

TECHNOLOGIE DER SALZERZEUGUNG

von

G. Hattinger +)

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

am 18. November 1985

"Technologie der Salzerzeugung" darunter verstehen wir die zur Gewinnung von Salz (Natriumchlorid) durch Versieden von Solen angewandten technologischen Verfahren.

Der Begriff des Versiedens bedarf keiner wesentlichen Erklärung, wenn wir von physikalischen und technologischen Feinheiten absehen.

Für "Sole" ist jedoch eine kurze Definition angebracht. "Sole" ist eine salzhaltige wässrige Lösung, die entweder aus natürlichen Solequellen stammt, oder durch Auslaugung von Steinsalzlagerstätten bzw. von salzführenden Gebirgsschichten, bei uns in Österreich "Haselgebirge", von über oder unter Tage gewonnen wird. Solen enthalten neben dem Hauptbestandteil NaCl eine größere Anzahl von Nebensalzen wie Chloride, Sulfate, Bikarbonate der Alkalien und Erdalkalien. Auch Verbindungen von Metallen (Eisen, Mangan), sowie auch Verunreinigen durch organische und bituminöse Bestandteile.

Der geologische Ursprung der Solequellen oder der Salzlagerstätten, aus welchen die Sole gewonnen wird, bestimmt in der Regel den Grundcharakter der Solen. Bei uns in Österreich ist der Nebensalzgehalt von Lagerstätte zu Lagerstätte unterschiedlich, je nachdem welche Gebirgsart zur Aussolung kommt.

Die zur Gewinnung von Salz aus Solen verschiedenen Sättigungsgrades angewandten Verfahren können wir bis in frühe Kulturstufen der Menschheit verfolgen.

Die älteste uns bekannte Technik der Gewinnung von Salz aus Sole ist jene der "Briquetage". Diese Technik, bei der Tongefäße auf Tonstützen über einem offenen Feuer als Salzgewinnungstiegel zur Verwendung kamen, ist bereits in der Eisenzeit nachweisbar und wahrscheinlich älter. Ähnliche Anlagen finden sich heute noch im Mangaland, nordwestl. und westl. des Tschad-Sees.

Die vor- und frühgeschichtlichen Spuren der "Briquetage-Technik" stammen aus dem Saalegebiet, aus Lothringen, von der französischen und belgischen Atlantikküste und von der Schwarzmeerküste.

Bei dieser Technik fiel das Salz in Form kleiner "Salzkuchen" an, in welchen auch die Nebensalze mit enthalten waren und an den Gewinnungsstätten blieb eine große Zahl von zerschlagenen Tongefäßen und Tonstützen, welche den Archäologen anfangs gewissen Kummer bei der Klärung des ursprünglichen Verwendungszweckes machten, zurück.

Wenn wir von der Meersalzgewinnung z.B. im mediterranen Raum absehen, wissen wir wenig über die Technologieentwicklung in den folgenden Jahrhunderten bis ins Mittelalter, obwohl Salzgewinnung aus Sole urkundlich bereits 582 n.u.Ztr. z.B. in Reichenhall nachgewiesen ist.

Es ist anzunehmen, daß die Gewinnung von Salz aus Sole in Tontöpfen und später in kleinen Kesseln aus Kupfer bis in das 10. und 11. Jahrhundert hinein betrieben wurde. Letztere sind uns besonders aus England bekannt geworden. Wann es

+) Anschrift des Verfassers:
HR Dipl.Ing. G. Hattinger
Österreichische Salinen AG
A-4820 Bad Ischl

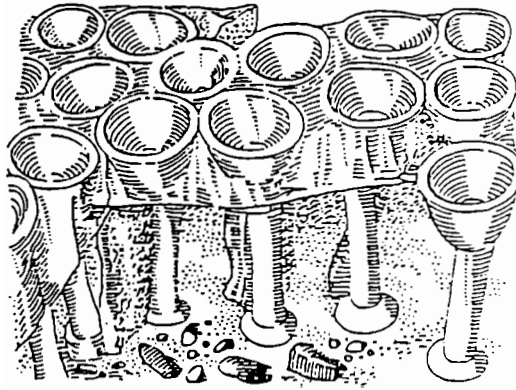


Abb. 1: Urzeitliche Salzsiedeanlage aus Tontiegeln bei offenem Feuer
(aus Lit. 2)



Die Schmelze von A. Die Kufe B. Ein Brenner C. Die Schmelze der Kl. Die Brenne E.
Die Pfad F. Holzjunge G. Brenner H. Kufe L. Schmelze K. Kufe L.
Sand M. Sackel N. Gefäß mit Salz O. Die Kufe P.

Abb. 2: Salzsiedeanlage nach Georgius Agricola (1557)

erstmalig zur Verwendung von größeren Pfannen aus Eisen mit mehreren Quadratmetern Bodenfläche kam, darüber liegen uns keine genauen Angaben vor. Es muß angemerkt werden, daß es für das Mittelalter eine größere Anzahl von Studien gibt, in welchen die herrschaftlichen Rechte, die rechtliche und soziale Stellung der Salzsieder und von deren Beschäftigten gibt, aber wenig beschreibende Aussagen über die angewandten Technologien erfolgen. Es muß aber angenommen werden, daß die Salzgewinnung in Mitteleuropa und auch bei uns in Österreich in dieser Zeit einen nennenswerten Aufschwung genommen hat.

In dem knapp 100 Jahre nach der Erfindung der Buchdruckerkunst im Jahre 1556 in lateinischer (De Re Metallica Libri XII) und 1557 bereits in deutscher Ausgabe (Vom Bergwerck XII Bücher) erschienenen Werk von Georgius Agricola, wird die Salzgewinnung jedoch bereits mehr oder minder genau beschrieben.

Dieses Werk kann kaum unerwähnt bleiben, wenn man sich mit der Geschichte und Technologie des Montanwesens befaßt. Es ist begrüßenswert, daß es innerhalb der letzten Jahrzehnte bereits mehrmals eine Neuauflage in Faksimilie erfahren durfte. Zuletzt im Jahre 1985 im Verlag Glückauf GmbH., Essen, mit einem begleitenden Text von Prof. W. Treue, Göttingen "Georgius Agricola - eine biographische Skizze über Leben und Werk Agricolas, sowie über bergwirtschaftliche und soziale Hintergründe seiner Zeit".

Knapp 50 Jahre später erschien im Jahre 1603 bereits die "Haligraphia" von Johann Thölde. Das Werk wurde in Eisleben gedruckt. Thölde befaßt sich ausschließlich mit dem Salz, mit der Frage nach der chemischen Natur des Salzes, mit Methoden der Bestimmung des Salzes in Solen, auch die Konstruktion von Siedepfannen wird eingehend beschrieben.

Die Versiedung von Quellsole, aus welcher damals der größte Teil der binnenländischen Salzproduktion stammte, wenn man von der im alpinen Raum unter Tage in Schöpfungsbau und Sinkwerken gewonnenen Sole absieht, erforderte wegen des zum Teil geringen Salzgehaltes besonders große Brennstoffmengen. Die zum Versieden gelangende Sole hatte nur in den wenigsten Fällen einen NaCl-Gehalt über 16 %. Die meisten Salinen mußten mit einer Sole mit einem Salzgehalt von unter 10 % auskommen.

Es waren damals zwei Verfahren bekannt, um den Salzgehalt der zum Versieden kommenden Sole zu erhöhen:

- das Anreichern der mindergrädigen Sole mit Festsalz
- die Erhöhung des Salzgehaltes durch "Gradieren".

Zum Anreichern der Sole mit Festsalz wurden Abfallsalz und salzhaltige Abfälle aus dem Siedebetrieb, wie z.B. salzdurchsetztes Material von abgetragenen Siedeherden verwendet. Dies führte wohl zu einer gewissen Erhöhung des Salzgehaltes, andererseits aber auch zu einer starken Verunreinigung der Sole mit allen ihren Nachteilen für die Salzgewinnung.

Beim "Gradieren" wurde durch Verdunsten von Wasser aus der Sole vor deren Einsatz im Siedeprozess, eine Salzanreicherung erzielt. Die älteste uns bekannte Gradier-Methode ist die Tröpfelgradierung über Strohbüschel. Es wurde dabei die beim Herabtropfen von Sole über Strohbüschel erzielte Oberflächenvergrößerung zur Verdunstung genutzt. Es soll damit eine Erhöhung des Salzgehaltes um bis zu 100 % erzielt worden sein. Eine wesentliche Verbesserung brachte die später angewandte Dorngradierung, welche bis in das 19. Jahrhundert erfolgte. Zur Verwendung kamen Zweige des Schwarzdorns.

Neben der Salzanreicherung erfolgte beim Gradieren auch eine Verminderung der Nebensalze der Sole, besonders von Gips. Diese als "Dornsteine" bezeichneten Krusten, welche sich an den Schwarzdornzweigen absetzten, enthielten neben Karbonaten des Kalziums, Magnesiums und Eisens bis zu 97 % davon. Nachteilig wirkten sich jedoch auch Salzverluste durch Verwehung der Sole beim Herabtropfen über die Schwarzdornzweige aus.

Die Gradierwerke mit ihren über 10 m hohen Holzgerüsten zur Aufnahme der Schwarzdornzweige, oft bis zu 100 m lang, bestimmten vielfach das Bild der Salinenorte, in welchen Quell- oder Brunnsale zur Versiedung gelangte.

Heute finden wir Gradierwerke noch im Dienste des Kurbetriebes. Bei uns im alpinen Raum jedoch nicht mit Schwarzdorn bestückt, sondern mit Tannen- oder Fichtenreisig. Es wird hier der für den ursprünglichen Zweck der Gradierung nachteilige Verwehungseffekt ausgenutzt, welcher sich beim Herunterrieseln von Sole über das Reisig ergibt. In der die Gradieranlage umgebenden Luft feinst verteilte Soletröpfchen werden vom Kurgast eingeatmet wie in einem Soleinhalatorium.

Die Technologie der Siedesalzgewinnung entwickelte sich im Laufe der Jahrhunderte weiter. Besonders im alpinen Raum, in dem weitgehend gesättigte Sole zur Verarbeitung kam und die Salzgewinnung nicht so sehr auf eine große Anzahl von "Pfännchen" aufgesplittert war, wie z.B. in Nord- und Mitteldeutschland, findet man bereits einen Trend zu größeren Pfannen.

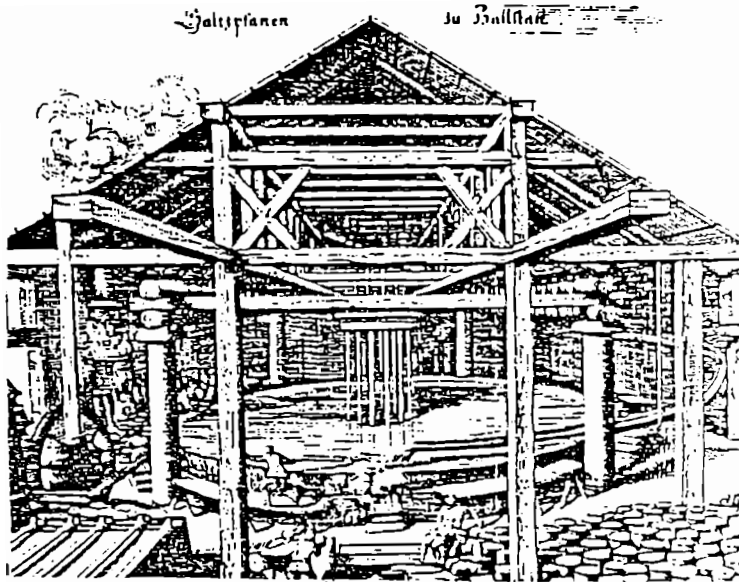


Abb. 3: Sudpfannen in Hallstatt (Stich von Mattheus Merian, 1649)

Pfannen aus schmiedeeisernen Blechen wurden seit dem 14./15. Jahrhundert in verschiedenen Größen hergestellt. Schon im 16. und 17. Jahrhundert gab es in Hallstatt, Ebensee und Hall i. Tirol Rundpfannen mit einer Fläche von mehr als 200 m². Die Pfannbleche wurden mittels Stuckarbeit zusammengefügt, die Dichtung der Fugen erfolgte mit Kalkbrod, einem Gemisch von Kalk, Sole und Werk. Die zunehmende Größe der Pfannen, welche ursprünglich an eisernen Haken aufgehängt waren, machte die Auflage der Pfanne auf einer großen Anzahl von sogenannten Pfannstehern erforderlich. Diese waren anfänglich aus Kalkstein. Trotz Ummantelung mit Lehm wurden sie jedoch totgebrannt und verloren so ihre Tragfähigkeit. Erst im 18. Jahrhundert ersetzte man diese durch solche aus Ziegeln und später im 19. Jahrhundert wurden die Pfannstehern, welche das Gewicht der mit Sole gefüllten Pfanne zu tragen hatten, durch Pfannstehern aus Gußeisen ersetzt.

In dem im Jahre 1896 erschienenen Werk von Carl Baltz, Edlem von Baltzberg "Siedesalz - Erzeugung von ihren Anfängen bis auf ihren gegenwärtigen Stand" wird auf die Nachteile der Rundpfannen hingewiesen, welche noch bis Anfang des 19. Jahrhunderts in Betrieb und mit einer zentralen, einfachen Rostfeuerung aus-

gestattet waren. Als Brennstoff wurde mit wenigen Ausnahmen bis Ende des 18. Jahrhunderts, bei uns im Salzkammergut bis Ende des 19. Jahrhunderts, Holz verwendet. Durch den Übergang von den Rundpfannen zu viereckigen Pfannen und von normalen Rostfeuerungen auf Pultfeuerungen konnte der Brennholzverbrauch für die Erzeugung von einer Tonne Salz im Zeitraum 1750-1850 von rd. 3,3 rm auf rd. 2,2 rm gesenkt werden. Durch den Übergang zur Pultfeuerung konnten auch die Verunreinigungen beim Trocknen des zu "Füderln" geformten Salzes durch die zum Trocknen verwendeten Rauchgase vermindert werden.

Bei uns in Österreich kamen noch bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts rd. 80.000 t, das waren etwa 80 % der Salzproduktion als Fuder- oder Füderlsalz zum Verkauf. Fuder oder Füderln waren in Formen aus Holz durch Einstampfen geformt und in den Dörren der Pfannen durch die abziehenden Rauchgase getrocknete Salzstöckel mit einem Gewicht zwischen 16 kg und 24 kg. Für den Transport von Salz per Fuhrwerk oder Zille war dies eine sehr geeignete Form.

Der Bedarf an Salz nahm Ende des 18. Jahrhunderts alleine durch den Anstieg der Bevölkerungszahl nicht unwesentlich zu und auch durch den damit verbundenen Verbrauch von Salz zu gewerblichen Zwecken.

Durch die Entdeckung der großen Steinsalzlagerstätten im 19. Jahrhundert und deren, durch den Stand der damaligen Bergbautechnik erst möglich gewordenen Abbau, verloren die Salinen ihre Vorrangstellung bei der Salzgewinnung. Die Einführung von dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren wurde als unabdingbare Notwendigkeit angesehen, die vom Produkt her gegebene Eigenständigkeit ging verloren.

Die Versorgung der sich entwickelnden anorganischen Grundstoffindustrie, der Soda- und Chlorgewinnung mit dem Rohstoff Salz erfolgt abgesehen von Österreich in der Hauptsache aus den Steinsalzlagern. Ohne Nutzungsmöglichkeit derselben wäre deren Entwicklung im bisherigen Ausmaß gar nicht möglich gewesen.

Ganz allgemein fand anfangs des 19. Jahrhunderts in den Technologien die reine Empirie allmählich ihr Ende. Nach der Erfindung der Dampfmaschine durch J. Watt Ende des 18. Jahrhunderts folgte die Entwicklung einer exakten Wärmelehre, die Aufstellung einer genauen Temperaturskala, die Darlegung des thermodynamischen Kreisprozesses durch CARNOT (1824), die Entdeckung des mechanischen Wärmeäquivalents durch Joule experimentell und durch R. Mayer durch theoretische Überlegungen im Jahre 1842 als 1. Hauptsatz der Wärmelehre. Die wesentliche Ergänzung dieses Satzes erfolgte 1851 durch den 2. Hauptsatz der Wärmelehre, welcher zum Begriff der Entropie führte. In der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts folgten der Generator W.v. Siemens, die Dampfturbine Parsons und De Laval's, sowie die Erfindung des Otto- und Dieselmotors.

Sole und Salz widersetzten sich jedoch anfangs neuen Technologien. Verkrustungen in den zum Einsatz kommenden Apparaturen machten deren störungsfreien Betrieb unmöglich. Korrosion, besonders im erhöhten Temperaturbereich führte zu frühem Unbrauchbarwerden der apparativen Einrichtungen. Daher konnte sich auch die Technologie der Gewinnung von Salz in Pfannen bei Erzielung eines ausreichenden Mechanisierungsgrades bis über die Mitte des 20. Jahrhunderts neben den modernen Technologien der Gewinnung von Salz in Vacuum-Drei-, Vier- oder Fünffacheffektanlagen oder in Thermokompressionsanlagen halten.

Ab dann mußten jedoch die Pfannenanlagen trotz Modernisierung von genieteten zu geschweißten Unterkesselpfannen, Einsatz mechanischer Salzaustragevorrichtungen und von Zentrifugen zur Salztrocknung nach und nach stillgelegt werden. Der niedere wärmewirtschaftliche Wirkungsgrad und eine verhältnismäßig hohe Lohnbelastung der Produkteinheiten waren die Hauptursache dafür. Bei uns in Österreich wurden die letzten mit Kohle beheizten Pfannen im Jahre 1965 stillgelegt (Saline Bad Ischl und Hallstatt) und die mit Heizöl befeuerten Unterkesselpfannen der Saline Bad Aussee im Jahre 1983. Der Produktionsanteil der Pfannen betrug in Österreich 1965 13 %, im Jahre 1983 lag dieser bereits unter 2 %.

Mit der Betriebseinstellung der Pfannensaline Bad Aussee fand eine über Jahrhunderte angewandte, dem Stand der Technik jedoch laufend angepaßte, wärmewirt-

schaftlich jedoch nicht mehr vertretbar gewesene Technologie ihr Ende. Damit verschwand auch das charakteristische Korn des Pfannensalzes vom Markt.

Der Pfannenprozeß war eher ein Verdunstungs- als ein Siedeprozeß. Die verhältnismäßig ruhige Soleoberfläche war Träger der Kristallkeimbildung. Es kam dabei über Dendritenbildung zur Ausbildung von Kristallaggregaten, in welchen die Einzelkristalle in charakteristischer Weise miteinander verwachsen sind. Beim Natriumchlorid bilden sich typische "Hohlpyramiden" aus, deren Form stark von der Soletemperatur und der Verdunstungsgeschwindigkeit abhängt.

Tab. 1: Sole- und Salzgewinnung in Österreich 1950 - 1984

	Salz m ³ /Jahr	Salz t/Jahr	Beschäftigte	Anzahl der Betriebe
1950	790.000	92.000	1.710	11
1960	1,038.000	132.000	1.396	11
1970	1,747.000	265.000	844	7
1980	2,294.000	420.000	578	7
1981	2,313.000	464.000	575	7
1982	2,119.000	435.000	576	7
1983	1,811.000	359.000	532	7
1984	2,038.000	417.000	489	6

Hier ist es angebracht, auch auf die mögliche Beeinflussung der NaCl-Kristallisation durch Fremdstoffe (z.B. Fremdionen, Feststoffe und höhermolekulare organische Substanzen) hinzuweisen. Pb-(II)-Ionen führen zu größeren NaCl-Würfeln, Hexacyanferrat (II)-Ionen führen zu einem dendritischen Wachstum. Letzteres verhindert in geringsten Mengen dem Salz zugesetzt auch das Zusammenbacken des Salzes. Ohne diesen Zusatz wäre die lose Lagerung von bis zu 70.000 t Salz, wie sie z.B. in der Saline Ebensee erfolgt, nicht möglich. Das Salz würde bei längerer Lagerung so zusammenbacken, daß es nur mittels Abbauhammer oder durch Auflockerungsschießen wieder versackungs- oder verladefähig gemacht werden könnte.

Ziel der auf den grundlegenden Erkenntnissen der Wärmelehre, des Verdampfungs- und Kondensationsprozesses, sowie des Wärmeüberganges entwickelten Verfahrens war die Senkung des Wärmebedarfes für die energieaufwendige Salzgewinnung aus Solen, bei welcher zur Gewinnung von 1 t Salz rd. 3 t Wasser verdampfen müssen. Es mußte daher nach einem Verfahren gesucht werden, welches ermöglicht, den Wärmeinhalt des bei der Salzgewinnung aus der Sole verdampften Wassers wieder für diese zu nutzen und nicht mehr ungenützt an die Umwelt abzugeben, wie dies bei der Gewinnung von Pfannensalz seit Jahrhunderten erfolgte.

Das zuerst zur Betriebsreife entwickelte Verfahren, welches dies ermöglichte, war das Vakuum-Mehrfacheffekt-Verfahren (Drei-, Vier- oder Fünffacheffekt). Bei diesem Verfahren wird die Senkung der Siedetemperatur von Flüssigkeiten bei steigendem Vakuum gegenüber jener bei atmosphärischen Druck in drei bis fünf hintereinander geschalteten Apparaten (Verdampfer) ausgenützt und das im vorgeschalteten Apparat aus der Sole verdampfte Wasser als Heizdampf im nachgeschalteten, jeweils unter größerem Vakuum stehenden Apparat, zur Verdampfung genützt. In

Österreich stand das Vakuum-Verfahren als Dreifach-Effektverfahren bereits seit den ersten Jahren dieses Jahrhunderts in Verwendung. Die Produktion erreichte jedoch nur rd. 10 % der gesamten Salzerzeugung der damaligen alpinen Salinen. Bei Einstellung der Salzproduktion in Vakuumanlagen in Österreich im Jahre 1967 betrug deren Produktionskapazität rd. 16 % der damaligen Produktion von 190.000 t.

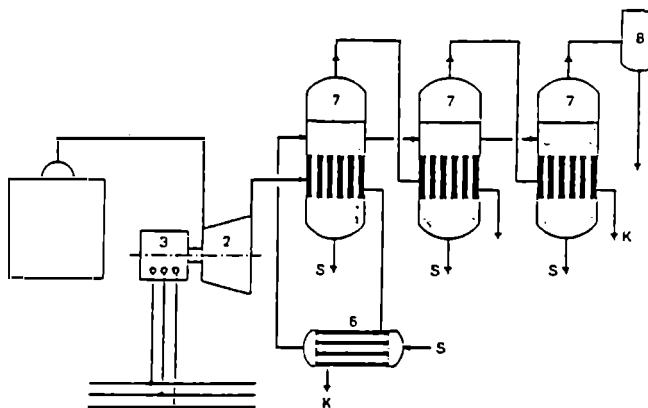


Abb. 4: Mehrfacheffektanlage mit vorgeschalteter Dampfturbinen-Generatorgruppe (aus Lit. 9). 1 - Dampfkessel, 2 - Turbine, 3 - Generator, 6 - Vorwärmer, 7 - Verdampfer, 8 - Kondensator.

Gegenüber dem Pfannenbetrieb betrug die Einsparung an Wärmeenergie rd. 40 %. Die restliche Salzproduktion erfolgte damals bereits überwiegend mit Thermokompressionsanlagen.

Die gänzliche Einstellung der Anwendung der Vakuumtechnologie für die Salzgewinnung bei uns in Österreich besagt jedoch keinesfalls, daß diese Technologie auch in anderen Ländern nicht mehr angewandt wird und als eine veraltete Technologie angesehen werden muß. Die Anwendung der Vakuumtechnologie für die Gewinnung von Salz setzt das Vorhandensein von nieder gespannten, bereits abgearbeiteten Dampf voraus. Dies ist in größeren Chemieanlagen oder in der Nähe von kalorischen Kraftwerken fast immer gegeben. Die überwiegende Menge des derzeit in Westeuropa und auch z.B. in den USA aus Sole gewonnenen Salzes kommt aus Vakuumanlagen.

Im standortbedingten Fall des Inselbetriebes von Salinenanlagen bei uns in Österreich, ohne Zugriffsmöglichkeit auf nieder gespannten Dampf, ist das Verfahren der Thermokompression gegenüber dem Vakuumverfahren jedoch wirtschaftlicher. Dieses in Österreich zur Salzgewinnung aus Sole nunmehr ausschließlich und auch in anderen thermischen Industriezweigen angewandte Thermokompressions-Verfahren wurde bereits in der Mitte des 19. Jahrhunderts von einem Österreicher erfunden und in der Saline Ebensee praktisch versucht. Im Jahre 1855 erschien im Verlag von Friedrich Manz, Wien, eine 43 Seiten umfassende Schrift mit einer Figurentafel unter folgendem Titel:

"Theoretisch-praktische Abhandlung über ein für alle Gattungen von Flüssigkeiten anwendbares neues Abdampfverfahren mittels einer und derselben Wärmemenge, welche zu diesem Behufe durch Wasserkraft in ununterbrochenen Kreislauf versetzt wird.

Mit spezieller Rücksicht auf den Salzsiedeprozess dargestellt von Peter Rittinger, k.k. Sectionsrath (Oberbergrath) in Wien."

In dieser Schrift sind die theoretischen Grundlagen des Verfahrens bereits niedergelegt.

Die Versuche in der Saline Ebensee scheiterten damals jedoch an den in der Eindampfapparatur auftretenden Inkrustationen, weil ein Verfahren zur Entfernung von Härtebildnern aus der Sole noch nicht bekannt war.

Peter Rittinger, aus Mähren gebürtig, ersann diese Erfindung während seiner Tätigkeit als Sektionsrat für das Kunst- und Aufbereitungsfach im Ministerium für Landeskultur und Bergwesen in Wien. Er war nach Beendigung seiner Studien in Olmütz, an der Universität Wien und an der Bergakademie Chemnitz zuerst als Pochwerksdirektor in Chemnitz tätig und später bis zu seiner Berufung an das Ministerium in Wien als Leiter des Bergoberamtes in Joachimstal. Rittinger entwickelte während seiner praktischen Tätigkeit auch Erzaufbereitungsanlagen. Im Jahre 1867 erschien in Berlin ein von ihm verfaßtes Buch "Lehrbuch der Aufbereitungskunde in ihrer neuesten Entwicklung und Ausbildung", das lange als Standardwerk der Aufbereitungskunde angesehen wurde. Im Jahre 1863 wurde Rittinger in den erblichen Ritterstand erhoben und ihm dadurch für seine Leistungen gebührende Anerkennung erwiesen.

Was ist nun die Grundidee des Thermokompressionsverfahrens? Es wird dabei das aus der Sole verdampfte Wasser in Form von Dampf niedrigen Druckes von einem Kompressor aus dem zur Gewinnung von Salz dienenden Verdampferapparat abgesaugt. Der abgesaugte Dampf wird in diesem Kompressor so weit verdichtet, daß er wieder als Heizdampf in die Heizkammer des Verdampferapparates zurückgedrückt werden kann. Dort wird durch Kondensation die im Dampf enthaltene Wärme wieder abgegeben und dadurch neuerlich Wasser aus der Sole verdampft. Die Wärme befindet sich im Kreislauf und wird im Kompressor von einem niederen energetischen Niveau auf ein höheres energetisches Niveau "gepumpt" - daher auch die Bezeichnung "Wärmepumpenverfahren". Seit der Energiekrise vor 11 Jahren ist das Wort "Wärmepumpe" in vieler Munde. Grundsätzlich liegt auch einer Heizungswärmepumpe, welche Wärme z.B. einem Abwasser oder dem Boden entnimmt, dasselbe Prinzip zugrunde. Es handelt sich dabei jedoch um einen geschlossenen Kreislauf des Wärmeträgers, während man es bei der Anwendung dieses Prinzips in der industriellen Verdampfungs-technik mit einem "offenen" Kreislauf zu tun hat.

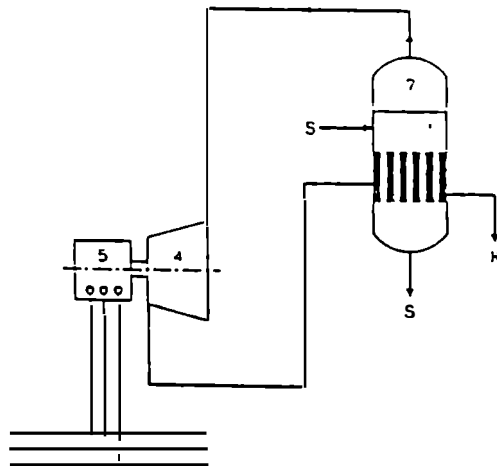


Abb. 5: Thermokompressionsanlage mit elektrisch angetriebenem Dampfkompessor (aus Lit. 9). 4 - Kompressor, 5 - Elektromotor, 7 - Verdampfer, S - Sole-Salz, K - Kondensat

Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist umso größer, je geringer der Temperatur- und Druckniveaunterschied zwischen dem aus dem Verdampfer abgesaugten Dampf und dem als Heizdampf in den Verdampfer zurückgedrückten Dampf gehalten werden kann. In der Salinentchnik beträgt dieser 23°C oder 1,7 bar.

Unter dieser Vorstellung ergibt sich für die derzeit in der Saline Ebensee in Betrieb stehende Thermokompressionsanlage eine Leistungsziffer ϵ prakt. = 18 und ein Gütegrad von 0,94 bezogen auf die Carnot'sche Heizzahl. Das heißt vereinfacht, daß mit der Wärmeenergie von 1 kWh-Antriebsenergie 18 x mehr Wasser aus der Sole verdampft werden kann, als bei direkter Nutzung von elektrischer Energie zur Verdampfung.

Die Voraussetzung für die Erzielung eines so hohen wärmewirtschaftlichen Effektes sind neben einem hohen Entwicklungsstand der eingesetzten Apparate und Maschinen, vor allem saubere Wärmeübergangsflächen in den Heizkammern der Verdampferapparate. Dies setzt eine Reinigung der zur Verdampfung kommenden Rohsole voraus. Das ist die Entfernung der in der Rohsole gelösten Härtebildner, vor allem der Sulfate des Calciums, Magnesiums und Strontiums.

Das Solereinigungsverfahren ist dem Grunde nach ein einfacher Fällungs- und Aussalzungsprozeß, welcher in zwei hintereinander geschalteten Prozessen erfolgt. Im Prozeß I erfolgt die Fällung des Mg^{++} mit Atzkalk als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und Aussalzung von Gips ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) durch Zugabe von Mutterlauge als Na_2SO_4 -Träger, sowie die Kaustifizierung von im Überschuß beigegebenen Atzkalk mit Na_2SO_4 zu NaOH . Die erwähnte Mutterlauge ist die im Eindampfungsprozeß anfallende Restlauge, deren weitere Eindampfung prozeßbedingt nicht mehr erfolgen kann und abgestoßen werden muß.

Nach Sedimentation des ausgefällten $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und von Gips im Reaktor wird diese "halb gereinigte Sole" in einen zweiten Reaktor umgepumpt. Dort erfolgt die Umsetzung der NaOH durch Einleiten von Rauchgas von der Dampfkesselanlage der Saline als CO_2 -Träger und Fällung der in der Sole noch gelösten Ca-Ionen als CaCO_3 . Das auf diesem Wege nicht ausgefällte Calcium muß durch Zusatz von Soda ausgefällt werden. Die Verwendung der Mutterlauge als Na_2SO_4 - und der Rauchgase als CO_2 -Träger ist ein klassischer Recycling-Fall, welcher aber schon seit der Entwicklung dieses Verfahrens durch die Saline Schweizerhalle bei Basel um 1900 praktisch angewandt wird und nicht erst, seitdem "Recycling" mehr oder minder Eingang in die Umgangssprache gefunden hat.

Der bei der Solereinigung anfallende Schlamm ist anorganischer Natur und in seiner Zusammensetzung ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaO -Rückstand und Ton) vom Nebensalzgehalt der Rohsole abhängig.

Trotzdem stellt er der Menge nach ein Problem dar, weil bezogen auf 1 t Salz rd. 50 kg Schlamm anfallen. Bei einer Produktion von 400.000 t Salz/a sind das rd. 20.000 t Schlamm, welche entsorgt werden müssen.

Der Betrieb von modernen Vakuum-Mehrfacheffekt-Anlagen erfordert natürlich ebenso wie jener von Thermokompressionsanlagen eine ausreichende Solereinigung.

Der Effekt dieser Solereinigung ist jedoch nicht nur ein wärmewirtschaftlicher. Es wird dadurch auch die Erzeugung von Salz mit hohem chemischen Reinheitsgrad, wie er beispielsweise für dessen Einsatz in Chloralkali-Elektrolysen erforderlich ist, bis hin zu chem. reinem Salz in ÖAB-Qualität als Ausgangsmaterial für physiologische Kochsalzlösungen möglich.

Beim Pfannenbetrieb war es einfacher, dort setzte sich der ausfallende Gips im Unterkessel und am Pfannenboden ab. Der Pfannenbetrieb wurde alle 2-3 Wochen unterbrochen und der Gips vermengt mit Salz als "Pfannstein" abgeklopft. Das Magnesium ging größtenteils ins Salz, wodurch auch die wesentlich höhere Hygroskopizität des Pfannensalzes gegenüber dem im Verdampferanlagen erzeugten Salz erklärt werden kann.

Die Salinentchnologie erstreckt sich jedoch nicht nur auf Fragen der Wärmetechnik und der anorganisch chemischen Technik im Bereich der Solereinigung.

Besondere Beachtung bedarf die Auswahl der Konstruktionsmaterialien und die trotz Solereinigung immer wieder auftretenden Verkrustungen von Apparateflächen.

Es haben sich im Apparatebau die Materialien Monel, ein Ni-Cu-Werkstoff, sowie Cu-Ni-Fe-Werkstoffe und auch Titan durchgesetzt. Im niederen Temperaturbereich finden austenitische Stähle, Gummierungen oder Kunststoffe Verwendung.

Die mit dem Einsatz hochwertiger Werkstoffe verbundenen hohen Investitionskosten werden kompensiert durch eine hohe Verfügbarkeit der Anlagen, welche durchwegs kontinuierlich betrieben werden. 350 Vollbetriebstage einer modernen Salinenanlage pro Jahr sind heute im praktischen Betrieb durchaus erreichbar.

Die Nachbehandlung des im Wege der Verdampfung des Wassers aus Sole gewonnenen Salzes ist weniger spezifisch. Wir finden eine solche bei anderen anorganischen kristallinen Produkten auch.

Es sind dies folgende Verfahrensschritte:

- Zentrifugieren des aus den Verdampfern ausgeschleusten Salzes in kontinuierlich arbeitenden Zentrifugen. Von dem in Form eines Salz-Sole-Breies aufgegebenen Salz wird in der Zentrifuge die Sole abgeschleudert und in den Prozeß zurückgeführt. Zur Erzeugung hochreinen Salzes wird dieses in der Zentrifuge gleichzeitig mit Kondensat gewaschen. Das zentrifugierte Salz kann so wie es ist, mit geringer Restfeuchtigkeit abgegeben werden. Sämtliches an Chloralkali-Elektrolysen abgegebenes Salz wird so ausgeliefert, und das sind rd. 40 % der Salzproduktion der Salinen in Österreich.
- Für die meisten übrigen Verwendungszwecke, vor allem als Speisesalz, wird das zentrifugierte Salz noch thermisch nachgetrocknet und klassiert, mit Zusätzen vermischt, wie z.B. jodiert, verpackt oder versackt. Für andere Verwendungszwecke wird Salz auch verpreßt und kompaktiert.
Es ist eine nicht unbedeutende Anzahl verfahrenstechnischer Maschinen, über welche das Salz noch läuft bis es z.B. im Salzstreuer auf dem Tisch steht oder auf einem Salzstangerl klebt.

Ein Blick in die Literatur über die Salz- und Salinentechnologie läßt uns auch Namen bedeutender Persönlichkeiten aus dem deutschsprachigen Geistesleben finden, deren einige erwähnt werden sollen. Alexander v. Humboldt verfaßte eine Arbeit mit dem Titel "Versuch über einige physikalische und chemische Grundsätze der Salzwerkskunde", er beschrieb übrigens auch die heute in moderner Ausstattung noch in Betrieb stehenden Meersalzsalinen von Araya, Venezuela. Novalis hat sich hauptberuflich mit dem Salzwesen beschäftigt und war in der sächsischen Salinen-direktion tätig. J.W. v. Goethe hatte mit C.Chr.Fr. Glenck, der in Deutschland und der Schweiz bedeutende Salzlagerstätten erbohrte, engen Kontakt. Er widmete 1828 anlässlich der Eröffnung der Saline Stottenheim C.Chr.Fr. Glenck sogar ein Festgedicht.

J.W. v. Goethe pries das Salz auch mit folgenden Zeilen:
Über alles preis' ich den gekörnten Schnee,
die erst' und letzte Würze jedes Wohlgeschmacks,
das reine Salz, dem jede Tafel huldigt.

Wenn wir an die Saliera von Benvenuto Cellini denken, welche sich in Wien als kostbares Kleinod im Kunsthistorischen Museum befindet, und wir uns nicht nur von der heute notwendigen Technologie zur Erzeugung von Salz beeindruckend lassen, wird es uns sicher gelingen, auch heute noch mit den Worten Goethes einen Bezug zum Salz herzustellen.

Literatur

- EMONS, Hans-Heinz, WALTER, Hans-Henning: Mit dem Salz durch die Jahrtausende (Geschichte des weißen Goldes von der Urzeit bis zur Gegenwart). VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1. Aufl., Leipzig, 1984.
- EMONS, Hans-Heinz, WALTER, Hans-Henning: Zur historischen Entwicklung der Technologie der Siedesalzerzeugung seit dem 16. Jahrhundert. Mitteilung aus der Bergakademie Freiberg, Sektion Chemie, Wissenschaftsbereich Anorganische Chemie, Chem.Techn., 37, H. 8, 1985.
- FOHRER, F.A.: Salzbergbau und Salinenkunde. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1900.
- HATTINGER, G.: Die Sole- und Salzgewinnung Österreichs in der Gegenwart. Kulturzeitschrift Oberösterreich, H.2, Oberösterr. Landesverlag Linz, 1984.
- HUMBOLDT, Alexander von: Südamerikanische Reise. Herausgeb. u. bearb. von K.L. Walter Schomburg, Safari Verlag Berlin, 1967.
- MATL, G.: Die "Wärmepumpe" im industriellen Einsatz bei der Saline Ebensee. VDI-Berichte 1984, 109-121.
- MOLLER, F.v., RANICKI, Marcel Reich: Betrifft Goethe (Rede und Gegenrede, 1832/1982). Artemis Verlag Zürich und München, 1982.
- SCHMID, M.: Technologie der Steinsalzaufbereitung und Siedesalzerzeugung. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale), 1951.
- SCHMOLL, E.: Besondere Aspekte beim Bau von Großverdampferanlagen für die NaCl-Gewinnung. Escher Wyss-Mitteilungen, 47, 34-41; 1974.
- WALTER, Hans-Henning: Zur Entwicklung der Siedesalzgewinnung in Deutschland von 1500 bis 1900 unter besonderer Berücksichtigung chemisch-technologischer Probleme. Dissertation, Bergakademie Freiberg, 1985.