FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

A 354 Aufbereitung 1965

5. Technisch-wissenschaftliches Kolloquium der Kaliindustrie 1964 in Merkers (Rhön)

FFH
A 354
b

DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

XVI 1142 b

Bücherei
Bergakademie
Freiberg i. Sa.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

TU BERGAKADEMIE FREIBERG
XVI1142.A354B

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

9
Halle.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

A 354 Aufbereitung

5. Technisch-wissenschaftliches Kolloquium der Kaliindustrie 1964 in Merkers / Rhön

Mit 36 Bildern und 20 Tabellen

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie · Leipzig 1965

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Bücherei
Bergakademie
Freiberg i. Sa.

XVI/1142 (A 354) b
8°
0

Bergakademie Freiberg, Arbeitsgruppe Publikationen,
92 Freiberg, August-Bebel-Str. 5

Manuskriptannahme: 11. 9. 1964

„Freiberger Forschungshefte", Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Wrana. – Verlag: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 7031 Leipzig 31, Karl-Heine-Str. 27 (Fernruf 44 441). – Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte von der Bergakademie Freiberg oder dem VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. – Vertrieb: In der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; in der Deutschen Bundesrepublik und in Westberlin durch den Buchhandel (Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich Bieber, Stuttgart S, Wilhelmstr. 4–6); in Österreich durch den Globus-Buchvertrieb, Wien I, Salzgries 16; im übrigen Ausland durch eine Importbuchhandlung, den Deutschen Buch-Export und -Import, GmbH, 701 Leipzig 1, Postschließfach 276, oder den Verlag. Gesamtherstellung: VEB Fachbuchdruck Naumburg (Saale) IV-26-14. – VLN 152-915/151/65. – Alle Rechte vorbehalten. – ES 20 F 1. – EVP 16,90 MDN

(65, 2434)

INHALT

Klaus Poschke

Praktische Erfahrungen beim Betrieb der Laugenversenkanlagen im Kalikombinat „Werra" 7

Franz Busch

Über die Möglichkeit zur Herstellung von 96- bis 98 %igem Magnesiumsulfat 23

Hans Hirse und *Günter Schulz*

Über Möglichkeiten zur Herstellung qualitativ hochwertigen Steinsalzes . . 29

Rolf Burmeister

Praktische und theoretische Grenzwerte des Wärmeverbrauchs bei der Entwässerung von Kieserit in der Trommel 41

Reinhard Korn

Die technische Herstellung von Brom – Informationsbericht 55

Günter Blümel

Quotientenanalyse 75

Kurzreferate

P. Kostwald

Verschleißuntersuchungen von Pumpenwerkstoffen nach dem Schleiftopf-Prüfverfahren 87

H. Schubert und *W. Schneider*

Zur Frage der Berechnung von Hydrozyklonen 87

S. Mildner und M. Mohr

Die Entwicklung der elektrostatischen Aufbereitung anhand von Literaturberichten und ihre Bedeutung für die Kaliindustrie 88

H. Kramer

Auswirkungen des Austausches von 3 Mischkondensatoren gegen 3 Oberflächenkondensatoren in der Vakuumkühlanlage des VEB Kaliwerkes „Glückauf" 89

K. Körber

Betrachtung zum Einfluß des Körnungsaufbaues von Haufwerken auf die Verweilzeit bei Lösevorgängen 89

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

K. Schmok

Kühlung von Mutterlaugen durch Vakuumverdampfung von organischen Flüssigkeiten 90

M. Kühnemund

Untersuchungen über die Aufsättigung der Laugen während des Heißlöseverfahrens 90

K. Behme und *H. Scherzberg*

Neuere Erkenntnisse über die Schlammbildung bei der Verarbeitung von Hartsalzen 91

F. Serowy

Forschungsarbeiten auf Spezialgebieten der Chemie der Mineralsalze im Rahmen von Diplomarbeiten 1959 bis 1964 am Institut für Chemie und Technologie der Mineralsalze der Technischen Hochschule für Chemie, Leuna-Merseburg 91

F. Serowy und *G. Döring*

Eindunstung von Mineralsalzlösungen 92

F. Serowy, G. Malyska, C. Dähne und *G. Döring*

Möglichkeitsuntersuchungen im System $MgCl_2$—KCl—$CaCl_2$—H_2O bei 25 °C 93

G. Soika

Dampfdruckmessungen an wäßrigen $MgCl_2$-Lösungen 93

W. Wiltschka

Produktionserfassung von Rohsalzen und Fertigfabrikaten 94

G. Schmidt

Die Entwicklung des Marktes für Kalidüngesalze unter besonderer Beachtung der Sorten Kaliumsulfat und Kalimagnesia im kapitalistischen Wirtschaftsgebiet 95

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Praktische Erfahrungen beim Betrieb der Laugenversenkanlagen im Kalikombinat „Werra“

Von *Klaus Poschke*, Merkers/Rhön

Die folgenden Ausführungen sollen einen kurzen Überblick über die Entwicklung, den Stand und die Perspektive der Kaliabwasserbeseitigung des Kalikombinates „Werra“ und an einigen Beispielen praktische Erfahrungen aus dem Laugenversenkbetrieb vermitteln.

Abwasseranfall

Die in den Fabrik- und sonstigen Übertageanlagen des Kalikombinates „Werra“ anfallenden Abwässer werden auf Grund ihrer Inhaltsstoffe und der Mengenverhältnisse im Interesse der Beseitigung zu folgenden Gemischen zusammengefaßt:

a) schweres Abwasser (Laugen);

b) leichtes Abwasser (Sielwasser).

Tabelle 1 zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung der Abwassergemische im Jahre 1963.

Tabelle 1

Durchschnittliche Zusammensetzung der anfallenden Abwassergemische (Jahresmittel 1963)

Bezeichnung	Schweres Abwasser [g/l]	Leichtes Abwasser [g/l]
KCl	13,4	1,5
$MgCl_2$	33,4	1,8
$MgSO_4$	19,6	3,9
NaCl	215,9	13,6
H_2O	904,2	993,4
spez. G.	1186,5	1014,2
Cl	163,4	10,5

Bild 1 zeigt die Entwicklung des Abwasseranfalls von 1950—1970.
Die Laugen werden den Stapelbecken und die Sielwasser nach mechanischer Reinigung einiger Abwasserarten der Werra zugeleitet.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

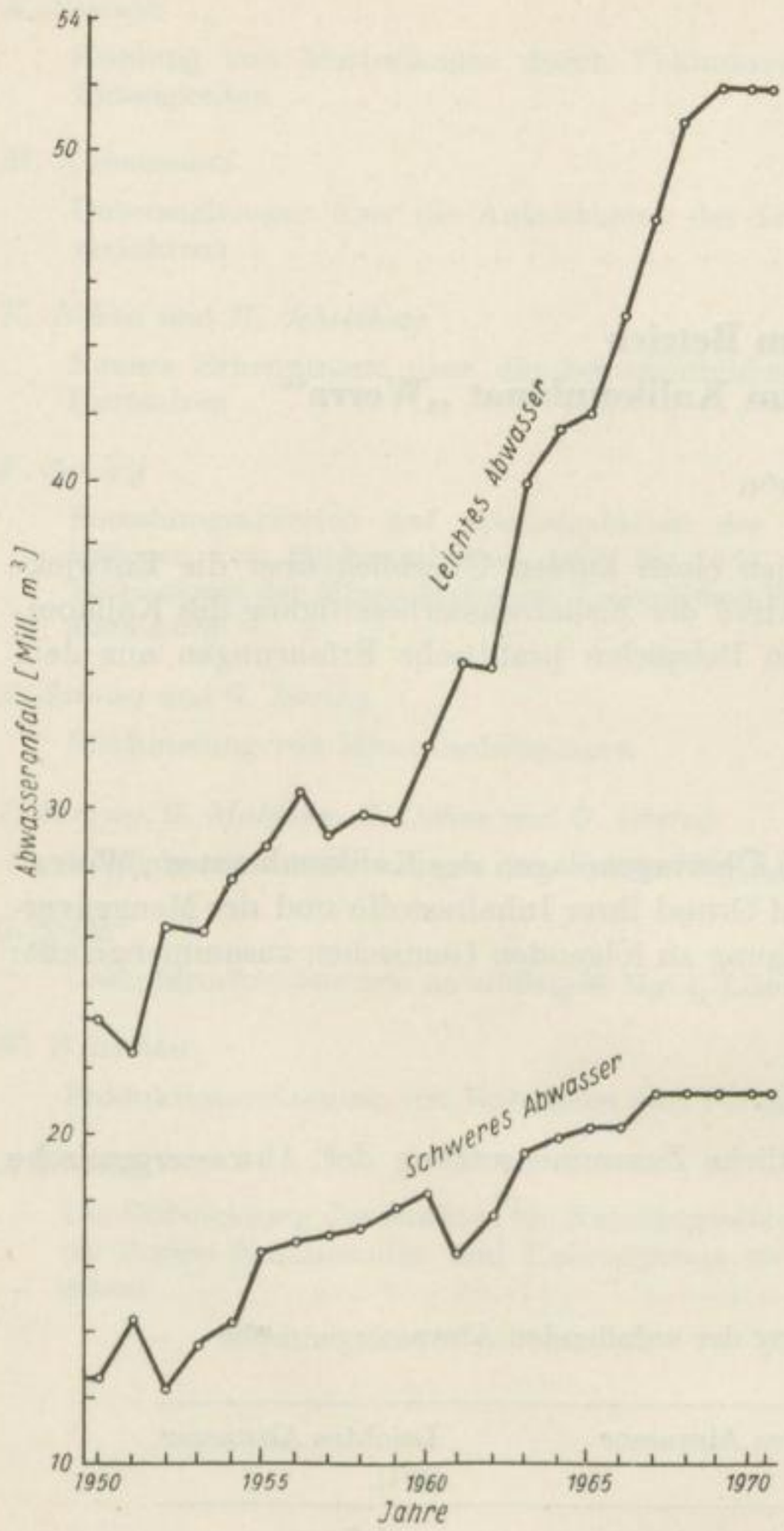

Bild 1
Entwicklung des schweren und leichten Abwasseranfalls (Jahresmengen 1950—1970)

Neben diesen Abwässern, die als unmittelbare Folge der Produktion anfallen, müssen noch die als Auswirkung der Laugenversenkung an verschiedenen Stellen im Werragebiet austretenden versalzenen Grund- und Quellwässer berücksichtigt werden.

Möglichkeiten der Kaliabwasserbeseitigung im Werra-Kaligebiet

Zur Beseitigung der Kaliabwässer im Werragebiet stehen gegenwärtig zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

Ableitung zur Werra

Die Wasserführung der Werra ist, bedingt durch den Mittelgebirgsflußcharakter der Werra und ihrer Nebenflüsse, starken Schwankungen unterworfen, die sich ungünstig auf die Abwasserbeseitigung auswirken.

Für die Versalzung und Verhärtung des Werra- und Weserwassers sind folgende, im Jahre 1942 festgelegten Grenzwerte verbindlich:

Werra bei Gerstungen:	Versalzung 2500 mg/l Cl
	Verhärtung 50° Gesamthärte
Weser bei Bremen:	Versalzung 350 mg/l Cl
	Verhärtung 23° Gesamthärte

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Die Anteile des Kalikombinates an den Grenzwerten in der Werra bei Gerstungen betragen:

Versalzung 61,9 % = 1486 mg/l Cl
Verhärtung 67,8 % = 24,41° Gesamthärte.

Diese anteiligen Grenzwerte können unter den gegenwärtigen Bedingungen nur bei Wasserführungen der Werra bei Gerstungen von über 40 m^3/s eingehalten werden.
Bild 2 zeigt die Jahresmittel der Wasserführung und des Chloridgehaltes der Werra bei Gerstungen. Durch umfangreiche Investitionen zur Erweiterung der Laugenversenkanlagen wird eine schrittweise Entlastung der Werra möglich.

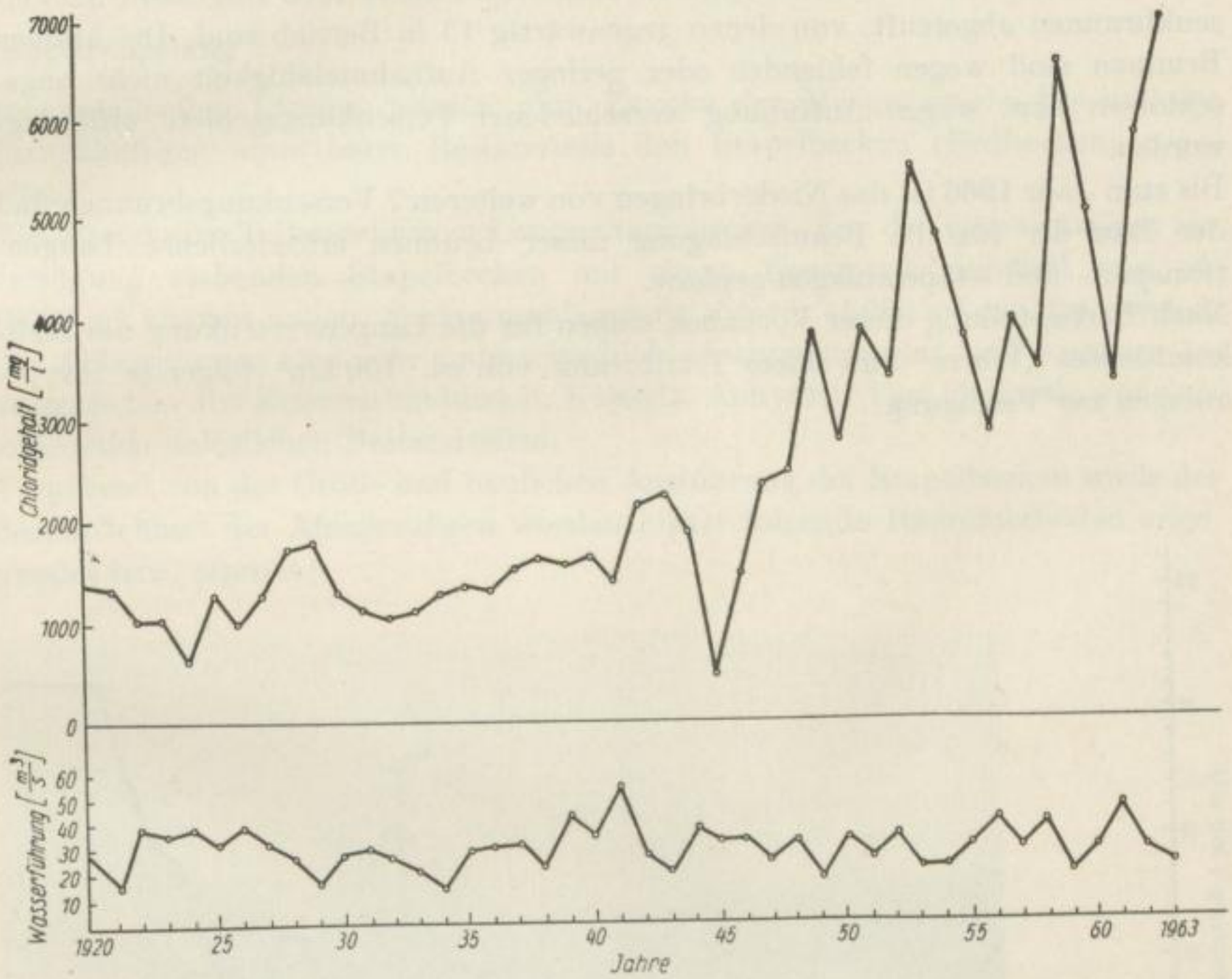

Bild 2. Wasserführung und Chloridgehalt der Werra am Pegel Gerstungen (Jahresmittel 1920—1963)

Ab Mitte des Jahres 1966 ist die Versenkung des gesamten Laugenabfalls geplant, so daß dann nur noch die Sielwässer sowie versalzene Grund- und Quellenwässer zur Ableitung in die Werra verbleiben.
Zur Verbesserung der Abflußverhältnisse in der Werra ist in der Perspektive der Bau von Speicheranlagen im oberen Einzugsgebiet geplant.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Versenkung in den Plattendolomit

Die Versenkung der Laugen im Werragebiet erfolgt in den 20 bis 30 m mächtigen, rhönwärts einfallenden Horizont des Plattendolomits in Teufen von 200 bis 700 m. Der Plattendolomit stellt ein kalkig-dolomitisches Gestein mit einem Kluftvolumen von etwa 10 % dar und wird im Normalfall im Liegenden und Hangenden von Letten abgedichtet. Die Klüfte des Plattendolomits sind mit schwach versalzenem Wasser angefüllt.

Die versenkten Laugenmengen breiten sich im Plattendolomit und vor allem in den Auslaugungssenken, in denen das Gebirge durch Auslaugungs- und Zersetzungsvorgänge verbrochen und zerrüttet ist, aus.

Im Werragebiet wird die Laugenversenkung seit dem Jahre 1925 betrieben.

Auf dem Gebiet der DDR wurden bis Ende des Jahres 1963 insgesamt 32 Versenkbrunnen abgeteuft, von denen gegenwärtig 13 in Betrieb sind. Die übrigen Brunnen sind wegen fehlender oder geringer Aufnahmefähigkeit nicht angeschlossen bzw. wegen Auffüllung verschiedener Versenkungsgebiete stillgelegt worden.

Bis zum Jahr 1966 ist das Niederbringen von weiteren 7 Versenkungsbrunnen und der Bau der für die Beaufschlagung dieser Brunnen erforderlichen Laugentransport- und -stapelanlagen geplant.

Nach Fertigstellung dieser Vorhaben stehen für die Laugenversenkung des Kalikombinates „Werra" auf einem Territorium von rd. 150 km² folgende Hauptanlagen zur Verfügung:

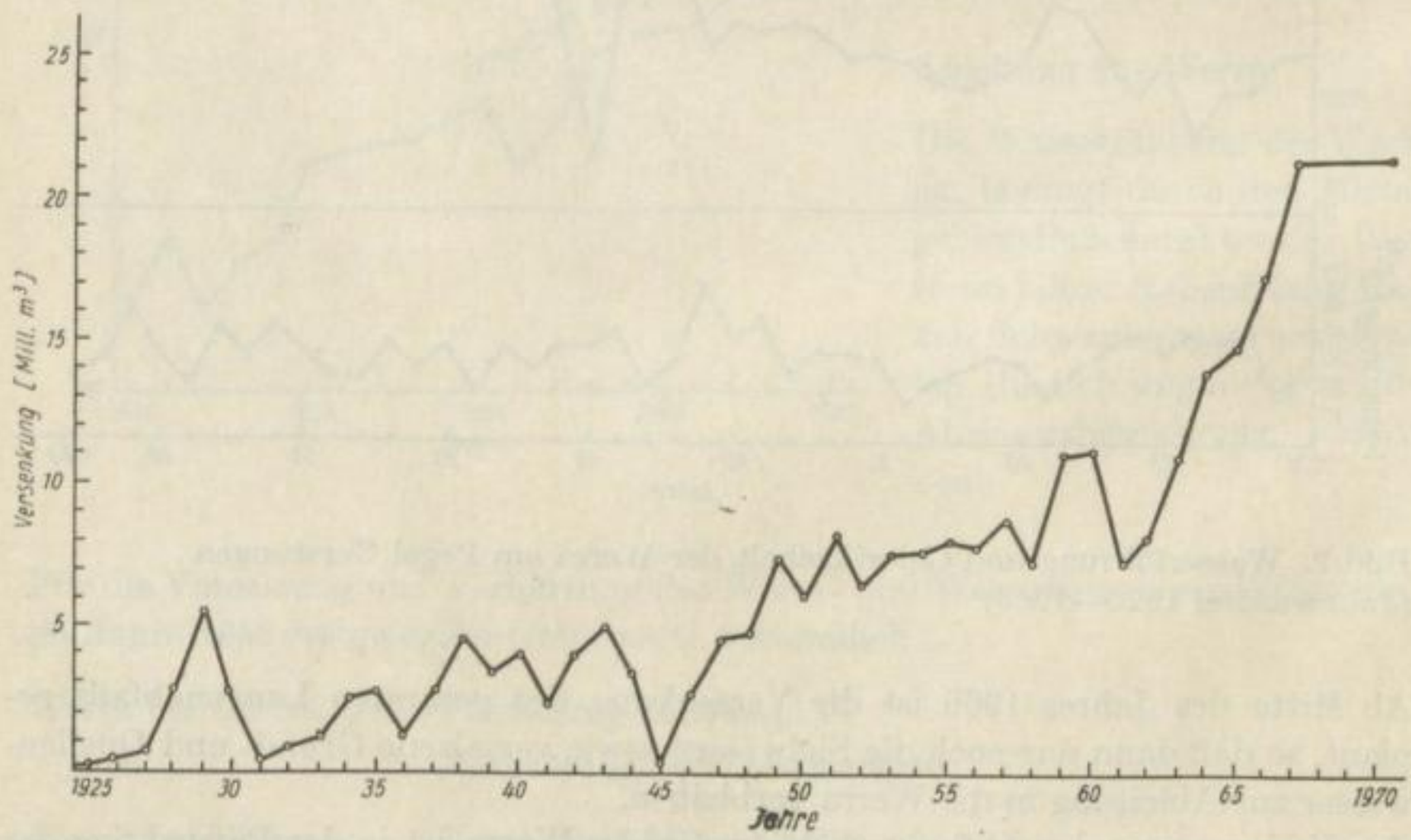

Bild 3. Entwicklung der Laugenversenkung (Jahresmengen 1925—1970)

20 Versenkbrunnen mit Teufen von 200 bis 700 m,

rd. 100 km erdverlegte Gußrohrleitungen NW 300 bis 600,

9 Pumpstationen mit einem Elektroenergiebedarf von rd. 5500 kWh,

8 Laugenstapelanlagen mit einem Gesamtinhalt von rd. 190000m³.

Bild 3 zeigt die Entwicklung der Laugenversenkung des Kalikombinates „Werra".

Laugenversenkbetrieb

In den folgenden Ausführungen werden Fragen des praktischen Laugenversenkbetriebes behandelt.

Laugenstapelung

Die anfallenden Laugen werden zum Zwecke des Mengenausgleiches und der Zurückhaltung absetzbarer Bestandteile den Stapelbecken (Erdbecken) zugeleitet.
Bild 4 zeigt eine Teilansicht vom Laugenstapelbecken. Von den gegenwärtigen zur Verfügung stehenden Stapelbecken mit einem Gesamtausbauinhalt von rd. 85000 m³ können wegen Schlammablagerung nur rd. 45000 m³ genutzt werden. Die Ablagerungen sind sehr unterschiedlich zusammengesetzt und bestehen im wesentlichen aus Eisenverbindungen, Kieserit, Anhydrit, Ton, Steinsalz und verschiedenen unlöslichen Bestandteilen.
Ausgehend von der Größe und baulichen Ausführung der Stapelbecken sowie der Beschaffenheit der Ablagerungen wurden bisher folgende Räummethoden angewendet bzw. erprobt:

Bild 4. Teilansicht der Laugenstapelbecken

a) Verdünnen der dickflüssigen und leicht lösbaren Ablagerungen durch Spritzen mit Wasser oder Lauge bei gleichzeitigem Zusatz von größeren Wasser- bzw. Laugenmengen als Trägerflüssigkeit und Ableitung zur Werra.

Diese Methode ist aus wasserwirtschaftlichen Gründen nur bei Hochwasser der Werra und demzufolge nur an einigen Tagen im Jahr möglich.

b) Räumen der festen Ablagerungen durch fahrbare Baggergeräte.

Diese Methode ist anwendbar, wenn die Ablagerungen unter Verwendung entsprechender Hilfsmittel die Last des Baggergerätes aufnehmen können. Das Fahren des Baggergerätes auf der Beckensohle ist wegen der Gefahr von Dichtungsbeschädigungen unmöglich. Die Ablagerungen werden aufgehaldet.

c) Räumen der festen Ablagerungen durch Schwimmbagger.

Die Ablagerungen können durch den relativ hohen Flüssigkeitsanteil nur unter bestimmten Voraussetzungen aufgehaldet werden.

d) Räumen der festen Ablagerungen durch Schrapper.

Die Führung des Schrapperkastens bereitet auf Grund der Beschaffenheit der Ablagerungen Schwierigkeiten, so daß die Gefahr von Dichtungsbeschädigungen an der Beckensohle besteht.

Die Ablagerungen wurden aufgehaldet.

Welche der vorgenannten Räummethoden angewendet werden kann, ist neben der Beschaffenheit der Ablagerungen auch noch von den betrieblichen und örtlichen Verhältnissen abhängig.
Im I. Halbjahr 1964 soll die Versenkung der dickflüssigen und leicht lösbaren Ablagerungen nach entsprechender Verdünnung mit Lauge und Reinigung mittels Grob- und Feinrechen in den Plattendolomit erprobt werden.
Die Versuche werden mit einem für die Laugenversenkung nicht mehr genutzten Versenkbrunnen durchgeführt.

Laugenförderung

Die Standorte der Laugenversenkbrunnen, die zur Erreichung entsprechender Aufnahmefähigkeiten notwendigen Versenkdrücke, die Länge der Laugentransportrohrleitungen und die Geländeverhältnisse erfordern ein mehrmaliges Zwischenpumpen und -stapeln der zu versenkenden Laugen.

Pumpstationen

Die einzelnen Zwischenpumpstationen sind bezüglich ihrer Lage zueinander so angeordnet, daß während des normalen Betriebsablaufes ein Betriebsdruck von 8,0 kp/cm² nicht überschritten wird.
Bild 5 zeigt die Gesamtansicht einer Zwischenpumpstation. Entsprechend den Erfordernissen sind die Stationen für die Förderung von 1000 bis 2000 m³/h ausgelegt, wobei die einzelnen Pumpaggregate für Fördermengen von 300 bis 1000

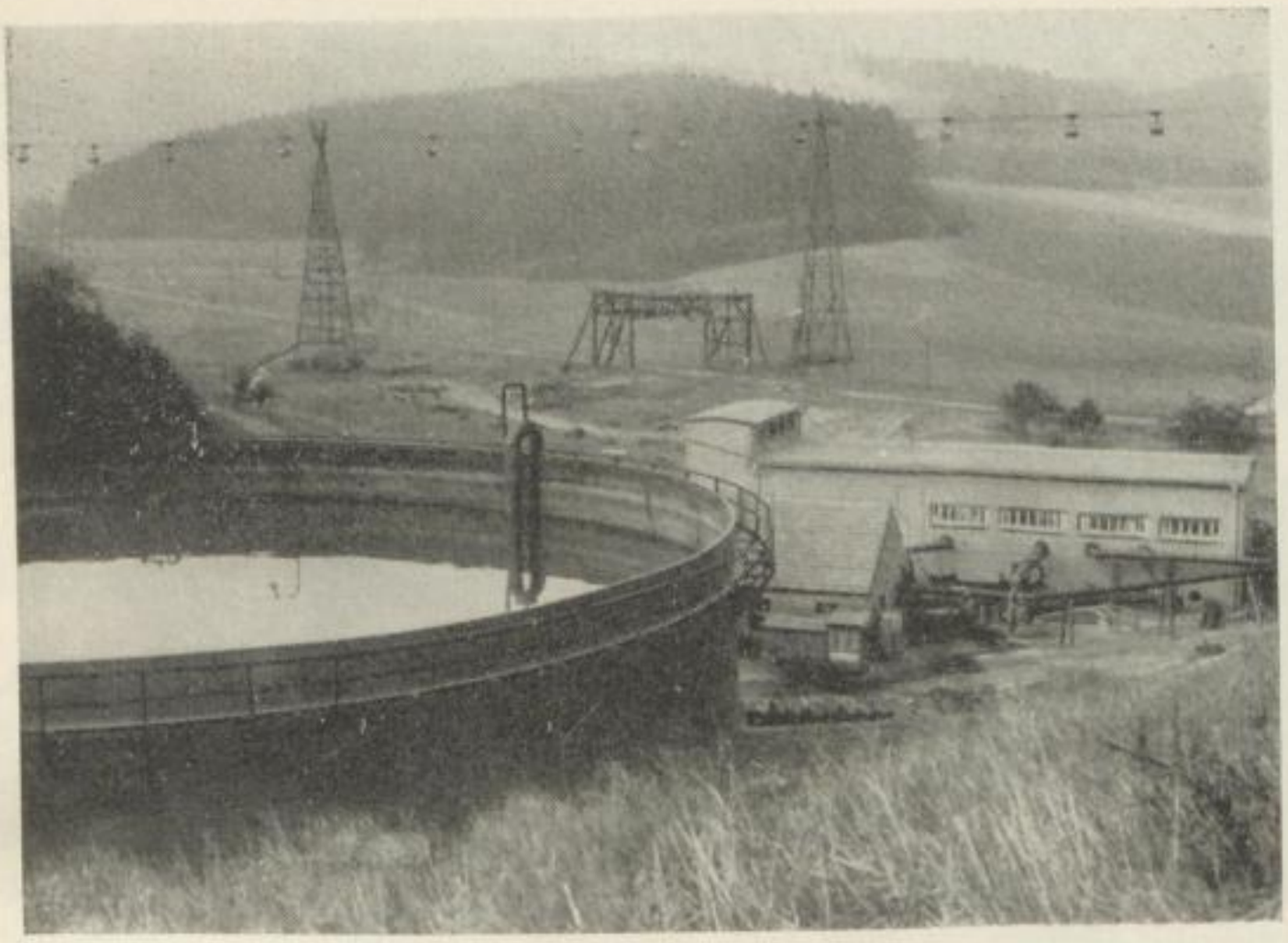

Bild 5. Gesamtansicht einer Zwischenpumpstation

m³/h bei Förderhöhen von 40 bis 65 m LS bemessen sind. Der Verschleiß an Pumpen, Rohrleitungen, Armaturen und Meßanlagen ist auf Grund von Korrosions- und Erosionserscheinungen erheblich.

Die Laufzeit einer Pumpe beträgt rd. 75 Tage, wobei das Laufrad und die Leiteinrichtung durchschnittlich nach 25 Tagen erneuert werden.

Zur Gewährleistung eines geordneten Pumpbetriebes und Überbrückung von Ausfallzeiten gehören zu jeder Zwischenpumpstation Stapeltanks aus Stahlblech zur Zwischenstapelung der Lauge. Die Stapelkapazität an den einzelnen Stationen ist entsprechend den Erfordernissen unterschiedlich und beträgt 2000 bis 12000 m³, wobei Tanks von 2000 und 6000 m³ Inhalt vorhanden sind. Bild 6 zeigt 2 Stapeltanks mit je 6000 m³ Inhalt an einer Zwischenpumpstation.

Durch konstruktive Veränderung der Tankeinläufe ist es gelungen, die Schädigung der angrenzenden Waldbestände durch Laugennebel zu verhindern. Die Ursache für die Nebelbildung ist die brodelnde Tankoberfläche, die durch die Fallhöhe der Lauge am Einlauf und die mitgerissene Luft entsteht.

Die neue Anordnung des Einlaufes über dem Tankboden ergibt eine vollkommen ruhige Tankoberfläche. Das Leerlaufen des Tanks im Falle eines Rohrbruches wird durch ein einfaches Rückschlagventil am Auslauf verhindert.

Laugentransportleitungen

Der Laugentransport zwischen den Pumpstationen und zu den Versenkbrunnen erfolgt durch überwiegend erdverlegte Gußrohrleitungen NW 300 bis 600, ND 10 bis 25 mit Schraub-, Stemm- und Stopfbuchsenverbindungen.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

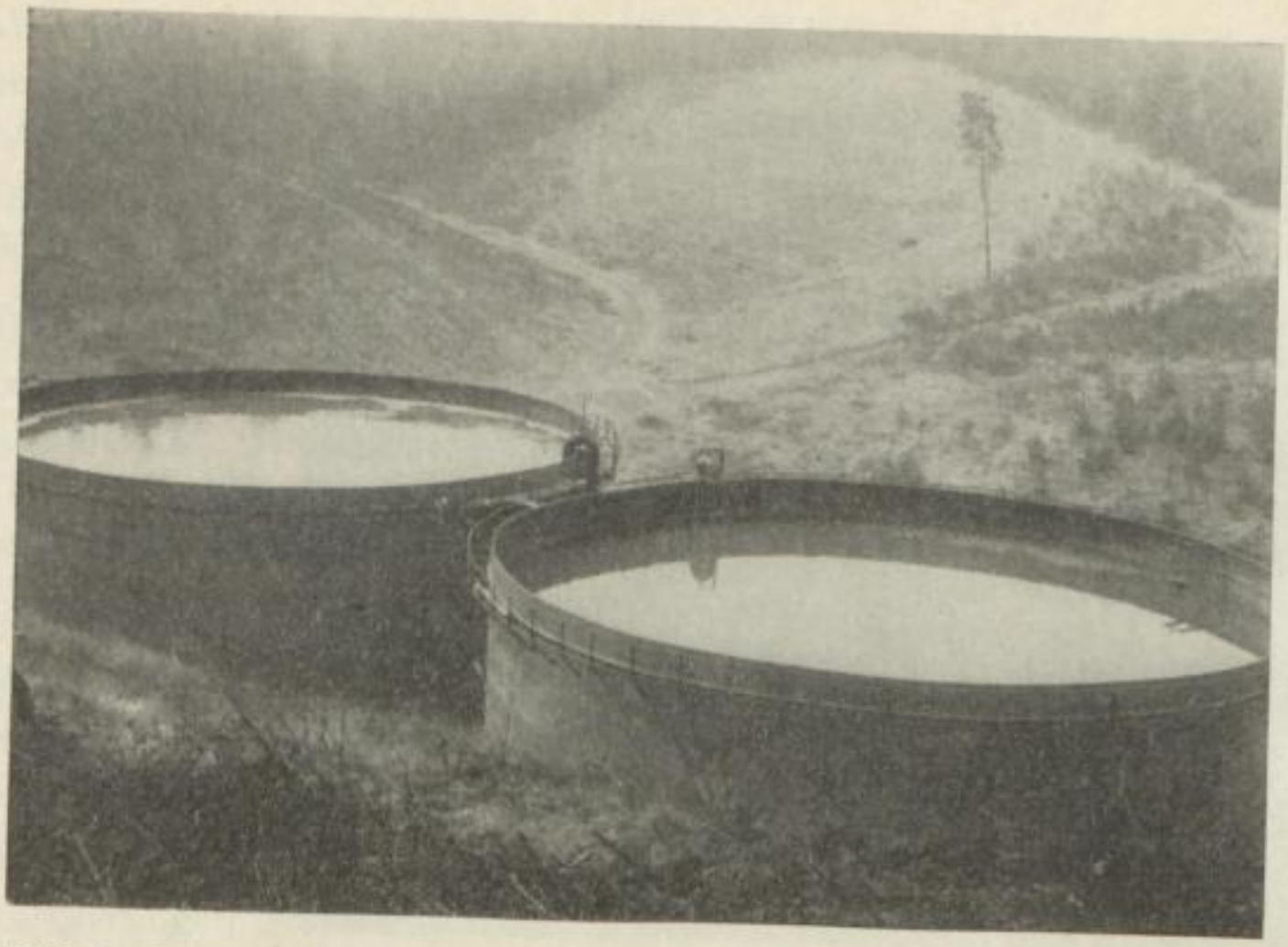

Bild 6. Stapeltanks mit je 6000 m³ Inhalt an einer Zwischenpumpstation

Die Rohrleitungen sind an Hochpunkten mit selbsttätigen Be- und Entlüftungsventilen und an Tiefpunkten mit Entleerungseinrichtungen versehen.
Ein besonderes Problem bei der Laugenförderung stellt die sich laufend erhöhende innere Wandrauhigkeit der Guß- und Stahlrohrleitungen dar. Die Ablagerungen bauen sich unter den vorliegenden Störungsbedingungen vollkommen unregelmäßig auf.

Bild 7. Ablagerungen in einem Gußrohr NW 500 nach 10jähriger Betriebszeit

Bild 7 zeigt die Ablagerungen in einem Gußrohr NW 500 nach 10jähriger Betriebszeit.
Die Ablagerungen haben die in Tabelle 2 dargestellte mittlere Zusammensetzung.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Ablagerungen in den Gußrohrleitungen			
2,26 %	SO_3	0,70 %	SiO_3
2,00 %	Cl	0,23 %	KCl
1,10 %	MgO	2,10 %	NaCl
Spuren	CaO	68,20 %	Fe_2O_3
10,13 %	Mn	15,00 %	Feuchtigkeit

Als Folge der sich laufend erhöhenden Rauhigkeit erhöht sich der Rohrreibungsverlust und damit die Gesamtförderhöhe der Kreiselpumpe bei gleichzeitiger Abnahme der Fördermenge. Ende Februar dieses Jahres wurden versuchsweise rd. 3000 m erdverlegte Gußrohrleitung NW 500 mit Schraubmuffenverbindung mit dem auf Bild 8 dargestellten Rohrreiniger „Molch" der Gesellschaft für Röhrenreinigung, Bernburg/Saale, gereinigt. Das Reinigungsgerät durchlief, angetrieben durch eine Laugenmenge von rd. 400 m^3/h bei etwa 1,0 at, die Rohrstrecke in 75 min. Der zweite Reinigungsgang dauerte nur 50 min.
Das Ergebnis dieses Versuches ist durch die praktisch ermittelten Rohrkennlinien vor und nach der Reinigung auf Bild 9 zu erkennen und hat die Erwartungen übertroffen. Entsprechend den Rohrkennlinien betrug die absolute Rauhigkeit vor der Reinigung 25 mm und nach der Reinigung 4 mm.

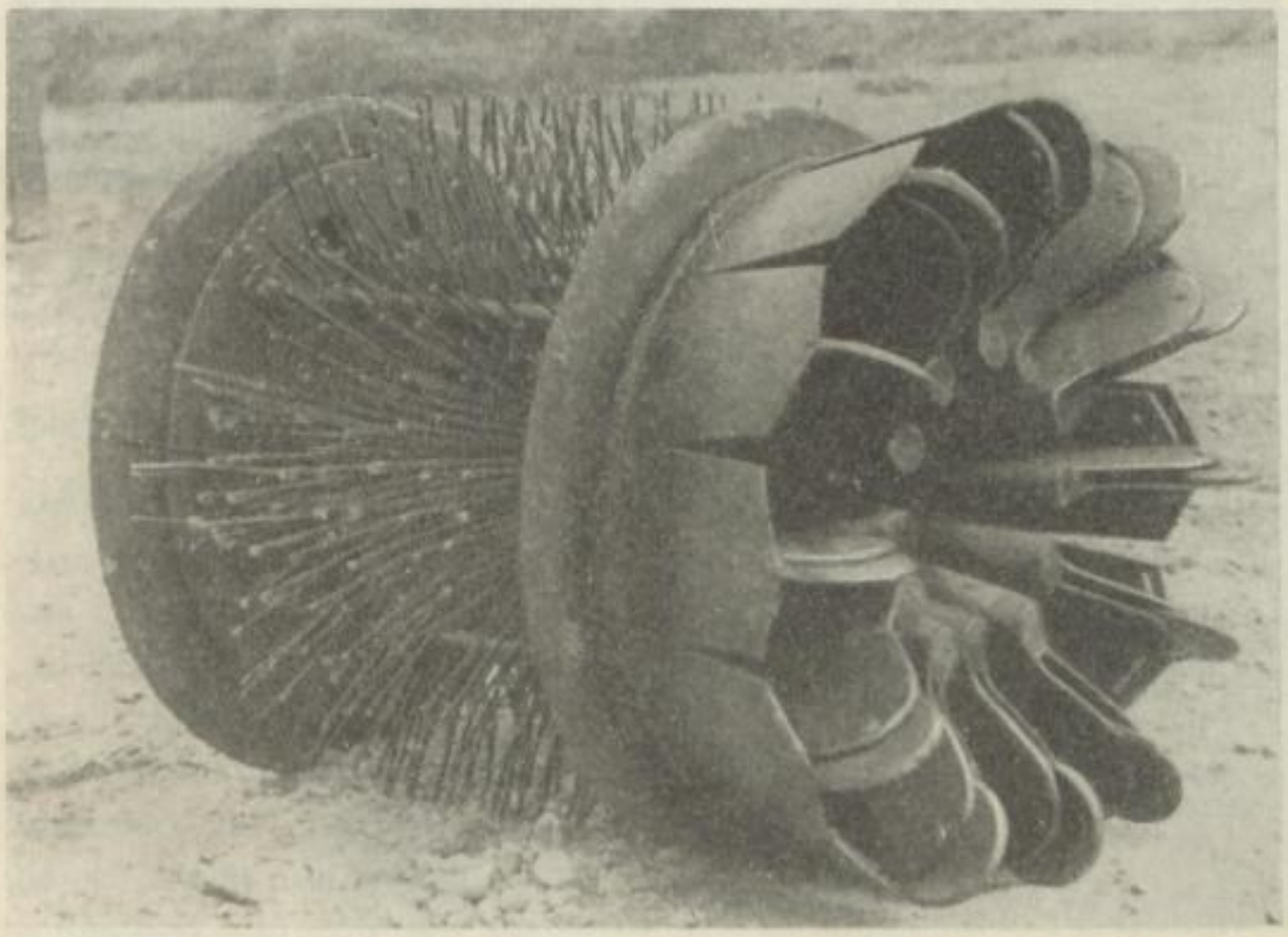

Bild 8. Rohrreiniger „Molch"

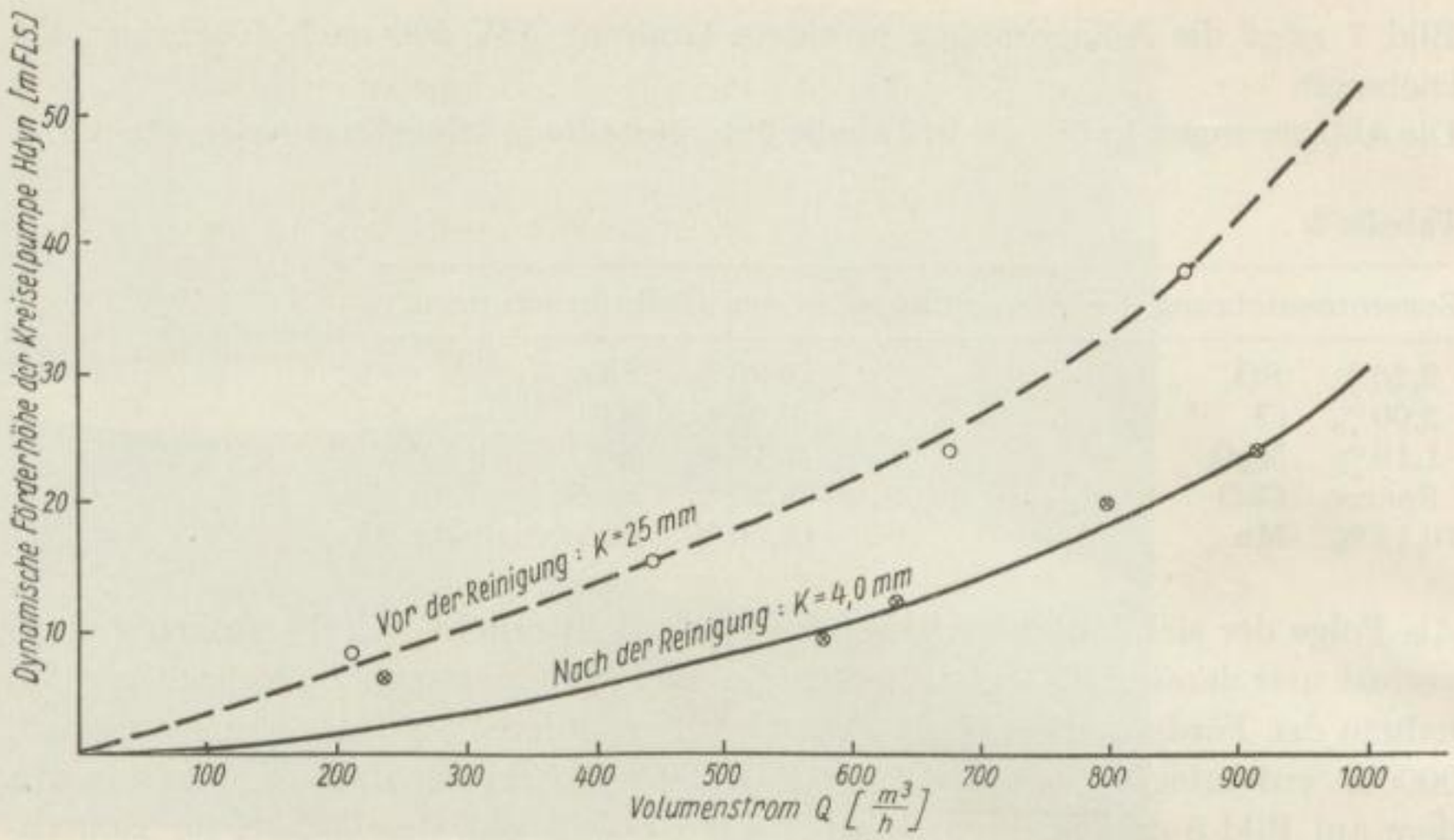

Bild 9. Kennlinien einer Gußrohrleitung NW 500 von 3000 m Länge
Fördermedium: Lauge, Dichte 1190 kg/m³

Bild 10 zeigt die Innenfläche der gereinigten Gußrohrleitung. Ausgehend von diesen guten Ergebnissen werden die Voraussetzungen für eine kontinuierliche Reinigung des gesamten Leitungsnetzes geschaffen.

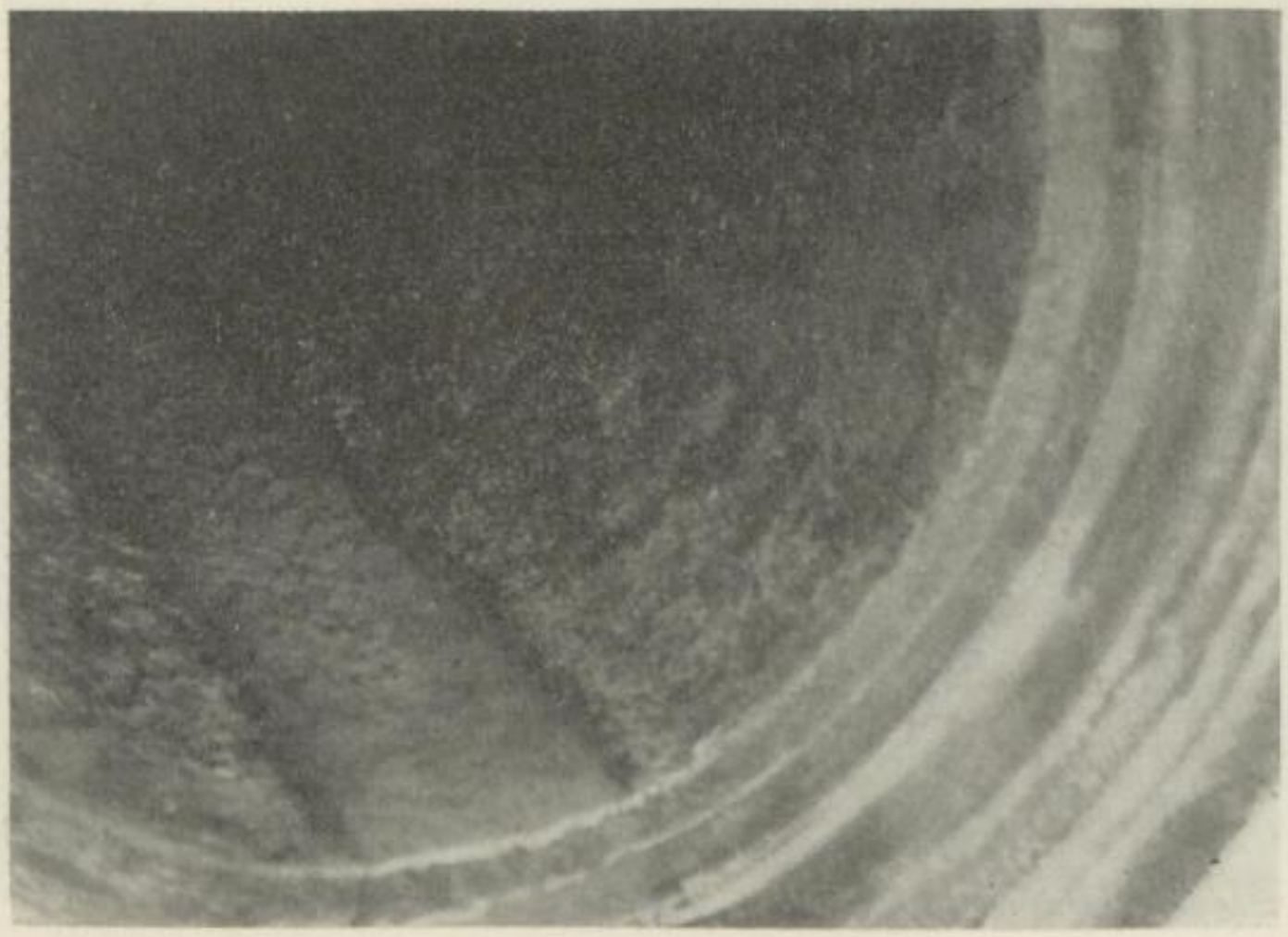

Bild 10. Innenfläche der gereinigten Gußrohrleitung

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Um die Verwendbarkeit von Eternitrohren aus Westdeutschland für den Laugentransport zu erproben, wurde im Oktober 1959 ein 4,0 m langes Versuchsrohr NW 500, ND 10 in eine vorhandene Gußrohrleitung eingebunden.
Das Rohr zeigt nach $4^1/_2$ Jahren Betriebszeit augenscheinlich innen keinerlei Abnutzungen. In der Rohrleitung treten Druckschläge bis etwa 15 at auf.
Bild 11 zeigt die vollkommen glatte innere Rohrwand des Eternitrohres im Vergleich zum angrenzenden Stahlrohr, das zusammen mit dem Versuchsrohr eingebaut wurde.
Zur Erprobung des Einsatzes von Asbestbetonrohren aus der Produktion des Asbestbetonwerkes Magdeburg-Rothensee ist die Verlegung einer Versuchsstrecke von 50 m in den Nennwerten 300 bis 400 geplant.

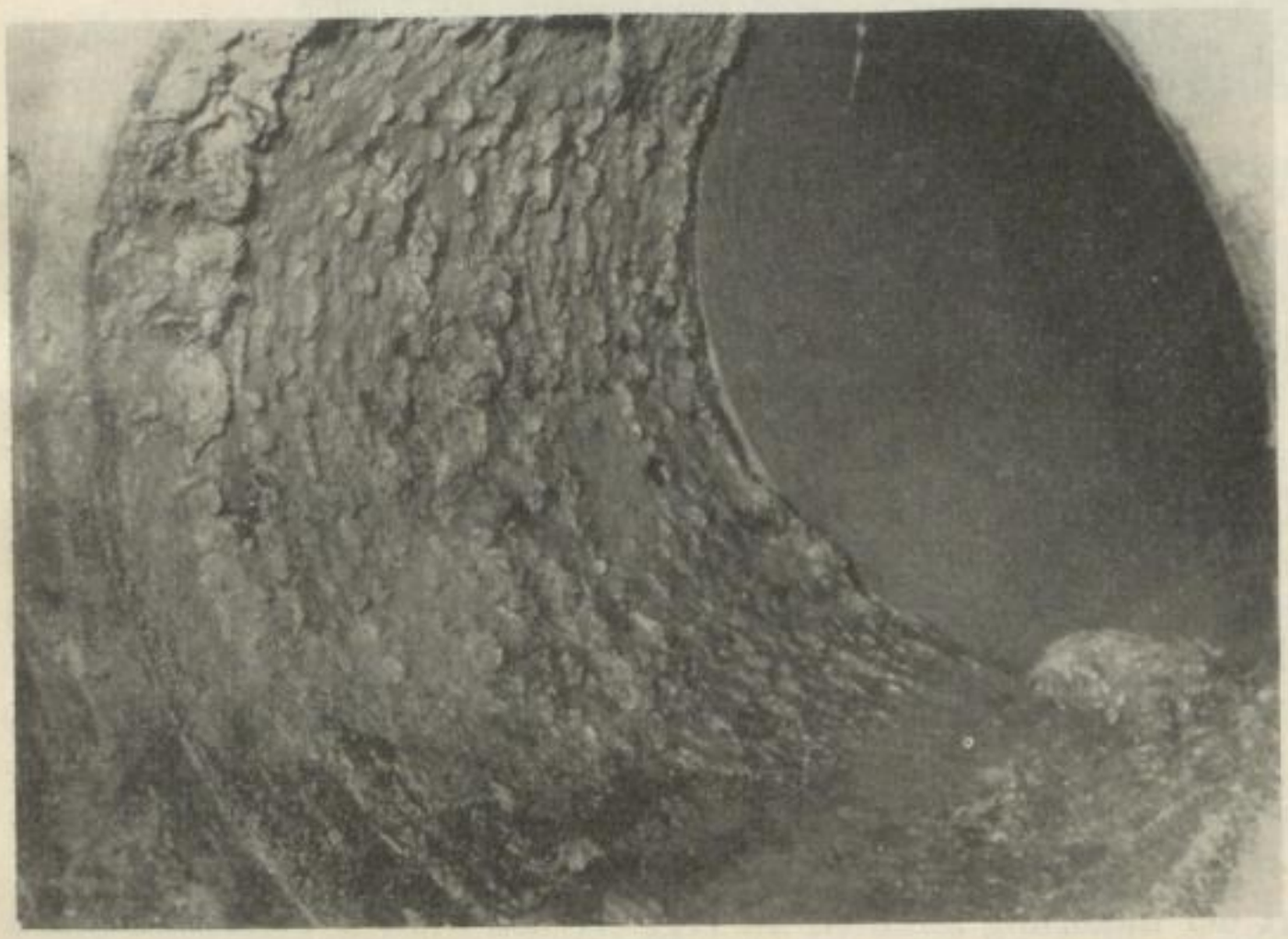

Bild 11. Vollkommen glatte innere Rohrwand des Eternitrohres im Vergleich zum angrenzenden Stahlrohr, das zusammen mit dem Versuchsrohr eingebaut wurde

Laugenversenkung

Die Versenkbrunnen werden von O. K. Plattendolomit bis über Tage verrohrt. Der Ringraum zwischen dieser Hauptrohrtour und dem Gebirge wird zur Vermeidung des Laugenaufstiegs durch Zementage abgedichtet.
Im Bereich des Plattendolomits wird eine perforierte Rohrtour verloren eingebaut, durch die die Lauge in den Plattendolomit gelangt.
Für die Hauptrohrtour wurden Bohrrohre von $10\,^3/_4'' \cdots 13\,^3/_8''$ und für die perforierte Rohrtour solche von $8\,^5/_8'' \cdots 10\,^3/_4''$ verwendet. Die Aufnahmefähigkeit der Brunnen und der am Brunnenkopf erforderliche Versenkdruck sind sehr unterschiedlich und von den angetroffenen geologischen Verhältnissen abhängig.

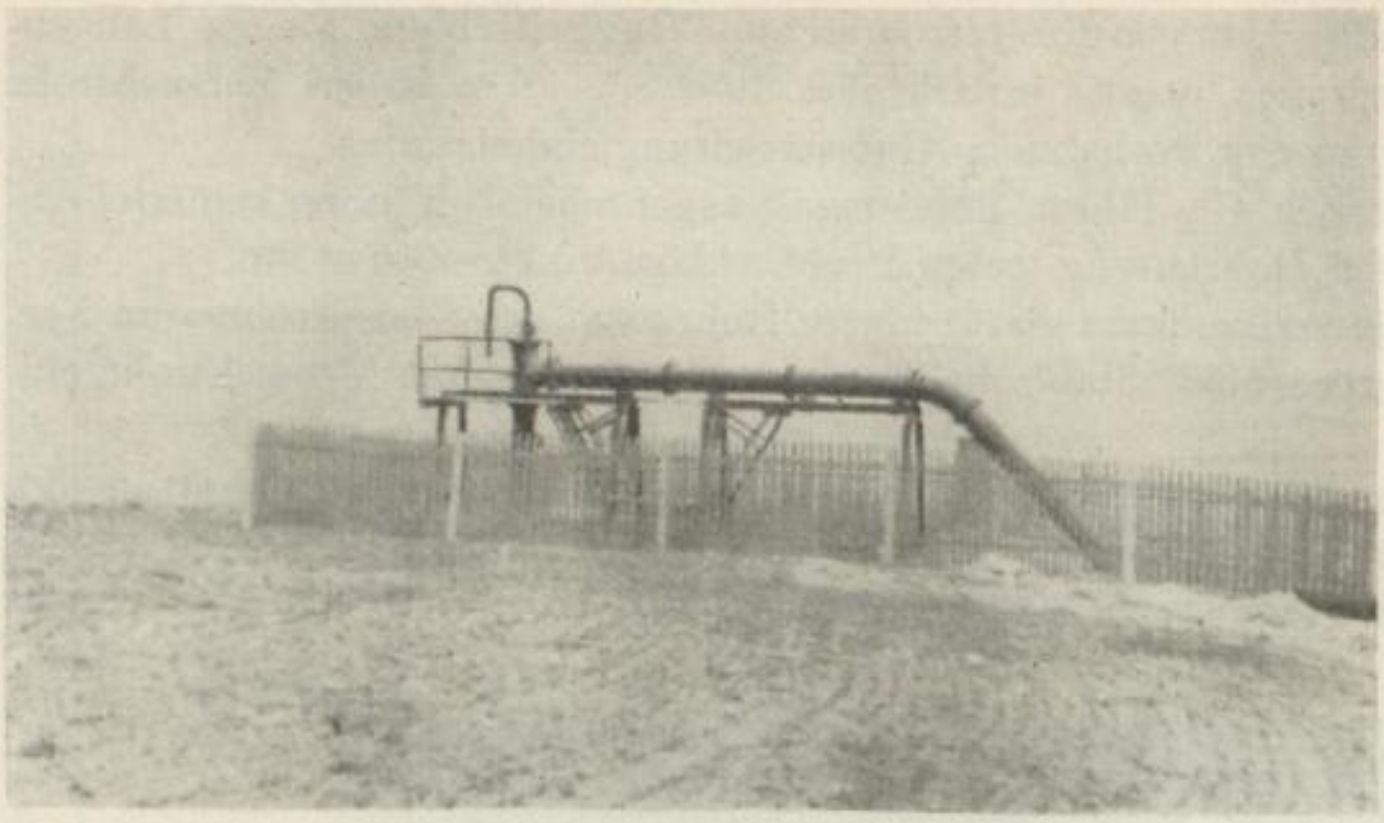

Bild 12. Aufbau eines Brunnenkopfes

Im Normalfall kann mit einer Aufnahmefähigkeit je Brunnen von 150 bis 200 m^3/h bei einem Versenkdruck von etwa 8,0 at gerechnet werden.
Bild 12 zeigt den Aufbau eines Brunnenkopfes.
Beim Fehlen einer entsprechenden Aufnahmefähigkeit bei normalen Versenkdrücken wird eine Säuerung des Brunnens mit Salzsäure durchgeführt.
Nach entsprechenden Vorbereitungen werden 15 bis 20 m^3 15%ige Salzsäure mittels fahrbaren Kolbenpumpaggregaten bei Drücken bis zu 50 at in den Brunnen gepreßt.
Zur Verdrängung der Säure aus der Hauptrohrtour wird eine entsprechende Menge Wasser nachgepumpt.
Nach einer Einwirkungszeit der Säure auf den Dolomit in der Umgebung des Brunnens von etwa 18 Stunden erfolgt die Beaufschlagung mit Lauge.
Durch diese Art der Säuerung konnten im vergangenen Jahr 2 Versenkbrunnen derart saniert werden, daß die Aufnahmefähigkeit von rd. 10 auf etwa 100 m^3/h stieg und der Versenkdruck von rd. 8,0 auf etwa 5,0 at fiel.
Die Säuerung soll auch zur Erhaltung der Aufnahmefähigkeit von seit mehreren Jahren in Betrieb befindlichen Brunnen angewendet werden.

Kontrolle und Instandhaltung

Für die Kontrollbefahrung in der Abteilung Laugenbeseitigung steht ein geländegängiger PKW und für die Reparaturarbeiten ein entsprechendes Reparatureinsatzfahrzeug zur Verfügung.

Auswirkungen der Laugenversenkung

Der Laugenversenkbetrieb wirkt sich in den einzelnen Versenkräumen insbesondere in Abhängigkeit der versenkten Laugenmengen und der geologischen Ver-

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

hältnisse unterschiedlich auf die Land- und Forstwirtschaft, das Grundwasser und die Bauwerke aus.
Sowohl in den bisher beanspruchten als auch neu erschlossenen Versenkräumen wird die Qualität der Grundwässer laufend überprüft, um bei Veränderungen in der Zusammensetzung rechtzeitig geeignete Maßnahmen zur Vermeidung weiterer Schäden oder zur Verbesserung der Verhältnisse einleiten zu können. Insgesamt gesehen stehen die Auswirkungen der Laugenversenkung auf die Land-, Forst- und Wasserwirtschaft in keinem Verhältnis zum Nutzen der Laugenversenkung für die Kaliindustrie.

Perspektive der Laugenversenkung im Werragebiet

Bis Ende des Jahres 1963 wurden im gesamten Werragebiet etwa 375 Mill. m^3 und davon auf dem Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik etwa 187 Mill. m^3 versenkt.
Aus vorliegenden Gutachten und Veröffentlichungen zum Problem der Laugenversenkung geht hervor, daß für das Kalikombinat „Werra", ausgehend von den gegenwärtigen Verarbeitungsverfahren und dem zu erwartenden Abwasseranfall, in den bereits belasteten und anzuschließenden Versenkräumen noch die Möglichkeit der vollständigen Laugenversenkung für die nächsten 2 bis 3 Jahrzehnte besteht, wobei die Horschlitter Mulde den Hauptversenkraum bildet. Dabei wird jedoch gleichzeitig darauf hingewiesen, daß die Reduzierung des Laugenanfalles durch Umstellung der Verarbeitungsverfahren bereits in den kommenden Jahren erfolgen muß, da auch nach der Einführung neuer Verarbeitungsverfahren die Versenkung als Verfahren zur Beseitigung des verbleibenden Laugenanfalls betrieben werden muß.
Abschließend kann gesagt werden, daß die Laugenversenkung trotz vieler nachteiliger Auswirkungen eine ganz entscheidende Voraussetzung für die weitere Entwicklung der Kaliindustrie im Werragebiet darstellt.

Diskussion

H. Hoppe, Sondershausen:

1. Kann man davon sprechen, daß eine Erholung der Tiefenorter Mulde eingetreten ist?

2. Hat man versucht, den Ansatz in den Rohren mit chemischen Mitteln zu beseitigen? Es steht immer noch die Frage, wie wirkt die Säure, die wir in ein Bohrloch bringen? Gibt es Möglichkeiten, dies zu überprüfen?

Poschke:

Zur 1. Frage: Die Versenkung im Raum Tiefenort ist 1961 bzw. 1962 restlos eingestellt worden, und zwar auf Grund der Auswirkungen, die sich speziell in Tiefen-

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

ort gezeigt haben. Wir haben seit dieser Zeit laufend die abgepumpten Wiesenwässer beobachtet und können einen schwachen Rückgang im Chloridgehalt feststellen.

Zur 2. Frage: Versuche, die Gußrohre mit Salzsäure bzw. mit anderen Säuren zu reinigen, wurden bisher nicht durchgeführt. Wir haben bewußt bisher davon Abstand genommen, um die Dichtheit der Verbindungen und auch die innere Rohrwand zu schützen. Bei der Säuerung der Brunnen werden auch die Ansätze im Bohrrohr gelöst. Welche Auswirkungen die Säuerung auf den Dolomit und auf den Filter speziell hat, konnte bisher noch nicht genau ermittelt werden. Es handelt sich augenscheinlich dabei um zwei Dinge: Säubern des Filters und gleichzeitig um eine geringe Zersetzung des Dolomits in der Umgebung des Bohrloches.

H. Hoppe, Sondershausen:

Sie sprechen davon, daß 1964 Asbestbetonrohre eingebaut und erprobt werden sollen. Nach einer neuen Entwicklung kann man PVC-Rohre herstellen, mit Glasmatten umwickeln, nachdem die Rohre verschweißt sind, und sie dann mit Epoxydharz tränken. Diese Rohre halten Drücke bis 15, ja bis 25 at aus. Vielleicht wäre es zweckmäßig, diese Rohre in die Erprobungsstrecke mit einzubauen.

S. Mildner, Sondershausen:

Können Sie die Auswirkungen der Laugenversenkung mit einigen Kennziffern deutlicher darstellen?

Poschke:

Es sind gegenwärtig 38 Arbeitskräfte in der Laugenbeseitigung beschäftigt. Die Zahl wird sich auf etwa 60 durch Inbetriebnahme neuer Anlagen erhöhen. Wir haben vor, Versuche und Forschungen in der Richtung durchzuführen, die Pumpstationen ohne Besetzung zu fahren.

Die Auswirkungen der Laugenversenkung im Werragebiet sind sehr erheblich. Der Flurschaden des Jahres 1963 beläuft sich auf über 100 000 MDN. Die total geschädigten Wiesen- und Ackerflächen betragen etwa 100 ha. Eine gleiche Fläche etwa ist bis zu 60 bis 80 % geschädigt.

Die Selbstkosten der Versenkung betragen gegenwärtig rd. 0,2 MDN/m³. Sie werden auch in den nächsten Jahren nicht wesentlich ansteigen. Der Investitionsumfang der Jahre 1959 bis 1965 beträgt rd. 25 Millionen MDN.

W. Heß, Unterbreizbach:

Die Zunahme der schweren Abwässer ist aus der Produktionssteigerung erklärlich. Mir ist jedoch unerklärlich, wieso die leichten Abwässer (Sielwässer) solche Ausmaße haben annehmen können.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Poschke:

Grund für die Erhöhung des leichten Abwasseranfalles ist im wesentlichen die Erhöhung der Kühlwassermengen. Es ist nachgewiesen worden, daß die einzelnen Kühlanlagen des Kombinates bisher nicht mit den erforderlichen Kühlwassermengen beaufschlagt worden sind. Daraufhin sind die Wasserversorgungsanlagen aller Objekte erweitert worden. Ich hatte bereits erwähnt, daß die Zunahme des leichten Abwasseranfalles nicht eine Zunahme der abgeführten Salzmengen bedeuten muß. Wir sind bestrebt, die noch nutzbaren, im Betrieb befindlichen Wassermengen im Kreislauf zu nutzen, um dadurch den Gesamtabwasseranfall und den Frischwasserverbrauch zu reduzieren.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Über die Möglichkeit zur Herstellung von 96- bis 98%igem Magnesiumsulfat[1]

Von *Franz Busch*, Merkers

Einleitung

Wie allgemein bekannt und in der Literatur [1] und [2] ausführlich dargestellt ist, wird in der Kaliindustrie der Kieserit, der im Rückstand aus dem Löseprozeß enthalten ist, durch Auflösen des begleitenden Steinsalzes in Wasser gewonnen, und anschließend entweder durch Auflösen in warmem Wasser zu Bittersalzlösung verarbeitet, oder durch Erhitzen auf 500 °C dehydratisiert.
Der Kieserit war ursprünglich (1930) nur wenig verunreinigt, so daß ohne weiteres ein Produkt mit 96 bis 98 % $MgSO_4$ gewonnen wurde, wenn der Siebanteil unter 1 mm verarbeitet würde.

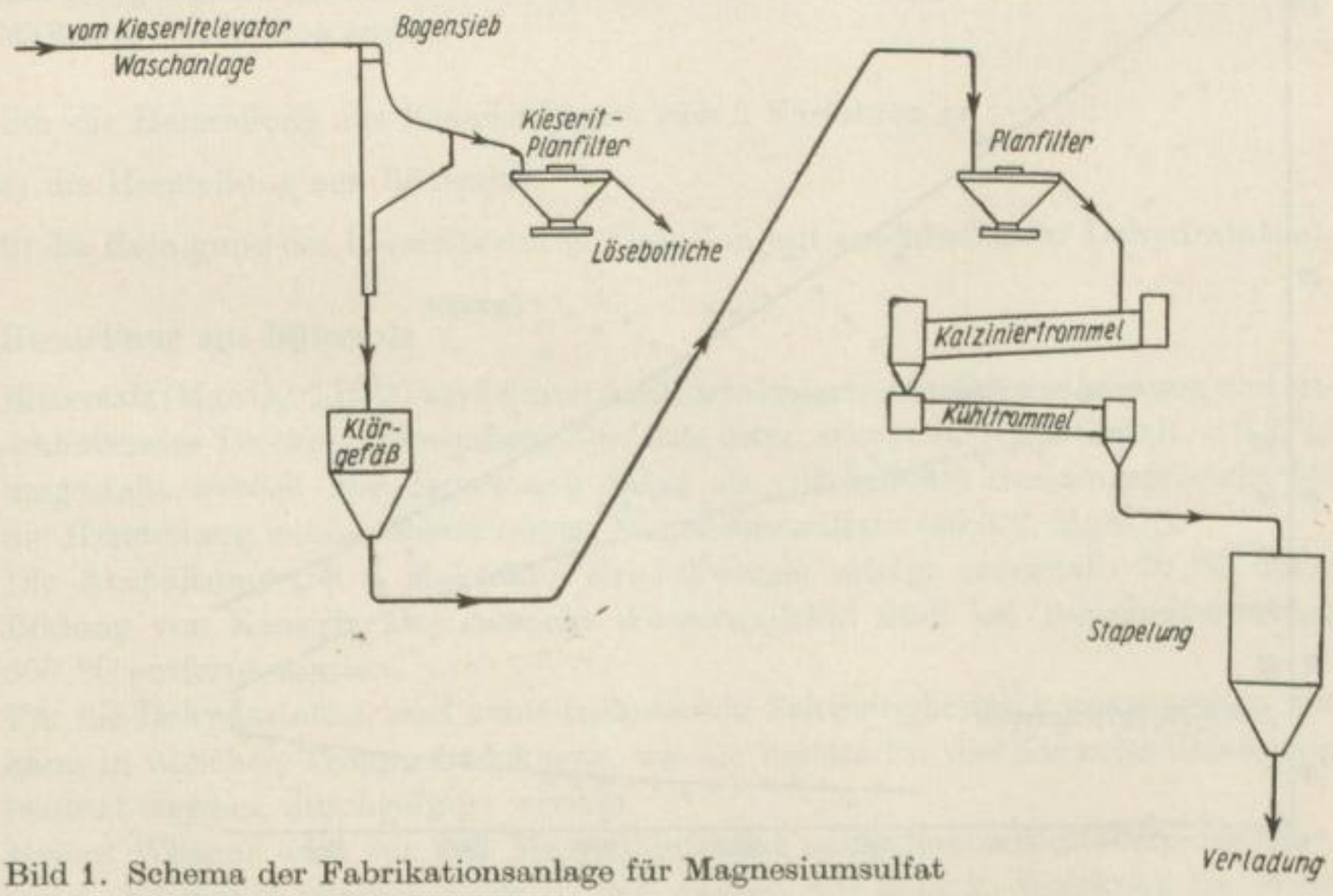

Bild 1. Schema der Fabrikationsanlage für Magnesiumsulfat

[1] Mitteilung aus dem VEB Kalibombinat „Werra", Merkers/Rhön

Vom Jahre 1943 an konnte nur noch der Siebanteil unter 0,8 mm für die Produktion verwertet werden und ab 1950 sank auch in diesem Produkt der Gehalt an $MgSO_4$ weiter ab. Als der $MgSO_4$-Gehalt des Magnesiumsulfats unter 93 % sank, wurden statt der bis dahin benutzten Trommelsiebe Bogensiebe eingesetzt, die einen sauberen Siebschnitt bei 0,6 mm ermöglichten.

In Bild 1 wird der gegenwärtige Verfahrensablauf schematisch dargestellt.

Bild 2 gibt den Zusammenhang zwischen Kieseritgehalt im Rohsalz und $MgSO_4$- und K_2SO_4-Gehalt des Produktes wieder. Die in Wasser unlöslichen Verunreinigungen des Kieserits bestehen aus

Anhydrit ($CaSO_4$),

Polyhalit ($2\ CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2\ H_2O$),

Langbeinit ($K_2SO_4 \cdot 2\ MgSO_4$)

und geringen Mengen Eisen(III)-oxid.

Der Anhydrit ist verhältnismäßig grobkörnig und wird zum größten Teil durch das Absieben ausgehalten.

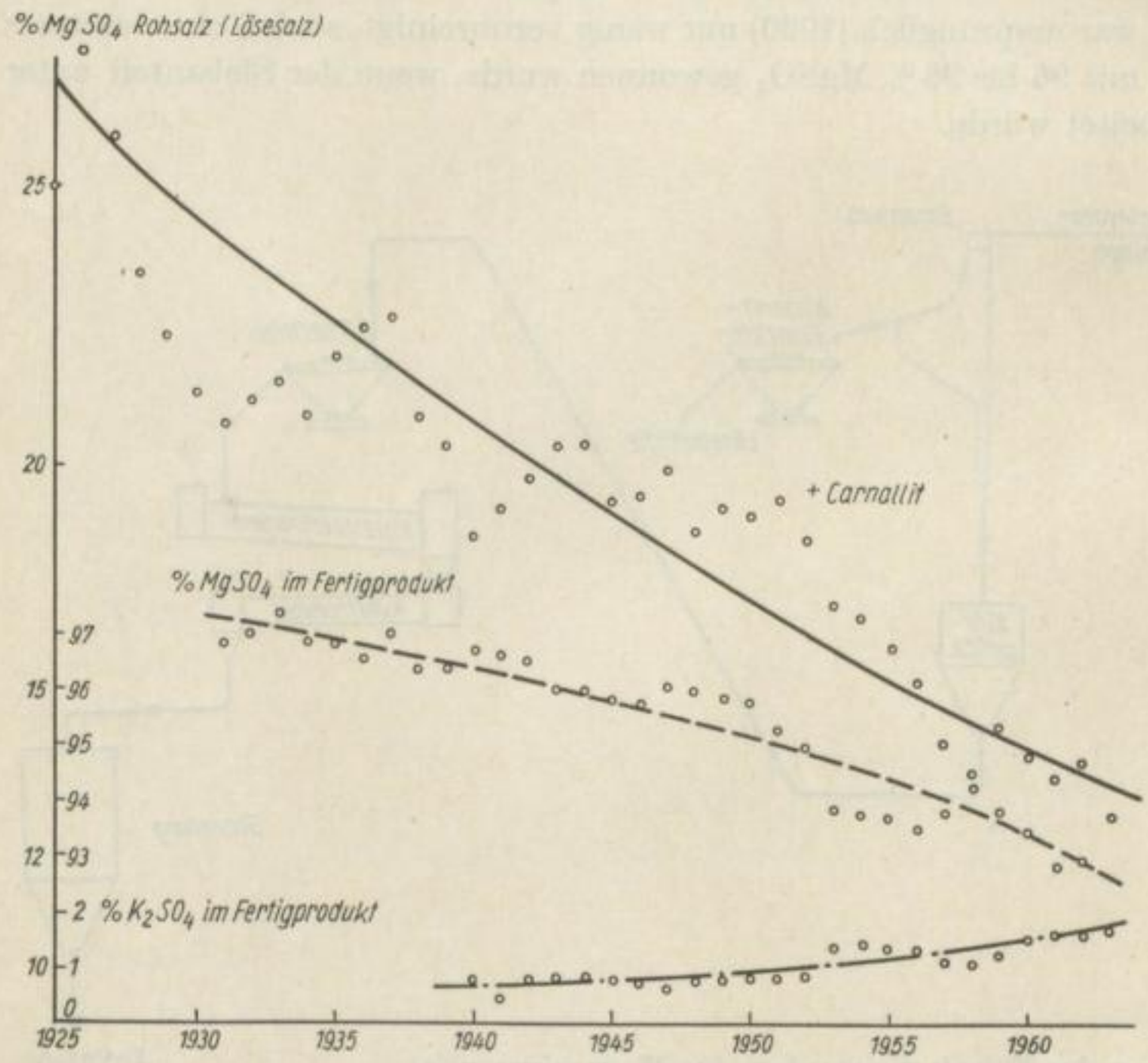

Bild 2. Gehalt von $MgSO_4$ in Rohsalz und Fertigprodukt und von K_2SO_4 im Fertigprodukt seit dem Jahre 1925

Polyhalit und Langbeinit kommen grob- und feinkörnig vor und bilden den Hauptanteil der verbleibenden Verunreinigungen. Zur ihrer Charakterisierung bestimmt man die Summe K_2SO_4 als Leitsubstanz.
Die optische Analyse ergibt, daß der Anteil an Langbeinit fast immer weniger als 1 % beträgt, im wesentlichen also eine Abtrennung des Polyhalits durchzuführen ist.
Da sich aus den Vorratserkundungen ergeben hat, daß die Rohsalzzusammensetzung sich weiter in dem aus Bild 2 ersichtlichen Sinn ändern wird, kann nach dem bisher durchgeführten Verfahren nur ein Magnesiumsulfat mit 93 % $MgSO_4$ und weniger hergestellt werden.
Auf dem Weltmarkt und auch in der heimischen Industrie bestehen aber nur wenige Verwendungsmöglichkeiten für ein derartiges Produkt. Die Wünsche sind im Gegenteil auf mindestens 96 %iges, vielfach aber auf garantiert 98 %iges Magnesiumsulfat gerichtet.

Herstellung hochprozentigen Magnesiumsulfats

Es gibt nun mehrere Wege, auf denen hochprozentiges $MgSO_4$ erzeugt werden kann.
Schmidt [1] erwähnt die Herstellung aus geeigneten Magnesiumverbindungen mit Schwefelsäure oder mit Gips; *Römpp* [3] spezifiziert nur die Herstellung aus Magnesit und Schwefelsäure. Diese Verfahren sind nur dort anzuwenden, wo das Ausgangsmaterial, insbesondere Schwefelsäure, billig und in ausreichendem Maße zur Verfügung steht.

Für die Herstellung aus Kieserit bieten sich 2 Verfahren an:

a) die Herstellung aus Bittersalz,

b) die Reinigung des Kieserits durch Flotation mit anschließender Dehydratation.

Herstellung aus Bittersalz

Bittersalz ($MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$) wird durch Auskristallisieren aus Bittersalzlösung und anschließendes Trocknen gewonnen. Das Salz kann sehr rein (NaCl-Gehalt $< 0{,}2$ %) hergestellt werden und eignet sich daher als vorzügliches Ausgangsprodukt für die Herstellung entsprechend reinen Magnesiumsulfats (99,5 % $MgSO_4$).
Die Abspaltung von 6 Molekülen Kristallwasser erfolgt unterhalb 70 °C unter Bildung von Kieserit. Das restliche Wassermolekül muß bei Temperaturen um 500 °C entfernt werden.
Für die Dehydratation sind keine technischen Schwierigkeiten vorauszusehen. Sie kann in üblichen Trommeltrocknern, wie sie bereits für die Kieseritkalzinierung benutzt werden, durchgeführt werden.
Meines Wissens wird zur Zeit Magnesiumsulfat nach diesem Verfahren nicht erzeugt. Es wurde versuchsweise in den Jahren vor dem 2. Weltkrieg im Werk „Kaiseroda" der Wintershall AG angewendet.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Herstellung aus flotativ gereinigtem Kieserit

Die Tatsache, daß sich Kieserit aus einem Gemisch des Minerals mit Steinsalz in einer Gleichgewichtslösung durch einen flotativen Aufbereitungsprozeß gewinnen läßt, ist seit längerer Zeit bekannt.

Systematische Versuche wurden erstmals von *Beerwald* und *Döhler* durchgeführt [4]. Großtechnische Anwendung fand dieses Verfahren nach einem Patent von *Mildner* und *Döhler* [5].

Während sich die erwähnten Arbeiten mit der Trennung von Steinsalz und Kieserit bzw. der Gewinnung von Steinsalz beschäftigten, findet in zunehmendem Maße auch die Reinigung des Kieserit durch Flotation das Interesse. So haben *Budan* und *Singewald* [6] einerseits und *Budan* und *Braun* [7] andererseits Patentansprüche auf entsprechende Verfahren angemeldet.

Angeregt durch diese Arbeiten, wurden im VEB Kalikombinat „Werra" Laborversuche durchgeführt und abgeschlossen mit dem Ziel, einen Kieserit zu gewinnen, aus dem sich ein 98 %iges Magnesiumsulfat herstellen läßt. Großtechnische Versuche laufen zur Zeit.

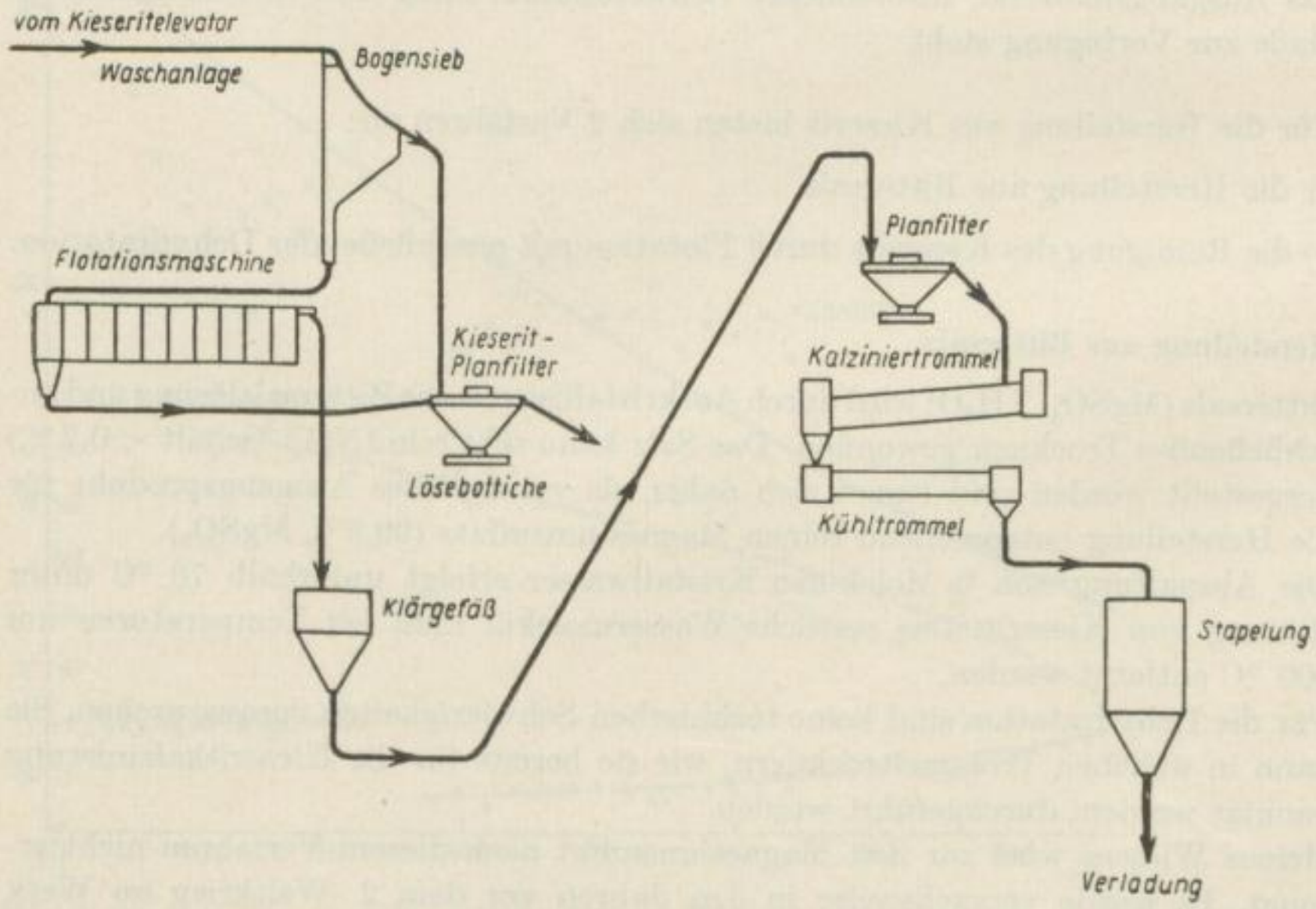

Bild 3. Schema der Fabrikationsanlage für Magnesiumsulfat mit Kieseritflotation

Aus der großen Zahl der verwendeten Reagenskombinationen hat sich als zweckmäßigste folgende erwiesen:

200 g Stokoflot,

100 g Fettaminazetat,

10 g Wasserglas

bezogen auf 1 t Kieserit im Aufgabegut.

Das Produkt hat 98 % $MgSO_4$ bei 60 % Ausbringen. Flotiert wird in Wasser oder sehr verdünnter Salzlösung.
Die Flotationsanlage wird in die bestehende Anlage zwischen Bogensieb und Klärgefäß eingeschaltet (s. Bild 3).

Ökonomischer Vergleich der beiden Verfahren

Da nach beiden Verfahren ein Produkt mit der geforderten Reinheit von 98 % $MgSO_4$ hergestellt werden kann, ist für ihre Einführung die Ökonomie von ausschlaggebender Bedeutung.
Werner [8] untersuchte die Kosten, die bei der Herstellung der hochprozentigen Ware auf beiden Wegen anfallen würden und stellte den Vergleich mit dem zur Zeit angewendeten Verfahren auf. Die folgende Tabelle zeigt die Verhältnisse, wobei das gebräuchliche Verfahren mit 1 bewertet wurde.

Tabelle 1
Ökonomischer Vergleich der Herstellungsverfahren von $MgSO_4$

Verfahren	Kosten
Kalzinieren von abgesiebtem Kieserit	1
Kalzinieren von flotiertem Kieserit	1,09
Kalzinieren von Bittersalz	1,52

Die Steigerung der Kosten bei dem Kalzinieren von Bittersalz ergibt sich aus Energieaufwand für die thermische Entfernung von 6 zusätzlichen Molekülen Kristallwasser und aus höheren Anlagekosten.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß sich die Herstellung eines hochprozentigen Magnesiumsulfats über flotativ gereinigten Kieserit ökonomisch durchführen läßt.
Durch dieses Verfahren ist es möglich, die durch eine Änderung der Rohsalzzusammensetzung bedingte Verschlechterung des Magnesiumsulfats zu kompensieren und den Marktansprüchen gerecht zu werden.

Literatur

[1] *Ullmanns* Enzyklopädie der technischen Chemie. 12. Band, 3. Auflage, München-Berlin 1960, Seite 131.
[2] *Winnacker*., *K*., u. *Weingaertner*, *E*.: Chemische Technologie. 1. Band, 1. Auflage, München 1950, Seite 354.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

[3] *Römpp:* Chemie-Lexikon, 2. Band, 3. Auflage, Stuttgart 1952, Seite 111.
[4] *Beerwald, A.*, u. *Döhler, L.:* Bericht Nr. 30 des Zentrallaboratoriums der SAG „Kali", Unterbreizbach 1948.
[5] *Mildner, S.*, u. *Döhler, L.:* D.P. (DDR) 25546.
[6] *Budan, G.*, u. *Singewald, A.:* D.A.S. 1159871.
[7] *Budan, G.*, u. *Braun, O.:* D.A.S. 1144213.
[8] *Werner, R.:* Qualifikationsarbeit, Bergingenieurschule „Georgius Agricola", Zwickau 1963.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Über Möglichkeiten zur Herstellung qualitativ hochwertigen Steinsalzes

Von *Hans Hirse* und *Günter Schulz*, Merkers

Eines der dringendsten Probleme, vor die wir uns in der Kaliindustrie im gegenwärtigen Zeitpunkt gestellt sehen, ist die Herstellung eines qualitativ hochwertigen Steinsalzes für Speise- und industrielle Zwecke.

Unsere Republik verfügt zwar noch über bedeutende Steinsalzvorkommen. Die Qualität der leicht abbaufähigen Vorkommen läßt aber vielfach zu wünschen übrig, während die qualitativ besseren Vorkommen meistens schwerer zugänglich sind, so daß ein Abbau aus wirtschaftlichen Gründen kaum in Frage kommen kann.

Als Beispiel sei hier nur die Steinsalzförderung im Kalikombinat „Werra" erwähnt. Das früher dort geförderte Steinsalz war qualitätsmäßig so hochwertig, daß es ohne Bedenken als Steinspeisesalz verkauft werden konnte. Der Standard fordert für ein solches Salz immerhin einen Reinheitsgrad von 98 %.

Der Verkauf dieser als „Sonnensalz" allgemein bekannt gewordenen Ware mußte aber später wegen Qualitätsschwierigkeiten eingestellt werden. An gleicher Stelle kann heute nur noch Steinsalz geringerer Qualität gefördert werden.

In zunehmendem Maße macht es sich daher erforderlich, vorhandenes, den Qualitätsanforderungen nicht entsprechendes Steinsalz zu veredeln. Bei der Lösung dieses Problems kommt es aber hauptsächlich auch darauf an, ein möglichst billiges, hochprozentiges Steinsalz zu produzieren. Nicht alle uns bekannten Verfahren zur Veredlung von Steinsalz können deshalb für die Lösung der vor uns stehenden Aufgabe herangezogen werden.

Ein für unsere Zwecke brauchbares Verfahren ist das Aussalzen von Steinsalz aus gesättigten Steinsalzlösungen mittels hochprozentiger Magnesiumlaugen. Hierbei scheidet sich ein qualitativ besonders hochwertiges Steinsalz aus, dessen geringer Prozentsatz an Nebensalzen lediglich durch anhaftende Lauge bedingt ist, die durch Decken mit Wasser relativ leicht verdrängt werden kann. Es könnten so 99 %ige und noch hochwertigere Steinsalze in größeren Mengen hergestellt werden.

Das Aussalzverfahren liefert aber natürlich nur dort billiges, hochprozentiges Steinsalz, wo auch die Ausgangsstoffe billig sind. Dies trifft in hohem Maße in der Kaliindustrie zu. Die Ausgangskomponente für dieses Verfahren, die gesättigte

Steinsalzlösung, die überall dort in großen Mengen auftritt, wo die Rückstände aus der Kalidüngesalzproduktion ausgewaschen werden, d. h. wo das in den Rückständen enthaltene Steinsalz mit Wasser herausgelöst wird, bezeichnet man allgemein als „Waschwasser".

Die andere Komponente ist die karnallitische Endlauge, die das Steinsalz aus der gesättigten Steinsalzlösung zu verdrängen hat. Sie ist dagegen in nicht so großen Mengen wie das „Waschwasser" vorhanden und bestimmt die Menge des nach dem Aussalzverfahren herstellbaren Steinsalzes. Immerhin wäre es beispielsweise allein im Kalikombinat nach diesem Verfahren zur Zeit möglich, 150 bis 200 t/d garantiert 99 %igen Steinsalzes herzustellen.

Da in den nächsten Jahren jedoch die Karnallitverarbeitung noch bedeutend ansteigen dürfte, ist es vorauszusehen, daß die hier nach dem Aussalzverfahren herstellbare Menge garantiert 99 %igen Steinsalzes noch beträchtlich ansteigen würde.

Diesem Verfahren ist aber, auch wenn die im Steigen begriffene Karnallitverarbeitung berücksichtigt wird, eine Grenze in der Mengenproduktion gesetzt, so daß es damit nicht möglich sein wird, völlig den dringendsten Bedarf an preiswertem, hochwertigem Steinsalz zu decken. Dies ist vielmehr eine Aufgabe, zu deren Lösung noch andere Verfahren herangezogen werden müssen.

Bedenkt man jedoch, daß nach TGL 6191 bereits mit der Herstellung eines garantiert 98 %igen Steinsalzes unsere Aufgabe zunächst einmal als gelöst angesehen werden könnte, dann käme vor allem die flotative Steinsalzgewinnung aus Schlämmen und Rückständen von Chlorkaliumfabriken in Frage [1], ein Verfahren, das bereits mit Erfolg im Kalikombinat „Werra" angewendet wird. — Hier flotiert man aus dem Löseschlamm den Kieserit heraus. Zurück bleibt ein Steinsalz mit etwa 97 bis 97,5 % NaCl. Das so gewonnene Steinsalz wird zum Aussalzen von Natriumsulfat benutzt und genügte in den meisten Fällen den Anforderungen, so daß es im allgemeinen nicht nötig war, an das zur Verwendung gelangende Flotationssteinsalz noch höhere qualitative Anforderungen zu stellen, wenngleich eine noch bessere Steinsalzqualität aus Sicherheitsgründen von Vorteil gewesen wäre.

Da aber in letzter Zeit die Nachfrage nach hochprozentigem Steinsalz mit einem NaCl-Gehalt von mindestens 98 % immer größer wurde, versuchte man schließlich doch, ein solches Produkt auf flotativem Wege herzustellen.

Diese Versuche zeigten jedoch, daß dieses Ziel unter betrieblichen Bedingungen, d. h. bei ausgelasteter Maschine und mehr oder weniger großen Dichteschwankungen in der Traglauge, nicht erreichbar war, da der durchschnittliche $MgSO_4$-Gehalt, der die Qualität des Steinsalzes hauptsächlich beeinflussende Faktor, nicht unter 1 % gebracht werden konnte.

Dieselben Versuche, die zunächst mit einer 8zelligen Flotationsmaschine gefahren worden waren, wurden später mit einer 10zelligen Maschine wiederholt [2]. Aber auch hierbei konnte nur ein Steinsalz mit 97,5 % NaCl garantiert werden.

Durch Absieben dieses Produktes unter 0,4 mm [3] gelang es zwar, den prozentualen $MgSO_4$-Gehalt noch um 0,2 bis 0,3 % zu senken und damit die 98 %-Grenze für

NaCl sehr knapp zu erreichen, aber mit einem Mengenverlust von 10 bis 15 % des bereits flotierten Steinsalzes. Die relativ geringe qualitative Verbesserung des Steinsalzes dürfte daher die bei dieser Methode auftretenden Verluste kaum rechtfertigen. Ein Absieben des Aufgabegutes vor der Flotationsanlage hat dagegen keinen Sinn, da sich hier — im Gegensatz zum bereits flotierten Steinsalz — im Feinanteil mehr $MgSO_4$ als im Grobanteil befindet. Wie die Durchrechnung zeigt, müßten bei gleich hoher Steinsalzproduktion etwa 5 bis 10 % mehr Aufgabegut in die Flotationsmaschine gegeben werden. Das würde aber, wie noch gezeigt wird, bei einer bereits ausgelasteten Maschine zu großen qualitativen Verschlechterungen des Steinsalzes führen.

Für das anfängliche Scheitern der Bemühungen, ein garantiert 98 %iges Steinsalz unter betrieblichen Bedingungen auf flotativem Wege herzustellen, sind in erster Linie zwei Gründe anzuführen: die schwankende Dichte der Traglauge und eine ausgelastete Flotationsmaschine, die bei kleinsten Störungen nicht mehr in der Lage ist, ausgleichend zu wirken.

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, welchen Einfluß die Dichte der Steinsalztraglauge bei gegebenen Salz-Laugen-Verhältnissen auf den $MgSO_4$-Gehalt und damit auf die Qualität des Flotationssteinsalzes ausübt.

Tabelle 1

Dichte der Traglauge	Salz-Laugen-Verhältnis [kg/l]				
	0,5:1	0,4:1	0,3:1	0,2:1	0,1:1
	[% $MgSO_4$]				
1,20	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1,19	1,04	1,05	1,07	1,11	1,25
1,18	1,05	1,08	1,10	1,17	1,40
1,17	1,08	1,11	1,15	1,24	1,62
1,16	1,17	1,22	1,31	1,56	3,52
1,15	1,22	1,29	1,43	1,82	10,10
1,14	1,26	1,35	1,52	2,05	—
1,13	1,32	1,44	1,68	2,53	—

Die hier angegebenen $MgSO_4$-Werte wurden mit Hilfe durchschnittlicher betrieblicher Dichte- und Konzentrationsangaben rechnerisch ermittelt. In der Tabelle ist also der $MgSO_4$-Gehalt des Flotationssteinsalzes in Beziehung gesetzt zur Dichte der Traglauge, die bestenfalls den Wert 1,20 erreichen kann. Angenommen werden konnte, daß der $MgSO_4$-Gehalt des Steinsalzes bei dieser Dichte und allen Salzlaugenverhältnissen 1,00 % beträgt.

Aus Tabelle 1 erkennt man, daß der $MgSO_4$-Gehalt des Flotationssteinsalzes um so größer wird, je niedriger die Dichte der Traglauge ist, das ist natürlich dadurch begründet, daß sich dann die Traglauge mit Steinsalz sättigt und der $MgSO_4$-Gehalt im verbliebenen Steinsalz entsprechend ansteigt. Der $MgSO_4$-Gehalt im Steinsalz erhöht sich außerdem um so mehr, je mehr sich das Salzlaugenverhältnis zugunsten der Lauge verschiebt.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Welch hohe $MgSO_4$-Gehalte im Steinsalz sich beim Flotieren mit ungesättigter Traglauge ergeben können, zeigt die Tabelle für ein allerdings wohl recht selten vorkommendes Salzlaugenverhältnis von 0,1:1 und eine Traglaugedichte von 1,15. Dies erklärt u. a., daß gelegentlich der $MgSO_4$-Gehalt im Flotationssteinsalz, also in den Bergen, höher als im Aufgabegut ist.
Ideal wäre es daher, möglichst mit gesättigter Traglauge und einem Salzlaugenverhältnis zu flotieren, das einen hohen Salzanteil besitzt.
Noch besser zeigt dies Bild 1, auf dem die Werte von Tabelle 1 graphisch aufgetragen sind.

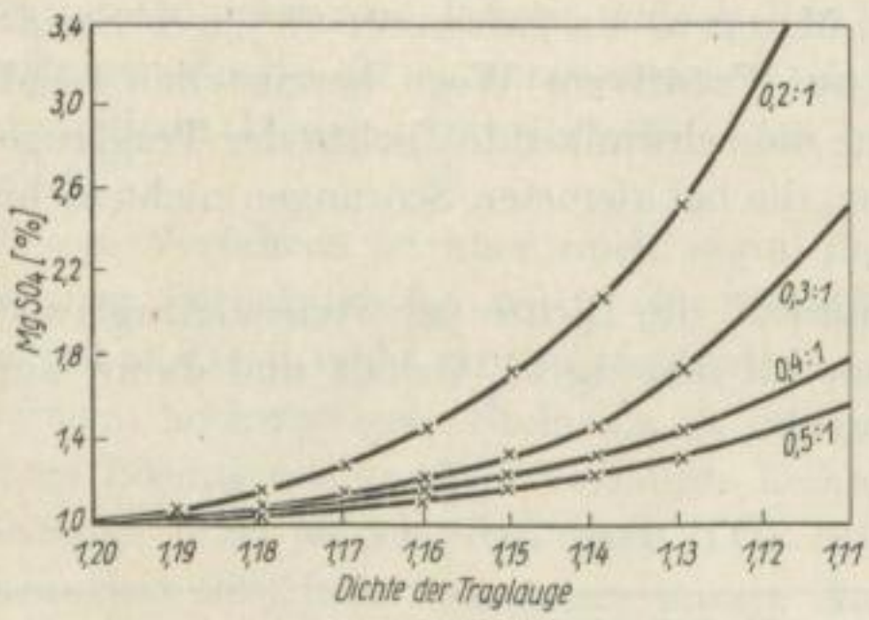

Bild 1. Salz-Laugen-Verhältnis (kg/l)

Jede Kurve demonstriert hier für ein bestimmtes Salzlaugenverhältnis die Abhängigkeit des $MgSO_4$ -Gehaltes im Steinsalz von der Dichte der Traglauge.
Da im Kalikombinat keine gesättigte Traglauge zur Verfügung steht, hat man hier das Problem durch „Rundfahren" der Traglauge zu lösen versucht. Dieses Verfahren kann jedoch — selbst bei Verwendung des Flotationssteinsalzes zum Aussalzen von Natriumsulfat — nicht als vollständige Lösung des zur Diskussion stehenden Problems gewertet werden, weil ein Teil der Traglauge immer mit dem Salz verlorengeht und daher nach jedem Umlauf wieder durch Frischlauge ersetzt werden muß. Durch das Umpumpen erhöht sich ferner der Gehalt an Nebensalzen in der Traglauge und damit auch im Steinsalz, so daß eine solche Fahrweise zur Herstellung von 98 %igem Steinsalz, bei der es auf jedes Zehntelprozent NaCl sehr genau ankommt, ungeeignet ist.
Ein im allgemeinen noch wesentlich größeres Ansteigen des $MgSO_4$-Gehaltes im Flotationssteinsalz tritt ein, wenn bei bereits ausgelasteter Flotationsmaschine mit noch mehr Aufgabegut gefahren wird oder Störungen durch das nicht immer erkennbare Ausfallen von Zellen auftreten.
Die Abhängigkeit des $MgSO_4$-Gehaltes im Flotationssteinsalz von der Überbelastung der Flotationsmaschine, die in Prozenten ausgedrückt ist, wobei die normale Belastung der Maschine mit einem Salzlaugenverhältnis 0,5:1 und die Menge der Traglauge als konstant angenommen wurde, zeigt Tabelle 2.
Auch diese Werte wurden rechnerisch aus betrieblichen Dichte- und Konzentrationsangaben ermittelt.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Tabelle 2. Abhängigkeit des $MgSO_4$-Gehaltes im Flotationssteinsalz von der Überbelastung der Flotationsmaschine

Dichte der Traglauge	Überbelastung [%]				
	0	5	10	15	20
	[% $MgSO_4$]				
1,20	1,00	1,91	2,73	3,48	4,17
1,18	1,05	1,99	2,85	3,63	4,34
1,16	1,17	2,14	3,06	3,87	4,62
1,14	1,26	2,26	3,22	4,07	4,84

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß bei einer Überbelastung der Flotationsmaschine von z. B. 20 % und stark untersättigter Traglauge mit einer $MgSO_4$-Erhöhung auf annähernd 5 % zu rechnen ist.
In Bild 2 sind die Werte der Tabelle graphisch aufgetragen worden.

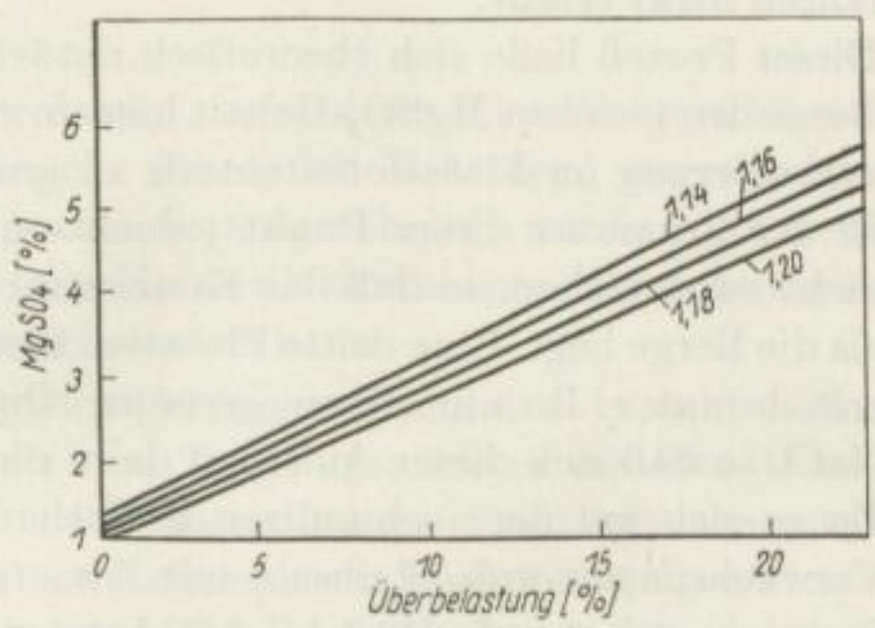

Bild 2. Abhängigkeit des $MgSO_4$-Gehaltes im Flotationssteinsalz von der Überbelastung der Flotationsmaschine

Jede Kurve entspricht einer bestimmten Traglaugedichte, die unterste z. B. einer Dichte von 1,20, die oberste einer solchen von 1,14. Da in der Praxis allermeist mit einem der hier geschilderten, die Qualität des Flotationssteinsalzes herabsetzenden Faktoren zu rechnen ist, dürfte es also unter den derzeitigen betrieblichen Verhältnissen nicht möglich sein, ein garantiert 98 %iges Steinsalz auf flotativem Wege herzustellen.
Später durchgeführte Laborversuche zeigen jedoch, daß dieses Ziel bei Abänderungen der gegenwärtigen Fahrweise der Flotationsanlage dennoch erreichbar sein müßte. Bei diesen Versuchen waren nämlich die Flotationszeiten unter gleichzeitiger Beigabe gewisser Zusatzreagensmengen extrem – das heißt hier auf den doppelten Wert – erhöht worden [4]. Zu diesem Zweck wurde das betrieblich anfallende Flotationssteinsalz in einer Laborzelle nochmals etwa 5 min unter Zusatz von etwa 200 mg Flotationsreagens pro kg Salz flotiert und dabei hohe Qualitätsverbesserungen erzielt, wie nachfolgende Versuchsergebnisse belegen (Tabelle 3).
Der Grund für den zunächst etwas überraschenden Effekt ist, daß bei dieser mit extrem großer Verweilzeit durchgeführten Flotation zusätzlich noch Verwachsungen

Tabelle 3. Versuchsergebnisse mit in einer Laborzelle nachflotiertem Flotationssteinsalz aus dem Betrieb

Versuch	Flotationssteinsalz aus dem Betrieb [% $MgSO_4$]	Flotationssteinsalz aus dem Betrieb im Labor nachflotiert [% $MgSO_4$]
1	1,80	0,48
2	1,20	0,48
3	1,14	0,36
4	2,10	0,72
5	2,28	0,42
6	2,44	0,66
7	1,26	0,54
8	2,16	0,60

von Steinsalz mit Kieserit herausflotiert werden, die man bei dem einfachen Verfahren nicht erfaßt.

Dieser Prozeß ließe sich theoretisch natürlich so weit führen, bis Konzentrat und Berge den gleichen $MgSO_4$-Gehalt hätten. Solange würde jedenfalls eine Qualitätsverbesserung im Flotationssteinsalz zu erwarten sein.

In der Praxis ist dieser Punkt jedoch – auch bei noch größerer Flotationszeit – nicht zu erreichen, so daß das Konzentrat im $MgSO_4$-Gehalt immer etwas höher als die Berge liegt. Eine dritte Flotation bzw. eine weitere Erhöhung der Flotationszeit bringt z. B. nur einen geringen Qualitätsgewinn von etwa 0,1 bis 0,2 % NaCl, so daß sich dieser Aufwand dann nicht mehr lohnen würde.

Da es sich bei der nochmaligen Flotation hauptsächlich um eine Flotation von Verwachsungen von Steinsalz mit Kieserit handelt, tritt dabei naturgemäß ein Steinsalzverlust auf, der 4 bis 5 % beträgt. Dieser Verlust ist angesichts der Tatsache, daß hierbei eine bedeutende Qualitätsverbesserung erzielt wird und der tägliche Steinsalzanfall in Rückständen und Schlämmen sehr groß ist – im Objekt „Ernst Thälmann" des Kalikombinates sind es allein 8000 t/d – natürlich gänzlich ohne Bedeutung.

Bei den eben geschilderten Laborversuchen hatten wir im Durchschnitt ein 98 %iges Steinsalz folgender Zusammensetzung (auf trocken gerechnet) erhalten:

NaCl	98,7 %
KCl	0,5 %
$MgCl_2$	0,2 %
$MgSO_4$	0,6 %

Im Betrieb konnte die Verweilzeit während der Flotation am einfachsten dadurch extrem vergrößert werden, daß zwei Flotationsmaschinen hintereinandergeschaltet wurden.

Die so durchgeführten Betriebsversuche ergaben nachstehendes Bild (Tabelle 4).

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Tabelle 4. Versuchsergebnisse bei zweistufigem Flotationsverfahren

Versuch	Anzahl der Proben	Maschine I [% $MgSO_4$]	Maschine II [% $MgSO_4$]	relative $MgSO_4$-Senkung [%]
1	14	1,83	0,89	51,5
2	27	1,88	0,75	60,2
3	25	1,83	0,78	57,5
4	22	1,95	0,78	60,0

Es wurde dabei ein 98er Steinsalz folgender Zusammensetzung erhalten:

NaCl	98,6 %
KCl	0,5 %
$MgCl_2$	0,1 %
$MgSO_4$	0,8 %

Damit hatte sich also gezeigt, daß durch ein zweistufiges Flotationsverfahren nicht allein die zu großen Qualitätsmängeln führenden Faktoren, ungesättigte Traglauge und überlastete Maschine, praktisch ausgeschaltet werden, sondern daß darüber hinaus noch durch verstärktes Herausflotieren von Verwachsungen ein garantiert 98 %iges Steinsalz hergestellt werden kann.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung eines 98 %igen Steinsalzes besteht darin, daß dem Gemisch aus Flotationssteinsalz und Traglauge, wie es die Flotationsmaschine verläßt, hinter der Maschine noch karnallitische Endlauge zugesetzt wird [5]. Dabei scheidet sich, wie bereits erwähnt, ein sehr hochprozentiges Steinsalz ab, das nur geringe $MgSO_4$-Mengen enthält und dadurch zunächst einmal dazu beiträgt, daß der $MgSO_4$-Gehalt im Flotationssteinsalz durch Vermischen beider Steinsalzarten geringfügig gesenkt wird. Hier handelt es sich allerdings nur um eine 0,2 %ige Senkung des $MgSO_4$-Gehaltes, weil der prozentuale Anteil des Aussalzsteinsalzes am gesamten Steinsalz 20 % nicht übersteigt.

Der augenfälligste Vorteil dieses Verfahrens ist aber, daß diese 20 % des Steinsalzes praktisch nichts kosten. Außerdem könnte der Durchsatz durch die Flotationsmaschine bei gleich großer Steinsalzproduktion dann um 20 % reduziert werden, wodurch nach dem Vorhergesagten eine beträchtliche weitere qualitative Verbesserung des Produktes erzielt würde.

Die Qualitätsverbesserung im Flotationssteinsalz bei Zusatz von karnallitischer Endlauge ist in Wirklichkeit aber noch wesentlich größer, als sie dem Zusatz von Aussalzsteinsalz und der geringer ausgelasteten Maschine entsprechen würde.

Nach dem Aussalzvorgang bleibt nämlich eine Misch- bzw. Mutterlauge zurück, die ungesättigt an $MgSO_4$ und KCl ist und daher aus dem Flotationssteinsalz zusätzlich $MgSO_4$ und KCl herauslöst. Dies führt zu einer relativen Senkung des Gehaltes an diesen beiden Nebensalzen von jeweils mindestens 40 bis 50 %.

Das Endlaugenverfahren nimmt hier eine Sonderstellung ein insofern, als es das

einzige Steinsalzveredlungsverfahren darstellt, das den KCl-Gehalt unter die 0,5 %-Grenze zu bringen gestattet. Dies ist für die Praxis von großer Bedeutung, weil die TGL 6191 für 98 %iges Steinsalz einen KCl-Gehalt von maximal 0,5 % fordert, der von den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung billigen, hochprozentigen Steinsalzes aber kaum eingehalten werden kann.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse von drei Laborversuchen angeführt. Es wurden hier jeweils zu 200 g Flotationssteinsalz 400 ml gesättigte Steinsalzlösung und 400 ml karnallitische Endlauge zugesetzt und dieses Gemisch 15 min gerührt.

Tabelle 5. Versuchsergebnisse mit Zusatz von gesättigter Steinsalzlösung und karnallitischer Endlauge

		$MgSO_4$ [%]	KCl [%]	NaCl [%]
Versuch 1:	vor E-Laugenzusatz	3,00	1,04	95,5
	nach E-Laugenzusatz	1,40	0,32	97,8
Versuch 2:	vor E-Laugenzusatz	1,20	0,55	97,9
	nach E-Laugenzusatz	0,78	0,29	98,5
Versuch 3:	vor E-Laugenzusatz	2,10	0,64	97,0
	nach E-Laugenzusatz	0,96	0,34	98,6

Die Betriebsversuche wurden so durchgeführt, daß dem aus der letzten Flotationszelle austretenden Gemisch von etwa 25 t/h Steinsalz und 50 m^3/h Traglauge noch 50 m^3/h karnallitische Endlauge zugesetzt wurde. Eine Rührzeit von 15 min war durch den Transport des Salzes in die Natriumsulfatfabrik hinreichend gewährleistet.

Die Traglauge konnte bei diesen Versuchen nicht umgepumpt werden, da sich beim zweiten Durchgang derselben durch die Maschine dann kein oder nur noch wenig Steinsalz auf Zusatz von karnallitischer Endlauge abgeschieden hätte und die Aufnahmefähigkeit der Lauge für $MgSO_4$ und KCl naturgemäß dann kaum mehr vorhanden gewesen wäre. Die sich dadurch gelegentlich ergebenden Qualitätsnachteile sind aber nur in extrem ungünstig gelagerten Fällen (siehe Tabelle 1) von etwa der gleichen Größenordnung wie die Qualitätsvorteile, die das Endlaugenverfahren mit sich bringt. Letztere würden dann die durch das Fahren mit

Tabelle 6. Versuchsergebnisse beim Endlaugenverfahren

Versuch	Anzahl der Proben	letzte Zelle [% $MgSO_4$]	Steinsalzfilter [% $MgSO_4$]	relative $MgSO_4$-Senkung [%]
1	10	1,23	0,87	28,5
2	9	2,84	1,85	35,0
3	13	1,88	1,01	46,8
4	14	1,97	1,16	41,2

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

ungesättigter Traglauge verursachten Qualitätsnachteile gerade kompensieren. In den allermeisten Fällen aber würden bei Anwendung des Endlaugenverfahrens dessen Vorteile voll zur Geltung kommen, wie dies auch die Werte von Tabelle 6 deutlich zum Ausdruck bringen.

Die Proben waren hier von der letzten Flotationszelle – vor Zugabe der Endlauge also – sowie vom Steinsalzfilter genommen worden.

Hierzu muß allerdings erwähnt werden, daß die Traglauge bei Versuch 1 versehentlich teilweise wieder zurück in die Flotationsanlage gepumpt worden war, so daß diese Lauge dann kaum noch $MgSO_4$ aus dem Steinsalz herauslösen konnte und demnach die $MgSO_4$-Senkung etwas niedriger ausgefallen war.

Beim Versuch 2 war ferner in der zweiten Versuchshälfte mit außergewöhnlich hohen Trübedichten gefahren worden, was in diesem Falle die etwas geringere $MgSO_4$-Senkung erklärt. Werden diese Mängel jedoch vermieden, dann wird eine relative $MgSO_4$-Senkung von 40 bis 50 % mit Sicherheit erzielt, wie aus den Versuchen 3 und 4 zu ersehen ist.

Die relative $MgSO_4$-Senkung liegt bei den Versuchen mit Endlauge zwar etwas tiefer als beim zweistufigen Flotationsverfahren. Da aber gleichzeitig der KCl-Gehalt erheblich gesenkt wird, erhält man hier sogar ein Steinsalz von noch höherem NaCl-Gehalt als beim zweistufigen Verfahren.

Das Endlaugenverfahren ist ferner billiger als das zweistufige Flotationsverfahren, weil große Mengen hochwertigen Steinsalzes ohne jegliche Flotationskosten zusätzlich anfallen.

Wie Labor- und Betriebsversuche gezeigt haben, ist es also möglich, nach den hier beschriebenen zweistufigen Flotationsverfahren und dem Endlaugenverfahren ein garantiert 98 %iges Steinsalz herzustellen.

Einer weiteren Steigerung des NaCl-Gehaltes, der beim zweistufigen Verfahren bei 98,5 % und beim Endlaugenverfahren bei 98,7 % liegt, scheint bei Einzelanwendung der beiden Verfahren eine Grenze gesetzt zu sein – nicht aber, wenn beide Verfahren miteinander kombiniert angewandt werden, d. h., wenn nach einer zweistufigen Flotation noch karnallitische Endlauge zugesetzt wird.

Hierbei würde eine höchstmögliche Senkung des $MgSO_4$- und des KCl-Gehaltes erreicht und der NaCl-Gehalt auf nahezu 99 % gebracht werden können.

Das kombinierte Verfahren würde es außerdem gestatten, das zweistufige Verfahren wesentlich wirtschaftlicher zu betreiben, da das beim Zusatz von karnallitischer Endlauge fast kostenlos zusätzlich anfallende Steinsalz – es handelt sich immerhin um etwa 20 % der gesamten Steinsalzproduktion – einen großen Teil der Kosten decken würde.

Das Endlaugenverfahren wiederum ließe sich dabei ferner praktisch ohne Nachteile betreiben, da die beim Flotieren mit ungesättigter Traglauge möglicherweise auftretenden Qualitätsnachteile bereits durch das zweistufige Flotieren von vornherein ausgeschaltet werden.

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß es im Objekt „Ernst Thälmann" des Kalikombinates „Werra" allein möglich wäre, nach den hier beschriebenen drei Verfahren,

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

dem zweistufigen Flotationsverfahren,
dem Endlaugenverfahren oder
dem Kombinationsverfahren,

den dringendsten Bedarf unseres Staates an garantiert 98 %igem, billigem Steinsalz – eine Menge von immerhin 500000 t/a – vollauf zu decken, wenn die nötigen Voraussetzungen hierfür geschaffen würden.
Es wäre zudem bei einer solchen Produktion möglich, die Versenkräume für unsere Abstoßlaugen, deren ständige Bereitstellung und Neuerschließung eines unserer schwierigsten und kompliziertesten Probleme überhaupt darstellt, um rd. 7000 m^3/d zu entlasten.

Literatur

[1] *Mildner* u. *Döhler:* DWP 20694.
[2] Versuche der Zentralen Forschungsstelle für die Kali-Industrie (Jahresbericht 1962).
[3] Versuche der Zentralen Forschungsstelle für die Kali-Industrie (Jahresbericht 1962).
[4] Verbesserungsvorschlag eines Kollektivs des Kalikombinates „Werra".
[5] Verbesserungsvorschlag eines Kollektivs des Kalikombinates „Werra".

Diskussion

S. Mildner, Sondershausen:

Gemeinsam mit Herrn *Hirse* bin ich der Ansicht, daß sich durch eine ordentliche Fahrweise in einem einstufigen Prozeß durchaus ein 98 %iges Steinsalz erreichen läßt.
Zum Endlaugenverfahren möchte ich sagen, daß die angegebene Qualität von 99 % zwar labormäßig, aber nicht mit einer technischen Anlage sichergestellt ist. Für das als qualitativ hochwertig bezeichnete Endlaugen-Steinsalz muß man beachten, daß hinsichtlich der Kornzusammensetzung Bedenken bestehen. Es ist auch zu beachten, daß die Trockenkosten mit zu berücksichtigen sind, ein ernster Faktor gegen das Flotations- und Aussalzsteinsalz. Diese zu erwartenden hohen Trockenkosten, die gegenüber dem bergmännisch gewonnenen Salz bestehen, konnten bisher m. W. nicht ausgeglichen werden.

Hirse:

Zum letzten Einwand möchte ich auf einen Vergleich zwischen grubenmäßig und flotativ gewonnenem Steinsalz verweisen.[1] Bei diesem ökonomischen Vergleich ist eindeutig das flotativ gewonnene Steinsalz besser weggekommen.

F. Serowy, Merseburg:

1. Nehmen Sie zur Herstellung des Steinsalzes nur die Salzschlämme, oder beabsichtigen Sie, das Steinsalz aus dem Rückstand mit zu verwerten ?

[1] *Hartung, K.:* Bergakademie Leipzig, **15** (1963), S. 381.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

2. Wie hoch ist der Anteil der Feuchtigkeit oder anhaftenden Lauge am gewonnenen Steinsalz? Ein großer Teil der Verunreinigung entsteht bei der Trocknung durch Eindampfen der Lauge.

3. Sie sprechen von 15minütigen Laborversuchen. Wie lange brauchen Sie für Großversuche?

Hirse:

Zu 1.: Zur Zeit werden nur die Schlämme verwertet. Es sind aber Großversuche von der Zentralen Forschungsstelle im Gange, bei denen die Rückstände gemahlen und als künstlicher Schlamm flotiert werden.

Zu 2.: Der Anteil der anhaftenden Lauge kann mit 10 % angesetzt werden.

Zu 3.: Wir haben im Großversuch festgestellt, daß die Verweilzeit größer ist als 15 min; sie wird bei etwa 20 bis 25 min liegen.

S. Mildner, Sondershausen:

Die Forschungsstelle schließt jetzt die über mehrere Jahre gelaufenen Versuche zur Trennung Kieserit – Steinsalz aus dem Fabrikrückstand ab. Wir kommen zum Ergebnis, daß es möglich ist, aus dem Fabrikrückstand nach einer entsprechenden Aufmahlung ein Steinsalz mit 97 bis 98 % NaCl zu erreichen. Dieses Steinsalz ist nach unserer Ansicht, wenn man es mit dem anderen verkaufsfähigen Steinsalz vergleicht, nicht in der Lage, ökonomisch zu konkurrieren. Die Untersuchungen wurden aber durchgeführt, weil das Endlaugenproblem uns dazu zwingt. Das Verfahren ist nur dann zu vertreten, wenn man damit die Kieserit-Steinsalz-Trennung durchführt, um den Anfall von Kieseritwaschwässern zu beseitigen.

Es muß in diesem Zusammenhang gesagt werden, daß diese Arbeiten eine Vorstufe für die geplante Mischsalztechnologie in den nächsten Jahren sind. Hier ist vorgesehen, nachdem eine Zerkleinerung des Rohsalzes und ein erster Flotationsschritt durchgeführt wird, in einer zweiten Stufe die Trennung Kieserit/Steinsalz ebenfalls flotativ durchzuführen. Damit, und das ist in diesem Zusammenhang besonders wichtig, entfällt die Möglichkeit, in der Perspektive Steinsalz nach dem Aussalzverfahren herzustellen, denn dann fällt kein Kieseritwaschwasser mehr an.

H. Mühlberg, Erfurt:

Die ökonomische Untersuchung von *Hartung* kommt zu dem Ergebnis, daß ein flotativ gewonnenes Steinsalz durchaus mit einem bergmännisch gewonnenen Steinsalz konkurrieren kann. Man darf bei den ganzen Problemen allerdings die Absatzlage nicht vergessen. Der größte Teil des Sortimentes unseres Steinsalzabsatzes liegt bei sehr groben Körnungen (3 bis 6 mm). Der Anteil an feinen Körnungen mit der Korngrößenordnung von $^1/_2$ mm und kleiner ist so verschwindend gering, daß er uninteressant ist. Da man ohnehin ein grobkörniges Steinsalz herstellen muß und dabei das feinkörnige zwangsläufig anfällt, ist das bergmännische Verfahren dem anderen immer überlegen.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Praktische und theoretische Grenzwerte des Wärmeverbrauchs bei der Entwässerung von Kieserit in der Trommel

Von *Rolf Burmeister*, Unterbreizbach/Rhön

Einleitung

Das Kalzinieren von Kieserit in rotierenden rauchgasbeheizten Trommelöfen ist ein sehr energieintensiver Prozeß. Der in der Praxis bei derartigen Anlagen erreichte thermische Wirkungsgrad liegt zwischen 20 und 45 %.
Im Wettbewerb mit anderen, neu zu entwickelnden Kalzinierverfahren, etwa dem Kalzinieren in der Wirbelschicht oder im Heißluftstrom, muß man die Grenzwerte des Wärmeverbrauchs beim Trommelverfahren kennen. An Hand der technischen Daten einer seit 30 Jahren nach diesem Prinzip betriebenen Kalzinieranlage soll aufgezeigt werden, welche Möglichkeiten zur maximalen Steigerung des thermischen Wirkungsgrades bestehen und welcher Wärmeverbrauch als Grenzwert angesehen werden kann. Dazu ist zunächst eine kurze Einführung in die Verfahrenstechnik bei der Dehydratation des $MgSO_4 \cdot H_2O$ nötig.

Arbeitsweise der Kalzinieranlage

Anlagenschema

Bild 1 zeigt das Schema der Anlage mit dem Weg des Gutes von der Vortrocknung bis zur Kühlung. Der feuchte Kieserit wird auf einem Planfilter bis auf etwa 4 % anhaftendes Wasser vorgetrocknet. Der Planfilter wirft das Salz in den eingezeichneten Naßsalzredler ab. Von hier aus gelangt es über eine Rohrschurre in die Kalziniertrommel. Kalziniertrommel und nachgeschaltete Kühltrommel arbeiten im Gegenstrom. Das mit etwa 500 °C aus der Kalziniertrommel austretende Produkt gibt in der Kühltrommel einen Teil seiner Wärme an die entgegenströmende Luft ab. Die aufgewärmte Luft dient als Sekundärluft zur Verbrennung des Generatorgases. Das kalzinierte und gekühlte Produkt geht über den Trockenredler zur Einspeicherung bzw. direkt zur Verladung. Zur Verbesserung des Wärmeüberganges in der Trommel sind sowohl in der Kalzinier- als auch in der Kühltrommel Einbauten vorgesehen, die eine vielfache Aufteilung der Gutsmenge in kleine Teilmengen und einen ständigen Wechsel der Gutsoberfläche bewirken.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

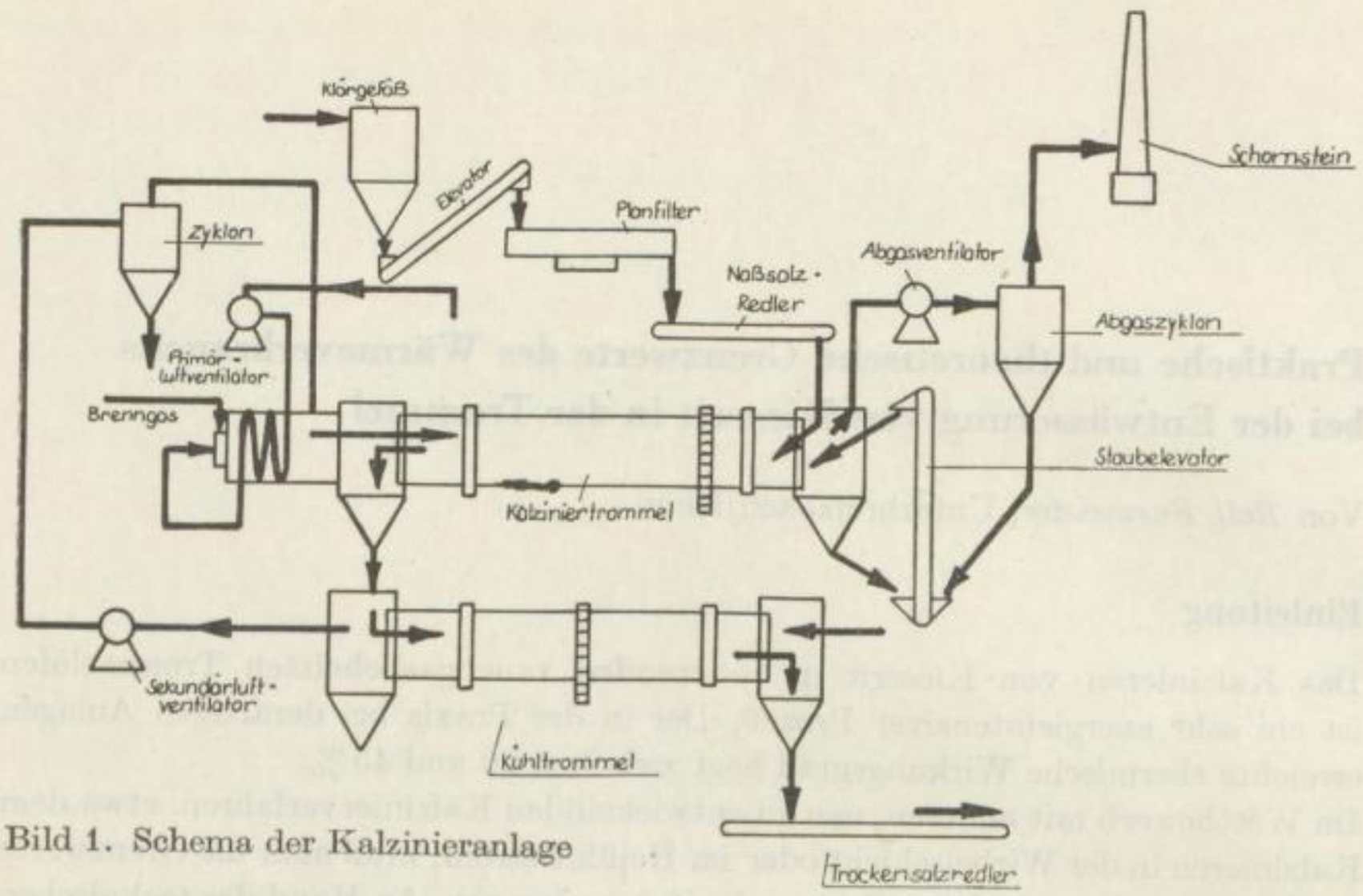

Bild 1. Schema der Kalzinieranlage

Technische Daten

Das Einsatzgut hat im Jahresdurchschnitt folgende Zusammensetzung:

$MgSO_4$	79,60 %
K_2SO_4	1,30 %
$CaSO_4$	0,43 %
NaCl	0,22 %
Unlösliches	2,95 %
H_2O	15,50 %

Tabelle 1. Auslegungsdaten einer Kalzinieranlage

	Kalzinier-trommel	Kühl-trommel
Länge [m]	16	13,8
Durchmesser [m]	2,4	1,5
Geschwindigkeit [U/min]	2,5	3,0
Neigung [%]	1,4	2,5
Trommeldurchsatz [t/h]	6,5	
Wassergehalt des eintretenden Salzes [%]	15,5	
Wassergehalt des austretenden Salzes [%]	0,7	
Installierte elektrische Leistung, einschließlich Ventilatoren [kW]	201	
Wärmeverbrauch [kcal/h] als Generatorgas	$5{,}8 \cdot 10^6$	

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Auslegungsdaten der betrachteten Anlage zusammengestellt.

Wärmebedarf

Neben der Kenntnis des Wärmeverbrauchs ist die des Wärmebedarfs für die Beurteilung der Anlage unerläßlich. Der Wärmebedarf setzt sich zusammen aus der latenten Verdampfungswärme des Gesamtwassers, der Dehydratationswärme und der fühlbaren Wärme des Salzes.
Die fühlbare Wärme leistet dabei am Gesamt-Wärmebedarf den höchsten Beitrag. Sie beinhaltet die Energie, die zugeführt werden muß, um die Dehydratation überhaupt einzuleiten, da die Aufspaltung der Hydrathülle erst bei Temperaturen um 300 °C erfolgt.

Dehydratationstemperatur und Reaktionswärme

Genaue Angaben über die erforderliche Reaktionstemperatur in Abhängigkeit von verschiedenen Bedingungen, u. a. Korngröße, Schichtdicke, Verweilzeit usw., wurden in der Literatur nicht gefunden. Laborversuche brachten das in Bild 2 dargestellte Ergebnis:

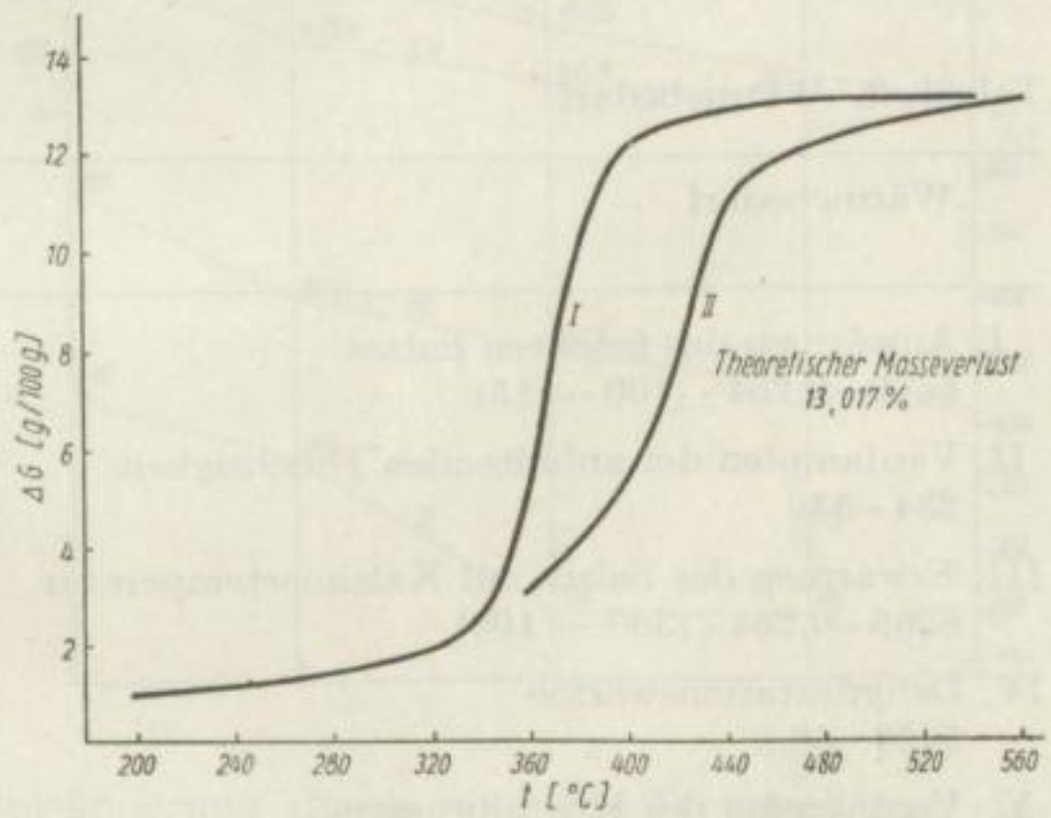

Bild 2. Dehydratationsgeschwindigkeit = $f(t)$

Siebanalyse des trockenen Kieserits:

0,3 % > 1 mm
28,7 % > 0,5 mm
5,1 % > 0,4 mm
46,7 % > 0,2 mm
15,7 % > 0,1 mm
3,5 % < 0,1 mm

Bei Kurve I entspricht die Schichtdicke praktisch der mittleren Korngröße. Die Wasserabspaltung beginnt bei Temperaturen um 200 °C und schreitet zunächst nur sehr langsam mit steigender Temperatur voran. Bei 340 °C setzt die Dehydratation verstärkt ein und ist bei 440 °C nahezu beendet. Mit größeren Schichtdicken verschiebt sich die Kurve in das Gebiet höherer Temperaturen. Bei 500 °C und einer Verweilzeit von rd. 15 min im Hochtemperaturbereich ist noch keine vollständige Entwässerung zu erreichen. Die Ursache für diese Verzögerung ist im Wärmeleitwiderstand des Gutes zu suchen, der sich in einem Temperaturgefälle zwischen den Randzonen und der Mitte des Haufwerks äußert. Dazu kommen die größeren Diffusionswiderstände für die Wasserdampfmoleküle aus den tiefer liegenden Gutszonen. Das für die Abströmung der Dampfmoleküle von der Kornoberfläche zur Verfügung stehende Partialdruckgefälle verringert sich durch die zunehmenden Druckverluste zwischen den Randzonen und der Haufwerksmitte.

In der Trommel ändert sich die Gutsoberfläche laufend, so daß sich im Gutshaufen kaum ein Temperaturgefälle einstellen kann. Es wird deshalb mit den Werten für das Einzelkorn gerechnet, entsprechend Kurve I. Für die Reaktionswärme wird die Bildungsenergie des Hydrats von 7,08 kcal/mol mit dem umgekehrten Vorzeichen eingesetzt. Damit ergibt sich folgender Wärmebedarf für eine Gutsmenge von 6,5 t/h und für die in Tabelle 1 angegebenen Wassergehalte (Tabelle 2).

Tabelle 2. Wärmebedarf

Wärmebedarf	kcal/h	kcal/kg feuchtes Salz
I. Anwärmen des feuchten Salzes 6500 · 0,264 · (100 — 15)	145 800	22,4
II. Verdampfen der anhaftenden Feuchtigkeit 234 · 539	126 100	19,4
III. Erwärmen des Salzes auf Kalziniertemperatur 6266 · 0,264 · (360 — 100)	428 500	66,1
IV. Dehydratationswärme 5493 · 58,8	323 500	49,7
V. Verdampfen des Kristallwassers 773 · 539	416 500	64,1
VI. Erwärmen des Salzes auf Trommelaustrittstemperatur 5493 · 0,225 · (480 — 360)	148 400	22,8
	1 588 800	244,5
zugeführte Wärmemenge:	6 320 000	972,3

Der Wärmebedarf für die Überhitzung des Brüdens in Abhängigkeit von der Abgastemperatur ist hierbei nicht berücksichtigt.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Verhältnis zwischen Wärmebedarf und Wärmeangebot

Bild 3 zeigt die Verhältnisse, wie sie im gegenwärtigen Betriebszustand an der Anlage liegen. Der Gasverbrauch liegt bei 3600 m³i.N./h, Hu = 1465 kcal/m³i.N. Kurve Ia zeigt den Wärmebedarf in kcal/kg feuchtes Salz für die einzelnen Trommelabschnitte. In Kurve Ib ist der Gesamtwärmebedarf dargestellt, einschließlich Überhitzungswärme, Trommelwandungsverluste durch Strahlung

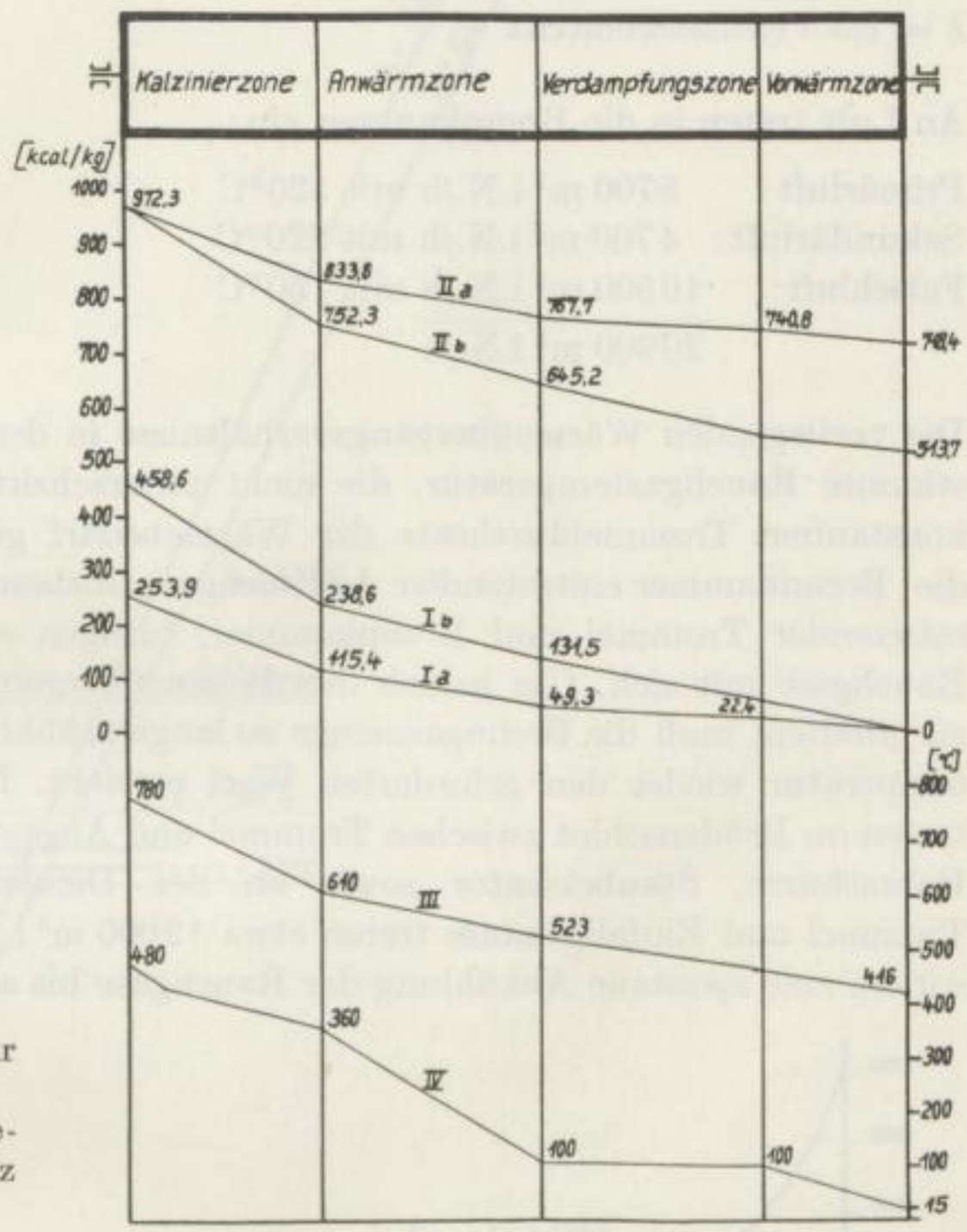

Bild 3
Rauchgas- und Guttemperatur über der Trommellänge, Wärmeangebot und Wärmebedarf in kcal/kg feuchtes Salz für $B = 3600$ m³ i.N./h

und Konvektion sowie Enthalpieänderung durch über die Trommellänge eintretende Falschluft. Die Kurven IIa und b sind identisch mit dem Wärmeangebot. Kurve IIa stellt dabei den Idealfall dar, d. h. die Abnahme der Rauchgasenthalpie ohne Berücksichtigung von Trommelwandungsverlust, Falschlufteinbruch usw. Der Verlauf der Gas- und Guttemperaturen ist schematisch im unteren Teil des Bildes dargestellt. Die Darstellung zeigt deutlich den hohen Enthalpieverlust durch hohe Rauchgasaustrittstemperaturen aus der Trommel. Von der eingeführten Wärme entfallen auf den Prozeß etwa 21,6 %. Die Verluste durch Falschlufteinbruch und durch Strahlung und Konvektion am Trommelmantel gehen mit 22,2 % in die Bilanz ein. Die Abgasverluste betragen 56,2 %.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Falschlufteinfluß

Aus der Bilanz erkennt man eindeutig, daß die Trommel mit einem viel zu hohen Luftverhältnis gefahren wird.
Der CO_2-Abfall über die Trommellänge und den Brüdenweg bis zum Abgasventilator ergibt sich wie folgt:

$\lambda = 4{,}5$ Trommeleintritt
$\lambda = 5{,}0$ Trommelaustritt
$\lambda = 7{,}5$ Ventilatoreintritt

An Luft treten in die Brennkammer ein:

Primärluft:	5700 m³ i.N./h mit 120 °C
Sekundärluft:	4700 m³ i.N./h mit 220 °C
Falschluft:	10500 m³ i.N./h mit 150 °C
	20900 m³ i.N./h

Die vorliegenden Wärmeübergangsverhältnisse in der Trommel fordern eine bestimmte Rauchgastemperatur, die nicht unterschritten werden darf, wenn bei konstantem Trommeldurchsatz der Wärmebedarf gedeckt werden soll. Die in die Brennkammer eintretenden Luftmengen, insbesondere am Spalt zwischen rotierender Trommel und Brennkammer, bringen eine starke Abkühlung der Rauchgase mit sich. Um jedoch den Wärmeübergang in der Trommel aufrecht zu erhalten, muß die Brenngasmenge so lange erhöht werden, bis die Rauchgastemperatur wieder den geforderten Wert erreicht. Die gleichen Erscheinungen treten im Brüdenschlot zwischen Trommel und Abgasventilator auf. Über Redler, Rohrschurre, Staubelevator sowie an der Dichtstelle zwischen rotierender Trommel und Einfallgehäuse treten etwa 19000 m³ i.N./h Falschluft ein und bewirken eine spontane Abkühlung der Rauchgase bis auf 250 °C (Bild 4).

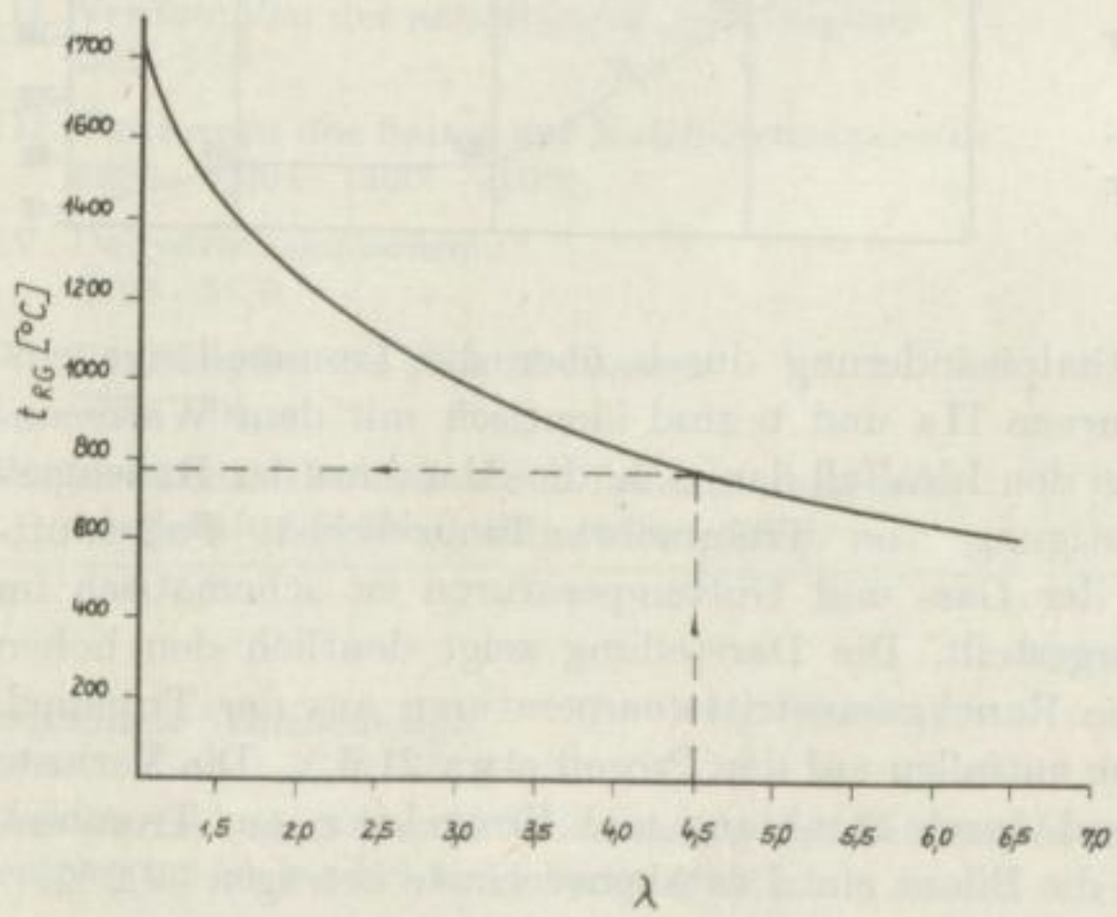

Bild 4
Rauchgastemperatur = $f(\lambda)$

Wege zur Verbesserung der Anlage

Die Wege, die zu einer verbesserten Arbeitsweise führen, sind damit schon vorgezeichnet. Eine Verbesserung läßt sich praktisch auf zwei Wegen erreichen (Bild 5).

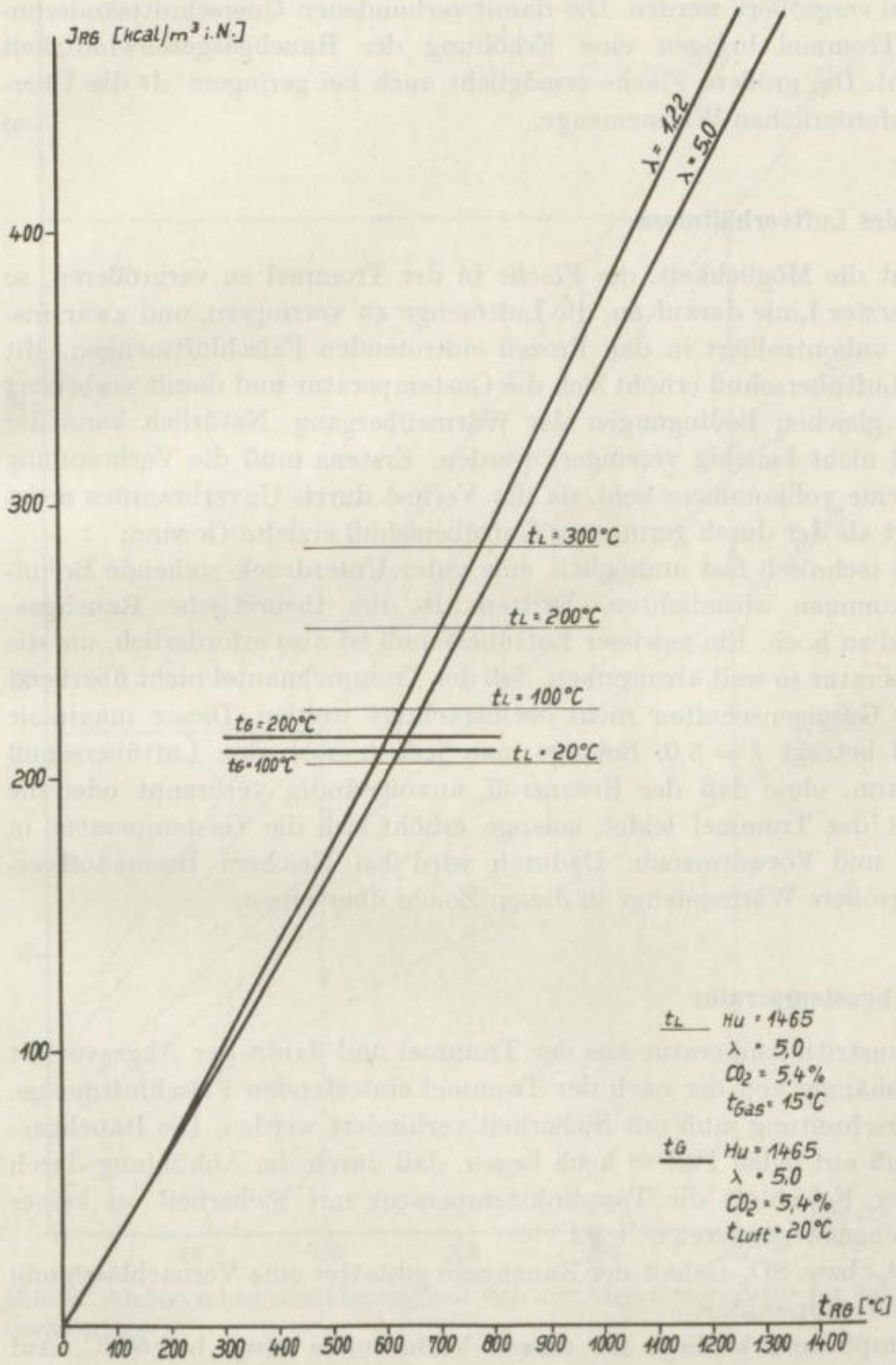

Bild 5. Rauchgasenthalpie in Abhängigkeit von der Rauchgastemperatur für verschiedene Luftverhältnisse und Temperaturen

Trommeleinbauten

Die vorher angestellten Betrachtungen bezogen sich auf konstante Wärmeübergangsverhältnisse in der Trommel. Durch generelle Verbesserung bzw. Erneuerung der Trommeleinbauten kann die zur Verfügung stehende Gutsoberfläche maximal vergrößert werden. Die damit verbundenen Querschnittsänderungen in der Trommel bringen eine Erhöhung der Rauchgasgeschwindigkeit und der α-Zahl. Die größere Fläche ermöglicht auch bei geringem Δt die Übertragung der erforderlichen Wärmemenge.

Verringerung des Luftverhältnisses

Hat man nicht die Möglichkeit, die Fläche in der Trommel zu vergrößeren, so kommt es in erster Linie darauf an, die Luftmenge zu verringern, und zwar insbesondere die unkontrolliert in den Prozeß eintretenden Falschluftmengen. Mit verringertem Luftüberschuß erhöht sich die Gastemperatur und damit verbessert sich bei sonst gleichen Bedingungen der Wärmeübergang. Natürlich kann der Luftüberschuß nicht beliebig verringert werden. Erstens muß die Verbrennung nach wie vor eine vollkommene sein, da der Verlust durch Unverbranntes meist viel höher liegt als der durch geringeren Luftüberschuß erzielte Gewinn.
Zweitens ist es technisch fast unmöglich, eine unter Unterdruck stehende Brennkammer vollkommen abzudichten. Drittens ist die theoretische Rauchgastemperatur viel zu hoch. Ein gewisser Luftüberschuß ist also erforderlich, um die Rauchgastemperatur so weit abzusenken, daß der Trommelmantel nicht überheizt wird bzw. die Guteigenschaften nicht beeinträchtigt werden. Dieser maximale Luftüberschuß beträgt $\lambda = 3{,}0$. Solange man jedoch noch den Luftüberschuß vermindern kann, ohne daß der Brennstoff unvollständig verbrennt oder die Standfestigkeit der Trommel leidet, solange erhöht sich die Gastemperatur in der Kalzinier- und Vorwärmzone. Dadurch wird bei gleichem Brennstoffverbrauch eine größere Wärmemenge in diesen Zonen übertragen.

Senkung der Abgastemperatur

Die Rauchgasaustrittstemperatur aus der Trommel und damit der Abgasverlust ist ebenfalls abhängig von der nach der Trommel eintretenden Falschluftmenge. Taupunktunterschreitung muß mit Sicherheit verhindert werden. Die Rauchgastemperatur muß auf jeden Fall so hoch liegen, daß durch die Abkühlung durch Einbruch kalter Falschluft die Taupunkttemperatur mit Sicherheit an keiner Stelle des Rauchgasweges erreicht wird.
Der geringe SO_2- bzw. SO_3-Gehalt der Rauchgase gestattet eine Vernachlässigung des Schwefelsäuretaupunktes.
Der Wasserdampftaupunkt liegt für unsere Verhältnisse etwa bei 50 °C. Auf Grund der zu fordernden Feuerraumtemperatur ergibt sich als niedrigster Abgasverlust entsprechend Bild 6 ein Verlust von 18 % der eingeführten Wärmemenge.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

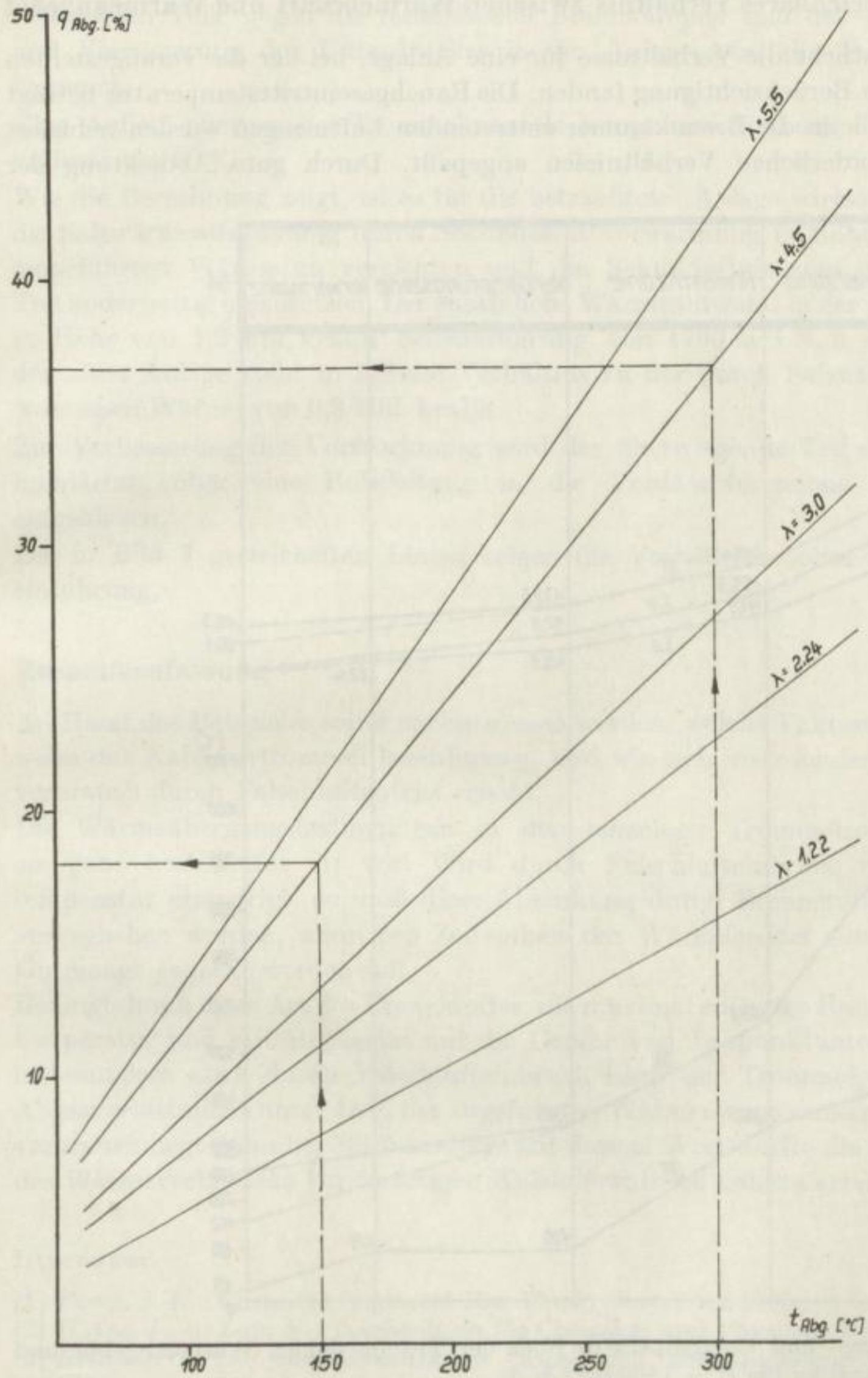

Bild 6. Abgasverlust in Abhängigkeit von der Abgastemperatur für verschiedene Luftverhältnisse

Praktisch erreichbares Verhältnis zwischen Wärmebedarf und Wärmeangebot

Bild 7 verdeutlicht die Verhältnisse für eine Anlage, bei der die vorangestellten Ausführungen Berücksichtigung fanden. Die Rauchgaseintrittstemperatur beträgt rd. 1000 °C. Die in die Brennkammer eintretenden Luftmengen wurden reduziert und den erforderlichen Verhältnissen angepaßt. Durch gute Abdichtung der

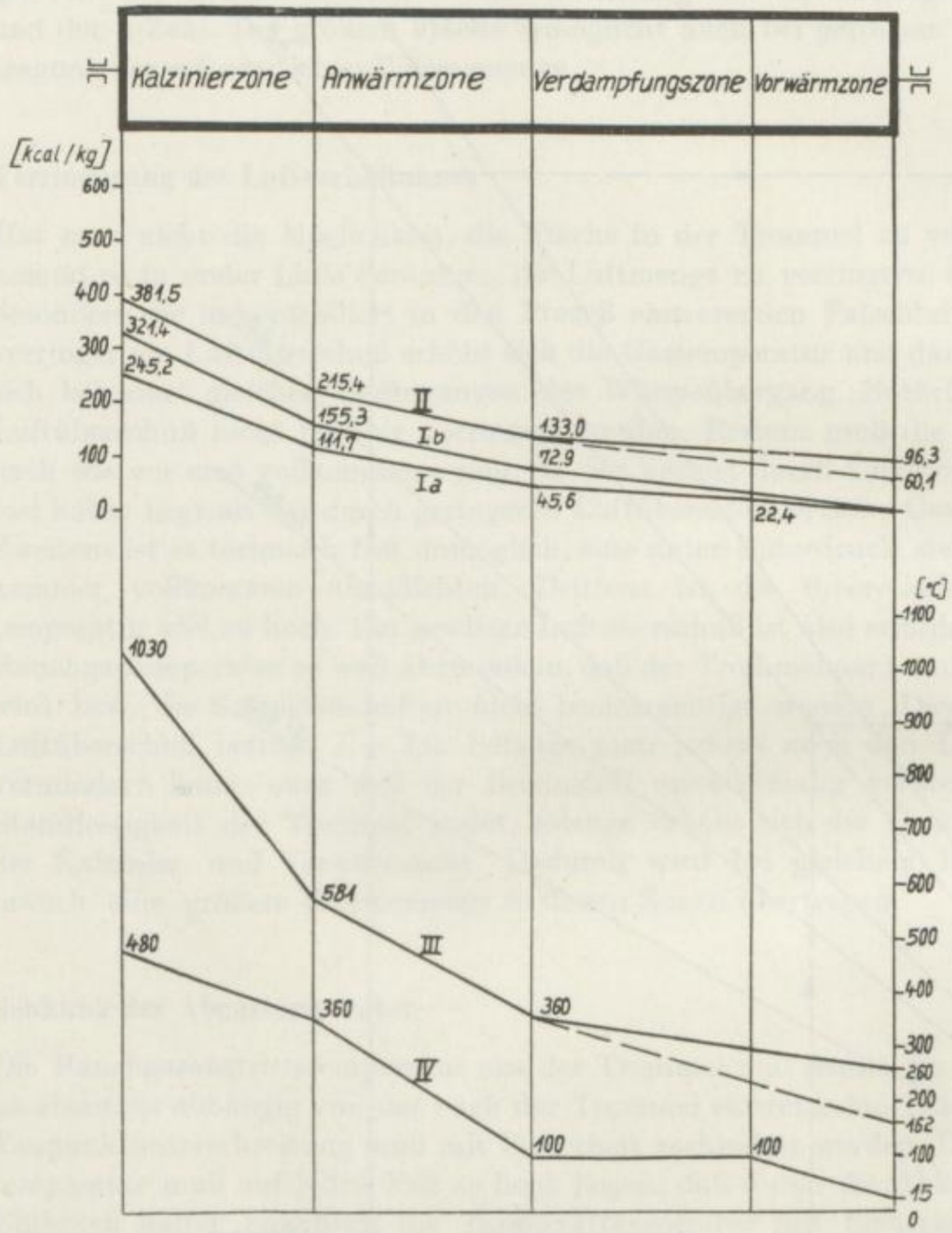

Bild 7. Rauchgas- und Guttemperatur über der Trommellänge, Wärmeangebot und -verbrauch in kcal/kg für $B = 1500$ m³ i.N./h
spezifischer Wärmeverbrauch 2,5 Mill. kcal/h
Primärluft 1400 m³ i.N./h
Sekundärluft 1300 m³ i.N./h
Falschluft vor der Trommel 2000 m³ i.N./h
$\eta_{th} = 65\%$

rotierenden Teile gegen die feststehende Brennkammer und das Einfallgehäuse und Verringerung des Unterdruckes in der Anlage wird die Falschluftmenge begrenzt.

Eine Außenisolierung des Trommelmantels bringt eine Senkung der Wandungsverluste um 60 %.

Wie die Berechnung zeigt, ist es für die betrachtete Anlage wirtschaftlicher, auf die Salzwärmeausnutzung durch Sekundärluftvorwärmung in Höhe von 4 % der eingeführten Wärme zu verzichten und die Sekundärluft zum überwiegenden Teil anderweitig einzusetzen. Der zusätzliche Wärmeaufwand in der Brennkammer in Höhe von 1,2 Mill. kcal/h bei Einführung von 4700 m³ i.N./h mit 200 °C bei der alten Anlage steht in keinem Verhältnis zu der durch Salzkühlung rückgewonnenen Wärme von 0,3 Mill. kcal/h.

Zur Verbesserung der Vortrocknung wird der überwiegende Teil der heißen Sekundärluft über eine Rohrleitung in die Verdampfungszone der Trommel eingeblasen.

Die in Bild 7 gestrichelten Linien zeigen die Verhältnisse ohne Sekundärlufteinführung.

Zusammenfassung

An Hand des Beispieles sollte nachgewiesen werden, welche Faktoren die Arbeitsweise der Kalziniertrommel beeinflussen, und wie sich insbesondere der Wärmeverbrauch durch Falschluftzutritt erhöht.

Die Wärmeübergangsbedingungen in den einzelnen Trommelzonen schreiben ein ganz bestimmtes Δt vor. Wird durch Falschlufteinbruch die Rauchgastemperatur erniedrigt, so muß diese Absenkung durch Brennstoffzufuhr wieder ausgeglichen werden, wenn pro Zeiteinheit der Wärmebedarf einer bestimmten Gutmenge gedeckt werden soll.

Bedingt durch diese Art des Brennstoffes, die maximal zulässige Rauchgaseintrittstemperatur und mit Rücksicht auf die Gefahr von Taupunktunterschreitungen, insbesondere auch durch Falschlufteinbruch nach der Trommel, läßt sich der Abgasverlust nicht unter 18 % der zugeführten Wärmemenge senken. Der Wärmeverbrauch liegt dann bei 381,5 kcal/kg. Mit diesem Wert dürfte die untere Grenze des Wärmeverbrauchs bei derartigen Kalzinieranlagen nahezu erreicht sein.

Literatur

[1] *Perry, I. H.:* Chemical Engineers Handbook, New York 1950.
[2] *D'Ans, I.*, u. *Lax, E.:* Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1949.
[3] *Krischer, O.:* Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, Berlin 1956.
[4] *Heiligenstaedt, W.:* Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen, Düsseldorf 1951.
[5] *Boie, W.:* Vom Brennstoff zum Rauchgas, Leipzig 1957.
[6] *Weber, P.:* Wärmeübergang im Drehofen unter Berücksichtigung der Kreislaufvorgänge und der Phasenneubildung. Zement — Kalk — Gips, Sonderausgabe Nr. 6.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Diskussion

G. Beyer, Merkers:

Wenn ich Sie richtig verstanden habe, hatten Sie auch im zweiten Fall noch einen Falschluftanteil von 50 %. Kann man den Falschluftanteil nicht ganz beseitigen?

Burmeister:

Trotz aller Maßnahmen wird es uns nicht gelingen, die Falschluft ganz aus dem Prozeß zu bringen. Eine unter Unterdruck stehende Brennkammer läßt sich nicht ganz abdichten. Bei der im Werk stehenden Anlage ist zwischen Brennkammer und rotierender Trommel ein freier Querschnitt von etwa 1 m^2. Man muß sich Gedanken machen, wie dieser Querschnitt verringert werden kann. Wir haben versucht, die eingeführte Luftmenge zu verringern, indem wir Sekundärluft und Primärluft zurücknahmen. Die Folge davon war, daß der Unterdruck in der Brennkammer anstieg. Wir waren nicht in der Lage, mit der vorhandenen Abgasklappe unsere Druckverhältnisse in der Trommel weiter zu verändern. Der Unterdruck in der Trommel stieg an, und durch diesen ansteigenden Unterdruck wurde ein wesentlich höherer Anteil an Falschluft als vorher eingezogen und damit der durch die Drosselung erzielte Effekt vollkommen wieder aufgehoben.

M. Schubert, Dresden:

Haben Sie sich einen Überblick verschafft, welchen Einfluß die Falschluftzuführung in dem von Ihnen untersuchten Abschnitt, d. h. nach der Brennkammer, hat?

Burmeister:

Die angegebene Zahl von 10000 m^3 i.N./h bezieht sich auf die Falschluft, die zwischen rotierender Trommel und Brennkammer in jene eintritt. Durch diesen enormen Falschlufteintritt erfolgt eine so starke Abkühlung der Rauchgase, daß ich gezwungen bin, um meinen Wärmeübergang in der Trommel zu gewährleisten, diese Absenkung durch Erhöhung der Wärmemenge wieder auszugleichen.

Wagner, Erfurt:

Sie schlugen vor, die Kühlluftmenge in die Kalziniertrommel einzublasen, und zwar in die Verdampfungszone. Wie kann man das konstruktiv lösen?

Burmeister:

Es soll ein Rohr etwa 3 m in die rotierende Trommel zentral von hinten her eingeführt werden. Zum anderen habe ich in der Literatur Beispiele gefunden, wo man über den Trommelmantel die zusätzliche Luft zuführt. Aber ich glaube,

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

daß das konstruktiv schwer zu lösen ist. Mit einer Rohrleitung kann man rund 2 bis 3 m in die Trommel hineingehen. Es war festzustellen, daß wirklich das Wärmeangebot in dieser letzten Zone bei 1500 m^3 i.N./h Brenngasverbrauch etwas zu gering wurde, und ich mußte durch Zuführung von erwärmter Luft von 220 °C dieses Gas wieder etwas erhöhen.

Moldovan, Bukarest:

Sind in der DDR Versuche durchgeführt worden zur Umwandlung von $MgSO_4$ in MgO und SO_2 zur Gewinnung von Schwefelsäure?

H. Mühlberg, Erfurt:

Es wird in der DDR ein Verfahren angewendet, um aus Kieserit bzw. Magnesiumsulfat Schwefelsäure herzustellen. Den Kieserit für diesen Zweck liefert das Kalikombinat „Werra". Aus dem MgO sind bis vor kurzem entsprechende Weiterverarbeitungsprodukte hergestellt worden.

K. Mäder, Merkers:

Einige Hinweise: Ganz gleich sind die Leistungen der beiden Trommeln nicht. Die Kalziniertrommel I hatte 20 % geringere Leistung als Trommel II.

Bei der Berechnung des Wirkungsgrades darf nicht vergessen werden, daß 5 bis 10 % des Gutes nach der Kalzinierung durch Absieben aus Gründen der Qualitätsverbesserung abgetrennt wird.

Haben nicht Rieseleinbauten einen höheren Effekt, als beim Vortrag zum Ausdruck kam? Denn die Luftzuteilung ist in den letzten Jahren nicht verändert worden und daher die Falschluftmenge nicht größer. Der Anteil der Rieseleinbauten dagegen ist erheblich zurückgegangen, und gleichzeitig ist damit der Gasverbrauch angewachsen. Ich nehme an, daß Rieseleinbauten durch eine bessere Wärmeübertragung – außer den Maßnahmen Verringerung der Falschluft und Zuführung von Sekundärluft in die Vorwärmzone – einen wesentlichen Einfluß auf die Verbesserung der Kalzinierung haben.

Burmeister:

Nach $Q = \alpha \cdot f \cdot \Delta t$ kann ich mehr Wärme übertragen, indem ich Δt oder durch Rieseleinbauten meine Fläche und gleichzeitig auch meine α-Zahl erhöhe.

Es ging mir darum, klar herauszustellen, wie groß wirklich der Einfluß der Falschluft ist, denn ohne Falschluft könnte ich rund 50 % der eingesetzten Energie sparen.

Bei Versuchen, die frühere Leistung der Trommel zu erreichen, mußten wir feststellen, daß der Durchsatz der Trommel II nur unwesentlich höher liegt als der Durchsatz der Trommel I.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

F. Serowy, Merseburg:

Könnte man die Kalamität des Falschluftzutritts nicht konstruktiv abstellen, indem man über dem Eintritt der Brennkammer einen festen Ring anbrächte und zwischen der Trommelwand und diesem festen Ring ein Kugellagersystem laufen ließe, das natürlich den Querschnitt sehr stark herabsetzen würde. Eine Gefahr, daß diese Kugeln sehr bald verschlissen sein würden, besteht kaum. Die Falschluft hat Raumtemperatur und würde eine übermäßige Erhitzung der Kugeln nicht zulassen.

Burmeister:

Wir haben uns Gedanken gemacht, wie man das am besten konstruktiv lösen kann. Da der 1. Schluß der Trommel um etwa 60 mm unrund läuft, bereitet das Abdichten erhebliche Schwierigkeiten. Wir dachten als Lösung an eine Art Labyrinthdichtung, bei der von der Brennkammer her über die rotierende Trommel ein Hüllrohr gezogen wird und man dann durch entsprechende Ringe, die auf die Trommel aufgezogen werden, ein Labyrinth schafft.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Die technische Herstellung von Brom

Informationsbericht

Von *Reinhard Korn*, Sondershausen

In der Kaliindustrie wird als Nebenprodukt u. a. Brom gewonnen. Mit einem Wertumfang von 3,3 Mill. MDN/Jahr scheint die volkswirtschaftliche Bedeutung nicht sehr hoch zu sein; sie liegt tatsächlich wesentlich höher, da Brom Ausgangsprodukt für die Herstellung einiger wertvoller Verbindungen ist. Außerdem wurde der DDR im Rahmen der RGW-Länder die Produktion und Perspektiventwicklung für Brom und Bromverbindungen übertragen. Zur Zeit werden von der VVB Kali etwa 75 % der Produktion direkt als Brom verkauft; der Rest wird zu Äthylendibromid (VEB Kaliwerk „Deutschland", Teutschenthal) und zu Kaliumbromid (VEB Kaliwerk „Friedenshall", Bernburg) verarbeitet.

Vorkommen

Der uns zugängliche Teil der Erdkugel („Erdrinde") enthält 0,00016 % Brom. Die Verbreitung von Brom ist wesentlich geringer als die der anderen Halogene mit

0,19 % Chlor

0,08 % Fluor

$5{,}83 \cdot 10^{-8}$ % Jod

99 % der Bromvorräte sind in den Ozeanen enthalten [1].

Die Rohstoffgrundlagen der technischen Gewinnung sind:

das Meerwasser mit einem Bromgehalt von 65 bis 70 g/m³ bei einem Salzgehalt von 3,5 %;

die Salzseen und Solquellen mit 1 bis 5 g/l Brom;

die ozeanischen Salzablagerungen.

Die geförderten Kalirohsalze der VVB Kali wiesen 1962 folgenden Bromgehalt auf (Tabelle 1):

Tabelle 1. Bromgehalte der geförderten Kalirohsalze

Betrieb		Bromgehalt [%]
Kalikombinat „Werra", Merkers,		
Objekt „Ernst Thälmann"	Hartsalz	0,057
	Mischsalz	0,135
Objekt „Einheit"		0,056
Objekt „Marx-Engels"		0,089
KW „Karl Liebknecht", Bleicherode		0,09
KW „Glückauf", Sondershausen		0,08
KW „Karl Marx", Sollstedt		0,083
KW „Thomas Müntzer", Bischofferode		0,085
KW Volkenroda		0,046
KW „Heinrich Rau", Roßleben		0,06
KW „Deutschland", Teutschenthal		0,203
KW „Friedenshall", Bernburg		0,20
KW Staßfurt		0,25

Das Brom ist in den Kalirohsalzen hauptsächlich als Brom-Carnallit $KCl \cdot MgBr_2 \cdot 6\,H_2O$, ferner als Kaliumbromid und Natriumbromid enthalten.
Beim Löseprozeß geht das Brom zu einem großen Teil in Lösung und reichert sich so in der Mutterlauge oder in der eingedampften Carnallitendlauge an.

Für die Bromgewinnung in der Kaliindustrie benutzt man als Ausgangsmaterial:

In Hartsalzbetrieben Löselauge mit 1,0 bis 2,0 g/l Brom. Man hat dabei den Vorteil, daß die Lauge nicht vorgewärmt werden braucht und die entsprechenden Dampfkosten wegfallen. Die Lauge wird aus dem Lösehaus nach den Vorwärmern bezogen und nach Entbromung und Neutralisation den Löseapparaten zugeführt. Der spezifische Verbrauch an Chlor und Neutralisationsmitteln liegt höher.
In Carnallitwerken Carnallitendlauge mit einem Bromgehalt von 2,0 bis 3,5 g/l. Hierbei wird eine höhere Produktion pro Bromturm erzielt. Der spezifische Verbrauch an Chlor und Neutralisationsmitteln ist geringer, die Dampfkosten für die Vorwärmung der Lauge sind hoch.

Die technische Gewinnung [2] bis [27]

Die technische Gewinnung erfolgt heute nur durch Umsetzung des in wäßrigen Lösungen enthaltenen Bromids mit Chlor zu Brom

$$2\,Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

Das in Freiheit gesetzte Brom wird mit Wasserdampf (Heiß-Entbromungs-Verfahren nach *Kubierschky*) oder mit Luft (Kalt-Entbromungs-Verfahren der Dow Chemical Co.) ausgeblasen. In der deutschen Kaliindustrie wendet man jetzt nur das Heiß-Entbromungs-Verfahren an.
Das Heiß-Entbromungs-Verfahren wurde nach Vorarbeiten von *A. Frank* [28] bis [31] von *K. Kubierschky* entwickelt [5], [32] bis [35]. Der Prozeß wurde

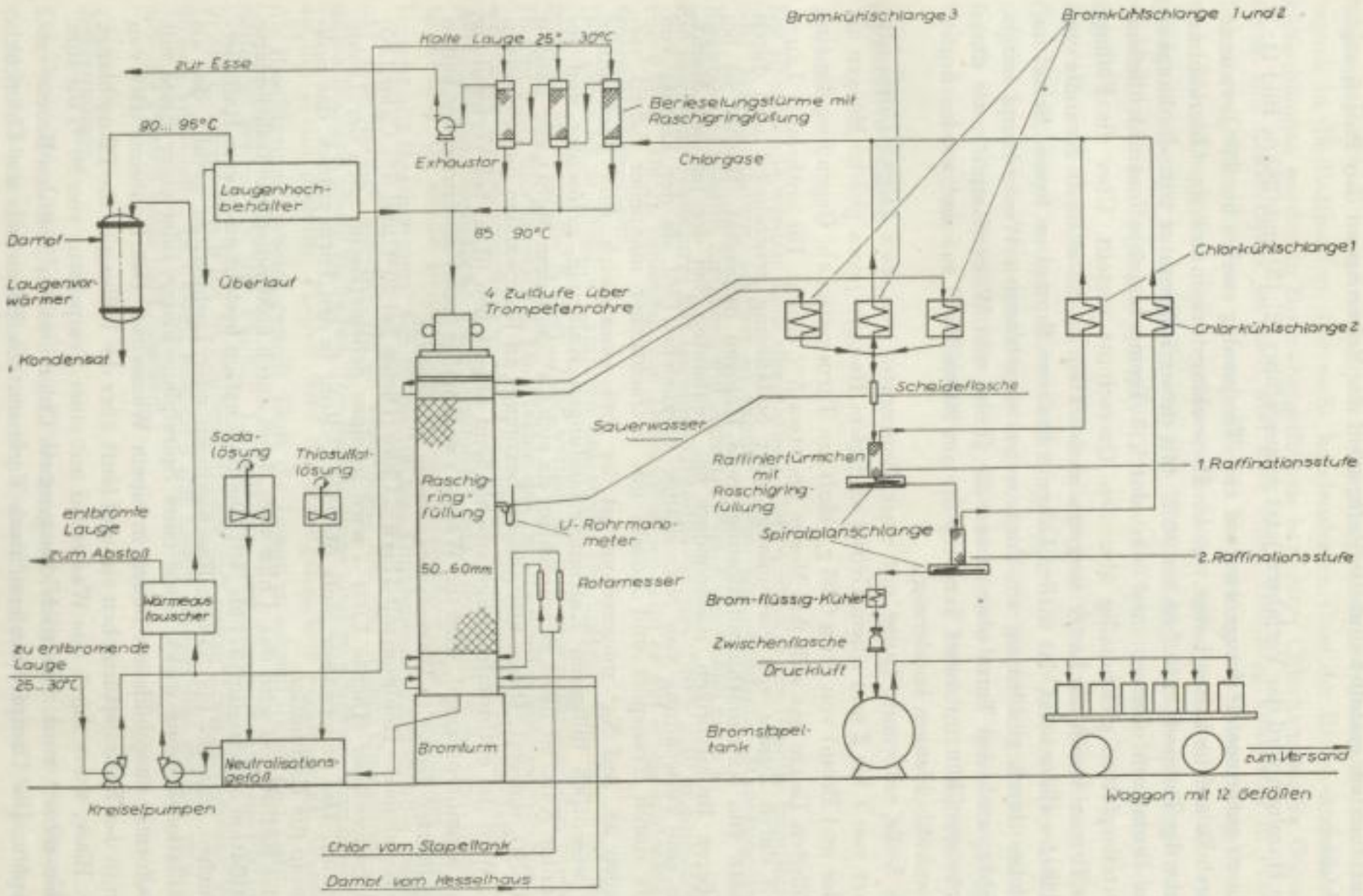

Bild 1. Schema einer Bromfabrik

kontinuierlich gestaltet und die Raffination des Rohbroms an den Prozeß angeschlossen.

Im einzelnen wird das Verfahren jetzt so ausgeführt [2], [3] und [38] (s. Bild 1):

Die zu entbromende Lauge wird auf eine Temperatur von 90 bis 95 °C erwärmt, durch Zulauf der kalten Lauge von den Berieselungstürmen bzw. der Chlorkammer sinkt die Temperatur auf 85 bis 90 °C. Mit dieser Temperatur tritt die Lauge in den Bromturm oben ein und wird durch 4 Trompetenrohre und anschließend Verteilerplatten gleichmäßig über den Querschnitt verteilt. Über die Füllung des Turmes rieselt die Lauge langsam nach unten. In die unterste Kammer eingeleitetes Chlor setzt das in der Lauge enthaltene Bromid zu freiem Brom um, welches durch gleichzeitig am Turm unten eingeblasenen Wasserdampf ausgetrieben wird. Am Turm oben treten die Brom- und Wasserdämpfe sowie überschüssiges Chlor mit einer Temperatur von 80 bis 85 °C aus und werden in den Bromkühlschlangen kondensiert.

Die heiße, entbromte Lauge mit einer Temperatur von etwa 110 °C, einem pH-Wert von 1 bis 2 und einem Gehalt an freiem Halogen (etwa gleiche Mengen an Chlor und Brom) von etwa 0,05 g/l läuft am Turm unten ab. Gegenüber der eingeführten Lauge hat sich ihre Menge um etwa 5 % erhöht. Die entbromte Lauge wird durch Zusatz von Natronlauge oder Sodalösung neutralisiert und durch Zusatz von Natriumthiosulfatlösung freies Halogen umgesetzt. Hierbei ist bei größeren Bromfabriken, insbesondere bei Neubauten, bei der jetzigen Marktlage eine Verwendung von Natronlauge vorzuziehen [36], da der Einsatz von Soda durch Transport und Ansatz mit beträchtlicher manueller Arbeit verbunden ist. Auf Na^+ umgerechnet ist der Preis etwa gleich. Eine Verwendung der wesentlich billigeren Kalziumverbindungen Kalkstein, gelöschter und gebrannter Kalk ist nicht zu empfehlen, da sich Ca^{++} mit dem $MgSO_4$ der Laugen zu $CaSO_4$ umsetzt. Dieses kristallisiert bevorzugt an Rohrwänden und Schiebern aus. Wird die entbromte Lauge anschließend abgestoßen (d. h. bei Verwendung von Carnallitendlauge), wird die Wärme zweckmäßig zum Vorwärmen der kalten eingeführten Lauge in Wärmeaustauschern ausgenutzt.

Das Kondensat – Rohbrom mit 3 bis 6 % Chlor (Dichte bei 25 °C und 5 % Chlor 2,85) und Sauerwasser (Dichte 1,03) – wird in einer Scheideflasche nach der Dichte getrennt. Das Sauerwasser läuft über ein U-Rohr in den Turm zurück, das Rohbrom in die Raffination.

In der Raffination wird das Chlor vom Brom durch kontinuierliche fraktionierte Destillation abgetrennt [37] bis [40]. Die Raffination besteht aus einem Raffiniertürmchen, mit 25- bis 35-mm-Raschigringen oder Lochplatten gefüllt, das als Destillationskolonne wirkt, sowie einer Spiralplanschlange oder einer Blase mit spiralförmig ausgebildetem Boden in einem Wasserbad. Das Rohbrom tritt von oben in das Raffiniertürmchen ein und läuft über die Füllung in die Planschlange bzw. Blase, wo es durch das Wasserbad mit einer Temperatur von 80 °C bis zum Sieden erhitzt wird. Praktisch das gesamte Chlor und ein Teil des Broms verdampfen. Die Dämpfe passieren nach Verlassen des Türmchens die Chlorkühl-

schlange. Hier wird das mitverdampfte Brom zum größten Teil kondensiert und läuft zurück in die Raffination. Die nicht kondensierten Gase der Brom- und Chlorkühlschlangen werden in Berieselungstürmen bzw. einer Chlorkammer im Gegenstrom mit kalter Lauge berieselt und über einen Steinzeug-Ventilator in einen Schornstein oder ins Freie geleitet. Bei der Berieselung wird Brom quantitativ und Chlor zum größten Teil absorbiert; die Lauge läuft gemeinsam mit der vorgewärmten Lauge in den Bromturm zur Entbromung. Die Berieselungstürme sind mit 25-mm-Raschigringen gefüllt, 3 bis 4 Türme werden hintereinandergeschaltet.

Das raffinierte Brom läuft von der Planschlange bzw. Blase zur Abkühlung durch eine Kühlschlange in einem Wasserbad über Meßgefäße in Vorrats- bzw. Abfüllgefäße. Anzustreben ist die Verwendung von emaillierten Stahltanks mit einem Inhalt von 20 bis 30 m^3 zur Stapelung, hierbei werden ferner Qualitätssprünge weitgehend ausgeglichen. Die Entleerung erfolgt unter Druck mit Steigrohr.

Apparative Fragen

Bromturm

Die Bromtürme werden meist quadratisch oder rechteckig aus Granit-, Sandstein- oder Porphyrplatten, seltener in runder Form, aus säurefester Mauerung mit Blechmantel gebaut. Sie gehen auf Arbeiten von *Kubierschky* zurück.

Ein moderner Bromturm hat bei einer Grundfläche von 2,10 × 2,10 m eine Höhe von 9,70 m. Durch Einsetzen von Dreieckssteinen wird er auf einen achteckigen Querschnitt gebracht.

Der Turm ist in einzelne Kammern unterteilt. Die unterste Kammer wird freigelassen, sie dient als Kocher. Hier werden an je 2 gegenüberliegenden Stellen Dampf und Chlor eingeleitet. Die Platten des Turmes werden mit eisernen Spannschrauben zusammengehalten. Die Abdichtung erfolgt durch Asbestplatten und Asbestschnur. Zusätzliche Dichtungsmittel wie Teer, Kitt u. a. sind nicht zu verwenden, da sie die Reinheit des Broms herabsetzen. Die Füllung des Turmes besteht aus Raschigringen von 35 bis 100 mm Durchmesser. Zweckmäßig werden nur Raschigringe gleicher Größe verwendet, um den freien Querschnitt von unten bis oben gleich zu halten. Die Raschigringe sind zu schütten, durch schräg an die Wand gestellte Platten wird die Randgängigkeit herabgesetzt. Werden die Raschigringe versetzt gestellt, läuft die Lauge zu schnell durch den Turm.

Seltener werden für die Füllung Lochplatten (sog. Lunge-Rohrmann-Platten) in einer Anzahl von 8 bis 18 Platten/Kammer mit einem Lochdurchmesser von 26 mm verwendet. In diesem Fall muß die Lauge einwandfrei geklärt sein, da sich die Platten sonst bald zusetzen.

Nebenanlagen

Die Brom- und Chlor-Kühlschlangen, die gesamte Raffination sowie die Raschigringe bzw. Lunge-Rohrmann-Platten der Turmfüllung sind bisher nur aus Stein-

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

zeug verwendet worden. In Zukunft wird außer der Turmfüllung zunehmend Glas mit Kugelschliff verwendet werden. Für die Brom-flüssig-Kühlschlangen und Rohrleitungen wird es bereits eingesetzt.

Fahrweise

Die zu entbromende Lauge wird nach einwandfreier Klärung in konstanter Menge und Temperatur eingesetzt. Durch entsprechenden Stapelraum soll ein gleichmäßiger Bromgehalt eingehalten werden.
Chlor wird in großen Stapeltanks unter Druck verflüssigt gelagert, der Druck beträgt bei 20°C 6,6 atm. Das Chlor verdampft, wird durch Rotamesser gemessen und im Turm unten eingeleitet. Die Menge wird nach der Dichte des Sauerwassers – gemessen mittels Spindel in der Scheideflasche – eingestellt. Durch Bildung von Chlorbrom, das sich im Sauerwasser löst, steigt mit dem Chlorüberschuß die Dichte des Sauerwassers an, zugleich verschiebt sich die Farbe des Sauerwassers von rot nach gelb. Dadurch kann man die Chlorzugabe nach der Dichte [41] oder der Farbe des Sauerwassers [42] fahren (Tabelle 2).

Tabelle 2

Dichte des Sauerwassers	Chlorgehalt des Rohbroms [%]
1,023	0
1,029	2
1,034	4
1,039	6

Die Dampfzugabe erfolgt zweckmäßig nach dem Druck im Turm. Er wird etwa in Turmmitte durch ein U-Rohr-Manometer gemessen und soll 50 bis 100 mm Wassersäule betragen. Die Dampfzugabe kann auch nach der Temperatur der Bromdämpfe (80 bis 85°C) eingestellt werden. Die Zugabe des Chlors in Form von Chlorwasser [93] ist im allgemeinen nicht zu empfehlen.

Leistungsdaten

Die Lauge kann bis auf einen Bromgehalt von 0,05 bis 0,2 g/l entbromt werden. Der spezifische Chlorverbrauch beträgt theoretisch 0,44 kg/kg Brom; praktisch je nach dem Bromgehalt und der Beschaffenheit der eingeführten Lauge 0,52 bis 0,70 kg/kg Brom. Der Überschuß geht durch Hydrolyse und durch Oxydation von Ammonium- und organischen Verbindungen in der Lauge verloren. Die Durchsatzleistung eines Turmes der oben beschriebenen Größe beträgt 30 bis 40 m^3/h.
Die Entbromung ist u. a. vom Laugendurchsatz abhängig. Bei anschließendem Abstoß der Lauge (z. B. bei Carnallitendlauge) ist eine vollständige Entbromung anzustreben. Steht genügend Lauge zur Verfügung (z.B. bei Verwendung von

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Löselauge), wird eine höhere Bromproduktion erzielt, indem größere Laugenmengen nicht so gut entbromt werden.

Bei der Entbromung sind z. B. die in Tabelle 3 angeführten Ergebnisse erreicht worden:

Tabelle 3

	Jahr	aus Lauge gewonnenes Br [g/l]	Literatur
Merkers	1940/42	0,1	
Sondershausen	1941	0,095	
Teutschenthal	1955	0,05	
Elsaß	1959	0,2	[43]
Heringen	1957	0,01 ··· 0,04	[44]
Heringen	1960	0,1	[45]
USA (Meerwasser)	1955	0,006	[2]

Für das Verfahren der Heiß-Entbromung sind ferner folgende Änderungen vorgeschlagen worden:

Beim Entbromen von Sylvinitlaugen ist die heiße Lösung einzusetzen [46]. Dabei wird Dampf eingespart und eine höhere Bromproduktion erzielt, da die Lösung mehr Brom enthält und ein bromarmes Kristallisat anfällt. Durch Verdünnen bei der Entbromung wird allerdings bei der anschließenden KCl-Ausscheidung die Ausbeute vermindert.

Beim Entbromen soll ein Teil des Dampfes zum Ausblasen durch Preßluft ersetzt und damit Dampf eingespart werden [45] und [47]. Ferner wird eine direkte Kondensation der Bromdämpfe durch kaltes Wasser beschrieben [48] und [49].

Kalt-Entbromungs-Verfahren der Dow Chemical Co [50] bis [84]. Da die Heißentbromung bei Bromgehalten unter 1,5 g/l wegen zu hohen Dampfverbrauches unwirtschaftlich wird, wurde in den USA das Kalt-Entbromungs-Verfahren entwickelt. Das Verfahren wird jetzt vor allem zur Entbromung von Meerwasser verwendet. Hierbei wird das Bromid wie üblich oxydiert und das freie Brom durch einen Luftstrom ausgetrieben. Durch Auswaschen der Luft mit Sodalösung erhält man ein Bromid-Bromat-Gemisch, aus dem durch Zusatz von Schwefelsäure Brom frei gemacht wird.

Um die Verluste durch Hydrolyse des Broms herabzusetzen, muß die Lösung durch Säurezusatz auf einen pH-Wert von 3,5 bis 4 gebracht werden. Die Zugabe von Chlor wird durch Messung des Oxydationspotentials der Lösung automatisch gesteuert, da eine Über- oder Unterdosierung des Chlors zu beträchtlichen Chlor- bzw. Bromverlusten führt. Das Ansäuern des Meerwassers mit 10 %iger Schwefelsäure wird ebenfalls automatisch durch pH-Messung gesteuert [81].

Die Sodalösung wird auf einen Gehalt von 200 bis 300 g/l Brom angereichert. Ein Teil wird kontinuierlich entnommen und nach Schwefelsäurezusatz das Brom nach *Kubierschky* gewonnen. Die Reinigung erfolgt wie üblich durch fraktionierte

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Destillation. Bei einer Entbromung auf 0,006 g/l wird eine Ausbeute von 90 % erreicht.

Zur Absorption des Broms aus der Luft kann anstelle von Sodalösung schweflige Säure verwendet werden. Die gebildete Schwefelsäure wird zum Ansäuern des Meerwassers verwendet [76], [77] und [78]. Bei der Wahl des Standortes muß auf die Strömungsverhältnisse geachtet werden, da Wasser aus Flußmündungen und entbromtes Wasser nicht in den Zufluß gelangen dürfen.

Die erste Anlage zur Entbromung von Meerwasser wurde 1933 bei Wilmington North Carolina (USA) in Betrieb genommen. Heute werden 80 bis 85 % der Weltproduktion aus Meerwasser gewonnen, vor allem in den USA, England, Japan und Frankreich.

Der Oxydationsprozeß des Bromids zu Brom beim Kalt-Entbromungs-Verfahren wurde auch theoretisch untersucht [94].

Ferner wurden die nachfolgend genannten Verfahren beschrieben; eine technische Anwendung ist nicht bekannt geworden.

Nach Zusatz von Chlor zu bromhaltigen Lösungen soll im Vakuum bei 40 °C Brom und Wasser durch Verdampfen abgetrennt werden. Brom und Wasser werden anschließend in bekannter Weise getrennt [85], [86] und [87]. Analog dem *Deacon*-Prozeß kann Brom durch Oxydation von Bromwasserstoff mit Luftsauerstoff bei 325 bis 425 °C unter der katalytischen Wirkung von Ceroxid oder Kupferferoxid gewonnen werden [88] bis [91].

Bromwasserstoff kann auch in wäßriger Lösung durch Luftsauerstoff unter der katalytischen Wirkung von NO_2 zu Brom oxydiert werden [92]. Durch Zugabe von Anilin zu Meerwasser kann Brom quantitativ als Tibromanilin ausgefällt werden [95] bis [99]. Die Verbindung soll direkt als Antiklopfmittel eingesetzt werden. Ähnlich verläuft die Abtrennung von Brom aus Meerwasser durch Ausfällen mit Phenol als Tribromphenol [100] und [101], das dann durch Nitrierung zu Brom und Pikrinsäure umgesetzt wird [102]. Aus bromidhaltigen Lösungen kann Brom als AgBr durch Ausrühren mit AgCl-Suspensionen abgetrennt und entsprechend aufgearbeitet werden [103] bis [106]. Zur Abtrennung kann Brom aus bromhaltigen Dämpfen an Silikagel [107], Aktivkohle [108], [109] und [110] oder an Lignit [111] adsorbiert oder von einer auf —15 °C gekühlten wäßrigen Bromidlösung aufgenommen werden [112] und [113]. Das letztere Verfahren soll z. Z. in Israel ausgeübt werden. In mehreren Arbeiten wird die Gewinnung von Brom durch Extraktion wäßriger Lösungen beschrieben. Vorher wurde das Bromid in bekannter Weise mit Chlor zu Brom umgesetzt. Als Extraktionsmittel wurden Polychlorverbindungen des Benzols [114], Petroleum [115] bis [121], Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromäthan, Schwefelkohlenstoff [122], Masut [123], ein Gemisch von 7 Vol.-Teilen Tetrachlorkohlenstoff und 3 Vol.-Teilen Benzol [124] sowie hochmelukulare quartäre Ammoniumbasen [125] verwendet.

Die Verfahren zur Herstellung von Brom durch Elektrolyse wäßriger Lösungen sind wegen geringer Ausbeute und hohen Stromverbrauchs wieder aufgegeben worden [126] bis [140].

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Reinigung

Das technisch hergestellte Brom wird durch fraktionierte Destillation von seiner Hauptverunreinigung Chlor befreit. Durch 2stufige Raffination kann ein Chlorgehalt von max. 0,05 % glatt eingehalten werden. Das im Elsaß hergestellte Brom besitzt durch seinen Gehalt an organischen Verbindungen einen besonders unangenehmen Geruch und wird daher mit konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum behandelt [141]. Die Verunreinigungen in Form von organischen Verbindungen können auch entfernt werden, indem man die Bromdämpfe über Aktivkohle, Kieselsäuregel oder Bimsstein leitet [142], [143] und [144] oder bei 1000 °C mit Sauerstoff umsetzt und das gebildete Wasser mit Schwefelsäure absorbiert [145].

Reinstbrom zur Atommassebestimmung wurde hergestellt, indem unter Verwendung reinster Substanzen Brom mit einer konzentrierten Kalziumbromidlösung gereinigt wird, mit Kaliumoxalat zu Kaliumbromid umgesetzt und hieraus mit Kaliumbichromat wiederum Brom gewonnen wird, das über Phosphorpentoxid destilliert wird [146]. Für Geiger-Müller-Zählrohre wurde Reinstbrom dargestellt durch fraktionierte Kondensation [147]. Nahezu spektralreines Brom wurde neuerdings von der Dow Chemical Co. mit einem Gehalt von 99,95 % Br hergestellt [149].

Im Brom wurden an organischen Verunreinigungen folgende Verbindungen gefunden [150]: Di- und Tribromazetamid, Dibromessigsäure, Bromal, Bromoform und 2 Säuren, davon eine wahrscheinlich Tribromessigsäure.

Die Reinheit des Broms wird durch die TGL 6194 Grundchemikalien Brom mit den Sorten

Brom 98,5
Brom 99,5
Brom 99,7
Brom DAB 6

überwacht, ferner durch die TGL 20058 Brom Labor- und Feinchemikalien. Letztere entspricht praktisch der Sorte Brom 99,7 der TGL 6194. Laut TGL 6194 gelten zur Zeit für das technisch hergestellte Brom folgende Forderungen (Tabelle 4):

Tabelle 4

Sorte	Gehalt in %						
	Brom mind.	Chlor	Organ. Verbindungen	Glührückstände max.	Jod	SO_4	H_2O
Brom 99,7	99,7	0,03	0,05	0,01	nicht	nicht	nachweisbar
Brom 99,5	99,5	0,15	0,10	0,01	nachweis-	0,001	0,05
Brom 98,5	98,5	0,30	0,20	0,20	bar nach	0,0200	
Brom DAB		nach DAB			DAB		

Im allgemeinen wird technisch die Sorte Brom 98,5 hergestellt, neuerdings in unserem Industriezweig auch Brom 99,5 und 99,7.

Die Herstellung von wasserfreiem Brom

Das technisch hergestellte Brom ist stets an Wasser gesättigt; es enthält bei 22 °C 0,046 % H_2O [151]. Zur Herstellung von praktisch wasserfreiem Brom werden $CaCl_2$, konzentrierte Schwefelsäure, P_2O_5, $CaBr_2$ [4], Eisendrehspäne [152], mit Jod angeätzte Magnesiumspäne [153], Na_2SO_4 und $MgSO_4$ wasserfrei [154] sowie $Mg(ClO_4)_2$ [147] und [155] empfohlen. Mit Magnesiumperchlorat wurde dabei ein Wassergehalt von 0,0015 % erreicht [156].

Der Wassergehalt von Brom kann bestimmt werden durch IR-Spektren [156], durch die Massezunahme von $Mg(ClO_4)_2$ [155] und indem Brom verdampft wird und die Dämpfe über Phosphorpentoxid geleitet werden. Aus der Massezunahme der Adsorptionsröhrchen erhält man den Wassergehalt [151].

Lagerung und Transport

Infolge seines aggressiven Charakters bereiten Lagerung und Transport von Brom Schwierigkeiten.

Bisher sind meistens Glasflaschen mit einem Fassungsvermögen von 1,20 l = 3,75 kg Brom, je 4 in eine Holzkiste mit Kieselgur oder Asche verpackt, verwendet worden.

In der Literatur wurden hierzu einige Vorschläge unterbreitet. Bei Verwendung von Eisen und Zink als Gefäßmaterial wird Brom zweckmäßig durch Eisenspäne von Wasser befreit. Man kann auch beim Abfüllen etwas Schwefelsäure auf dem Brom schwimmen lassen [152]. Brom, das frei von Wasser in emulgierter Form ist, greift Eisen kaum an [157]. Von der Kafa wurden versilberte oder emaillierte Gefäße sowie Gefäße mit einer Silberauflage [158] und [159] empfohlen. Bei Verwendung von verbleiten Gefäßen soll das verwendete Blei möglichst rein sein [160]. Durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Bleioxid, einem Bromat [161] oder Braunstein [162], wird der Angriff auf die Bleiauskleidung von Gefäßen herabgesetzt. Für den Verschluß können Dichtungen aus Phenolharz, Asbest, Blei, Teflon verwendet werden [163]. Praktisch werden neuerdings in zunehmendem Maße Großbehälter aus verbleitem Eisen verwendet. Chemisch sehr beständig ist Reinnickel, Monelmetall und Teflon; es wird daher als Gefäßmaterial bzw. zur Auskleidung verwendet [164] und [165]. Die genannten Behälter haben alle eine verhältnismäßig hohe Eigenmasse. Wesentlich leichter sind dagegen Behälter aus glasfaserverstärktem Polyesterharz, die innen eine Schicht Polyäthylen, dann eine Schicht Polymonochlortrifluoräthylen enthalten [166]. Als Zwischenschicht kann auch Kieserit in dünner Schicht verwendt werden [167]. Er wird fein zerkleinert, feucht aufgetragen und bindet schnell ab.

Bei verbleitem Eisen erfährt das Blei zunächst eine Massezunahme durch oberflächliche Bildung von Bleibromid; im Brom steigt der Glührückstand von 0

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

auf 0,014 %. Preismäßig günstiger sind emaillierte Eisenbehälter; sie haben auch den Vorteil, daß bei Verwendung von stark sauren (d. h. über 60 % SiO_2 enthaltenden) Emaillen das Brom nicht verunreinigt wird. Allerdings ist z. Z. ihre Haltbarkeit umstritten.

In fester Form kann Brom in Metallbehältern als Tetramethylammoniumbromid 12 Br_2 bequem transportiert werden. Die Verbindung enthält 93 % Brom, durch Einblasen von Heißluft oder Wasserdampf kann das Brom frei gemacht werden [163].

Bei Verwendung von Zinnbehältern kann die Korrosion duch Zusatz von Äthylendibromid u. a. herabgesetzt werden [169].

Produktion

Träger der Produktion der DDR ist praktisch allein die VVB Kali mit Bromfabriken in den Werken

Merkers
Bleicherode
Teutschenthal
Bernburg
Staßfurt

Ferner sind im Gebiet der DDR folgende Bromfabriken gelaufen:

Sondershausen	25. 4. 1941 bis 18. 1. 1947
Sollstedt	1931
Volkenroda	1940 bis 1945
Roßleben	1936 bis 1945
Alexanderhall	1906 bis 1931
Westeregeln	1894
Dietlas	

Alle Anlagen sind inzwischen abgebaut worden.

Bromhersteller ist in der DDR noch der VEB Farbenfabrik Wolfen mit einer Produktion von 4 bis 10 t/a. Die Gewinnung erfolgt aus den Bromsilberrückständen der Filmfabriken.

Einen Überblick über die Bromproduktion in der DDR gibt Tabelle 5.

In Westdeutschland sind z. B. folgende Bromfabriken in Betrieb [170]:

Salzdetfurth,
Heringen (Wintershall),
Bergmannssegen-Hugo (Winterhall AG.),
Königshall-Hindenburg (Burbach AG, seit 1962) [170] und [172],
Buggingen z. Z. außer Betrieb.

Tabelle 5. Bromproduktion in der DDR

Jahr	Merkers	Bleicherode	Teutschenthal	Bernburg	Staßfurt	Sondershausen	Roßleben	Sollstedt	Volkenroda
1930	—	30000	268353	217280	261000	—			—
1931	—	86000	288426	248930	148000	—			—
1932	—	45000	159698	181800	143500	—			—
1933	—	66000	128872	126980	143000	—			
1934	—	112000	265341	260780	251000	—			—
1935	—	122000	282479	344660	287786	—			—
1936	—	102000	320777	388330	274350	—			—
1937	—	142000	376875	381970	297225	—			—
1938	—	138000	402750	479710	293793	—			—
1939	—	244000	421755	585890	281388	—			—
1940	121936	299000	261186	481120	302996	—		—	24619
1941	387782	308000	417073	512380	409728	100686		42116	106971
1942	524374	370000	416162	560930	414063	283783		35966[1]	88280
1943	266441	390000	535677	485430	434088	280103		—	102731
1944	188045	337000	545492	457350	432798	240120		—	78220
1945	43538	23000	112444	97490	90863	42291		—	6576
1946	65038	24274	169184	209380	30508	42535		—	—
1947	145697	80314	133635	293240	145733	9000		—	—
1948	200000	69694	171007	327260	169099	—		—	—
1959	—	—	429090	—	5800	—		—	—
1950	—	123622	263524	234560	85648	—		—	—
1951	130000	258949	483383	437770	315263	—		—	—
1952	132500	106440	461427	376770	130230	—		—	—
1953	—	145856	431911	493700	202444	—		—	—
1954	—	318645	640416	532230	327000	—		—	—
1955	102800	367474	660621	539780	296501	—		—	—
1957	452000	385388	635475	585495	261079	—		—	—
1958	369700	407063	636760	625120	286943	—		—	—
1959	482600	430530	663519	639660	480123	—		—	—
1960	596000	441288	647940	688399	375255	—		—	—
1961	618000	454545	664080	655841	484617	—		—	—
1962	622500	482827	614876	612197	523759	—		—	—

liegt nicht vor

[1] 1942 1. Halbjahr

Ferner bestanden früher Bromfabriken in:

Friedrichshall (Kali-Chemie AG.),
Siegfried Gießen (Burbach AG.),
Niedersachsen-Riedel (Burbach AG.).

Bromfabriken werden geliefert bzw. projektiert von

VEB Kali-Ingenieurbüro Erfurt,
Chemiebau Dr. A. Zieren Köln,
Fa. Kaltenbach, Frankreich.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

In Tabelle 6 sind im wesentlichen die Bromhersteller der Welt außer der UdSSR erfaßt. Von der Sowjetunion ist eine genaue Angabe der Produktion nicht bekannt; die Schätzung der derzeitigen Jahresproduktion auf 15000 bis 18000 t/a [175] dürfte etwas zu hoch sein. 1934 sind 740 t Brom hergestellt worden.

Tabelle 6. Bromproduktion der wichtigsten Herstellungsländer der Welt in t

Jahr	USA [174] [175]	GB [175] [176[	DDR	DBR	Frankreich [175] [178] [179] [180]	Israel [175]	Italien [175] [179]	Spanien	Indien [182]	Japan
1950	44700		707		1680		392	50		326
1951	58800		1625		2417		375			473
1952	71000		1207		2174		375			519
1953	74434		1274		2580		509	105		756
1954	85003	12000	1818	1712	3000		323	112		864
1955	83688		1967		4125		367	77	158	1339
1956	89222		2340		3610		502	144		1248
1957	87045		2319		3680	488	703	217		1147
1958	80014		2326	1718	4285	765	550		140	1495
1959	88670		2702	1680	4700	1814	714		108	1576
1960	78000		2752	2101	5370	2800	1278		158	1800
1961		22000	2888	2533	5200	4000	1512			
1962	86000		2865	2145		6400	1540			

Die Produktionskapazität liegt in einigen Ländern weit über der jetzigen Produktionshöhe; z. B. hatten die USA (s. Tabelle 7) 1961 eine Kapazität von rund 103000 t [175] und [183].

Tabelle 7. Produktionskapazität der USA

		[t/a]
American Potash	Trona/Cal.	2900
Dow Chemical	Ludington/Mich.	4500
Dow Chemical	Midland/Mich.	7500
Methyl Dow	Freeport/Tex.	2600
Food Machinery & Chemical	Newark/Cal.	900
Food Machinery & Chemical	South Charleston/W. Virg.	900
Great Lakes Chemical	Filer City/Mich.	2300
Michigan Chemical	Manistee/Mich.	1600
Michigan Chemical	St. Louis/Mich.	700
Michigan-Murphy	El Dorado/Ark.	2300
Arkanses Chemicals	El Dorado/Ark.	13600
		102800

Verwendung

Ursprünglich wurde Brom meistens zur Herstellung von Arzneimitteln, Farbstoffen u. a. organischen Verbindungen eingesetzt. Als neuer Verbraucher kam später die photochemische Industrie dazu. Ab etwa 1930 wird Brom zur Herstellung von Äthylendibromid verwendet, das als Zusatz zum Antiklopfmittel Bleitetraäthyl dient. Dabei wird erreicht, daß bei der Verbrennung im Motor Blei zu Bleibromid umgesetzt wird, welches mit den Verbrennungsgasen glatt den Motorzylinder verläßt. Anderenfalls würde sich der Kolben durch Bleioxidansätze verschmieren. Außerdem hat das Äthylenbromid selbst eine gewisse Antiklopfwirkung. Dieser Verwendungszweck spielt bis jetzt eine führende Rolle im Weltmaßstab; durch die zunehmende Verwendung von bleifreien Benzinen ist aber hier in den nächsten Jahren mit einer Verschiebung zu rechnen.

Die Bromproduktion der USA wurde z. B. 1959 so verwendet [174]:

Herstellung von $C_2H_4Br_2$	78,9 %
Desinfizieren von Wasser	8,9 %
Herstellung von CH_3Br	5,3 %
Herstellung von anorg. Bromiden	2,9 %
Herstellung von Pharmazeutika, Farbstoffen u. a.	4,0 %

Ähnlich liegen die Verhältnisse in England. Ein ganz anderes Bild bietet Westdeutschland, da hier z. Z. Äthylendibromid nicht hergestellt wird. 1962 wurde Brom zur Herstellung folgender Produkte eingesetzt [175]:

Schädlingsbekämpfungsmittel	35 %
Farbstoffe	30 %
Arzneimittel	20 bis 25 %
Feuerlöschmittel, Kunststoffe, anorg. Bromide	10 bis 15 %

Als Schädlingsbekämpfungsmittel werden vor allem Methylbromid, 1,2-Dibrom-3-Chlorpropan sowie Äthylendibromid hergestellt; als Feuerlöschmittel Chlorbrommethan CH_2ClBr.
Beim Desinfizieren von Wasser bietet Brom große Vorteile, da es die Augen nicht reizt und das Wasser geruch- und geschmacklos bleibt [184]; allerdings ist Chlor wesentlich billiger.
Im Krieg wurde Brom zur Herstellung von Kampfstoffen, vor allem Tränengas, verwendet. Neuerdings wurde in den USA gefunden, daß die Eigenschaften von Butylkautschuk durch Bromzusatz wesentlich verbessert werden können.

Produktionsmöglichkeiten

Die geförderten Kalirohsalze der VVB Kali enthielten 1962 16650 t Brom; gewonnen wurden im gleichen Zeitraum 2865 t. Damit war die Produktionskapazität der jetzigen Anlagen voll ausgelastet. Um die Produktionsmöglichkeiten

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

für Brom rein von der Rohstoffseite gesehen zu ermitteln, muß man die Brombilanzen der Betriebe aufstellen. Man erhält zusammenfassend dann folgendes Bild:

In den Hartsalzbetrieben des Südharz-Gebietes werden mit dem Rückstand 30 %, mit dem Schlamm 10 % der Brommenge, hauptsächlich als ungelöstes NaBr im Steinsalz, Rest in der anhaftenden Lauge, ausgeführt. Etwa 30 bis 35 % der eingeführten Brommenge können gewonnen werden; der Rest wird ausgeführt im Laugenabstoß und vor allem in den Fertigprodukten.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in den Hartsalzbetrieben des Kalikombinats „Werra". Der Bromgehalt ist etwas geringer als im Südharz. Durch den Rückstand werden etwa 20 %, durch den Schlamm etwa 7 % ausgeführt; auch hier können etwa 30 bis 35 % der eingeführten Brommenge gewonnen werden. Der Rest wird wie oben ausgeführt.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse in den Carnallitwerken in Mitteldeutschland. Hier werden nur etwa 10 % durch Rückstand und Schlamm und 10 bis 15 % durch KDS ausgeführt, gewonnen werden können maximal 60 bis 70 % der eingeführten Brommenge.

Insgesamt ergibt sich aus den Brombilanzen der Werke nach dem Stand von 1962 (der im wesentlichen jetzt noch gilt), daß rein von der Rohstoffseite her gesehen die Möglichkeit besteht, die Bromproduktion der DDR von jetzt rund 2900 t/a mit rentablen Mitteln auf 4500 bis 5000 t/a und unter Ausnutzung aller Möglichkeiten auf 6000 t/a Brom zu steigern. Da in einigen Werken (z. B. U-Bach) die Menge und der $MgCl_2$-Gehalt des verarbeiteten Rohsalzes laufend gestiegen sind, erhöht sich insgesamt die Produktionsmöglichkeit für Brom.

Literatur

[1] *Römpp:* Chemie-Lexikon. Stuttgart 1962, 5. Aufl., S. 618.

[2] *Ullmanns* Enzyclopädie d. Techn. Chemie. 4. Band. München 1953, 3. Aufl., S. 727—742.

[3] *Autenrieth, H.:* in *Winnacker-Küchler:* Chem. Technologie. Anorg. I. München 1958, S. 509—513.

[4] *Gmelin:* Bd. 7, 8. Aufl., S. 34.

[5] *Kubierschky:* in *Wohlgemuth, L. M.*, Monographien über chem.-techn. Fabrikationsmethoden. Bd. 3, Halle 1907, S. 60—72.

[6] *Mitreiter, R.:* in *Wohlgemuth, L. M.*, Monographien über chem.-techn. Fabrikationsmethoden. Bd 20. Halle 1910.

[7] *Michels, W.*, u. *Przibylla, C.:* in *Fischer, F.:* Chem. Technologie in Einzeldarstellungen. Leipzig 1916, S. 220—230.

[8] Chem. Zeitg. **45** (1921) S. 1089.

[9] *Bräuer, A.*, u. *d'Ans, I.:* Fortschritte in der anorg.-chem. Industrie. Bd. 1. Berlin 1921, S. 341—363.

[10] *Hüttner, H.:* Z. f. angew. Chemie. (1922) S. 431—433.

[11] Imperial Institute, The mineral industry of the British Empire and foreign countries. London 1928.

[12] *Maruenne, P.:* Chim. Ind. 21 (1929) S. 1305.

[13] *Walter, I.*, u. *Horst, C.:* Bl. Soc. Fulh. 97 (1931). S 29.

[14] *Kaltenbach, M.:* Chim. Ind. **25** (1931) S. 543.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

[15] *Landgräber:* Allg. Oest. Chem. u. Techn. Z. **48**, S. 73—74.
[16] *Dryson, G. M.:* Chem. Age. **23** (1930) S. 425—426, 450—52.
[17] *Moncala, C.:* Progressi Ind. chim. ital. I. Decennio Regime fascista. 1932, S. 289 — 306.
[18] *Giordani, C.:* Monit. Prodiuts chim. **16** (1934) S. 3—11.
[19] *Kaselitz, O. F.:* Chem. Zeitg. **59** (1935) S. 1021.
[20] *Posdejew, A. W.:* Sammelheft Fragen Pharmazie. (russ.) 1936, S. 3—8; Chem. Z. (1937) I., S. 3, 196.
[21] *Faunberg, I. D.:* Kali. (russ.) **6** (1936) 3, S. 24—30; Chem. Z. (1937) II, S. 833.
[22] *Wasser, B.:* Chem. Fabrik. **14** (1941) S. 14—18.
[23] *Corsani, D.:* Riv. Catasti Servizitecn. erar. **9** (1942) S. 553—566; Chem. Z. (1943) II, S. 1994.
[24] *Allen jr., G. L.:* Chem. Engg. News. **25** (1947) S. 2699—2701.
[25] *Shigley, C. M.:* I. Metals. **191** (1951) S. 25—29.
[26] *Serowy, F.:* Verarbeitungsmethoden der Kali-Rohsalze. Halle 1952, S. 153.
[27] *Amrom, L. A.*, u. *Stasineric, D. S.:* Ref. Z. Chim. (russ.) Moskwa **15** (1962) S.153.
[28] *Frank, A.:* DP 2251 (1877).
[29] *Müller, R.*, u. *Böckel, H.:* DP 7743.
[30] Verein Chem. Fabriken Leopoldshall, DP 9353.
[31] Verein Chem. Fabriken Leopoldshall, DP 19780.
[32] *Kubierschky, K.:* DP 194567
[33] *Kubierschky, K.:* DP 269995.
[34] *Kubierschky, K.:* Chem. Apparatur **1** (1914) S. 2.
[35] *Krebs, O.:* Apparatur 17 (1930) S. 218, 254.
[36] *Korn, R.:* Verfahrensbeschreibung der Bromfabrik Bernburg-Aderstedt, Erfurt 1964
[37] *Kubierschky, K.:* DP 174848.
[38] *Kubierschky, K.:* DRP 457209.
[39] Deutsche Solvay-Werke, DP 205448.
[40] *Dressel, G. F.:* AP 1885029.
[41] *Kubierschky, K.:* DRP 410107.
[42] *John, H.*, u. *Nikoloff, N.:* DRP 728222.
[43] *Eschbach, K.*, u. *Mildner, S.:* Mitteil. f. d. Kali-Industrie. (1959) 7, S. 17.
[44] *Parchow, G.:* 858544.
[45] *Henne, H.:* 1113930.
[46] *Wehrmann, R., Schmidt, G.*, u. *Höfer, P.:* DRP 680819.
[47] *Harlow, I. F., Kenage, I. A.*, u. *Dressel, G. F.:* AP 1902801.
[48] *Sauerbrey, R.*, u. *Wünsche, A.:* DP 158715.
[49] *Sauerbrey, R.*, u. *Wünsche, A.:* DP 196111.
[50] *Dow, H. H.:* AP 11232.
[51] *Dow, H. H.:* DP 65054.
[52] *Dow, H. H.:* AP 714160.
[53] *Dow, H. H.:* AP 741637.
[54] *Dow, H. H.:* AP 752331
[55] *Dow, H. H.:* AP 752332.
[56] *Greaves, I. G.*, u. *Simons, I. P.:* AP 964156.
[57] *Schaefer, A. E.:* AP 1085944.
[58] *Barstow, E. O.:* AP 1141921.
[59] *Barstow, E. O.:* AP 1141922.
[60] *Barstow, E. O.:* AP 1188838.
[61] *Dow, H. H.:* AP 1354472.
[62] *Dow, H. H.:* AP 1376610.
[63] *Dow, H. H.:* AP 1406624.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

[64] *Jones, C. W.* AP 1386117.
[65] *Jones, C. W.:* AP 1473295.
[66] *Jones, C. W.:* AP 1513821.
[67] *Dow, H. H.*, u. *Barstow, E. O.:* AP 1614663.
[68] *Stewart, L. C.:* Ind. Engg. Chem. **26** (1934) S. 361—369.
[69] *Grobe, I. I.*, u. *Boundy, R. H.:* AP 1885255.
[70] *Grobe, I. I.*, u. *Boundy, R. H.:* 1944738.
[71] *Bormand, M.:* I. Pharmac. Chim. **20** (1934) S. 111—116.
[72] *Stewart, L. C.:* Americ. Dyestoff Reporter **24** (1934) S. 30—39.
[73] *Malan Nelson, A. M.:* Boll. chim. framac. 74, S. 350, 353; Chem. Z. (1935) II, S. 2860.
[74] *Schmidt, R.:* Nature. Paris 1936, S. 292—294.
[75] *Stewart, L. C.:* Canad. Min. metallurg. Bull. 318, S. 443—447.
[76] *Heath, S. B.:* AP 2143223.
[77] *Hooker, G. W.:* AP 2143224.
[78] Dow Chemical. BP 523607.
[79] *Chamagne, G.:* Ind. chimique, **28**, S. 25—27.
[80] *Chamagne, G.:* Genie civil, 120, S. 221—222.
[81] *Hart, P.:* Bull. Agricul. Mech. College. Texas **5** (1947) 2, S. 59—66.
[82] *Bock, R.:* Chem. Ing. Technik, **25** (1953) S. 245—248.
[83] *Ugalde, I. B.:* Afinidad, **35** (1958) S. 247—249.
[84] *Pels, A. D.:* Chem. Wissenschaft u. Ind. (russ.) Bd. II. 1957, S.734—743.
[85] *Ficai, G.*, u. *Luzzatti, C.:* G. Chim. ind. appl. **15** (1932) S. 61—64.
[86] *Ficai, G.*, u. *Luzzatti, C.:* It.P 290952.
[87] FP 975552.
[88] *Hooker, G. W.:* AP 2163777.
[89] *Hugdan, M.:* EP 585728.
[90] *Szabo, Z.*, u. *Kiss, E.:* J. chem. Soc. (1949) S. 803—806.
[91] *Hugdan, M.:* AP 2536457.
[92] Belg. P 544171.
[93] *German, F. F.:* Chem. Ind. (russ.) 1956, S. 171—172.
[94] *Stassinewitsch, D. S.:* J. angew. Ch. (russ.) **31** (1958) S. 844—849.
[95] *Edgar, G.:* AP 1662305.
[96] *Andrew, I. P.:* AP 1662355.
[97] *Stine, Ch. M. A.:* Ind. Engg. Chem. 21 (1929) S. 434.
[98] *Kornilow, I.:* J. angew. Chemie. (russ.) **5** (1932) S. 567—572; Chem. Z. (1933) I, S. 3610.
[99] *Kielland, I.*, u. *Harang, H.:* Norw. P 77756.
[100] *Baitschikow, A. G., Demidowa, W. S.*, u. *Jefremow, W. S.:* Chem. Z. (1931) II S. 187, 608.
[101] *Baitschikow, A., G., Demidowa, L. A.*, u. *Jefremow, W. S.:* J. chem. Ind. (russ.) **11**, S. 58—65; Chem. Z. (1934) II, S. 1666.
[102] *Baitschikow, A. G.*, u. *Sabrodkin, A. G.:* J. chem. Ind. (russ.) **10**, S. 58—59; Chem.-Z. (1934) II, S. 3024.
[103] *Wilson, R. E.:* AP 1599108.
[104] *Cotrell, F. C.:* AP 1921564.
[105] *Jones, C. W.:* AP 1927663.
[106] *Lindstaedt, F. S.*, u. *Shatto, D. L.:* AP 2622966
[107] *Curtin, L. P.:* AP 1844563.
[108] *Jones, C. W.:* AP 1893744.
[109] *Urbain, O. M.*, u. *Stemen, W. R.:* AP 2246645.
[110] *Urbain, O. M.*, u. *Stemen, W. R.:* AP 2246646.
[111] Kafa FP 731232.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

[112] *Block, R. M.*, u. *Yaron, F.:* AP 2784063.
[113] Nachr. aus Chemie u. Technik **6** (1958) S. 166.
[114] *Boguslawski, I. M.:* Russ. P 8227.
[115] *Tobler, H.:* AP 1380851.
[116] *Tobler, H.:* AP 1519642.
[117] *Tobler, H.:* AP 1380852.
[118] *Tobler, H.:* AP 1380853.
[119] FP 586583
[120] *Velardi, G.:* EP 257134.
[121] *Pantejmonow, F. M.:* Russ. P 14501.
[122] Kafa FP 731189.
[123] *Baitschikow, A. G.:* Z. chem. Ind. (russ.) (1934) 12, S. 59—62; Chem. Z. (1935) I, S. 3700.
[124] *Baitschikow, A. G.:* Z. chem. Ind. (russ.) (1935) 13, S. 74—76; Chem. Z. (1936) I, S. 3883.
[125] *Atanassjew, P. W.:* J. chim. appl. (russ.) **12** (1939), S. 1006—1012; Chem. Z. (1941) I, S. 2573.
[126] *Schlötter, M.:* in *Engelhardt, V.:* Monographien über angewandte Elektrochemie. Bd. 27. Halle 1907.
[127] *Höpfner, C.:* DP 30222.
[128] *Nahnsen, G.:* DP 93395.
[129] *Pemsel, H.:* DP 145879.
[130] *Rinck, B.:* DP 182298.
[131] *Wünsche, A.:* DP 139661.
[132] *Wünsche, A.:* DP 140274.
[133] *Sauerbrei, R.*, u. *Wünsche, A.:* DP 196111.
[134] *Mehns, F.:* DP 134975.
[135] *Kossuth, H.:* DP 103644.
[136] *Grebe, J. J.*, u. *Boundy, R. H.:* AP 1944738.
[137] *Jirsa, F.:* Z. Elektrochemie. **43** (1937) S. 77—81.
[138] *Chamagne, G.:* FP 822852.
[139] *Viel, E.:* FP 835171; Zusatzpatent 50901, 50976.
[140] *Rink, H. J.*, *Houbelt, J. H.*, u. *Visser, J. L. A.:* Holl. P 53883.
[141] FP 668936; Zusatzpatent 38839.
[142] *Daniltschenko, P. T.*, u. *Rawitsch, M. L.:* Russ. P 7630.
[143] *Kreib, R.:* FP 1005725.
[144] EP 652460
[145] *Codell, M.*, u. *Horwitz, G.:* AP 2929686.
[146] *Hönigschmidt, O.*, u. *Zintl, E.:* A 433 (1923) S. 216.
[147] *Matauschek, K.:* Naturwissenschaften. Berlin **50** (1963) S. 223—224.
[148] *Ebert, G.*, u. *Pätz, K.:* Monatsberichte der ADW. Berlin **2** (1960) S. 505—506.
[149] Chem. Engg. **69** (1962) S. 80.
[150] *Roshdesstwenski, N. S.*, u. *Broude, L. M.:* J. f. angew. Chem. (russ.) **10** (1937), S. 722—731; Chem. Z. (1938) I, S. 4703.
[151] *Wildermanns, M.:* Z. physik. Chem. (1893) S. 409.
[152] Kali-Chemie DRP 491775.
[153] *Henne, H.*, u. *Ratsch, K.:* DRP 923546.
[154] *Busch, F.*, *Korn, R.*, u. *Körber, K.:* Patentanmeldung.
[155] *Bojcova, V. F.* e. a.: Z. anal. Chem. (1961) S. 550—551.
[156] *Wagner, H.:* Naturwissenschaften. Berlin **50** (1963) S. 224.
[157] *Höfer, P.:* Kafa-Mitt. (1930) S. 119—121.
[158] Kafa DRP 537843.
[159] Kafa FP 826246.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

[160] *Rinn, K.*, u. *Pätzold, H.:* DAS 1081866.
[161] EP 658828.
[162] *Bloch, R., Schnerb, J.*, u. *Kaplan, D.:* FP 972275.
[163] *Teeters, R. B.*, u. *Marty, R.:* AP 2728475.
[164] *Creerey, J.:* Chem. Age **46** (1942) S. 155
[165] *Lake, D. E.*, u. *Gunkler, A. A.:* Chem. Engg. **67** (1960) S. 136—138.
[166] *Budan, M.:* DAS 1159846.
[167] *Budan, M.:* DAS 1160363.
[168] *Bloch, R.:* DRP 694408.
[169] *Nitti, A. C.:* AP 2152658.
[170] Hdb. d. dt. Bergbaues 1955/1960.
[171] Glückauf Essen **99** (1963) S. 762.
[172] Chem. Ind. **13** (1961) S. 731.
[173] Chem. Ind. **3** (1951) S. 143.
[174] Chem. Ind. **12** (1960) S. 348.
[175] Chem. Ind. **15** (1963) S. 763—766.
[176] Statitical Summery of the Mineral Industry 1954—1959. London.
[177] Die Industrie in der Bundesrepublik Deutschland 1958—1961. Wiesbaden.
[178] Annuaire de Statistique Industrielle 1960. Paris.
[179] *Wetzner, A.:* Chem. Ind. der Welt. Düsseldorf 1955.
[180] Chem. Ind. **13** (1961) S. 768.
[181] Chem. Ind. **13** (1961) S. 734.
[182] Chem. Ind. **13** (1961) S. 727.
[183] Chem. Ind. **13** (1961) S. 125.
[184] Zeitschr. f. Labor u. Betrieb **12** (1961) S. 125.

Diskussion

Prof. Waljaschko, Moskau:

Für Technologie und Auslaugungsprozeß ist es wichtig zu wissen, in welcher Form von Verbindungen das Brom vorliegt. Brom ist in allen Salzen anwesend als ein amorphes Gemisch mit festen Chloriden, im Carnallit etwas mehr, im Sylvinit viel weniger und Halit am wenigsten.

F. Serowy, Merseburg:

In Israel wird ein besonderes Tiefkühlverfahren angewendet. Man macht das Brom frei und erhält festes Polybrom. Das wird von der Lösung abgetrennt. Nach Erwärmung fällt es als flüssiges Brom an. Noch vor $1^1/_2$ bis 2 Jahren war die Produktion ein Minusgeschäft, und wahrscheinlich ist sie es auch heute noch. Die Gründe sind nicht ganz eindeutig. Die Direktion schiebt sie auf die Energiepreise; aber es müßte untersucht werden, ob für den Mißerfolg in diesem Verfahren nicht noch andere Gründe vorliegen.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Quotientenanalyse

Von *Günter Blümel*, Erfurt

Zu den wichtigsten Kennziffern der Fabriken der Kaliindustrie gehört der Kaliumgehalt der verschiedensten Roh-, Zwischen- und Fertigprodukte. Die Kenntnis dieser Kennziffer ist für eine spätere vollautomatische Betriebsüberwachung unbedingt erforderlich, da das gesamte Betriebsgeschehen von diesem Parameter entscheidend beeinflußt werden muß. Es werden große Anstrengungen unternommen, um den Kaliumgehalt schnell und vollautomatisch messen zu können, auch unter den sehr ungünstigen äußeren Bedingungen, wie sie sich durch Messung in heißen, gesättigten Salzlösungen ergeben.
Gegenwärtig ist es möglich, den K_2O-Gehalt im Rohsalz sowie den KCl-Gehalt der heißen Lösung radiometrisch, vollautomatisch und registrierend zu messen. Für alle anderen Zwischen- und Fertigprodukte sind keine kontinuierlichen, vollautomatischen Meßverfahren bekannt. Die Quotientenanalyse ist ein Verfahren, mit dem es möglich ist, vollautomatisch Zwischen- und Fertigprodukte zu überwachen.

Meßgeräte

Das Grundgerät besteht aus einem Flammenphotometer (Bild 1), das im Prinzip aus einem Zerstäuber, dem Brenner und dem optischen System aus Spiegel, Blende, Filter und der Photozelle besteht. Die Flammenfärbung durch das Aerosol wird spektral separiert und die Intensität der Spektrallinie mit einer Photozelle in eine elektrische Meßgröße umgewandelt und auf ein hochempfind-

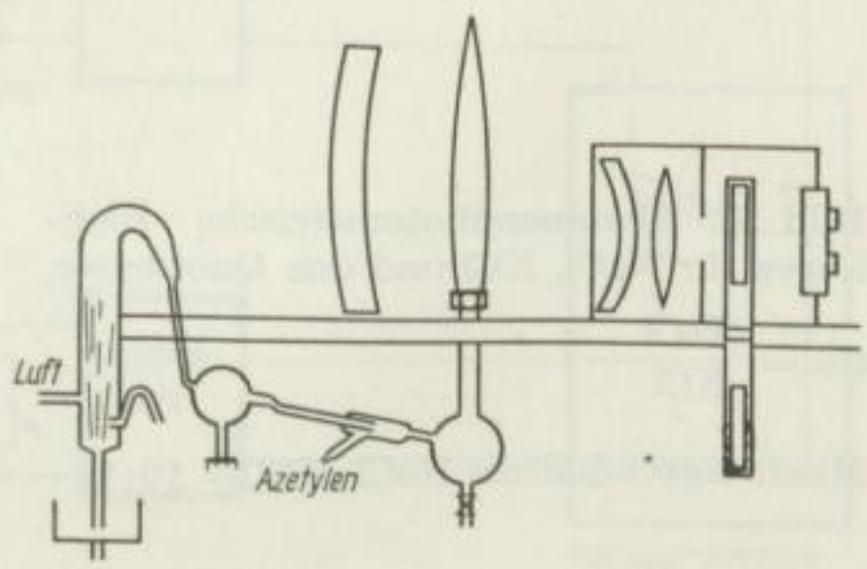

Bild 1. Flammenphotometer (Prinzipskizze)

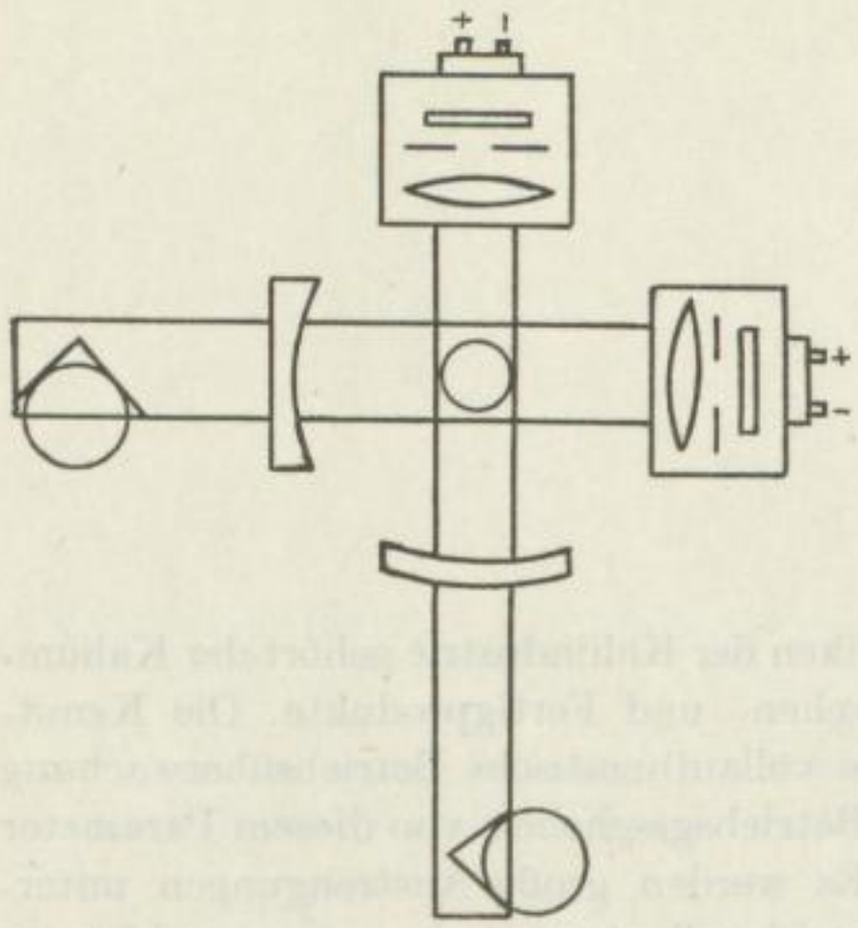

Bild 2. Meßanordnung

liches Galvanometer übertragen. Werden 2 optische Bänke des Flammenphotometers gekoppelt, wie es in Bild 2 schematisch dargestellt wird, so kann gleichzeitig die Intensität der Kalium- als auch Natriumstrahlung unter gleichen Anregungsbedingungen durch den gemeinsamen Brenner und Zerstäuber ermittelt werden.

Wird eine Salzlösung zerstäubt und dieses Aerosol der Flamme zugeführt, so ist die Lichtintensität der Konzentration direkt proportional. In Bild 3 wurde ein Rückstand des Betriebes mit einem Verhältnis

$$\frac{\text{NaCl}}{\text{KCl}} = \frac{10}{1}$$

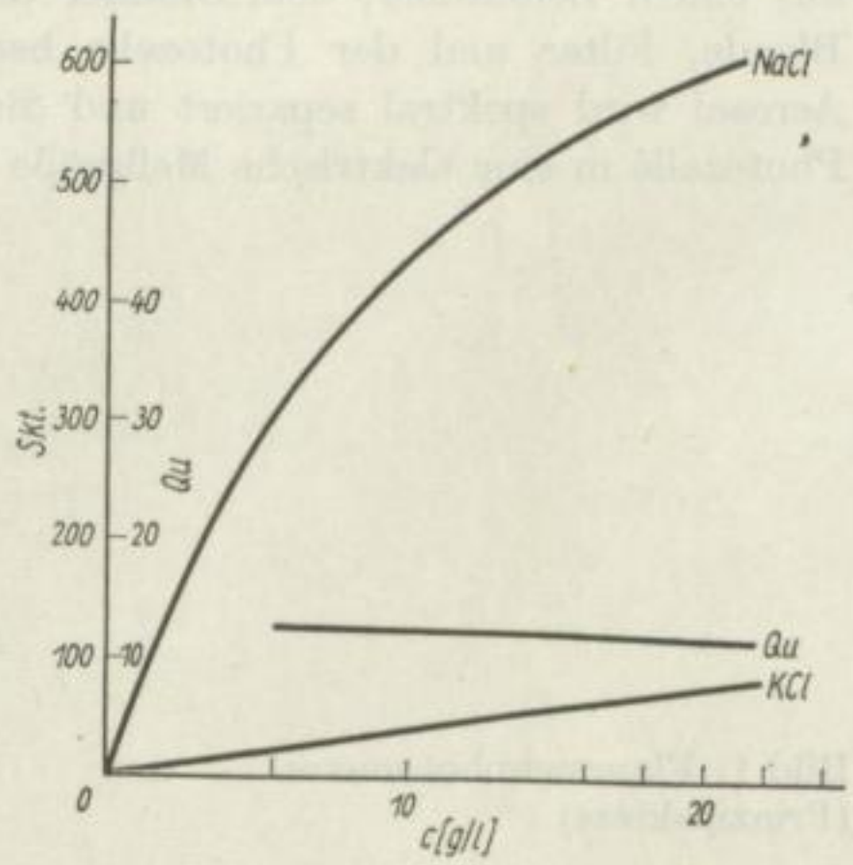

Bild 3. Flammenphotometrische Eichkurve für NaCl, KCl und den Quotienten

$$Qu = \frac{\text{NaCl}}{\text{KCl}}$$

Mischungsverhältnis NaCl:KCl = 10:1

untersucht und die Lichtintensitäten über der Gesamtkonzentration aufgetragen. Auf Grund des großen Überschusses steigt die NaCl-Kurve bedeutend steiler als die KCl-Kurve an. Bildet man aber den Quotienten aus den Intensitäten der NaCl- und KCl-Emission

$$\frac{J_{NaCl}}{J_{KCl}} = Qu,$$

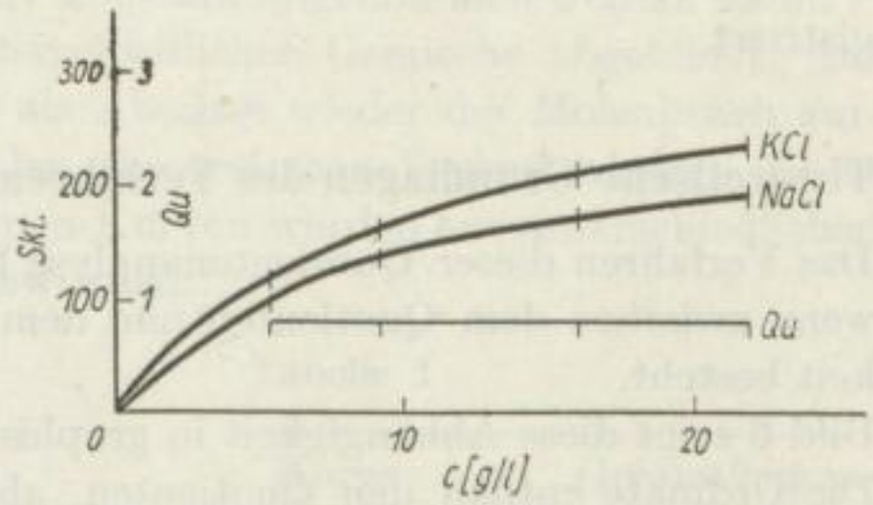

Bild 4. Flammenphotometrische Eichkurve für NaCl — KCl und den Quotienten

$$Qu = \frac{NaCl}{KCl}$$

Mischungsverhältnis NaCl : KCl = 1 : 10

so resultiert eine Gerade, die zahlenmäßig für Rückstand etwa den Wert 15 ergibt. In Bild 4 wurden die Intensitäten und der daraus gebildete Quotient für ein Gemisch aus etwa 10 % NaCl und 90 % KCl dargestellt. Es wäre zu erwarten, daß auf Grund der Zusammensetzung des Gemisches die Intensität der Kaliumemission bedeutend höher als die der Na-Emission ist. Die geringen Unterschiede beruhen auf der unterschiedlichen Lichtdurchlässigkeit der verwendeten Farbfilter des Flammenphotometers. Bildet man rechnerisch den Quotienten aus der Na- und Kaliumintensität, so resultiert eine Gerade (*Qu*), das bedeutet, der Quotient ist konstant. Da der Quotient parallel zur Abszisse verläuft, ist er von der Salzkonzentration der Lösung unabhängig.

In der Praxis kann der Quotient rechnerisch durch Division der gemessenen Na- und Kalium-Lichtintensitäten ermittelt werden. Eine vollautomatische Messung ist aber möglich, wenn ein Doppelstrahlflammenphotometer (Bild 2) mit je einem Na- und K-Filter und je einer Photozelle verwendet wird (Bild 5).

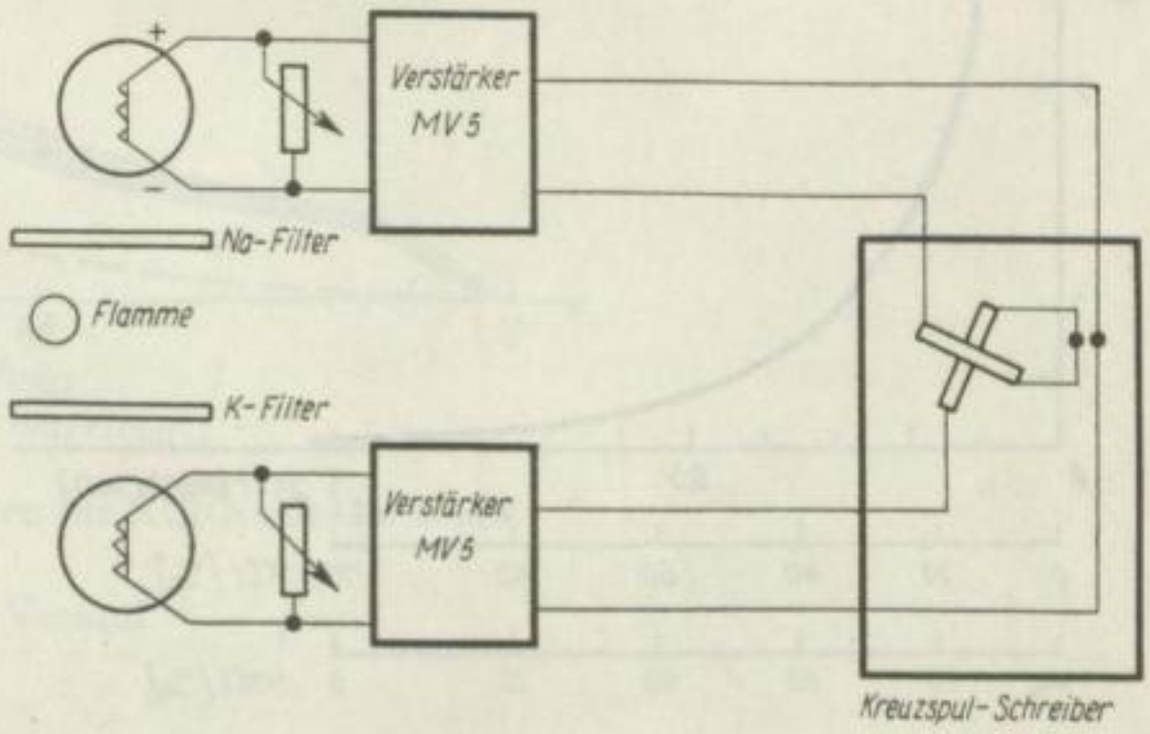

Bild 5
Elektrische Schaltung

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Die hier gemessenen geringen Photoströme werden über 2 Verstärker MV 5 der Fa. Clamann & Grahnert, Dresden, verstärkt und direkt einem Kreuzspulschreiber zugeführt. Dieser handelsübliche Schreiber bildet automatisch den Quotienten und registriert sogleich den Meßwert. Eine vollautomatische Quotientenanalyse wird so durchgeführt, daß die Salzlösung verdüst, die Flammenhelligkeit gleichzeitig durch das Na- und zum anderen durch das Kaliumfilter gemessen und verstärkt wird. Der Quotient beider Werte wird mit dem Kreuzspulschreiber registriert.

Theoretische Grundlagen des Verfahrens

Das Verfahren dieser Quotientenanalyse läßt sich natürlich nur dann anwenden, wenn zwischen dem Quotienten und dem KCl-Gehalt eine eindeutige Abhängigkeit besteht.
Bild 6 zeigt diese Abhängigkeit in graphischer Darstellung.
Die Ordinate enthält den Quotienten, als Abszisse ist der Molenbruch des KCl bzw. der Prozentgehalt der Mischung aufgetragen unter der Vereinfachung, daß das Gemisch nur aus KCl und NaCl besteht und keine anderen Beimengungen enthalten sind. Mit steigendem KCl-Gehalt fällt der Quotient, wie es durch die Definition $Qu = \frac{\text{NaCl}}{\text{KCl}}$ gefordert wird.

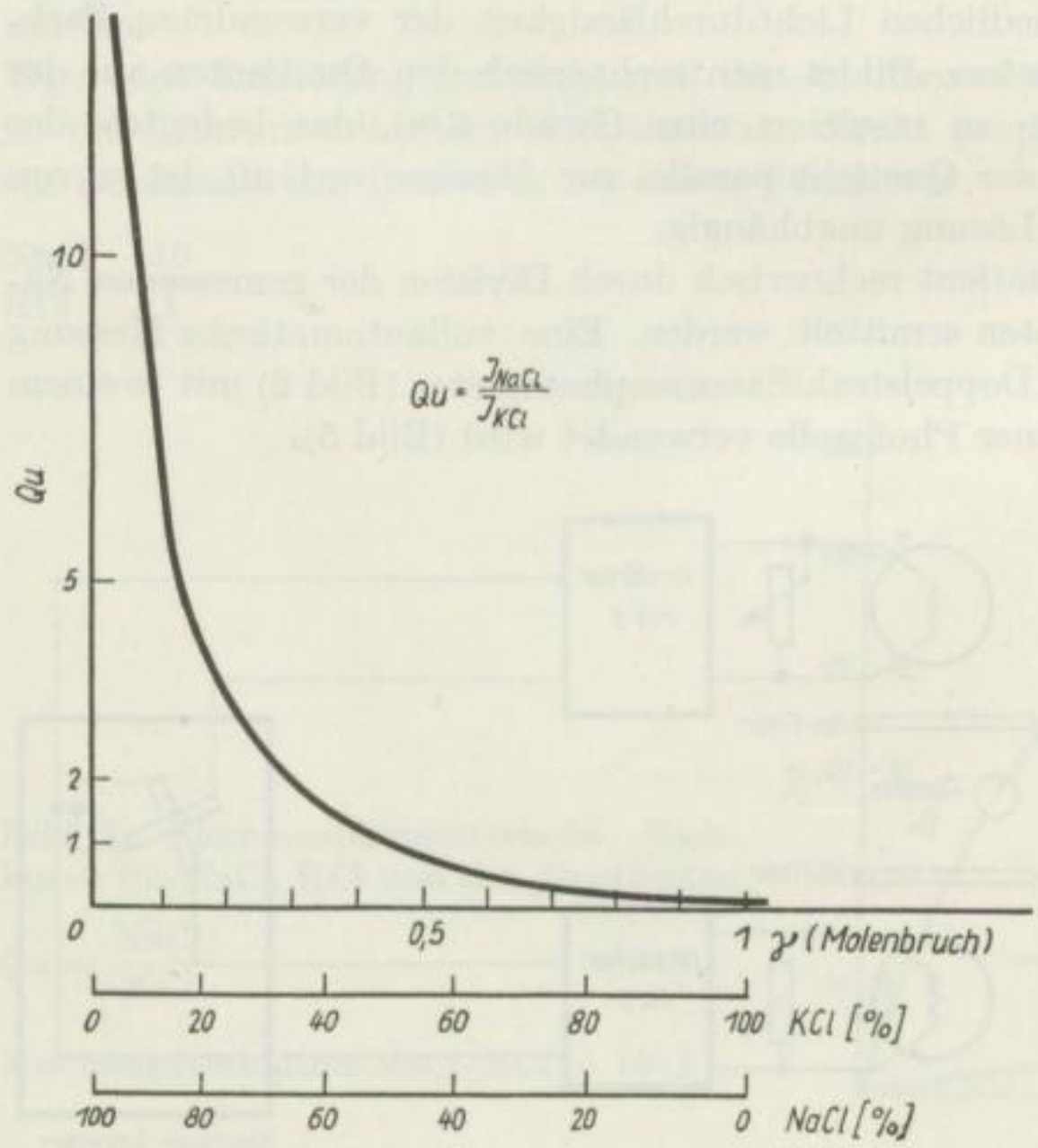

Bild 6
Molenbruch (Quotient) für theoretische Werte

Die Zwischen- und Fertigprodukte der Kaliindustrie enthalten als Hauptkomponenten NaCl und KCl sowie $MgCl_2$, $MgSO_4$ und $CaSO_4$ als Nebenkomponenten geringerer Konzentration. Der Verarbeitungsprozeß der Kalisalze hat aber zur Aufgabe, das Verhältnis der Hauptkomponenten so zu verschieben, daß ein möglichst NaCl-armes Produkt entsteht. Das Ergebnis ist die Anreicherung des Kaliumchlorids, während die Konzentration der Nebenkomponenten in den einzelnen Aufbereitungsphasen als relativ konstant angenommen werden kann.
In Bild 7 werden die Quotienten unterschiedlicher Gemische abgebildet. Auf der Ordinate wurde der Quotient und als Abszisse wieder der Molenbruch aufgetragen. Die gestrichelte Kurve gibt den theoretischen Verlauf wieder, wie er im Bild 6 gezeigt wurde. Die verschiedenen Kurven wurden aus unterschiedlichen Gesamtkonzentrationen (s. Tabelle 1) gewonnen.

Tabelle 1

Kurve	Gesamtkonzentration [g/l]
1	1
2	2
3	5
4	15

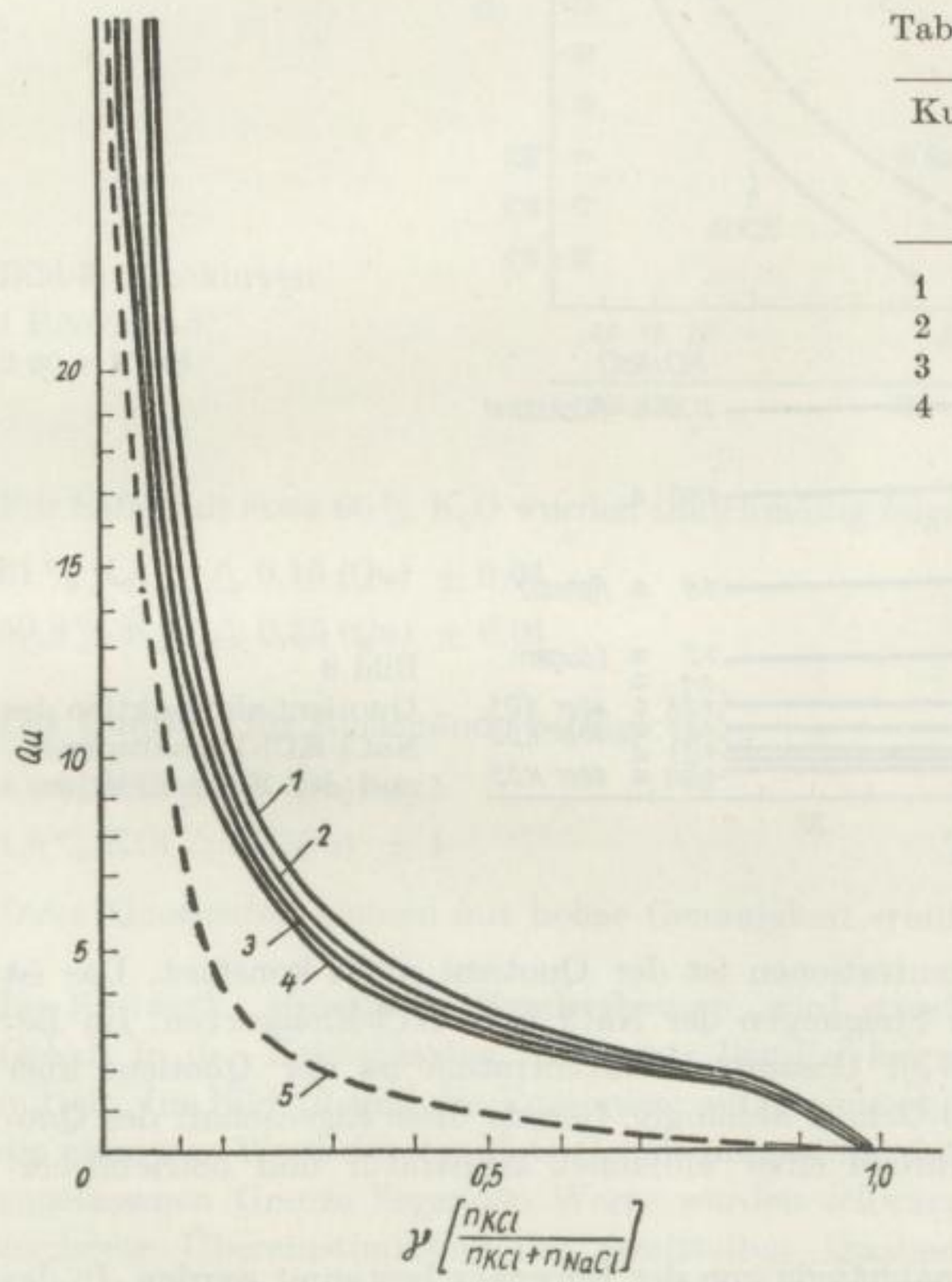

Bild 7. Ermittelte Quotienten für KCl-NaCl-Gemische
1 c = 1 g/l
2 c = 2 g/l 5 = theoret. Verlauf
3 c = 5 g/l
4 c = 15 g/l

Die graphische Darstellung zeigt, daß bei gleicher Zusammensetzung des Gemisches (Molenbruch = konstant) sich der Quotient bei unterschiedlicher Gesamtkozentration (Kurve 1 bis 4) nur geringfügig ändert. Im Bereich hoher Gesamtkonzentrationen (5—15 g/l) ist der Quotient praktisch konstant, das bedeutet: Die chemische Salzzusammensetzung kann flammenphotometrisch bestimmt werden, ohne exakte Einwaage und ohne konstante Verdünnung.
Ähnliche Ergebnisse werden in Bild 8 gezeigt. Auf der Ordinate ist wieder der Quotient aufgezeichnet, auf der Abszisse die Gesamtsalzkonzentration in g/l. Die einzelnen Kurven wurden für die verschiedensten KCl-NaCl-Gemische ermittelt. Das Gemisch KCl:NaCl 1:20 entspricht etwa dem Rückstand, das Verhältnis 100:1 etwa dem 62er KDS. Das Bild zeigt eine eindeutige Abhängigkeit des Quotienten vom K_2O-Gehalt.

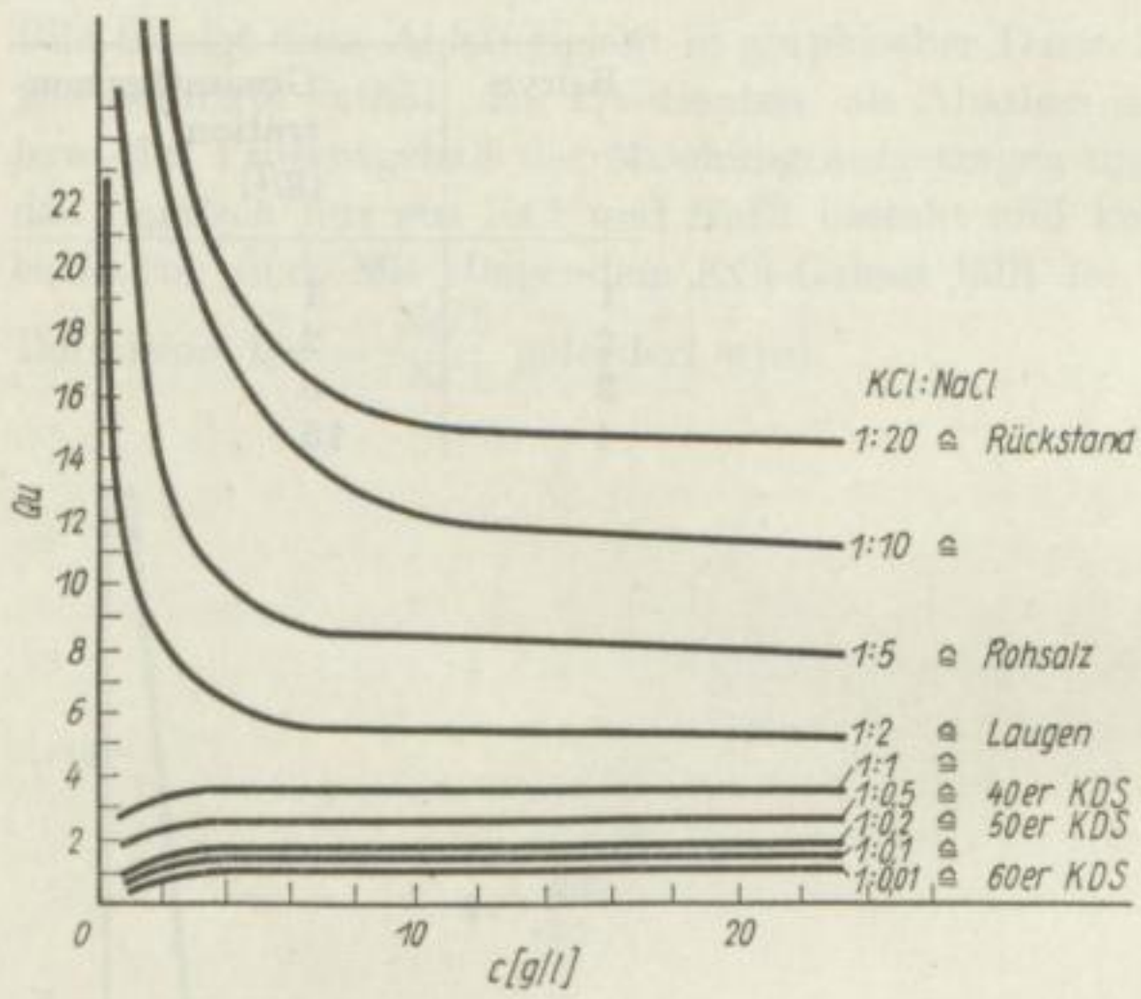

Bild 8
Quotient als Funktion des NaCl-KCl-Verhältnisses und der Konzentration

Bei niedrigen Gesamtkonzentrationen ist der Quotient nicht konstant. Das ist eine Folge der konstanten Steigungen der NaCl bzw. KCl-Eichkurven. Im Bereich von 10 bis etwa 25 g/l Gesamtsalzkonzentration ist der Quotient aber konstant und nur vom K_2O-Gehalt abhängig. Gerade diese Eigenschaft des Quotienten ermöglicht den Aufbau einer einfachen Apparatur und betrieblicherseits verschiedene Vorteile:

1. Der K_2O-Gehalt kann unabhängig von der Einwaage bestimmt werden. In der Praxis wird so verfahren, daß etwa 2 Spatel Salz in etwa 1 l Wasser gelöst und im Flammenphotometer gemessen werden.

2. Heiße konzentrierte Salzlösungen werden sofort nach der Probenahme mit beliebiger Wassermenge verdünnt, eine Kristallisation ist somit nicht möglich.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Betriebsmeßergebnisse

Zur Auswertung der Schreiberdiagramme wird eine Eichkurve benutzt, wie sie im Bild 9 gezeigt wird. Die hier dargestellten Eichkurven wurden für betriebliche Messungen im Kaliwerk „Glückauf" benutzt.

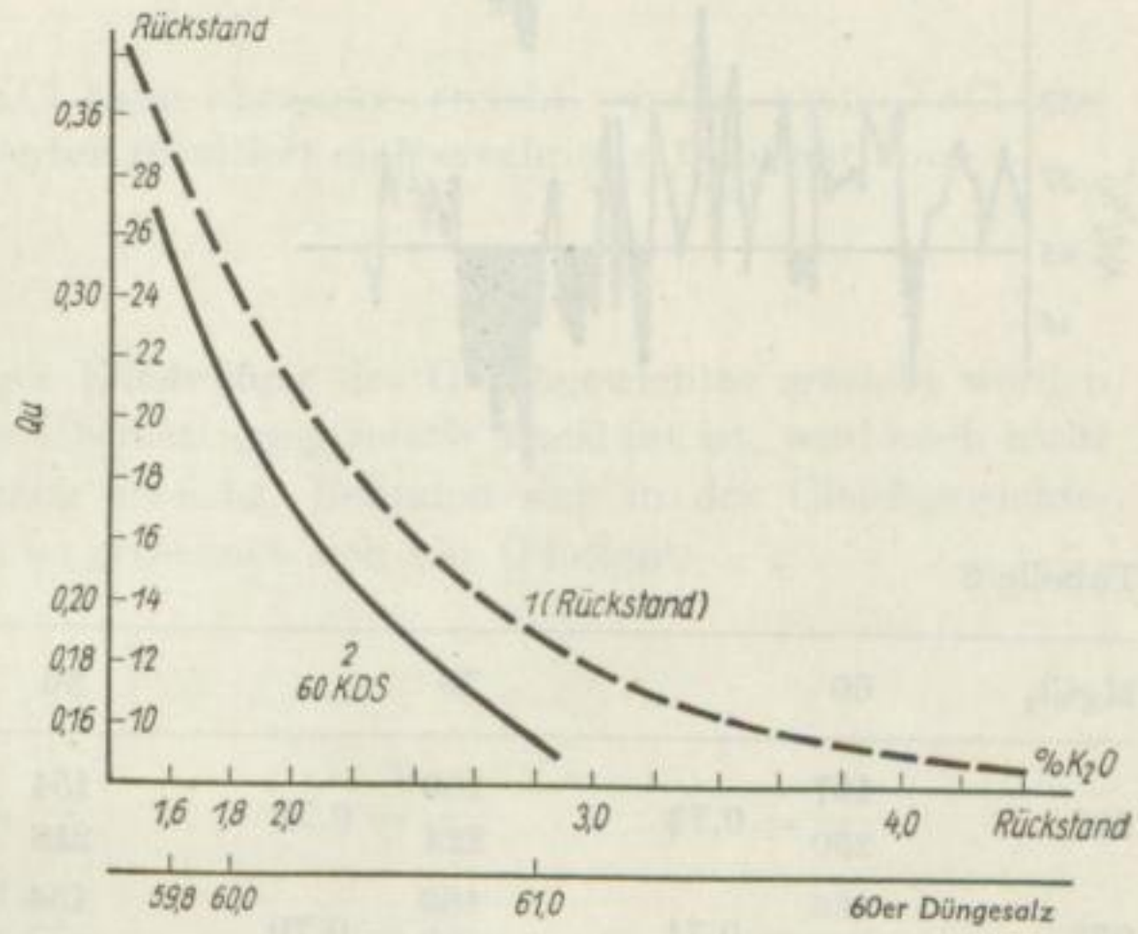

Bild 9. Eichkurven
1 Rückstand
2 60er KDS

Für Salze mit etwa 60 % K_2O wurden zahlenmäßig folgende Quotienten ermittelt:

61 % K_2O $\triangleq$ 0,15 (*Qu*) $\pm$ 0,01
59,8 % K_2O $\triangleq$ 0,35 (*Qu*) $\pm$ 0,01

Der Quotient für Rückstände beträgt:

4,0 % KCl $\triangleq$ 8 (*Qu*) $\pm$ 1
1,6 % KCl $\triangleq$ 30 (*Qu*) $\pm$ 1

Diese Quotienten können mit hoher Genauigkeit ermittelt werden.

Im Kaliwerk „Glückauf", Sondershausen, wird stündlich der K_2O- und NaCl-Gehalt in den Kristallisaten bestimmt. Parallel hierzu wurde der Quotient ermittelt. Im Bild 10 sind die Ergebnisse aufgezeichnet. Zwischen den Linien sind die einzelnen Werte für den K_2O-Gehalt dargestellt. Alle über oder unterhalb der zugelassenen Grenze liegenden Werte wurden schwarz ausgezogen. Eine ausgezeichnete Übereinstimmung des ermittelten Quotienten mit dem nach herkömmlichen Methoden bestimmten K_2O-Gehalt des Kristallisats ist zu verzeichnen.

Die Quotientenanalyse erlaubt ebenfalls die direkte Bestimmung der Sättigung (Tabelle 2). Bekanntlich ändert sich der KCl-Gehalt der heißen gesättigten Lösung mit der Temperatur und dem $MgCl_2$-Gehalt der Lösung. Bei 90 °C und 60 g/l $MgCl_2$

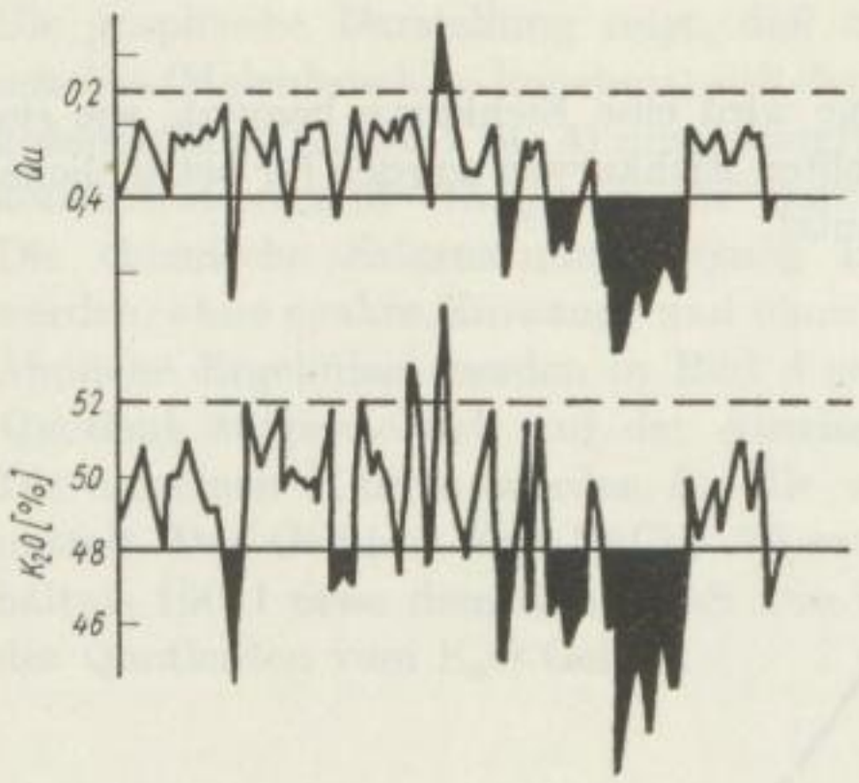

Bild 10. Kristallisate „Glückauf“
Quotient und K_2O-Gehalt

Tabelle 2

$MgCl_2$	60	70	80	90
90°	$\frac{167}{230} = 0.73$	$\frac{160}{224} = 0.72$	$\frac{154}{218} = 0.71$	$\frac{147}{213} = 0.70$
93°	$\frac{166}{234} = 0.71$	$\frac{160}{228} = 0.70$	$\frac{154}{224} = 0.69$	$\frac{147}{219} = 0.68$
für 108 % NaCl-Sättigung				
90°	$\frac{180}{230} = 0.78$	$\frac{172}{224} = 0.77$	$\frac{164}{218} = 0.76$	$\frac{158}{213} = 0.75$
93°	$\frac{179}{234} = 0.77$	$\frac{173}{228} = 0.76$	$\frac{116}{224} = 0.75$	$\frac{159}{219} = 0.73$
Beisp. gef.	$\frac{172}{212} = 0.82 \sim 59$ % Sättigung			

werden nach *Feit-Przibilla* nur 230 g/l KCl, aber bei 90 g/l $MgCl_2$ 213 g/l KCl gelöst, so entspricht das einer Änderung von 17 g/l. Ähnlich verhält es sich mit dem NaCl-Gehalt, der sich in diesem Bereich um etwa 20 g/l ändert. Bildet man aber den Quotienten, so ist dieser fast konstant, er fällt von 0,73 bis auf 0,70.

In der Praxis stellen sich aber diese theoretischen Sättigungen nicht ein, in dem Hauptlöseapparat ist eine Steinsalzübersättigung (für „Glückauf“ etwa 108 %) und eine KCl-Untersättigung zu beobachten. Die Sättigungswerte für 108 %ige NaCl-Sättigung wurden im unteren Teil von Bild 9 errechnet und daraus der Quotient gebildet. Zur Vereinfachung wurden nicht die ermittelten Lichtintensitäten ins Verhältnis gesetzt, sondern die Konzentration in g/l für NaCl und KCl dividiert. Im oben angegebenen Beispiel verschieben sich die Quotienten auf 0,78 bis 0,75. Zur Erläuterung soll ein Beispiel durchgerechnet werden:

Es ist gegeben: Temperatur 90 °C und 70 g/l $MgCl_2$

Theoretisch lösen sich bei einer Steinsalzübersättigung von 108 %:

172 g/l NaCl und
224 g/l KCl.

Die Sättigung von 224 g/l KCl kann aber nur erreicht werden, wenn NaCl ausgesalzen wird. Aus diesen Werten resultiert ein berechneter Quotient von

$$\frac{172}{224} = 0{,}76 \ (Qu),$$

der aber nur bei vollständiger Einstellung des Gleichgewichtes erreicht werden könnte. Da in der Praxis die Übersättigung relativ konstant ist, wird auch nicht die theoretische KCl-Sättigung erreicht. Befinden sich in der Gleichgewichtslösung aber nur 212 g/l KCl, so errechnet sich ein Quotient

$$\text{von } \frac{172}{212} = 0{,}81$$

Dann entspricht

$$\frac{0{,}76}{0{,}81} \cdot 100 = 94\,\% \text{ Sättigung}$$

(Es wird vorausgesetzt, daß die Konzentration der Intensität direkt proportional ist.)

Genauigkeit

Das Quotientenverfahren gestattet also die direkte Bestimmung der Sättigung ohne separate $MgCl_2$-Messung, da der Quotient vom $MgCl_2$-Gehalt relativ unabhängig ist (Tabelle 2).
1963 wurde im Kaliwerk „Glückauf", Sonderhausen, der K_2O-Gehalt folgender Zwischen- und Fertigprodukte nach dem Quotientenverfahren bestimmt:

1. 60er Kalidüngesalz,
2. Rückstand,
3. deckende Lauge,
4. heiße gesättigte Lösung.

Für 60er KDS, Rückstände und deckende Laugen ergaben sich Standardabweichungen, die im Bereich der Streuungen der herkömmlichen Analysenverfahren lagen. Die Sättigungswerte waren etwas ungenauer. Für die kontinuierliche Betriebsüberwachung reichen aber die erzielten Meßgenauigkeiten aus.
Bild 11 zeigt das Schema einer Betriebsmeßanlage nach dem Verfahren der Quotientenanalyse. Nach kontinuierlicher Probenahme wird die Substanz mit

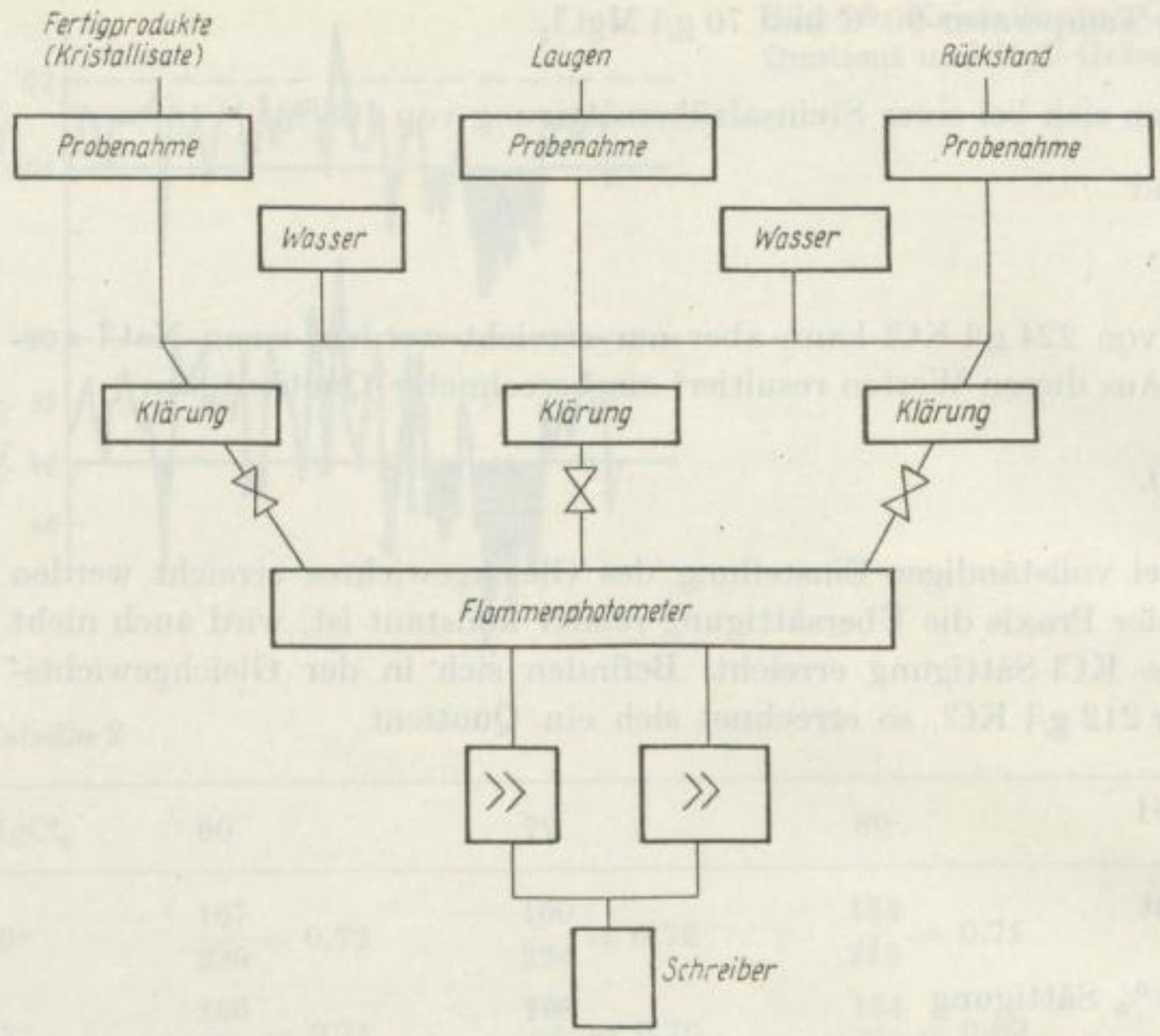

Bild 11. Schema einer Betriebsmeßanlage

Wasser transportiert und gleichzeitig gelöst. Eine Wasserdosierung ist nicht erforderlich. Nach Klärung wird die Probe dem Meßgerät zugeführt, die Meßwerte werden auf einem Schreiber registriert und können fernübertragen werden.
Je nach Betrieb können über ein Flammenphotometer mehrere Produkte gemessen werden, der zeitliche Abstand beträgt etwa 1 min.
Die Quotientenanalyse hat mehrere Vorteile, aber auch Nachteile, die wie folgt zusammengefaßt werden sollen:

Nachteile:

1. Die Bestimmung der Sättigung ist etwas ungenauer als nach den bisherigen Verfahren.

2. Fremdkomponenten wie $MgCl_2$, $MgSO_4$ und $CaSO_4$ werden nicht mit berücksichtigt.

3. Schwankender Feuchtigkeitsgehalt geht nicht ins Ergebnis ein.

Vorteile:

1. Das Verfahren arbeitet vollautomatisch und erlaubt eine Registrierung der Meßwerte.

2. Sowohl trockene als auch nasse Salze und Laugen können direkt mit der gleichen Apparatur gemessen werden.

3. Besonders empfindlich ist dieses Verfahren bei Salzen mit extremen KCl- bzw. NaCl-Gehalten, für die es bisher keine Meßverfahren gibt (60er KDS, Rückstand usw.).

4. Die heißen gesättigten Lösungen können nach der Verdünnung über Schlauchleitungen beliebig weit ohne Kristallisationsgefahr transportiert werden.

5. Sehr niedrige Investkosten. Preis für eine Anlage etwa 5000,— MDN; es werden etwa 1 bis 2 Anlagen pro Fabrik für die Zwischen- und Endproduktkontrolle benötigt.

6. Eine kurzfristige Betriebsüberwachung ist möglich.

7. Einsparung von Arbeitskräften.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten bin ich der Zentralen Forschungsstelle, besonders Herrn Dr. *Hoppe* und Herrn Dipl.-Ing. *Clausing*, sowie Herrn *Vieweg* für die Unterstützung durch den Betrieb zu Dank verpflichtet.

Diskussion

Wagner, Erfurt:

Die Aufbereitung der Proben verlangt doch offenbar, daß in die wäßrige Lösung Kaliumchlorid und Natriumchlorid in dem Verhältnis eingehen, wie sie in dem Probengut ursprünglich vorhanden waren. Ist das bei der Aufbereitung in dieser Art gewährleistet oder muß man die Probe ganz auflösen?

Blümel:

Für die Verhältnisse in „Glückauf" (für Fertigprodukte und Zwischenprodukte) ergibt sich, daß die Proben kaltwasserlöslich sind. In diesem Falle ist also gewährleistet, daß das KCl und NaCl in gleicher Menge in Lösung gehen. Problematisch wird diese Aufbereitung für komplizierte Salze, wie sie z. B. in Roßleben und Volkenroda vorliegen.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Kurzreferate

Verschleißuntersuchungen von Pumpenwerkstoffen nach dem Schleiftopf-Prüfverfahren

Von *P. Kostwald*, Sondershausen

Der Verschleiß und seine Bekämpfung sind volkswirtschaftlich gesehen von sehr großer Bedeutung. Leider bestehen auf dem Verschleißsektor noch viele Unklarheiten und Schwierigkeiten, die die Bearbeitung dieses Sachgebietes nicht erleichtern. Nach einer Information über Verschleißbegriff, -ursachen, -arten und -prüfmethoden werden Verschleißerscheinungen in der Kaliindustrie erwähnt. Die Problematik der Verschleißuntersuchungen wird am Beispiel des Spülverschleißes in Pumpenaggregaten für hydraulische Salzförderung deutlich herausgestellt. Anhand umfangreicher Versuche in einer Schleiftopf-Verschleiß-Prüfapparatur mit einer Vielzahl von Stählen werden Aussagen über das Verschleißverhalten und die Differenzierung von Pumpenwerkstoffen unter Kalibedingungen gemacht. Die Ergebnisse werden erläutert, die Beziehung zwischen Härte und Widerstandskennziffer der Werkstoffe und verschiedene Einflußfaktoren auf die Erosion besprochen.

Zur Frage der Berechnung von Hydrozyklonen

Von *H. Schubert* und *W. Schneider*, Freiberg

Aus den Ergebnissen der Zyklonenuntersuchungen von *Tarjan*, *Povarov*, *Trawinski* u. a. ergeben sich Möglichkeiten zur Berechnung von Hydrozyklondaten.
Einen maßgeblichen Einfluß auf den Klassiererfolg üben die komplizierten Strömungsverhältnisse im Hydrozyklon aus. Zu deren annähernder mathematischer Erfassung ist es notwendig, die Zyklonströmung in drei Komponenten, die Tangentialgeschwindigkeit v_t, die Radialgeschwindigkeit v_r und die Vertikalgeschwindigkeit v_v, zu zerlegen. Die Bedeutung der drei Geschwindigkeitskomponenten für die Klassierung im Hydrozyklon und die sich daraus ergebenden Bedingungen für eine gute Zyklonströmung werden eingehend behandelt.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Die Klassierung im Hydrozyklon wird durch die Zentrifugalkraft Z_p, deren Größe durch die Tangentialgeschwindigkeit v_t und deren Drehradius bestimmt ist, und der Schleppkraft S_p, die durch die radiale Geschwindigkeitsdifferenz entsteht, verursacht. Für den Gleichgewichtszustand der beiden Kräfte kann man jedem Feststoffteilchen eine bestimmte Umlaufbahn zuordnen.
Die Trennschärfe eines Zyklons wird von verschiedenen Faktoren beeinflußt, von denen der mittleren Verweilzeit der Trübe im Hydrozyklon und den Strömungen längs der Zyklonwandungen eine besondere Bedeutung zukommt.
Der Trübedurchsatz eines Hydrozyklons ist in erster Linie vom Einlaufdüsenquerschnitt, vom Überlaufdüsendurchmesser und vom Konuswinkel abhängig. Diese Abhängigkeit ist in den angegebenen Durchflußformen von *Dahlstrom*, *Povarov* und *Chaston* berücksichtigt. Eine Möglichkeit zur Berechnung der Trennkorngröße d_T wird ausführlich erläutert. Aus den Beziehungen zwischen Trübedurchsatz und Trennkorngröße lassen sich Schlußfolgerungen auf geeignete Zyklonabmessungen ziehen, auf die besonders eingegangen wird.

Die Entwicklung der elektrostatischen Aufbereitung anhand von Literaturberichten und ihre Bedeutung für die Kaliindustrie

Von *S. Mildner* und *M. Mohr*, Sondershausen

Die Verarbeitung der Kalirohsalze ist seit Anbeginn an die flüssige Phase als Arbeitsmedium gebunden. Die vielfältigen „nassen" Verfahrensstufen bis zur Gewinnung des trockenen Endproduktes bedingen einen erheblichen Apparate-, Energie- und Kostenaufwand. Grundsätzlich sind deshalb von einem trockenen Verarbeitungsverfahren Vorteile zu erwarten. Eine Anwendung würde außerdem der angespannten Wasserversorgung der Industrie Rechnung tragen.
Es sind aus der Literatur eine Reihe von Arbeiten über die Elektrosortierung von Kalisalzen bekannt geworden, deren Ergebnisse teilweise sehr ermutigend sind und zu ihrer Nachprüfung auffordern. Das Vorhandensein einer für die Ausbeutung in der Perspektive vorgesehenen Sylvinitlagerstätte in der DDR gibt weiterhin unmittelbaren Anlaß zur Ausarbeitung eines auf die dortigen Verhältnisse zugeschnittenen Verfahrens der Elektrosortierung.
Es werden die wichtigsten physikalischen Einflußgrößen und Vorgänge im elektrischen Feld sowie der schematische Aufbau und die Wirkungsweise derjenigen Scheidertypen erläutert, die für eine Anwendung bei Kalisalzen geeignet erscheinen.
Nach kurzen Bemerkungen über physikalische Eigenschaften einiger Kalisalze wird auf die Verfahren der elektrischen Kalisalzaufbereitung eingegangen. Nach Darlegung des „Hochtemperatur"-Verfahrens von *Lawver* und *Lebaron* wird das „Konditionierungs"-Verfahren von *Autenrieth* ausführlich besprochen. Auf einige Probleme und noch offene Fragen wird hingewiesen.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Der letzte Abschnitt befaßt sich mit der Einschätzung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens der elektrostatischen Kalisalzaufbereitung unter Anwendung chemischer Konditionierungsmittel, besonders für Sylvinite, und den Aussichten einer technischen Anwendung in unserer Kaliindustrie in Auswertung des heutigen Standes der wissenschaftlich-technischen Erkenntnis.

Auswirkungen des Austausches von 3 Mischkondensatoren gegen 3 Oberflächenkondensatoren in der Vakuumkühlanlage des VEB Kaliwerkes „Glückauf"

Von *H. Kramer*, Sondershausen

In einer vorhandenen 7stufigen Vakuumkühlanlage wurden 3 Mischkondensatoren gegen 3 Oberflächenkondensatoren ausgetauscht.
Ziel dieser Maßnahme ist, die Wasserfreiheit des Betriebes zu erhöhen und eine Verbesserung des ökonomischen Ergebnisses zu erreichen.
Anhand der bisher ermittelten Ergebnisse wird der Einfluß dieser Maßnahme auf den technologischen Betriebsablauf dargelegt und erörtert.

Betrachtung zum Einfluß des Körnungsaufbaues von Haufwerken auf die Verweilzeit bei Lösevorgängen

Von *K. Körber*, Merkers

Anhand der Siebanalysen verschiedener in der Kaliindustrie vorkommender Haufwerke, insbesondere bei Hartsalz und Sylvinitverlösung und Deckprozeß, wird als geeignete Form als Grundlage für die theoretischen Betrachtungen die Explikation nach *Rosin/Rammler* gewährt. Bei verschiedenen Neigungswinkeln wird die Abhängigkeit der Auslösung von der Zeit ermittelt und in einer Gleichung dargestellt. Eine gleiche Abhängigkeit wird ermittelt zwischen Verweilzeit und Korngrößenkennwert entsprechend der Definition nach *Bennet*. Die ermittelten Gleichungen werden ausgewertet und in Form von Diagrammen dargestellt. Die Diagramme werden diskutiert sowie der Einfluß der Vernachlässigungen gegenüber den tatsächlichen Verhältnissen in der Praxis.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Kühlung von Mutterlaugen durch Vakuumverdampfung von organischen Flüssigkeiten

Von *K. Schmok*, Dresden

Bei der Kühlung von Mutterlaugen in Vakuumstationen ist die Austrittstemperatur durch die Temperatur des zur Verfügung stehenden Kühlwassers festgelegt. Der daraus resultierende hohe KCl-Spiegel in der Kreislauflauge bedingt große Durchsatzmengen und Löserbelastungen.
Die erreichbare Kühlendtemperatur beeinflußt unmittelbar die Verluste der Kalifabrikbetriebe, da die Begrenzung auch für die Abstoßlaugen gilt. Durch das Verfahren der Kühlung von Mutterlaugen durch Vakuumverdampfung organischer Flüssigkeiten soll eine Kühlendtemperatur erreicht werden, die unterhalb der Umgebungstemperatur liegt.

Daraus ergeben sich folgende Vorteile:

a) Die pro Liter Kreislauflauge ausfallende Salzmenge wird größer.

b) Die Salzqualität wird ohne Anwendung eines Deckprozesses verbessert.

c) Die Chlorkaliumverluste durch Abstoßlaugen werden verringert.

Das Verfahren wird anhand eines Anlagenschemas erläutert. Weiterhin wird über Stoffwerte und das Löseverhalten des quinären Systems bei Temperaturen bis zu 0 °C berichtet.

Untersuchungen über die Aufsättigung der Laugen während des Heißlöseverfahrens

Von *M. Kühnemund*, Sondershausen

In Zusammenarbeit mit der Zentralen Forschungsstelle für die Kaliindustrie Sondershausen wurden im Kaliwerk „Glückauf", Sondershausen, Untersuchungen über die Aufsättigung der Laugen während des Heißlöseprozesses durchgeführt.
Die Kenntnis der Vorgänge beim Lösen in Horizontal-Schneckenlösern ist ein wichtiger Bestandteil für eine optimale Auslösung der Rohsalze. Um die bestehenden Unklarheiten zu beseitigen, wurden folgende Gebiete bearbeitet:

1. Ermittlung der Konzentrationsänderung der Lösung über die Länge des Löseapparates.

2. Ermittlung der Konzentrationsänderung der Lösung über die Höhe des Löseapparates.

3. Ermittlung der Konzentrationsänderung des Salzes über die Länge des Löseapparates.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

4. Ermittlung der Konzentrationsänderung des Salzes über die Höhe des Löseapparates.

Bei der Durchführung dieser Arbeiten bereitete die Probenahme erhebliche Schwierigkeiten. Als günstigste Probenahmeart wurde die Hebermethode gewählt.
Innerhalb dieses Vortrages werden mehrere Diapositive gezeigt, die die Verhältnisse während des Löseprozesses tabellarisch und graphisch widerspiegeln.

Neuere Erkenntnisse über die Schlammbildung bei der Verarbeitung von Hartsalzen

Von *K. Behme* und *H. Scherzberg*, Sondershausen

Es wird auf die Schlammsituation einiger Werke der Kaliindustrie der DDR im Südharz eingegangen und über die Fortschritte berichtet, die zur Behebung von Schlammeinbrüchen bisher erzielt wurden.
Als Beispiel von Schlammeinbrüchen in den Kaliwerken „Thomas Müntzer" und Volkenroda wird über die Ursachen der Schlammeinbrüche vorgetragen. Dabei finden Fragen der Rohsalzzusammensetzung und der Verweilzeit von Schlammteilchen beim Löse- und Klärprozeß Beachtung. Es wurde die Erkenntnis gewonnen, daß die Verringerung der Verweilzeit von Schlammteilchen in Löse- und Klärapparaten zu einer Besserung der Schlammsituation führen kann. Die Auswahl der günstigsten Klärapparate spielt hierbei eine wichtige Rolle.

Forschungsarbeiten auf Spezialgebieten der Chemie der Mineralsalze im Rahmen von Diplomarbeiten 1959 bis 1964 am Institut für Chemie und Technologie der Mineralsalze der Technischen Hochschule für Chemie, Leuna-Merseburg

Von *F. Serowy*, Merseburg

Es wird eine kurz gefaßte Übersicht über die Ergebnisse der im Institut für Chemie und Technologie der Mineralsalze durchgeführten Diplomarbeiten gegeben.
Ein erster Problemkreis beschäftigte sich mit Fragen der salzsauren Mineralsalzsysteme, insbesondere mit der Bestimmung dringend benötigter Kennzahlen, wie Partialdampfdrücken von HCl und H_2O, spezifischen Wärmen, Lösungs- und Verdampfungswärmen in Teilsystemen des heptären Systems $MgCl_2$—KCl—NaCl—$MgSO_4$—$CaSO_4$—HCl—H_2O.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Zusätzlich erfolgten ergänzende und orientierende Untersuchungen über Löslichkeiten und Absetzverhalten einiger Mineralsalzkomponenten (Steinsalz, Carnallit, Kieserit, Anhydrit). Weiterhin wurde das Verhalten von Bromid und Brom in salzsauren wäßrigen Lösungen ermittelt.
Ein zweiter Problemkreis bezog sich auf Forschungen der physikalisch-chemischen Grundlagen für eine technische Elektrolyse konzentrierterer $MgCl_2$-Lösungen (Endlaugen) zur Gewinnung von $Mg(OH)_2$ (bzw. MgO) und Cl_2.
Ein dritter Problemkreis ergab sich aus einem Regierungsauftrag für ein Unternehmen der Arabischen Liga zur komplexen Auswertung von Salzlösungen des Toten Meeres. Daraus folgte zwangsläufig eine Beschäftigung mit speziellen Fragen der solaren Verdampfung von Ozean- und Binnenmeerwasser, unter anderem über die Veränderung der Löslichkeit mit Vorgängen der Kristallisation und der Korngrößenveränderung.
Ein vierter Problemkreis hing mit der von der Forschungsgemeinschaft „Mineralgebundene Gase" gestellten Aufgabe zusammen, eventuelle chemische Ursachen für die Anreicherung von CO_2 in Kalilagerstätten festzustellen.
Durch Untersuchungen über Magnesiumchloridkarbonate und Magnesiumbromidkarbonate, deren Bildungsverhältnisse und Eigenschaften wird auf eine theoretische mögliche Ansammlung von CO_2 in Umwandlungsgebieten der Salzlagerstätten hingewiesen.
Einige Arbeiten mit mehr technologischer Ausrichtung bezogen sich auf Aussalzungs- und Verlösungsvorgänge in Rohrleitungen, auf die kontinuierliche Verlösung von Kieserit unter Ausnutzung der Hydratation, auf die kontinuierliche Erzeugung von Schönit und Kaliumsulfat, auf Teilvorgänge des Kaliumchloriddeckprozesses, auf die Rückgewinnung von Kaliumsalzen aus Ablaugen mittels Dipikrylamins, auf die Analytik des Flotationsmittels Prästabitöl.

Eindunstung von Mineralsalzlösungen

Von *F. Serowy* und *G. Döring*, Merseburg

Es werden die isothermen Löslichkeitsverhältnisse bei der Eindampfung von Wasser des Toten Meeres für die Temperaturen 25 °C und 35 °C untersucht. Unter Zuhilfenahme der Wasserdampfpartialdrücke werden die Konzentrationen für die NaCl-, Carnallit- und Bischofitsättigung bei diesen Temperaturen bestimmt.
In Abhängigkeit von der bei der Eindunstung zunehmenden $MgCl_2$-Konzentration wird die Korngröße des ausfallenden NaCl untersucht. Unter Auswertung der Untersuchungsergebnisse wird eine Technologie für die Eindunstung in Kombination mit der Verarbeitung des anfallenden Carnallits entwickelt.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Löslichkeitsuntersuchungen im System $MgCl_2$—KCl—$CaCl_2$—H_2O bei 25° C

Von *F. Serowy, G. Malyska, C. Dähne* und *G. Döring*, Merseburg

Die bisher bekannt gewordene Literatur über das System wird ausgewertet. Die vorhandenen Lücken und Widersprüche geben Anlaß zu einer systematischen Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse des Systems $MgCl_2$—KCl—$CaCl_2$—H_2O. Insbesondere werden die Schwierigkeiten für die Aufstellung der Löslichkeitspolythermen diskutiert.
Bei 25°C wird der Einfluß des $CaCl_2$ auf die Löslichkeit des KCl und $MgCl_2$ in Gegenwart der Bodenkörper KCl und KCl · $MgCl_2$ · 6 H_2O bestimmt. Außerdem wird die Umwandlungstemperatur für $CaCl_2$ · 6 H_2O in $CaCl_2$ · 4 H_2O in wäßriger Lösung im Gleichgewicht zu den Bodenkörpern KCl und KCl · $MgCl_2$ · 6 H_2O ermittelt.
Auf die quantitative analytische Bestimmung von geringen Mengen Kalzium neben wechselnden Mengen Magnesium durch komplexometrische Titration wird eingegangen.

Dampfdruckmessungen an wäßrigen $MgCl_2$-Lösungen

Von *G. Soika*, Merseburg

Im Institut für Chemie und Technologie der Mineralsalze der TH für Chemie, Leuna-Merseburg, wurden mit Hilfe eines statistischen Meßverfahrens die Dampfdrücke verdünnter und konzentrierter wäßriger $MgCl_2$-Lösungen im Temperaturbereich von 20 bis 45°C bestimmt. Die Messung erfolgte mit einem Phthalsäurediäthylester enthaltenden Manometer bzw. über ein Paraffinöl-Zwischenmanometer. Die Genauigkeit der ermittelten Werte beträgt etwa 0,5 %
Aus den ermittelten Dampfdrücken wurde die Verdampfungswärme des Wassers aus $MgCl_2$-Lösungen berechnet. Es werden Gleichungen angegeben, mit deren Hilfe die Ermittlung der Verdampfungswärme des Wassers im gesamten Temperatur- und Konzentrationsbereich möglich ist. Bei 25°C wurde aus den Dampfdruckwerten der mittlere stöchiometrische Aktivitätskoeffizient des $MgCl_2$ berechnet.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Produktionserfassung von Rohsalzen und Fertigfabrikaten

Von *W. Wiltschka*, Merkers

Die monatlich durchzuführenden markscheiderischen Erfassungen der Schuppenbestände umfassen im VEB Kalikombinat „Werra" sieben Rohsalz- und neun Fertigfabrikatebestände. Der Vergleich der Buchbestände mit dem entsprechenden markscheiderischen Aufmaß zeigt teils erhebliche Differenzen, die von seiten der Fabrikleitung des öfteren ein Anlaß zur Kritik an der Zuverlässigkeit des markscheiderischen Aufmaßes waren.

Markscheiderische Genauigkeitsuntersuchungen zu dem in Anwendung stehenden Meßverfahren (Profilmessung durch Staffelung mit 3-m-Meßlatten) haben ergeben, daß der mittlere Höhenfehler hierbei etwa $\pm$ 0,1 m unabhängig von der Höhe des Salzes beträgt. Das bedeutet, daß der absolute Fehler des markscheiderischen Aufmaßes (in m^3) unabhängig ist von der Höhe des eingelagerten Salzes, der absolute Fehler ist abhängig von der belegten Schuppenfläche und von der Gleichmäßigkeit der Salzverteilung. Je konzentrierter und je gleichmäßiger das Salz also im Schuppen eingelagert ist, um so genauer ist das Ergebnis des markscheiderischen Aufmaßes. Der relative Fehler des markscheiderischen Aufmaßes (in %) ist abhängig von den vorgenannten Umständen und außerdem vom Schuppeninhalt. Für den 40er KDS-Schuppen „Ernst Thälmann", den größten Schuppen des Kalikombinates, bedeutet dies zum Beispiel, daß der absolute Fehler bei Verteilung des Salzes auf die gesamte Schuppenfläche (6500 m^2) etwa $\pm$ 715 m^3 beträgt. Ist der Schuppeninhalt jedoch auf die halbe Schuppenfläche konzentriert, so halbiert sich auch der absolute Fehler auf $\pm$ 310 m^3. Auf die Monatsproduktion bezogen, sind das etwa 1 bzw. $^1/_2$ %. Hiermit sind die Möglichkeiten seitens der Fabrik aufgezeigt, wie das markscheiderische Aufmaß in der Genauigkeit gesteigert und zeitlich verkürzt werden kann. Da jedoch die Differenzen zwischen Aufmaß und Buchbestand im allgemeinen einseitig, d. h. der Buchbestand meistens geringer ist als das markscheiderische Aufmaß, sind noch weitere Fehlerquellen vorhanden.

Eingehende Untersuchungen der Monatsbilanzen in den Jahren 1960 bis 1963 von fünf Fertigfabrikaten durch die Hauptmarktscheiderei haben ergeben, daß in der Buchführung der Salzbestände systematische Differenzen auftreten. Diese sind durch Elimination der Gutschriften ermittelt worden. Die Tendenz dieser reduzierten Buchbestände über mehrere Monate im Vergleich zum markscheiderischen Aufmaß am Anfang und Ende des betreffenden Zeitraumes und im Verhältnis zum Produktionsvolumen ergibt die systematische Differenz, absolut und relativ.

Zusammenfassend und schlußfolgernd ist festzustellen, daß die Genauigkeit der Produktionserfassung mit meßtechnischen (verfahrensmäßig und zeitmäßig), schuppenseitigen (Verteilung des Salzes und Kontinuität der Wägung), physikalischen (Dichte des Salzes, Genauigkeit der Waagen) und willkürlichen Unsicherheiten (Einstellung der Waagen) behaftet ist.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Zur Verbesserung der Genauigkeit ist von meßtechnischer Seite verfahrensmäßig keine Steigerung möglich. Um die Genauigkeit zu verdoppeln, müßte der zeitmäßige Aufwand (meßseitig und rechnerisch) vervierfacht werden. Schuppenseitig wäre anzustreben, das Salz konzentrierter und gleichmäßiger zu lagern. Die Dichte des Salzes ist nicht homogen (Verhärtung, normales Salz, Staub); dieser Fehler läßt sich also kaum vermeiden. Die Waagen sind regelmäßig zu überprüfen. Die einseitige Einstellung der Waagen bewirkt systematische Differenzen des Buchbestandes zum Aufmaß. Hier gibt es zwei Alternativen:

1. die einseitige (negative) Einstellung der Waagen wird beibehalten, dann muß allerdings auch mit größeren negativen Differenzen, d. h. mit größeren positiven Gutschriften des Buchbestandes gerechnet werden.

2. die Einstellung der Waagen wird paritätisch vorgenommen, d. h. der Nennwert ist dann gleich dem wirklichen Wert; die negativen Differenzen werden kleiner, allerdings treten dann auch größere positive Differenzen, d. h. negative Gutschriften auf.

Die Entwicklung des Marktes für Kalidüngesalze unter besonderer Beachtung der Sorten Kaliumsulfat und Kalimagnesia im kapitalistischen Wirtschaftsgebiet

Von *G. Schmidt*, Merkers

Innerhalb dieses Vortrages werden behandelt:

Die bisherige Produktionsentwicklung innerhalb der wichtigsten kaliproduzierenden Länder im kapitalistischen Wirschaftsgebiet und ihr Anteil an der Weltproduktion.
Die Produktions- und Kapazitätszuwachsraten.
Die perspektivische Einschätzung für Kalidüngesalze und im besonderen für Kaliumsulfat und Kalimagnesia bis 1970.
Die Entwicklung des Verbrauches in den Düngerjahren 1955/56 bis 1960/61.
Die Struktur des Verbrauches nach Sorten in den Düngerjahren 1955/56 bis 1960/61.
Die Entwicklung des Verbrauchs in einzelnen Ländern in kg/ha für die Düngerkomponenten N, P_2O_5 und K in den Düngerjahren 1955/56 und 1960/61.

Die perspektivische Einschätzung des Verbrauches

a) Weltverbrauch bis 1980,

b) in den kapitalistischen Ländern

für Kalidüngesalz, Kaliumsulfat und Kalimagnesia.

Die Entwicklung des Exports.

SLUB Wir führen Wissen. UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

Schlußfolgerungen für die Kaliindustrie der DDR in bezug auf die zu produzierenden Qualitäten, Sorten, Mengen und die Sicherung des Exportanteils im kapitalistischen Wirschaftsgebiet.
Der Inhalt dieser Ausführungen stützt sich im wesentlichen auf eine im Auftrag des Kalikombinates „Werra" in Abstimmung mit der VVB Kali- und Bergbau-Handel vom Deutschen Institut für Marktforschung, Berlin, ausgearbeitete Analyse.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Im gleichen Verlag erscheinen:

Montanwissenschaftliche Literaturberichte

Referatenorgan für die Fachgebiete der Montanwissenschaften

Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg,
Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Wrana

Die Montanwissenschaftlichen Literaturberichte bieten die Möglichkeit, sich rasch und umfassend über die neuesten wissenschaftlichen Erkenntnisse und praktischen Erfahrungen auf dem Gebiete der Montanwissenschaften zu informieren. In diesem zentralen Referateorgan wird die maßgebliche internationale Fachliteratur (Bücher, Zeitschriften, Forschungsberichte, Patentschreiben u. a.) von Fachdokumentalisten referiert und für die Zwecke der Information und Dokumentation erschlossen. An der Auswertung der Fachliteratur sind die Dokumentationsstellen von 13 Forschungsinstituten – vorwiegend Institute der Bergakademie Freiberg – beteiligt. In den Dokumentationsstellen werden neben der monographischen Literatur insgesamt etwa 2000 Zeitschriften laufend ausgewertet, wobei alle wesentlichen Neuerscheinungen der internationalen Literatur berücksichtigt werden.

Die Montanwissenschaftlichen Literaturberichte erscheinen in drei Ausgaben:

Abt. A Bergbau	monatlich etwa 550 Referate, rund 190 Druckseiten
Abt. B Metallurgie	monatlich etwa 800 Referate, rund 240 Druckseiten
Abt. C Geowissenschaften	monatlich etwa 400 Referate, rund 140 Druckseiten

Die Abteilungen A, B und C sind unabhängig voneinander beziehbar. Der Jahresbezugspreis einschließlich Jahresregisterband (Autoren-, Sach- und Patentregister) beträgt für die Abt. A Bergbau 112,– MDN, für die Abt. B Metallurgie 189,– MDN und für die Abt. C Geowissenschaften 91,– MDN

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

Unentbehrliche Informationen für Wissenschaftler und Praktiker liefern die Fachzeitschriften

Bergakademie

Wissenschaftliche Zeitschrift für den Bergbau
(Tiefbau und verwandte Gebiete)

Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg
Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Wrana

Erscheint monatlich – Umfang 64 Seiten, mit vielen Abbildungen, Diagrammen und Tabellen, sowie einer 8seitigen Beilage der Neuerwerbungen der Bücherei der Bergakademie Freiberg – Preis für Bezieher in der Deutschen Demokratischen Republik jährlich 60,– MDN (Einzelheft 5,– MDN), in der Bundesrepublik, in Westberlin und im Ausland jährlich 72,– MDN (Einzelheft 6,– MDN), zuzüglich Versandspesen.

Die Zeitschrift behandelt die wissenschaftlichen, technischen und ökonomischen Fragen des Bergbaues auf Steinkohle, Erze, Kali und verwandte Salze sowie die damit zusammenhängenden Fragen der Aufbereitung.

Bergbautechnik

Wissenschaftliche Zeitschrift für Technik und Ökonomie des Bergbaus – Tagebau-, der Kohleveredlung und verwandter Gebiete

Herausgeber: Kammer der Technik (Fachverband Bergbau)

Erscheint monatlich – Umfang 56 Seiten – Preis für Bezieher in der Deutschen Demokratischen Republik jährlich 48,– MDN (Einzelheft 4,– MDN), in der Deutschen Bundesrepublik, in Westberlin und im Ausland jährlich 60,– MDN (Einzelheft 5,– MDN), zuzüglich Versandspesen.

Die „Bergbautechnik" berichtet laufend über die neuesten Forschungsergebnisse und praktischen Erfahrungen beim Aufschluß und Betrieb von Tagebauen des international führenden Braunkohlenbergbaues sowie anderer Tagebaue der Deutschen Demokratischen Republik. Hierbei werden die Fragen der Standardisierung, Mechanisierung und Automatisierung eingehend gewürdigt.

Sicherheit Bergbau und Hütte

Herausgeber: Kammer der Technik (Fachverband Bergbau)

Erscheint monatlich – Umfang 24 Seiten – Preis jährlich 2,40 MDN (Einzelheft 0,20 MDN).

Die Aufgabe der Zeitschrift besteht darin, zur Unfallverhütung und Gesunderhaltung der Werktätigen in den Berg- und Hüttenbetrieben beizutragen. Durch Schilderung besonders markanter Unfälle, die Angabe der Unfallursachen und Hinweise zur Unfallverhütung sollen alle in diesen Betrieben Beschäftigten auf die Beachtung der Sicherheitsvorschriften und auf die persönliche Vorsorge hingewiesen werden. Umfassende Informationen über Arbeitsschutzmittel, Arbeitsschutzvorrichtungen und Schutzmaßnahmen gegen gesundheitsschädigende Einwirkungen am Arbeitsplatz ergänzen die Zeitschrift.

Bitte richten Sie Ihre Bestellung an Ihre Buchhandlung oder an Ihr Postamt. Auch der Verlag nimmt Ihre Bestellung gern entgegen.

VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE · LEIPZIG

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

A 269 Aufbereitung

Aufbereitung

76 Seiten mit 23 Bildern und 23 Tabellen · Format 16,7×24 cm
Kartoniert 13,– MDN

Kirchberg/Töpfer: Die Flotation nichtsulfidischer Minerale mit Tallölprodukten als Sammler – *Töpfer/Min/Bilsing:* Erproben von Spermölfettsäuren als Flußspatsammler – *Kirchberg/Klinger:* Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Mineralpulvern in der Aufbereitung – *Schickel:* Entwicklung und betrieblicher Einsatz eines Fünfwalzenkoronascheiders – *Ludwig:* Mineralogische Methoden zur Bestimmung von Aufbereitungsprodukten

A 281 Aufbereitung

XIV. Berg- und Hüttenmännischer Tag vom 13. bis 16. Juni 1962 in Freiberg

219 Seiten mit 92 Bildern und 29 Tabellen · Format 16,7×24 cm
Kartoniert 38,60 MDN

Götte: Ergebnisse neuer Untersuchungen zur trockenen Feinstzerkleinerung – *Kmostak/Augst:* Die Aufbereitung von Kokskohlen in Schwertrübe-Aufbereitungsanlagen im Revier von Ostrava-Karvina – *Claussen:* Entwicklung und Erprobungsergebnisse neuer Aufbereitungsmaschinen des VEB Schwermaschinenbau „Ernst Thälmann", Magdeburg – *Tarjan:* Der Luftheber-Hydrozyklon – *Schubert/Winkler:* Möglichkeiten zur Dichtesortierung von Kalirohsalzen in der DDR – *Schubert/Rühlicke:* Die Verwendung nichtionogener Schäumer bei der Flotation von Kalisalzen mit Alkylaminhydrochloriden – *Gerstenberger:* Die Steigerung des Zinnausbringens im VEB Zinnerz, Altenberg, durch umfangreiche technologische Verbesserungen – *Helfricht/Schubert:* Die Fächerrinne, ein Dichtesortiergerät für die Anreicherung feiner Körnungen – *Helfricht/Pudlo:* Neue Kennzahlen für die Beurteilung von Aufbereitungsprozessen

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

A 335

Aufbereitung

XVI. Berg- und Hüttenmännischer Tag vom 20. bis 23. Mai 1964 in Freiberg

177 Seiten mit 95 Bildern und 32 Tabellen · Format 16,7 × 24 cm

Kartoniert 30,50 MDN

Dobiáš: Beitrag zur Theorie der Flotation von nichtsulfidischen Mineralen – *Kmeť/Špaldon:* Natürliche Oberflächenveränderungen von Bleiglanz, Zinkblende und Kupferkies und deren Einfluß auf die Flotierbarkeit dieser Sulfide – *Pusch:* Vergleichende Untersuchungen zur Flotation von Quarz und sulfidischen Mineralien mit kationaktiven Sammlern – *Schubert:* Über das Flotationsverhalten von Quarz mit primären, sekundären, tertiären und quaternären Aminen – *Schlesier:* Über die Adsorption radioaktiv markierter langkettiger Flotationsamine an Alkalisalzen – *Schimmrich:* Löslichkeit, Adsorptionsmechanismus und Anwendungsarten von Fettaminen in der Salzflotation – *Schneider/Reichenbach:* Untersuchungen an Adsorptionsmischkristallen und deren Bedeutung für die Strukturtheorie der Flotation wasserlöslicher Salze – *Boudriot/Schneider:* Einfluß atomarer Fehlordnungen in Alkalihalogeniden auf die Adsorption von n-Dodecylaminionen – *Schubert/Kramer:* Die Oberflächenleitfähigkeit von Salzmineralien in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit und der Adsorption von n-Alkylaminen – *Schubert/Noack:* Zur Frage des Einsatzes von Hydrozyklonen in der Kaolinindustrie – *Hentzschel:* Aufbereitungsprobleme der Baustoffindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Industrie der schweren Zuschlagstoffe – *Schulz:* Entfernung von Schadstoffen aus Quarzsanden durch physikalische Aufbereitungsverfahren – *Huber/Panu:* Beitrag zur Theorie der Flotationskinetik

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

V

Bücherei
Bergakademie
Freiberg i. Sa.

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG

SLUB
Wir führen Wissen.
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG