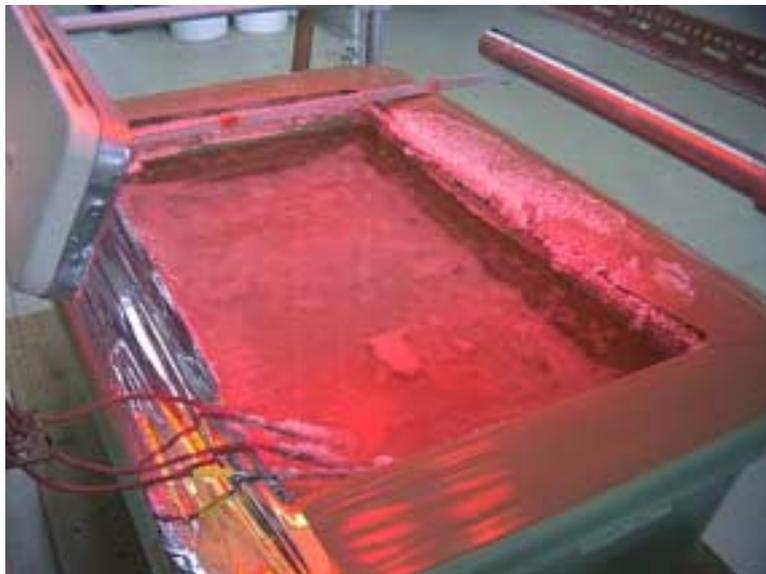


Abschlussbericht

zum Projekt Nr.: 1998-WF-6347

Grundlagenuntersuchungen zur Nutzung von Solarenergie zur Kristallisation und Trennung von Salzen

Laufzeit: 01.01.1999 bis 31.12.2000



Sondershausen, den 13. August 2001

Dr. H. Marx
Geschäftsführer

Inhaltsverzeichnis

1 Beschreibung des Forschungsvorhabens und Definition des Zieles.....	-5-
2 Arbeitsschritte, Lösungswege und Stand von Technik und Wissenschaft.....	-7-
2.1 Arbeitsschritte und Lösungswege	-7-
2.2 Einordnung des Vorhabens im Bezug auf den Stand von Technik und Wissenschaft	-9-
3 Experimentelles	-10-
3.1 Aufbau der Versuchseinrichtung	-10-
3.1.1 Ausstattung und Aufbau.....	-10-
3.1.2 Ausleuchtung der Wannens	-12-
3.1.3 Verdampfungsleistung	-12-
3.2 Untersuchte Salzlösungen.....	-12-
4 Beschreibung der solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesse.....	-13-
4.1 Eindunstung einer Lösung vom Typ A	-13-
4.1.1 Lösungskinetik der Lösungen vom Typ A.....	-13-
4.1.2 Versuchsdurchführung	-14-
4.1.3 Ergebnisse des solaren Eindunstungsprozesses einer Sole vom Typ A....	-15-
4.1.4 Massenströme des solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses einer Sole vom Typ A.....	-17-
4.1.5 Zusammenfassung	-18-
4.2 Eindunstung einer Sole vom Typ B mit hohem CaCl_2 -Anteil zur separaten Gewinnung von Steinsalz und einem Kalirohstoff.....	-19-
4.2.1 Zielsetzungen der Versuche	-19-
4.2.2 Lösungskinetik der Lösungen vom Typ B.....	-19-
4.2.3 Nachbildung des solaren Eindunstungsprozesses einer Sole vom Typ B ($\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$)	-20-
4.2.3.1 Einleitung	-20-
4.2.3.2 Betriebsweise.....	-21-
4.2.3.3 Erster Prozessdurchlauf im Winter.....	-22-
4.2.3.4 Zweiter Prozessdurchlauf im Sommer.....	-25-
4.2.3.5 Übereinstimmung der Ergebnisse beider Durchläufe mit den 25°C Isothermen	-27-
4.2.3.6 Produktqualitäten	-29-
4.2.4 Schematische Massenbilanz des fraktionierten solaren Verdunstungs-Kristallisationsprozesses	-29-

	-2-
4.2.5 Vergleich mit dem Eindunstungsprozess vor Ort.....	-29-
4.2.6 Ergebnisse und Schlussfolgerungen	-30-
4.2.7 Konzept für ein System an solaren Verdunstungsbecken vor Ort.....	-31-
4.3 Solare Eindunstung eines Lösungssystems vom Typ C ($\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) ..	-32-
4.3.1 Zielsetzungen des Versuchs	-32-
4.3.2 Lösungskinetik des Lösungssystems $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	-32-
4.3.3 Nachbildung des solaren Eindunstungsprozesses.....	-34-
4.3.3.1 Herkunft und Zusammensetzung der Ausgangslösung ..	-34-
4.3.3.2 Versuchsbedingungen und Temperaturen in der Lösung.....	-34-
4.3.3.3 Verdunstungsraten.....	-35-
4.3.3.4 Zusammensetzung des Bodenkörpers und der Lösung während der Eindunstung.....	-35-
4.3.3.5 Massenbilanz des Versuchs.....	-37-
4.3.4 Tabellarische Massenbilanz der solaren Verdunstungskristallisation einer Lösung mit NaCl und Na_2SO_4 mit einem Startvolumen von 1000 Liter auf ein Restvolumen von 279 Liter	-38-
4.3.5 Übertragung der Versuchsergebnisse auf mögliche Anwendungsfälle	-39-
4.3.5.1 Einleitung	-39-
4.3.5.2 Gebiete mit ganzjähriger Verdunstungsperiode.....	-39-
4.3.5.3 Gebiete mit temporärer Verdunstungsperiode	-39-
4.3.5.4 Berücksichtigung möglicher Verunreinigungen.....	-40-
4.3.6 Bewertung der Ergebnisse	-40-
4.4 Eindunstung einer Sole vom Typ D zur separaten Gewinnung von Kalirohstoff und Magnesiumsulfat	-42-
4.4.1 Lösungskinetik einer Sole vom Typ D.....	-42-
4.4.2 Solare Verdunstung im Labormaßstab	-43-
4.4.2.1 Einleitung	-43-
4.4.2.2 Umgebungsbedingungen beim Eindunstungsprozess....	-43-
4.4.2.3 Klimatische Bedingungen unmittelbar oberhalb des Flüssigkeitsniveaus während des Eindunstungsprozesses	-44-
4.4.2.4 Chemismus des Eindunstungsprozesses	-44-
4.4.3 Solare Verdunstungskristallisation im Technikumsmaßstab	-47-
4.4.3.1 Zielsetzung.....	-47-
4.4.3.2 Versuchsdurchführung.....	-47-

	-3-
4.4.3.3 Umgebungsbedingungen beim Eindunstungsprozess....	-48-
4.4.3.4 Klimatische Bedingungen unmittelbar oberhalb des Flüssigkeitsniveaus während des Eindunstungsprozesses	-48-
4.4.3.5 Temperaturen während des solaren Verdunstungsprozesses	-50-
4.4.3.6 Die Verdunstungsrate in Abhängigkeit vom Dichteanstieg der Lösung	-51-
4.4.3.7 Chemismus des Eindunstungsprozesses	-52-
4.4.3.8 Betrachtung von Lösungsschichtungen	-53-
4.6.3.9 Die kristallinen Bodenkörper.....	-55-
4.4.4 Schematische Massenbilanz des fraktionierten solaren Verdunstungsprozesses einer Sole vom Typ D im Technikumsmaßstab...	-58-
5 Eindunstung verschiedener Solen unter dem Einfluss natürlicher Solarstrahlung und Witterungsbedingungen.....	-59-
5.1 Zielsetzung und Durchführung des Untersuchungsprogramms	-59-
5.2 Verdunstungsraten unter natürlichen Bedingungen in Sondershausen.....	-59-
5.3 Temperaturen und Temperaturprofile in den einzelnen Wannen im Versuchsverlauf	-61-
5.4 Lösungszusammensetzung.....	-65-
5.5 Dichteschichtung und Schichtung der Lösungszusammensetzung in Lösung-2 und Lösung-3	-66-
5.6 Schlussfolgerungen	-67-
6 Experimentelle Untersuchungen zur Trennung von Kristallisationsgemischen aus Einzel- und Doppelsalzen aus solaren Eindunstungsprozessen durch verschiedene physikalische Methoden	-68-
6.1 Siebklassierung	-66-
6.2 Trennung von NaCl und Kalimineralen durch Flotation mit N-alkyl-Morpholin ...	-69-
6.3 Doppelsalzzersetzung und anschließende Trennung.....	-70-
7 Unterstützende Berechnung von jahreszeitlichen Regimen der solaren Verdunstungskristallisation am Beispiel des Lösungstyps B	-71-
7.1 Einleitung	-71-
7.2 Klimatische Bedingungen im Zentraliran im Vergleich mit zwei anderen ariden Regionen	-71-
7.3 Ermittlung der Verdampfungskoeffizienten konzentrierter Lösungen in Abhängigkeit von der Verdunstungsrate von Wasser.....	-75-

	-4-
7.4 Berechnung von Verdunstungsraten.....	-75-
7.4.1 Berechnungsmethode.....	-75-
7.4.2 Ergebnisse	-78-
7.5 Berechnung der Kristallisatmengen und deren Zusammensetzung in den verschiedenen Verdunstungsbecken im jahreszeitlichen Verlauf	-80-
7.6 Schlussfolgerungen	-84-
8 Zusammenfassung	-86-
Anlagen	-88-
Anlage-1: Bilddokumentation zur flotativen Trennung von Steinsalz und Carnallit.	-89-
Anlage-2: Jahresgang der mittleren monatlichen Verdunstung von quasi salzfreiem Wasser sowie der mittleren monatlichen Niederschlagsmenge an der Wetterstation Khor Biabanak. (Beobachtungszeitraum 1992-1995).....	-97-
Anlage-3: Schematische Darstellung wesentlicher Einflussfaktoren für solare Verdunstungsprozesse und deren Wechselwirkungen untereinander sowie auf die solare Verdunstung.....	-99-
Anlage-4: Berechneter Jahresmittelwert der Tagesverdunstung von quasi salzfreiem Wasser und Lösungen vom Typ B mit unterschiedlichen Salzgehalten für den Zentraliran.....	-101-
Anlage-5: Berechneter Jahresgang der monatlichen Verdunstung von quasi salzfreiem Wasser und von Lösungen vom Typ B mit unterschiedlichen Salzgehalten für den Zentraliran.....	-103-

1 Beschreibung des Forschungsvorhabens und Definition des Zieles

Das Forschungsvorhaben beinhaltet grundlegende Untersuchungen zur Nutzbarkeit der Solarenergie für die Kristallisation und Trennung von verschiedenen Mineralsalzen aus Salzlösungen mit mehreren Komponenten. Durch die Untersuchungen sollen wissenschaftliche Grundlagen für die fraktionierte Kristallisation verschiedener Salze aus natürlichen Vorkommen unter Nutzung der Solarenergie durch Wasserverdunstung geschaffen werden. Solarenergie ist die billigste und ökologisch günstigste Energieform und wird seit langem zur Gewinnung von Kochsalz aus dem Meerwasser in Salzgärten genutzt. Andere Salze wie Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Calciumsalze und Doppelsalze lassen sich ähnlich wie Kochsalz (NaCl) durch Solarverdunstung gewinnen. Meistens entsteht dabei ein ebenso vielkomponentiges Salzkristallisat wie die einzudunstende Sole Salzkomponenten hat. Die Trennung solcher Salzgemische aus Solarponds ist meistens sehr schwierig.

Ziel dieser Arbeit ist die Nachbildung von Eindunstungsprozessen mittels Solarenergie. Untersuchungsschwerpunkt ist Kristallisation und Trennung von Salzen aus vielkomponentigen Mineralsalzlösungen. Zur Auftrennung der Salze wird eine fraktionierte Kristallisation durch mehrere in einer Sequenz angeordnete Eindunstungsstufen in Verbindung mit einer flotativen Mineralsalztrennung der erhaltenen kristallisierten Gemische von Einzel- und Doppelsalzen im Labor- und Technikumsmaßstab angestrebt.

Im Rahmen des Projektes sollen Methoden entwickelt bzw. evaluiert werden, welche die Nachbildung der Prozesse der solaren Wasserverdunstung aus hochkonzentrierten mehrkomponentigen Solen im Dichtebereich von 1,20 - 1,45 g/cm³ im Labor- und Technikumsmaßstab und in Berechnungsmodellen gestatten.

Dabei sollten folgende Fragen beantwortet werden:

Inwieweit lassen sich solare Verdunstungsvorgänge im Labor- und Technikumsmaßstab nachbilden und inwieweit stimmen die erhaltenen Ergebnisse mit realen Prozessabläufen in Solarponds überein?

Inwieweit lassen sich die Prozesse der fraktionierten Salzkristallisation rechnerisch modellieren und inwieweit stimmen die Berechnungsergebnisse mit realen Prozessabläufen überein?

Welche anderen Möglichkeiten bestehen zur Trennung des Kristallisatgemisches bei vielkomponentigen Systemen, wenn die fraktionierte Kristallisation nicht möglich ist?

Die Lösung dieser Aufgabe ist der Schlüssel für eine Entwicklung von Kaliverarbeitungsverfahren für kalihaltige Mineralsalzsolen bei denen die Sonnenenergie zur Kristallisation der Salze genutzt wird.

Solche Verfahren haben mittelfristig große Anwendungschancen und lassen sich mit den in Thüringen erstmalig entwickelten Verfahren der Aussolung von Kali- und Mineralsalzlagerstätten kombinieren.

Diese mit Solarenergie arbeitenden Kristallisations- und Trennverfahren sind stets auf den jeweiligen Rohstoff zugeschnittene Unikate und bedürfen dringend einer wissenschaftlichen Fundierung durch Grundlagenuntersuchungen.

Die Gewinnung von Kalisalzen, Natriumsalzen und anderen Mineralsalzen aus Natursolevorkommen, solotechnisch gewonnenen Solearten und Meerwasser bzw. Bittern ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch sehr günstig. Die Solarenergie wird direkt zur Verdunstung des Wasseranteiles aus der Lösung genutzt und ist die ökonomisch als auch ökologisch günstigste Art der Energieanwendung, vor allem in ariden Klimagebieten.

Die Kristallisationsfolge von Salzen aus verschiedenen Soletypen unter Solareindunstung, die Möglichkeiten der fraktionierten Kristallisation im Solarpond selbst als auch die physikalische Trennung

von Salzgemischen aus solaren Verdunstungskristallisationen sind im Rahmen des beantragten Projektes zu untersuchen und für verschiedene Solezusammensetzungen experimentell zu bestimmen.

Dabei hat die Modellierung realer Prozesse, die in Solarponds ablaufen, im Rahmen des Projektes zentrale Bedeutung.

Eine zu untersuchende Hauptrichtung ist der Aufbau eines Versuchsstandes, jeweils im Labormaßstab (Beckengröße ca. 20 l) und im Technikumsmaßstab (Beckengröße ca. 800 l). Die Durchführung entsprechender Versuche und die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse dient dazu, das Verhalten großer Eindunstungsbecken im Zusammenspiel mit verschiedenen klimatischen Parametern wie Sonneneinstrahlung, Wind, Niederschlag, Tag-Nacht-Temperaturunterschiede realistisch wieder zu spiegeln. Eine computergestützte Messdatenerfassung erleichtert eine umfassende Protokollierung der Messdaten. Die Betrachtungen sollen auf komplizierte Stoffsysteme mit bis zu 6 verschiedenen Komponenten ausgedehnt werden.

Diese Aufgabenstellung beinhaltet eine Grundlagenforschung, da die Nachbildung von Prozessen mit Anwendung von Solarenergie zur Salzkristallisation entweder nur bei einfachen Stoffsystemen - wie die Auskristallisation von Natriumchlorid aus Meerwasser - oder empirisch in realen großvolumigen Anlagen vor Ort ohne Variationsmöglichkeiten der Einflussfaktoren möglich ist.

Eine weitere Aufgabe der Grundlagenforschung auf diesem Gebiet ist die Evaluierung dieser Modellanordnungen durch Vergleich der im Labor- und Technikumsmaßstab erhaltenen experimentellen Ergebnisse mit realen Prozessabläufen in der Natur. Dazu werden Vergleiche sowohl mit Sonneneindunstungskristallisationen im Versuchsmaßstab in Deutschland als auch ein Ergebnisvergleich mit zugänglichen Daten aus Eindunstungsbecken in verschiedenen Ländern durchgeführt (Indien, Iran, Äthiopien, Jordanien).

Um das Zusammenspiel zwischen den wesentlichen klimatischen Parametern, der Verdunstung und der Lösungs- und Kristallisationszusammensetzung im Rahmen eines empirischen Ansatzes zu erfassen, wird neben den Experimenten auch ein mathematisches Berechnungsmodell entwickelt und mit den Versuchsergebnissen bzw. Daten vor Ort abgeglichen.

Die aus solaren Eindunstungsprozessen mehrkomponentiger Stoffsysteme, wie des Systems K-Na-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O, resultierenden Salze bestehen in der Regel aus einem Gemisch von NaCl, KCl, Carnallit-Kainit und z. T. noch weiteren Salzen, welches entweder durch die Steuerung des solaren Eindunstungsprozesses fraktioniert werden kann oder aber nachträglich durch weitere, möglichst physikalische Trennungsmethoden in Einzelsalze bzw. möglichst reine Doppelsalze zerlegt werden muss. Diese beiden Aufgabenstellungen, Stofftrennung entweder durch fraktionierte Kristallisation von Einzel- und Doppelsalzen durch mehrere sequenziell angeordnete Eindunstungsstufen oder durch die physikalische Stofftrennung durch spezielle Flotationsverfahren sind weitere Untersuchungsgegenstände im Rahmen des beantragten Projektes. Dabei kommt der Trennung von NaCl und kalihaltigen Doppelsalzen eine besondere Bedeutung zu.

Insgesamt soll durch die durchzuführenden Untersuchungen ein Beitrag zur Verwendbarkeit der Sonnenenergie als Energiequelle für die Kristallisation und Trennung von Salzen aus mehrkomponentigen bis zu 6 Komponenten bestehenden Soletypen geleistet werden, welche entweder in der Natur vorkommen oder durch Aussolungsprozesse aus vorhandenen Salzlagerstätten gewonnen werden können und technisch bedeutsam sind.

2 Arbeitsschritte, Lösungswege und Stand von Technik und Wissenschaft

2.1 Arbeitsschritte und Lösungswege

Die Untersuchungen untergliedern sich in die Vorbereitung, Durchführung und Auswertung von Versuchen im Labor- und Technikumsmaßstab zur solaren Eindunstungskristallisation verschiedener, teils bis 6 komponentiger Salzlösungen sowie der Gewinnung, Charakterisierung und Trennung der erhaltenen Kristallisate.

Dabei wird entweder die Strategie verfolgt, durch Ausnutzung der unterschiedlichen Salzlöslichkeiten bereits Trennungen im Kristallisationsverlauf selbst, durch fraktionierte Kristallisation herbeizuführen oder wo dieses nicht möglich ist, das mehrkomponentige Kristallgemisch anschließend durch vorwiegend physikalische Methoden, insbesondere flotative Trennung, zu zerlegen.

Der gewählte Lösungsweg verfolgt einerseits die Evaluierung von im Labor- und Technikumsmaßstab erhaltenen Ergebnissen für deren Anwendung in großen Solarponds und umgekehrt die Nachbildung realer empirischer Prozesse in quasikontinuierlich arbeitenden Apparaturen unter definierten Einstrahlungs- und Verdunstungsbedingungen. Letztendlich steht die Entwicklung oder Weiterentwicklung entsprechender Berechnungsmodelle im Programm.

Die Bearbeitung erfolgt in folgenden Arbeitsschritten:

Arbeitsschritt 1:

Aufbau von Versuchseinrichtungen im Labor- und Technikumsmaßstab zur experimentellen Untersuchung von Verdunstungs- und Kristallisationsvorgängen unter Einwirkung von Strahlungsenergie

Aufbau eines Versuchsstandes zur solaren Eindunstungskristallisation von Solen im Labormaßstab mit einer Beckengröße von 20 l zur Simulation der Wasserverdunstung an der Beckenoberfläche, geeignet für eine Eindunstungskristallisation von mehrkomponentigen Solen im Dichtebereich $1,10$ bis $1,45 \text{ g/cm}^3$.

Aufbau eines Versuchsstandes zur solaren Eindunstungskristallisation von Solen im Technikumsmaßstab, bestehend aus 4 Eindunstungsbecken mit Beckengrößen von je 800 Liter Inhalt, Infrarotstrahlern, Warmluftgeneratoren, Mess- und Kontrolleinrichtungen und Steuereinrichtungen zur Simulation eines Tag-Nacht-Rhythmus.

Aufbau eines Versuchsstandes zur solaren Eindunstungskristallisation, bestehend aus drei Versuchsbecken mit Beckengrößen von ca. 1 m^3 zur Aufstellung im Freien (Vergleichssystem).

Arbeitsschritt 2:

Experimentelle Untersuchung von solaren Eindunstungsprozessen im Labormaßstab mit verschiedenen Soletypen

Bestimmung der Lösungsmetamorphose, der Kristallisationsfolge der Salze und der Prüfung möglicher Ansatzpunkte für die fraktionierte Kristallisation verschiedener Salze.

Darstellung der Ergebnisse zur Konzentrationsentwicklung im Löslichkeitsdiagramm.

Feststellung stabiler und metastabiler Gleichgewichtszustände.

Charakterisierung der erhaltenen Kristallisate.

Arbeitsschritt 3

Experimentelle Untersuchung von solaren Eindunstungsprozessen im Technikumsmaßstab mit verschiedenen Soletypen bei quasikontinuierlicher Prozessführung und Versuchsdauern von ca. 4 Wochen je Einzelversuch

Bestimmung der Lösungs- und Kristallisationsmetamorphose, der Kristallisationsfolge der Salze und der Prüfung möglicher Ansatzpunkte für die fraktionierte Kristallisation in verschiedenen Becken.

Darstellung der Ergebnisse der Konzentrationsentwicklung im Löslichkeitsdiagramm.

Feststellung stabiler und metastabiler Gleichgewichtszustände und Übersättigungen in den einzelnen Verdunstungsbecken.

Untersuchung zur Dichte- und Temperaturschichtung in den Becken und zum Ausgleich innerhalb des Tag-Nacht-Rhythmus.

Charakterisierung der erhaltenen Kristallisate.

Arbeitsschritt 4

Vergleich von natürlichen und künstlichen Klimafaktoren auf den Kristallisationsablauf in Solarponds (Evaluierung der Ergebnisse)

Bestimmung der Übereinstimmung bzw. der typischen Unterschiede im Kristallisationsverlauf durch Vergleich der Soleeindunstung in der Technikumsversuchsapparatur mit Infrarotstrahlern, der Vergleichsapparatur mit natürlicher Solarstrahlung und der Eindunstung in großen Versuchsbecken, soweit zugänglich, mit natürlicher Solarstrahlung und weiteren ariden Klimafaktoren.

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen.

Arbeitsschritt 5

Experimentelle Untersuchungen zur Trennung von Kristallisationsgemischen aus Einzel- und Doppelsalzen aus solaren Eindunstungsprozessen durch verschiedene physikalische Methoden

Siebklassierung
NaCl-Flotation mit Morpholin
Doppelsalzersetzung und anschließende Trennung

Bestimmung der günstigsten Möglichkeit zur Trennung der Mischkristallisate, insbesondere zur NaCl-Abtrennung aus NaCl-Carnallit-Kristallisaten und zur NaCl-Abtrennung aus NaCl-Kainit-Kristallisaten.

Arbeitsschritt 6

Entwicklung von Berechnungsmethoden sowie eines Berechnungsmodells zur Berechnung der Kristallisationsfolge, Stoffmengen und Konzentrationsänderungen für die solare Verdunstungskristallisation, Ergebnisauswertung und Abschlussbericht mit folgenden Grundaussagen

Berechnungsmöglichkeiten solarer Verdunstungskristallisationsprozesse für mehrkomponentige Salzlösungen.

Berechnungsmöglichkeiten für die Kristallisationsfolge und zur fraktionierten Trennung.

Berechnungs-Bilanzmodell und dessen Übereinstimmung mit praktischen Ergebnissen und Versuchen.

Übertragbarkeit der Ergebnisse vom Versuchsmaßstab auf reale Dimensionen eines einzelnen Solarponds und eines Solarpondsystems.

Bewertung der Effektivität der Solareindunstung zur Gewinnung und Trennung verschiedener Mineralsalze aus mehrkomponentigen Solen.

2.2 Einordnung des Vorhabens im Bezug auf den Stand von Technik und Wissenschaft

Bisher werden mit Solarenergie arbeitende Verfahren hauptsächlich zur Gewinnung von Kochsalz (NaCl) aus dem Meerwasser eingesetzt. Das geschieht in einer Vielzahl von Ländern mit entsprechenden Klimabedingungen. Die Gewinnung von Kali- und Mineralsalzen erfolgt vor allem am Toten Meer (Israel, Jordanien).

Solarenergie lässt sich auch für die Salzgewinnung aus Natursolen anwenden, dabei gibt es nur einzelne Anwendungen, beispielsweise am Großen Salzsee in den USA.

Komplizierte Natursolevorkommen in verschiedenen Ländern wie Indien, Iran, Türkei und China sind meistens so kompliziert zusammengesetzt, dass für deren Aufarbeitung zu verkaufsfähigen Einzelsalzen die entsprechenden Grundlagen fehlen. Das Gleiche trifft zu auf Mineralsalz- und Kalivorkommen in Ostafrika, Usbekistan, Kongo und Südamerika, welche sich nach dem in Thüringen entwickelten Aussolverfahren durch Bohrlöcher aussolen lassen, wobei eine aus mehreren verschiedenen Salzkomponenten bestehende Sole anfällt, welche ebenfalls möglichst energiesparend in Einzelsalze getrennt werden muss.

Als kostenlose und gleichzeitig ökologisch günstigste Energieform kommt Sonnenenergie in Frage, welche in Solarponds eine Wasserverdunstung herbeiführt und eine Salzkristallisation bewirkt. In der Regel entstehen aber komplizierte Salzgemische, welche sich schwer trennen lassen. Für dieses Problem sind in Grundlagenuntersuchungen neue Ansatzpunkte für eine Lösung zu schaffen.

Für die Trennung von Salzgemischen kommen chemische und physikalische Verfahren in Frage. Chemische Verfahren und Umkristallisationen sind in der Regel zu aufwendig bzw. energieintensiv.

Im Rahmen des Vorhabens sollen vor allem flotative Trennungen untersucht werden. Flotation mit Alkylaminen ist Stand der Technik und weltweit vor allem für einfache Gemische (KCl + NaCl) in Anwendung. Im Rahmen des Vorhabens soll die NaCl-Abtrennung aus Kristallisationsgemischen mittels N-Alkylmorpholin untersucht werden.

Dazu gibt es bisher wenig Untersuchungen in rein chloridischen Systemen. Trennungen in chloridisch-sulfatischen Einfach- und Doppelsalzsyste men sind praktisch wissenschaftliches Neuland, aber von höchstem Interesse.

Solare Eindunstungskristallisationen komplizierter Natursolen, welche entweder durch fraktionierte Kristallisation oder in Verbindung mit einer ebenfalls energiesparenden flotativen NaCl-Abtrennung arbeiten, sind sehr effektive Verfahren, deren Grundlagen erarbeitet werden müssen, deren Lösung jedoch einen hohen Neuheitswert aufweist und neue technologische Vorgehensweisen eröffnet.

Bisher standen für die Entwicklung von Kristallisationsprozessen in „Solar Ponds“ entweder die Lösungsgleichgewichte zur Verfügung oder es mussten langwierige Eindunstungsversuche vor Ort durchgeführt werden.

Im Folgenden wird über eine Versuchsanlage berichtet, mit der solare Verdunstungs-/Kristallisationsprozesse in „Solar Ponds“ im Labor- oder Technikumsmaßstab nachgebildet werden können. Vorteilhaft ist dabei, dass die Prozesse flexibel und zeitsparend untersucht werden können.

3 Experimentelles

3.1 Aufbau der Versuchseinrichtung

3.1.1 Ausstattung und Aufbau

Es wurde eine Versuchsanlage aufgebaut, erprobt und betrieben, die sich zur Nachbildung von Technologien zur solaren Verdunstung eignet. Das Ziel der Anlage hierbei ist, die erhaltenen Daten zu verwenden, um eine Bewertung der solaren Verarbeitung von Salzsolen zu ermöglichen.

Der prinzipielle Versuchsaufbau wird durch die nachfolgende schematische Darstellung in Abb. 1 verdeutlicht:

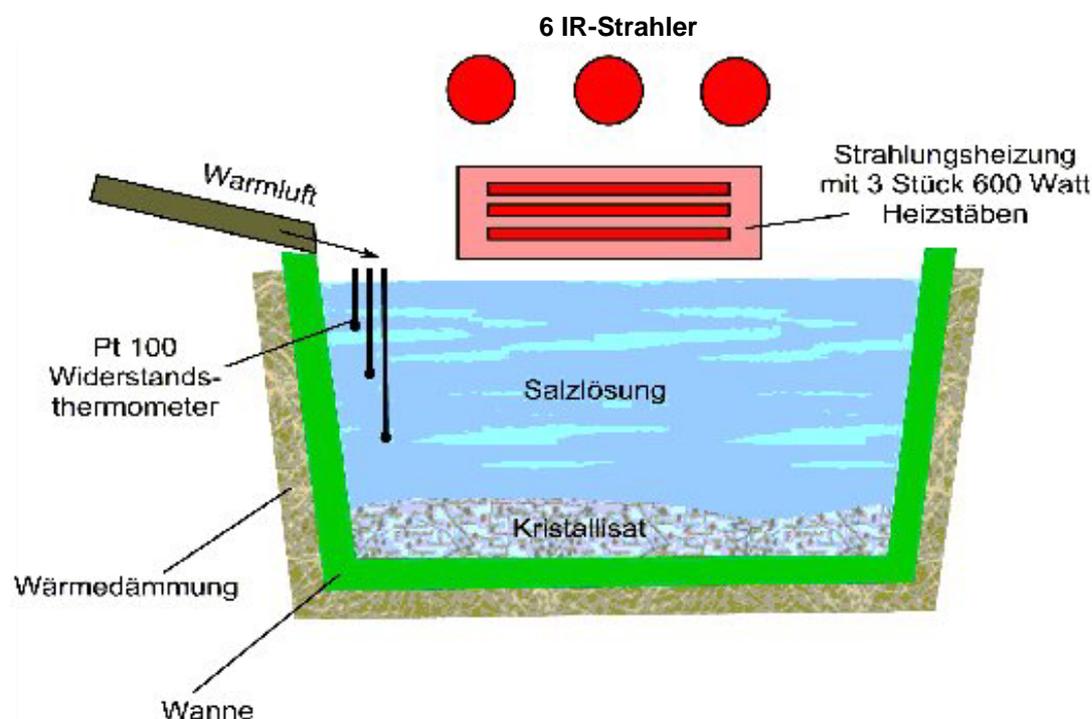


Abb. 1. Schematischer Aufbau der Versuchseinrichtung zur Modellierung eines solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses

Über die Aufgabenstellung hinausgehend wurden als Basis des Versuchsstandes vier Wannen mit einem Volumen von 500 l und einer Tiefe von 70 cm aufgestellt. Jede einzelne Wanne wurde mit Steinwolle an den Seitenflächen isoliert. Pro Wanne befanden sich in einer Höhe von 42 cm oberhalb des Wannenrandes sechs Infrarot-Wärmestrahler mit einer Leistung von je 150 W. Sie waren auf einer Fläche von 50x50 cm über dem Zentrum der Wanne angeordnet. Ca. 10 cm oberhalb des Wannenrandes waren seitlich Heizstrahler angebracht, die in das Zentrum der Flüssigkeitsoberfläche der Wannen gerichtet waren. Die Heizleistung der Strahler ließ sich in drei Stufen auf 600 W, 1200 W und 1800 W einstellen. Jede Wanne war mit einem Lüfterhitzer ausgestattet, dessen Heizleistung stufenlos zwischen einer Lufttemperatur von 20 °C und 600 °C einstellbar war. Alle vier Lüfterhitzer waren an einem Niederdruck-Gebläse angeschlossen, das einen maximalen Luftdurchsatz von 3600 l min^{-1} (d. h. pro Lüfterhitzer 900 l min^{-1}) erzeugte. Um den Luftstrom möglichst gleichmäßig über die Flüssigkeitsoberfläche zu verteilen, wurde der Lüfterhitzer mit Schlitzdüsen versehen. Weiterhin wurden in jeder Wanne drei Pt-100 Temperaturfühler zur Messung der Temperaturen der Solen installiert, die eine kontinuierliche Temperaturmessung in Tiefen von 30 cm, 20 cm und unmittelbar unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche

ermöglichten. Eine Regel und Steuereinheit registrierte die Messdaten von insgesamt 12 Temperaturfühlern kontinuierlich und regelte durch An- und Abschalten der IR-Strahler die Energiezufuhr. Die Heizstrahler dienten als „Grundlast“ und wurden deshalb kontinuierlich betrieben. Die Mess- und Steuerdaten wurden protokolliert und mit einem angeschlossenen PC gespeichert. Die hierfür verwendete kommerzielle Software erlaubte ein An- und Abfahren der gesamten Anlage bzw. einzelner Bauteile der Anlagen nach Zeit und Datum.



a)



b)



c)

Abb. 2. Aufbau des Versuchsstandes zur solaren Verdunstung von Salzsolen a) totale Frontansicht, b) Frontansicht der Wanne-1 c) Seitenansicht der Wanne-1. Die Bauteile der Anlage je Wanne sind 1. IR-Strahler (6 X 150W je Wanne); 2. Heizstrahler (600/1200/1800 W); 3. Niederdruckgebläse 900 Liter/Min.; 4. Lufterhitzer und 7. Pt-100 Temperaturfühler. Die Messdatenaufnahme und Regelung per PC und externer Schnittstelle 5. sowie die Stromversorgung 6. erfolgt zentral für alle vier Wannen.

Für Untersuchungen in kleineren Maßstäben bis zu Wannen von 20 l ist es möglich, die Wannen auszutauschen bzw. kleinere Gefäße in die 500 l Wannen einzuhängen bzw. statt der 500 l Wannen aufzustellen (siehe Abb. 2). Die beschriebenen peripheren Einrichtungen (IR-Strahler, Heizstrahler, Warmluftgebläse, Temperaturfühler mit Datenerfassungseinheit usw.) können dann ohne Einschränkungen für die kleineren Wannen verwendet werden.

3.1.2 Ausleuchtung der Wannen

Um einerseits sicherzustellen, dass der von den jeweils sechs IR-Strahlern ausgehende Lichtkegel möglichst vollständig auf die Flüssigkeitsoberfläche trifft, und um andererseits eine möglichst gleichmäßig beleuchtete Flüssigkeitsoberfläche zu erhalten, spielt der Abstand der IR-Strahler vom Flüssigkeitsspiegel eine wichtige Rolle. Es hat sich die Höhe von 42 cm oberhalb vom oberen Wannenrand für die IR-Strahler als geeignet herausgestellt.

3.1.3 Verdampfungsleistung

Um für Wasser den Einfluss der einzelnen Komponenten auf die Verdampfungsleistung in den Wannen zu ermitteln, wurden die Parameter Luftzufuhr und Temperatur des Luftstroms, Höhe der IR-Strahler über dem Wannenrand und Leistungsaufnahme der Quarzstrahler in fünf verschiedenen Experimenten variiert (Abb. 2). Folgende Einstellungen wurden gewählt:

- a) Luftstrom: ohne; IR-Strahler: 900 W und 70 cm oberhalb Wannenrand; Heizstrahler: 0 W
- b) Luftstrom: 50 °C; IR-Strahler: 900 W und 70 cm oberhalb Wannenrand; Heizstrahler: 0 W
- c) Luftstrom: 200 °C; IR-Strahler: 900 W und 42 cm oberhalb Wannenrand; Heizstrahler: 0 W
- d) Luftstrom: 200 °C; IR-Strahler: 900 W und 42 cm oberhalb Wannenrand; Heizstrahler: 600 W
- e) Luftstrom: 200 °C; IR-Strahler: 900 W und 42 cm oberhalb Wannenrand; Heizstrahler: 1800 W

Bei einer Betriebsdauer der Anlage von 12 Stunden pro Tag wurde über mehrere Tage die mittlere Verdampfungsrate der verschiedenen Lösungen bestimmt.

3.2 Untersuchte Salzlösungen

Die Untersuchungen zur Nutzung der Solarenergie zur Eindunstung von Salzlösungen und zur Kristallisation der darin enthaltenen Salzkomponenten wurden an Lösungen folgender Typen untersucht:

- A) Lösungen des Typs KCl – NaCl – H₂O mit geringen Beimengungen an CaSO₄ und MgCl₂
- B) Lösungen des Typs MgCl₂ – KCl – NaCl – H₂O mit teils großen Anteilen an CaCl₂
- C) Lösungen des Typs NaCl - Na₂SO₄ - H₂O
- D) Lösungen des Typs MgCl₂ - MgSO₄ - KCl - NaCl - H₂O

Alle diese Salzlösungen kommen in der Natur vor oder entstehen durch Aussolung von Salzlagerstätten bzw. als Lösungen in Verarbeitungsprozessen z. B. (Typ C bei der Herstellung und Thenardit aus Naturglaubersalz und Steinsalz). Der Mineralsalzinhalt dieser Lösungen kann zu Düngemitteln verarbeitet werden oder ist eine Rohstoffbasis für die chemische Industrie.

Vorzugsweise sollen die Inhaltsstoffe durch eine fraktionierte Kristallisation bereits eine Vorseparation erfolgen, um die Weiterverarbeitung zu marktfähigen Produkten zu vereinfachen.

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Eindunstungsversuche näher erläutert.

4 Beschreibung der solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesse

4.1 Eindunstung einer Lösung vom Typ A

4.1.1 Lösungskinetik der Lösungen vom Typ A

Die Lösungen des Typs KCl – NaCl – H₂O (die Nebenkomponten sollen zunächst unberücksichtigt bleiben) entstehen beim Kontakt von Wasser mit Salzgesteinen, welche KCl und NaCl enthalten. Dieses Gestein wird als Sylvinit bezeichnet. Es enthält etwa 30 % KCl und 70 % NaCl. Größere Vorkommen an Natursole der genannten Zusammensetzung sind nicht bekannt. Diese Lösungen werden durch das Verfahren der untertägigen Aussolung hergestellt und anschließend zu Kalidünger und möglicherweise zu Steinsalz weiterverarbeitet. Im nachfolgenden Löslichkeitsdiagramm ist der Eindampfungspfad der Sylvinitlösung dargestellt.

Löslichkeiten im System K-Na-Cl-H₂O

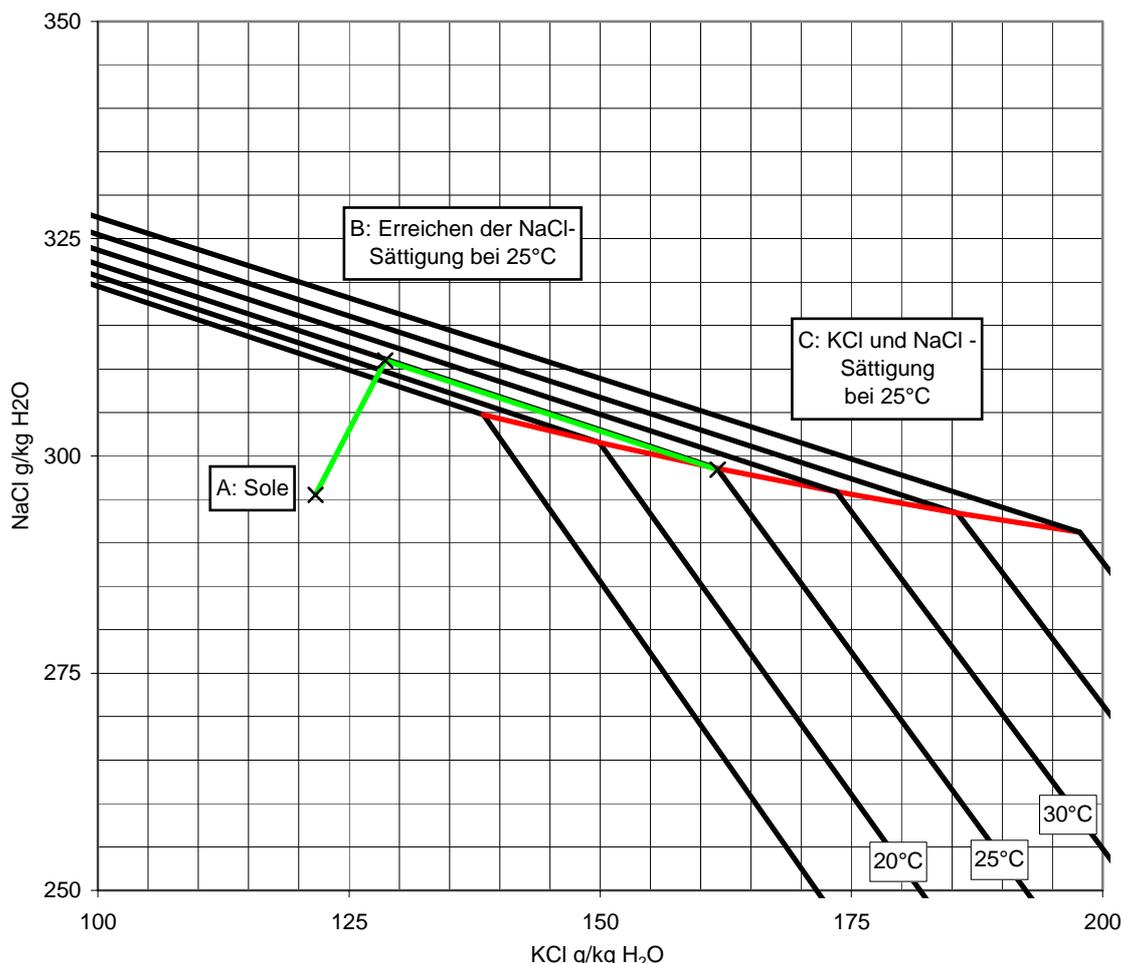


Abb. 1. Gleichgewichtsdigramm des Lösungssystems NaCl-KCl-H₂O und Eindunstungspfad der Sole vom Typ A

Ausgehend von der durch Solung gewonnenen Sole (ca. 105 g/l KCl und 255 g/l NaCl bzw. 122 g KCl /1000 g Wasser und 295 g NaCl / 1000 g Wasser) erfolgt die Eindunstung der Sole z.B. in Solarponds zunächst bis zum Schnittpunkt mit der 25°C Isotherme zum Punkt B (128 g KCl /1000 g Wasser und 311 g NaCl / 1000 g Wasser). Bis zu diesem Punkt ist noch kein Salz aus

der Lösung auskristallisiert. Durch die weitere Eindampfung der Lösung wird die NaCl-Sättigungskonzentration überschritten und es kommt zur Kristallisation von NaCl. Unter Konzentrationszunahme der KCl-Komponente und gleichzeitiger Konzentrationsverringerung der NaCl-Komponente wird im Punkt C (162 g KCl / 1000 g Wasser und 298 g NaCl / 1000 g Wasser) ein in diesem System invarianter Punkt bei KCl- und NaCl-Sättigung bei 25 °C erreicht.

Das bedeutet, dass bei weiterer Eindunstung die Kristallisate des KCl und NaCl entsprechend dem in der Lösung vorhandenen stöchiometrischen Verhältnis (in diesem Fall von 162/298) gleich 1 zu 1,84 ausfallen. Insgesamt hat das entstehende Kristallisat aber einen höheren Anteil an NaCl, weil in der Anfangsphase wie beschrieben nach dem Erreichen der NaCl-Konzentration nur die Komponente NaCl ausfällt. Beim großtechnischen Prozess und bei der Totaleindampfung im Technikum wird das KCl/NaCl-Massenverhältnis des Kristallisates wie in der Anfangslösung sein (105 zu 255 bzw. 1:2,43) oder 29,2 Ma-% KCl und 70,8 Ma-% NaCl. In der Kaliindustrie ist auch die Angabe in % K₂O üblich. In diesem Fall würde das Kristallisat zu etwa 18 % K₂O enthalten.

Außer den beschriebenen Hauptkomponenten enthält die Sole meistens etwas CaSO₄ und MgCl₂. Deshalb ist ein Nebenbestandteil im Kristallisat ein Anteil von CaSO₄, das in Form von Anhydrit (CaSO₄), Halbhydrat (CaSO₄ · 0,5 H₂O), Gips (CaSO₄ · 2 H₂O) oder auch Syngenit K₂Ca(SO₄)₂ · H₂O anfallen könnte. Die Art des sulfatischen Salzes und die Verwachsungsverhältnisse der einzelnen Komponenten herauszufinden ist ein wichtiger Versuchsbestandteil.

Die Anreicherung der Komponente MgCl₂ soll nur bis unterhalb ihrer Sättigungskonzentration erfolgen (z. B. noch keine Kristallisation von Carnallit), damit ein weitgehend reines Kristallisatgemisch aus Halit und Sylvit entsteht.

4.1.2 Versuchsdurchführung

Mit einer Menge von 517 Liter einer annähernd an NaCl gesättigten Lösung mit einer Zusammensetzung laut Tab. 1 wurde in einer Wanne mit einem Fassungsvermögen von 570 Litern ein solarer Verdunstungs-/Kristallisationsprozess durchgeführt. Über einen Zeitraum von 97 Tagen wurde außerhalb der Wochenenden ein Tag/Nacht-Rhythmus im 12-stündigen Wechsel beim Eindunstungsprozess eingehalten.

Tab. 1. Zusammensetzung der Ausgangslösung im solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozess einer Sole vom Typ A

Dichte	g/cm ³	1,225 (20°C)
CaSO ₄	g/l	3,25
CaCl ₂	g/l	0,07
MgCl ₂	g/l	4,23
NaCl	g/l	249,0
KCl	g/l	100,5
Wasser	g/l	868

Die Lösung mitsamt Kristallisat verblieb bis zu einem Eindunstungsgrad von 88 % in dieser Wanne. Bis zu diesem Eindunstungsgrad sind 88 % der ursprünglich in der Ausgangslösung enthaltenen Wassermenge verdunstet. Danach wurde die Wanne entleert, Kristallisat und Lösung voneinander durch Zentrifugation getrennt und die Lösung in einer kleineren Wanne mit einem Fassungsvermögen von ca. 70 Liter weiter eingedampft. Dieser Eindunstungsprozess wurde bis zu einem Eindunstungsgrad von 98 % fortgesetzt. Anschließend erfolgte erneut die Fest-Flüssig-Trennung durch Zentrifugation. Die Bestandteile von Kristallisat und Lösungen wurden bestimmt. Die Feststoffe wurden zusätzlich durch Untersuchungen am Mikroskop auf ihre Beschaffenheit untersucht.

4.1.3 Ergebnisse des solaren Eindunstungsprozesses einer Sole vom Typ A

Unter der Voraussetzung das kein Wasser als Kristallwasser der entstehenden Bodenkörper (z. B. Carnallit) gebunden wird, kann mit 517 Liter Lösung maximal eine Menge von ca. 450 Liter Wasser verdunsten. Die mittlere tägliche Wasserverdunstung betrug während der ersten 62 Tage des Versuchs 6,4 Liter/d. Nach dem Überführen der Lösung in eine kleinere Wanne betrug die mittlere tägliche Verdunstung noch 1,3 Liter/d. Der Rückgang der Verdunstungsrate beruht auf dem Anstieg der Magnesiumkonzentration sowie auf dem verminderten Energieeintrag wegen der geringeren Oberfläche der kleineren Wanne. Die Temperaturen der Lösung variierten je nach dem Zeitpunkt der Probenahme zwischen 16 °C und 37 °C.

Mit einer verdunsteten Gesamtmenge von ca. 497 kg Wasser ist am 62. Versuchstag ein Eindunstungsgrad von ca. 88 % erreicht. Unmittelbar oberhalb dieses Eindunstungsgrades beginnt die Konzentration von Magnesiumchlorid stark anzusteigen (Abb. 2). Die Kristallisation von Carnallit beginnt bei einer $MgCl_2$ -Konzentration >350 g/kg (H_2O). Mit einer Maximalkonzentration von ca. 160 g/kg (H_2O) bei einem Eindunstungsgrad von 98% zum Ende des Versuchs ist die $MgCl_2$ -Sättigung noch deutlich unterschritten. Offensichtlich ist ein nahezu vollständiger Wasserentzug der Lösung möglich, ohne dass Carnallit kristallisiert. Jedoch ist $MgCl_2$ wegen der im Bodenkörper anhaftenden Lauge enthalten. Dieser Anteil steigt mit steigender Konzentration der Lösung.

Die Tabelle 2 gibt die Zusammensetzung der Lösung für die verschiedenen Stadien der Eindunstung in der Konzentrationseinheit g/l an. Es wird deutlich, dass mit stark steigender $MgCl_2$ -Konzentration die Konzentration der Komponenten NaCl und KCl stark abnimmt. Die Entwicklung der Konzentration dieser Komponenten im Zuge der solaren Verdunstung zeigt folgenden Verlauf:

Die Konzentration von NaCl steigt zunächst bis zur Sättigung an und fällt anschließend kontinuierlich ab, bis auch die Komponente KCl sich bis zu ihrer Sättigung angereichert hat. Bei niedriger $MgCl_2$ -Konzentration bleiben die Konzentrationen von NaCl und KCl annähernd konstant. Bei Eindunstungsgraden > 88 %, bei denen die $MgCl_2$ -Konzentration stark ansteigt, fallen die Konzentrationen von NaCl und KCl mit steigender Eindunstung ab. Die Abbildungen 2 und 3 verdeutlichen diesen Sachverhalt.

Auch $CaSO_4$ reichert sich zunächst von ca. 3 g/l auf ca. 6 g/l bei einem Eindunstungsgrad von ca. 51 % an. Die Konzentration von $CaSO_4$ ändert sich anschließend mit weiter steigenden Eindunstungsgraden nicht mehr. D. h. durch die Verringerung des Lösungsvolumens bzw. der Wassermenge geht $CaSO_4$ zum Teil in den Bodenkörper über.

Tab. 2. Die Zusammensetzung der Lösung vom Typ A in verschiedenen Stadien der solaren Eindunstung im Technikumsmaßstab.

Eindunstungsgrad	Dichte	Temperatur	NaCl	KCl	$MgCl_2$	$CaSO_4$	Wasser
	g/ml	°C	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
0%	1,225	20,0	249,0	100,5	4,23	3,25	868
23%	1,237	30,0	254,0	129,0	4,13	2,00	846
51%	1,240	30,0	249,6	139,8	7,25	6,46	837
59%	1,237	18,0	249,0	127,5	9,30	5,71	845
66%	1,242	18,0	241,7	136,2	12,89	5,71	845
88%	1,238	18,0	236,6	134,3	21,53	5,71	840
93%	1,240	37,0	208,0	135,3	52,52	5,98	839
98%	1,243	16,4	137,0	79,7	139,30	5,31	882

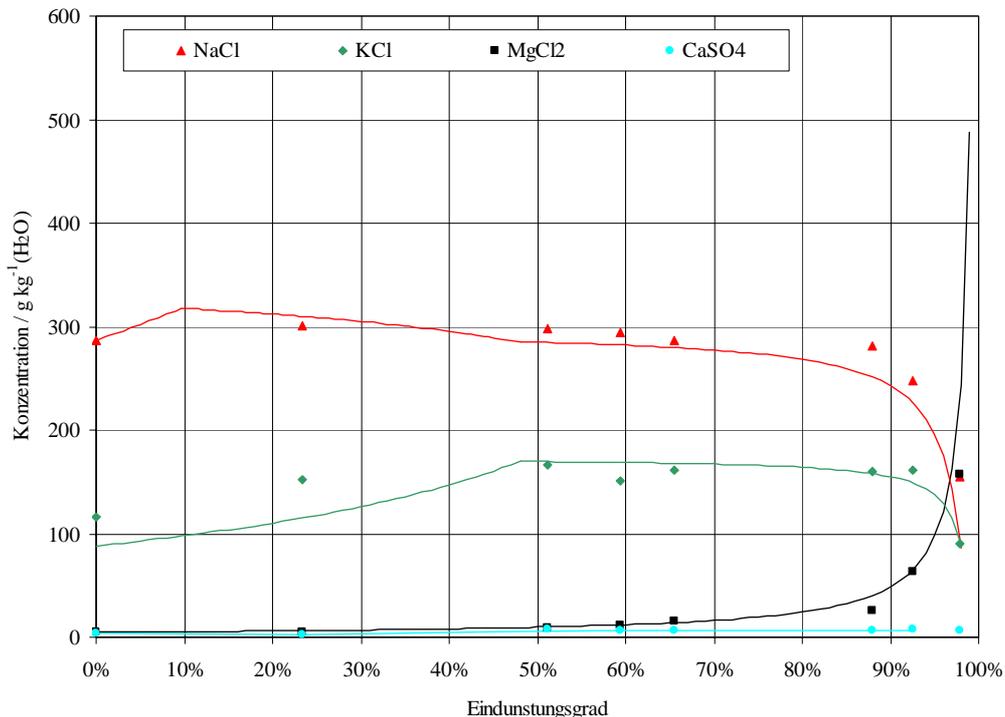


Abb. 2. Die Entwicklung der Konzentrationen der Komponenten NaCl, KCl, MgCl₂ und CaSO₄ mit steigendem Eindunstungsgrad bei der solaren Eindunstung einer Sole vom Typ A im Technikumsmaßstab. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen den theoretischen Verlauf nach Literaturdaten.

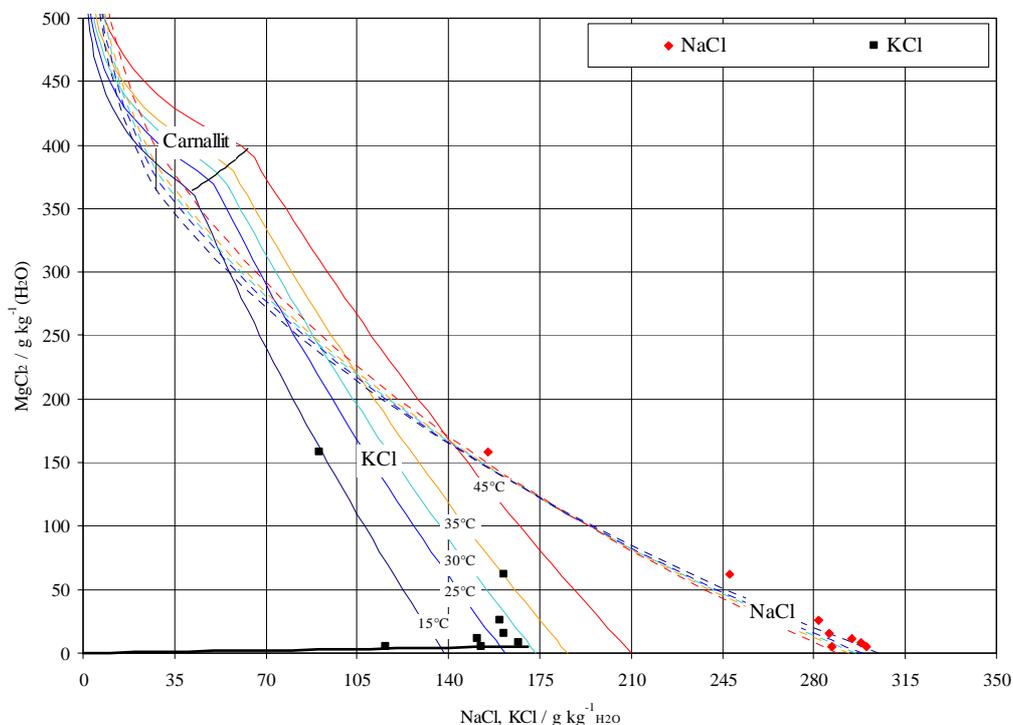


Abb. 3. Gleichgewichtsdiagramm des Systems NaCl-KCl-MgCl₂-H₂O und die Zusammensetzung der beim solaren Verdunstungsprozess entnommenen Lösungsproben. Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien geben die Sättigungskonzentrationen der Komponenten KCl resp. NaCl im Temperaturbereich 15 °C bis 45 °C an.

Eine mikroskopische Analyse einer Durchschnittsprobe des Bodenkörpers zeigte, dass die Komponente NaCl überwiegend als Einkristalle kristallisiert ist. Dagegen bildete die Komponente KCl Agglomerate. Beide Komponente waren jedoch nicht ineinander verwachsen und deshalb mechanisch voneinander separierbar. Auch die Komponente CaSO₄, die als Dihydrat (Gips) kristallisierte, bildete überwiegend Einkristalle.

Die Tabelle 3 gibt die chemische Zusammensetzung der Durchschnittsprobe im Vergleich mit einer aus der Lösungszusammensetzung berechneten Zusammensetzung des haftlaugenfreien Bodenkörpers an. Die Übereinstimmung ist verhältnismäßig hoch, wobei nach der Änderung der Lösungszusammensetzung ein geringfügig höherer NaCl-Anteil zu erwarten wäre.

Tab. 3. Die experimentell bestimmte Zusammensetzung einer Durchschnittsprobe des Bodenkörpers bei der solaren Verdunstung/Kristallisation einer Sole vom Typ A im Vergleich mit dem aus der Lösungszusammensetzung berechneten Bodenkörper.

Komponente	Durchschnittsprobe	berechnet
Gips	1,2%	1,1%
MgCl ₂	0,1%	-
Halit	66,2%	70,8%
Sylvin	31,0%	28,1%
Wasser	1,6%	-

4.1.4 Massenströme des solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses einer Sole vom Typ A

Mit dem Ziel, KCl mit einer Ausbeute >95 % aus der Lösung zu gewinnen, wurde die solare Verdunstung bis zu einem Eindunstungsgrad von 98 % vorangetrieben. Es bietet sich eine zweistufige Vorgehensweise an. Zum einen wird dadurch die Verdunstung beschleunigt, da insbesondere im Bereich stark steigender MgCl₂-Konzentration die Hygroskopizität der Lösung stark ansteigt und die Verdunstungsrate stark reduziert wird. Eine Aufteilung des Verdunstungsprozesses erhöht die Verdunstungsrate. Zum anderen wird die, bei einem noch höheren Eindunstungsgrad, einsetzende Kristallisation von Carnallit lediglich eine Wanne betreffen in der die Minorität des Kristallisats auftritt. Der Rest bleibt weiterhin frei von Carnallit.

Gemäß Tabelle 4 können folgende Ausbeuten für NaCl und KCl erzielt werden.

Tab. 4. Zu erwartende Ausbeuten an NaCl und KCl in einem zweistufigen solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozess nach jeweils der ersten und der zweiten Eindunstungsstufe

Stufe	I	II	Gesamt
Eindunstungsgrad	88%	98%	98%
Ausbeute: NaCl	81%	91%	98%
Ausbeute: KCl	74%	91%	98%

Bezogen auf einen Zeitraum von 100 Tagen und einem Durchsatz von 10 Liter/Tag Ausgangslösung kann mit dem durchgeführten solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozess eine Gesamtmenge von 350 kg Kristallisat gewonnen werden. Hierzu müssen ca. 850 kg Wasser auf einer Gesamtfläche von 1,88 m² verdunstet werden. Es fallen 20 Liter Endsole zur Entsorgung an. Die Aufteilung der Kristallisatmengen bzw. deren Komponenten sowie der Verdunstungsraten und der zu befördernden Lösung auf die beiden Eindunstungsstufen wird anhand der Abbildung 4 erläutert.

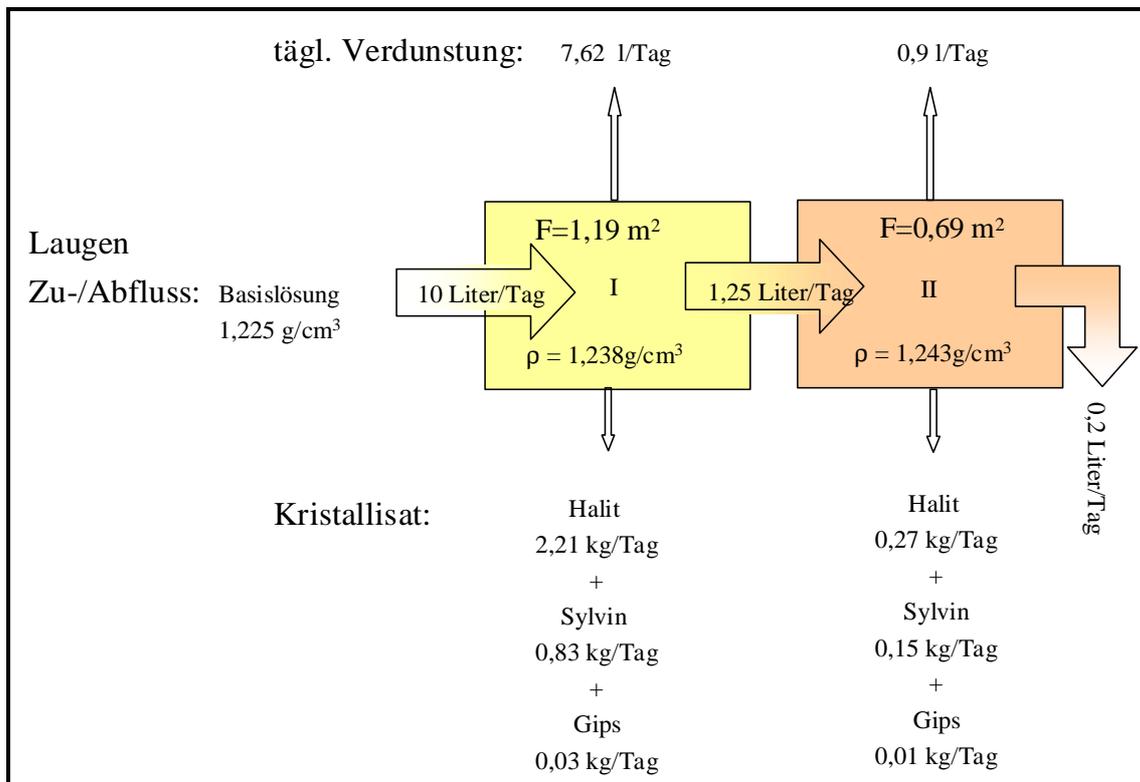


Abb. 4. Schematische Darstellung der Massenströme des solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses einer Sole vom Typ A im Technikumsmaßstab.

4.1.5 Zusammenfassung

Eine Lösung vom Typ A (NaCl-KCl-H₂O) mit geringen Anteilen MgCl₂ und CaSO₄ wurde in einem 2-stufigen solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozess im Technikumsmaßstab bis auf 2 % ihres ursprünglichen Volumens eingedunstet.

Hierdurch konnten ca. 98 % der ursprünglich in der Lösung enthaltenen Komponenten NaCl und KCl in Form von Halit und Sylvin zurückgewonnen werden, ohne dass Carnallit als verunreinigende Komponente auftrat.

Die gewonnenen Bodenkörper bestehen aus Halit, Sylvin, Gips und Haftlauge. Da die einzelnen Minerale nicht miteinander verwachsen sind, erscheint eine nachfolgende flotative Auftrennung der Komponenten als aussichtsreich.

Der Eindunstungspfad der Lösungen verlief in diesem Prozess näherungsweise entlang der E-Linien im System NaCl-KCl-MgCl₂-H₂O (Sättigungslinien für NaCl und KCl in Abhängigkeit von der MgCl₂-Konzentration).

4.2 Eindunstung einer Sole vom Typ B mit hohem CaCl_2 -Anteil zur separaten Gewinnung von Steinsalz und einem Kalirohstoff

4.2.1 Zielsetzungen der Versuche

Am Beispiel einer an natürliche Vorkommen angepassten synthetischen Modelllösung mit NaCl , KCl , MgCl_2 und CaCl_2 sollten die darin enthaltenen Rohstoffe NaCl und KCl mittels einer fraktionierten solaren Verdunstungskristallisation gewonnen werden. Zu diesem Zwecke sollen alle vier Wannen über mehrere Wochen quasi-kontinuierlich betrieben, die für den Verdunstungsprozess relevanten Daten gesammelt und die in den vier Wannen enthaltenen Lösungen und Kristallisate charakterisiert werden.

Die in zwei Modellversuchen gewonnenen Daten zur Verdunstung und zur Kristallisationsabfolge in Abhängigkeit vom Grad der Eindunstung bilden die Grundlage für die Auslegung eines Beckenkomplexes im Hinblick auf den Soledurchfluß durch das System und die erforderliche Größe einzelner Verdunstungsbecken.

4.2.2 Lösungskinetik der Lösungen vom Typ B

Maßgeblich für die Gewinnung von Steinsalz und Kalirohstoffen ist neben der KCl und Steinsalzkonzentration auch deren Verhältnis zu Magnesium- und Calciumchlorid. Nachfolgend ist das Gleichgewichtsdiagramm für 25°C bei NaCl - und KCl -Sättigung abgebildet. Mit einer zunehmenden MgCl_2 -Konzentration wird die Löslichkeit von KCl und NaCl wesentlich stärker vermindert als mit einer zunehmenden CaCl_2 -Konzentration.

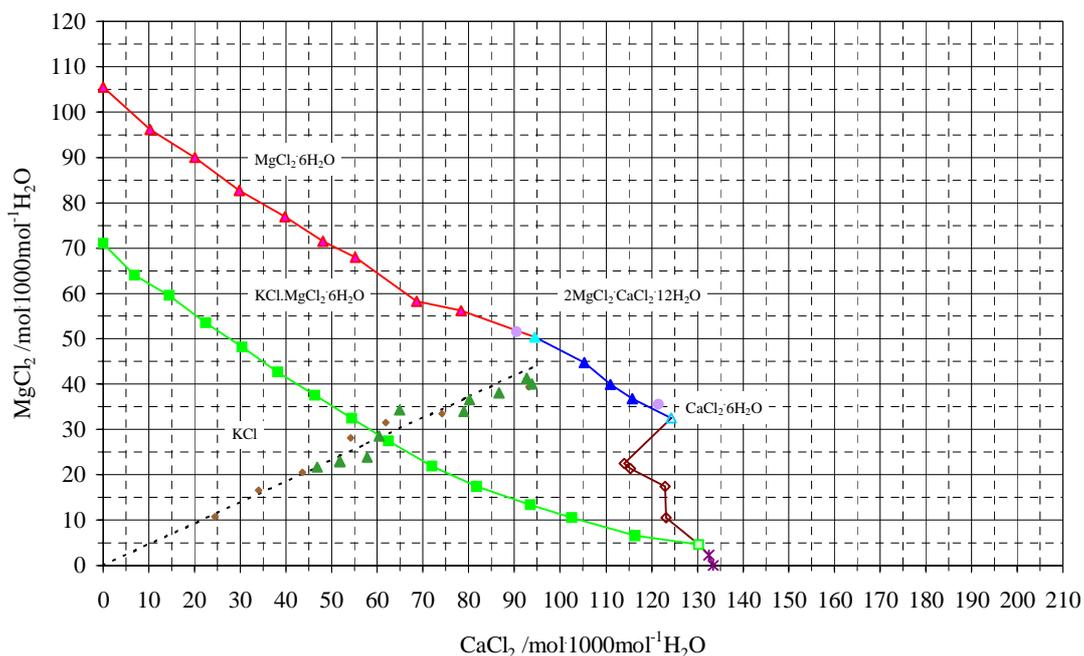


Abb. 1. Löslichkeitsdiagramm des Lösungssystems $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C .

Die Erscheinungsformen der Lösungskomponenten als Bodenkörper lassen sich wie folgt beschreiben:

NaCl kristallisiert ausschließlich als Halit.

KCl kristallisiert bei niedriger MgCl_2 -Konzentration als Sylvinit und bei hoher MgCl_2 -Konzentration als Doppelsalz Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Eine steigende CaCl_2 -Konzentration verschiebt die Carnallit-Kristallisation in Richtung fallender Mg -Konzentrationen, gleichzeitig wird die maximale Löslichkeit von MgCl_2 herabgesetzt.

MgCl_2 kristallisiert zunächst als Carnallit. Steigt infolge einer Verarmung der Lösung an KCl durch die Carnallitkristallisation die Magnesiumkonzentration an, so kristallisiert bei entsprechend niedriger CaCl_2 -Konzentration Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und bei höherer CaCl_2 -Konzentration das Doppelsalz Tachhydrit ($2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

CaCl_2 ist die Komponente mit der höchsten Löslichkeit. Sie kristallisiert bei entsprechend niedriger MgCl_2 -Konzentration als CaCl_2 -Hydrat und bei höherer MgCl_2 -Konzentration als Tachhydrit. Mit steigender MgCl_2 -Konzentration nimmt die Löslichkeit von CaCl_2 ab.

Liegt eine Lösung vor, die lediglich an NaCl gesättigt ist, so sind zur Gewinnung der Komponente Kalium durch Eindunstung bei gegebener Temperatur die molaren Verhältnisse zwischen Magnesium und Kalium sowie zwischen Calcium und Magnesium maßgeblich. Das nachfolgende Diagramm gibt die Existenzbereiche der Bodenkörper bei NaCl-Sättigung für das molare Verhältnis $\text{Mg} : \text{K}_2$ in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis $\text{Ca} : \text{Mg}$ sowie die Kristallisationsbahnen der Carnallitkristallisation bei der Eindunstung an.

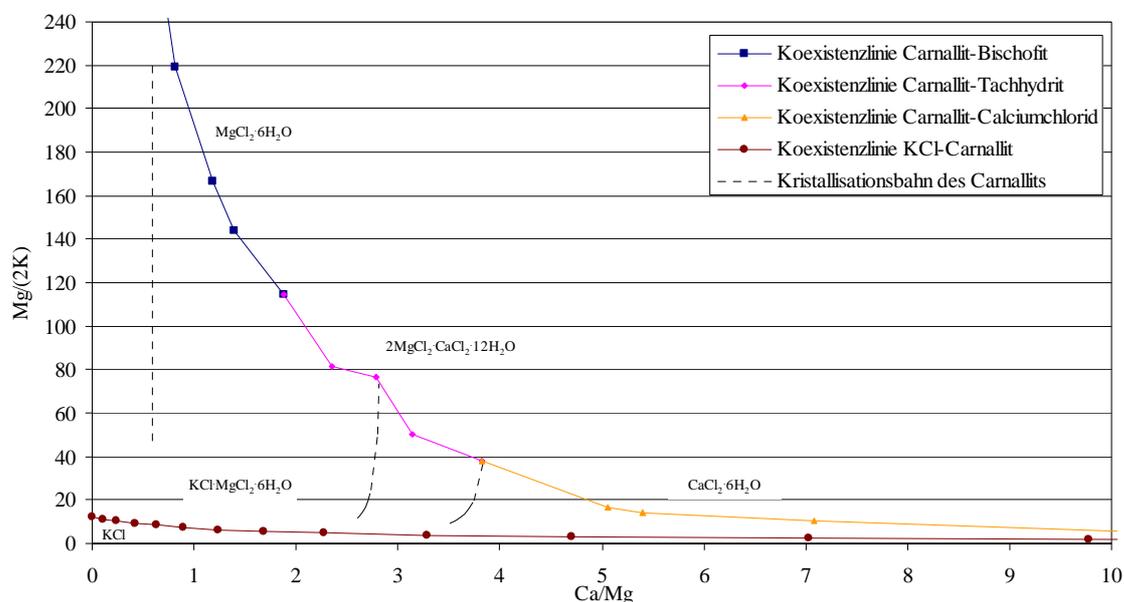


Abb. 2. Sättigungslinien, ausgedrückt durch $\text{Mg}/2\text{K}$ im Lösungssystem $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C in Abhängigkeit vom Quotienten $\text{Ca} : \text{Mg}$ sowie die Eindunstungspfade für Lösungen mit unterschiedlichen Anfangsquotienten $\text{Mg} : \text{K}_2$ und $\text{Ca} : \text{Mg}$ (gestrichelte Linien).

Gemäß diesem Diagramm ist bei der verwendeten Modelllösung zur solaren Verdunstung zu erwarten, dass auf Grund der Lösungszusammensetzung zunächst ausschließlich Halit kristallisiert. Erst bei höheren Verdunstungsgraden ist die KCl-Sättigung erreicht. Neben Halit kristallisiert dann KCl als Carnallit aus.

4.2.3 Nachbildung des solaren Eindunstungsprozesses einer Sole vom Typ B ($\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$)

4.2.3.1 Einleitung

Der Prozess der solaren Eindunstung einer Modelllösung des Typs B wurde in der Versuchsanlage im Winter und noch einmal im darauffolgenden Sommer durchgeführt. Da in der Anlage die wesentlichen klimatischen Bedingungen festgelegt werden können, sollten die Ergebnisse unabhängig von den jahreszeitlich bedingten äußeren klimatischen Bedingungen sein. Dieses konnte durch die zweimalige Durchführung des Prozesses überprüft werden. Der zweite Durchlauf war quasi die Fortsetzung des ersten Durchlaufes, da die Zusammensetzungen der Lösungen sowie die Mengen und Zusammensetzung der Bodenkörper in allen vier Wannen zu Beginn des zweiten Durchlaufes gleich denjenigen

am Ende des ersten Durchlaufes gewählt wurden. Die weitgehende Unabhängigkeit von den externen klimatischen Bedingungen sollte auch durch den Aufbau der Versuchsanlage innerhalb der Technikumshalle sichergestellt werden. Geringfügige Unterschiede innerhalb des Gebäudes waren während der Heizperiode dadurch gegeben, dass das Heizungssystem während des Winterhalbjahres in Betrieb und von Montag bis Freitag eine Temperatur von 15 °C bis 17 °C am Tag gewährleistet war, dagegen Nachts und am Wochenende die Temperaturen auf 10 °C bis 15 °C absanken. Die Luftfeuchtigkeit in der Halle war während des ersten Durchlaufes im Winter mit einem Taupunkt von 5 °C weitgehend konstant. Im Sommer war das Heizungssystem nicht in Betrieb und die Temperaturen des Gebäudes waren durch die Außentemperaturen bestimmt. Sie variierten während des zweiten Durchlaufes zwischen 24 °C und 30 °C am Tag und zwischen 18 °C und 23 °C während der Nacht. Die absolute Luftfeuchtigkeit war etwas höher. Der Taupunkt lag bei 10 °C-13 °C. Dadurch waren zwischen dem ersten Durchlauf und dem Zweiten Unterschiede in den Temperaturen und der Verdunstung zu erwarten, nicht aber in der Kristallisationsabfolge und der sich daraus ergebenden Betriebsweise.

4.2.3.2 Betriebsweise

Zur fraktionierten Kristallisation von Halit und eines Gemisches aus Halit und Carnallit sollten alle vier zur Verfügung stehenden Wannen genutzt werden. Ziel war dabei in den, gemäß der Abfolge des Lösungsflusses, ersten beiden Wannen ausschließlich Halit und in den beiden nachfolgenden ein Gemisch aus Carnallit und Halit mit möglichst hoher KCl-Konzentration zu gewinnen.

In jeder Wanne wurde eine maximale Verdunstungsleistung angestrebt. Deshalb betrug die Strahlungsleistung der Heizstrahler 1800 W, die Temperatur des Luftstroms an den Schlitzdüsen 200 °C. Die jeweils 6 IR-Strahler waren in 42 cm Höhe über dem Wannenrand befestigt und leuchteten komplett, solange die Temperatur an der Flüssigkeitsoberfläche der entsprechenden Wanne 45 °C nicht überschritten hatte bzw. wurden bei Überschreitung von 45 °C komplett ausgeschaltet. Die Temperaturentwicklung wurde kontinuierlich während des ganzen Prozesses registriert. Es wurde ein Tag/Nacht-Rhythmus eingestellt wobei die Anlage 12 Stunden betrieben wurde und 12 Stunden in Ruhe verblieb.

Nach dem Ablauf einer Woche wurden die Flüssigkeitsspiegel registriert und durch Entnahme und Zufuhr von Solen nach einem im Folgenden beschriebenen Schema wieder auf den ursprünglichen Stand zurückgeführt.

Schematischer Ablauf der Solen-Entnahme bzw. -Zufuhr:

Da kein CaCl_2 kristallisieren sollte, war zur Vermeidung einer CaCl_2 -Anreicherung die in das System durch Zufuhr an Frischsole eingebrachte CaCl_2 -Menge durch Abfuhr einer entsprechenden Menge Endsole in Wanne-4 wieder aus dem System zu entnehmen. Aus der Summe der Änderungen der Flüssigkeitsspiegel über allen vier Wannen wurde die gesamte verdampfte Wassermenge berechnet. Die aus der Wanne-4 entnommene Flüssigkeitsmenge richtete sich nach der CaCl_2 -Menge, die durch die entsprechend der verdampften Wassermenge erforderlichen Menge an Frischsole an CaCl_2 zugeführt wurde. Aus der Wanne-3 wurde soviel Sole entnommen und in Wanne-4 überführt, dass der ursprüngliche Spiegelstand von Wanne-4 wiederhergestellt war. In gleicher Weise wurde die Wanne-3 mit der Sole von Wanne-2 und die Wanne-2 mit der Sole von Wanne-1 befüllt. Die Wanne-1 wird mit der Frischsole auf das ursprüngliche Niveau der Flüssigkeitsspiegel zurückgeführt. Gemäß diesem Schema erhöht sich die zuzuführende Solemenge kumulativ von Wanne-4 zu Wanne-1 um die jeweils in der entsprechenden Wanne verdampften Wassermenge. Die Solen in den einzelnen Wannen wurden nach der Auffüllmaßnahme jeweils gut durchmischt, um eventuelle Übersättigungen zu vermeiden.

Nach einem vierwöchigen kontinuierlichen Betreiben des Prozesses, wobei die oben beschriebene Prozedur der Solen-Entnahme und -Zufuhr dreimal, jeweils in 7-tägigem Abstand, durchgeführt wurde, erfolgte zur Beendigung des Prozesses die Entnahme des in den einzelnen Wannen kristallisierten Salzes. Dieses wurde geschleudert, gewogen und analysiert.

4.2.3.3 Erster Prozessdurchlauf im Winter

Festlegung der Anfangsparameter

Die Versuchsparameter sollten so festgelegt werden, dass mit einer vorkonzentrierten Sole des Typs Khor in den Wannen-1 und -2 NaCl und in den Wannen-3 und -4 Carnallit und NaCl gewonnen werden konnte. Zu diesem Zwecke wurden für jede Wanne je 500 Liter einer eigenen synthetischen Sole hergestellt, die in ihrer Zusammensetzung jeweils einem bestimmten Verdunstungsgrad einer natürlichen Sole im Zentraliran entsprechen sollte. Wie Laborversuche zeigten, wurde der Carnallitpunkt im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 35 °C bei einer Dichte von 1,38-1,39 g/ml erreicht. Entsprechend sollte die Dichte der Sole für Wanne-1 1,27-1,30 g/ml, für Wanne-2 1,32-1,37 g/ml, für Wanne-3 1,38-1,42 g/ml und für Wanne-4 >1,42 g/ml betragen. Als Frischsole, die für das kontinuierliche Betreiben des Prozesses erforderlich war, wurde eine Sole an die o. g. natürliche Sole angepasste Lösung mit der Dichte von 1,26 g/ml hergestellt.

Die Konzentrationen der Salze NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ und von Wasser sowie die Dichte der Frischsole und der Solen in den Wannen-1 bis -4 zu Beginn des ersten Prozessdurchlaufes sind in der nachfolgenden Tabelle zu ersehen.

		Frischsole	Wanne-1	Wanne-2	Wanne-3	Wanne-4
NaCl	g/Liter	88,2	41,3	21,4	11,0	6,8
KCl	g/Liter	9,3	13,9	15,3	10,0	3,17
MgCl ₂	g/Liter	66,7	99,1	108,6	123,9	148,6
CaCl ₂	g/Liter	185,3	252,2	281,8	362,1	409,5
Wasser	g/Liter	893	894	876	850	825
Dichte	kg/Liter	1,258 (21°C)	1,303 (23°C)	1,323 (18°C)	1,377 (17°C)	1,422 (21°C)

Beschreibung der Prozessparameter Temperatur, Verdampfung, Dichte und Konzentration der Salze im Verlauf des Prozesses

Temperatur:

Während des Prozesses wurde in einer Schichttiefe von 30 cm und 20 cm sowie unmittelbar unterhalb der Soleoberfläche kontinuierlich die Temperatur gemessen. Die Temperaturentwicklung ist in den einzelnen Wannen ähnlich. Nach einem „Einschwing-Verhalten“ während der ersten Betriebswoche zeigt der Temperaturverlauf einen wöchentlichen Rhythmus. Nach der Sole-Entnahme und -Zufuhr stieg die mittlere Tagestemperatur im Verlauf der Woche kontinuierlich in der unteren und in der mittleren Schicht der Sole an und fiel am Tag der nächsten Sole-Entnahme und -Zufuhr wieder ab. Die täglichen Temperaturschwankungen waren in der mittleren und unteren Schicht verhältnismäßig gering. Die Temperatur an der Soleoberfläche unterlag wesentlich größeren täglichen Temperaturschwankungen. Kurze Zeit nach dem Einschalten der Anlage wurden Temperaturen über 35 °C erreicht. Kurze Zeit nach dem Ausschalten der Anlage folgte ein steiler Temperaturrückgang. Im Verlaufe der Nacht fiel die Temperatur auf Werte um 20 °C ab.

Die folgende Abbildung gibt exemplarisch für Wanne-2 den oben geschilderten Sachverhalt grafisch wieder. Rechts ist die Entwicklung der Temperaturen im Tagesmittel über den gesamten Versuchszeitraum und links ein typischer Tagesgang der Temperaturen für verschiedene Schichttiefen dargestellt.

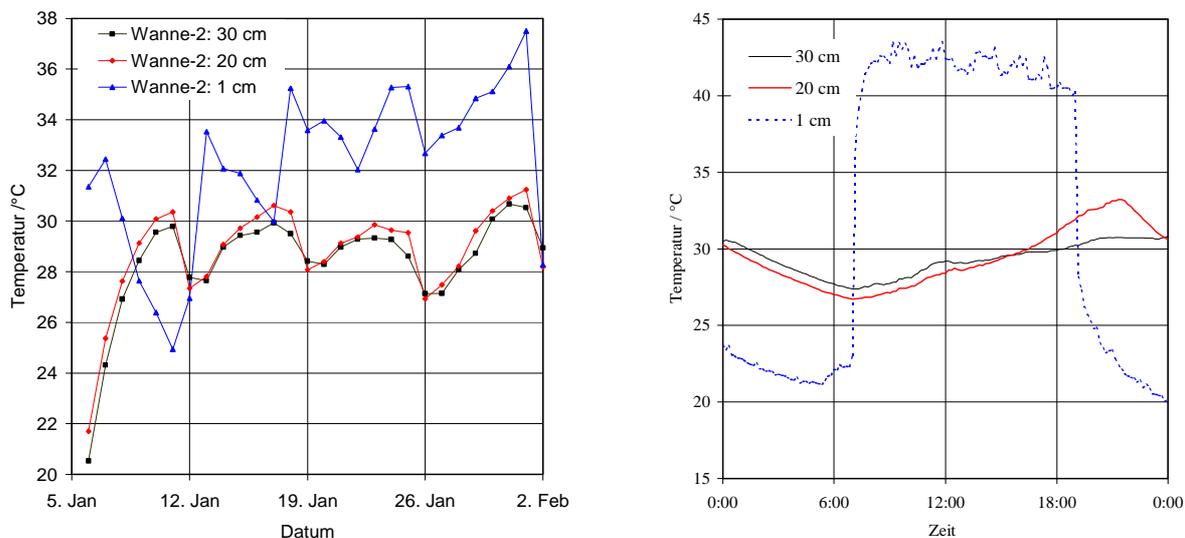


Abb. 3. Die Entwicklung der Temperatur der Lösung vom Typ B in Wanne-2 während der gesamten Dauer (links) des solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses im Technikum und im Verlaufe eines Tages (rechts) in unterschiedlichen Schichttiefen.

Während den letzten drei Wochen des Betriebes wurden jeweils an der Oberfläche der Sole die höchsten durchschnittlichen Temperaturen erreicht. Die Unterschiede zur mittleren Schicht betragen zwischen 3 °C und 6 °C. Weiterhin trat an der Soleoberfläche ein systematischer Anstieg der Temperatur mit steigender Dichte der Sole auf. In den Wannen-3 und -4 betrug die mittlere Temperatur mehr als 33,5 °C, in der Wanne-2 wurden noch 33 °C erreicht und in der Wanne-1 lag die Durchschnittstemperatur nur noch bei 31 °C. In den mittleren Schichten lagen die Durchschnittstemperaturen um 0,3 °C bis 1,7 °C höher als in den Schichttiefen von 30 cm. Eine Abhängigkeit der Temperatureinstellung in den unteren und mittleren Schichten von der Dichte ist nicht erkennbar.

Die über den Versuchszeitraum gemittelten Temperaturen in den Schichttiefen 1 cm, 20 cm und 30 cm sind für die vier Wannen in der folgenden Abbildung grafisch wiedergegeben. Man erkennt, dass die Oberflächentemperatur von Wanne-1 zu Wanne-4 trotz gleicher Bedingungen steigt.

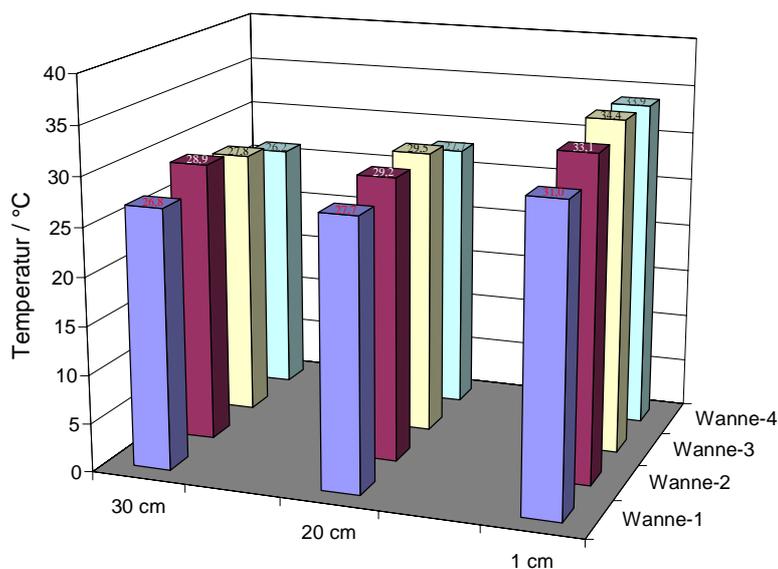


Abb. 4. Die mittleren Lösungstemperaturen in verschiedenen Schichttiefen in den vier Wannen während des solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses einer Sole vom Typ B im Technikumsmaßstab.

Verdunstungsraten:

Von Wanne-1 zur Wanne-4 fiel die Verdunstungsrate systematisch ab. Je höher somit die Dichte der Sole war, umso geringer war die Verdampfungsrate bei gleicher Einstrahlungsleistung und gleichem Luftstrom (gleiche Lufttemperatur des Luftstroms).

Die folgende Grafik zeigt die systematische Abnahme der Verdunstungsrate mit steigender Dichte.

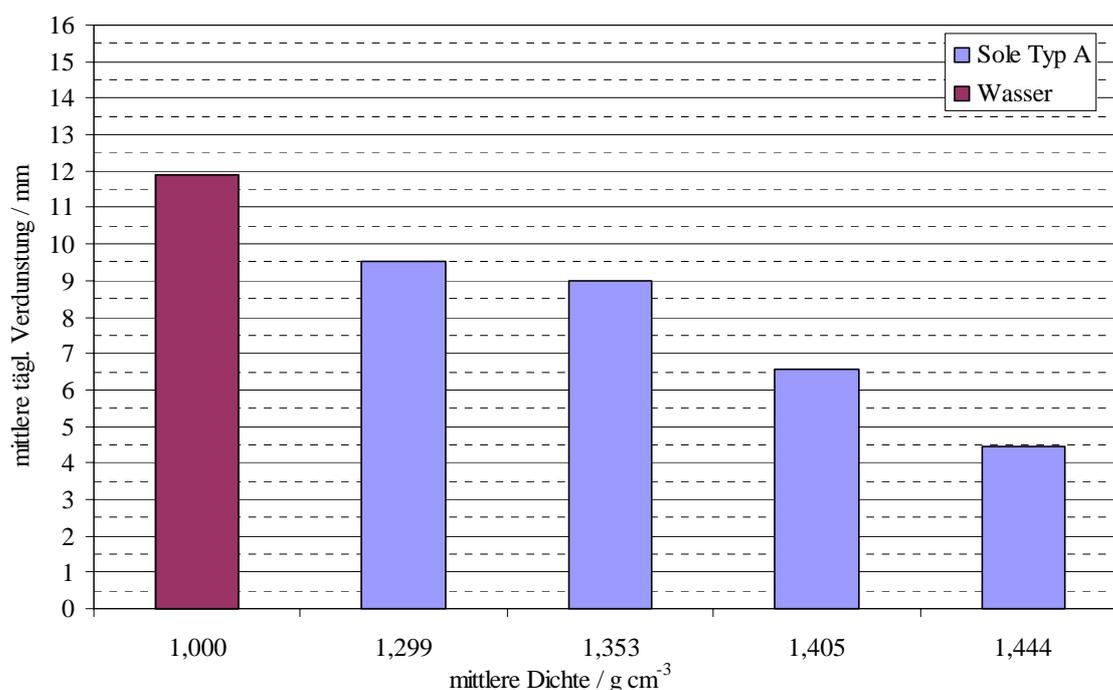


Abb. 5. Die mittleren täglichen Verdunstungsraten in den vier Wannen beim solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozess einer Sole vom Typ B im Technikumsmaßstab (1. Durchlauf).

Dichte:

Die Dichte der Sole in Wanne-1 nahm während der gesamten Prozessdauer Werte zwischen 1,285 g/ml und 1,320 g/ml an. Einen Trend zu höheren oder tieferen Werten lässt sich aus den erhaltenen Messdaten nicht ableiten. Dagegen stieg die Dichte in Wanne-2 bis Wanne-4 nahezu kontinuierlich an, d. h. bei Wanne-2 von 1,32 g/ml auf 1,38 g/ml; bei Wanne-3 von 1,37 g/ml auf 1,42 g/ml und bei Wanne-4 von 1,42 g/ml auf 1,45 g/ml.

Salzkonzentrationen:

Mit zunehmender Dichte nahmen auch die Konzentrationen von CaCl_2 und MgCl_2 zu und die von NaCl ab. Dieses trat sowohl bei den einzelnen Solen in den Wannen im Zusammenhang mit dem Trend der Dichte, als auch beim Vergleich der Solen in den verschiedenen Wannen auf. Bei KCl ist die Abhängigkeit vom Trend der Dichte von komplexerer Natur. Anhand der Solen von Wanne-1 und Wanne-2 wird deutlich, dass die Konzentration von KCl mit steigender Dichte ebenfalls ansteigt solange die Lösung nicht an KCl gesättigt ist. Andererseits nimmt die KCl -Konzentration mit beginnender Carnallit-Kristallisation und mit steigender Dichte ab.

Massenbilanz

Durchgesetztes Volumen:	1199 Liter
Verdampfte Wassermenge	733 kg
In Wanne-1 und -2 erhaltene NaCl-Menge:	73,9 kg (Dichte 1,45 g/ml)
In Wanne-3 und -4 erhaltenen NaCl-Menge:	9,0 kg (Dichte 1,45 g/ml)
In Wanne-3 und -4 erhaltenen Carnallit-Menge:	35,0 kg (Dichte 1,45 g/ml)
Erwartete NaCl-Menge bei 25 °C:	4,17 kg (Dichte 1,44 g/ml)
Erwartete Carnallit-Menge bei 25 °C:	32,2 kg (Dichte 1,44 g/ml)
Erwartete Carnallit-Menge bei 25°C:	36,4 kg (Dichte 1,465 g/ml)
KCl Ausbeute bez. der zur erwartenden Carnallit-Menge bei 25 °C:	96-109 %
KCl Ausbeute bez. dem Ausgangsgehalt an KCl:	84,2 %

4.2.3.4 Zweiter Prozessdurchlauf im Sommer

Festlegung der Anfangsparameter

Zur Festlegung der Anfangsparameter des zweiten Durchlaufes sind die gleichen Überlegungen wie für den ersten Durchlauf maßgeblich. Deshalb startete der zweite Durchlauf mit Laugen deren Zusammensetzung der jeweiligen Endzusammensetzung des ersten Prozessdurchlaufes in der entsprechenden Wanne entsprach.

Die Konzentrationen der Salze NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ und von Wasser sowie die Dichte der Frischsole und der Solen in den Wannen-1 bis -4 zu Beginn des zweiten Prozessdurchlaufes sind in der nachfolgenden Tabelle zu ersehen.

		Frischsole	Wanne-1	Wanne-2	Wanne-3	Wanne-4
NaCl	g/Liter	82,1	71,3	33,6	12,0	7,7
KCl	g/Liter	9,5	10,6	14,9	11,7	4,8
MgCl ₂	g/Liter	63,4	70,8	107,0	144,6	170,4
CaCl ₂	g/Liter	199,6	220,3	289,2	381,5	455,6
Wasser	g/Liter	890	883	860	815	770
Dichte	kg/Liter	1,257 (18°C)	1,270 (24°C)	1,327 (24°C)	1,397 (26°C)	1,445 (26°C)

Beschreibung der Prozessparameter Temperatur, Verdampfung, Dichte und Konzentration der Salze im Verlauf des Prozesses

Temperatur:

Die Entwicklung der Temperatur in den verschiedenen Schichttiefen der Lösung direkt unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche, 20 cm unterhalb und 30 cm unterhalb ist ähnlich zu der des ersten Durchlaufes. Es bestehen aber auch geringfügige Unterschiede.

- Die Abkühlung unmittelbar unter der Flüssigkeitsoberfläche von 45 °C auf 25 °C - 30 °C während der Nacht ist weniger stark ausgeprägt als im Winter mit einer Abkühlung auf ca. 20 °C.
- Die Temperaturunterschiede zwischen den oberen und den mittleren Flüssigkeitsschichten sind mit 4-7 °C geringfügig stärker ausgeprägt als dieses bei 3-6 °C im Winter der Fall ist.
- Die Oberflächentemperaturen der Lösungen sind im Tagesmittel um 5 °C höher als im Winter.
- Die Temperaturen in den mittleren und unteren Schichten sind mit 32 °C - 34 °C ebenfalls höher als während des Versuches im Winter, bei dem sich Temperaturen von 26 °C - 30 °C einstellten.

Verdunstungsraten:

Die Verdunstungsraten in den einzelnen Wannen sind gegenüber dem ersten Durchlauf nur wenig verändert. Von Wanne-1 zur Wanne-4 fällt die Verdampfungsratesystematisch ab. Je höher somit die Dichte der Sole ist, umso geringer ist die Verdampfungsrates bei gleicher Einstrahlungsleistung und gleichem Luftstrom (gleiche Lufttemperatur des Luftstroms).

Die folgende Grafik zeigt die systematische Abnahme der Verdunstungsrates mit steigender Dichte.

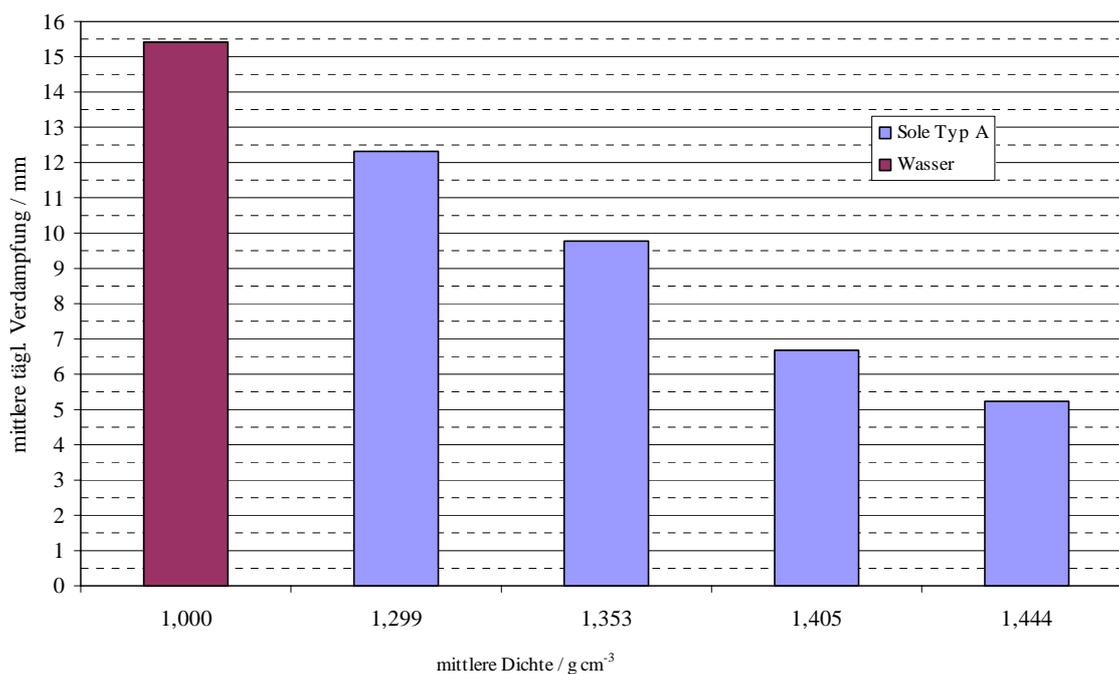


Abb. 6. Die mittleren täglichen Verdunstungsrates in den vier Wannen beim solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozess einer Sole vom Typ B im Technikumsmaßstab (2. Durchlauf).

Dichte der Lösungen:

Im Unterschied zum ersten Durchlauf befinden sich Lösungen in allen vier Wannen bezüglich der Dichte bereits zu Beginn des Versuches in einem Zustand der einem kontinuierlichen Eindunstungsprozess entspricht. Sie zeigen ein periodisches Verhalten, Zunahme der Dichte während der Eindunstung und Rückkehr zur Ausgangsdichte nach der Prozedur der Laugenüberführung.

Salzkonzentrationen:

Die Zusammensetzung der Lösungen in den vier Wannen ist gegenüber dem ersten Durchlauf nur leicht verändert.

Die Lösung in Wanne-2 war im zweiten Durchlauf unmittelbar vor der Auffüllprozedur mit Frischsole mit 20 g/kg H₂O bei 30 °C gerade noch an KCl ungesättigt.

In Wanne-4 wurde gegenüber dem ersten Durchlauf mit 1,465 g/cm³ eine höhere Enddichte erzielt. Jedoch erhöht sich bei sehr hohen CaCl₂-Konzentration die Löslichkeit von KCl wieder. Da zusätzlich die Temperatur gegenüber dem ersten Durchlauf erhöht ist, resultiert eine erhöhte KCl-Konzentration und damit verbunden eine etwas geringere KCl-Ausbeute als im ersten Durchgang.

4.2.3.5 Übereinstimmung der Ergebnisse mit den 25°C Isothermen

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen dem in den Wannen geführten Prozess und den in Laborexperimenten ermittelten 25 °C Isothermen der Eindunstung. Die Lösung in Wanne-2 befand sich unmittelbar vor dem Carnallit-Punkt. Der maximale Verdunstungsgrad in Wanne-2 betrug 65,4 % = 585 g/kg H₂O (MgCl₂+CaCl₂), bei einer KCl-Konzentration von 21,0 g/kg H₂O bei 25 °C. Dieses entspricht nahezu dem Carnallitpunkt bei 25 °C, der experimentell bei einem Verdunstungsgrad von 65,8 % = 590 g/kg H₂O (MgCl₂+CaCl₂) und einer KCl-Konzentration von 21,8 g/kg H₂O gefunden wurde. D. h. dass bis zu diesem Punkt 63,5 % der in der Ausgangslösung enthaltenen Wassermenge verdunstet werden müssen. Referenzlösung ist hierbei eine Lösung mit 200 g/kg H₂O MgCl₂+CaCl₂. In Wanne-3 betrug der minimale Verdunstungsgrad 65,6 % = 588 g/kg H₂O (MgCl₂+CaCl₂), wobei die KCl-Konzentration im Versuchsverlauf unter 12 g/kg H₂O abgesunken ist.

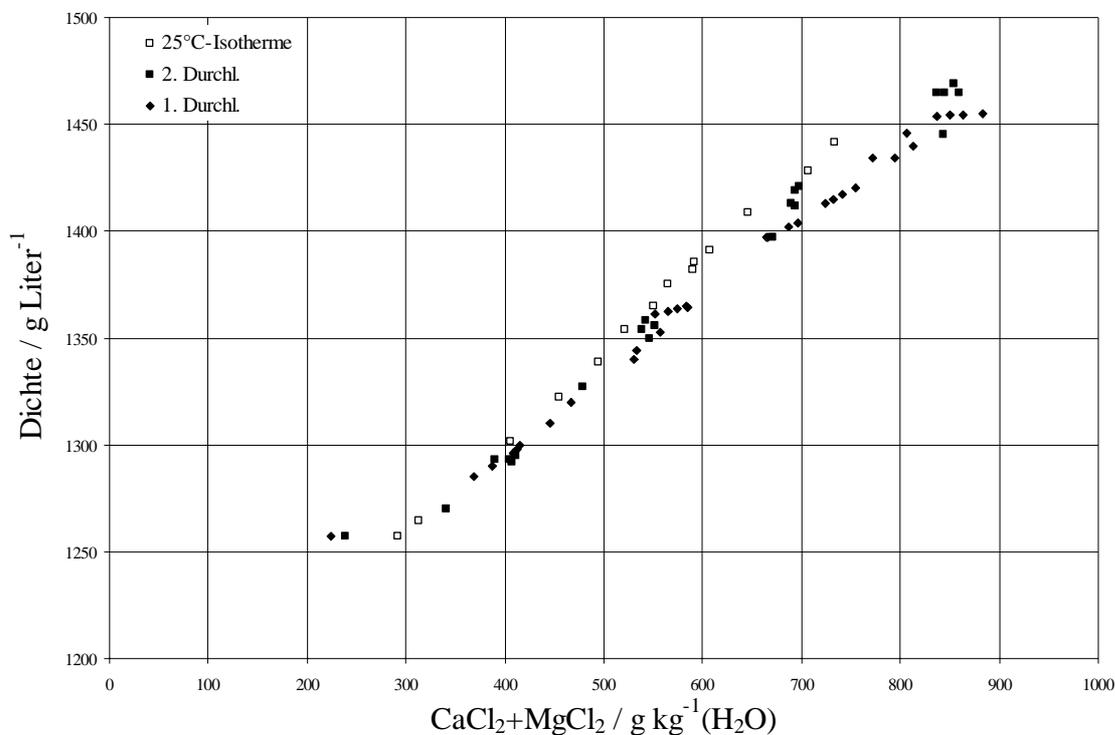


Abb. 7. Entwicklung der Dichte im ersten und im zweiten Durchlauf bei verschiedenen Eindunstungsstadien der Sole in den vier Wannen des solaren Versuchsstandes im Vergleich mit den Ergebnissen für eine isotherme Eindunstung bei 25 °C im Labor.

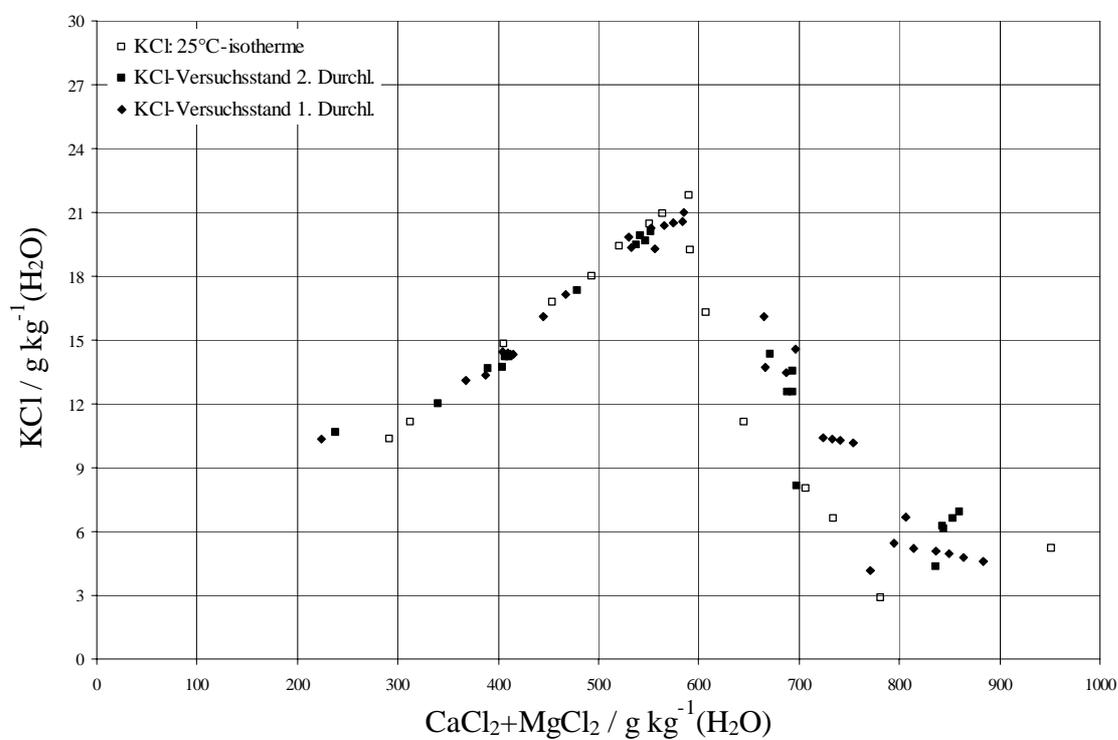
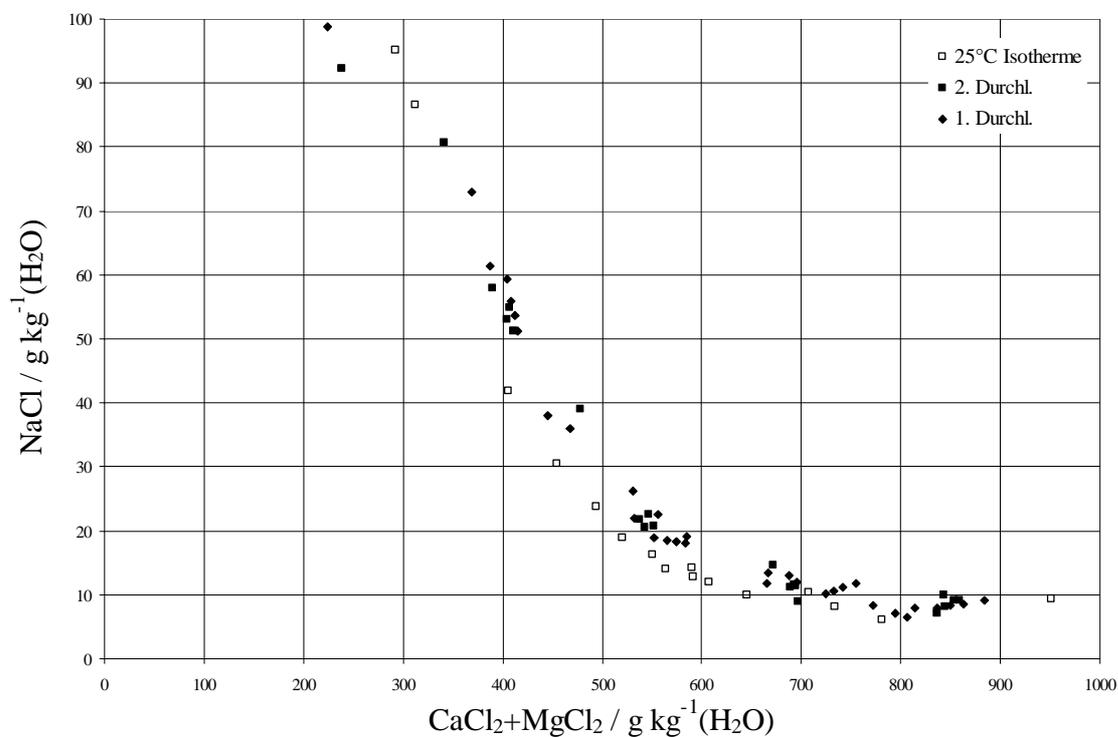


Abb. 8. Konzentrationsentwicklung von NaCl (oben) und KCl (unten) im ersten und im zweiten Durchlauf bei verschiedenen Eindunstungsstadien der Sole in den vier Wannen des solaren Versuchsstandes im Vergleich mit den Ergebnissen für eine isotherme Eindunstung bei 25 °C im Labor.

4.2.3.6 Produktqualitäten

Aus den vorhandenen Daten geht hervor, dass für diesen Prozess eine optimale Trennung von reinem Steinsalz und einem Gemisch von Steinsalz und Carnallit zwischen der Wanne-2 und der Wanne-3 erfolgt ist. Da der gewonnene Bodenkörper in Wanne-2 kein Carnallit enthielt, ist der Carnallitpunkt auch zu keiner anderen Zeit überschritten worden.

Da auf Grund der Lösungszusammensetzung auch keine weiteren Bodenkörper in den Wannens-1 und -2 kristallisierten, konnte nach dem Abschleudern der Haftlauge bereits ein relativ reines Produkt mit 93,4 % NaCl aus den ersten beiden Wannens gewonnen werden, das bei vollständiger Entfernung der Haftlauge ein Produkt der Reinheit >99 % NaCl ergibt.

Das aus den Wannens-3 und -4 gewonnene Mischkristallinat eignet sich für eine flotative Aufbereitung, wodurch durch einen nachfolgenden Carnallit-Zersetzungsprozess KCl in einer Qualität > 60 % K₂O gewonnen werden kann.

4.2.4 Schematische Massenbilanz des fraktionierten solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses

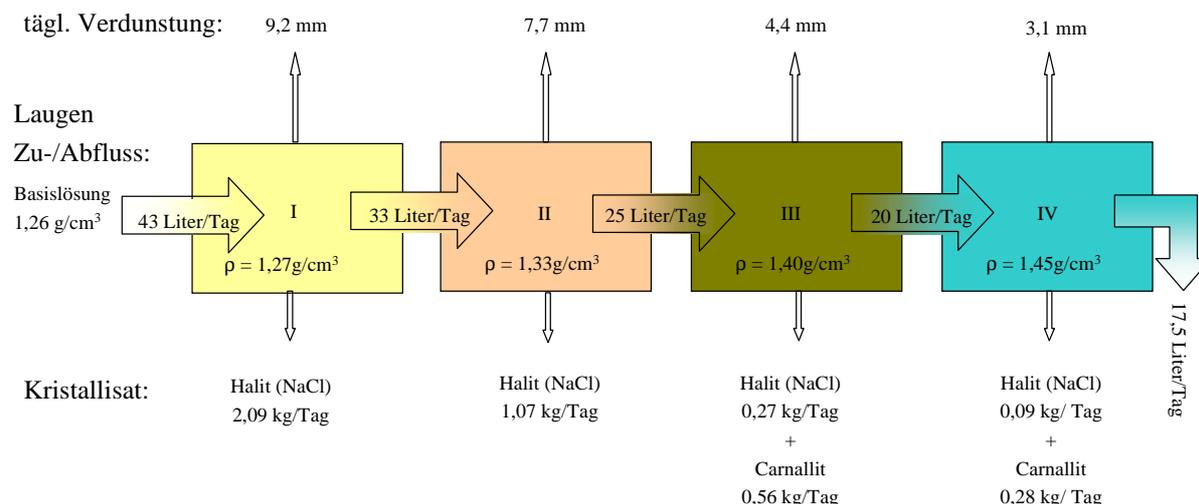


Abb. 9. Schematische Darstellung der Massenströme beim solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozess einer Sole vom Typ B im Technikumsmaßstab

Mit den vier Wannens steht eine gesamte Verdunstungsfläche von 3,68 m² zur Verfügung über die täglich insgesamt 23,6 Liter verdunsten. Entsprechend der Aufkonzentrierung der Lösung kristallisieren täglich 4,36 kg Salze aus. Durch die Aufspaltung des Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses wird der überwiegende Teil von Halit in den ersten beiden Wannens gewonnen, wo auch der überwiegende Teil der Verdunstung stattfindet. In den letzten beiden Wannens fallen Carnallit und Halit im Massenverhältnis Carnallit:Halit von ca. 7:3 an. Insgesamt werden täglich 840 g Carnallit entspr. 226 g KCl gewonnen, die restlichen 3,52 kg Kristallinat sind reines NaCl. In Summe werden pro Tag 138,5 Liter Lösung bewegt, wobei täglich 43 Liter in das System eingespeist und 17,5 Liter aus dem System abgetragen werden.

4.2.5 Vergleich mit dem Eindunstungsprozess vor Ort

Im Vergleich mit den unter natürlichen Bedingungen gewonnenen Konzentrationsdaten für KCl während des Eindunstungsprozesses wird der gleiche charakteristische Verlauf deutlich. Zunächst steigt die Konzentration von KCl mit der Dichte an und fällt bei KCl-Sättigung mit weiter steigender Dichte ab. Dieser Sachverhalt wird sowohl im natürlichen als auch im modellierten Verlauf im Technikumsmaßstab gefunden und im nachfolgenden Diagramm abgebildet. Unterschiedlich ist die Steilheit des Anstieges der KCl-Konzentration und der erzielte Maximalwert der KCl-Konzentration. Höhere Tempe-

raten während der Eindunstung und Schwankungen in der Zusammensetzung könnten die Ursache für diese Unterschiede sein.

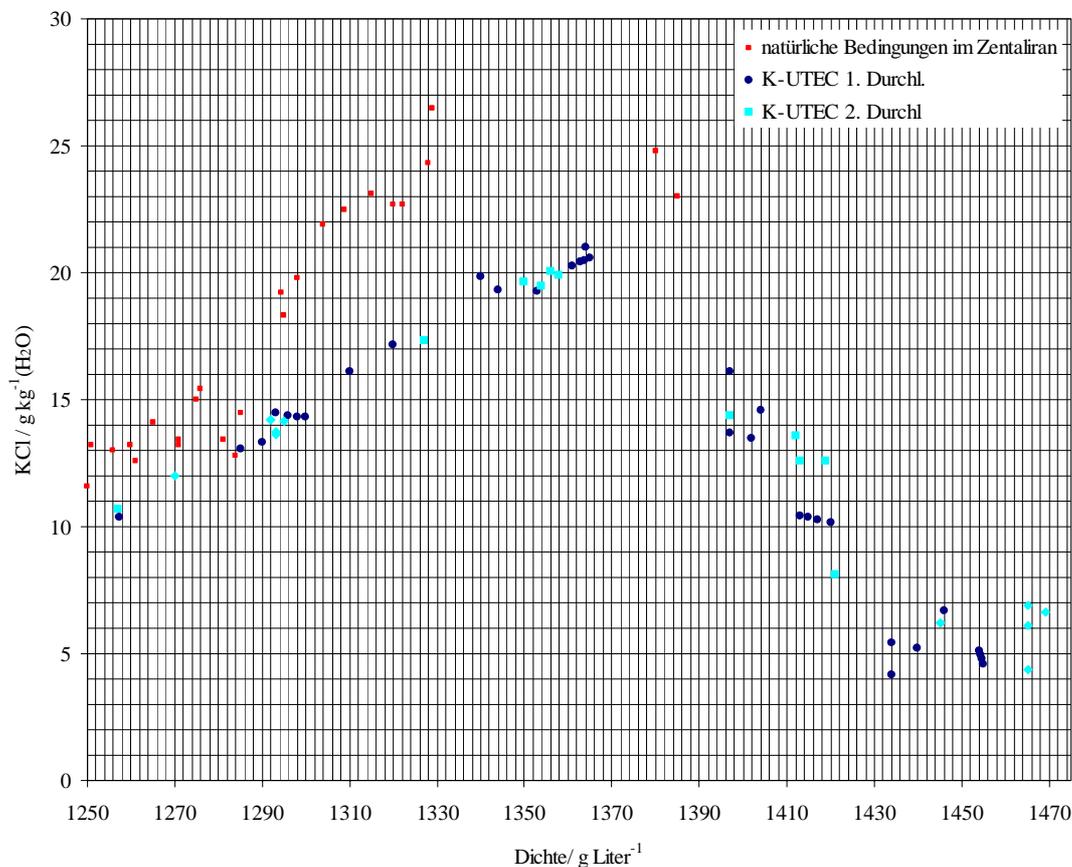


Abb. 10. Vergleich der Ergebnisse des solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses vor Ort mit den im Technikumsversuch anhand der Komponente KCl.

4.2.6 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

- Mit der Modellierung einer Technologie zur solaren Verarbeitung der Natursole konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, in einem technologischen Prozess eine fraktionierte Kristallisation zur Carnallit-Gewinnung durchzuführen.
- Die für Wasser erzielten Verdunstungsraten in den Wannen entsprachen den tatsächlich vor Ort vorkommenden Verdunstungsraten.
- Der Beginn der Carnallit-Kristallisation wurde zwischen der zweiten und dritten Wanne erreicht, d. h. in der zweiten Wanne war die KCl-Sättigung gerade noch nicht erreicht und in der dritten Wanne überschritten.
- Die Salzkonzentrationen der Solen im modellierten technologischen Prozess stimmen bei gleichem Verdunstungsgrad mit den Gleichgewichtskonzentrationen der isothermen Eindampfung im Labormaßstab überein.
- Folglich konnte in den ersten beiden Wannen Halit und in den letzten beiden Wannen ein Gemisch aus Carnallit und Halit gewonnen werden.

- Die in Wanne-3 und -4 erhaltene Carnallit-Menge entspricht dem, was man auf der Basis der experimentell ermittelten 25 °C Isothermen der Eindampfung bzw. auf der Basis von Literaturdaten erwartet. Danach ist eine auf den gesamten KCl-Gehalt bezogene Ausbeute an Roh-Carnallit von 84 % im Bereich einer theoretisch maximal möglichen Ausbeute.
- Die Verunreinigung des Carnallits mit NaCl ist ca. doppelt so hoch als man es auf der Basis der 25 °C Isotherme der Eindampfung erwartet. Ob hierfür NaCl-Übersättigungen oder andere Ursachen verantwortlich sind, bedarf einer weiteren Untersuchung.
- Anhand dieser Ergebnisse und auf Grund der verhältnismäßig guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen vor Ort kann davon ausgegangen werden, dass die Carnallit-Gewinnung durch fraktionierte Fällung auf einen größeren Maßstab übertragbar ist.

4.2.7 Konzept für ein System an solaren Verdunstungsbecken vor Ort

Ein Konzept für eine großtechnische Umsetzung sieht einen Eindunstungskomplex mit mehreren Eindunstungsbecken vor. Der schematische Aufbau ist in dem nachfolgenden Schema abgebildet. Zunächst muss die aus dem Solungsfeld ankommende natürliche Sole in einem Vorkonzentrierungsbecken eingeeengt werden. Da zur Aufkonzentrierung in diesem Becken der überwiegende Teil der Wasserverdunstung stattfindet, ist die Verdunstungsfläche entsprechend groß zu gestalten. Zusammen mit der Prozesslauge aus dem Carnallit-Wasch- und -Zeretzungsprozess wird die eingeengte Lauge mit einer Pumpe in das nächste Becken überführt. Auch in diesem Becken findet lediglich Halit-Kristallisation statt. Da sich die zum Erreichen des Carnallitpunktes erforderliche Wasserverdunstung näherungsweise halbiert hat, reduziert sich auch die benötigte Verdunstungsfläche. Die Kristallisation des Carnallit-Halit-Gemisches findet in einem weiteren Beckenkomplex statt. Insgesamt werden aus ca. 14,5 Mio m³/a Frischsole ca. 190 kt/a Carnallit gewonnen, wobei mit ca. 10 % Sickerverlusten gerechnet werden muss. Die Endlauge wird im Solungsfeld zum Unterschichten der Frischsole verwendet, so dass die Frischsoleförderung damit unterstützt wird.

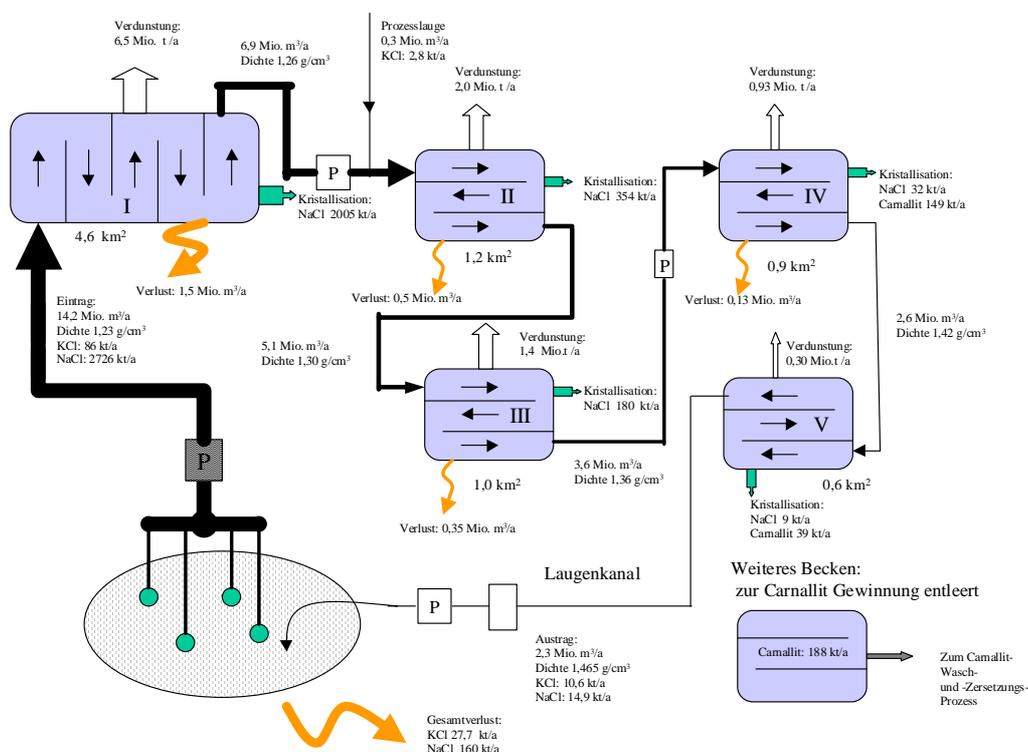


Abb. 11. Schema eines großtechnischen solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses einer Sole vom Typ B im Zentraliran.

4.3 Solare Eindunstung eines Lösungssystems vom Typ C ($\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$)

4.3.1 Zielsetzungen der Versuche

Der Hintergrund der Untersuchungen zur solaren Verdunstungskristallisation des Systems $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ist die Möglichkeit zur Rückgewinnung von NaCl aus der Mutterlauge eines Prozesses zur Herstellung von Thenardit (Na_2SO_4) aus Naturglaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) mit Hilfe von NaCl. Die Rückgewinnung des Steinsalzes und des noch in der Prozesslösung vorhandenen Natriumsulfates für den o. g. Prozess durch solare Verdunstungskristallisation ist zur Erhöhung der Thenardit-Ausbeute und zur Verminderung der erforderlichen Steinsalzzufuhr insbesondere in ariden Gebieten interessant.

Maßgeblich für den solaren Verdunstungsprozess ist der Grad der Rückgewinnung und die Reinheit des rückgewonnenen Steinsalzes. Um in dem vorausgehenden Prozess der Thenardit-Herstellung durch Salzurückführung keine störenden Fremdionen anzureichern, darf die Eindunstung der Salzlösung nur soweit betrieben werden, dass keine weiteren Salze auf der Basis Kalium und Magnesium kristallisieren. Weiterhin ist die Verdunstungsleistung wichtig, damit der erforderliche Durchsatz an NaCl erzielt wird. Diese für den Gesamtprozess wichtigen Daten sollten in einem entsprechenden Eindunstungsprozess untersucht werden.

4.3.2 Lösungskinetik des Lösungssystems $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Bei der Eindunstung des Salzpaars $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ kristallisieren je nach Temperatur und dem Verhältnis Chlorid:Sulfat die Bodenkörper Halit, Thenardit und Glaubersalz aus. Die Koexistenzen der Bodenkörper Halit/Thenardit, Halit/Glaubersalz und Thenardit/Glaubersalz stellen monovariante Punkte im Löslichkeitsdiagramm des Systems dar. Die Koexistenz aller dreier Bodenkörper tritt lediglich bei $17,9^\circ\text{C}$ auf. Unterhalb von $17,9^\circ\text{C}$ ist kein Thenardit mehr zu erwarten. Oberhalb von $32,4^\circ\text{C}$ wird dagegen kein Glaubersalz mehr kristallisieren.

Die Kristallisationsabfolge der einzelnen Salze wird bei gegebener Temperatur vom Verhältnis Chlorid:Sulfat in der Ausgangslösung bestimmt. Wird oberhalb von $17,9^\circ\text{C}$ ein entsprechendes Chlorid:Sulfat-Verhältnis überschritten, so reichern sich die Salze durch die Wasserverdunstung solange proportional zueinander an bis die Sättigungskonzentration von NaCl erreicht ist und Halit auskristallisiert. Danach verändert sich die Zusammensetzung der Lösung durch die Kristallisation von Halit bei gleichzeitiger Anreicherung von Na_2SO_4 in der Lösung solange bis die Sättigungskonzentration von Na_2SO_4 erreicht wird und Thenardit kristallisiert. Unterhalb von $17,9^\circ\text{C}$ kristallisiert anstatt Thenardit das wasserhaltige Glaubersalz neben Halit.

Ist das Verhältnis $\text{NaCl} : \text{Na}_2\text{SO}_4$ entsprechend niedrig, so wird beim Eindunstungsprozess zuerst Na_2SO_4 -Sättigung erreicht. Unterhalb der Umwandlungstemperatur Glaubersalz/Thenardit bei $32,4^\circ\text{C}$ kristallisiert bei sehr niedrigen Verhältnissen Chlorid : Sulfat zuerst Glaubersalz aus, wobei sich NaCl in der Lösung anreichert und das Verhältnis Chlorid : Sulfat ansteigt. Ab einem ausreichend hohen Verdunstungsgrad wird bei konstanter Temperatur bei weiterer Eindunstung anstatt Glaubersalz Thenardit auskristallisieren und das Verhältnis Chlorid:Sulfat solange weiter ansteigen bis die Halit-Sättigung erreicht wird und zusätzlich Halit auskristallisiert. Oberhalb von $32,4^\circ\text{C}$ kristallisiert kein Glaubersalz mehr aus.

Die Tabelle 1 gibt die Sättigungskonzentrationen für Halit und Na_2SO_4 (Thenardit bzw. Glaubersalz) sowie das Chlorid:Sulfat-Verhältnis für verschiedene Temperaturen an, bei dessen Überschreitung bei der Eindunstung Halit als erster Bodenkörper erscheint.

Tab. 1. Sättigungskonzentrationen von NaCl und Na₂SO₄ sowie das Verhältnis Chlorid : Sulfat für verschiedene Temperaturen im Lösungssystem Na₂Cl₂-Na₂SO₄-H₂O

Temperatur °C	Na ₂ Cl ₂ g/1000 g H ₂ O	Na ₂ SO ₄ g/1000 g H ₂ O	molares Verhältnis Na ₂ Cl ₂ :Na ₂ SO ₄
50	342,5	76,4	5,4
35	330,8	87,5	4,6
30	325,9	95,3	4,2
25	322,4	100,9	3,9
20	320,4	104,8	3,7
17,9	317,8	108,4	3,6
15	328,9	77,2	5,2
10	339,2	47,3	8,7

In der nachfolgenden Abbildung ist die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentrationen von NaCl und Na₂SO₄ im Bereich von 10 °C bis 50 °C, die im entsprechenden Temperatur- und Konzentrationsbereich anfallenden Bodenkörper sowie die Temperaturabhängigkeit des molaren NaCl/Na₂SO₄ – Verhältnisses für die Koexistenz von zwei bzw. drei (bei 17,9 °C) Bodenkörpern mit NaCl und Na₂SO₄ abgebildet.

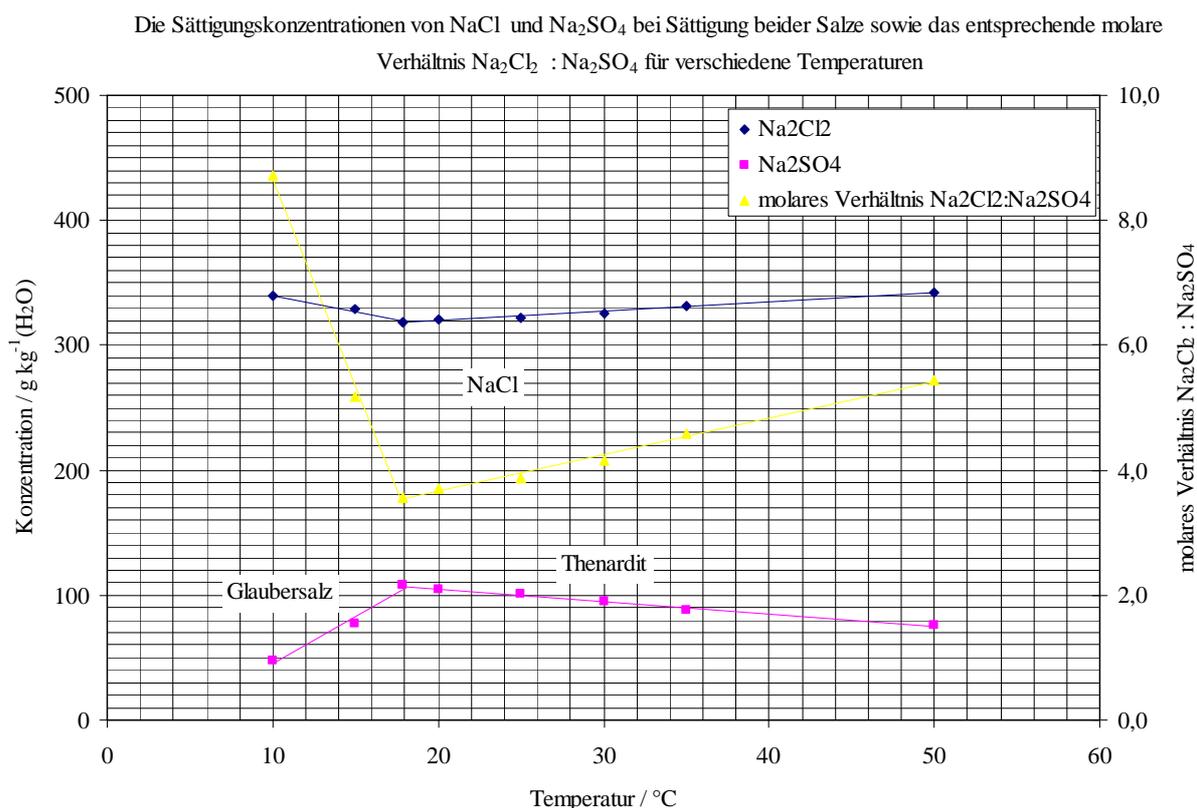


Abb. 1. Abhängigkeit der Sättigungskonzentrationen von NaCl und Na₂SO₄ sowie des Verhältnisses Chlorid : Sulfat im Lösungssystem Na₂Cl₂-Na₂SO₄-H₂O von der Temperatur

4.3.3 Nachbildung des solaren Eindunstungsprozesses

4.3.3.1 Herkunft und Zusammensetzung der Ausgangslösung

Aus dem Prozess der Konvertierung von Glaubersalz in Thenardit resultiert eine an NaCl und Na₂SO₄ gesättigte Lösung. Um die Ausbeuteverluste an Na₂SO₄ bezüglich dieses Prozesses zu reduzieren und die erforderliche NaCl-Zufuhr von außen zu minimieren, kann diese Lösung mittels solarer Verdunstungskristallisation weiter eingeeengt werden.

Zu Beginn des Eindunstungsprozesses zeigt die Lösung folgende Zusammensetzung:

Dichte:	1,227 g/cm ³		(40°C)
NaCl:	285,9 g/l	=	329,5 g/kg H ₂ O
Na ₂ SO ₄ :	73,42 g/l	=	84,6 g/kg H ₂ O.

4.3.3.2 Versuchsbedingungen und Temperaturen in der Lösung

Der Versuch wurde über einen Zeitraum von insgesamt 27 Tagen durchgeführt. Beim Eindampfprozess wurden die IR-Strahler mit 900 W, die Heizstrahler mit 1800 W und die Luftheritzer mit einer Temperaturvorgabe von 200 °C betrieben. Der vom Gebläse ausgehende Volumenstrom zur Erzeugung der Heißluft betrug 3600 Liter/min. Alle diese Geräte wurden über den gesamten Versuchszeitraum im zwölfstündigen Rhythmus ein- und ausgeschaltet.

Die Lufttemperaturen in der Versuchshalle schwankten in diesem Zeitraum zwischen 12-14 °C während der Nacht und 17-19,5 °C am Tag. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug im Mittel zwischen 39 % mittags und 48 % am Morgen. Unter Berücksichtigung der absoluten Minima und Maxima mit 32 % bzw. 58 % ist die Luft in der Versuchshalle als verhältnismäßig trocken einzustufen.

Über der Flüssigkeitsoberfläche herrschten jedoch wesentlich schärfere Bedingungen. Durch die Einwirkung der Energiequellen erwärmte sich dort die Luft mit Beginn des Energieeintrages unmittelbar auf über 30 °C und fiel nach Ausschalten der Energiequellen genauso schnell auf die Umgebungstemperatur in der Versuchshalle ab.

Der Tagesgang der Lösungstemperaturen vollzieht sich langsamer und in Abhängigkeit von der Schichttiefe in der Lösung. In der oberen Lösungsschicht steigt die Temperatur im Verlaufe eines Tages nach dem Einschalten der Energiequellen mit einem sich kontinuierlich verringernden Anstieg auf ca. 30 °C an und sinkt nach dem Ausschalten der Energiequellen auf ca. 18,5 °C ab. Die jeweils höchsten und tiefsten Temperaturen stellen sich unmittelbar nach dem Aus- bzw. Einschalten der Energiequellen ein. In größerer Schichttiefe ist die tägliche Temperaturschwankung weniger stark ausgeprägt. Bei gleichen Minimaltemperaturen wie in den oberen Lösungsschichten werden Maximaltemperaturen von ca. 27 °C erreicht. Der Temperaturanstieg bzw. -abfall verläuft näherungsweise zeitlich linear. Die nachfolgende Abbildung zeigt den mittleren Tagesgang der Temperaturen unmittelbar oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche, im Bereich der oberen Flüssigkeitsschichten und im Bereich der unteren Flüssigkeitsschichten.

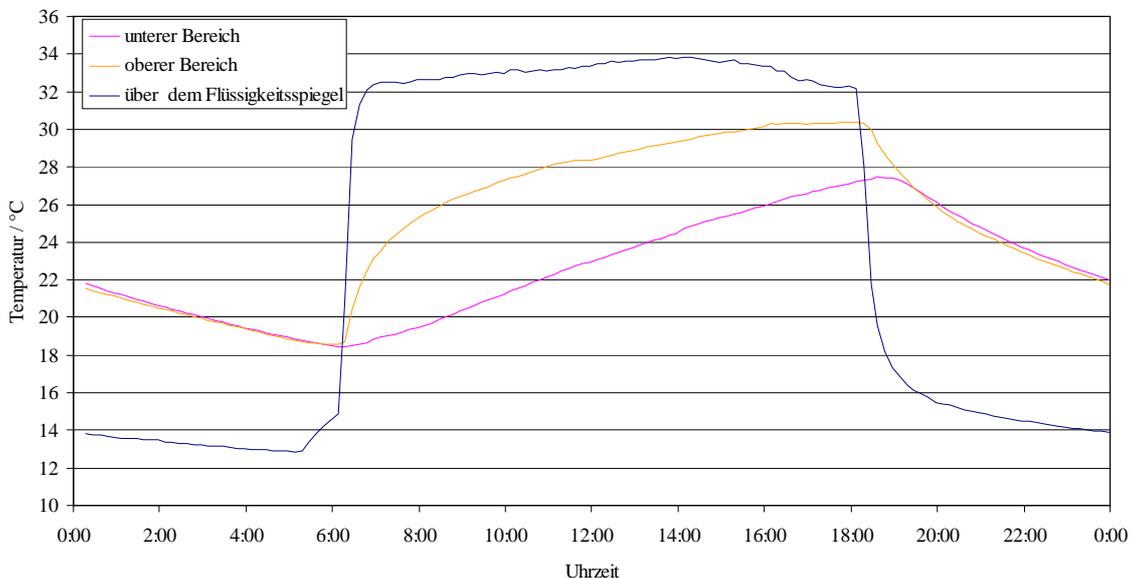


Abb. 2. Typischer Verlauf der Lösungstemperatur in verschiedenen Schichttiefen während eines Tages

4.3.3.3 Verdunstungsraten

Mit den gewählten Versuchsparametern wird eine mittlere tägliche Verdunstungsrate von 9,2 mm/d erzielt. Im Vergleich zu Wasser, bei dem bei gleichen Versuchsbedingungen eine mittlere Verdunstungsrate von 12 mm/d auftritt, beträgt die Verdunstungsleistung auf Grund des Salzgehaltes der Lösung nur ca. 77 %.

Bezüglich der versuchsbedingten Flüssigkeitsoberfläche wird mit einer Verdunstungsrate von 9,2 mm/d (entspr. 9,2 Liter pro Quadratmeter und Tag) eine Wasserverdampfung von 7,084 Liter pro Tag erzielt.

Der Verdunstungsgrad gibt die kumulativ verdunstete Wassermenge im Verhältnis zur ursprünglich in der Lösung enthaltenen Wassermenge an. Während der Versuchsdauer von 27 Tagen wurde somit ein Verdunstungsgrad von 71 % erreicht.

4.3.3.4 Zusammensetzung des Bodenkörpers und der Lösung während der Eindunstung

Durch die Eindunstung wurden Halit und Thenardit aus der Prozesslösung gewonnen. Der nach 27 Tagen Versuchsdauer gewonnene und von Haftlauge befreite Bodenkörper zeigt folgende Zusammensetzung

Tab. 2. Zusammensetzung des von Haftlauge befreiten Bodenkörpers

	experimentell bestimmt	berechnet
NaCl	84,66 %	81,53 %
Na ₂ SO ₄	14,67 %	18,47 %

Wie die nachfolgenden Abbildungen zeigen, stimmt die experimentell bestimmte Lösungszusammensetzung mit dem berechneten Gang der Konzentrationen von NaCl und Na₂SO₄ für Lösungen dieses Types im Rahmen der Messfehler überein.

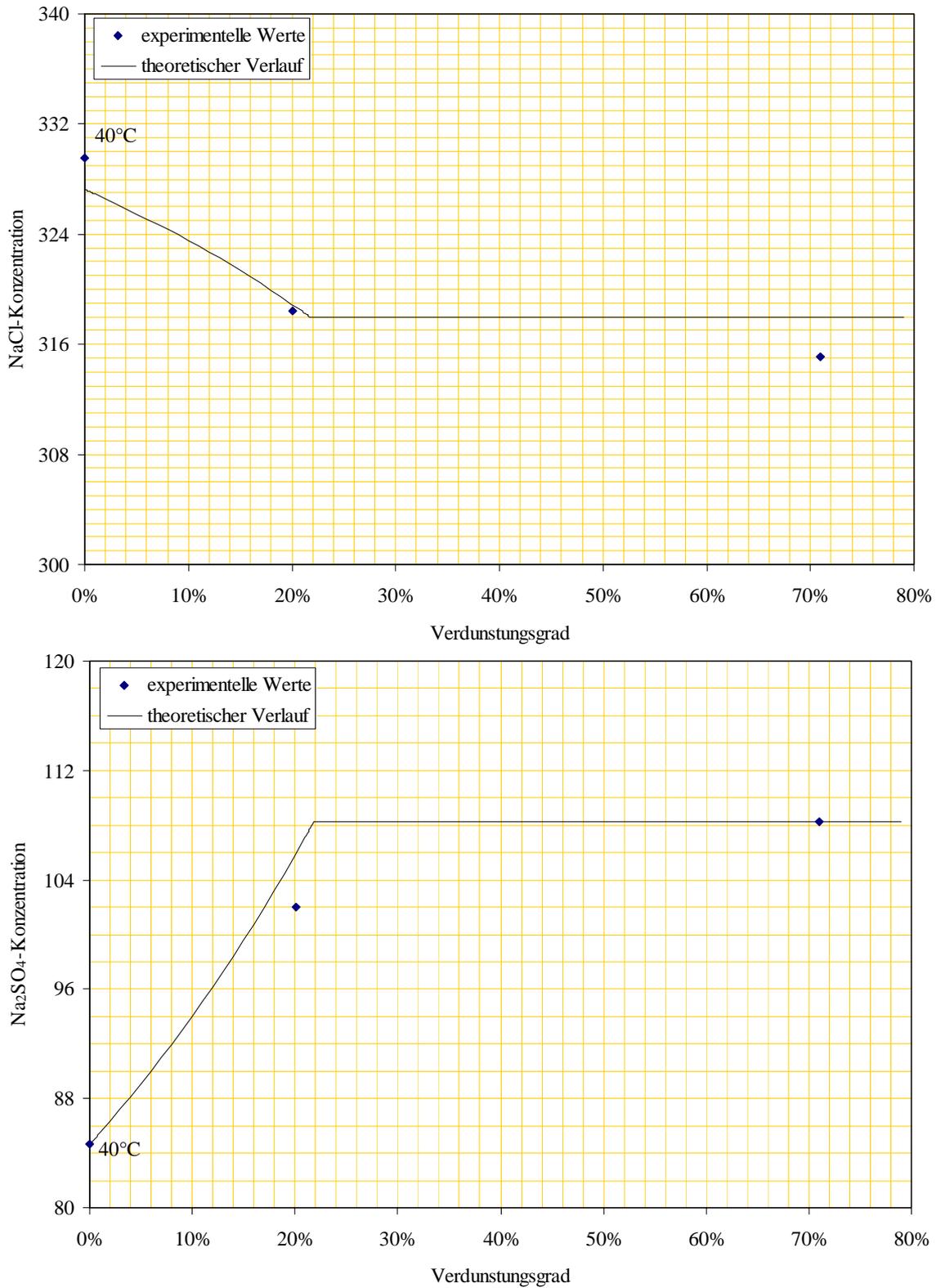


Abb. 3. Entwicklung der Konzentrationen von NaCl (oben) und Na₂SO₄ (unten) im Verlauf der solaren Verdunstungskristallisation des Lösungssystems NaCl-Na₂SO₄-H₂O bei 18 °C in Abhängigkeit vom Verdunstungsgrad

Die nachfolgende Tabelle 3 gibt die Dichte und die Zusammensetzung der Lösung zu Beginn, nach 8 Versuchstagen und am Ende an.

Solare Eindunstung eines Lösungssystems vom Typ C (Na₂Cl₂-Na₂SO₄-H₂O)

Tab. 3. Zusammensetzung der Lösung während des Eindunstungsprozesses

Versuchsdauer	Verdunstungsgrad	Dichte	T	Na ₂ Cl ₂	Na ₂ SO ₄	Wasser
		g/cm ³	°C	g/l	g/l	g/l
Ausgangslösung	0,0%	1,227	40	286	73,4	868
8 Tage	20,1%	1,244	22	279	89,3	876
27 Tage	71,0%	1,244	21	275	94,6	874

Zunächst kristallisiert nur Halit und die NaCl-Konzentration in der Lösung nimmt mit zunehmendem Verdunstungsgrad bis zu dem Punkt ab, an dem auch Na₂SO₄ gesättigt ist und als Thenardit auskristallisiert. Oberhalb dieses Punktes bleibt die Zusammensetzung der Lösung konstant, sofern die Temperatur konstant bleibt.

4.3.3.5 Massenbilanz des Versuchs

Für den Eindunstungsprozess der Lösung bis zu einem Verdunstungsgrad von 71 % werden pro m³ Ausgangslösung folgende Mengen an Gesamtkristalliat, Halit und Thenardit erhalten.

Tab. 4. Erzeugte Mengen an Halit, Thenardit und des gesamten Bodenkörpers pro m³ Ausgangslösung

Kristalliatmengen	Gesamt	NaCl	Thenardit
	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
experimentell	254	215	37,2
berechnet	255	208	47,2

Wie die Ergebnisse zeigen ist die Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen und den aus den Gleichgewichtsdaten berechneten Werten gut. Um diese Kristalliatmenge pro m³-Ausgangslösung zu erhalten, müssen 624 Liter Wasser verdampft werden. Rückstandslösung fällt in einer Menge von 279 Liter an. Darin sind noch 76,8 kg NaCl und 26,4 kg Na₂SO₄ enthalten. Bis zu einem Verdunstungsgrad von 71 % werden somit durch die solare Verdunstung 72,5 % der gesamten Halit-Menge und 64 % der gesamten Na₂SO₄-Menge zurückgewonnen. Die Massenbilanz des Prozesses der solaren Verdunstungskristallisation von 1 m³ Aussalzlösung der Dichte 1,227 g/cm³ mit 286 g/l NaCl und 73 g/l Na₂SO₄ ist im Abschnitt 4.3.4 zu ersehen.

4.3.4 Tabellarische Massenbilanz der solaren Verdunstungskristallisation einer Lösung mit NaCl und Na₂SO₄ mit einem Startvolumen von 1000 Liter auf ein Restvolumen von 279 Liter

Zusammensetzung: Startsole:	V:	1000	l
	NaCl	285,9	g/l
	Na ₂ SO ₄	73,4	g/l
	Dichte	1227,0	g/l
	H ₂ O	867,7	g/l
Zusammensetzung: Endsole	V:	279	l
	NaCl	275,4	g/l
	Na ₂ SO ₄	94,6	g/l
	Dichte	1244,0	g/l
	H ₂ O	874,0	g/l
Zusammensetzung: Salz	m:	254,1	kg
	NaCl	81,53	%
	Na ₂ SO ₄	18,47	%

Gesamtbilanz:	1	Anfang	1227,0	kg
	2	Endsole	347,1	kg
	3	Salz	254,1	kg
	4	Verdunstung	619,4	kg
		Summe 2+3+4	1220,6	kg
		Abweichung von 1	6,4	kg
Bilanz NaCl:	1	Anfang	285,9	kg
	2	Endsole	76,8	kg
	3	Salz	207,2	kg
	4	-	-	-
		Summe 2+3	284,1	kg
		Abweichung von 1	1,8	kg
Bilanz Na ₂ SO ₄	1	Anfang	73,4	kg
	2	Endsole	26,4	kg
	3	Salz	46,9	kg
	4	-	-	-
		Summe 2+3	73,3	kg
		Abweichung von 1	0,1	kg
Bilanz H ₂ O	1	Anfang	867,7	kg
	2	Endsole	243,9	kg
	3	-	-	-
	4	Verdunstung	619,4	kg
		Summe 2+4	863,2	kg
		Abweichung von 1	4,5	kg

4.3.5 Übertragung der Versuchsergebnisse auf mögliche Anwendungsfälle

4.3.5.1 Einleitung

Im Hinblick auf mögliche Anwendungsfälle ist eine Übertragung der Versuchsergebnisse auf reale Systeme erforderlich. Basis für die folgenden Betrachtungen ist die Rückgewinnung von 75 kt/a Kristallinat, wobei über 90 % des in der Lösung enthaltenen Salzes zurückgewonnen werden sollen.

Eine Rückgewinnungsquote von über 91,2 % NaCl und 88,5 % Na₂SO₄ setzt bei der in 4.3.3.3 gegebenen Lösung eine Verdunstungsrate von 90 % voraus.

Zur Rückgewinnung von 61 kt/a NaCl werden 0,295 Mio m³ Ausgangslösung benötigt. Mit der synchron erzeugten Menge von 14 kt/a Na₂SO₄ werden 75 kt/a Kristallinat erhalten, das wieder zur Konvertierung von Glaubersalz in Thenardit eingesetzt werden kann. Um den erforderlichen Verdunstungsgrad zu erreichen, müssen 0,183 Mio m³ Wasser aus der Lösung verdampft werden.

In der anfallenden Menge von 0,082 Mio m³/a Rückstandslösung liegen neben NaCl und Na₂SO₄ noch Verunreinigungen angereichert vor. Sofern keine anderweitige Verwendung dieser Lösung möglich ist, muss diese verworfen werden.

Maßgeblich für die Wasserverdunstung sind die klimatischen Bedingungen vor Ort. Es ist dabei grob zwischen Gebieten mit ganzjähriger Verdunstungsperiode und temporärer Verdunstungsperiode zu unterscheiden. Als Verdunstungsperiode ist der Zeitraum zu verstehen in dem die monatliche effektive Verdunstung (Verdunstung – Niederschlag) weniger als 100 mm pro Monat beträgt. In den Regionen mit temporärer Verdunstungsperiode ist während dieses Zeitraums die gesamte zu produzierende Jahresmenge zu erzeugen. Die Größe der Verdunstungsbecken ist diesem Sachverhalt anzupassen.

4.3.5.2 Gebiete mit ganzjähriger Verdunstungsperiode

Als Beispiel für ein Gebiet mit ganzjähriger Verdunstungsperiode soll die Region des toten Meeres herangezogen werden. Am Toten Meer beträgt die jährliche Verdunstung für Frischwasser ca. 3,3 m, wobei durch den jährlichen Niederschlag die effektive jährliche Verdunstung bei ca. 3,2 m liegt. Minimale Verdunstungsraten treten im Monat Februar mit einer durchschnittlichen monatlichen Verdunstung von 122 Liter/m² auf. Das Verdunstungsmaximum wird im Juli mit einer monatlichen Verdunstung von 425 Liter/m² erreicht.

Im Durchschnitt werden pro Monat und m² 269 Liter Frischwasser verdunstet. Erfahrungswerte zeigen, dass für großflächige Verdunstungsbecken die ermittelten Verdunstungsraten mit dem Faktor 0,8 zu belegen sind. Für die Wasserverdunstung der gegebenen Prozesslösung resultiert schließlich eine mittlere tägliche Verdunstungsrate von ca.

$$5,4 \text{ mm/Tag.}$$

Mit einer jährlichen Betriebsdauer von 300 Tagen ist somit eine Verdunstungsfläche von ca.

$$0,11 \text{ km}^2$$

erforderlich. Im jahreszeitlichen Regime sind die Ruhezeiten zum Ablassen, Ausräumen und Wiederbefüllen der Becken in den Monaten mit der geringsten Verdunstung anzusetzen.

4.3.5.3 Gebiete mit temporärer Verdunstungsperiode

Als Beispiel eines Gebietes mit temporärer Verdunstungsperiode soll hier der Nordosten des Irans herangezogen werden. Das dort vorherrschende Klima kann als extrem trocken und mit starken jahreszeitlichen Temperaturschwankungen bezeichnet werden. Während im Sommer Temperaturen von mehr als 40 °C erreicht werden, sind die Winter mitunter sehr kalt. Häufig liegen die Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes. Diese Schwankung wirkt sich sehr stark auf die

Verteilung der Verdunstung im Jahresverlauf aus. In den Monaten März bis November verdunsten 92 % der gesamten Jahresverdunstung von 2,9 m. Die effektive Jahresverdunstung beträgt 2,8 m mit einer vergleichbaren Jahresverteilung. Die maximale effektive Verdunstung wird während des Monats Juli mit 463 Liter/m² pro Monat erreicht. In den Monaten März und November beträgt die monatliche effektive Verdunstung 150 bzw. 120 Liter/m². Die Monate Dezember bis Februar bilden das Quartal mit minimaler Verdunstung und maximalem Niederschlag. Die effektive monatliche Verdunstung beträgt während dieses Quartals lediglich 57-71 Liter/m² und Monat.

Während der Verdunstungsperiode März bis November werden im Durchschnitt pro Monat und m² 292 Liter Frischwasser verdunstet. Unter Berücksichtigung des Faktors 0,8 für großflächige Becken und der Verminderung der Verdunstung durch die gegebene Prozesslösung resultiert schließlich eine mittlere tägliche Verdunstungsrate von ca.

5,9 mm/Tag.

Mit einer jährlichen Betriebsdauer von 260 Tagen ist somit eine Verdunstungsfläche von ca.

0,12 km²

erforderlich. Die benötigte Fläche ist damit ähnlich zu der in Regionen mit ganzjähriger Verdunstungsperiode. Dieses ist darin zu begründen, dass auch in Regionen mit ganzjähriger Verdunstungsperiode Ausfallzeiten durch Ablassen, Ausräumen und Befüllen der Becken in der Größenordnung von 60 Tagen auftreten, wodurch es zur teilweisen Überschneidung zwischen den witterungs- und den technisch-bedingten Ausfallzeiten kommen kann, so dass für solche Regionen weitere 45 Tage als Ausfallzeit angenommen wurden.

4.3.5.4 Berücksichtigung möglicher Verunreinigungen

Bezüglich der Produktreinheit ist ein Verdunstungsgrad von 90% nur dann anstrebenswert, wenn andere Lösungsbestandteile während des Eindunstungsprozesses in Lösung bleiben, d. h. deren Ausgangskonzentration entsprechend niedrig ist (Kalium: <0,5 g/kg H₂O; Magnesium: <1,9 g/kg H₂O). Bei höheren Konzentrationen ist bei entsprechend hohen Verdunstungsgraden mit weiteren Bodenkörpern insbesondere mit Glaserit (Na₂SO₄_K₂SO₄) und Astrakainit (Na₂SO₄_MgSO₄_4H₂O) zu rechnen. Da diese Bodenkörper gut lösliche Salze sind, besteht die Gefahr, dass sich diese durch Rückführung in den Aussalzprozess von Thenardit in der Prozesslösung anreichern und zur Verunreinigung des dort gewonnenen Produktes führen können.

Enthält die Lösung Calciumsulfat, so wird sich Calcium während des Eindunstungsprozesses bis zur Sättigung anreichern und voraussichtlich als Glauberit ebenfalls im gewonnenen Kristallisat erscheinen. Da beim Einsatz von CaSO₄-haltigen Na₂SO₄-Rohstoffen die anfallende Prozesslösung bereits weitgehend CaSO₄-gesättigt ist, kristallisiert CaSO₄ unmittelbar mit beginnender Eindunstung aus. Diese Feststoffkomponente muss dann aus dem Kristallisat entfernt werden, da sie sonst in der an CaSO₄-gesättigten Lösung als unlöslicher Bestandteil das gewonnene Produkt verunreinigt.

4.3.6 Bewertung der Ergebnisse

Die Rückgewinnung des im Umsetzungsprozess von Glaubersalz in Thenardit benötigten Steinsalzes und Thenardits durch solare Verdunstung der Prozesslösung lohnt in Gebieten in denen Steinsalz über große Distanzen antransportiert werden muss. Die solare Eindunstungskristallisation in Kombination mit dem Aussalzprozess für Thenardit birgt folgende Vorteile:

- 1) Einsparung bei der benötigten Steinsalzmenge,
- 2) Höhere Ausbeute an Thenardit durch zusätzliche Gewinnung mittels der solaren Verdunstungskristallisation und
- 3) Verminderung des Volumens der Abstoßlösung.

Im Falle dass es sich um einen CaSO_4 -freien Prozess handelt, kann das gewonnene Kristallinat nach seiner Entwässerung durch Zentrifugation direkt in den Aussalzprozess eingebracht werden. Die möglicherweise mit dem Na_2SO_4 -Rohstoff mit in den Prozess gebrachten Komponenten Kalium und Magnesium werden mit der Abstoßlösung aus dem Prozess ausgeschleust.

Grundsätzlich sind sowohl Gebiete mit ganzjähriger Verdunstungsperiode als auch Gebiete, bei denen die Anlage bis zu einer Dauer von einem Quartal auf Grund der geringen Verdunstung still steht, geeignet, da die Vorgänge Ablassen, Ausräumen und Wiederbefüllen der Verdunstungsbecken ebenfalls mit einem nicht unerheblichen Zeitbedarf verbunden sind und während dieser Zeit kein Salz durch solare Verdunstungskristallisation zurückgewonnen werden kann.

Der Flächenbedarf für die solare Verdunstungskristallisation ist mit $0,11\text{-}0,12 \text{ km}^2$ durchaus moderat. Entsprechend ist der zu erwartende Aufwand für den Beckenbau deutlich niedriger als er es z. B. zur Gewinnung von Kalisalzen am Toten Meer und anderen Regionen ist, da für derartige Anwendungen in riesigen Beckenkomplexen zunächst das im Überschuss in der Lösung vorhandene Steinsalz durch Verdunstung kristallisiert werden muss, bevor die eigentliche Kaligewinnung in Form von Carnallit vollzogen werden kann (siehe Kap. 4.2) .

Im Falle dass die Ausgangslösung CaSO_4 in einer Größenordnung der Sättigungskonzentration enthält, ist eine weitere Prozessstufe zur Separation des im Kristallinat enthaltenen Glaubersits erforderlich. In diesem Falle lohnt sich die Rückgewinnung der Salze Halit und Thenardit aus der Prozesslösung nur dann, wenn die Verunreinigung auf mechanischem Wege z. B. durch Flotation abgetrennt werden kann. Umlöseprozesse sind aufwendig und mit zu hohen Ausbeuteverlusten verbunden. Die Rückgewinnung von Halit und Thenardit aus den Prozesslösungen der Aussalzung von Thenardit wird in diesem Falle sehr schnell unwirtschaftlich.

Durch die Verminderung des Volumens der Abstoßlösung wird die Entsorgungsproblematik deutlich entschärft, da anstatt der $0,295 \text{ Mio m}^3/\text{a}$ aus dem Aussalzprozess nach der Eindunstung lediglich $0,082 \text{ Mio m}^3/\text{a}$ entsorgt werden müssen.

Ein möglicher potentieller Anwendungsfall bei dem sich die Kombination Aussalzen von Thenardit aus einem Na_2SO_4 -haltigen Rohstoff und Rückgewinnung des dafür benötigten Steinsalzes lohnen könnte, wird zur Zeit im Zentraliran gesehen. Einerseits steht für den Prozess die erforderliche Rohstoffquelle zur Verfügung, andererseits müsste zur Durchführung des Prozesses eine beträchtliche Menge Steinsalz über mehrere hundert Kilometer transportiert werden. Da die klimatischen Voraussetzungen für eine solare Verdunstungskristallisation im technischen Maßstab erfüllt sind, ist ein entsprechend kombinierter Prozess auch praktikabel.

4.4 Eindunstung einer Sole vom Typ D zur separaten Gewinnung von Kalirohstoff und Magnesiumsulfat

4.4.1 Lösungskinetik einer Sole von Typ D

Im quinären Lösungssystem $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bilden sich abhängig von den Konzentrationen der einzelnen Komponenten eine Vielzahl stabiler und metastabiler Bodenkörper während eines Eindunstungsprozesses. Von besonderem technischen Interesse sind die Bodenkörper Halit, Sylvinit, Kainit, Carnallit, Bischofit, Bittersalz oder sonstige Magnesiumsulfat-Hydrate.

Zur Darstellung der Existenzbereiche der stabilen und metastabilen Bodenkörper im quinären System ist in der Abb. 1. die Konzentration von MgSO_4 gegen die Konzentration von MgCl_2 bei NaCl - und KCl -Sättigung aufgetragen.

Bei zunehmender Eindunstung einer an NaCl und KCl gesättigten Lösung ist das Verhältnis MgCl_2 zu MgSO_4 ausschlaggebend für das Auftreten bestimmter stabiler Bodenkörper. Wird bei einem molaren Verhältnis $\text{MgCl}_2 : \text{MgSO}_4 > 13,1 : 1$ bei 25°C bis zur MgSO_4 -Sättigung eingedunstet, so treten als stabile Bodenkörper Carnallit neben Sylvinit, Halit und Kainit auf. Die Zusammensetzung der Lösung entspricht dem Q-Punkt im nachfolgenden Diagramm. In einem Bereich des molaren $\text{MgCl}_2 : \text{MgSO}_4$ Verhältnisses von $3,22 : 1$ bis $13,1 : 1$ wird Kainit neben Sylvinit und Halit als stabiler Bodenkörper auftreten, wobei mit weiterer Eindunstung das molare $\text{MgCl}_2 : \text{MgSO}_4$ Verhältnis auf $13,1 : 1$ ansteigt und die Carnallit-Kristallisation beginnt. Bei einem molaren $\text{MgCl}_2 : \text{MgSO}_4$ Verhältnis $> 13,1 : 1$ kristallisieren lediglich Carnallit, Sylvinit und Halit solange bis sich ein Verhältnis von $13,1:1$ eingestellt hat. Bei Werten unterhalb von $3,22 : 1$ wird Leonit anstatt Kainit kristallisieren, der bei $\text{MgCl}_2 : \text{MgSO}_4$ Verhältnissen $< 1,55 : 1$ durch Glaserit verdrängt wird. Die Mineralsalze Bischofit und Leonhardtite werden als stabile Bodenkörper nur dann erscheinen, wenn die Lösung bis zur Q-E-Linie im nachfolgenden Diagramm nicht an KCl gesättigt ist.

Bilden sich beim Eindunstungsprozess stabile Bodenkörper aus, so ergibt sich folgender Eindunstungspfad:

Zunächst steigt die Konzentration von MgSO_4 entlang einer Ursprungsgeraden proportional zur MgCl_2 -Konzentration an. Als stabile Bodenkörper treten zunächst die Minerale Halit und Sylvinit auf. Bei einem $\text{MgCl}_2:\text{MgSO}_4$ -Verhältnis von $4,5 : 1$ schneidet diese Ursprungsgerade die Linie \overline{QP} in Abb. 1. (Sättigungslinie von Kainit). Beim Erreichen dieser Linie kristallisiert Kainit als stabiler Bodenkörper aus. Der Schnittpunkt der Linien liegt bei 230 g/l MgCl_2 und 75 g/l MgSO_4 . Am Schnittpunkt liegen die Konzentrationen von KCl und NaCl bei 57 g/l bzw. 48 g/l . Die Dichte nimmt mit $1,295 \text{ g/cm}^3$ bei 25°C ihren maximalen Wert an. Bei weiterer Eindunstung verändert sich die Lösungszusammensetzung entlang der Linie \overline{QP} bis zum Q-Punkt der Lösung mit einer Konzentration von 45 g/l KCl , 24 g/l NaCl , 318 g/l MgCl_2 und 30 g/l MgSO_4 . Die Dichte fällt mit der Eindunstung auf $1,287 \text{ g/cm}^3$ ab. Der Q-Punkt beschreibt die Zusammensetzung der Lösung bei der gleichzeitig die vier stabilen Bodenkörper Halit, Sylvinit, Kainit und Carnallit auftreten. Am Q-Punkt ändert sich bei konstanter Temperatur die Zusammensetzung der Lösung bei weiterer Eindunstung nicht mehr.

Werden metastabile Bodenkörper während der Eindunstung gebildet, so kristallisieren zunächst wie oben die Bodenkörper Halit und Sylvinit. Bei weiterer Eindunstung bildet sich Carnallit ohne dass zuvor Kainit kristallisiert. Bei weiter steigendem Eindunstungsgrad kristallisiert MgSO_4 als Hydrat. Bei noch weiterer Eindunstung wird MgCl_2 bis zur Bischofit-Kristallisation aufkonzentriert. Die Dichte in diesem Eindunstungsprozess steigt kontinuierlich auf über $1,36 \text{ g/cm}^3$ an.

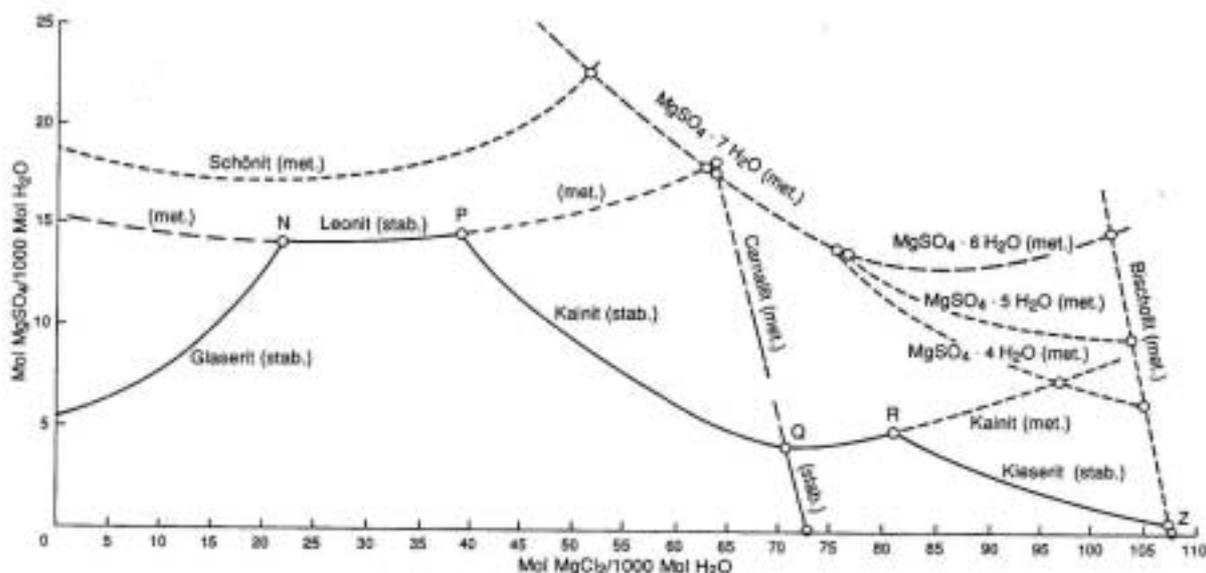


Abb. 1. Das an KCl und NaCl gesättigte quinäre System

4.4.2 Solare Verdunstung im Labormaßstab

4.4.2.1 Einleitung

Zur Bestimmung der Konzentrationsentwicklung in der Lösung und der daraus folgenden Bodenkörper bei einer solaren Eindunstung wurde ein Versuch in einer 60-Liter-Wanne durchgeführt. Erforderlich waren zusätzlich die tägliche Messung der Spiegelstände, der Temperaturen sowie der Luftfeuchtigkeiten der Umgebung und unmittelbar oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche. Die Temperaturmessung der Lösung erfolgte automatisch in Intervallen von 5 min über den gesamten Versuchszeitraum.

Die Lösung wurde bei drei verschiedenen Graden der Eindunstung beprobt, wobei der gesamte Wanneninhalt ausgeräumt und das Kristallisat von der Lösung getrennt wurde. Auch vom filterfeuchten Kristallisat wurde eine Probe angefertigt. Es wurde also der innerhalb eines Beprobungsintervalls neu gebildete Bodenkörper erhalten, der von Intervall zu Intervall eine unterschiedliche Zusammensetzung aufwies.

4.4.2.2 Umgebungsbedingungen beim Eindunstungsprozess

Zu den wesentlichen Umgebungsbedingungen zählen die klimatischen Verhältnisse der Umgebung, wobei für die Modellierung der solaren Verdunstung in der Technikumshalle hauptsächlich Luftfeuchtigkeit und Lufttemperatur relevante Größen sind. Diese zeigten folgende Charakteristiken:

mittlere maximale Lufttemperatur T_{\max} (Tag): 24,1 °C
 mittlere minimale Lufttemperatur T_{\min} (Nacht): 20,7 °C

mittlere maximale Luftfeuchtigkeit (Nacht): 58 %
 mittlere minimale Luftfeuchtigkeit (Tag): 51 %

Das im Versuchszeitraum gemessene absolute Temperaturmaximum beträgt 28,7 °C und das entsprechende Minimum 19,8 °C. Die Luftfeuchtigkeit variierte im Versuchszeitraum zwischen dem absoluten Maximal- und Minimalwert im Bereich von 61 % - 40 %.

In der Technikumshalle herrschen somit klimatische Bedingungen vor, die im Vergleich zu natürlichen Verhältnissen geringere tageszeitliche Schwankungen besitzen und insgesamt als konstanter zu bezeichnen sind.

4.4.2.3 Klimatische Bedingungen unmittelbar oberhalb des Flüssigkeitsniveaus während des Eindunstungsprozesses

Oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche weichen die Temperaturen während der Nacht nur geringfügig und tagsüber, bedingt durch den Energieeintrag, beträchtlich von der Umgebungstemperatur ab.

mittlere maximale Lufttemperatur T_{\max} (Tag): 36,8 °C
 mittlere minimale Lufttemperatur T_{\min} (Nacht): 21,8 °C

mittlere maximale Luftfeuchtigkeit (Nacht): 58 %
 mittlere minimale Luftfeuchtigkeit (Tag): 33 %

Infolge der erhöhten Temperaturen war die relative Luftfeuchtigkeit an der Flüssigkeitsoberfläche tagsüber gegenüber der Umgebung herabgesetzt. Nachts gleichen sich die klimatischen Bedingungen zwischen der unmittelbaren Flüssigkeitsoberfläche und der Umgebung an. Die erhöhte Verdunstungsleistung wird am Anstieg der Tautemperatur tagsüber unmittelbar oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche deutlich. Diese beträgt dort 19 °C gegenüber 12 °C – 14 °C in der Umgebung bzw. Nachts.

4.4.2.4 Chemismus des Eindunstungsprozesses

Für die Eindunstungsuntersuchungen wurde als Ausgangslösung eine Lösung mit folgender Zusammensetzung herangezogen:

Tab. 1. Zusammensetzung der Ausgangslösung

Komponente	Einheit	Wert
MgCl ₂	g/l	185
MgSO ₄	g/l	42
NaCl	g/l	79
KCl	g/l	82
H ₂ O	g/l	873
Dichte	g/cm ³	1,275.

Anhand der Entwicklung der Dichte kann während des Eindunstungsprozesses abgeschätzt werden, ob die Eindunstung der Lösung stabil oder metastabil verläuft. Eine stetig ansteigende Lösungsdichte über 1,30 g/cm³ deutet auf ein metastabiles Gleichgewicht hin.

Im Versuch variierte die Temperatur der Lösung zwischen 20 °C und 65 °C und die Dichte stieg kontinuierlich auf über 1,36 g/cm³ an. Die in den verschiedenen Versuchsstadien bei 30 °C gewonnenen Lösungsproben zeigen dabei folgende Zusammensetzung:

Tab. 2. Zusammensetzung der Lösung vom Typ D während des solaren Eindunstungsprozesses im Labormaßstab

		MgCl ₂	MgSO ₄	NaCl	KCl	H ₂ O	Dichte
		g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/cm ³
1. Probe	25.08.	273	62	30	51	878	1,308
2. Probe	31.08.	362	62	14	10,5	880	1,329
3. Probe	07.09.	452	40	3,6	1,0	851	1,363

Man erkennt, dass zwischen der 1. und 2. Probe kein Anstieg und zwischen der 2. und 3. Probe ein Abfallen der MgSO₄-Konzentration stattgefunden hat. Offensichtlich beginnt zwischen der 1. und der 2. Probenahme die Kristallisation sulfat-haltiger Salze. Die Entwicklung der Lösungszusammensetzung während des Eindunstungsprozesses wird im nachfolgenden Diagramm verdeutlicht.

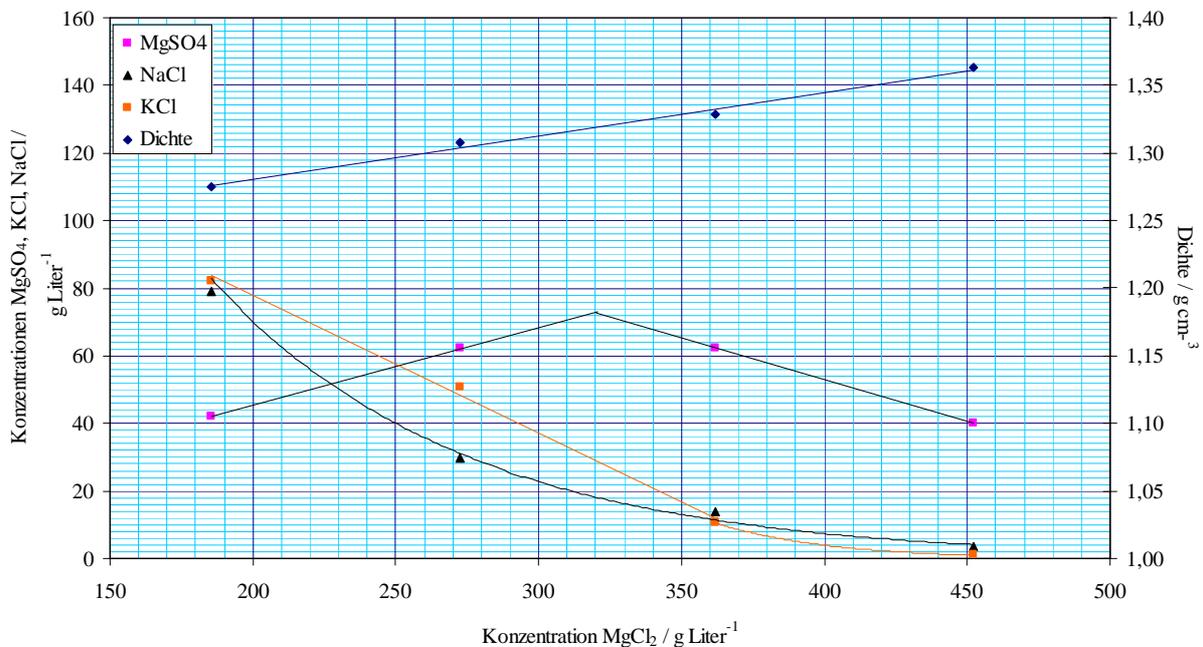


Abb. 2. Die Lösungszusammensetzung bei verschiedenen Etappen der Eindunstung im Laborversuch

Zeitgleich mit den Lösungsproben wurden auch die in der Versuchsetappe kristallisierenden Bodenkörper beprobt. Die chemischen Analysen der gewonnenen Proben bestätigen die aus den Lösungsproben gewonnenen Erkenntnisse. Während der Eindunstung entstehen metastabile MgSO₄-haltige Bodenkörper anstatt des stabilen Bodenkörpers Kainit.

Gemäß den chemischen Analysen zeigen die Bodenkörper der verschiedenen Versuchsetappen folgende Zusammensetzung.

Tab. 3. Zusammensetzung der Bodenkörper während des solaren Eindunstungsprozesses im Labormaßstab

		Bischofit	Carnallit	Leonhardt	Halit	Sylvin
		$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	NaCl	KCl
1. Probe	25.08.	0,0 %	10,9 %	0,0 %	48,2 %	38,2 %
2. Probe	31.08.	0,0 %	46,5 %	23,6 %	15,4 %	14,3 %
3. Probe	07.09.	80,1 %	10,2 %	7,6 %	2,6 %	0,00 %

Die Bodenkörper bestehen aus folgenden Kristallsatzgemischen:

erste Versuchsetappe: Gemisch aus Halit und Sylvin

zweite Versuchsetappe: Gemisch aus Carnallit, Sylvin, Halit und Leonhardt

dritte Versuchsetappe: überwiegend Bischofit, geringe Anteile Leonhardt und Carnallit mit Spuren Halit.

Die nachfolgende Grafik zeigt die um die Haftlaugenanteile korrigierte Zusammensetzung der Bodenkörper.

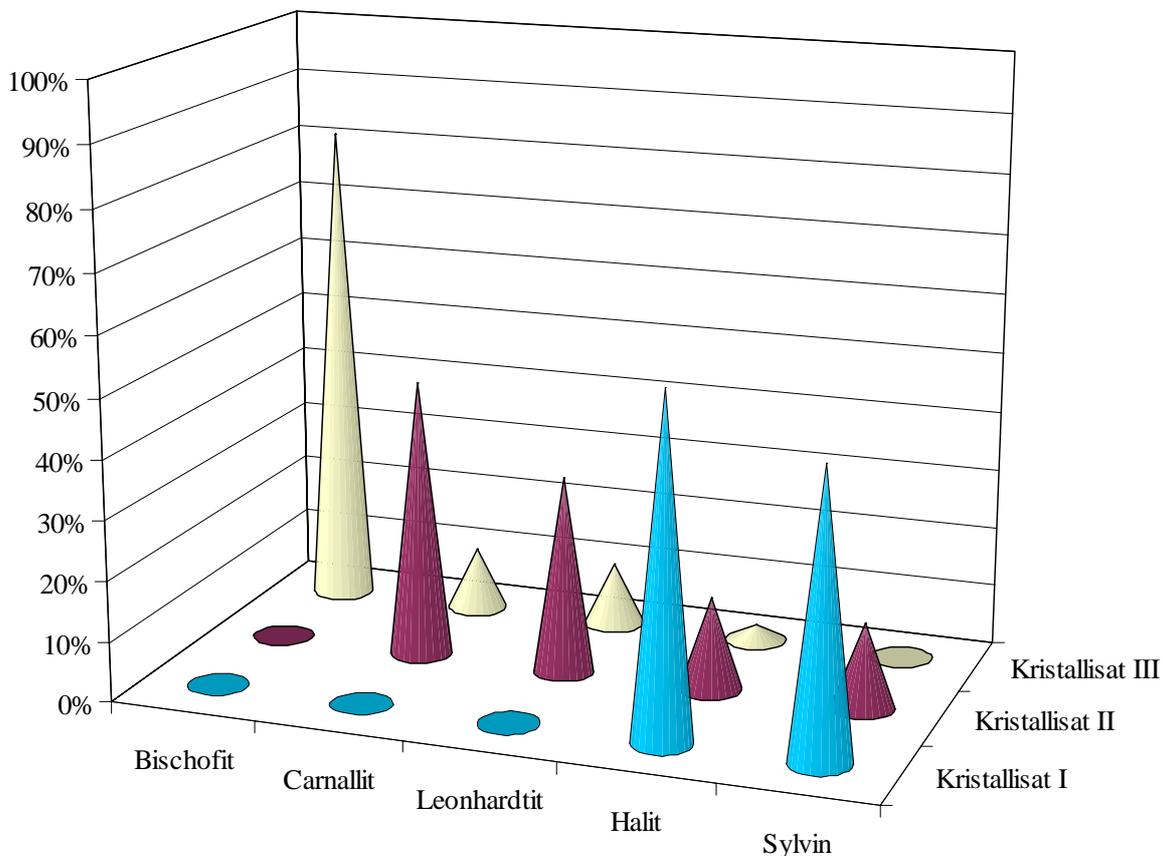


Abb. 3. Mineralsalz-Zusammensetzung der drei im Laborversuch gewonnenen Kristallisate

4.4.3 Solare Verdunstungskristallisation im Technikumsmaßstab

4.4.3.1 Zielsetzung

Zur Ermittlung wichtiger Kenngrößen für einen solaren Verdunstungsprozess - wie die Verdunstungsraten und die sich daraus ergebenden Verdunstungsflächen sowie die Massenbilanzen - wurde ein vierstufiger, quasi-kontinuierlicher, solarer Eindunstungsprozess im Versuchsstand durchgeführt.

Mit der Gewinnung der im Versuch anfallenden Daten zum Verdunstungsprozess eines beispielhaften quinären Lösungssystems sollten folgende technologische Aspekte geklärt werden:

- Durchführbarkeit einer fraktionierenden Kristallisation unter Ausnutzung der Sonnenenergie,
- Wasserverdunstung in Abhängigkeit von der Lösungsdichte,
- Mengenverhältnisse bei der Zu- und Abfuhr von Lösungen in den einzelnen Eindunstungsschritten,
- Temperaturen der Lösungen bei den gegebenen äußeren Bedingungen,
- Chemismus der Lösungen beim Eindunstungsprozess,
- Charakterisierung der Bodenkörper unter den Gesichtspunkten der Zusammensetzung und dessen Eignung in weiteren Verarbeitungsprozessen.

4.4.3.2 Versuchsdurchführung

Der aus vier Wannen bestehende solare Versuchsstand wurde im 12-stündigen Rhythmus betrieben. D. h. die Wärmestrahlungsquellen und die Heißluftzufuhr waren täglich 12 Stunden in Betrieb und 12 Stunden außer Betrieb.

Jede Wanne wurde vor Beginn des Versuches mit 550 Liter einer Lösung aufgefüllt, deren Zusammensetzung nach den Versuchsdaten des Laborversuchs einem bestimmten Eindunstungsgrad der Originallösung entsprach. Der Eindunstungsgrad stieg von Wanne-1 zu Wanne-4 an. Maßgebend für die sich einstellende Lösungszusammensetzung in jeder Wanne war das Zusammenspiel von Verdunstung und Zufuhr bzw. Abfuhr von Lösung.

Die Bedingungen für die Verdunstung wurden bei allen Wannen gleich gewählt (pro Wanne: 900 W durch IR-Lampen, 1800 W durch Heizstrahler und 900 Liter/min Heißluft).

Das tägliche Messprogramm beinhaltete die Messung der Spiegelstände, der Temperaturen in verschiedenen Eintauchtiefen sowie der Luftfeuchtigkeiten der Umgebung und unmittelbar oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche. Die Laugenüberführung (Zufuhr von Frischsole, Lösungsüberführung zwischen den Wannen und Abfuhr der Abstoßlösung) erfolgte ebenfalls im täglichen Rhythmus.

Das Regime der Laugenüberführung wurde nach folgendem Prinzip festgelegt und durchgeführt. Ca. die Hälfte der dem System zugeführten Magnesiummenge sollte in Form von Kristallisaten gewonnen und die zweite Hälfte mit der Endlauge abgestoßen werden. Die Zusammensetzung der zugeführten Frischsole war bekannt. Die Zusammensetzung der Endlauge wurden anhand der Dichte abgeschätzt. Der über allen vier Wannen pro Tag verdunsteten Wassermenge wurde die entsprechende Menge Frischsole und somit eine Magnesiummenge zugeordnet, die pro Tag in das System eingeführt wurde. Anhand der geschätzten Zusammensetzung der Endlauge und der daraus berechneten Magnesiummenge wurde die aus der Wanne-4 abzuführende Lösungsmenge berechnet. Danach erfolgte das Auffüllen von Wanne-4 mit Lauge von Wanne-3 bis zum ursprünglichen Flüssigkeitsniveau. Die gleiche Verfahrensweise ist in der Wanne-3 mit der Lauge von Wanne-2 und in der Wanne-2 mit der Lauge von Wanne-1 angewandt worden. Schließlich wurde Wanne-1 mit Frischsole bis zum ursprünglichen Flüssigkeitsniveau aufgefüllt.

Nach Abschluss des Eindunstungsprozesses wurden die in den Wannen angefallenen Kristallisate durch Zentrifugation einzeln gewonnen, deren Masse bestimmt und deren Zusammensetzung analysiert. Auch die Volumina der noch vorhandenen Lösungen sowie deren Zusammensetzung nach Versuchsabschluss wurden bestimmt.

4.4.3.3 Umgebungsbedingungen beim Eindunstungsprozess

Zu den wesentlichen Umgebungsbedingungen zählen die klimatischen Verhältnisse der Versuchshalle die hauptsächlich durch Luftfeuchtigkeit und Lufttemperatur geprägt werden. Die klimatischen Charakteristiken sind in der nachfolgenden Tabelle zu finden:

Tab. 4. Klimatische Bedingungen während des solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses

Klimatische Bedingungen in der Technikumshalle	Taupunkt		Lufttemperatur		rel. Luftfeuchtigkeit	
	max	min	max	min	max	min
	°C	°C	°C	°C	%	%
Mittelwerte	12	9	19,9	16,2	63	57
abs. Maxima	17	11	21,9	17,7	76	64
abs. Minima	9	5	17,9	13,7	56	50
Tagesschwankungen	6	2	5,3	2,0	19	2

Die Temperaturmaxima in der Versuchshalle wurden in der Regel kurz nach 13:00 Uhr MEZ erreicht, dagegen traten die Temperaturminima unmittelbar vor der Umstellung der Heizung auf die Tagesregelung gegen ca. 6:00 Uhr MEZ auf. Die höchsten Taupunkte stellten sich in der Regel am Vormittag und die niedrigsten am Nachmittag ein. Die sich aus Lufttemperatur und absoluter Luftfeuchtigkeit ergebende relative Luftfeuchtigkeit war zu den Zeitpunkten der Temperaturmaxima minimal und während der Temperaturminima maximal. Die klimatischen Bedingungen in der Technikumshalle waren während des Versuchs verhältnismäßig konstant, wobei sich Regenperioden in einer Erhöhung des Taupunktes auswirkten. Dabei betragen die mittleren täglichen Temperaturschwankungen 3,7 °C. Auch Variationen der täglichen Temperaturmaxima und -minima traten in diesem Größenbereich auf.

4.4.3.4 Klimatische Bedingungen unmittelbar oberhalb des Flüssigkeitsniveaus während des Eindunstungsprozesses

Die klimatischen Bedingungen unmittelbar oberhalb der Flüssigkeitsoberflächen in den Verdunstungswannen wurden tagsüber durch den Einfluss der Strahlungsquellen und der Heißluftgebläse geprägt, während Nachts die Umgebungsbedingungen der Technikumshalle überwiegen.

Folgende klimatischen Charakteristiken wurden unmittelbar oberhalb der Flüssigkeitsoberflächen ermittelt:

Tab. 5. Charakteristische klimatische Daten unmittelbar oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche

	klimatische Charakteristiken unmittelbar oberhalb der Flüssigkeitsoberflächen	Taupunkt*		Lufttemperatur		rel. Luftfeuchtigkeit	
		max °C	min °C	max °C	min °C	max %	min %
Wanne - 1	Mittelwerte	14	12	31,3	19,5	62	37
	abs. Maxima	19	14	32,9	20,6	67	44
	abs. Minima	10	8	29,0	17,2	56	32
	mittlere Tagesschwankungen	2,33		11,8		26	
Wanne - 2	Mittelwerte	14	11	34,4	19,8	60	30
	abs. Maxima	20	15	36,2	21,2	67	39
	abs. Minima	9	3	32,5	17,7	39	24
	mittlere Tagesschwankungen	2,27		14,6		30	
Wanne - 3	Mittelwerte	12	10	37,5	19,7	55	22
	abs. Maxima	20	13	39,7	21,0	60	34
	abs. Minima	4	5	32,4	16,2	50	18
	mittlere Tagesschwankungen	1,71		17,8		33	
Wanne - 4	Mittelwerte	12	10	34,4	20,1	55	27
	abs. Maxima	20	14	36,3	21,3	64	40
	abs. Minima	6	5	31,2	17,1	47	22
	mittlere Tagesschwankungen	1,62		14,3		28	

* berechnete Werte

Die mit zunehmender Dichte der Lösung abnehmende Neigung zur Wasserverdampfung führt zu einer geringeren Feuchtigkeitsaufnahme der über die Flüssigkeitsoberfläche streifenden Luft. In der Sequenz von Wanne-1 zu Wanne-4 steigt die Dichte der Lösung kontinuierlich an. Tatsächlich findet man von Wanne-1 zu Wanne-4 eine Abnahme des Taupunktes sowohl in seinen mittleren Maximalwerten als auch in seinen mittleren Minimalwerten sowie in den mittleren Tagesschwankungen. Dieses ist ein erstes Indiz dafür, dass die Wasserverdunstung in der Abfolge von Wanne-1 bis Wanne-4 kontinuierlich abnimmt.

In der nachfolgenden Tabelle sind neben dem Taupunkt auch die Luftfeuchtigkeit und die relative Luftfeuchtigkeit unmittelbar oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche in den Wannen-1 bis -4 ersichtlich.

Dieses hat Auswirkungen bei der praktischen Umsetzung der solaren Verdunstung. Beim Bau der Verdunstungsbecken ist auf die Hauptwindrichtung zu achten, um zu vermeiden, dass bereits mit Feuchtigkeit beladene Luft aus der Richtung eines Beckens mit geringer konzentrierter Lösung in Richtung eines Beckens mit höher konzentrierter Lösung weht. Dieses würde zu einer sukzessiven Verminderung der Verdunstungsrate in den nachfolgenden Verdunstungsbecken führen. Idealerweise ist eine Orientierung des Beckenkomplexes in seiner Abfolge senkrecht zur Hauptwindrichtung zu wählen.

4.4.3.5 Temperaturen während des solaren Verdunstungsprozesses

Während des gesamten Versuches wurden die Temperaturen der Lösungen in allen vier Wannen in drei verschiedenen Schichttiefen im Abstand von 5 Minuten registriert und protokolliert.

Tagsüber und nachts traten in den Wannen unterschiedliche Temperaturschichtungen auf. Am Tag wurden die höchsten Temperaturen an der Flüssigkeitsoberfläche erreicht und fielen von oben nach unten ab. Nachts kühlte die Lösung insbesondere über die Flüssigkeitsoberfläche ab. Die oberflächennahen Temperaturen sanken unter die Temperaturen der unteren Flüssigkeitsschichten.

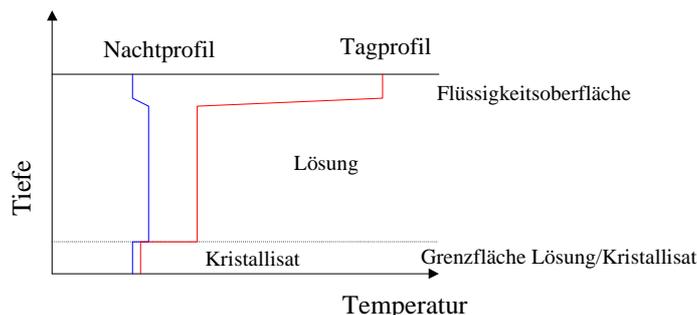


Abb. 4. Schematisches Temperaturprofil der Lösung in den Wannen bei Tag und bei Nacht

Die nachfolgende Tabelle gibt die über den gesamten Versuchszeitraum gemittelten Temperaturen in verschiedenen Schichttiefen zum Zeitpunkt der Laugenüberführung für alle vier Wannen an.

Tab. 6. Mittlere Lösungstemperaturen in unterschiedlichen Schichttiefen

Eintauchtiefe	mittlere Temperaturen °C		
	2 cm	20 cm	30 cm
Wanne - 1	39,0	31,7	31,7
Wanne - 2	43,7	34,5	34,2
Wanne - 3	47,6	34,9	34,3
Wanne - 4	49,6	37,1	34,7

Die mittlere Lösungstemperatur in den Wannen steigt von Wanne-1 zu Wanne-4 an. Dieses ist eine Konsequenz der geringeren Neigung aufkonzentrierter Lösungen zur Wasserverdampfung, die sich bei gleichem Energieeintrag in einer höheren Lösungstemperatur äußert.

Während in den Wannen-1 bis -3 große Temperaturunterschiede zwischen der oberen und der mittleren Lösungsschicht auftraten, und die Unterschiede zwischen mittlerer und unterer Lösungsschicht klein waren, trat bei zunehmender Versuchsdauer in Wanne-4 ein erheblicher Temperaturgradient auch zwischen mittlerer und unterer Schicht auf. Dieser Temperaturunterschied in Wanne-4 beruht darauf, dass diese Schichttiefe zunehmend vom Bodenkörper eingenommen wurde. Da Lösungskonvektion im Bodenkörper stark gehemmt ist, erfolgte der Wärmetransport im Bodenkörper ebenfalls gehemmt, was im Bodenkörper eine niedrigere Temperatur durch Wärmeabgabe über die Gefäßwand an die Umgebung bewirkte.

Die nachfolgende Abb. 5. zeigt den Tagesgang der Lösungstemperaturen in allen vier Wannen in den Schichttiefen 2 cm, 20 cm und 30 cm unterhalb der Lösungsoberfläche.

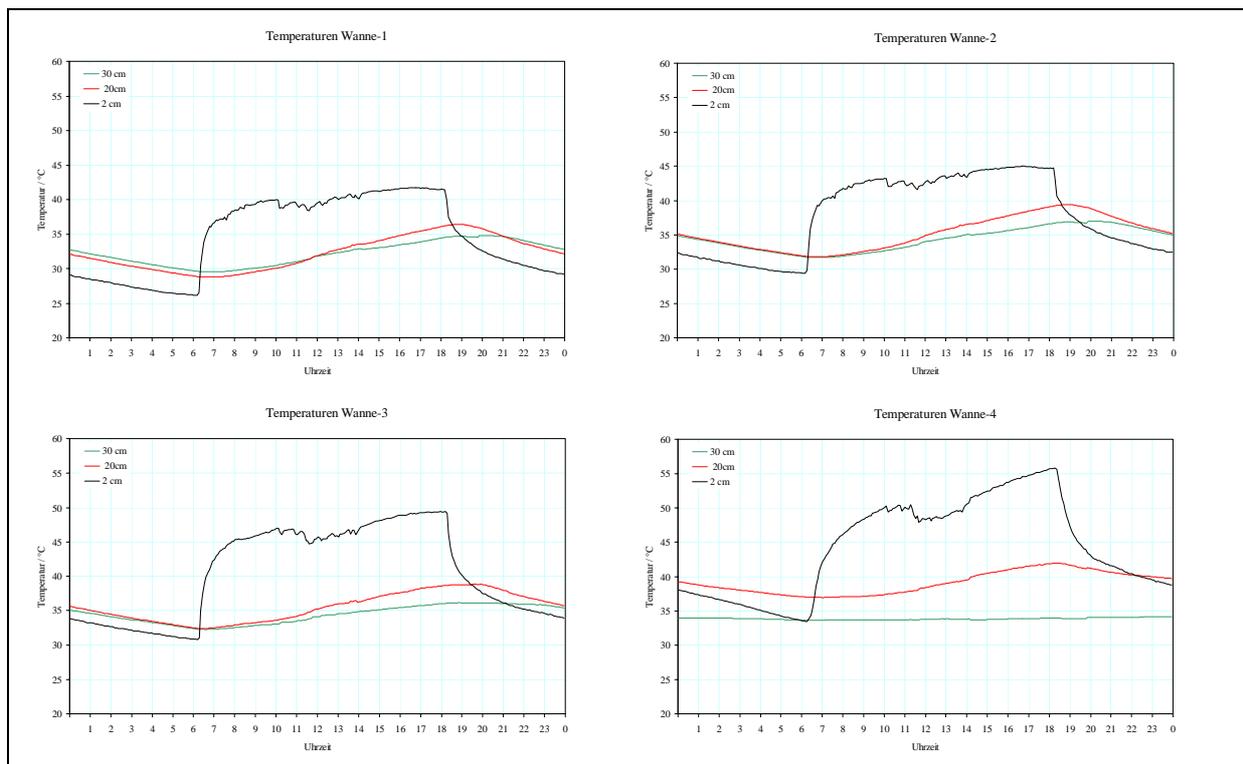


Abb. 5. Der mittlere Tagesgang der Lösungstemperaturen in verschiedenen Schichttiefen Wanne-1 (links oben), Wanne-2 (rechts oben), Wanne-3 (links unten) und Wanne-4 (rechts unten).

4.4.3.6 Die Verdunstungsrate in Abhängigkeit vom Dichteanstieg der Lösung

Mit zunehmender Lösungsdichte nimmt die Verdunstungsrate ab. Die Verdunstungsrate vermindert sich gegenüber einer Lösung mit einer Dichte $1,25 \text{ g/cm}^3$ auf ca. 70 %, wenn Wasser aus einer Lösung verdunstet, die bereits bis zu einer Dichte von $1,30 \text{ g/cm}^3$ eingedampft ist. Die Verdunstungsrate reduziert sich auf 40 % bei Lösungen mit Dichten von $1,36 \text{ g/cm}^3$. Die im Technikumsmaßstab gefundenen Verdunstungsraten sind gegenüber den mittleren Verdunstungsraten unter natürlichen Bedingungen in Äthiopien (*D. Butts 1998*) erhöht. Allerdings repräsentieren die in Abb. 6. gezeigten Verdunstungsraten für Äthiopien den Jahresmittelwert, während unter Versuchsbedingungen möglichst hohe Verdunstungsraten, entsprechend Hauptverdunstungsperioden unter natürlichen Bedingungen, angestrebt wurden. Die absolute Abnahme der Verdunstungsrate mit zunehmender Dichte stimmt im Versuch und unter realen Gegebenheiten näherungsweise überein, so dass eine Übertragung der Versuchsergebnisse auf natürliche Systeme anhand der Verdunstung der Frischsole vor Ort erfolgen kann.

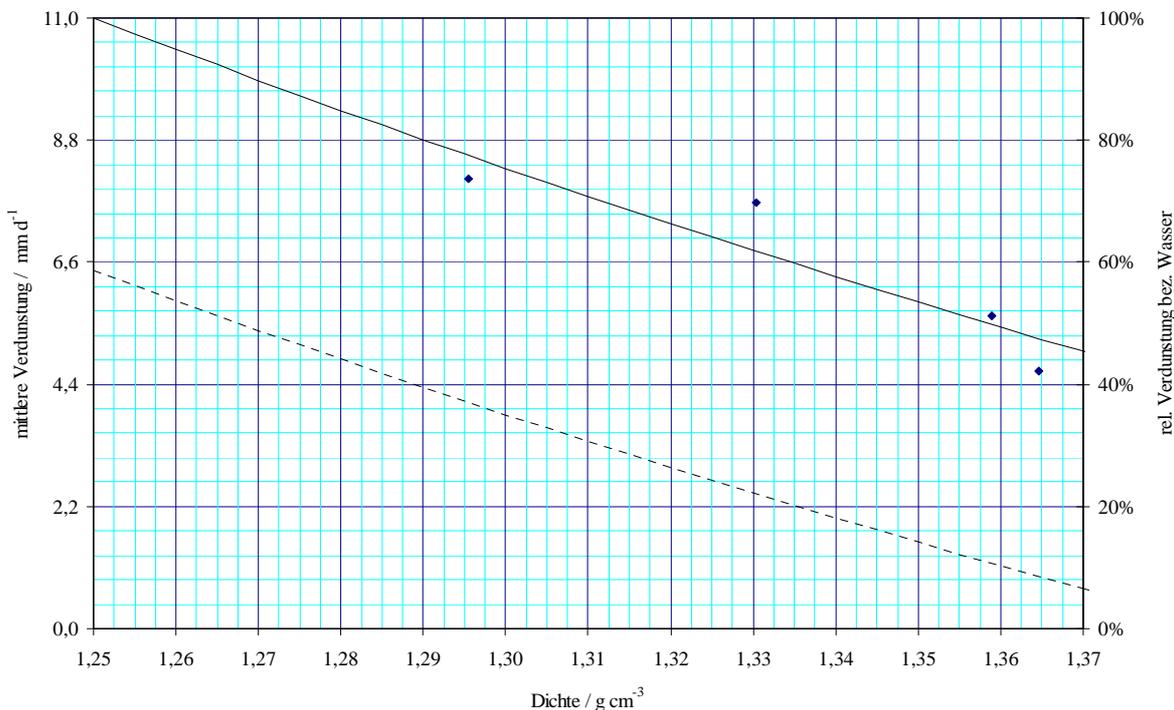


Abb. 6. Die mittlere tägliche Verdunstung einer Lösung des Typs C in Abhängigkeit von deren Dichte. [Experimentelle Befunde im Technikumsversuch (Rauten), Ausgleichsgerade nach den Befunden (geschlossene Linie) und Befunde unter natürlichen Bedingungen (nach Butts) (gestrichelte Linie)]

4.4.3.7 Chemismus des Eindunstungsprozesses

Für die Eindunstungsuntersuchungen wurde als Ausgangslösung eine Lösung mit folgender Zusammensetzung durchgesetzt:

Tab. 7. Zusammensetzung des Ausgangslösung für einen mehrstufigen solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozess

Volumen	m ³	1,06
MgCl ₂	g / l	191,8
MgSO ₄	g / l	42,0
NaCl	g / l	75,9
KCl	g / l	65,0
H ₂ O	g / l	895
Dichte	g/cm ³	1,270

Nach Abschluss des Versuches resultierten folgende Durchsätze und Lösungszusammensetzungen in den Wannen.

Tab. 8. Zusammensetzung der Lösungen in den vier, in einer Kaskade angeordneten Verdunstungswannen

		Wanne - 1	Wanne - 2	Wanne - 3	Wanne - 4
Menge	m ³	0,82	0,59	0,52	0,20
MgCl ₂	g / l	251,0	329,1	432,9	439,6
MgSO ₄	g / l	56,4	72,1	59,6	51,1
NaCl	g / l	44,8	17,3	6,9	5,8
KCl	g / l	52,2	19,4	2,6	1,8
H ₂ O	g / l	886,6	889,1	865,0	868,6
Dichte	g/cm ³	1,291	1,327	1,367	1,367

Beim quasi-kontinuierlichen Prozess der solaren Verdunstungskristallisation kristallisiert zuerst NaCl als Halit aus. KCl, das in der Frischlauge noch nicht vollständig gesättigt vorliegt, reichert sich zunächst durch Verdunstung von Wasser auf 93 g/l an und kristallisiert anschließend in Form von Sylvin aus. Sowohl MgCl₂ als auch MgSO₄ reichern sich dabei durch die Wasserverdunstung in der Lösung an. Beim Überschreiten einer MgCl₂-Konzentration von 290 g/l kristallisiert Carnallit anstatt Sylvin aus. Die Sättigung von MgSO₄ ist erst bei einer MgCl₂-Konzentration von 316 g/l und 76 g/l MgSO₄ erreicht. Es beginnt die Kristallisation von MgSO₄ in Form von Leonhardtite (MgSO₄ · 4H₂O). Bei weiterer Verdunstung reichert sich die Komponente MgCl₂ weiter an und es kristallisieren bis zu einer MgCl₂-Konzentration von 450 g/l die Mineralsalze Halit, Carnallit und Leonhardtite aus. Mit einer MgCl₂-Konzentration von 450 g/l beginnt die Kristallisation von Bischofite als weiteres Mineralsalz. Bei weiterer Eindampfung verändert sich die Lösung in ihrer Zusammensetzung nicht mehr. Abb. 7. verdeutlicht den Gang der Konzentrationen von KCl, NaCl und MgSO₄ gegenüber der MgCl₂-Konzentration während der Eindunstung.

4.4.3.8 Betrachtung von Lösungsschichtungen

Eine Probenahme der Lösungen in verschiedenen Schichttiefen und ein Thermostatieren dieser Lösungsproben auf 30 °C zeigte, dass sich bei gleicher Temperatur in jeder Schicht die gleiche Dichte einstellte. Einen stabilisierenden Einfluss auf die Lösungsschichtung haben Temperaturprofile nur, wenn die Temperaturen von oben nach unten fallen, bzw. Dichte und Salinität der Lösung nur, wenn sie von oben nach unten ansteigen.

Eine von oben nach unten fallende Temperatur des Tagesprofils bewirkt bereits eine Schichtstabilisierung, wobei die wärmere Schicht der Strahlungsquelle zugewendet ist. Die von oben nach unten steigende Temperatur des Nachtprofils wirkt dagegen destabilisierend. Eine Stabilisierung erfolgt in diesem Fall nur, wenn Dichte oder Salinität oder beide Eigenschaften der Lösung von oben nach unten ansteigen und im Effekt überwiegen (*L. J. Wittenberg 1982*).

Die Wanne-4 scheidet bei dieser Betrachtung aus, da zum Versuchsabschluss der Bodenkörper bis auf ca. 15 cm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche angewachsen war.

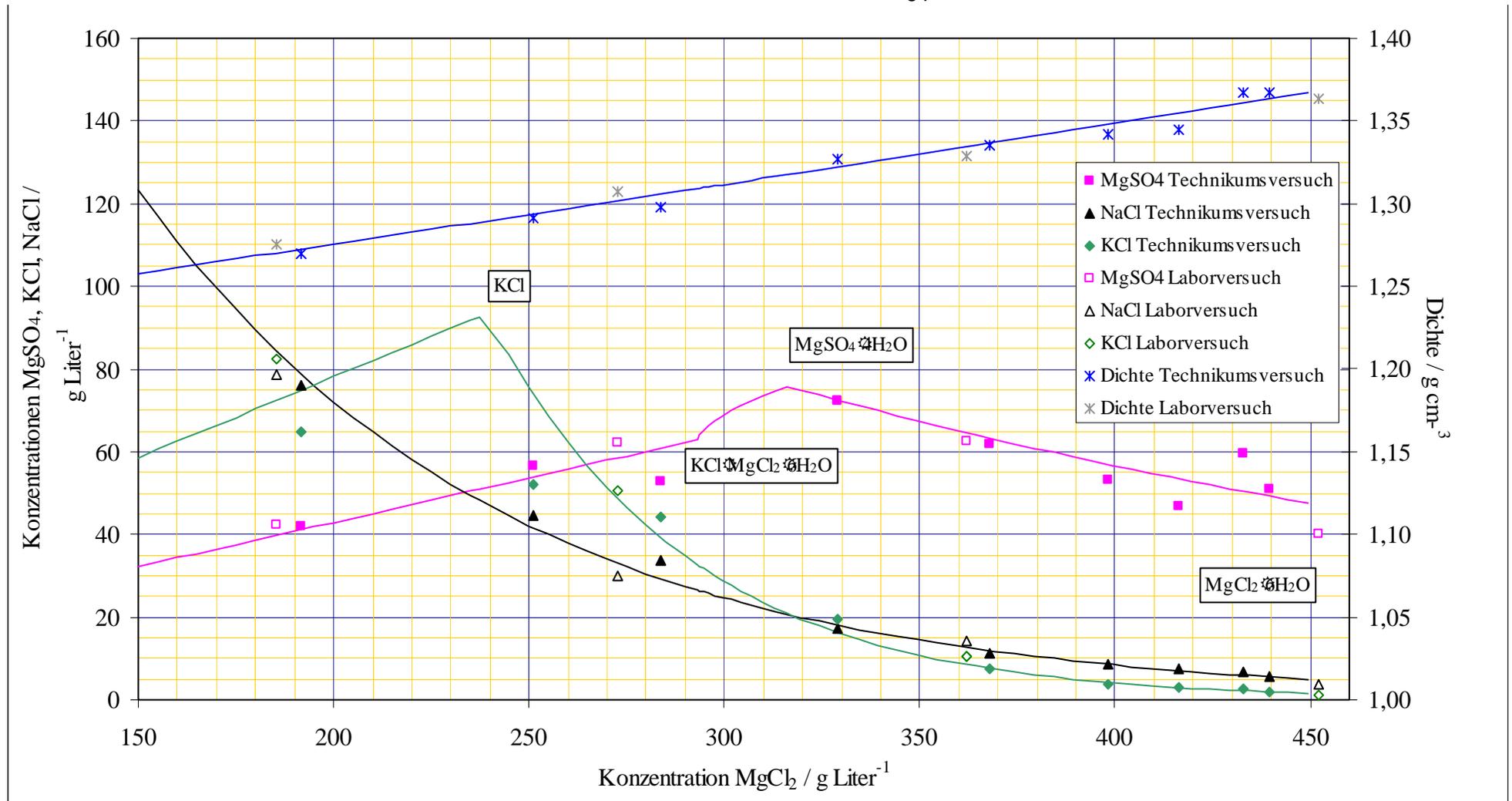


Abb. 7. Gang der Konzentrationen von NaCl , KCl , MgSO_4 und der Dichte in Abhängigkeit von der MgCl_2 -Konzentration während der Eindunstung einer Lösung vom Typ D im Labor- und Technikumsmaßstab, sowie die aus den Versuchsdaten ermittelten Eindunstungspfade der Komponenten (durchgezogene Linien) und die Punkte beginnender Kristallisation der Salzspezies bei in einem Bereich von $30\text{ }^\circ\text{C}$ bis $40\text{ }^\circ\text{C}$ schwankenden Lösungstemperaturen.

4.4.3.9 Die kristallinen Bodenkörper

Mit den gewählten Dichtebereichen der in den Wannen enthaltenen Lösungen ist eine Vorseparation der Lösungskomponenten möglich.

Es wurden verschiedene Salzminerale gebildet, die als Gemisch mit unterschiedlichen Anteilen in den Kristallisaten der Wannen zu finden waren. Die Mengenverteilung und die Verteilung der Spezies innerhalb einer Kristallisatfraktion gliedert sich wie folgt auf.

Tab. 9. Zusammensetzung der Bodenkörper und deren Mengenverteilung auf vier, in einer Kaskade angeordneten Verdunstungswannen

		Wanne - 1	Wanne - 2	Wanne - 3	Wanne - 4
Menge	kg	64	167	76	248
MgCl ₂ ·6H ₂ O	%	0	0	4	86
KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	%	1	79	48	3
MgSO ₄ ·4H ₂ O	%	1	6	36	10
NaCl	%	66	15	12	1
KCl	%	32	0	0	0

In den einzelnen Wannen wurden als Hauptkomponenten folgende Produktgemische gewonnen:

Wanne-1: Halit und Sylvin,

Wanne-2: Carnallit und Halit mit geringen Beimengungen an Leonhardtit,

Wanne-3: Carnallit, Leonhardtit und Bischofit mit Beimengungen Halit,

Wanne-4: überwiegend Bischofit mit Beimengungen Carnallit, Leonhardtit und Halit.

Die Verteilung der ursprünglichen Lösungskomponenten auf die verschiedenen Fraktionen inkl. der abzustoßenden Lösung gliedert sich wie folgt auf.

Tab. 10. Ausbeute und Mengenverteilung der ursprünglichen Lösungskomponenten in den Bodenkörpern

		Wanne - 1	Wanne - 2	Wanne - 3	Wanne - 4	Abstoßlösung
Menge	kg	64	167	76	248	508,5
Ausbeute	KCl	30%	51%	14%	3%	1%
„	MgCl ₂	0%	11%	4%	26%	59%
„	MgSO ₄	0%	10%	27%	23%	40%
„	NaCl	52%	32%	11%	4%	1%

Im Hinblick auf die Erschließung der Rohstoffkomponenten lassen sich folgende Betrachtungen anstellen:

Die Komponente Kalium geht durch die solare Verdunstung zu 98 % in Kristallisate über. KCl-Anteile von mehr als 10 % treten in den Wannen-1 bis -3 auf, die in Wanne-1 in Form des Minerals Sylvin und in den Wannen-2 und -3 als Carnallit vorliegen. In Wanne-4 kann der KCl-Anteil vernachlässigt werden, da die Nichtberücksichtigung einen KCl-Verlust von lediglich 3 % bedeutet.

$MgCl_2$ in Form von Bischofit ist der dominierende Hauptbestandteil in Wanne-4. Da dieses Mineralsalz bei entsprechender Verdunstung in großen Mengen anfällt, wäre es nach entsprechender Aufbereitung für die Weiterverwendung nutzbar. In Form des Carnallits in Wanne-2 und Wanne-3 ist eine direkte Weiterverarbeitung zur $MgCl_2$ -Gewinnung durch weitere Eindampfung der Carnallit-Zersetzungslauge möglich. Dieses kann z. B. durch Rückführung der Zersetzungslauge in die solaren Verdunstungsbecken erfolgen, wo sich $MgCl_2$ weiter anreichert und schließlich als Bischofit kristallisiert.

Magnesiumsulfat liegt in nutzbaren Mengen in den Wannens-2 bis -4 vor. Da dieses Mineral in den betreffenden Wannens als Mineralsalzmischung auftritt, ist zunächst eine Separation von Magnesiumsulfat von den weiteren Bestandteilen des Bodenkörpers erforderlich. Insgesamt werden 60% der ursprünglich in der Ausgangslösung enthaltenen Sulfatkomponente in die Wannens-2 bis -4 kristallisiert.

Ein weiterer potenzieller Rohstoff ist Halit, da er in größeren Mengenanteilen in den Kristallisaten der Wannens-1 bis -3 auftritt. Für die Gewinnung von reinem Halit ist jedoch ebenfalls eine vorherige Separation von den weiteren Kristallisatbestandteilen notwendig. Unter der Voraussetzung, dass sich die Lösungszusammensetzung nicht verändert, wäre eine Gewinnung von reinem Halit insofern denkbar, dass der Eindunstung analog der von Wanne-1 eine Eindunstungsstufe vorgeschaltet wird, in der die Lösung lediglich bis zu einer Dichte $<1,29 \text{ g/cm}^3$ eingedunstet wird. Somit könnten ca. 50 % des Halits in reiner Form gewonnen werden.

Kornform und Größe der Salzminerale in den Bodenkörpern der vier Wannens sind in der Abb. 8 als Fotografien ersichtlich.



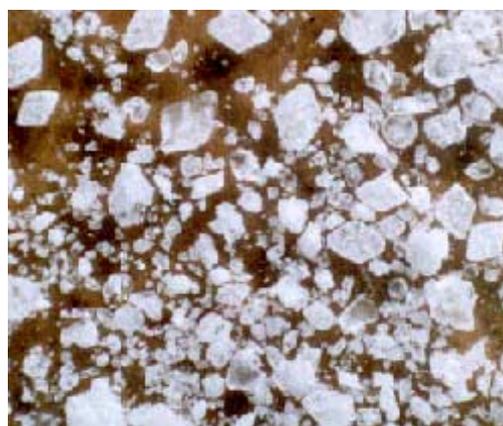
Kristallinat in Wanne-1



Kristallinat in Wanne-2



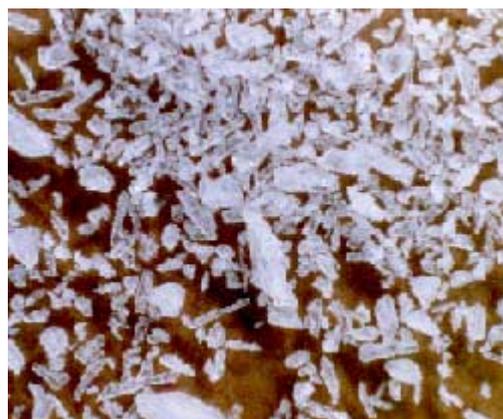
Kristallinat in Wanne-3



Kristallinat in Wanne-3 nach partiellem Auflösen in Ethanol



Kristallinat in Wanne-4 untere Schichten



Kristallinat in Wanne-4 obere Schichten

Abb. 8. Fotos der gewonnenen Kristallisate in 3-facher Vergrößerung. Vom Kristallinat in Wanne- 3 wurde zusätzlich ein Foto vom Rückstand einer partiellen Verlösung in Ethanol angefertigt, wodurch die Kristalle von Leonhardtit und Halit besser sichtbar wurden.

4.4.4 Schematische Massenbilanz des fraktionierten solaren Verdunstungsprozesses einer Sole vom Typ D im Technikumsmaßstab

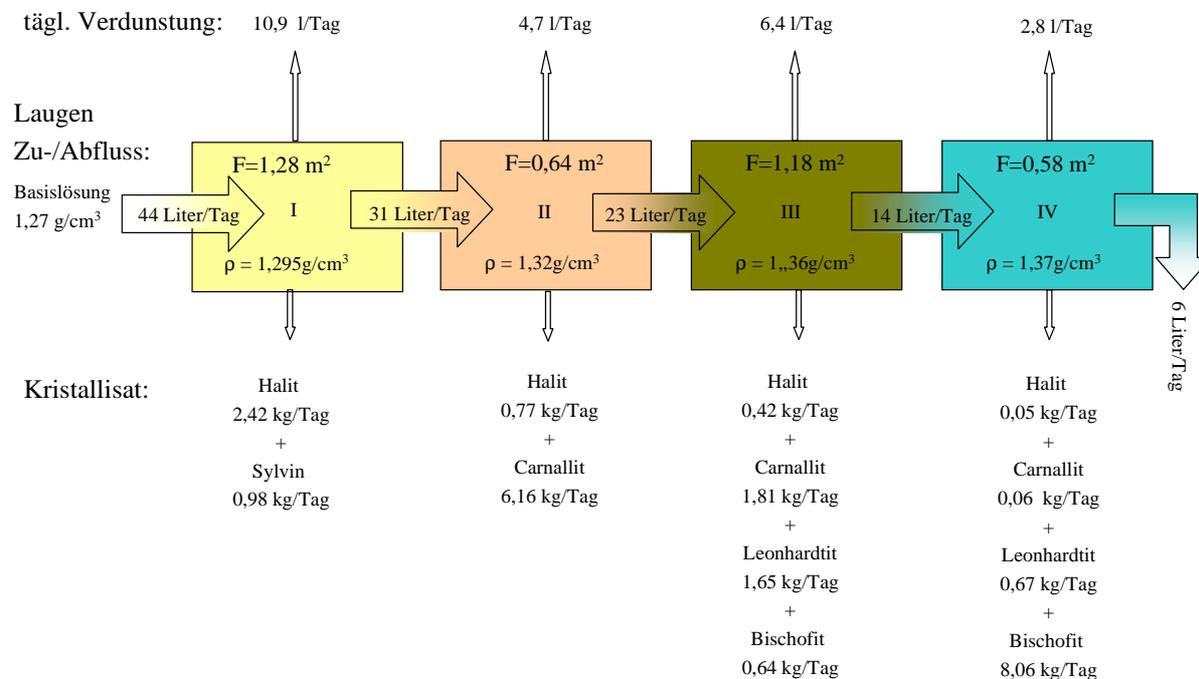


Abb. 9. Schematische Massenbilanz des fraktionierten solaren Verdunstungsprozesses einer Lösung vom Typ D

Um eine möglichst einfache Handhabung des gewonnenen Leonhardtits zu ermöglichen, ist es günstig die zweite Eindunstungsstufe nicht bis zu einer Dichte von 1,33 g/cm³ zu betreiben, sondern bei einer Dichte von 1,32 g/cm³ die Lauge in die nächste Verdunstungsstufe zu überführen. Dieses wurde bei der Massenbilanz berücksichtigt.

Mit den vier Wannen steht eine Gesamt-Verdunstungsfläche von 3,68 m² zur Verfügung, über die täglich insgesamt 24,8 Liter pro Tag verdunsten. Entsprechend der Aufkonzentrierung der Lösung kristallisieren täglich 23,7 kg Salze aus. Durch die Aufspaltung des Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses wird der überwiegende Teil von Halit in den ersten beiden Wannen gewonnen. Täglich kristallisieren ca. 1,0 kg KCl und ca. 8 kg Carnallit (entspr. 2,2 kg KCl). Weiterhin kristallisieren 3,66 kg/Tag NaCl, 8,7 kg/Tag Bischofite (entspr. 4,1 kg MgCl₂) und 2,32 kg/Tag Leonhardtite (entspr. 1,5 kg MgSO₄) aus. In Summe werden pro Tag 118 Liter Lösung bewegt, wobei täglich 44 Liter in das System eingespeist und 6 Liter aus dem System ausgetragen werden.

5 Eindunstung verschiedener Solen unter dem Einfluss natürlicher Solarstrahlung und Witterungsbedingungen

5.1 Zielsetzung und Durchführung des Untersuchungsprogrammes

Zur Ergänzung der im Labor- und Technikumsmaßstab durchgeführten Versuche zur solaren Verdunstung wurden vier Wannen mit unterschiedlichen Lösungen in Sondershausen über einen Zeitraum von August 99 bis Oktober 99 natürlichen Witterungsverhältnissen ausgesetzt. Als Schutz vor übermäßigem Wassereintrag durch Regen wurden diese Wannen in westlicher Richtung überdacht. Neben der Beobachtung der klimatischen Verhältnisse erfolgte dreimal täglich eine Bestimmung der Temperatur der Lösungen in verschiedenen Schichttiefen, der Lösungsdichten und zweimal täglich der Niveaus der Flüssigkeitsspiegel in allen vier Wannen.

Die Wannen wurden mit folgenden Medien gefüllt:

Wanne-1: Leitungswasser (Wasser)

Wanne-2: konzentrierte NaCl-Lösung (Lösung-1)

Wanne-3: Quinäres Lösungssystem mit den Ionen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} (Lösung-2)

Wanne-4: Quinäres Lösungssystem mit den Ionen NaCl - KCl - MgCl_2 - MgSO_4 - H_2O am Q-Punkt für 25 °C (Lösung-3)

Die Zusammensetzung der Lösungen sind in der Tab. 1. für alle drei Lösungen zusammengefasst.

Tab.1. Die Zusammensetzung der drei zu den solaren Verdunstungsexperimenten herangezogenen Lösungen

Parameter	Einheit	Lösung-1	Lösung-2	Lösung-3
Dichte	g/cm^3	1,190	1,270	1,272
CaSO_4	g/l	1,28	<0,1	<0,1
MgSO_4	g/l	0,38	51,1	16,8
MgCl_2	g/l	<0,1	189,3	300,7
NaCl	g/l	297,4	77,9	38,9
KCl	g/l	0,82	66,5	22,5
H_2O	g/l	890	885	893
Temperatur	°C	18,5	19,0	18,5

5.2 Verdunstungsraten unter natürlichen Bedingungen in Sondershausen

Während im Zeitraum August bis Oktober 1999 in Wasser und in NaCl-Sole fallende Flüssigkeitsspiegel durch Verdunstung auftraten, kommt der Verdunstungsprozess in Wanne-3 und in Wanne-4 im Oktober zum Erliegen, teilweise stiegen die Flüssigkeitsspiegel in diesen Wannen wieder an.

Im Folgenden weisen positive Vorzeichen im Zusammenhang mit der Änderung des Flüssigkeitsspiegels eine Wasserverdunstung und negative Vorzeichen einen Eintrag von Wasser in die Lösung aus.

Man findet für Wasser in Wanne-1 eine mittlere tägliche Spiegeländerung von +3,2 mm im August, +2,1 mm im September und +1,0 mm im Oktober.

Bei der NaCl-Sole (Wanne-2) beträgt im August die mittlere tägliche Spiegeländerung +2,1 mm, im September +1,0 mm und im Oktober +0,2 mm.

Die Lösung-2 (Wanne-3) zeigt im August eine mittlere tägliche Spiegeländerung von +1,0 mm, im September von +0,6 mm und im Oktober von -0,1 mm. D. h. ab Oktober kehrt sich der Verdunstungsprozess teilweise in einen „Kondensationsprozess“ um (wobei auch Niederschlag wie Regen bei stürmischer Witterung oder Nebel in Betracht für den Spiegelanstieg kommen s.u.).

Ähnlich sind die Verhältnisse bei der Lösung-3 (Wanne-4), deren mittlere tägliche Spiegeländerung im August von +1,0 mm, auf +0,3 mm im September und auf -0,2 mm im Oktober abfällt.

Sowohl die Lösung-2 als auch die Lösung-3 enthalten $MgCl_2$ in hohen Konzentrationen (189 g/l in Lösung-2 und 301 g/l in der Lösung-3). In Zeiträumen mit einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit ist somit der Partialdruck von Wasser in der umgebenden Atmosphäre höher als über der Lösung, so dass mit einer Kondensation von Wasserdampf in die Sole zu rechnen ist. Niederschläge in Form von Regen oder Nebel würden auf alle Wannen gleichmäßig wirken. Für das Eintragen von Wassertröpfchen in die Wannen ist wegen der Überdachung eine entsprechende Luftbewegung erforderlich. Tatsächlich nahmen die Niveaus der Flüssigkeitsspiegel in Wanne-4 und Wanne-3 im Oktober zeitweise zu, während sie in Wanne-1 und Wanne-2 weiterhin abnahmen.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die mittleren täglichen Verdunstungsraten in den Monaten August, September und Oktober 1999 für die vier verschiedenen Lösungssysteme.

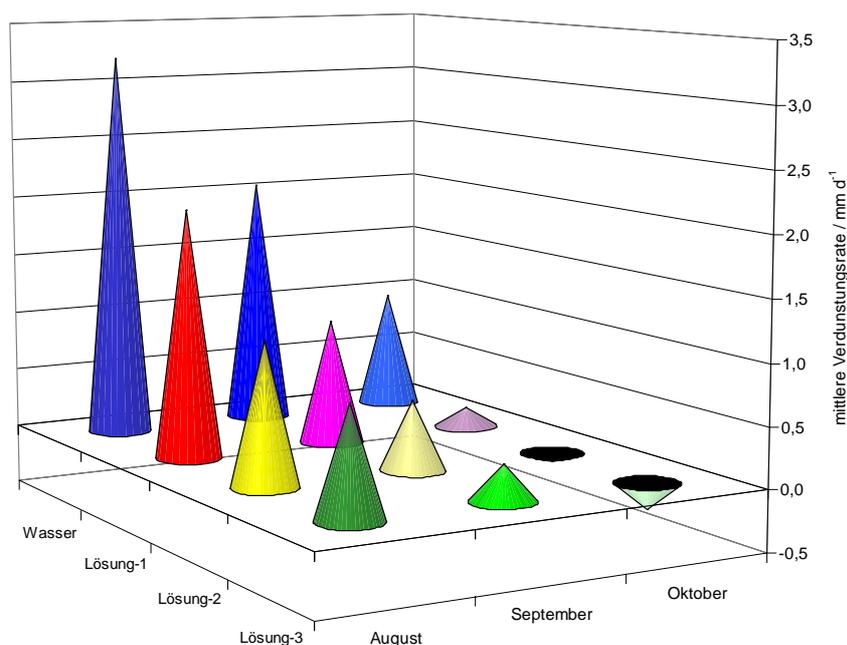


Abb. 1. Die mittleren täglichen Verdunstungsraten von Wasser und den Lösungen-1 bis -3 einer solaren Verdunstung im Freien von August 99 bis Oktober 99.

Wie die Ergebnisse zeigen, neigen hochsalinare Lösungen mit $MgCl_2$ bei ungünstigen klimatischen Verhältnissen zu einer Vermehrung der Wassermenge während reines Wasser bzw. die reine Steinsalzlösung oder auch niedrig konzentrierte Salzlösungen noch eine Nettoverdunstung aufweisen. D. h. je konzentrierter die Lösung ist, um so arider müssen die klimatischen Verhältnisse sein, damit eine nennenswerte Nettoverdunstung (Verdunstung abzüglich der Regenmenge) auftritt.

Im Vergleich der Wasserverdunstung der Lösungen findet man folgende Reihenfolge

$$\text{Lösung-3} < \text{Lösung-2} < \text{NaCl Sole} < \text{Wasser.}$$

5.3 Temperaturen und Temperaturprofile in den einzelnen Wannen im Versuchsverlauf

Die Temperaturen der Solen zeigen einen der Jahreszeit entsprechenden Gang. D. h. die maximalen Temperaturen treten im August auf, die Minimalen im Oktober. Während der Messungen wurde auch deutlich, dass sich die Temperaturen der Solen bei sprunghaften Temperaturänderungen innerhalb eines Tages den geänderten klimatischen Bedingungen angepasst haben.

Im Vergleich der mittleren Lösungstemperaturen findet man eine zur Reihenfolge der Verdunstung umgekehrte Abfolge. In Wanne-4 findet man im Vergleich die höchsten Temperaturen, bei Wasser treten die im Vergleich niedrigsten Temperaturen auf (siehe Tab. 2.).

Die höchsten Temperaturen der Lösungsoberflächen wurden im August in der Regel um 13:30 Uhr erreicht. Bis zum Oktober verzögerte sich das Erreichen der Höchsttemperaturen an der Lösungsoberfläche auf 16:00 Uhr. Hierbei ist die Tatsache in Betracht zu ziehen, dass die Wannen im Zeitraum von August bis Oktober wegen der Überdachung nach 13:00 Uhr bis 14:00 Uhr nicht mehr der direkten Sonnenstrahlung ausgesetzt waren. In den tieferen Lösungsschichten wurden während der Monate August bis Oktober die maximalen Temperaturen zwischen 15:30 Uhr und 16:00 Uhr gemessen.

Die größten mittleren Temperaturschwankungen im Tagesverlauf traten an der Oberfläche auf und zwar in folgender Reihenfolge (siehe auch Tab. 3.):

Lösung-3 > Lösung-2 > NaCl Sole \approx Wasser.

Die mittleren Tagesschwankungen der Temperaturen der mittleren und unteren Lösungsschichten scheinen einheitlich zu sein, mit 3-5 °C in den Monaten August und September und ca. 1-1,5 °C im Oktober.

Eine weitere systematische Abfolge der verschiedenen Lösungen erscheint beim Vergleich der Temperaturgradienten zwischen der Lösungsoberfläche und einer Schichttiefe von 20 cm. Tagsüber steigt die Temperatur vom Lösungsinnen zur Lösungsoberfläche hin in allen vier Wannen an, während sich Nachts der Temperaturgradient zurückbildet bzw. umkehrt. Bei Lösung-3 findet man morgens einen solchen zum Tagesprofil invertierten Temperaturgradienten. Bei den restlichen Lösungen ist dieses lediglich im Oktober der Fall, während sich in den übrigen Monaten der Temperaturgradient im Verlaufe der Nacht zurückbildet. In der Ausprägung des beschriebenen Verhaltens findet man ebenfalls folgende Abfolge:

Lösung-3 > Lösung-2 > NaCl Sole \approx Wasser.

Im Lösungsinnen sind Temperaturgradienten zwischen einer Schichttiefe von 20 cm und 40 cm nur gering ausgeprägt mit $\Delta T < 1$ °C und mit stets von oben nach unten fallenden Temperaturen (siehe Tab. 3.). Eine systematische Abfolge im Vergleich der Lösungen ist nicht erkennbar.

Der Zusammenhang zwischen der Entwicklung der Lösungstemperaturen und den Verdunstungsraten lässt sich wie folgt erläutern:

Eine tagsüber bei hohen Lufttemperaturen und intensiver Sonneneinstrahlung verhältnismäßig geringe Verdunstung einer konzentrierten Salzlösung bewirkt, dass weniger Energie durch Verdunstung abgegeben und entsprechend gespeichert wird, was sich in einer gegenüber Wasser erhöhten Lösungstemperatur an der Oberfläche und im Lösungsinnen äußert. Nachts führen die niedrigen Lufttemperaturen und die fehlende Sonneneinstrahlung zu einer Abkühlung der Lösung. Der Verdunstungsprozess ist Nachts beträchtlich vermindert. Eine konzentrierte Salzlösung kühlt sich auf Grund der größeren Temperaturdifferenz zwischen Lösung und Luft insbesondere an der Oberfläche stärker ab als eine verdünnte Lösung die sich im Verlaufe der Tages weniger stark aufheizt. Die Tagesschwankungen der Temperatur der Lösungsoberflächen konzentrierter Lösungen sind deshalb höher. Da die Tagesschwankungen der Temperaturen im Lösungsinnen generell schwächer

ausgeprägt sind, bilden sich auch die Temperaturgradienten bei steigender Salzkonzentration stärker aus, mit der Folge, dass auch die Temperaturgradienten stärker dem Tag-Nacht-Rhythmus unterliegen. Wegen der stärkeren Schwankungen der Temperaturgradienten zwischen Lösungsoberfläche und Lösungsinnenen bei konzentrierten Lösungen treten verstärkt Fälle auf, bei denen nachts die Oberflächentemperaturen unter die Temperaturen im Lösungsinnenen fallen.

Wird die Sonneneinstrahlung schwächer erhöht sich der relative Einfluss der Lufttemperatur auf die Lösungstemperatur. Da sich wegen der geringeren Sonneneinstrahlung die Lösung weniger stark aufheizt und die Intensität des Verdunstungsprozesses abnimmt, also weniger Energie durch die Verdunstung abgegeben wird, bilden sich auch die Gradienten weniger stark und insgesamt einheitlicher aus. Die Temperaturunterschiede zwischen Lösungen nehmen ab und auch die täglichen Temperaturschwankungen der Lösungsoberflächen verschieden konzentrierter Lösungen gleichen sich an. Die täglichen Temperaturschwankungen nehmen von der Lösungsoberfläche zum Lösungsinnenen hin ab. Da die Lösungsoberfläche durch den Tagesgang der Lufttemperatur geprägt wird, während sich das Lösungsinne im Temperaturverlauf träger verhält, wird morgens, zum Zeitpunkt der niedrigsten Lufttemperaturen, die niedrigste Lösungstemperatur in allen Lösungen an der Oberfläche gemessen.

Tab. 2. Tagesgang der mittleren Lösungstemperaturen in verschiedenen Schichttiefen sowie der mittleren Lufttemperatur für die Monate August, September und Oktober

	Uhrzeit	Temperatur /°C Wasser			Temperatur /°C NaCl-Sole			Temperatur /°C Lösung-2			Temperatur /°C Lösung-3			Lufttemp. /°C
		1-2cm	20cm	45cm	1-2cm	20 cm	45 cm	1-2cm	20 cm	45 cm	1-2cm	20 cm	45 cm	
August	7:30	19,2	19,1	19,0	20,0	20,0	20,0	20,5	20,5	20,4	20,9	21,0	20,6	16,1
	9:30	21,3	20,1	19,5	22,3	21,0	20,6	23,4	21,5	21,1	24,4	22,0	21,4	21,9
	11:30	23,2	21,4	20,7	24,4	22,4	21,7	25,7	23,2	22,3	27,2	23,4	22,1	24,1
	13:30	24,1	23,0	22,2	25,0	23,8	23,2	26,3	24,8	24,0	27,9	24,8	23,6	25,8
	15:30	23,8	23,3	22,8	24,5	24,2	23,8	25,6	25,1	24,4	26,8	25,4	24,2	26,4
September	7:45	12,4	12,3	12,0	13,0	12,7	12,7	13,1	13,1	13,0	13,3	13,5	13,2	9,7
	10:41	14,4	12,8	12,5	15,2	13,4	13,1	16,1	13,8	13,4	16,8	14,1	13,8	17,5
	13:30	17,9	15,5	14,8	18,3	15,8	15,1	19,2	16,3	15,6	20,7	16,6	15,7	19,4
	15:46	18,4	16,6	16,2	17,9	16,6	16,1	18,4	16,9	16,4	19,3	17,2	16,3	20,9
Oktober	8:00	8,7	8,8	8,7	9,4	9,5	9,3	8,9	10,1	10,0	9,1	10,3	10,0	6,5
	13:33	11,5	10,1	9,4	12,1	10,3	9,7	13,0	10,8	10,4	13,2	11,2	10,6	13,3
	15:55	11,6	10,2	9,9	12,0	10,6	10,2	12,5	11,3	10,8	12,6	11,4	10,9	13,2

Tab. 3. Tagesgang der Temperaturdifferenzen zwischen der Lösungsoberfläche und einer Schichttiefe von 20 cm (o-m) und zwischen einer Schichttiefe von 20 cm und 45 cm (m-u) sowie die mittleren Tagesschwankungen der Temperaturen an der Oberfläche von Wasser und den drei untersuchten Lösungen in den Monaten August, September und Oktober.

Monat	Uhrzeit	Temperaturgradient / °C								mittlere Tagesschwankungen der Temperaturen an der Lösungsoberfläche			
		Wasser		NaCl-Sole		Lösung-2		Lösung-3		Wasser	NaCl-Sole	Lösung-2	Lösung-3
		o-m	m-u	o-m	m-u	o-m	m-u	o-m	m-u	°C	°C	°C	°C
August	7:30	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	-0,1	0,4	5	5	6	7
	9:30	1,2	0,6	1,3	0,4	1,9	0,4	2,4	0,6				
	11:30	1,8	0,7	2,0	0,7	2,5	0,9	3,8	1,3				
	13:30	1,1	0,8	1,2	0,6	1,5	0,8	3,1	1,2				
	15:30	0,5	0,5	0,3	0,4	0,5	0,7	1,4	1,2				
September	7:45	0,1	0,3	0,3	0,0	0,0	0,1	-0,2	0,3	6	5	6	7
	10:41	1,6	0,3	1,8	0,3	2,3	0,4	2,7	0,3				
	13:30	2,4	0,7	2,5	0,7	2,9	0,7	4,1	0,9				
	15:46	1,8	0,4	1,3	0,5	1,5	0,5	2,1	0,9				
Oktober	8:00	-0,1	0,1	-0,1	0,2	-1,2	0,1	-1,2	0,3	3	3	4	4
	13:33	1,4	0,7	1,8	0,6	2,2	0,4	2,0	0,6				
	15:55	1,4	0,3	1,4	0,4	1,2	0,5	1,2	0,5				

o : oben, m : Mitte, u : unten

5.4 Lösungszusammensetzung

Gegenstand der Betrachtung der Lösungszusammensetzung sind die Lösung-2 und die Lösung-3. Zu Versuchsbeginn lagen 390 Liter Lösung-2 und 410 Liter Lösung-3 in den Verdunstungswannen mit einer Zusammensetzung laut Tab. 1. in Abschnitt 5 vor.

Im Zeitraum August bis Oktober sind aus Lösung-2 25 Liter Wasser und aus der Lösung-3 8 Liter Wasser verdunstet. Bis zu diesem Zeitpunkt besitzen die Lösungen die Zusammensetzung laut Tab. 4. .

Tab. 4. Die Zusammensetzung von Lösung-2 und von Lösung-3 im Oktober

Parameter	Einheit	Lösung-2	Lösung-3
Dichte	g/cm ³	1,262	1,274
CaSO ₄	g/l	<0,1	<0,1
MgSO ₄	g/l	51,7	17,0
MgCl ₂	g/l	203,0	292,7
NaCl	g/l	64,0	25,0
KCl	g/l	46,1	27,4
H ₂ O	g/l	895,7	895,8
Temperatur °C	°C	10,0	10,1

Im Vergleich der Massen der Lösungskomponenten vom Versuchsbeginn und vom Ende sind im Kristallisat von Lösung-2 im wesentlichen Steinsalz und Sylvin sowie Magnesiumsulfat zu erwarten. Im Kristallisat der Lösung-3 sind im wesentlichen Steinsalz, Sylvin und Carnallit zu finden. Es ist zu berücksichtigen, dass ein Teil der Kristallisate aus der Veränderung der Löslichkeit der Komponenten in der Lösung durch die geringere Temperatur im Oktober beruht.

Tab. 5. Die Massen der Lösungskomponenten zu Versuchsbeginn und am Ende des Versuches sowie die Massen der Lösungskomponenten im kristallisierten Bodenkörper zu Versuchsende

Parameter	Einheit	Lösung-2 Beginn	Lösung-2 Ende	Kristallisat-2	Lösung-3 Beginn	Lösung-3 Ende	Kristallisat-3
MgSO ₄	kg	19,9	18,6	1,3	6,9	6,8	0,1
MgCl ₂	kg	73,8	73,1	0,7	123,0	117,7	3,3
NaCl	kg	30,4	23,4	7,0	15,9	10,1	5,8
KCl	kg	25,9	16,6	9,3	9,2	11,0	4,9
H ₂ O	kg	347,1	322,5	Σ18,3	366,1	360,1	Σ14,1

5.5 Dichteschichtung und Schichtung der Lösungszusammensetzung in Lösung-2 und Lösung-3

Zur Erkundung inwiefern sich ohne gezielte Einwirkung eine Lösungsschichtung einstellt, wurden in den Monaten September und Oktober die Dichten der Lösungen-2 und -3 schichtspezifisch bestimmt. Im September war eine Dichteschichtung in beiden Lösungen kaum ausgeprägt. Der Unterschied in der Dichte zwischen der Lösung an der Oberfläche und im unteren Wannbereich betrug lediglich 0,003 bis 0,004 Einheiten. Im Oktober liegt allerdings eine deutliche Schichtung der Dichte vor, mit Unterschieden zwischen der Lösung an der Oberfläche und im Wannbereich von 0,02 bis 0,04 Einheiten. Die unteren Lösungsbereiche besaßen im Oktober nur eine geringfügig niedrigere Dichte als im September. In den oberen Lösungsbereichen war die Veränderung der Dichte von September zu Oktober mit 0,3 bis 0,6 Einheiten drastischer. Die in den Schichttiefen 1 cm, 20 cm und 45 cm bestimmten Dichten von Lösung-2 und Lösung-3 im September und Oktober sind in Tab. 6. beschrieben und grafisch in Abb. 2. dargestellt.

Tab. 6. Dichteschichtung von Lösung-2 und Lösung-3 der solaren Verdunstung im Freien im September und Oktober

Dichte	Lösung-2			Lösung-3			
	Oberfläche	20 cm	45 cm	Oberfläche	20 cm	45 cm	
September	g/cm ³	1,279	1,281	1,281	1,283	1,286	1,287
Oktober	g/cm ³	1,245	1,265	1,266	1,228	1,272	1,274

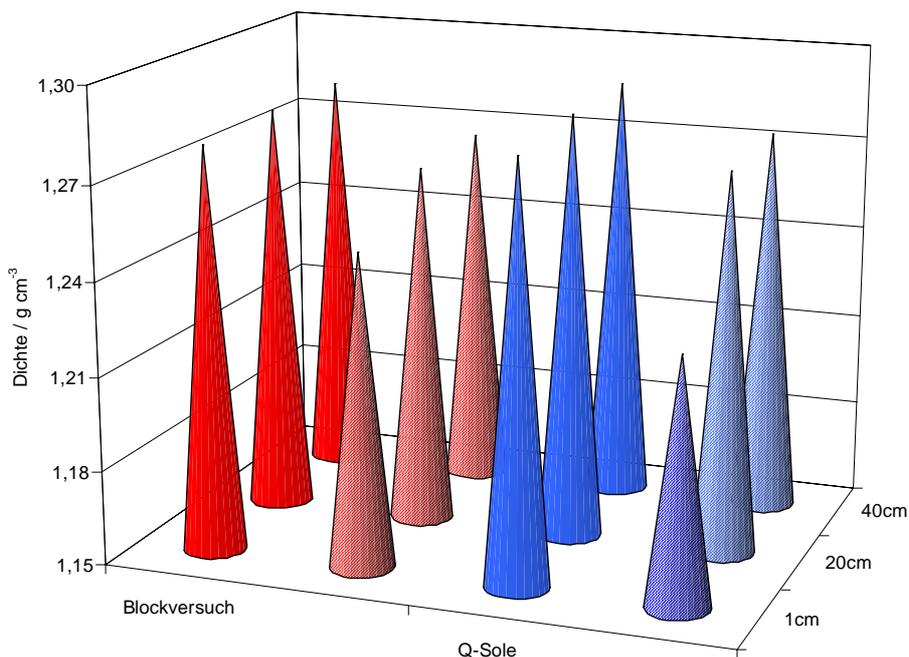


Abb. 2. Dichteschichtung der Lösung-2 (rot) und der Lösung-3 (blau) der solaren Verdunstung im Freien im September (unschraffiert) und Oktober (schraffiert).

Um zu erkunden wie sich eine Dichteschichtung auf die Lösungszusammensetzung auswirkt, wurden schichtspezifisch aus der Lösung-2 und der Q-Sole Proben entnommen. Dabei hat sich in Abhängigkeit von der Lösungstiefe die relative Zusammensetzung der Salzkomponenten zueinander nur sehr wenig bzw. im Rahmen der experimentellen Fehler verändert. Lediglich der Wasseranteil hat von der Lösungsoberfläche zu den unteren Lösungsschichten hin abgenommen (Tab. 7.).

D. h. eine Dichteschichtung der Lösungen ist dann eingetreten, als die Witterungsbedingungen zu einem Wassereintrag aus der Umgebung in die Lösungen führten. Dabei sind insbesondere die

oberen Lösungsdichten durch Wasser verdünnt worden. Die niedrigeren Dichten in tieferen Lösungsschichten im Vergleich des Monats Oktober mit September können auch durch Kristallisation der Salze durch die geringeren Lösungstemperaturen verursacht worden sein.

Tab. 7. Die relativen Konzentrationen der Lösungskomponenten und die Konzentrationen der Bezugskomponenten von Lösung-2 (MgCl_2) und Lösung-3 (MgSO_4) in verschiedenen Schichttiefen der solaren Verdunstung im Freien im Oktober.

Komponente	Lösung-2			Lösung-3				
	Oberfläche	20 cm	45 cm	Oberfläche	20 cm	45 cm		
Bezugskomponente	MgCl_2 g/l	190,7	206,7	211,5	MgSO_4 g/l	15,0	18,0	18,0
MgSO_4	0,3	0,3	0,3		1,0	1,0	1,0	
MgCl_2	1,0	1,0	1,0		17,0	17,4	17,2	
KCl	0,2	0,2	0,2		1,8	1,5	1,6	
NaCl	0,3	0,3	0,3		1,5	1,4	1,5	
Wasser	4,7	4,3	4,2		60,4	49,2	49,4	

5.6 Schlussfolgerungen

Folgende Schlussfolgerungen können aus den Versuchsergebnissen gezogen werden:

- 1) Da die Verdunstung hoch konzentrierter Salzlösungen eher zum Erliegen kommt als die von verdünnten, ist das Regime eines fraktionierten solaren Verdunstungsprozesses mit sukzessiv steigender Salzkonzentration an der Lösung mit der höchsten Dichte zu orientieren.
- 2) Für eine praktische Nutzung der solaren Verdunstung konzentrierter Salzlösungen sind mindestens mitteleuropäische hochsommerliche Bedingungen wie im August erforderlich. In reinem Wasser und reinen Steinsalzlösungen kann eine praktische Nutzbarkeit der solaren Verdunstung auf den Monat September ausgedehnt werden, wenn die Niederschlagsmenge vernachlässigbar ist.
- 3) Neben Regen kann auch eine hohe Luftfeuchtigkeit zu einer Zunahme der Wassermenge in konzentrierten Salzlösungen führen. Diese äußert sich in einer Herabsetzung der Dichte der oberflächennahen Lösung.
- 4) Auf Grund dieser Dichteschichtung befindet sich zwischen dem Bodenkörper und der verdünnten Lösung eine Schicht mit der Lösung aus der die Bodenkörper entstanden ist, so dass zunächst nicht mit einem Wiederauflösen des Bodenkörpers durch kurzfristige Regenperioden oder ungünstigen Witterungsbedingungen zu rechnen ist.
- 5) Da aus einer verdünnten Lösung die Wasserverdunstung höher ist als aus konzentrierten Lösungen, kann das durch Regen oder Kondensation in eine Salzlösung eingetragene Wasser aus einer entsprechend stark verdünnten Lösung, die nur an der Oberfläche existiert, besser wieder entfernt werden, als aus der Gesamtlösung die mit eingetragenen Wasser komplett vermischt wurde.

6 Experimentelle Untersuchungen zur Trennung von Kristallisationsgemischen aus Einzel- und Doppelsalzen aus solaren Eindunstungsprozessen durch verschiedene physikalische Methoden

6.1 Siebklassierung

Siebklassierung eines Kristallgemisches trennt die einzelnen Minerale nach der Korngröße der Kristalle. Wegen der Feuchte eines Kristallisates aus einer Kristallisationspfanne scheiden Trockensiebungen von vornherein aus. Am besten geeignet sind Schwingsiebe. Bogensiebe sind weniger geeignet. Als Traglösung für das Kristallisat kann entweder die Mutterlauge aus der Kristallisationspfanne, oder falls diese zu viskos ist, eine gesättigte Waschlösung aus dem Prozess mit geringerer Zähigkeit verwendet werden.

Voraussetzungen für eine Anwendbarkeit einer Siebklassierung sind:

- Grobes Kristallisat (0,5 – 8 mm),
- Möglichst keine Verwachsungen oder Verklumpungen,
- Deutliche Körnungsunterschiede der betreffenden, zu trennenden Minerale.

Während der durchgeführten Untersuchungen mit realen Kristallisaten aus den Kristallisationsversuchen in Modell-Verdunstungs-Pfannen wurden lediglich am Stoffsystem KCl-NaCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O positive Resultate erhalten. Bei Sulfaten war eine scharfe Trennung bisher nicht erreichbar, da Sulfatminerale sehr oft nadelförmig (MgSO₄·7H₂O) oder als Plättchen (z. B. Leonit) kristallisieren.

Im untersuchten Stoffsystem KCl-NaCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O kristallisiert NaCl neben Carnallit. Wegen des unterschiedlichen Kristallaufbaues der Kristalle NaCl und Carnallit (KCl·MgCl₂·6H₂O) gibt es praktisch keine Kristallverwachsungen, höchstens Verklumpungen. Letztere können mechanisch durch Zerdrücken beseitigt werden.

Auch der Körnungsaufbau der Kristalle ist günstig. Es wurde festgestellt, dass NaCl-Kristalle in einem Kristallisationsgemisch aus Carnallit und NaCl vornehmlich in den Feinkorn-Fractionen 0 – 0,25 mm angereichert sind, während Carnallit meistens in den Körnungen 0,25 – 4 mm auftritt. Jedoch wird eine scharfe Trennung mittels Siebklassierung nicht reproduzierbar erreicht.

Möglich ist eine Vorabtrennung eines Kristallisates von > 2 mm, dessen NaCl-Anteil in der Mehrzahl der Versuche < 5 % NaCl liegt. Die Maschenweite von 2 mm garantiert auch eine hohe Trennleistung je m² Siebfläche und Zeiteinheit.

Nicht durch Siebung abtrennbar ist der Feinstanteil. Obwohl dieser Feinstanteil des Kristallisates zu über 70 bis 80 % aus feinen NaCl-Kristallen besteht, haben Siebe bei 0,25 mm nur eine geringe Trennleistung und Trennschärfe. Bestenfalls Bogensiebe dürften besser geeignet sein, können aber nur mit großen Stoffmengen betrieben werden.

Aus diesem Grund wurde die reine Siebklassierung, als zu wenig trennscharf, aus den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Höchstens Teile des Grobkristallisates können durch Siebung vor einem nachfolgenden Flotationsschritt abgetrennt werden.

6.2 Trennung von NaCl und Kalimineralen durch Flotation mit N-alkyl-Morpholin

Die Trennung durch flotative Trennverfahren ist in der Regel schärfer als die Siebklassierung. Diese Methodik wurde in einer Vielzahl von Flotationsversuchen mit NaCl-Carnallit-Kristallinat praktisch erprobt. Als Flotationsmittel eignet sich N-alkyl-Morpholin mit einer Kettenlänge, die dem Kokosmorpholin entspricht, sehr gut.

Die Versuche erfordern eine Korngrößenbegrenzung des Kristallinates bei etwa 2 mm. Als Traglauge muss eine Lösung ausreichend hoher $MgCl_2$ - $CaCl_2$ -Konzentration oberhalb des Koexistenzpunktes Carnallit-Sylvin-NaCl gewählt werden. Allerdings sind sehr hochkonzentrierte $MgCl_2$ - $CaCl_2$ -Endlaugen wegen ihrer großen Viskosität und Dichte nicht geeignet. Als geeignet erwies sich eine Mischung von Carnallitzersetzungslösung und hochkonzentrierter Endlauge der Kristallisation mit einer Dichte von max. $1,32 \text{ g/cm}^3$.

Die Trennung von NaCl und Carnallit verläuft ohne Probleme. Als Konzentrat ergab sich ein fast reiner Carnallit mit ca. 1 Prozent NaCl. Als NaCl-Schaumprodukt wurde ein NaCl mit 78,5 % NaCl und etwa 12 Prozent Carnallit erhalten. Damit ist die Trennschärfe sehr befriedigend.

Die Ergebnisse waren reproduzierbar.

Aufgabekristallinat:	ca. 18 – 21 % NaCl ca. 72 – 75 % Carnallit
NaCl-Schaumprodukt:	ca. 71 – 81 % NaCl ca. 9 – 14 % Carnallit
Carnallitkonzentrat:	ca. 94 – 97 % Carnallit ca. 1 – 2,5 % NaCl

Die geeignete Dosierung des Kokosfettmorpholins (z. B. Armoflote 619 als 2 %ige Lösung) wurde in mehreren Versuchsreihen ermittelt. Im Mittel wurden 14 ml Reagenzlösung je Versuch in einer 4 l-Standardzelle als ausreichend festgestellt (entsprechend 190 g Alkylmorpholin je 1 000 kg Carnallit-NaCl-Kristallinat). NaCl bildet einen relativ stabilen Schaum, dessen Beseitigung am besten durch Filtration erfolgen kann. Auf Sedimentationsgefäßen bilden sich relativ lang haltbare Dreiphasenschäume. Die experimentelle Durchführung der Flotation ist in der Anlage-1 als Bilddokumentation beschrieben.

6.3 Doppelsalzzersetzung und anschließende Trennung

Die flotative Trennung von Kristallisaten aus sulfathaltigen Stoffsystemen wurde ebenfalls untersucht. Dabei wurde als Resultat erhalten, dass die durch Solarkristallisation entstehenden Kristallisatgemische wenig für eine Trennung durch Klassierung oder Flotation geeignet sind.

Weder NaCl-Glaubersalz-Gemische noch Kristallisat-Gemische aus NaCl und Kalium-Magnesiumdoppelsulfaten eignen sich für flotative Trennungen.

So gelang weder eine scharfe NaCl-Kainit-Trennung noch eine Trennung eines Gemisches aus NaCl-Carnallit und Magnesiumhexa- oder -heptahydrat durch Morpholinflotation mit brauchbarer Ausbeute und Trennschärfe.

Sehr günstig ist dagegen eine NaCl-Abtrennung realisierbar, wenn das ursprüngliche Kristallisat aus NaCl und mehreren Einfach- bzw. Doppelsalzen zunächst unter definierten Bedingungen zu einem NaCl-Schönit-Gemisch konvertiert und dieses sekundär flotativ getrennt wird.

Die Trennung erfolgt in zwei Schritten. Das von der Mutterlauge der Solarkristallisation abgetrennte Kristallisatgemisch wird mit Wasser oder geeigneten Salzlösungen mit niedrigem $MgCl_2$ -Gehalt zur Reaktion gebracht. Die Mengenverhältnisse sind so zu wählen, dass eine $MgCl_2$ -Konzentration in der Zersetzungslösung von $180 \nabla 20$ g/l $MgCl_2$ entsteht. Unter diesen Bedingungen zersetzen sich die Doppelsalze Kainit, Carnallit und das Magnesiumsulfathydrat. Als Produkt der Bodenkörperumwandlung entsteht neben NaCl das Doppelsalz Schönit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$). Die Temperatur der Konversion muß zwischen + 15 und + 25 °C liegen. Höhere Temperaturen sind zu vermeiden, da sonst anstatt des Doppelsalzes Schönit das Doppelsalz Leonit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) entsteht. Leonit ist nicht für eine flotative Trennung geeignet, da es in Form sehr feiner dünner Plättchen kristallisiert, die bei einem Flotationsprozess mit aufschwimmen würden. Schönit bildet dagegen gut ausgebildete kompakte Kristalle, die weder mit dem NaCl noch mit dem KCl (falls sich dieses bilden sollte) verwachsen. N-Alkylmorpholin führt mit derartigen Kristallisatgemischen, welche Schönit als Doppelsalz enthalten, zu scharfen Trennungen.

Das NaCl-Korn wird durch das Reagenz hydrophobisiert und der körnige Schönit bleibt hydrophil. Beim Luftdurchleiten verbleibt das schwere und kompakte Schönitkorn am Boden, während der Halit (NaCl) aufschwimmt. Dieser Weg lässt für die meisten Kristallisate folgende Trennergebnisse erwarten:

Kali-Konzentrat: (Schönit)	ca. 85 bis 95 % Kaliminerale (hauptsächlich Schönit)
NaCl-Schaum:	ca. 65 bis 85 % NaCl ca. 5 bis 15 % Kaliminerale

Die Versuchsdurchführung erfolgte im Labor- und Technikumsmaßstab (bench-scale). Die beigefügte Bilddokumentation zeigt den Versuchsaufbau und die Durchführung der Versuche.

7 Unterstützende Berechnung von jahreszeitlichen Regimen der solaren Verdunstungskristallisation am Beispiel des Lösungstyps B

7.1 Einleitung

Bei der Übertragung der Versuchsergebnisse der solaren Verdunstungskristallisation vom Technikumsmaßstab auf reale Systeme ist es erforderlich, das Zusammenspiel zwischen den jahreszeitlich bedingten klimatischen Schwankungen und der Verdunstungskristallisation zu erfassen. Um zunächst kostenintensive Freilandversuche im größeren Maßstab zu vermeiden, wurde im Rahmen des Projektes eine an die Praxis angelehnte, computergestützte empirische Methode zur Ermittlung der jahreszeitlichen Regime von Verdunstungsprozessen entwickelt.

Folgende Schwerpunkte sollten von der Berechnungsmethode erfasst werden:

- Berechnung der Verdunstungsraten von Salzlösungen mit verschiedenen Salzgehalten im Jahresverlauf,
- Berechnung und Optimierung von Verdunstungsflächen innerhalb einer Kaskade von Eindunstungsstufen,
- Berechnung der Massenströme wie Wasserverdunstung, transportierte Lösung und kristallisierte Bodenkörper innerhalb einer Kaskade von Eindunstungsstufen,
- Berechnung von zu erwartenden Schwankungen in der Zusammensetzung von Lösungen und Bodenkörper innerhalb einer Kaskade von Eindunstungsstufen.

Hierzu wurde in folgender Reihenfolge vorgegangen:

- 1) Ermittlung der charakteristischen klimatischen Daten der Region im Jahresverlauf.
- 2) Ermittlung des Eindunstungspfades und der Verdampfungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung und der Verdunstungsrate für reines Wasser durch Laborexperimente und Experimente im Technikumsmaßstab, soweit erforderlich.
- 3) Berechnung von Verdunstungsraten für Wasser im Jahresverlauf für den zu betrachtenden Ort anhand einer Computersimulation.
- 4) Festlegung der Anzahl der Eindunstungsstufen und der Lösungszusammensetzung in den einzelnen Eindunstungsstufen anhand von Versuchsergebnissen, bzw. bereits bekannter Daten.
- 5) Ermittlung der Verdunstungsraten für die zu betrachtenden Lösungen im jahreszeitlichen Verlauf.
- 6) Berechnung der Verdunstungsflächen, Mengenströme der Lösungen und der Kristallisationsmengen sowie deren Zusammensetzung im jahreszeitlichen Verlauf.

Am Beispiel der Sole vom Typ B wurde für die Region Zentraliran die Methode zur Ermittlung des jahreszeitlichen Regimes angewendet.

7.2 Klimatische Bedingungen im Zentraliran im Vergleich mit zwei anderen ariden Regionen

Im Zentraliran scheint die Sonne im Jahr durchschnittlich ca. 3 300 Stunden, wobei sie im Juli im Mittel mit über 12 Stunden täglich am längsten scheint. Mit Höchsttemperaturen von über 40 °C und Nachttemperaturen von mehr als 15 °C in den Monaten Juni, Juli und August bzw. Tagesmaxima über

15 °C und Tagesminima unter 0 °C in den Monaten Dezember, Januar und Februar liegt ein ausgeprägtes Jahreszeitenklima vor.

Kennzeichnend für die klimatischen Bedingungen vor Ort ist eine äußerst niedrige, mittlere relative Luftfeuchtigkeit die mit 19 % im Juli am niedrigsten und mit 53 % im Januar am höchsten ist.

Ein weiterer wichtiger Klimaparameter für die Verdunstung ist der Wind, der in den Sommermonaten aus nordöstlicher Richtung und während der Monate Oktober bis Juni überwiegend aus Westen weht. Dieser weht im Jahresmittel mit 5,6 km/h nahezu beständig mit mittleren Spitzenwerten von 64 km/h im November und 37 km/h im August. Im Mittel herrscht lediglich an 15-16 Tagen im Jahr Windstille. Diese Tage konzentrieren sich im wesentlichen auf den Zeitraum Oktober bis Februar, während in den Monaten Juni, Juli und August keine Tage ohne Wind auftreten.

Einer Jahresverdunstung von 2 900 Liter/m² steht eine fast vernachlässigbare Jahres-Niederschlagsmenge von 82 Liter/m² gegenüber. Die Regenhäufigkeit ist gering. Im Zeitraum 1992 bis 1995 wurden im Mittel 31-32 Tage mit Niederschlägen pro Jahr ermittelt. Die Ergiebigkeit einzelner Regenereignisse ist in Relation zur Jahresniederschlagsmenge mitunter sehr hoch. Im Allgemeinen fällt die Hälfte der monatlichen Regenmenge während eines einzigen Tages und der Rest verteilt sich auf die übrigen Tage mit Regen, so dass die gesamte jährliche Niederschlagsmenge auf wenige Niederschlagsereignisse zurückzuführen ist, die überwiegend im Zeitraum November bis Mai stattfinden. Die Monate mit den intensivsten Regenereignissen sind dabei die Monate April und Mai mit einer Regenmenge von mehr als 9 Liter/(m² Tag). Der absolute Spitzenwert wurde dabei am 07. Mai 1993 mit einer Regenmenge von 19,9 Liter/(m² Tag) registriert. Die im Zeitraum November bis Februar verdunstete Wassermenge beträgt lediglich 12,2 % der Jahresverdunstung, dagegen fällt in diesem Zeitraum ca. 50 % der Jahresniederschlagsmenge an. Andererseits findet innerhalb eines Jahres die wesentliche Verdunstung im Zeitraum von März bis Oktober statt. Die innerhalb dieses Zeitraumes gefallene Niederschlagsmenge beträgt mit ca. 34,4 Liter/m² lediglich 1,4 % der in diesem Zeitraum verdunsteten Wassermenge.

In den Tabellen 1 bis 3 sind die charakteristischen Wetterdaten im Zentraliran zusammengefasst.

In der Tabelle 4 sind die klimatischen Verhältnisse vom Zentraliran mit denen von Majis Sohar und vom Toten Meer im Vergleich dargestellt. Hier wird insbesondere die extrem niedrige Luftfeuchtigkeit deutlich. Es wird ersichtlich, dass trotz der geringeren Temperaturen insbesondere während des Winters (Jahresdurchschnittstemperatur ca. 5 °C geringer) im Vergleich zu Majis Sohar und zum Toten Meer dennoch eine ähnlich hohe Jahresverdunstung auftritt. Am Toten Meer erlauben die klimatischen Bedingungen insbesondere im Winter allerdings höhere Verdunstungsraten als im Zentraliran, so dass eine geringfügig höhere Jahresverdunstung resultiert, während diejenige von Majis Sohar geringfügig kleiner ist.

Ein typischer, aus einem mehrjährigen Mittel ermittelter, Jahresgang der Wasserverdunstung ist in der Anlage-2 ersichtlich, in der die mittlere monatliche Verdunstung für quasi salzfreies Wasser für den Zentraliran dargestellt ist. Ein typischer Jahresgang des monatlichen Niederschlages ist ebenfalls in der Anlage-2 für den gleichen Ort dargestellt. Der Beobachtungszeitraum der Wetterdaten erstreckte sich von 1992 bis 1995.

Tab. 1. Die monatlichen Mittelwerte zur Luftfeuchtigkeit, der Sonnenscheindauer, der Niederschlagsmenge und der Verdunstung an der Wetterstation KHOOR BIABANAK als Mittelwerte über den Zeitraum 1992 bis 1995. Die Minima sind unterstrichen und die Maxima fett gedruckt dargestellt.

Monat	Taupunkt	rel. Luftfeuchtigkeit	tägliche Sonnenscheindauer	Niederschlag	Regentage	Verdunstung
	°C	%	h	Liter/(m ² Monat)		Liter/(m ² Monat)
Januar	-3,6	53	<u>5:44</u>	9,2	4,5	<u>66,1</u>
Februar	<u>-4,3</u>	45	<u>7:17</u>	16,5	3,5	87,6
März	<u>-3,9</u>	36	7:36	8,7	4,5	159,9
April	0,2	32	8:33	17,3	5,5	241,2
Mai	1,4	25	9:12	14,9	4,8	353,1
Juni	3,0	20	11:51	0,7	1,0	419,0
Juli	5,0	<u>19</u>	12:01	<u>0,0</u>	0,0	462,9
August	3,7	<u>20</u>	11:37	<u>0,0</u>	0,0	408,6
September	-1,4	19	10:48	0,3	0,5	303,2
Oktober	-1,3	28	9:25	1,3	0,8	204,8
November	-2,7	34	7:29	3,3	1,8	122,9
Dezember	-3,1	52	6:46	10,0	4,8	79,1
Jahresmittelwert	-0,6	31,9	9:02	6,8	2,6	242,4
Jahressumme			3279	82,0	31,5	2908,3

Tab. 2. Die monatlichen absoluten Tiefst- und Höchstwerte, die mittlere Tagestemperatur sowie der monatliche Mittelwert der täglichen Temperaturschwankung an der Wetterstation KHOOR BIABANAK als Mittelwerte über den Zeitraum 1992 bis 1995. Die Minima sind unterstrichen und die Maxima fett gedruckt dargestellt.

Monat	mittlere absolute Monatstiefsttemperatur	mittlere absolute Monatshöchsttemperatur	mittlere Tagestemperatur Monatsdurchschnitt	mittlere tägliche Temperaturschwankung
	°C	°C	°C	°C
Januar	<u>-4,5</u>	<u>19,1</u>	<u>6,0</u>	<u>11,2</u>
Februar	-3,0	23,3	8,8	12,1
März	1,5	27,3	12,7	12,5
April	6,6	34,1	20,1	13,2
Mai	13,4	37,6	24,8	12,6
Juni	18,0	43,5	30,5	14,8
Juli	21,2	44,2	33,4	14,2
August	20,4	42,5	31,4	14,6
September	12,3	38,9	26,0	15,3
Oktober	5,2	34,0	19,3	14,4
November	-0,3	28,4	14,9	13,8
Dezember	-2,6	20,5	7,3	11,2
Jahresmittelwert	7,4	32,8	19,6	13,3

Tab. 3. Der monatliche Mittelwert und der mittlere monatliche Maximalwert der Windgeschwindigkeit, sowie die mittlere Anzahl der Tage absoluter Windstille und die bevorzugte Windrichtung im Zentraliran. Die Minima sind unterstrichen und die Maxima fett gedruckt dargestellt.

Monat	Windgeschwindigkeit	maximale Windgeschwindigkeit	Windstille	bevorzugte Windrichtung
	km/h	km/h	Tage	
Januar	3,7	45,9	1,5	W
Februar	5,3	57,4	2,3	W
März	5,8	51,0	0,5	W
April	7,7	59,8	0,3	W
Mai	8,4	61,1	0,3	W
Juni	6,6	50,0	<u>0,0</u>	W
Juli	7,5	38,9	<u>0,0</u>	NO
August	6,4	<u>37,1</u>	<u>0,0</u>	NO
September	5,5	51,4	0,5	NO
Oktober	3,1	43,5	4,3	W
November	4,3	63,9	2,3	W
Dezember	<u>3,0</u>	44,0	3,8	W
Jahresmittelwert	5,6	50,3		W
Jahressumme			15,5	

Tab. 4. Die Klimaparameter im Zentraliran im Vergleich mit denen am Toten Meer (Arab Potash Co. Ltd northern Station) und in Majis Sohar (Oman)

a)

Ort	rel. Luftfeuchtigkeit	Sonnenscheindauer	Niederschlag	Verdunstung
		Jahressumme	Jahressumme	Jahressumme
	%	h	Liter	Liter
Zentraliran	32	3279	82,0	2910
Death Sea	53	3441	46,0	3286
Majis Sohar	72	3353	102,7	2660

b)

Ort	absoluter Jahrestiefstwert	absoluter Jahreshöchstwert	Tagestemperatur Jahresdurchschnitt	tägliche Temperaturschwankung
	°C	°C	°C	°C
Zentraliran	-4,5 (Jan.)	44,2(Jul)	19,6	13,3
Death Sea	5,0 (Feb)	44,0(Jul)	24,2	13,3
Majis Sohar	5,7 (Jan)	50,0 (Jul)	26,7	-

c)

Ort	Windgeschwindigkeit	mittlere maximale Windgeschwindigkeit	bevorzugte Windrichtung
	Jahresmittel	Jahresmittel (absolutes Maximum)	
	km/h	km/h	
Zentraliran	5,6	64 (78)	W
Death Sea	11,6	-	S
Majis Sohar	9,4	55 (128)	-

7.3 Ermittlung der Verdampfungskoeffizienten konzentrierter Lösungen in Abhängigkeit von der Verdunstungsrate von Wasser

Für eine Abschätzung der Verdunstungsraten konzentrierter Lösungen vom Typ B im Vergleich mit reinem Wasser wurde in Sondershausen unter künstlichen Bedingungen eine entsprechende Versuchsreihe mit synthetischen Solen angefertigt. Normiert auf die Verdunstung von Süßwasser ergeben sich die Verdampfungskoeffizienten für die unterschiedlich konzentrierten Lösungen in Tabelle 5 (Verdunstung von Süßwasser = 100%).

Tab. 5. Die Verdampfungskoeffizienten von Lösungen mit unterschiedlichem Salzgehalt in Abhängigkeit von der Verdunstungsrate von Wasser

	CaCl ₂ g/l	Dichte g/cm ³						
Verdunstung von Süßwasser	0	1,000	Liter/ (m ² Monat)	399	209	166	91	41
NaCl-Lsg.	90	1,220	%	87	85	84	80	69
MgCl ₂ -CaCl ₂ -Lsg.	180	1,235	%	78	75	74	68	50
MgCl ₂ -CaCl ₂ -Lsg.	360	1,382	%	39	35	33	26	5
MgCl ₂ -CaCl ₂ -Lsg.	450	1,440	%	22	18	16	7	0

7.4 Berechnung von Verdunstungsraten

7.4.1 Berechnungsmethode

Die Berechnung der Verdunstung erfolgt so, dass sowohl die Energiebilanz als auch die Massenbilanz ausgeglichen ist:

$$\Delta m = \Delta m_v + \Delta m_{zu} + \Delta m_{ab} = 0 \quad (1)$$

$$\Delta Q = \Delta Q_v + \Delta Q_w + \Delta Q_k + \Delta Q_A + \Delta Q_s + \Delta Q_{sol} = 0. \quad (2)$$

Dabei ist Δm_v die verdunstete Wassermenge, Δm_{zu} die zugeführte und Δm_{ab} die abgeführte Wassermenge. Bei der Energiebilanz ist ΔQ_v die Verdampfungswärme, ΔQ_w die über die Flüssigkeitsoberfläche abgestrahlte Wärmemenge, ΔQ_k der konvektive Wärmeübergang an der Flüssigkeitsoberfläche, ΔQ_A der Wärmeaustausch mit der Umgebung durch Diffusion, ΔQ_s die durch die Lösung absorbierte bzw. abgegebene Wärmemenge und ΔQ_{sol} die durch die Sonne eingestrahelte Wärmemenge.

Als Einflussfaktoren wurden berücksichtigt:

Wetterparameter:

Windgeschwindigkeit
Luftfeuchtigkeit
Lufttemperatur
Bewölkung
Sonnenstand
Sonneneinstrahlung

Energetische Parameter:

Verdampfungswärme der Lösung
spezifische Wärmekapazität der Lösung und von Wasserdampf

Lösungsparameter:

Lösungszusammensetzung
Lösungstemperatur

Lösungsvolumen
Lösungsoberfläche

Randparameter:

Jahreszeit
geografische Parameter (Höhenlage, Region)

Die Wechselwirkung zwischen den Einflussfaktoren untereinander und zwischen der Wasserverdunstung ist schematisch in der Anlage-3 dargestellt.

Maßgeblich für die Wasserverdunstung ist der Unterschied des Wasserdampfdruckes an der Lösungsoberfläche zur Atmosphäre. Die pro Zeiteinheit verdunstete Wassermenge berechnet sich durch:

$$\Delta m_v = k F \left(\frac{p_A}{(p_0 - p_A)} - \frac{p_L}{(p_0 - p_L)} \right) \Delta t \quad (3)$$

p_A gibt dabei den Dampfdruck der Lösung bei gegebener Lösungstemperatur und -zusammensetzung an, p_0 ist der aktuell herrschende Luftdruck und p_L ist der Partialdruck von Wasser in der Atmosphäre. F gibt die Lösungsoberfläche an. k ist ein empirischer Faktor und ergibt sich aus dem konvektiven Wärmeaustauschkoeffizienten h_c durch die Beziehung

$$k = \alpha h_c \quad (\alpha = 1871) \quad (4)$$

mit

$$h_c = 5,7 + 3,8 V_a \quad (5),$$

wobei V_a die Windgeschwindigkeit ist.

Der Dampfdruck der Lösung ergibt sich aus der Zusammensetzung der Lösung und kann mit Hilfe der experimentell bestimmten Verdampfungskoeffizienten durch folgende empirische Beziehung berechnet werden:

$$Z = \frac{\rho_w}{\rho_A} \cdot \frac{\frac{p_A}{p_L} - 1}{\frac{p_w}{p_L} - 1} \quad (6).$$

Dabei ist Z der Verdampfungskoeffizient und p_w der Dampfdruck von Wasser bei gegebener Temperatur. Der Dampfdruck von reinem Wasser kann bei Kenntnis der Lösungstemperatur durch die Gleichung von Clausius-Clapeyron (P. W. Atkins „Physikalische Chemie“ S. 149 VCH 2. Aufl.) berechnet werden. ρ_w und ρ_A sind die Dichten von Wasser bzw. der Lösung. Der Partialdruck von Wasser aus der Atmosphäre ergibt sich aus der relativen Luftfeuchtigkeit.

Bei gegebener Lösungstemperatur kann durch Kombination der Gleichungen (3) bis (6) die verdampfte Wassermenge Δm_v und damit auch die Verdampfungswärme ΔQ_v berechnet werden.

Die eingestrahelte Sonnenenergie ergibt sich aus dem Sonnenstand und deren Abschwächung durch Bewölkung w_F . Der Anteil E der Lichtintensität eines Lichtstrahls, der durch eine horizontal ausgerichtete Lösungsoberfläche in die Lösung mit dem Brechungsindex n eintritt, ergibt sich durch

$$E = 2n (a^2 + b^2) \cos(i) \cos(r) \quad (7),$$

mit

$$a = (\cos(r) + n \cos(i))^{-1} \quad (8)$$

und

$$b = (n \cos(r) + \cos(i))^{-1} \quad (9).$$

Dabei ist i der Einfallswinkel zur Normalen zur Lösungsoberfläche und r der Winkel zwischen dem gebrochenen Lichtstrahl und der Normalen zur Lösungsoberfläche. i wird durch die Stellung der Sonne am Horizont bestimmt. Die Zeitabhängigkeit von i wird durch

$$\cos(i) = \cos(\rho)\cos(\delta)\cos(\tau) + \sin(\rho)\sin(\delta) \quad (10)$$

berechnet. δ gibt den Stand der Sonne im Bezug auf den Äquator, ρ den Breitengrad des betrachteten Ortes an und τ beschreibt den Zug der Sonne am Horizont während eines Tages. Mit i ist auch r durch

$$\sin(r) = 1/n \sin(i) \quad (11)$$

festgelegt.

Bei gegebener Lösungsoberfläche F und Abschwächungsfaktor w_F ergibt sich die in die Lösung pro Zeiteinheit Δt eingestrahlte Energie ΔQ_{sol} zu

$$\Delta Q_{sol} = S w_F E F \Delta t \quad (12),$$

wobei S , die Solarkonstante zu 1200 W/m^2 angenommen wurde.

Wärmeverluste an die Umgebung pro Zeiteinheit Δt erfolgen durch Diffusion ΔQ_s , Wärmestrahlung ΔQ_w und durch konvektiven Wärmeaustausch ΔQ_k . Diese lassen sich durch folgende Gleichungen berechnen:

$$\Delta Q_s = \sum_i \frac{k_i}{d_i} F_i (T_i - T_A) \Delta t \quad (13),$$

k_i = Wärmeaustauschkoeffizient der Seitenfläche i
 d_i = Dicke der Seitenfläche i
 F_i = Flächeninhalt der Seitenfläche i
 T_i = Temperatur in der Umgebung der Seitenfläche i
 T_A = Lösungstemperatur

$$\Delta Q_w = k_B F \varepsilon (T_{sky}'^4 - T_A'^4) \Delta t \quad (14),$$

k_B = Boltzmannkonstante
 ε = Emmisionskoeffizient = 0,998
 F = Lösungsoberfläche
 T_{sky}' = Temperatur der zurückstrahlenden Atmosphäre
 T_A' = Lösungstemperatur

$$\Delta Q_k = hc F (T_L - T_A) \Delta t \quad (15),$$

hc = konvektiver Wärmeaustauschkoeffizient
 F = Lösungsoberfläche
 T_L = Lufttemperatur
 T_A = Lösungstemperatur

Aus den Gleichungen (2) und (12) -(14) kann die von der Lösung absorbierte bzw. abgegebene Wärmemenge berechnet werden. Mit Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität der Lösung kann hieraus für das betrachtete Zeitintervall die Temperaturänderung der Lösung berechnet werden.

Die neu ermittelte Lösungstemperatur dient als Ausgangspunkt für einen neuen Berechnungszyklus im nachfolgenden Zeitintervall Δt . Durch die erneute Anwendung der Gleichungen (1) bis (15) ergibt sich eine Lösungstemperatur für das nachfolgende Zeitintervall die wiederum als Ausgangspunkt für den Berechnungszyklus im nächsten Zeitintervall Δt dient. Die Tagesschwankungen um den Mittelwert von Lufttemperatur und relativer Luftfeuchtigkeit werden durch periodische Funktionen approximiert.

Die energetischen Verhältnisse der Simulation des solaren Verdunstungsprozesses sind in der Abbildung 1 zusammen mit der Verdunstungsrate und der Temperatur im Tagesverlauf beschrieben.

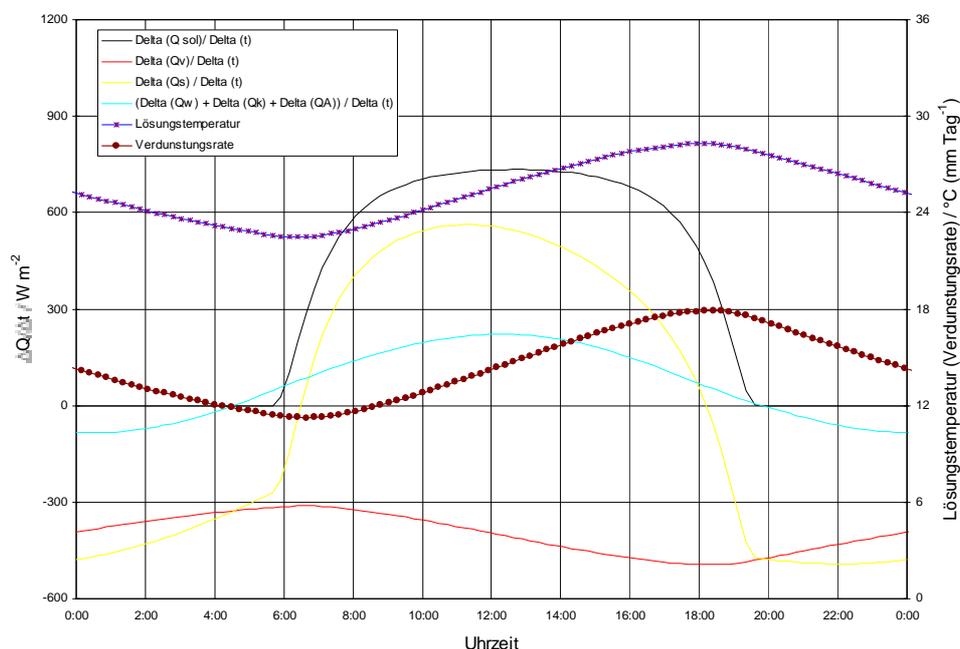


Abb. 1. Die berechnete Sonneneinstrahlung $\Delta Q_{\text{sol}}/(F\Delta t)$, Verdunstung $\Delta Q_{\text{v}}/(F\Delta t)$ und Wärmeabgabe an die Umgebung $(\Delta Q_{\text{w}} + \Delta Q_{\text{k}} + \Delta Q_{\text{A}})/(F\Delta t)$ sowie die Simulation von Lösungstemperatur und der Verdunstungsrate von reinem Wasser im Tagesverlauf für den Zentraliran Mitte Juni.

Bei hochkonzentrierten Lösungen verändern sich die energetischen Verhältnisse. In der Energiebilanz nimmt Anteil der Verdampfungswärme am Gesamtenergieumsatz ab. Der Anteil der Wärmeabgabe an die Umgebung und Wärmespeicherung nimmt dagegen zu. Hierauf begründet sich eine höhere Lösungstemperatur und eine geringere Verdunstungsrate als bei reinem Wasser.

7.4.2 Ergebnisse

Für reines Wasser wurden die monatlichen Mittelwerte der Verdunstung für den Zentraliran berechnet und mit den tatsächlichen Werten verglichen. Insgesamt stimmen die gemessenen und die berechneten Werte gut überein. Über ein Jahr hinweg betrachtet, beträgt die Abweichung zwischen tatsächlich gemessenen und berechneten Werten weniger als 2 %. In der Tabelle 6 sind die berechneten monatlichen Verdunstungsraten für reines Wasser und die gemessenen vergleichend für die einzelnen Monate beschrieben.

Tab. 6. Berechnete und gemessene mittlere monatliche Verdunstungsraten für die Monate Januar bis Dezember sowie die berechnete Jahresverdunstung im Vergleich mit der gemessenen.

	gemessen	berechnet
Monat	mm/Monat	mm/Monat
Januar	66	56,8
Februar	88	113,0
März	160	157,4
April	241	263,7
Mai	353	339,0
Juni	419	445,0
Juli	463	482,8
August	409	418,6
September	303	318,4
Oktober	205	184,9
November	123	127,4
Dezember	79	58,7
Total	2908	2966

Die Übereinstimmung der berechneten Verdampfungskoeffizienten in Tabelle 7 mit den experimentell bestimmten in Tabelle 5 ist bei geringen Verdunstungsraten und niedrigen Lösungsdichten nur gering. Dagegen ist die Übereinstimmung bei hohen Lösungsdichten verhältnismäßig gut. Offensichtlich beschreibt das Berechnungsverfahren die experimentellen Verdampfungskoeffizienten bei hohen Verdunstungsraten und hohen Lösungsdichten besser als bei niedrigen Verdunstungsraten und niedrigen Dichten. Da zur Zeit noch keine Daten eines natürlichen Verdampfungsprozesses vorliegen kann diesbezüglich noch kein Vergleich angestellt werden, so dass eine Bewertung zur Güte der rechnerisch erhaltenen Verdampfungskoeffizienten noch aussteht.

Berücksichtigt man den Niederschlag so wird deutlich, dass in den Monaten Dezember und Februar keine nennenswerte Verdunstung bei den höher konzentrierten Lösungen stattfindet. Die Anlage-5 verdeutlicht dieses anhand einer Grafik für Frischwasser und für Lösungen vom Typ B in verschiedenen Stadien der Eindunstung.

Gemäß den Ergebnissen des Berechnungsmodells resultiert im Jahresmittel eine lineare Abhängigkeit der Verdunstungsraten von der Lösungsdichte. So beträgt die mittlere Verdunstungsrate der Lösung der vierten Eindunstungsstufe ($D=1,44 \text{ g/cm}^3$) lediglich ein Drittel der Verdunstungsrate der Lösung der ersten Eindunstungsstufe ($D=1,27 \text{ g/cm}^3$); gegenüber reinem Wasser sogar nur ein Achtel. Dieser Sachverhalt ist in der Anlage-4 ersichtlich. In der Anlage-5 ist der Jahresgang der Verdunstung anhand der monatlichen Werte für die verschiedenen Lösungsdichten dargestellt.

Bei den Kristallisationsprozessen spielt auch die Lösungstemperatur eine wichtige Rolle. In den konzentrierten Lösungen soll die Kristallisation von unerwünschtem CaCl_2 -Hydrat vermieden werden. Wie aus der Berechnung hervorgeht liegen insbesondere während der Monate Dezember bis Februar die Lösungstemperaturen auch von den konzentrierten Lösungen unterhalb von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tab. 7.). Bei Lösungen mit Dichten $>1,44 \text{ g/cm}^3$ beginnt die Kristallisation von CaCl_2 -Hydrat bereits bei Temperaturen geringfügig unterhalb $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Dieses kann sich in den Monaten November bis März ereignen.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Temperaturen der konzentrierten Lösungen bis zu $10 \text{ }^\circ\text{C}$ höher liegen als die von Frischwasser bei gleichen Bedingungen. Dieses konnte im ähnlichen Umfang auch anhand von Experimenten bestätigt werden.

Tab. 7. Die aus dem Berechnungsmodell für die Klimaparameter der Wetterstation KHOR BIABANAK resultierenden monatlichen Verdunstungsraten und Lösungstemperaturen für verschiedene Lösungsdichten einer Lösung vom Typ B

		Verdunstung/ Temperatur			
Dichte	g/cm ³	1,220	1,300	1,385	1,440
Januar	mm/Monat	22,0	12,7	4,6	0,2
	°C	7,2	7,9	8,4	8,7
Februar	mm/Monat	56,0	36,6	17,6	6,3
	°C	12,2	13,3	14,3	15,0
März	mm/Monat	81,5	54,8	28,0	6,3
	°C	15,9	17,3	18,6	19,5
April	mm/Monat	172,0	131,2	81,8	46,4
	°C	21,5	23,4	25,8	27,5
Mai	mm/Monat	238,2	188,5	124,3	75,6
	°C	24,1	26,2	29,1	31,2
Juni	mm/Monat	338,3	281,7	203,8	138,7
	°C	30,0	32,7	36,6	39,9
Juli	mm/Monat	379,2	320,7	236,9	164,0
	°C	30,0	32,5	36,2	39,4
August	mm/Monat	316,6	261,5	185,5	122,9
	°C	29,6	32,2	35,9	38,9
September	mm/Monat	204,7	154,4	94,6	53,8
	°C	26,9	29,5	32,4	34,3
Oktober	mm/Monat	96,4	65,4	34,6	16,4
	°C	22,7	24,5	26,2	27,3
November	mm/Monat	63,9	42,5	21,2	8,4
	°C	15,3	16,6	17,9	18,8
Dezember	mm/Monat	28,2	17,9	7,7	1,6
	°C	8,2	8,9	9,6	10,1
Total	mm/Jahr	2381	2097	1745	1565
Verdampfungs- koeffizient					
Minimum	%	39	22	8	0
Maximum	%	79	66	49	34

7.5. Berechnung der Kristallisationsmengen und deren Zusammensetzung in den verschiedenen Verdunstungsbecken im jahreszeitlichen Verlauf

Wie im Abschnitt 7.3.2 ersichtlich ist, eignet sich ein solarer Verdunstungsprozess für die betrachtete Region Zentraliran nur im Zeitraum von März bis November zur Salzgewinnung. Für diesen Zeitraum sollen im Folgenden, unter der Prämisse, dass die Lösungsdichten konstant bleiben, zunächst die erforderlichen Verdunstungsflächen im Verhältnis zu einer Bezugsfläche für reines Wasser berechnet werden.

Die solare Verdunstungskristallisation wird in der Praxis kontinuierlich und bei weitgehend konstanter Lösungszusammensetzung durchgeführt. Damit die Zusammensetzung der Lösung beispielsweise vom Typ B unter dem Einfluss der Wasserverdunstung und Kristallisation konstant bleibt, sind folgende Bedingungen zu erfüllen (CaCl₂ dient für Lösungen vom Typ B als Leitmineral):

- a) Die Menge an Wasser die mit der Frischsole zugeführt wird, muss der durch die Verdunstung und mit der Abstoßlösung abgeführten Wassermenge entsprechen.
- b) Die Menge CaCl_2 die mit der Frischsole zugeführt wird, muss der mit der Abstoßlösung abgeführten Menge an CaCl_2 übereinstimmen.

Über diese Bedingungen sind die Mengen der zu- und abgeführten Lösungen mit der Verdunstung verknüpft. In einer Kaskade von Eindunstungsprozessen ist nur eine Verdunstungsfläche frei wählbar. Bei gegebener Verdunstung sind die zu- und abzuführenden Lösungsmengen sowie die Verdunstungsflächen der übrigen Becken festgelegt, wenn die Lösungsdichten vorgegeben sind.

Da sich die Verdunstungsraten für unterschiedliche Lösungsdichten im Jahresverlauf nicht proportional zueinander verändern, ändern sich auch die berechneten Verdunstungsflächen von Monat zu Monat im Verhältnis zueinander, damit eine konstante Lösungszusammensetzung in jedem Verdunstungsbecken erzielt wird.

In der Praxis sind die Verdunstungsflächen konstant. Damit variiert zwangsläufig die Zusammensetzung der einzelnen Lösungen im Jahresverlauf. Um diese Schwankungen in der Lösungszusammensetzung zu minimieren, damit auch weitgehend gleichmäßiges Produkt gewonnen werden kann, ist die Festlegung der Verdunstungsflächen ausschlaggebend. Bei geringem Lösungsdurchsatz und geringer Verdunstung kann auf die Einhaltung der Bedingungen a) und b) verzichtet werden, da der Lösungsvorrat im Verdunstungsbecken als Puffer gegenüber Schwankungen in der Lösungszusammensetzung wirkt. Bei dem betrachteten Beispiel der Eindunstung der Lösung vom Typ B im Zentraliran wurde deshalb der Mittelwert der berechneten Verdunstungsflächen für die Monate Mai bis September herangezogen. Hieraus ergaben sich die mittleren Verdunstungsflächen für die Eindunstungsstufen 2 bis 4 bei einer festgelegten Fläche für die erste Eindunstungsstufe (Tabelle 8). Die Mittelwerte verkleinern sich bezüglich Stufe 1 um die Faktoren 3,5; 5,5 und 8,3 für die Stufen 2 bis 4. Eventuelle Laugenverluste durch Versickerung wurden dabei nicht berücksichtigt.

Tab. 8. Die berechneten Verdunstungsflächen von Verdunstungsbecken bezogen auf eine Verdunstungsfläche von 10 km^2 für die erste Eindunstungsstufe für den solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozess einer Sole vom Typ B im Zentraliran. Laugenverluste durch Versickerung wurden nicht berücksichtigt.

			Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4
zufließende Lösung	Mittelwerte	Dichte: g/cm^3	1,22	1,27	1,34	1,40
abfließende Lösung	Mittelwerte	Dichte: g/cm^3	1,27	1,34	1,40	1,44
Verdunstungsfläche		km^2	10	2,8	1,8	1,22

Da die Verdunstungsflächen in der Praxis unveränderlich sind, variiert die Zusammensetzung der einzelnen Lösungen im jahreszeitlichen Verlauf. Folgende Schwankungsbreite der CaCl_2 -Konzentration ergibt sich aus dem Berechnungsmodell für den Zentraliran bei Becken von 1 m Tiefe :

	Monat	Stufe 1 g/l	Stufe 2 g/l	Stufe 3 g/l	Stufe 4 g/l
Minimum	März	223	307	378	424
Maximum	Juli/August	223	330	436	514

Dichteschwankungen sind wie folgt zu erwarten:

	Monat	Stufe 1 g/cm^3	Stufe 2 g/cm^3	Stufe 3 g/cm^3	Stufe 4 g/cm^3
Minimum	März	1,270	1,334	1,381	1,409
Maximum	Juli/August	1,270	1,352	1,416	1,473

Für die Kristallisation der entsprechenden Bodenkörper ergibt sich dabei folgendes Bild. Die Abreicherung der kristallisierenden Komponente findet durch den Übergang der Lösungen aus der vorhergehenden in die nächst folgende Verdunstungsstufe und dem damit verbundenen Dichteanstieg statt. Diese Übergangsbereiche sind für die Monate Februar und Juli/August in der Abbildung 2 für die Komponente KCl beschrieben.

In der Abbildung 2 erkennt man, dass im März KCl in der 1. bis 3. Eindunstungsstufe ausschließlich angereichert wird und nicht als Carnallit kristallisiert.

Ganzjährig kristallisiert Carnallit neben Halit lediglich in der 4. Eindunstungsstufe.

In der dritten Eindunstungsstufe kristallisiert Carnallit von Mai bis November.

In der ersten und zweiten Eindunstungsstufe findet ganzjährig keine Carnallit-Kristallisation statt. Der überwiegende Anteil NaCl kristallisiert bereits in den ersten beiden Eindunstungsstufen (Abb. 3.).

Dieser Sachverhalt begünstigt die nachfolgende Carnallit-Gewinnung und -Aufbereitung, da in der dritten und vierten Eindunstungsstufe die Mengenverhältnisse zwischen Halit und Carnallit weitaus günstiger als in der Ausgangslösung sind.

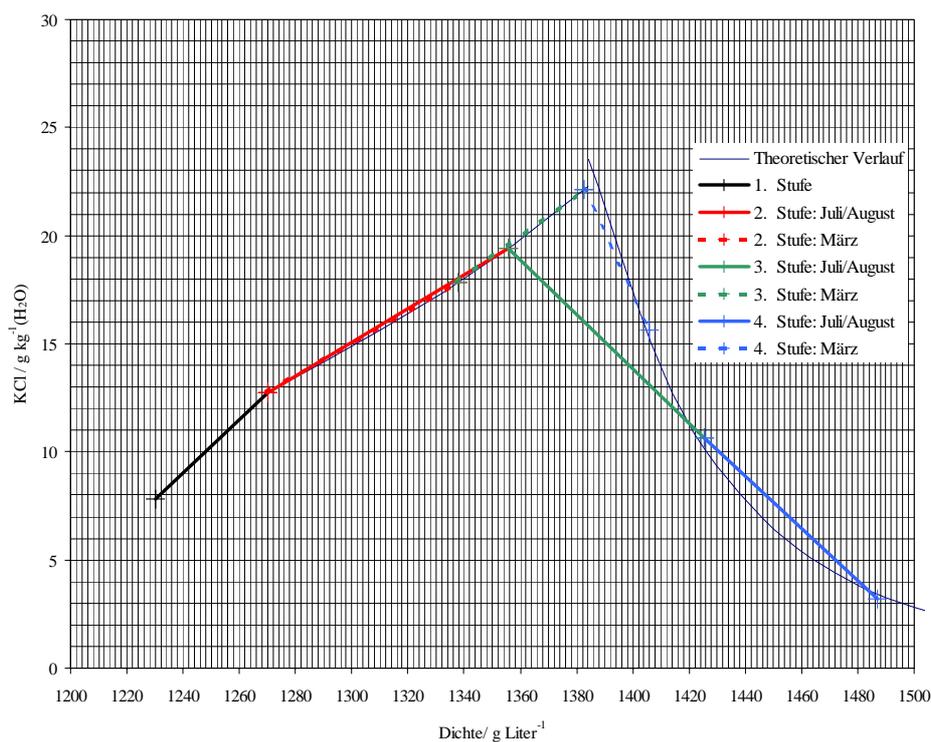


Abb. 2. KCl-Abreicherung in den vier Verdunstungsstufen für den Monat März und für die Monate Juli und August

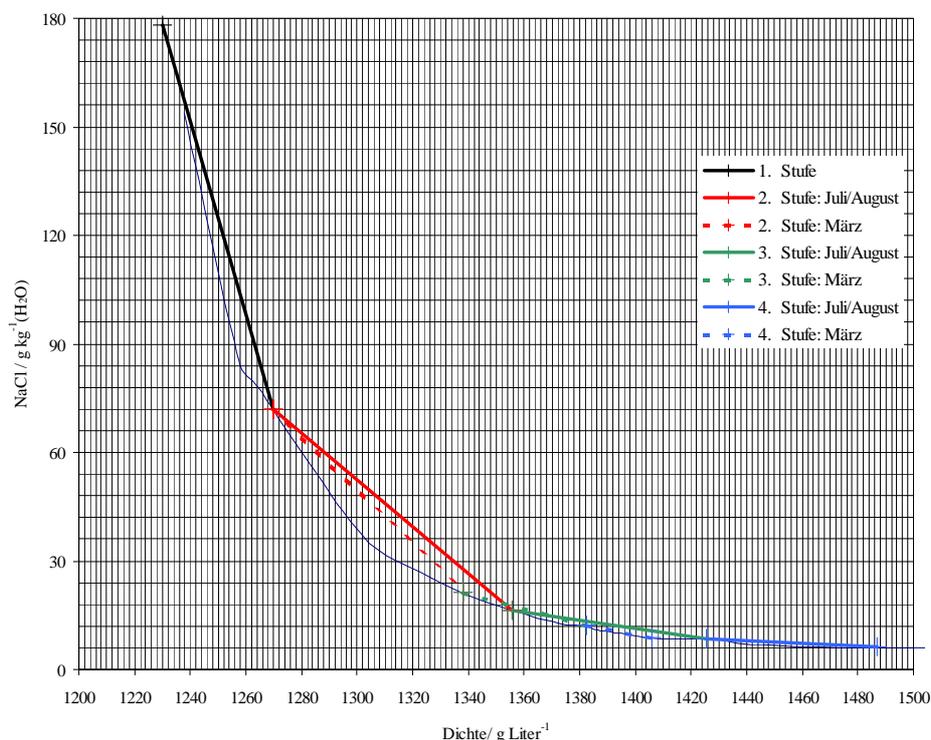


Abb. 3. NaCl-Abreicherung in den vier Verdunstungsstufen für den Monat März und für die Monate Juli und August

Das Ausräumen der Becken zur Gewinnung von Kali-Erzeugnissen beschränkt sich gemäß den erhaltenen Ergebnissen auf die dritte und vierte Eindunstungsstufe. Die Kristallisation von Carnallit in der zweiten Eindunstungsstufe sollte unbedingt vermieden werden, da dieser wegen des hohen Halit-Überschusses nicht mehr praktikabel aus dem kristallinen Bodenkörper gewonnen werden kann.

Aus der Abreicherung der Komponenten KCl und NaCl in den Lösungen sowie aus monatlichen Lösungsdurchsätzen, kann die Menge und Zusammensetzung der Bodenkörper abgeschätzt werden. Die Zusammensetzung der Bodenkörper wurde ohne Berücksichtigung von Haftlauge berechnet, wobei als Bestandteile des Bodenkörpers ausschließlich Carnallit und Halit angenommen wurden.

Mit den oben beschriebenen Randbedingungen und Verdunstungsflächen wurden die Mengen der Bodenkörper und deren Zusammensetzung berechnet. Diese Daten sind in der Tabelle 9 zusammen mit den Daten der Bodenkörper, unter rechnerischem Abzug der Haftlaugenanteile, des durchgeführten solaren Eindunstungsversuches in Sondershausen aufgeführt.

Die monatlich in der dritten Eindunstungsstufe kristallisierenden Bodenkörper schwanken in ihrer Zusammensetzung zwischen 41 % Carnallit im Mai und 85 % Carnallit im August. In der vierten Eindunstungsstufe schwankt die Zusammensetzung der Bodenkörper zwischen 83 % Carnallit im August und 91 % Carnallit im Mai. Die Tabelle 10 gibt für jede Eindunstungsstufe die Maximal- und Minimalmengen der kristallisierten Bodenkörper an.

Tab. 9. Die aus dem Berechnungsmodell für die in Tab. 8 aufgeführten Randbedingungen ermittelten Mengen der Bodenkörper, Mengenverhältnisse der Bodenkörper der einzelnen Eindunstungsstufen zueinander und der Zusammensetzung der als haftlaugenfrei angenommenen Bodenkörper im Vergleich mit entsprechenden experimentell ermittelten Daten (in Klammern) des durchgeführten Versuches.

	1. Eindunstungsstufe kt/a	2. Eindunstungsstufe kt/a	3. Eindunstungsstufe kt/a	4. Eindunstungsstufe kt/a
Bodenkörper	3983	538	314	158
Mengenverhältnisse	7,4	1 (1)	0,58 (0,46)	0,29 (0,21)
Zusammensetzung Carnallit	%TS	%TS	%TS 67 (75)	%TS 86 (82)
Halit	100	100	33 (25)	14 (18)

Tab. 10. Maximale und minimale Kristallisationsmengen der vier Eindunstungsstufen für eine Sole vom Typ B, die nach dem Berechnungsmodell unter den in den Tab. 7 u. 8 angegebenen Randbedingungen monatlich anfallen.

Maximum	kt/Monat	853 (Juli)	115 (Juli)	76 (Juli)	30 (Juni)
Minimum	kt/Monat	118 (November)	15 (November)	5 (März)	5 (November)

Eine Optimierung der Flächenverhältnisse kann auch unter anderen Gesichtspunkten erfolgen. Zum Beispiel erhöht sich nach dem Berechnungsmodell die Carnallitausbeute auf 370 kt/a und der Carnallitgehalt des Rohsalzes auf ca. 80 %, wenn die Verdunstungsflächen der Eindunstungsstufen 2 und 3 um den Faktor 1,1 erhöht und die der Eindunstungsstufe 4 um den Faktor 0,82 vermindert werden. Allerdings schwankt dann die Zusammensetzung der Lösungen stärker.

7.6 Schlussfolgerungen

Mit dem beschriebenen empirischen Berechnungsmodell können Verdunstungsraten für einen mehrstufigen solaren Verdunstungskristallisationsprozess im Jahresverlauf berechnet werden. Voraussetzung hierzu ist die Kenntnis der regionalen klimatischen Parameter, der Verdampfungskoeffizienten und der Zusammensetzung der Lösung in verschiedenen Stadien der Eindunstung.

Die klimatischen Parameter sind vor Ort zu ermitteln. Die Verdampfungskoeffizienten und die Zusammensetzung der Lösungen können mittels Versuche im Technikumsmaßstab experimentell bestimmt werden.

Aus den ermittelten Verdunstungsraten können die erforderlichen Verdunstungsflächen für den Verdunstungsprozess und die dazugehörigen durchzusetzenden Lösungsmengen berechnet werden. Dieses wurde unter Vernachlässigung von Laugenverluste durch Versickerung am Beispiel eine Sole vom Typ B für den Zentraliran beschrieben.

Die Kenntnis der Verdunstungsflächen ist wiederum Voraussetzung zur Berechnung der Mengen und Zusammensetzung der zu erwartenden Bodenkörper. Am Beispiel einer Sole vom Typ B erwiesen sich vier Eindunstungsstufen als sinnvoll. Dabei ist nach dem Berechnungsmodell in den ersten beiden Eindunstungsstufen ganzjährig nur Halit zu erwarten. In der dritten Eindunstungsstufe kristallisiert in den Monaten März und April ebenfalls lediglich Halit und von Mai bis November ein Gemisch aus Halit und Carnallit. In der vierten Eindunstungsstufe kristallisiert ganzjährig Carnallit neben Halit. Die Monate Dezember bis Februar wurden wegen der geringen Verdunstungsraten aus der Betrachtung herausgenommen. In der Praxis ist deshalb ein saisonales Betreiben der solaren Verdunstung über

der Zeitraum März bis November anzustreben. Für diesen Zeitraum wurde sowohl die Menge der Bodenkörper als auch deren Zusammensetzung berechnet. Die Resultate aus dem Berechnungsmodell und die Resultate der Versuche im Technikumsmaßstab stimmen qualitativ überein. In quantitativer Hinsicht treten größere Abweichung bei den Verdampfungskoeffizienten auf. Die Parameter Lösungszusammensetzung, Kristallisationszusammensetzung sowie die Mengenverhältnisse der Lösungen und Kristallisate stimmen im Rahmen von 10% überein.

Ein Vergleich mit dem großtechnischen Prozess vor Ort steht noch aus, da dieser sich erst in der Aufbauphase befindet. Sollte sich auch hier eine gute Übereinstimmung bezüglich Mengen, Zusammensetzung von Laugen und Bodenkörpern sowie des jahreszeitlichen Regimes des Prozesses ergeben, so ist auch ein praktischer Nutzen aus dem Berechnungsmodell zu ziehen. Für bislang noch unerschlossene Salzseen oder Salzlagerstätten, kann eine derartige Berechnung zur Vorbewertung genutzt werden. Die dazu nötigen Versuche können im Labor- und Technikumsmaßstab durchgeführt werden. Teure und langwierige Experimente zu einem sehr frühen Zeitpunkt vor Ort, z. B. durch den Bau von Solarponds, wären dann nicht mehr erforderlich.

8. Zusammenfassung

Für die Nutzung der Sonnenenergie zur Kristallisation und Trennung von Salzen wurden folgende Lösungssysteme untersucht.

Typ A:	NaCl-KCl-H ₂ O mit Spuren von MgCl ₂ und CaSO ₄
Typ B:	NaCl-KCl-MgCl ₂ -CaCl ₂ -H ₂ O
Typ C:	NaCl-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O
Typ D:	NaCl-KCl-MgCl-MgSO ₄ -H ₂ O

Ziel war es, die darin enthaltenen Mineralsalze durch einen ein- oder mehrstufigen solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozess zu gewinnen, wobei im Bedarfsfall eine fraktionierte Kristallisation durchgeführt wurde.

Bei den Lösungen des Typs A, B und C waren die Eindunstungspfade der Lösungen bekannt und konnten mittels einer dafür errichtenden Versuchsanlage einem solaren Verdunstungsprozess im Technikumsmaßstab ausgesetzt werden.

Bei der Lösung vom Typ D war der Eindunstungspfad zunächst unklar. Der solare Verdunstungsprozess musste deshalb zuerst im Labormaßstab durchgeführt werden, um den Eindunstungspfad zu ermitteln. Hierfür wurde eine Wanne mit einem Fassungsvermögen von 60 Liter nach dem gleichen Prinzip wie in der Technikumsanlage eingerichtet. IR-Strahler, die oberhalb der Wanne angebracht waren und ein seitlich fixierter Quarzstrahler dienten als Strahlungsquelle für die Solarenergie. Ein seitlich angebrachter Luftherhitzer mit Schlitzdüsen diente zur Simulation von Wind sowie der Einstellung der Lufttemperatur. Die Temperaturen der Lösungen wurden automatisch mittels Computer registriert.

Während die Lösungen vom Typ A bis C entsprechend ihrer Zusammensetzung und ihrer Temperatur stabile Bodenkörper während des solaren Verdunstungs-/Kristallisationsprozesses ausbildeten, wurde bei der Eindunstung der Lösung vom Typ D auch ein metastabiler Bodenkörper gefunden. Im Einzelnen traten folgende Bodenkörper auf:

Typ A:	Halit (NaCl), Sylvin (KCl), Gips (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
Typ B:	Halit (NaCl), Carnallit (KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O)
Typ C:	Halit (NaCl), Thenardit (Na ₂ SO ₄ ·2H ₂ O)
Typ D:	Halit (NaCl), Carnallit (KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O), Bischofit (MgCl ₂ ·6H ₂ O) als stabile Bodenkörper Leonhardtit (MgSO ₄ ·4H ₂ O) als metastabiler Bodenkörper

Eine fraktionierte Kristallisation wurde für die Lösungen des Typs B und D durchgeführt.

Die Auftrennung für die Lösung des Typs B erfolgte bei einer Lösungsdichte von 1,36 g/ml. Folgende Fraktionen wurden erhalten.

- a) Halit bei $D < 1,36 \text{ g/cm}^3$
- b) Gemisch aus Halit und Carnallit bei $D > 1,36 \text{ g/cm}^3$

Bei der Lösung vom Typ D erfolgte die fraktionierte Kristallisation in Form von verschiedenen Gemischen:

- a) Halit und Sylvit bei $D=1,295 \text{ g/cm}^3$
- b) Halit und Carnallit bei $D=1,32 \text{ g/cm}^3$
- c) Halit, Carnallit, Leonhardtit und Bischofit bei $D \geq 1,36 \text{ g/cm}^3$

Freilandversuche in Sondershausen zeigten, dass bei sommerlichen Bedingungen auch hochsalinare Lösungen nennenswerte Verdunstungsraten aufweisen. Ungünstige klimatische Bedingungen im Herbst führen zum Eintrag von Wasser in die hochsalinaren Lösungen, obwohl die Verdunstungswannen vor Regen geschützt aufgestellt wurden, während reines Wasser noch weiterhin eine positive Verdunstungsrate aufwies. Dieser Wassereintrag führte zu einer Dichteschichtung bei den hochsalinaren Lösungen.

Bei der weiteren Aufbereitung der gewonnenen Kristallite hat sich eine Siebklassierung, als einfachste Möglichkeit zur Stofftrennung, als wenig geeignet herausgestellt, da die Korngrößenverteilung breit und die Korngrößen der einzelnen Minerale nicht signifikant unterschiedlich waren.

Die flotative Aufbereitung eignete sich bei den aus dem Lösungstyp B gewonnenen Bodenkörpern zur Separation von Halit und Carnallit. Eine Abtrennung von Halit aus den aus dem Lösungstyp D kristallisierenden Bodenkörpern eignet sich nach vorheriger Konversion der Kalium-, Magnesium- und Sulfat-Komponenten des Bodenkörpers in Schönit. Mit der Flotation war dann eine Separation in Halit und Schönit mit hoher Trennschärfe möglich.

Zur Übertragung der gefundenen Ergebnisse in reale Systeme wurde neben den experimentellen Resultaten auch eine computergestützte Berechnungsmethode für die Verdunstungs-/Kristallisationsprozesse erarbeitet. Mit Hilfe der berechneten Verdunstungsraten von Wasser und Salzlösungen unterschiedlicher Salinität im Jahresverlauf können die erforderlichen Verdunstungsflächen ermittelt und die gewinnbaren Salzmenen und Zusammensetzung der Bodenkörper abgeschätzt werden.

Dieses wurde am Beispiel der Sole vom Typ B für die klimatischen Bedingungen im Zentraliran durchgeführt. Aus den experimentellen Befunden wurden die Verdampfungskoeffizienten der Lösungen sowie die Zusammensetzung der einzelnen Lösungen ermittelt. Mit dem Berechnungsmodell wurde zunächst die Wasserverdunstung im Jahresverlauf als Monatswerte ermittelt. Diese stimmte mit weniger als 2 % Abweichung mit dem tatsächlichen Jahresgang der Wasserverdunstung überein. Mit Hilfe der Verdampfungskoeffizienten wurde mit dem Rechenmodell die Wasserverdunstung der Lösungen im Jahresverlauf ermittelt und hieraus die benötigten Verdunstungsflächen unter der Vorgabe möglichst geringer Schwankungen in der Lösungszusammensetzung berechnet. Mit Hilfe der Verdunstungsflächen, der Lösungszusammensetzung und der Verdunstungsraten konnten dann die Kristallisationsmengen und deren Zusammensetzung im Jahresverlauf berechnet werden. Die berechneten Werte bestätigten die experimentellen Befunde für die Kristallite.

Anlagen

Bilddokumentation zur flotativen Trennung
von Steinsalz und Carnallit

Anlage-1



Abb. 1. Flotationslauge und Carnallit

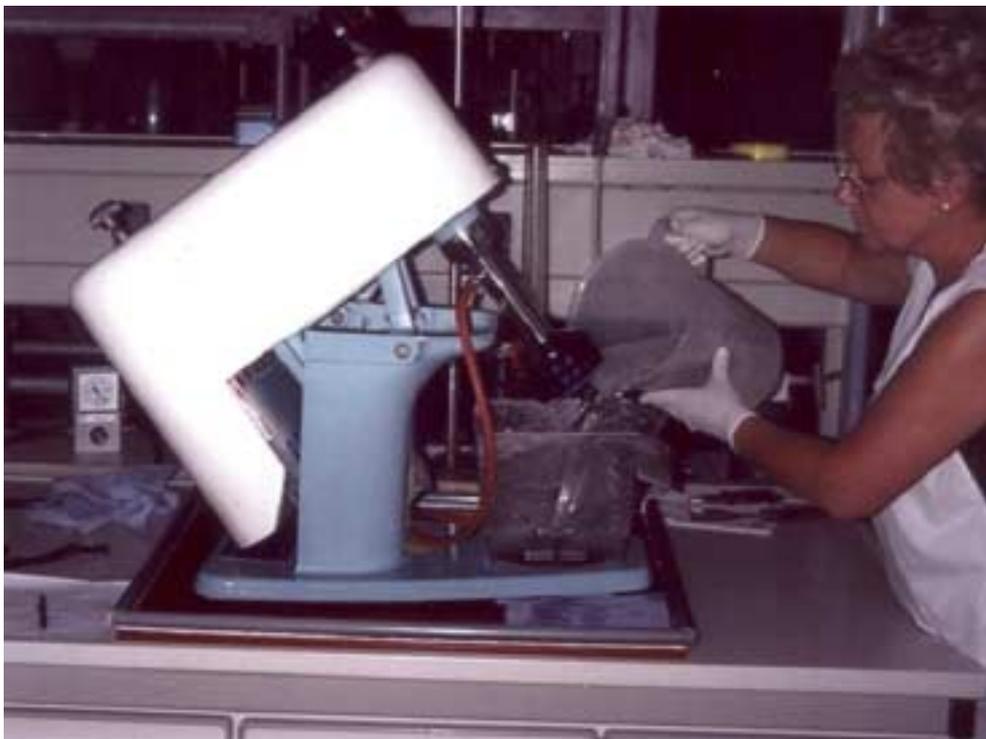


Abb.2. Einfüllen von 2,7 Liter Flotationslauge



Abb. 3. Einfüllen von 1,5 kg Kristallisatgemisch und anschließend 1 min rühren



Abb. 4. Zugabe von 14 ml Reagenzlösung und 1min rühren

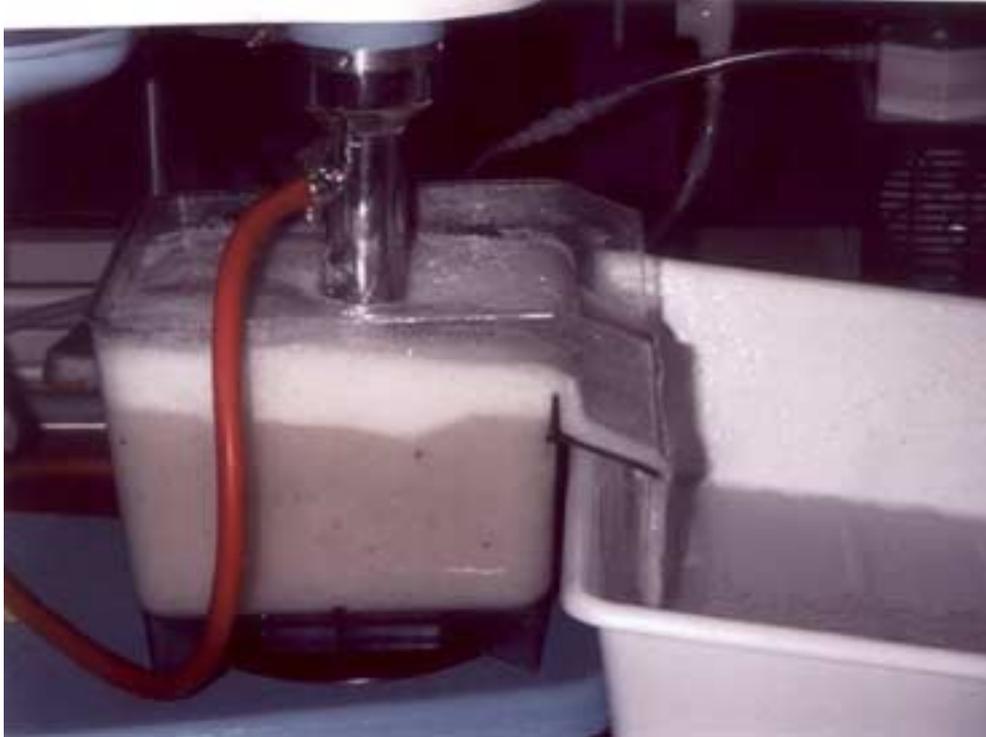


Abb. 5. Unmittelbare Schaumbildung nach Anstellen des Luftstroms



Abb. 6. Überlaufender Schaum nach 1 min Flotation



Abb. 7. Ende des Flotationsversuchs



Abb. 8. Ausgießen des gesammelten Schaums in das Sammelgefäß



Abb. 9. Ausgießen der Flotationslauge/Carnallit-Suspension in ein Sammelgefäß



Abb. 10. Klärversuch mit original Schaum nach 90 min



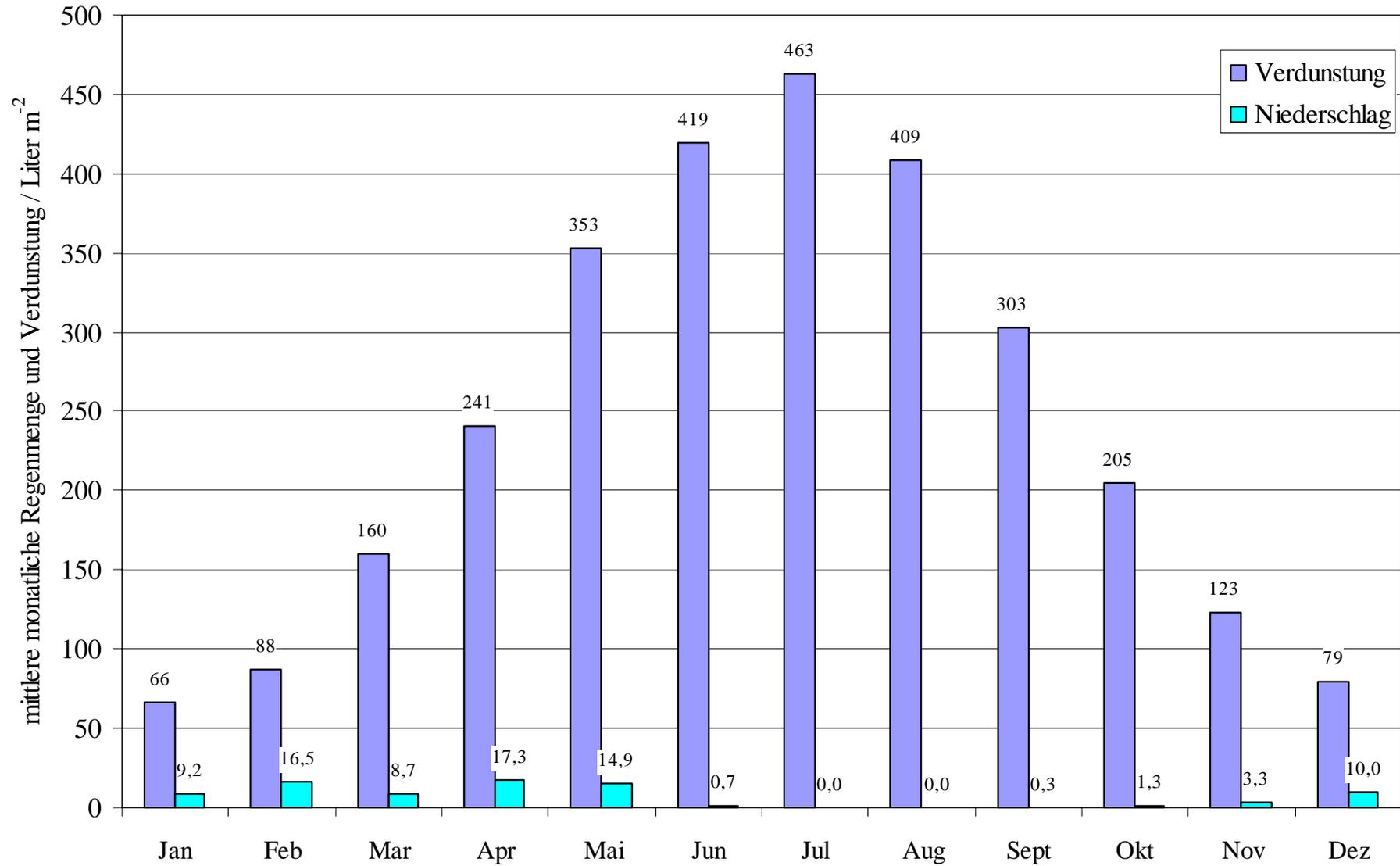
Abb. 11. Klärversuch mit zusammengefallenem Schaum nach 60 min

Abb. 12 und 13. Flotation mit hoch CaCl_2 -haltiger Flotationslauge



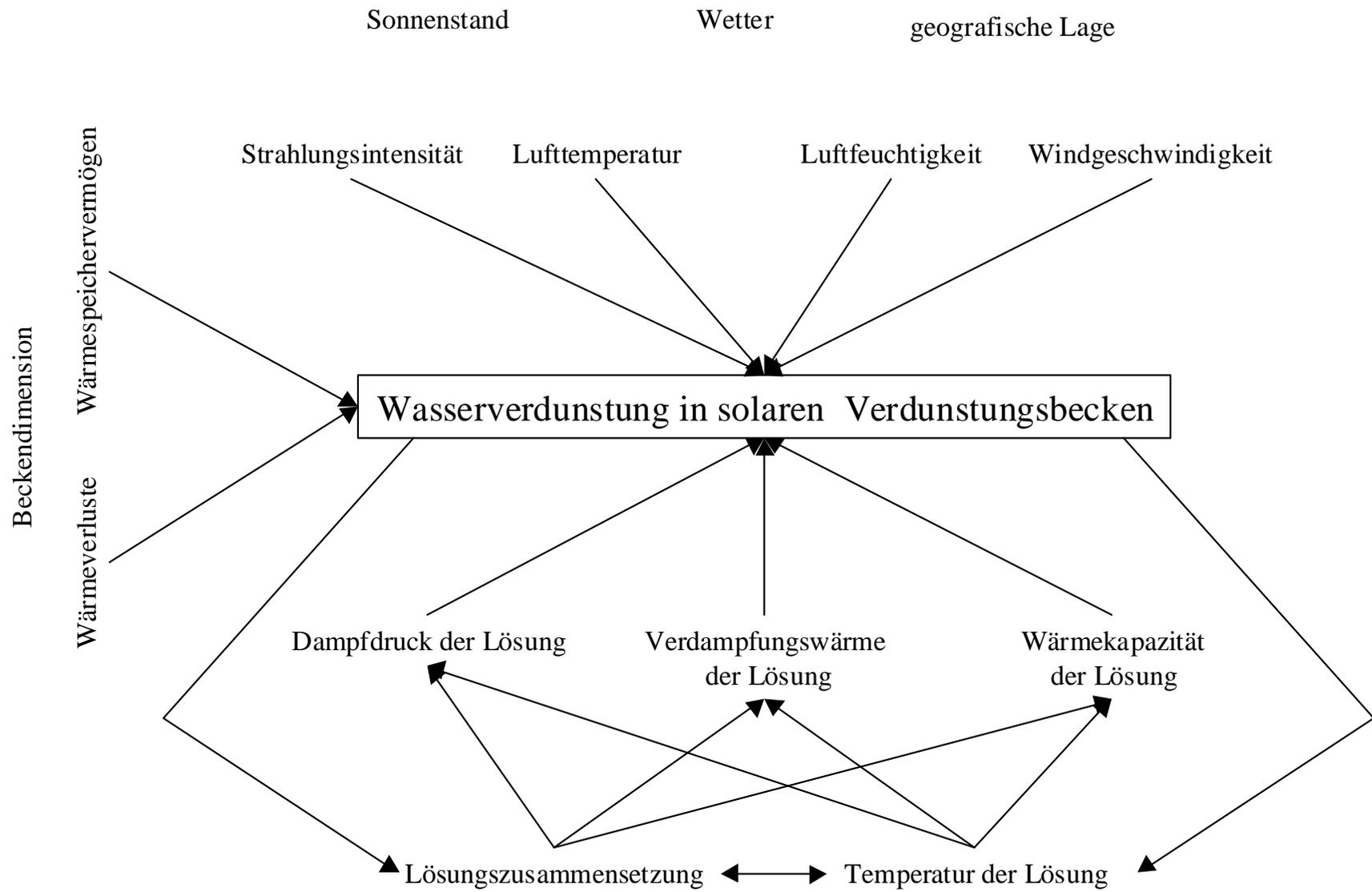
Jahresgang der mittleren monatlichen Verdunstung
von quasi salzfreiem Wasser sowie der mittleren
monatlichen Niederschlagsmenge an der Wetter-
station Khor Biabanak.
(Beobachtungszeitraum 1992-1995)

Anlage-2



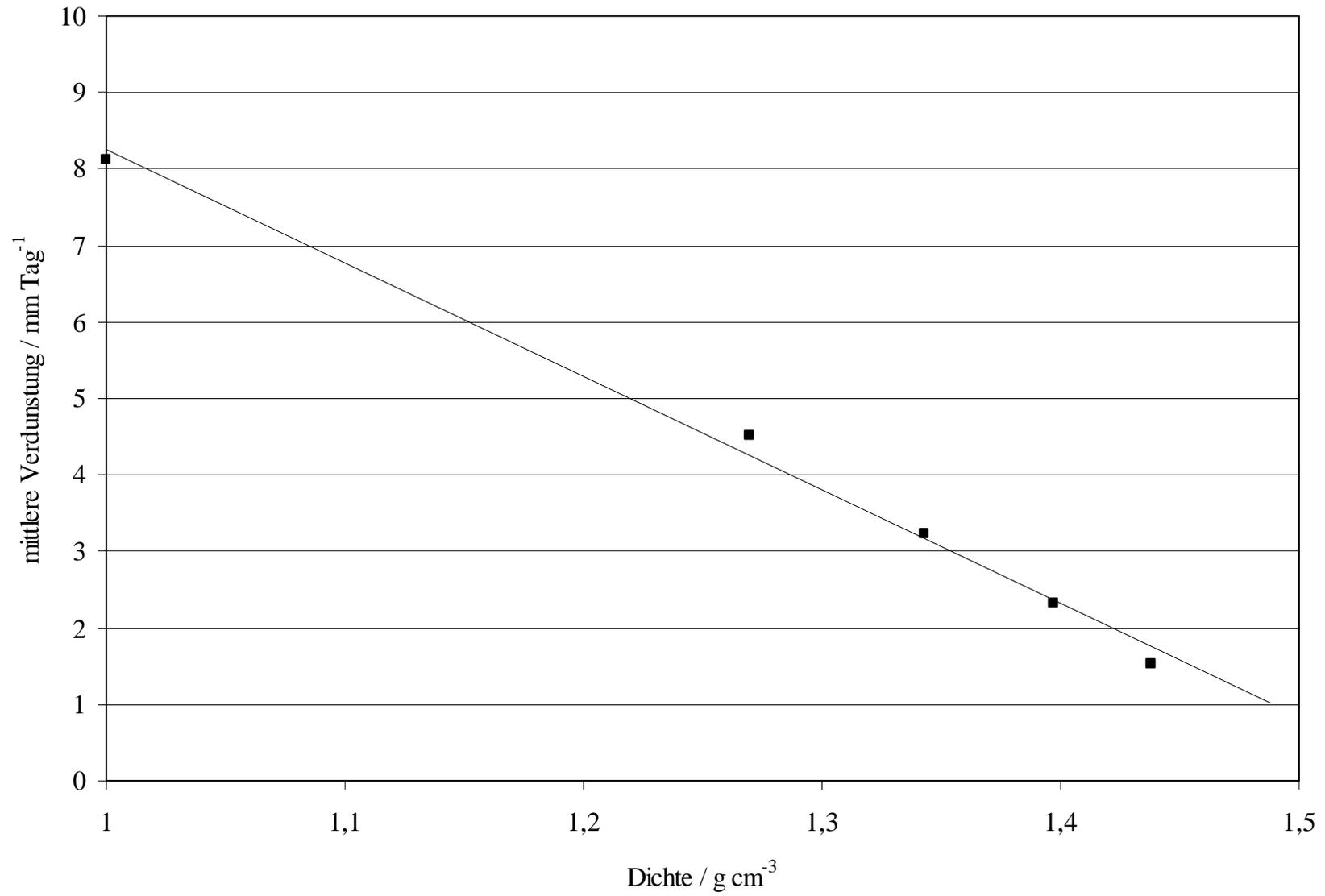
Schematische Darstellung wesentlicher Einflussfaktoren für solare Verdunstungsprozesse und deren Wechselwirkungen untereinander sowie auf die solare Verdunstung

Anlage-3



Berechneter Jahresmittelwert der Tagesverdunstung
von quasi salzfreiem Wasser und Lösungen vom Typ
B mit unterschiedlichen Salzgehalten für den
Zentraliran

Anlage-4



Berechneter Jahresgang der monatlichen
Verdunstung von quasi salzfreiem Wasser und von
Lösungen vom Typ B mit unterschiedlichen
Salzgehalten für den Zentraliran

Anlage-5

