Graphit Kropfmühl GmbH, konnten im Bereich der jetzigen Lagerstätte Kropfmühl weitere große Mengen an verwertbarem Graphiterz exploriert werden. Zusätzlich gehen die Geologen von noch größeren, bisher unerforschten Mengen aus. Da die Graphiterzproduktion in Kropfmühl zudem relativ gering ist, sollten die dortigen Vorräte noch für viele Jahrzehnte reichen.

Weniger positiv sieht es bei Schwefel aus: Von den vermutlich ursprünglich einmal in deutschen Lagerstätten vorhanden gewesenen 1.327 Mrd. m³ Erdgas wurden bis Ende 2018 rund 1.052 Mrd. m³ (79,3 %) bereits gewonnen. Nur 54 Mrd. m³ (4,1 %) sind derzeit sicher und wahrscheinlich gewinnbar („Reserven“), während die weiteren 221 Mrd. m³ (16,6 %) („Ressourcen“) zurzeit nicht gewinnbar sind. Letztere Prozentzahl wird sich aufgrund der verbreiteten, jedoch wissenschaftlich unbegründeten negativen Einstellung gegen die Fördermethode des „Fracking“ auf absehbare Zeit auch nicht ändern. Zusätzlich ist von den gewinnbaren 54 Mrd. m³ Erdgas nur ein Teil Sauer gas, das Schwefelwasserstoff bzw. Schwefel enthält. Wie auch die Höhe der Erdgasreserven ist daher die Produktion von Schwefel aus Erdgas seit dem Jahr 2006 rückläufig und nimmt weiter ab. Schon seit Ende 2019 wird kein Schwefel mehr über den Hafen Brake exportiert, sondern die in Großenkneten produzierte Menge vollständig vom Inlandsmarkt absorbiert.

Ähnlich schlecht wie beim deutschen Erdgas sieht es bei der heimischen Rohölförderung aus. Waren einst ursprünglich rund 822 Mio. t Erdöl in unseren Erdöllagerstätten vorhanden, wurden davon bis

Ende 2018 rund 307 Mio. t (37,4 %) bereits gefördert. 487 Mio. t (59,1 %) Erdöl sind derzeit nicht gewinnbar und nur rund 29 Mio. t (3,5 %) zählen zu den sicheren und wahrscheinlichen Reserven. In rund 20 Jahren dürfte daher die deutsche Erdölförderung keine wirtschaftliche Bedeutung mehr besitzen. Diese trägt allerdings schon heute nur noch mit ca. 4 % zur deutschen Schwefelproduktion aus Erdöl bei, während die große Mehrheit aus importierten Rohölen stammt. Konjunkturabhängig schwankt die Menge des in den deutschen Mineralölraffinerien verarbeiteten Rohöls und damit auch die als Nebenprodukt produzierte Schwefelmenge stark. Ungeachtet eines anzunehmenden Rückgangs des Bedarfs an Treibstoffen in Deutschland aufgrund der zunehmenden Elektromobilität, besteht weiterhin ein hoher Bedarf an Rohölprodukten in anderen Industriebereichen, vor allem der chemischen Industrie. Die in den deutschen Raffinerien produzierte Schwefelmenge sollte daher auch in den kommenden Jahren – mit Schwankungen – relativ stabil bleiben.

Wie auch die Menge des verarbeiteten Erdöls, schwankt auch die Menge der in Deutschland benötigten Koks kohle in Abhängigkeit von der Konjunktur. In den letzten Jahren war aber der Bedarf stets sehr hoch. Nach dem Ausstieg aus der heimischen Steinkohlenproduktion wird die gesamte in Deutschland benötigte Koks kohle aus dem Ausland importiert. Koks kohle wird vor allem von den Eisen- und Stahlwerken benötigt, die über



eigene Kokereien verfügen. Eine Abschaltung der wenigen verbliebenen, aber leistungsfähigen und am Rande ihrer Kapazität arbeitenden deutschen Kokereien ist derzeit nicht absehbar, so dass die dort als Beiprodukt anfallende Schwefelmenge relativ stabil bleiben sollte.

Die Produktion von Schwefel aus importierten Strontium- und Bariumsulfaten bei der Solvay Infra Bad Hönningen GmbH ist ebenfalls konjunkturabhängig. Sie dürfte jedoch auf absehbare Zeit gesichert sein.

Die KRONOS TITAN GmbH wird nach der vollständigen Umstellung der Titandioxidproduktion vom Sulfatverfahren auf das Chloridverfahren in ihrem Werk Leverkusen zukünftig etwas mehr Schwefel produzieren. Das Unternehmen überlegt aber gleichzeitig aus diesem Schwefel möglicherweise direkt Gips herzustellen und zu vermarkten.

Können wir uns also beruhigt zurücklehnen, weil es noch ausreichend Graphit in Deutschland gibt und auch die Vorräte an gewinnbarem Erdgas und Erdöl in Deutschland noch einige Zeit reichen? Sicherlich nicht, denn der Widerstand gegen

jegliche Art der Rohstoffgewinnung in Deutschland wächst.

Auch längst nicht auf alle potenziellen Vorkommen kann die Rohstoffindustrie zurückgreifen. Zahlreiche konkurrierende Nutzungen, wie Wasser-

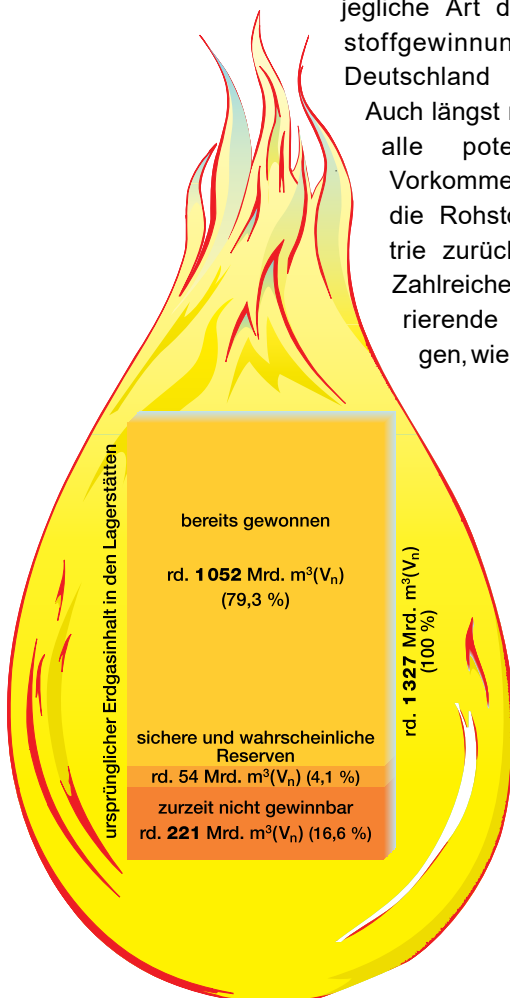
schutz-, Naturschutz-, Landschaftsschutz-, Flora-Fauna-Habitat-, Natura 2000- und andere Schutzgebiete und natürlich Wohngebiete, Straßen und Eisenbahnlinien fordern auch ihre Berechtigung und müssen im Raumplanungsprozess abgewogen werden. Dazu möchten in letzter Zeit immer weniger Grundstückseigentümer ihre Nutzflächen verkaufen oder verpachten.

Die Gewinnungsbetriebe können zudem nicht beliebig auf andere Flächen ausweichen, denn auch die Vorkommen von Graphit, Erdgas und Erdöl sind endlich und aus geologischen Gründen ungleich verteilt (also standortgebunden).

Da Graphit mit Ausnahme des Einsatzes in Lithium-Ionen-Batterien für die Elektromobilität jeweils nur in geringen Mengen in Fertigungsprozessen bzw. in Produkten zum Einsatz kommt, findet aus technischen sowie Preis- und Mengengründen ein Recycling nicht statt. Auch von Elektrofahrzeugen fließen bisher nur sehr wenige an die Hersteller zurück, so dass die für Elektroautos entwickelten Recyclingansätze noch keine Bedeutung haben. Auch ist zu berücksichtigen, dass hierbei die Wiederverwertung des Lithiums und der anderen in den Batterien verwendeten Metalle im Vordergrund steht.

Schwefel kommt fast ausschließlich in Prozessen zum Einsatz, in denen er zu Schwefelverbindungen, wie Schwefeldioxid, Schwefelsäure und ihren Salzen umgesetzt wird. Diese werden, soweit technisch möglich und sinnvoll, in den großchemischen Anlagen der Industrie vollständig recycelt oder für weitere Prozesse eingesetzt.

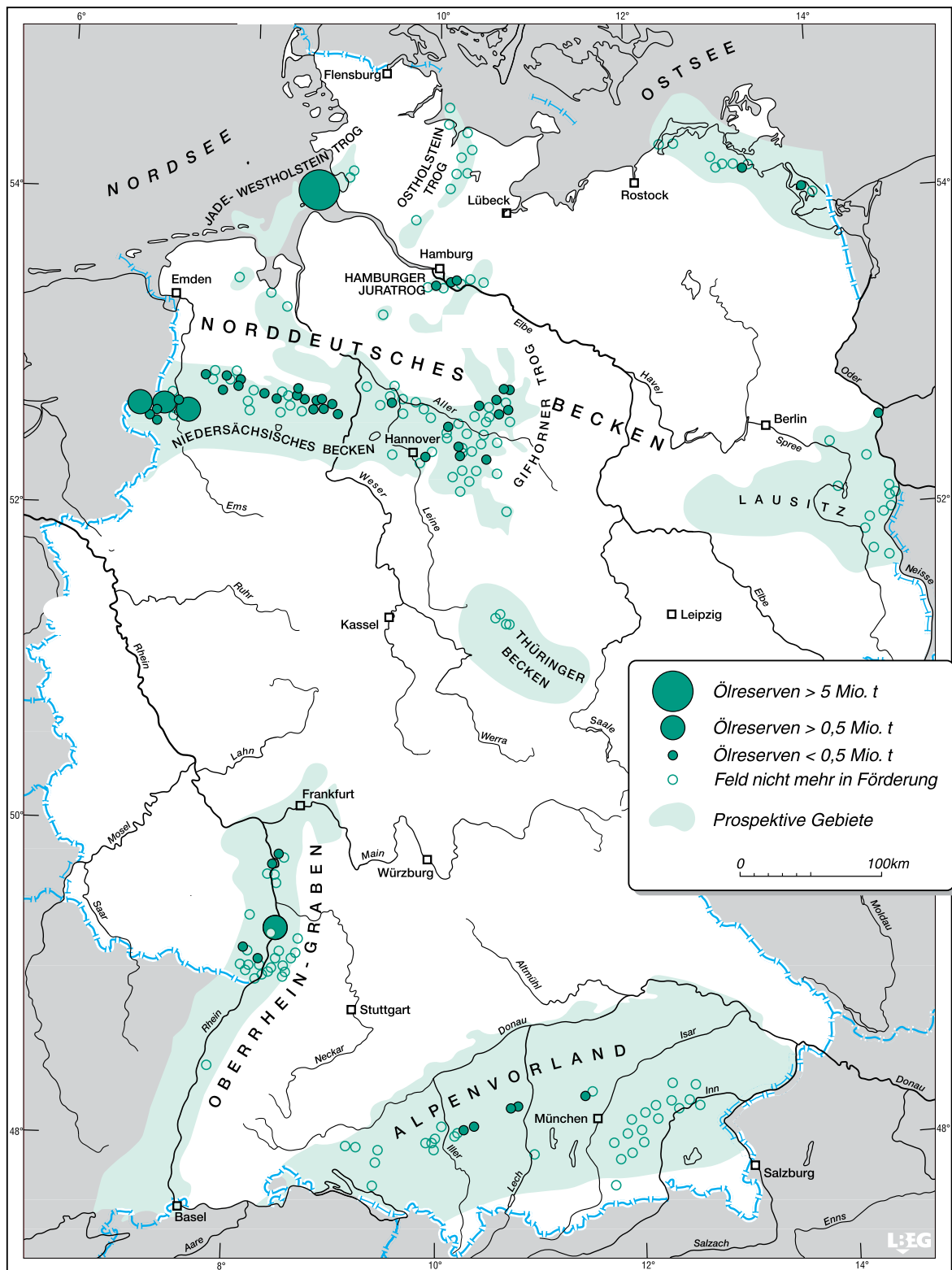
Wir alle nutzen täglich Produkte, die unter anderem unter Verwendung von Graphit hergestellt wurden, z. B. Batterien, Bleistifte, Bremsbeläge und Gegenstände, die aus Stahl, Aluminium oder Silizium (Computer, Solarzellen) bestehen. Auch Schwefel ist in alltäglichen Produkten zu finden oder wird für deren Herstellung benötigt. Hierzu zählen Gummiprodukte jeder Art, Reifen, Streichhölzer, Feuerwerkskörper, weißer Zucker, viele Arzneimittel, Trockenobst, aber auch frisches Obst und Gemüse aus der Landwirtschaft. Berücksichtigt man die Nutzung von Schwefel zur Herstellung



Ursprüngliche und noch verbliebene Vorräte von Erdöl und Erdgas in Deutschland, Stand: 31.12.2018, Quelle: Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie Niedersachsen (mit frdl. Genehmigung).

von Schwefelsäure kommen Produkte wie weiße Farbe, Nylon, Düngemittel, Papier, alle Gegenstände, die Kupfer oder Zink enthalten, sowie fast alle chemischen Produkte hinzu.

Die Gewinnung bzw. Produktion von Graphit und Schwefel in Deutschland ist also wichtig und auch zukünftig für uns alle von Bedeutung.



Verteilung der Erdölvorräte in Deutschland, Stand: 31.12.2018, Quelle: Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie Niedersachsen (mit frdl. Genehmigung).

A large, stylized number 8, composed of two circles, rendered in a light gray color. It is positioned above a thick, gray, wavy line that spans the width of the page.

Kleine komplizierte
Produktionsstatistik von Graphit und Schwefel

Graphit

Laut Meldungen der deutschen Bergämter wurden im Jahr 2018 durch einen Betrieb in Bayern mit sechs Beschäftigten 954 t Graphiterz mit einem verwertbaren Inhalt von 222 t gefördert.

Nach einer Veröffentlichung des Bundesamts für Statistik (DESTATIS 2019) gab es in Deutschland im Jahr 2018 zwei Unternehmen, die Naturgraphit produzierten, wobei aber nur die Produkte eines Unternehmens zum Absatz bestimmt waren. Die Produktionsmenge wurde, da vertraulich, nicht veröffentlicht.

Zudem gab es im Jahr 2018 zehn Unternehmen in Deutschland, die Produkte aus der Warengruppe „künstlicher Graphit; kolloider oder halbkolloider Graphit; Zubereitungen auf der Grundlage von Graphit o. a. Kohlenstoff in Form von Halbzeug“ produzierten. Die Gesamtproduktionsmenge dieser Unternehmen lag bei 21.256 t im Wert von 870,82 Mio. €.

Weitere Meldungen von Behörden oder Verbänden zur Graphitproduktion in Deutschland liegen nicht vor.

Im Jahr 2018 wurden 55.978 t natürlicher Graphit (davon zu 98,4 % in Form von Flocken oder Pulver) von Deutschland importiert. Dieser Graphit (Graphitkonzentrat) stammte zu 44 % aus China, zu je 13 % aus Mosambik und Brasilien sowie zu 10 % aus Madagaskar.

Im gleichen Jahr wurden 15.516 t natürlicher Graphit (davon zu 95,8 % in Form von Flocken oder Pulver) aus Deutschland exportiert. Dieser natürliche (aufbereitete) Graphit wurde in 56 verschiedene Zielländer, angeführt von der Tschechischen Republik und Frankreich (je 15 %) sowie Österreich (13 %), exportiert.

Auch synthetischer Graphit (als synthetisches Produkt in dieser Broschüre nur erwähnt) wird in großem Umfang gehandelt. Im Jahr 2018 wurden 52.996 t synthetischer Graphit von Deutschland importiert, davon je 29 % aus der Russischen Föderation und China. Ebenfalls im Jahr 2018 wurden 48.461 t synthetischer Graphit aus Deutschland in alle Welt exportiert. Hauptabnehmerland war mit weitem Abstand Polen mit einem Anteil von 53 %.



Verpackung von Graphit in Kropfmühl, Foto: Graphit Kropfmühl GmbH (mit frdl. Genehmigung).

Schwefel

Nach den Daten des Statistischen Bundesamtes (DESTATIS 2019) wurden in Deutschland im Jahr 2018 durch zwölf Unternehmen insgesamt 1.043.828 t „sublimierter oder gefällter Schwefel; kolloider Schwefel“ im Wert von 49,05 Mio. € produziert.

Nach der jährlichen Zusammenstellung des Landesamts für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) des Landes Niedersachsen wurden im Jahr 2018 in Deutschland aus 51 Ölfeldern 2.066.642 t Erdöl (inkl. Kondensat) sowie aus 77 Gasfeldern 6.820.785.132 m³ Erdgas und 66.914.196 m³ Erdöl gas gefördert.

Aus der Aufbereitung des Erd- und Erdölgases wurden nach Angaben des Bundesverbands Erdgas, Erdöl und Geoenergie e.V. (BVEG) im Jahr 2018 419.597 t Schwefel gewonnen.

Nach Angaben des Mineralölwirtschaftsverbands e.V. (MWV) wurden im Jahr 2018 von Deutschland rund 85,209 Mio. t Rohöl importiert. Zusammen mit den von Deutschland im Jahr 2018 importierten 40,337 Mio. t Mineralölprodukten, den in Deutschland geförderten 2,067 Mio. t Rohöl sowie 3,949 Mio. t sonstigem Aufkommen (Bestandsveränderungen, statistische Differenzen, Aufkommen aus Chemieprodukten und Zusätzen, Verluste vor bzw. nach Verarbeitung) wurden daraus in den deutschen Raffinerien im Jahr 2018 nach Angaben des Bundesamts für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (BAFA) 587.934 t Schwefel abgetrennt.

Prozentual stammten im Jahr 2018 ca. 4 % des in den deutschen Mineralölraffinerien produzierten Schwefels aus heimischem Erdöl.

Nach eigenen Recherchen für diese Broschüre gibt es in Deutschland derzeit an Unternehmen, die Schwefel produzieren:

- zwölf Mineralölraffinerien, die Rohöle zu schwefelarmen Kraftstoffen verarbeiten (je drei in Nordrhein-Westfalen und Bayern, je eine in Schleswig-Holstein, Hamburg, Niedersachsen, Sachsen-Anhalt, Brandenburg und Baden-Württemberg)

Verladung von Festschwefel im der Schwefelumschlaganlage Brake, Foto: ExxonMobil Production Deutschland GmbH (mit frdl. Genehmigung).

- zwei Aufbereitungsanlagen, die schwefelwasserstoffreiche Erdgase aufreinigen (in Niedersachsen und Brandenburg)
- drei Kokereien, in denen Kokskohle verkocht wird (zwei in Nordrhein-Westfalen, eine im Saarland)
- ein Chemiewerk, in dem Strontium- und Bariumsulfate verarbeitet werden (in Rheinland-Pfalz)
- ein Chemiewerk, in dem Titandioxid mit Hilfe von Koks produziert wird (in Nordrhein-Westfalen)

Die verwertbare Gesamtproduktion dieser Unternehmen lag im Jahr 2018 bei zusammen 1.037.772 t Schwefel, von dem 98,6 % als Flusigschwefel ausgebracht wurde.

Im Jahr 2018 wurden aus Deutschland 176.620 t roher oder unraffinierter Schwefel (ohne sublimierten, gefällten und kolloidalem Schwefel) exportiert. Davon gingen 50 % nach Belgien und 20 % nach Frankreich. Hinzu kamen 176.053 t sonstiger Schwefel (ohne sublimierten, gefällten und kolloidalem Schwefel), die zu jeweils 19 % nach Schweden, in die Niederlande und nach Frankreich exportiert wurden. 81 % der insgesamt 3.244 t sublimierten, gefällten und kolloidalen Schwefels wurden nach Österreich exportiert.

Im gleichen Jahr wurden 45.968 t roher oder unraffinierter Schwefel (ohne sublimierten, gefällten und kolloidalem Schwefel), 30.829 t sonstiger Schwefel (ohne sublimierten, gefällten und kolloidalem Schwefel) sowie 303 t sublimierter, gefällter und kolloidaler Schwefel von Deutschland importiert. Ersterer stammte zu 28 % aus Großbritannien, zu 24 % aus Norwegen sowie aus 13 anderen Ländern. Auch der sonstige Schwefel stammte aus 19 verschiedenen Ländern, angeführt von Großbritannien.



Die Verladung von Schwefel in der Schwefelumschlagsanlage Brake wurde Ende 2019 auf Grund zurückgehenden Angebots eingestellt, Foto: ExxonMobil Production Deutschland GmbH (mit frdl. Genehmigung).



Literatur

ANDERSON, J. T. (2005): Ein problematisches Element? Schwefel in Erdöl.– Chemie in unserer Zeit, **39**: 116 – 120, 5 Abb.; Weinheim.

DESTATIS – BUNDESAMT FÜR STATISTIK (2019): Produzierendes Gewerbe. Produktion des Verarbeitenden Gewerbes sowie des Bergbaus und der Gewinnung von Steinen und Erden 2018.– Fachserie 4 Reihe 3.1: 305 S.; Wiesbaden (URL: <https://www.destatis.de/DE/Themen/Branchen-Unternehmen/Industrie-Verarbeitendes-Gewerbe/Publikationen/Downloads-Konjunktur/produktion-jahr-2040310187004.pdf>).

GOHLA, K. (1983): Graphit im Raum Passau. Geologie – Geschichte – Bergbau.– in: Wolf, H. (Hrsg.): Bergbau in Ostbayern. Geschichte – Geologie – Bergtechnik.– Schriftenreihe des Bergbau- und Industriemuseums Ostbayern, **7**: 29 – 45, 16 Abb.; Theuern.

GRAPHIT KROPFMÜHL GMBH (2016): Graphitissimo – 100 Jahre Graphit Kropfmühl: 125 S., zahlr. Abb.; Hauzenberg.

GRAPHIT KROPFMÜHL GMBH (o. J.): Intelligence in graphite: 28 S., zahlr. Abb.; Hauzenberg (URL: https://www.gk-graphite.com/fileadmin/user_upload/GK_Image_Brochure_German.pdf).

GWOSDZ, W., RÖHLING, S. & LORENZ, W. (2006): Schwefel.– in: Bewertungskriterien für Industriemineralien, Steine und Erden. Teil 10: Phosphate, Schwefel, Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze. – Geol. Jahrbuch, **H 12**: 41 – 49, 7 Tab.; Hannover.

GWOSDZ, W., RÖHLING, S. & LORENZ, W. (2008): Graphit.– in: Bewertungskriterien für Industriemineralien, Steine und Erden. Teil 13: Beryllium-Mineralien, Brom, Jod, Graphit, Farberden, Mangan-Mineralien und Zeolithe. – Geol. Jahrbuch, **H 14**: 52 – 75., 1 Abb., 16 Tab.; Hannover.

KRÜGER, N., LEHRBERGER, G., HOFFMANN, E. & REISER, F. (2017): Das Graphitbergwerk Kropfmühl im Passauer Wald. Geologie und Petrographie der Graphitmineralisation mit Anmerkungen zur Aufbereitung, Veredelung und Verwendung von Flockengraphit (Exkursion D am 20. April 2017).– Jahresberichte und Mitteilungen des Oberrheinischen Geologischen Vereins, N.F., **99**: 125 – 164, 36 Abb.; Stuttgart.

KUHN, K. (2017): Fluss- und Schwerspat in Deutschland. – 72 S.; Hannover (BGR). Online verfügbar unter www.bgr.bund.de

MITTAG-BRENDEL, E. (2000): Schwefelwasserstoff-Genese in den Zechstein-Erdgaslagerstätten NW-Deutschlands.– Dissertation am Fachbereich Geowissenschaften und Geographie der Universität Hannover: 83 + XI S., 33 Abb., 11 Tab.; Hannover (unveröffentlicht).

TROLL, G. (Hrsg.) (1980): Mineralvorkommen im östlichen Bayerischen Wald. Bildung, Inhalt und Bergbaugeschichte.– Der Aufschluss, Sonderband **31**: 152 S., zahlr. Abb. und Tab.; Heidelberg.

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
Stilleweg 2
30655 Hannover

mineralische-rohstoffe@bgr.de
www.bgr.bund.de

ISBN: 978-3-948532-15-4 (Druckversion)
978-3-948532-18-5 (PDF)