

Dr.habil. Ralf E. Krupp
Flachsfeld 5
31303 Burgdorf

Telefon: 05136 / 7846 — e-mail: ralf.krupp@cretaceous.de

Alternative Produktions-, Aufbereitungs- und Entsorgungsverfahren im Thüringisch-Hessischen Kalirevier

Betrachtungen zur Nachhaltigkeit des Kalibergbaus

Auftraggeber:

DIE LINKE. Fraktion im Hessischen Landtag
Schlossplatz 1 - 3
65183 Wiesbaden

DIE LINKE. Fraktion im Thüringer Landtag
Jürgen-Fuchs-Straße 1
99096 Erfurt



Burgdorf, Dezember 2011

Dr.habil. Ralf E. Krupp

Inhalt	Seite
Zusammenfassung	4
1. Einleitung	6
2. Bergbau im Werra-Fulda Kali-Revier	7
2.1. Lagerstätte	7
2.1.1. Werra-Lagerstätte	7
2.1.2. Offene Fragen	12
2.2. Aktuelle Abbau- und Versatz-Verfahren	13
2.2.1. Gewinnungsbergbau	13
Kammer-Pfeiler-Bau	13
2.2.2. Versatzbergbau	14
Versatzbergbau zu Sanierungszwecken	17
Versatz bergbaueigener Abfälle zu Beseitigungszwecken	19
Beseitigung bergbaufremder Abfälle nach Abfallrecht (Untertagedeponien)	19
Beseitigung bergbaufremder Abfälle nach Bergrecht (Versatzbergwerke)	20
2.2.3. Offene Fragen	25
2.3. Alternative Abbau-Verfahren	26
2.3.1. Örterbau mit Langpfeilern	26
2.3.2. Beste verfügbare Technik	28
2.3.3. Lagerstättenschutz	28
2.3.4. Offene Fragen	29
2.4. Rückstandshalden	30
2.4.1. Haldenbestände	30
2.4.2. Alternativen zur Aufschüttung von Kalihalden	31
2.4.3. Haldenkörper	33
2.4.4. Haldenwasserproblematik	35
2.4.5. Grundwasserversalzung durch Haldensickerwässer	37
2.4.6. Offene Fragen	39

3. Aufbereitungsverfahren und Produkte	40
3.1. Kali- und Magnesium-Salze	40
3.1.1. Rohstoff-Zusammensetzung	40
3.1.2. Produkt-Palette	42
Mineraldünger	42
Industrieprodukte, Pharmazie, Tierernährung	44
3.1.3. Konventionelle Aufbereitungsverfahren	45
Heißlöseverfahren	45
Flotation	46
Kalte Vorzerersetzung	47
Elektrostatische Trennung (ESTA)	48
3.1.4. Produktionsabwässer	49
Abwasserproblematik	49
Anfall und Zusammensetzung von Kaliabwässern	50
Wertstoffverluste	51
3.1.5. Alternative Aufbereitungsverfahren	53
Schwereretrennung durch Hydrozyklone	53
Nanofiltration	54
3.1.6. Offene Fragen	55
3.2. Salz (Natriumchlorid)	56
3.2.1. Konventionelle Salzgewinnung	56
3.2.2. Verwendung von Salz	58
Chloralkali-Industrie	58
Soda-Industrie	62
Winterdienst	64
3.2.3. Recycling-Verfahren	65
Die SAVE-Verfahren	65
Energiebedarf von Eindampfungsverfahren	70
Gefrierverfahren	71
3.2.4. Potentielle zusätzliche Produkte	72
3.2.5. Offene Fragen	76
4. Quellenangaben	77

Zusammenfassung

Die Werra-Lagerstätte mit den flach lagernden Kaliflözen „Thüringen“ und „Hessen“ erstreckt sich über eine Fläche von ca. 1100 km² in Teilen Hessens und Thüringens und wird durch die Kaliwerke Neuhaus-Ellers und Werra (seit 1997, mit den Bergwerken Hattorf, Wintershall und Unterbreizbach) ausgebeutet. Es ist eine der bedeutendsten Kalilagerstätten der Welt. Die Kalisalze werden im versatzlosen Kammer-Pfeiler-Abbauverfahren gewonnen, wodurch 30 bis 60 Prozent der Kalisalze als Stützpfeiler stehen bleiben und dadurch als Rohstoff verloren gehen.

Der Bergbau schreitet im Werra-Revier in beiden Flözen zu den Randbereichen der Lagerstätte fort und derzeit wird besonders das „Sylvinit-Projekt“ in Unterbreizbach vorangetrieben, welches hochwertige und vergleichsweise einfach aufzubereitende Kalisalze erschließt. Im Fulda-Revier (Neuhaus-Ellers) wird bisher nur das obere Flöz Hessen gewonnen. Zwischen beiden Revieren liegt noch das bisher unverritzte Perspektivfeld Marbach.

Die Reichweite der verbliebenen Lagerstätte wird von der Kaliindustrie mal mit 25 Jahren, mal mit 60 Jahren beziffert, wobei eine Nachgewinnung der Pfeiler nicht vorgesehen ist. Die derzeitige Förderung von Rohsalz liegt bei ca. 25 Mio. Tonnen pro Jahr. Von dieser Fördermenge werden ca. 20 Prozent (5 Mio. Tonnen) zu Ware verarbeitet, 59 Prozent fallen als feste Fabrikrückstände und 21 Prozent in gelöster Form als Endlaugen an. Nur ein geringer Anteil (10%) der festen Rückstände wird als Versatzmaterial verwendet, der Rest auf Halde geschüttet. Die drei Großhalden haben inzwischen zusammen eine Masse von ca. 460 Mio. Tonnen erreicht.

Der versatzlose Kalibergbau hat zur Folge, dass die hauptsächlich aus Steinsalz bestehenden Fabrikrückstände zu Rückstandshalden oder „Kalihalden“ aufgeschüttet werden. Die aus Niederschlag entstehenden Haldenwässer haben ein Volumen von mittlerweile fast 2 Mio. Kubikmeter pro Jahr erreicht, das mit zunehmenden Haldenbasisflächen noch weiter ansteigen wird. Durch Haldenwässer und Haldensickerwässer werden die Oberflächengewässer des Werra-Weser-Systems und das oberflächennahe Grundwasser noch für Jahrtausende weiter versalzen, wobei beim Grundwasser der Höhepunkt der Versalzung noch lange nicht erreicht ist.

Außerdem ist es bei dem derzeitigen versatzlosen Abbauverfahren nicht möglich, die in den Stützpfeilern verbliebenen Kalisalze zu gewinnen, wodurch etwa die Hälfte der Lagerstätte verloren geht und die Reichweite um viele Jahrzehnte verkürzt wird. Schließlich werden die unversetzten Abbauhohlräume im Laufe von Jahrzehnten bis Jahrhunderten durch Pfeilerstauchung konvergieren, und das Gelände darüber, insgesamt eine Fläche von ca. 500 km², wird um Meterbeträge abgesenkt werden, mit Folgen für Grundwasserstände, Fließgewässer, Ökosysteme und Bauwerke.

Versatz aus Gründen der Bergsicherheit findet hauptsächlich in Gebirgsschlaggefährdeten Feldesteilen der Bergwerke Merkers und Unterbreizbach statt, sowie in ausgebeuteten Carnallit-Kuppenabbauen des Bergwerks Unterbreizbach. Daneben werden in den Bergwerken Wintershall, Hattorf und Unterbreizbach aber auch Industrieabfälle, insbesondere Flugaschen und Rauchgasreinigungsrückstände europäischer Müllverbrennungsanlagen und anderer Kraftwerke versetzt und dadurch entsorgt. Schließlich wird in der Schachanlage Herfa-Neurode eine abfallrechtlich genehmigte Untertagedeponie betrieben, die mittlerweile eine Ausdehnung von 20 km² erreicht hat. Durch die Einbringung von teilweise hochgiftigem Sondermüll und Versatz in die zwischen den Kalisalzpfeilern befindlichen Hohlräume wird eine spätere Nachgewinnung der in den Pfeilern enthaltenen Kalisalze endgültig verhindert, so dass diese 30 bis 60 Prozent der Lagerstätte für immer verloren sind.

Alle negativen Folgen der versatzlosen Kaligewinnung könnten durch eine Umstellung auf den früher im Südharz-Revier bereits praktizierten Kammerbau, mit totalem Pfeilerrückbau nach Einbringung von Spülversatz, weitgehend vermieden werden.

Ergänzend zur Verwertung der Rückstände als Versatzmaterial könnte auch eine Aufbereitung zu Streusalz oder Industriesalz vorgenommen werden.

Aus den zu Tage geförderten Rohsalzen werden in den integrierten Kalifabriken verschiedene Kali-Magnesium- und Sulfat-Dünger sowie Kalium- und Magnesium-Grundchemikalien hergestellt. Hierbei kommen heute vornehmlich das Heißlöseverfahren, die Flotation und das elektrostatische Trennverfahren (ESTA) in Frage, teilweise auch noch die Kieseritwäsche. Zukünftig wird die Laugentiefkühlung hinzu kommen. In den Sulfatfabriken wird aus den Vorprodukten Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat das Kaliumsulfat hergestellt. Diese Verfahren greifen in einem komplexen Verbund ineinander um Zwischen- und Vorprodukte herzustellen und schließlich am Ende die derzeitige Produktpalette anbieten zu können.

Mit Ausnahme des trockenen ESTA-Verfahrens fallen bei den anderen Prozessen mehr oder weniger große Abwasserströme unterschiedlicher Zusammensetzung an. Die jährlich anfallenden ca. 13 Mio. Kubikmeter Produktionsabwässer und Haldenwässer werden bislang in Stapelbecken gesammelt und etwa zur Hälfte in den Plattendolomit versenkt, zur anderen Hälfte direkt in die Werra eingeleitet. Zunehmend werden die Abwässer auch zusammen mit hydraulisch bindenden, aber bergbaufremden Abfällen zu „Dickstoff“ angemischt und versetzt. Bei den Abwasserströmen handelt es sich um hochkonzentrierte (gesättigte) Salzlösungen, die noch sehr erhebliche Mengen der Wertstoffe Kalium, Magnesium und Sulfat enthalten, die mit dem Abwasser verloren gehen.

Im Rahmen des von der Kaliindustrie nun angegangenen „360-Mio. Euro-Maßnahmenpakets“ werden die aufbereitungsbedingten Wertstoff-Verluste künftig etwas gemindert. Eine weitergehende Problemlösung würde durch die partielle oder die vollständige Eindampfung der Abwasserströme und die Herstellung weiterer marktgängiger Produkte ermöglicht. Die wären neben weiterem Kali- und Magnesiumdünger vor allem Siedesalz, Magnesiumoxide und Magnesiumchlorid. Die benötigte Wärmeenergie könnte vorzugsweise durch ein modernes GuD-Kraftwerk mit Kraft-Wärme-Kopplung bereitgestellt werden, das den erzeugten Strom ins Netz einspeist. Bei Siedesalz, Magnesiumoxiden und Magnesiumchlorid würden teilweise Mengen hergestellt, die über der derzeitigen Nachfrage des Marktes liegen. Allerdings bestehen hier durchaus Chancen, durch Substitution anderer Stoffe neue Märkte zu erschließen. Die Herstellung von Magnesium-Oxiden wäre auch mit dem Anfall von Calciumchlorid-Abwässern verbunden.

Eine Alternative zur vollständigen Eindampfung wäre der Bau einer Entsorgungs-Pipeline von der Werra zur Nordsee. Unter dem Gesichtspunkt der möglichst vollständigen Rohstoff-Nutzung wäre dies aber nur die zweitbeste Lösung für das Abwasserproblem. Die Nordsee-Pipeline könnte aber auch einen Beitrag zum Halden-Rückbau leisten, wobei aber der Einführung des vollständigen Hohlraumversatzes aus den oben genannten Gründen unbedingt Vorrang gegeben werden sollte.

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass eine nachhaltige Lagerstätten-Nutzung die schnellstmögliche Abkehr von versatzlosen Abbau-Verfahren erfordert. Dies trägt auch zur Lösung des Kalihaldenproblems bei. Bei der Aufbereitung ist eine weitergehende Wertstoff-Ausbeute durch Eindampfungsverfahren zielführend. Eine absolut abwasserfreie Produktion würde zwar einen unverhältnismäßigen Aufwand voraussetzen und bei Siedesalz und Magnesiumoxiden ab einem gewissen Punkt auch zu einer Überproduktion führen, eine deutliche Verminderung der Salzfrachten und eine bessere Wertstoff-Nutzung erscheint jedoch möglich.

1. Einleitung

Deutschland verfügt über sehr bedeutende Steinsalz- und Kalisalz-Lagerstätten und ist neben Kanada, Weißrussland und Russland einer der wichtigsten Kalisalz-Produzenten. Der Bergbau auf Kalisalze, der Mitte des 19. Jahrhunderts in Staßfurt begann, hat sich in Deutschland nach einer wechselvollen Geschichte heute bei einem einzigen Konzern, der K+S Aktiengesellschaft, konzentriert. Aktive Kali-Standorte befinden sich in Sachsen-Anhalt (Zielitz), Niedersachsen (Sigmundshall, Siegfried Giesen), Hessen (Neuhof-Ellers, Hattorf, Wintershall) und Thüringen (Unterbreizbach).

Die deutschen Kalilagerstätten sind im Zechstein (Oberes Perm) in mehreren Verdunstungszyklen aus Meerwasser entstanden und treten daher in Form mehrerer Flöze innerhalb mächtiger Steinsalz-Ablagerungen auf. Die ursprüngliche flache Lagerung der Kaliflöze ist teilweise erhalten geblieben (Werra-Kalirevier in Thüringen, Hessen; Zielitz in Sachsen-Anhalt), aber besonders im norddeutschen Raum kam es auch zur Bildung von Salzstöcken, in denen die geschichteten Ablagerungen stark verfault und zu steilen Lagern aufgerichtet worden sind.

Durch den Kalibergbau und die Aufbereitung der Kali-Rohsalze werden auch sehr bedeutende Schäden an der Umwelt verursacht, und eine nachhaltige Nutzung der endlichen Kalisalz-Lagerstätten findet bisher nicht statt. So sind in flach lagernden Kalisalzen seit Jahrzehnten Abbauverfahren im Einsatz, die auf den Versatz der leer geförderten Hohlräume verzichten und dafür 30 bis 60 Prozent der Lagerstätte in Form zurück gelassener Stützpfeiler opfern und langfristige Senkungsschäden an der Oberfläche in Kauf nehmen.

Bei der Aufbereitung der Rohsalze fallen seit jeher gewaltige Mengen hoch konzentrierter Salzabwässer an, die Flüsse wie die Werra und Weser zu Salzabwasser-Kanälen degradiert haben und die Süßwasser-Ressourcen ganzer Regionen vernichten. Sichtbare Kennzeichen der Kaliwerke sind die „Kali-Halden“, die fast vollständig aus abgetrennten Steinsalz-Rückständen bestehen und aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit für Jahrtausende ein enormes Versalzungspotential für die Gewässer darstellen.

Ähnlich verschwenderisch wie der Bergbau auf Kalisalze ist auch deren Aufbereitungstechnik. Insbesondere bei den Lösungs- und Kristallisationsverfahren fallen erhebliche Abwasserströme an, die noch hohe Wertstoffgehalte (Kalium, Magnesium, Sulfat) aufweisen und zu beträchtlichen Wertstoff-Verlusten und damit volkswirtschaftlichen Verlusten führen. Andererseits sind es diese verlorenen Wertstoffe, die zusammen mit dem in den Abwasserströmen gelösten Natriumchlorid-Gehalten die massiven Umweltprobleme des Kalibergbaus ausmachen. Es ist daher erforderlich auch bei der Aufbereitung der Kalirohsalze auf die besten verfügbaren Techniken zurück zu greifen um die Wertstoffverluste und Umweltprobleme zu vermeiden bzw. zu minimieren. Mögliche Ansätze werden hier aufgezeigt.

Das Problembewusstsein für die verschiedenen Aspekte des Kalibergbaus hat sich in den vergangenen Jahren geschärft und der Widerstand gegen die bisherige Produktionsweise und Genehmigungspraxis hat an Breite gewonnen. Die vorliegende Studie soll der jahrzehntelang prägenden Sichtweise der Kaliindustrie eine kritische Analyse der Sachverhalte gegenüberstellen und dadurch Impulse für einen (im Sinn der Agenda 21) nachhaltigen Umgang mit den verbliebenen Kali-Reserven, für eine Vermeidung oder Verminderung von Umweltschäden durch den Kalibergbau, und für eine sozioökonomisch optimierte Wirtschaftsweise geben.

2. Bergbau im Werra-Fulda Kali-Revier

2.1 Lagerstätte

Die deutschen Kalisalz-Lagerstätten des Zechsteins zählen zu den weltweit bedeutendsten. Sie sind vor etwa 250 Millionen Jahren in Perioden weitgehender Eindunstung eines mitteleuropäischen epikontinentalen Zechstein-Meeres entstanden. Man unterscheidet regional eine Anzahl von Kalirevieren (Siehe z.B. Beer, 1996), die sich auf die Bundesländer Niedersachsen, Sachsen-Anhalt, Thüringen und Hessen verteilen und die zum Teil unterschiedliche Kaliflöze ausbeuten.

2.1.1 Werra-Lagerstätte

Die Kalilagerstätte des Werra-Fulda-Reviere ist durch 26 Tagesschächte (Duchrow, 1997) aufgeschlossen und besteht im Wesentlichen aus den beiden Kaliflözen „Thüringen“ und „Hessen“, die in bis zu 300 m mächtige Steinsalzablagerungen der Werra-Folge eingeschaltet sind (Abbildung 1).

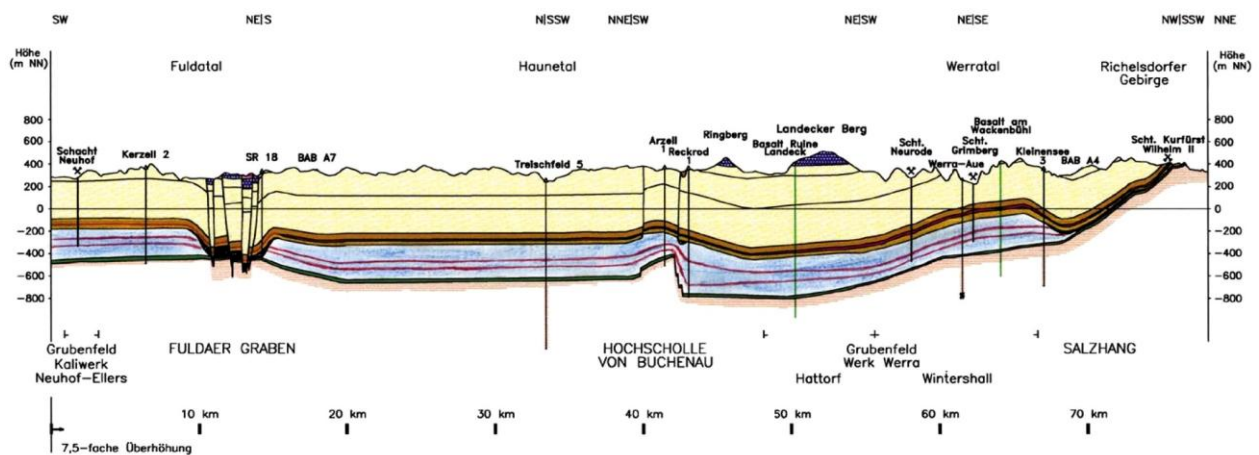


Abbildung 1 – Geologischer Schnitt durch die Werra-Kalilagerstätte, von Neuhof-Ellers im SW über den Fuldaer Graben, die Schachtanlage Herfa-Neurode bis zum nördlichen Salzhang und dem Richelsdorfer Gebirge. Blau: Zechstein-Salinar mit den beiden Kaliflözen Thüringen und Hessen (rot). Braun: Unterer und Oberer Letten mit dem dazwischen liegenden Plattendolomit (schwarz). Gelb: Buntsandstein. Im Bereich des Fuldaer Grabens und des Salzhangs sind die Salzgesteine durch Subrosion (Salzauflösung durch Süßwasser) weggelöst worden. Aus Schade (2008) (nach Käding und von Struensee).

Die Kalisalz-Vorkommen auf beiden Seiten der Werra erstrecken sich über eine Fläche von ca. 1100 km² in Teilen Hessens und Thüringens, die Verbreitung des kaliflözfreien Steinsalzes (Beckenrand-Fazies) reicht noch weiter nach Süden bis nach Oberfranken. Nach Norden und Nordwesten trennen die älteren Gesteine des Thüringer Waldes und des Richelsdorfer Gebirges das Werra-Kalirevier von dem Südharz-Revier.

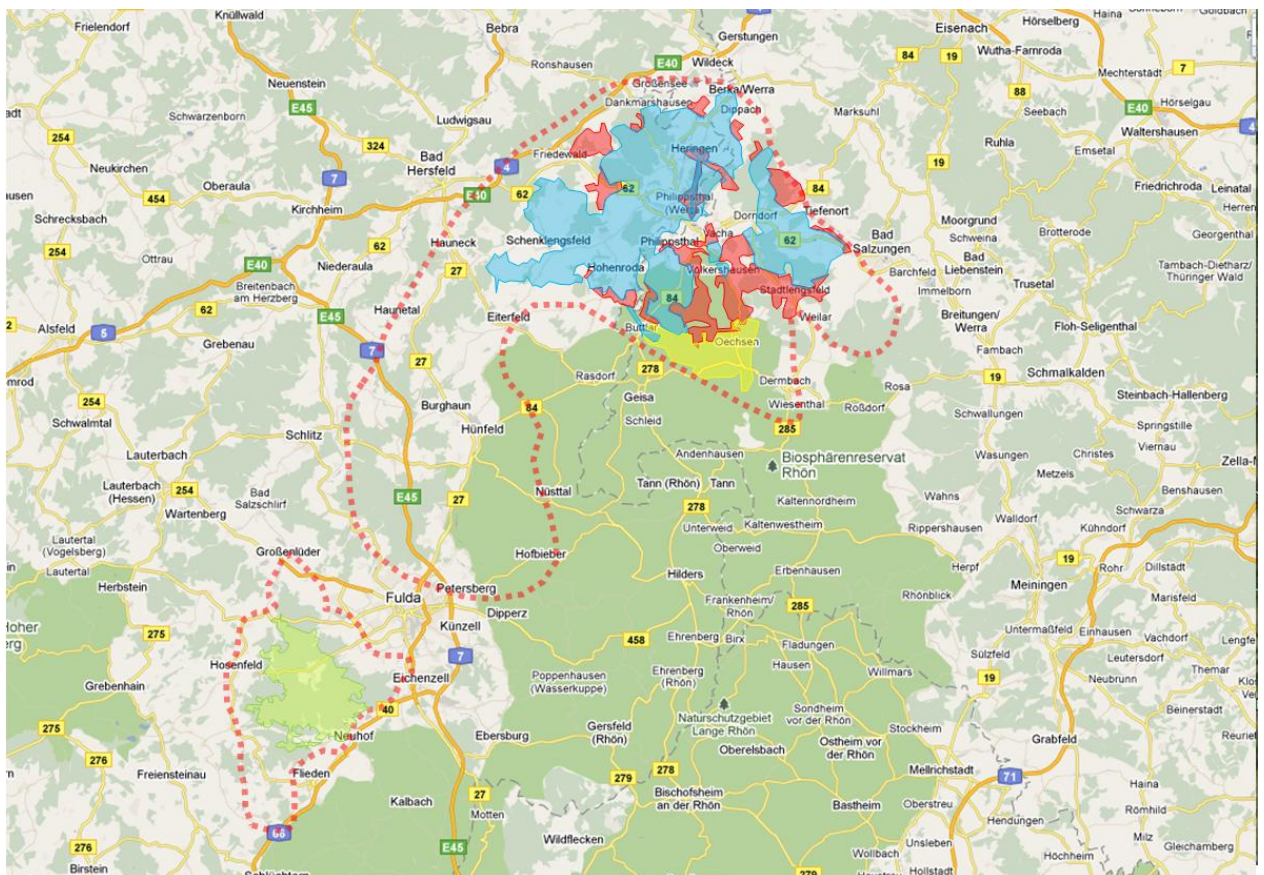
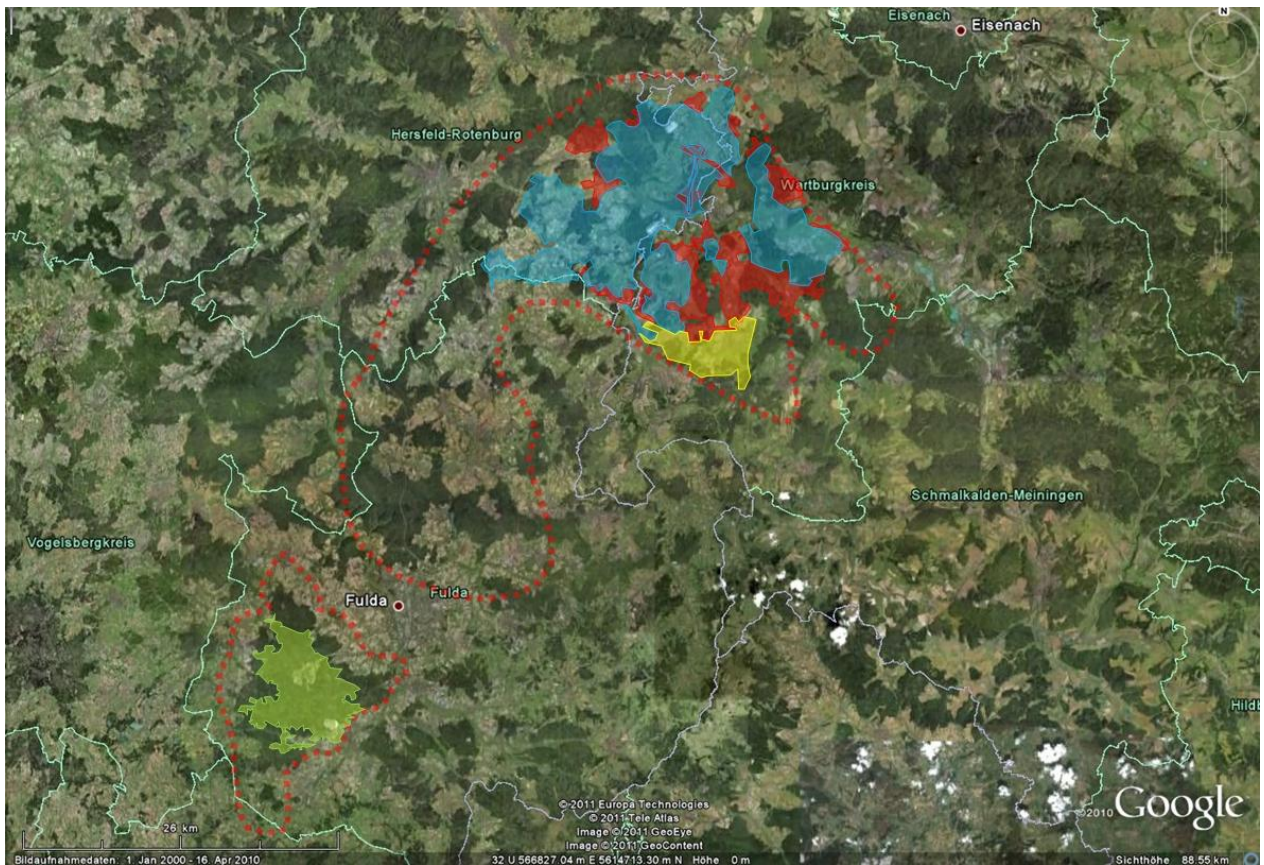


Abbildung 2 – Verbreitung der Kaliflöze Thüringen und Hessen (rot punktiert), sowie Lage der Abbaufelder der Bergwerke Neuhof-Ellers (grün) und Werra (Flöz Thüringen rot, Flöz Hessen blau; Sylvinit-Projekt Unterbreizbach gelb).

Der durch das Bergwerk Neuhoof-Ellers (SW der Stadt Fulda) erschlossene Lagerstättenteil ist im Bereich des Fulda-Tales von dem größeren Lagerstättenteil im Nordosten durch eine Subrosionszone abgetrennt (Abbildung 2). Dort wurde das Salinar entlang der Störungen des Fulda-Grabens durch migrierende Grundwässer komplett weggelöst (Vgl. Abbildungen 1 und 2). Das isolierte Kalivorkommen von Neuhoof-Ellers umfasst ca. 150 km² (Flöz Thüringen) bzw. 135 km² (Flöz Hessen). Im Grubenfeld Neuhoof-Ellers findet der Bergbau in Tiefen zwischen 540 und 780 m Tiefe statt, wobei bisher offenbar nur das Flöz Hessen in Abbau steht (Beer, 1996).

Nordöstlich der Lücke im Gebiet des Fuldagrabens schließt sich das „Perspektivfeld Marbach“, ein bislang unverritzter (bergbaulich unberührter) Lagerstättenteil in Tiefen bis 1 200 m an, der im Bereich der Buchenauer Hochscholle (bei Eiterfeld) sehr schmal wird (Vgl. Abbildung 2). Über diesen Teil der Lagerstätte ist bislang wenig bekannt.

Nordöstlich der Buchenauer Hochscholle breitet sich die Lagerstätte dann nach Nordosten, Osten und Südosten hin weit aus. Dieser letztgenannte Lagerstättenteil wird durch das Werk Werra aufgeschlossen, welches nach der Wende aus dem Zusammenschluss der hessischen Kaliwerke Wintershall und Hattorf mit dem thüringischen Werk Unterbreizbach hervorgegangen ist. Die Grubenbetriebe des Werkes Werra erstrecken sich zurzeit auf zwei Sohlen über eine abgebaute Fläche von insgesamt 350 km² und in einer Tiefe zwischen 400 und 1 100 Metern. Die übrigen thüringischen Kalibergwerke befinden sich seither nicht mehr in Abbau, jedoch findet noch Sanierungsbergbau statt um weiteren Gebirgsschlägen vorzubeugen (s.u.).

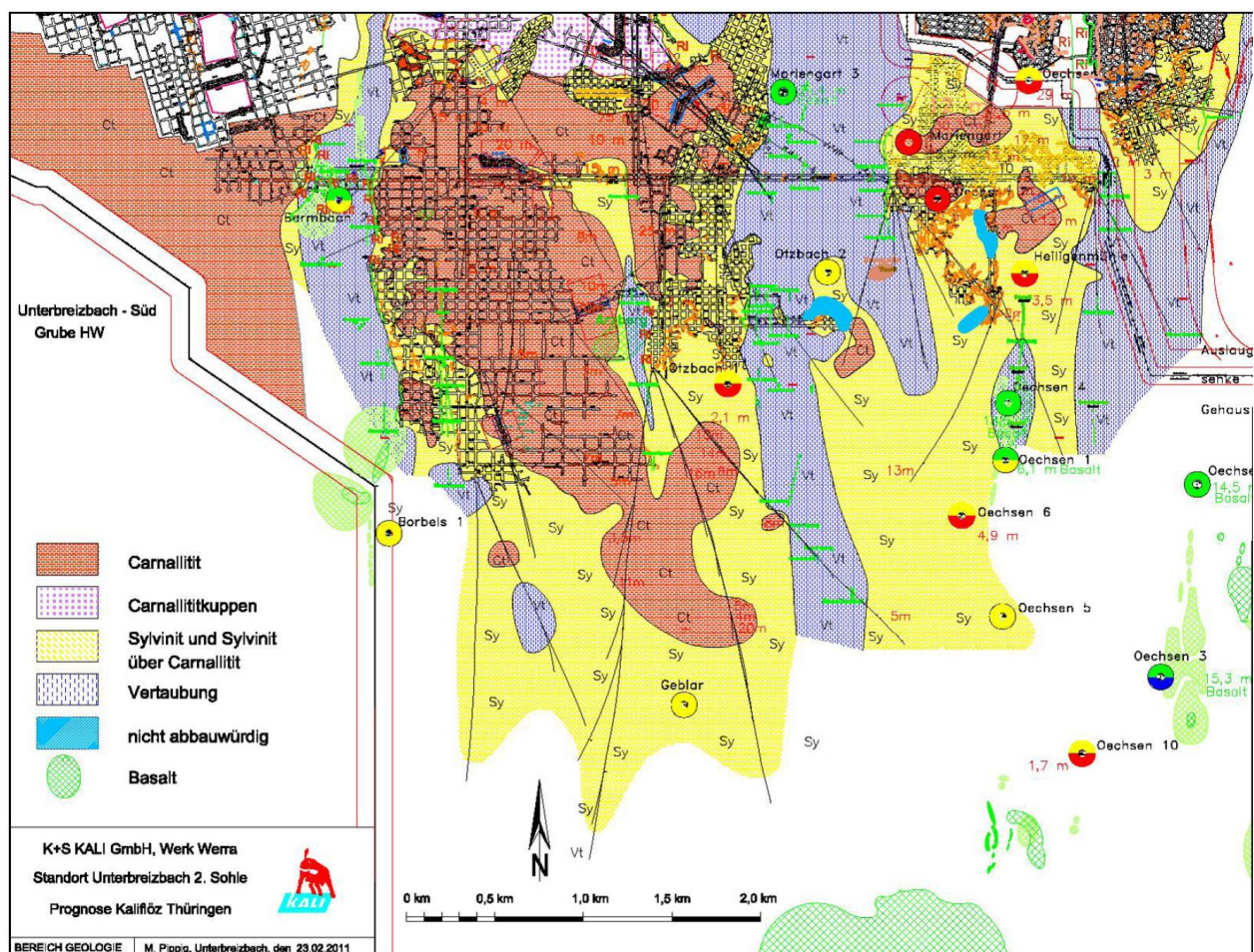


Abbildung 3 – Lagerstättengeologie (Flöz Thüringen) im Bereich des Sylvinit-Projektes des Werkes Unterbreizbach. Quelle: Hoffmann (2011)

Von Unterbreizbach aus erfolgt zurzeit die Erkundung und Entwicklung der besonders wertstoffreichen (K+S, 2003) sylvinitischen Rohstoffe im Bereich der alten Felder „Buttlar“ und „Heiligenmühle-Mariengart“ im Rahmen des „Sylvinit-Projektes“ der K+S Kali GmbH (Beer, 1996; Hoffmann, 2011; Zapp, 2004; Zapp und Lindloff, 2003) (Vgl. Abbildung 2, gelber Bereich, sowie Abbildung 3). Durch den vorrangigen Abbau dieser, auf thüringischem Gebiet liegenden, wertvollen Kalisalze verbessert sich die Wirtschaftlichkeit des Werkes Werra insgesamt deutlich, und der spezifische Anfall von festen Rückständen und Salzabwässern pro Tonne Produkt sinkt. Allerdings hat dies auch zur Folge, dass das Ende des Kalibergbaus in Thüringen früher eintreten wird, weil die „Lebensdauer der Standorte harmonisiert“ wird (K+S Aktiengesellschaft, 2003).

Die Kalisalze des Werra-Reviere sind im Wesentlichen flach (meistens mit 2 bis 3 Grad Einfallen nach Südwest) bis flachwellig gelagert (Vgl. Abbildung 1), wobei die Kaliflöze infolge halokinetischer Prozesse intern durchaus verfaltet sein können.

Im Werra- und Fulda-Revier kommen im Wesentlichen drei unterschiedliche Kalisalz-Typen vor: Sylvinit, der aus Steinsalz (NaCl) und Sylvinit (KCl) besteht, Hartsalz, aus den Hauptbestandteilen Steinsalz, Sylvinit und Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sowie Carnallit, bestehend aus Steinsalz, Kieserit und Carnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Das untere Lager, „Flöz Thüringen“, weist üblicherweise Mächtigkeiten von 3 bis 5 Meter auf. Es besteht meist im unteren Teil aus Hartsalz, welches von Carnallit überlagert wird. Die Wertstoffgehalte liegen bei 9 bis 12 % K_2O (als Sylvinit und Carnallit) und 4 bis 10 % Kieserit. Besonders im Südost-Teil der Lagerstätte finden sich aber auch sogenannte Carnallit-Kuppen, also lokale Anschwellungen und Aufstauhungen der Kaliflöze mit wesentlich größeren Mächtigkeiten (bis zu 90 m; Beer, 1996). Sylvinit sind meist im Randbereich der Lagerstätte anzutreffen, weil es sich hierbei um (wertstoffreiche) Vorstufen zu einer Vertaubung infolge Lösungsmetamorphose handelt.

Das obere Lager, „Flöz Hessen“, weist Mächtigkeiten von 2 bis 3 Meter auf. Es besteht überwiegend aus Hartsalz, mit Gehalten von ca. 9 % K_2O (14 % Sylvinit) und 20 % Kieserit. Zusammen mit dem Flöz Hessen kommen sogenannte „Begleitflöze“ aus Sylviniten vor, die teilweise bauwürdig sind und ebenfalls gewonnen werden.

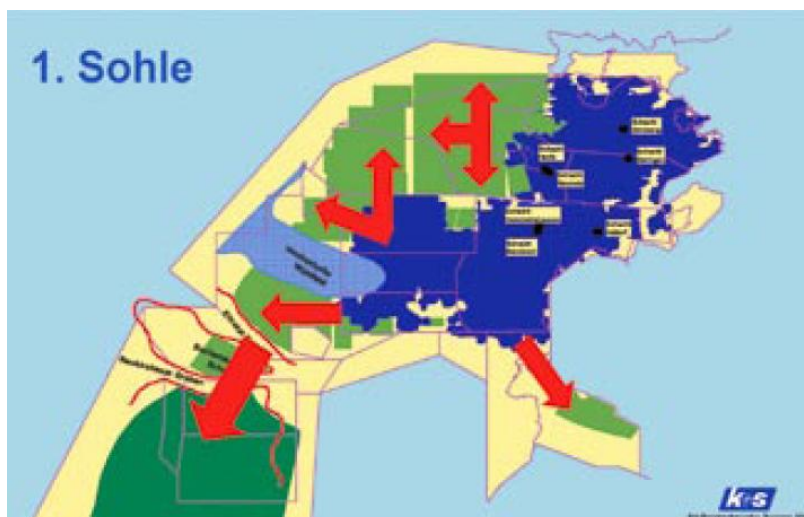


Abbildung 4 – Entwicklungsrichtungen der Grube Hattorf/Wintershall und Unterbreizbach (1. Sohle / Flöz Hessen). Die Entwicklung auf der 2. Sohle ist analog. (Die Grubenfelder Merkers und Springen sind nicht dargestellt.) (Aus Hunstock, 2004).

Blau: In den letzten 100 Jahren abgebaute Fläche.

Grün: Gewinnbare Vorräte. Dunkelgrün: Perspektivfeld Marbach.

Rote Pfeile: Hauptentwicklungsrichtungen.

Generell verlagert sich die Abbautätigkeit zunehmend von den zentralen Bereichen der Lagerstätte mit den dort befindlichen Förderschächten und Kalifabriken hin zu den Randbereichen, wodurch sich die Transportstrecken zu den Förderschächten deutlich vergrößern (Hunstock, 2004). Für die Inangriffnahme des Perspektivfeldes Marbach ist daher eine neue Schachtanlage mit eigenem Kaliwerk zu erwarten.

Bis heute beträgt die kumulative Förderung aus der Werra-Lagerstätte ca. 1,6 Mrd. Tonnen Kali-Rohsalz (Vgl. Duchrow, 1997). Die nachfolgende Tabelle 1 gibt Auskunft über die aktuellen Fördermengen. Nach Angaben der Kali-Industrie reichen die (statischen) Reserven bei unveränderten Abbaufahren noch für etwa 30 weitere Jahre.

Tabelle 1 – Aktuelle Zahlen zur Gewinnung, Förderung und zum Sofortversatz an den vier Standorten. Nach K+S Kali GmbH (2009 a)

		Neuhof- Ellers	Hattorf	Untereibzschbach*	Wintershall*	Summe
Gewinnung	Mio. t/a	4,4	10,4	5,7	8,4	28,9
Sofortversatz	Mio. t/a	0,4	1,3	0,7	1,3	3,7
Förderung	Mio. t/a	4,0	9,1	3,5	8,6	25,2

Eine besondere Problematik für den Kalibergbau stellen Kohlendioxid-Anreicherungen in den Kalisalzen dar, die durch den Tertiären Rhön-Vulkanismus entstanden sind. Es handelt sich um Myriaden von winzigen Gasbläschen im Salz, die unter hohem Druck stehen. Beim Anbohren oder bei Sprengungen können infolge der lokalen Druckentlastung durch Platzen der CO₂-Bläschen große Mengen CO₂ spontan freigesetzt werden. Dadurch wird die betroffene Salzpartie zu kleinen Salzkörnern zerrissen und mit dem CO₂-Gas ausgeblasen. Das CO₂ kann dabei in Folge des Joule-Thomson-Effektes teilweise zu Trockeneis-Schnee gefrieren (Duchrow, 1997; Duchrow, 2001; Junghans, 1953).

Erwähnt werden sollte, dass sich im Mittleren Werra-Steinsalz ein zehn Meter mächtiges, hochwertiges Steinsalzpaket befindet, das im nordöstlichen Grubenfeld zwischen den Schächten Heimboldshausen/ Ransbach und Hattorf zur Gewinnung von Auftausalz abgebaut wird. Gegenüber andern Steinsalzbergwerken ist die wirtschaftliche Bedeutung dieses Vorkommens jedoch nachrangig.

Der K+S Konzern ist in zahlreiche Tochtergesellschaften untergliedert, deren Aktivitäten keineswegs auf die Herstellung von Mineraldünger und Salz beschränkt sind. Im Kontext dieser Studie sind besonders die Geschäftsbereiche Kalium- und Magnesiumprodukte der K+S Kali GmbH (Kassel) und der Potash One Inc. (Kanada) sowie der Geschäftsbereich Salz der European Salt Company, esco GmbH & Co. KG (Hannover), der Sociedad Punta de Lobos S.A. (Santiago de Chile) und der Morton Salt Inc. (Chicago) von Interesse. Alle genannten Firmen sind 100-prozentige Tochterunternehmen der K+S Aktiengesellschaft mit Sitz in Kassel. SPL wurde 2006 für 365 Mio. Euro erworben, Morton Salt 2009 für 1,576 Mrd. US-Dollar. Potash One wurde 2011 für 311 Mio. Kanadische Dollar erworben. Während die K+S Kali GmbH unter den Anbietern von Kali weltweit nach Weißrussland und Kanada den dritten Platz einnimmt, ist K+S mit seinen drei Tochterunternehmen im Salzgeschäft mittlerweile zum Weltmarktführer aufgestiegen.

2.1.2. Offene Fragen

Es wurden keine Angaben gefunden, weshalb in Neuhoof-Ellers (bisher) nur das Flöz Hessen gewonnen wird, obwohl auch das Flöz Thüringen ausgebildet ist. Hier wäre interessant zu klären, ob K+S bereits über Abbaurechte für das Flöz Thüringen verfügt und welche mittel- und langfristigen Pläne existieren.

Es scheint keine Aussagen über die Bauwürdigkeit und Beschaffenheit der beiden Kaliflöze im bisher unverritzten „Perspektivfeld Marbach“ zu geben. Es konnten keine Hinweise über die Eigentumsverhältnisse gefunden werden.

Es ist nicht erkennbar, ob und mit welcher Intensität und in welchem Umfang K+S außer dem Sylvinit-Projekt auch noch andere Lagerstättenteile entwickelt, um eine möglichst lange, gleichmäßige und damit nachhaltige Lagerstätten-Nutzung anzustreben, oder ob mit dem Sylvinit-Projekt ein „Absahnen“ der letzten hochwertigen Rohsalze vor dem vorzeitigen Ende des Bergbaus betrieben werden soll.

2.2. Aktuelle Abbau- und Versatz-Verfahren

2.2.1 Gewinnungsbergbau

Im deutschen Kalisalzbergbau ist die Bohr- und Sprengarbeit mit anschließendem Abfördern des Haufwerks durch Frontschaufellader das vorherrschende Gewinnungsverfahren, während im Ausland vielfach auch schneidende Gewinnungsverfahren (Teilschnitt- oder Vollschnitt-Maschinen) zum Einsatz kommen.

Kammer-Pfeiler-Bau

Die Abbauverfahren im Werra-Revier werden durch die überwiegend flache Lagerung der Kalisalze bestimmt. Seit den 1960-er Jahren (Messer, 1978) ist in Hessen besonders der Kammer-Pfeiler-Bau (room and pillar mining) gebräuchlich. Zuvor war die Kaligewinnung im Örterbau mit Langpfeilern üblich (s.u.). Für den Sonderfall der Carnallitit-Kuppen wurden in neuerer Zeit Abbau-Methoden entwickelt, die auf fernhantierte Arbeitsgeräte zurück greifen (Hunstock und Spachtholz, 2006). Der Grund liegt hauptsächlich in der großen freien Abbauhöhe von bis zu 100 m und der erheblichen Steinschlaggefahr. Carnallitit-Kuppenabbau, die nach Aussalzung bis zu 1 Million Kubikmeter Hohlraum-Volumen haben können, werden bereits kurz nach der Gewinnungsphase durch Spülversatz verfüllt um Bergschäden zu verhindern bzw. zu minimieren (Schlotzhauer und Jacob, 2005).

Die Abbildung 5 zeigt schematisch die Vorgehensweise beim Kammer-Pfeiler-Abbauverfahren im Hessisch-Thüringischen Kalirevier, mit den beiden Flözen Thüringen (2. Sohle) und Hessen (1. Sohle). Die dargestellten Pfeiler tragen das jeweils hangende (darüber befindliche) Gebirge, während die seitlich zwischen den Pfeilern liegenden Teile der Kaliflöze abgebaut werden. Auch die Betriebsstrecken werden normalerweise in den Flözen selbst aufgefahren, wodurch der Ausrichtungsaufwand gering gehalten wird (Messer, 1978). Dennoch werden die als „Sofortversatz“ unter Tage verbleibenden Haufwerksmassen in den Bergwerken Neuhaus-Ellers, Hattorf, Wintershall und Unterbreizbach auf rund 13 Prozent der Rohsalzgewinnung beziffert (K+S Kali GmbH, 2009 a).

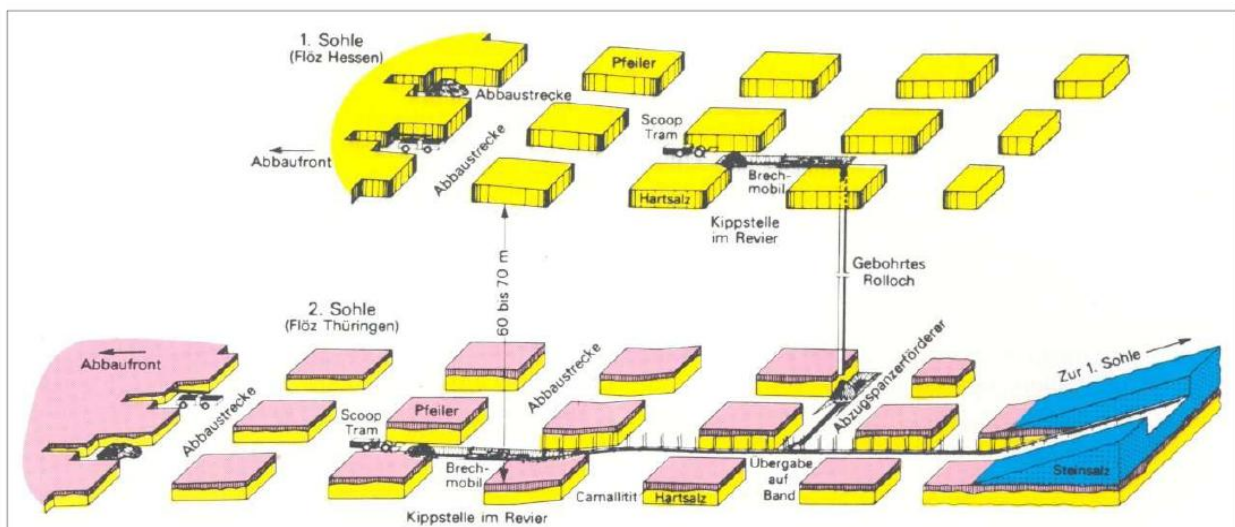


Abbildung 5 – Kammer-Pfeiler-Abbauverfahren im Hessisch-Thüringischen Kalirevier auf zwei Sohlen. Bartke (2009)

Das auf der ersten Sohle gewonnene Kalisalz-Haufwerk wird vorgebrochen und über Rolllöcher auf die 60 bis 70 m tiefer gelegene zweite Sohle verstürzt. Von dort erfolgt der Transport über Bandförderanlagen zu den jeweiligen Förderschächten. Unter dem Gesichtspunkt der Energie-Effizienz erscheint diese Vorgehensweise (Versturz) überdenkenswert, weil im Werk Werra dadurch jährlich in der Größenordnung von mindestens 2 Millionen kWh (in der Praxis vermutlich ein Mehrfaches davon) eingespart werden könnten.

Die leer geförderten Abbaue bleiben seit Einführung der Allgemeinen Bergverordnung (ABV) im Jahr 1969 (Hessischer Landtag, 2011 a) in der Regel offen stehen, weil die ABV eine Genehmigung des versatzlosen Abbaus ermöglicht. Die quadratischen Pfeiler bestehen selbst aus bauwürdigen Kalisalzen, die jedoch zurückgelassen werden. Die Pfeiler haben Kantenlängen zwischen 13 und 68 m, die dazwischen aufgefahrenen Abbaustrecken haben eine Breite von 14 bis 16 m. Durch die nicht gewonnenen Pfeiler gehen je nach Abbautiefe zwischen 30 und 60 Prozent (RP Kassel, 2007; 25 bis 65 Prozent nach Messer, 1978) der Lagerstätte verloren. Diese Abbauverluste scheinen grundsätzlich vermeidbar, sofern die Pfeiler nach Einbringung eines tragenden Versatzes in die Abbauhohlräume nachgewonnen würden (s.u.).

Die Dimensionierung der Pfeiler (Querschnitt, Pfeiler-Schlankheit) richtet sich hauptsächlich nach der zu tragenden Deckgebirgslast, der Bauhöhe (Lagermächtigkeit) und den gebirgsmechanischen Kennwerten des Salzgesteins. Da Salzgesteine unter statischer Druckbeanspruchung zum Kriechen neigen, also langsam plastisch (bruchlos) deformiert werden, kann über die Pfeilerdimensionierung die Pfeiler-Stauchungsrate bzw. die Konvergenz der Abbauhohlräume gesteuert werden (Duchrow und Schilder, 1985; Messer, 1978). Im Bergingenieurwesen hat man (z.B. Natau, 1997) einen Sicherheits-Koeffizienten η definiert, der das Verhältnis von zulässiger Pfeilerbelastung zu realer Pfeilerbelastung darstellt. Bei $\eta > 2$ bis $\eta > 3$ liegt im Allgemeinen eine „Dauerstandsicherheit“ vor, d.h. die Pfeiler werden in den Zeiträumen über die sich der Bergbau erstreckt (Größenordnung 100 Jahre) nur wenig gestaucht. Die „Langzeitsicherheit mit quasi-sprödbbruchfreier Verformung der Pfeiler“ (Natau, 1997) ist nur bei Sicherheits-Koeffizienten $\eta > 3$ gewährleistet. Andererseits ist bei $\eta \leq 1$ keine Standsicherheit vorhanden und es droht ein spontaner Bruch (Gebirgsschlag), also ein sprödes Versagen. Bei Werten von $1 < \eta < 2$ erfolgen auch in kürzeren Zeitspannen (Jahrzehnte) wesentliche Stauchungen.

Die im versatzlosen Bergbau durch Pfeiler bedingten Lagerstättenverluste sind also eine Funktion der Sicherheitsreserve und der angestrebten Pfeilerstauchungsrate und damit der Gelände-Senkungsrate. Langsame und sprödbbruchfreie Pfeilerstauchungen werden also durch höhere Abbauverluste erkaufte. Langsame Oberflächensenkungen sind zwar messbar, werden aber von der Allgemeinheit erst spät wahrgenommen, nachdem sich größere Senkungsbeträge akkumuliert haben. Dann sind jedoch Gegenmaßnahmen nicht mehr möglich und man muss sich auf Maßnahmen zur Schadensbegrenzung beschränken. Die Folgewirkungen des versatzlosen Kaliabbaus stellen sich also schleichend und spät ein.

2.2.2 Versatzbergbau

Auch heute wird bereits Bergversatz in bestimmten Bergwerksfeldern betrieben. In einigen thüringischen Altbergbaufeldern soll durch den Versatz verhindert werden, dass es zu weiteren Gebirgsschlägen wie jenen von Völkershausen, Sünna oder Merkers kommen kann. Andererseits werden an den drei Standorten Wintershall, Hattorf und Unterbreizbach des Werkes Werra auch Filterstäube, Rauchgasreinigungsrückstände, Aschen aus der Klärschlammverbrennung und weitere Sonderabfälle versetzt. Die Betreiberfirma K+S Entsorgung GmbH spricht hier von

„Versatzbergwerken“ obwohl diese Betriebsteile eher als bergrechtlich genehmigte Entsorgungsbetriebe für bergbaufremde Sonderabfälle aufgefasst werden können, zumal ausreichend bergbaueigene Abfälle (Fabrikrückstände der Kaliwerke) als Versatzmaterial zur Verfügung stehen. – Die Grenzen zwischen bergsicherheitlich erforderlichlichem Sanierungsbergbau und gewinnorientiertem Entsorgungsbergbau sind verschwommen. Die Verbringung des Sondermülls erfolgt hier, im Gegensatz zu einer Entsorgung in abfallrechtlich genehmigten Untertagedeponien, auf Grundlage bergrechtlicher Betriebspläne, wodurch die Genehmigungsverfahren ohne Beteiligung der Öffentlichkeit, und vielfach vermutlich ohne deren Wissen, durchgeführt werden können.

Es kommen unterschiedliche Verfahren, die sich nach den Versatzstoffen richten, zum Einsatz. Dies sind hauptsächlich:

- Spülversatz
- Feuchtversatz
- Dickstoff-Versatz

Beim Spülversatz-Verfahren werden vornehmlich Fabrikrückstände (also Steinsalz-Grus) aus Flotation, ESTA und Heißlöseverfahren (s.u.) mit Hilfe von gesättigten Salzlösungen (Bergleute sprechen von „Laugen“) über Rohrleitungssysteme in Abbaue gepumpt, wobei die Lauge im Kreislauf gefahren wird (Siehe Abbildung 6).

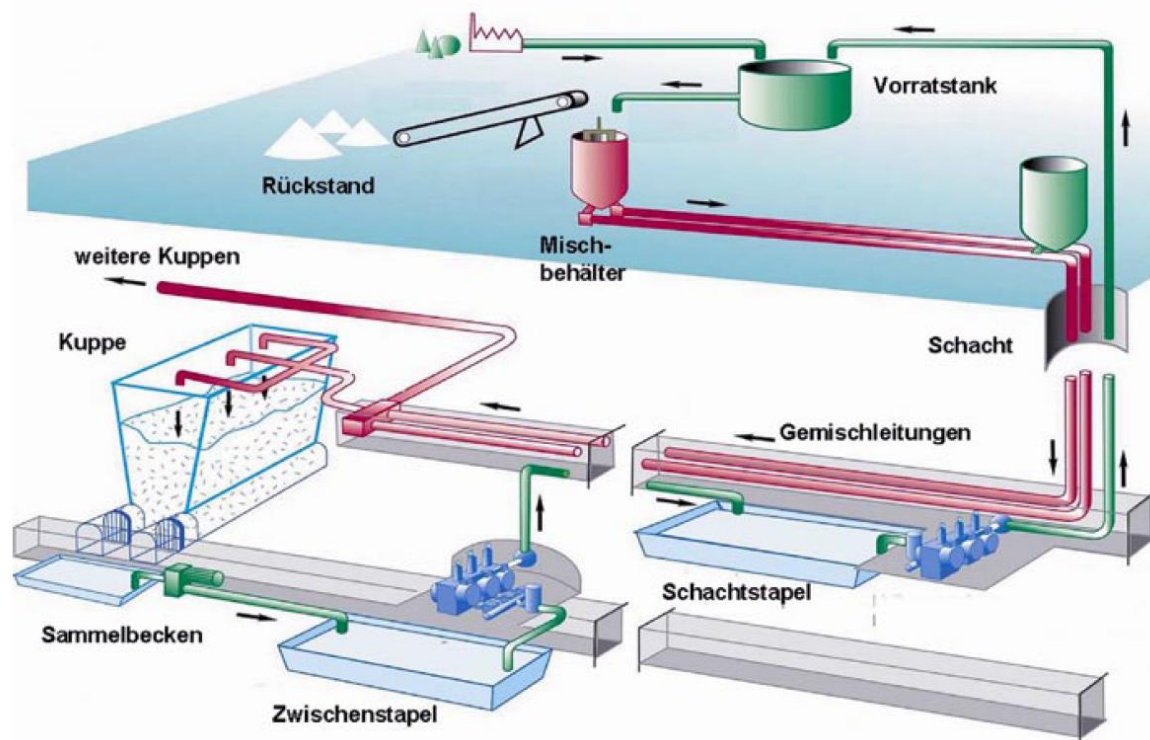


Abbildung 6 – Schema des Spülversatz-Verfahrens in Unterbreizbach.
(Nach Schlotzhauer und Jacob, 2005).

Beim Feuchtversatz-Verfahren wird das Versatzmaterial, auch hier überwiegend Fabrikrückstände, mit Fahrladern und Raupen feucht eingebaut.

Beim Dickstoff-Versatz kommen ausschließlich staubförmige Industrie-Abfälle zum Einsatz, die mit Magnesiumchlorid-Lösungen und zugesetztem Magnesiumoxid in „Dickstoff-Anlagen“ zu pumpfähigen Suspensionen verarbeitet werden. Dabei müssen die Abfallstoffe nach bestimmten Rezepturen so angemischt werden, dass sie erst nach einer ausreichend langen Verarbeitungszeit

durch Abbinde-Reaktionen, durch Bildung von Sorelzement-Phasen, verfestigen. Herkunft und Identität der verwendeten Industrie-Abfälle werden gerne verschleiert (z.B. Hinke, 2005). Es handelt sich überwiegend um Filterstäube, Flugaschen und Rauchgasreinigungsrückstände aus Hausmüll- oder Mono-Verbrennungsanlagen, z.B. für Klärschlämme, also um besonders überwachungsbedürftige Abfälle.

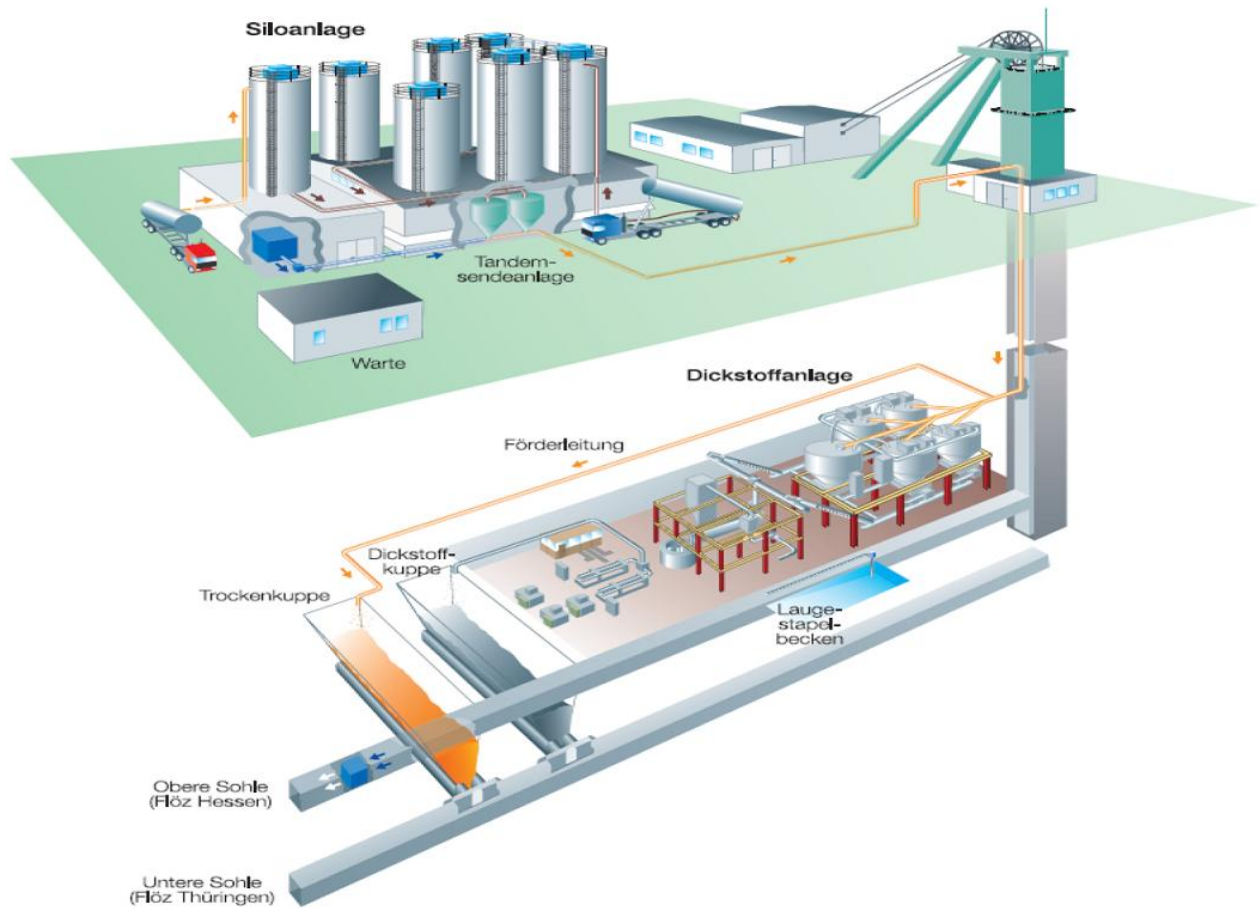


Abbildung 7 – Schema der Dickstoffanlage Unterbreizbach. Quelle: K+S (2011 f)

Versatzbergbau zu Sanierungszwecken

In der Vergangenheit kam es zu mehreren großen Gebirgsschlägen, benannt nach den jeweiligen Ortslagen der Epizentren (Minkley et al., 2006. – Vgl. Abbildung 8):

1953 in Heringen (Magnitude ML = 5),
1958 in Merkers (ML = 4,8),
1961 in Merkers (ML = 3,7),
1975 in Sünna (ML = 5,2),
1989 in Völkershausen (ML= 5,6).

Die Gebirgsschläge traten vornehmlich in Abbaufeldern mit zu schwach dimensionierten Pfeilern und Carnallit-reichen Salzen des Flözes Thüringen auf, wobei ganze Serien von Pfeilern in einer Art „Domino-Effekt“ zu Bruch gingen. Verschiedene Begutachtungen führten 1993 zur Anordnung einer Versatzpflicht für insgesamt sechs Abbaufelder um weiteren Gebirgsschlägen vorzubeugen, was einem Versatzbedarf von etwa 30 Millionen Tonnen entspricht. Die Sanierungsmaßnahmen werden im Auftrag der Bundesrepublik Deutschland im Rahmen der Altlastenbeseitigung aus dem ehemaligen DDR-Kalibergbau durchgeführt und finanziert (Minkley et al., 2006).

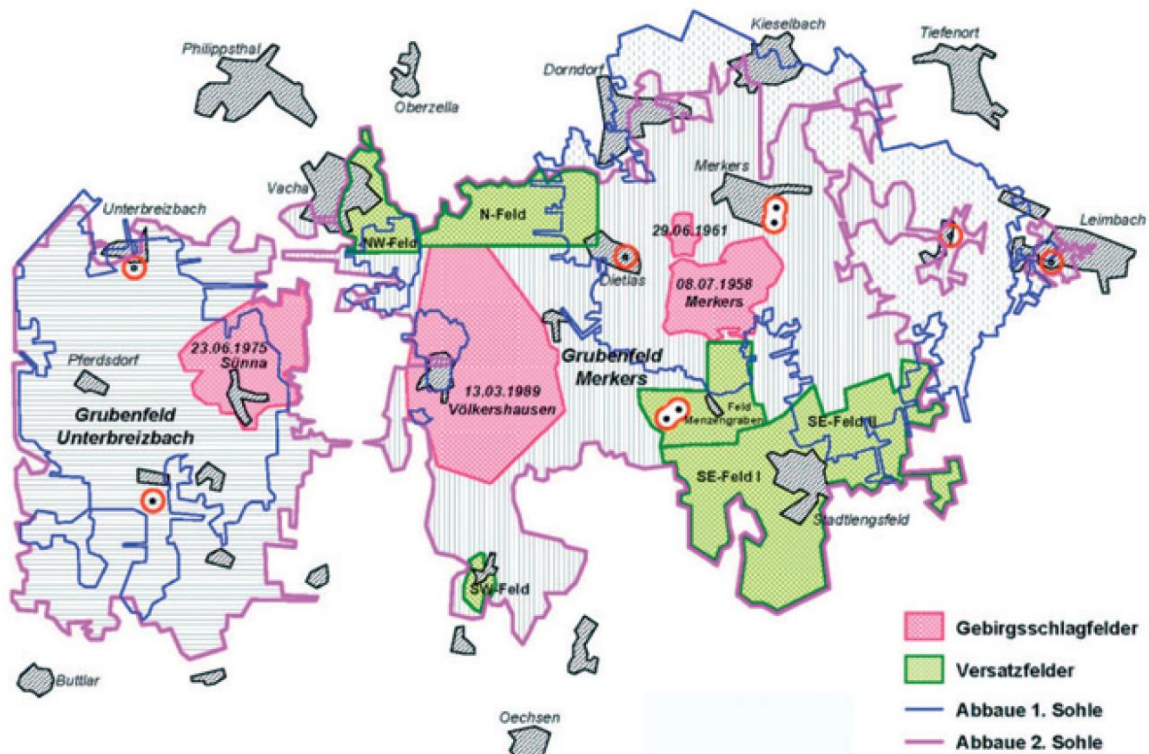


Abbildung 8 – Lage einiger Gebirgsschlag- und Versatzfelder im gebauten carnallitischen Flöz Thüringen der Grubenfelder Merkers und Unterbreizbach. Nach Minkley et al. (2006).

Auch auf Basis eines mit dem Freistaat Thüringen geschlossenen Vertrages arbeitet die K+S KALI GmbH seit 1999 an der Beseitigung von Altlasten des im Jahre 1993 stillgelegten Bergwerks Merkers (K+S, 2011; TLUG, 2010 b). Aus Sicht von K+S hat Thüringen für die Kosten dieser Sanierungsarbeiten die Finanzierungspflicht übernommen. Der Freistaat Thüringen hat jedoch angekündigt, die Zahlungen mit Ablauf des Jahres 2011 einzustellen (K+S, 2011).

Am Standort Merkers (ehemals „Kaiserroda“, bzw. „Ernst Thälmann“) werden täglich rund 10 000 Tonnen Steinsalz aus Bergemühlen (untertägige Abbaue eigens zur Gewinnung von Versatzmaterial) für den Versatz von Grubenhohlräumen gewonnen. Seit 2005 wird auch bis zu 50 Prozent

Feuchtversatz aus Fabrikrückständen verwendet (Kali-Museum, 2011; TLUG, 2011). Im Jahr 2009 erfolgten auch Versatzmaßnahmen im Südostfeld II, Feld Menzengraben und Feld Pferdsdorf (Unterbreizbach) (TLUG, 2011). Die Pflichtversatzmengen im Feld Pferdsdorf belaufen sich auf ca. 4 Millionen Tonnen, im Nordfeld Merkers auf 3,5 Millionen Tonnen und die Versatzarbeiten werden voraussichtlich noch ca. 20 Jahre in Anspruch nehmen (TLUG, 2010). – Die nachfolgende Tabelle 2 nennt weitere Zahlen für das Bergwerk Unterbreizbach (TLUG, 2008).

Tabelle 2 – Versatzmengen Grube Unterbreizbach (TLUG, 2008)			
Jahr	2005	2006	2007
Spülversatz	1.263.000 t	1.070.000 t	343.000 t
- dabei Lauge im Kreislauf	Ca. 600.000 m ³		
- Laugenverzehr	Vernachlässigbar gering		
Feuchtversatz	4.000 t	62.000 t	741.000 t
- davon Lauge	Vernachlässigbar gering		
Dickstoffversatz	152.000 t	164.000 t	153.000 t
- davon Abfälle	112.000 t	120.000 t	112.000 t
- davon Lauge	120.000 m ³	132.000 m ³	120.000 m ³
Trockenversatz (Steinsalz)	1.416.000 t	1.255.000 t	500.000 t

Die Versatzarbeiten in Gebirgsschlag-gefährdeten Abbauen beschränken sich auf eine Teilverfüllung von etwa 75 Prozent der Abbauhöhe, weil dieser Verfüllungsgrad die Pfeiler bereits seitlich weitgehend einbettet und so den gebirgsmechanischen Erfordernissen bereits genügen soll (Minkley et al., 2006).

Versatz bergbaueigener Abfälle zu Beseitigungszwecken

Seit ihrer Einführung im Jahr 1969 ermöglicht die Allgemeine Bergverordnung (ABV) die Genehmigung des versatzlosen Abbaus von Kalisalzen in der flachen Lagerung. Bereits zuvor (1950) wurden für das Werk Herfa-Neurode und das Bergwerk Werra entsprechende Ausnahmegenehmigungen durch das damalige Hessische Oberbergamt Wiesbaden erteilt. Die Anträge wurden seitens der Bergwerksunternehmen damit begründet, dass der versatzlose Abbau technische und wirtschaftliche Vorteile habe, und dass von dem versatzlosen Abbau keine nachteiligen Auswirkungen auf die zu betrachtenden Schutzgüter ausgingen (Hessischer Landtag, 2011 a).

Untertage-Hohlräume entstehen als zwangsläufige Begleiterscheinung der bergmännischen Rohsalz-Gewinnung. Steinsalz und Kalisalze besitzen (im gewachsenen Zustand) Dichten um 2200 kg/m^3 , so dass je 2,2 Tonnen Rohsalzförderung ein Hohlraum von ca. 1 m^3 entsteht. Würde dieser Hohlraum im Spülversatzverfahren versetzt, so könnte er ca. 1,7 Tonnen Fabrikrückstände aufnehmen (Porosität ca. 23 %). Die Kosten zur Beseitigung der Rückstände als Spülversatz belaufen sich auf ca. 8 €/t (RP Kassel, 2007; Dichtl, 2008), bei der Aufhaltung auf ca. 1,1 €/t (Symonds und COWI, 2001). Es entstünden also Mehrkosten von ca. 6,9 €/t Rückstand bzw. $11,70 \text{ €/m}^3$ Hohlraum, die K+S einspart, wenn die Hohlräume nicht versetzt werden. Für die vier Standorte Neuhoof-Ellers, Unterbreizbach, Hattorf und Wintershall) beträgt die Rohsalzförderung jährlich rund 23 Mio. Tonnen (Waldmann, 2009), sodass mithin ca. $10,5 \text{ Mio. m}^3$ Hohlraum pro Jahr hinzukommen. Indem dieser Hohlraum nicht versetzt (freigehalten) wird, spart das Unternehmen K+S jährlich rund 123 Millionen € ein.

Die wirtschaftlichen Vorteile sind also evident. Doch trifft es auch zu, dass von dem versatzlosen Abbau keine nachteiligen Auswirkungen auf die zu betrachtenden Schutzgüter ausgehen?

Die zwangsläufigen Folgen des versatzlosen Abbaus für die Schutzgüter sind:

- Rückstandshalden, die für Jahrtausende das Landschaftsbild stören und aufgrund der anfallenden Haldenwässer die Gewässer versalzen und die davon abhängigen Ökosysteme schädigen.
- Großflächige schleichende Geländesenkungen um mehrere Meter, mit Folgen für Bauwerke und Fließgewässer. Ewigkeitskosten durch großflächige Wasserhaltungsmaßnahmen.
- Mangelnder Lagerstättenschutz durch Verlust von 30 bis 60 Prozent der Lagerstätte in Form von Stützpfeilern. Vorzeitiges Ende des Bergbaus in der Region, mit Folgen für Beschäftigung und Steuereinnahmen.

Beseitigung bergbaufremder Abfälle nach Abfallrecht (Untertagedeponien)

Der K+S-Konzern ist auch in der Sondermüll-Entsorgung aktiv. Er betreibt in Deutschland in zwei Kalibergwerken Untertagedeponien. (Eine dritte UTD (Niederrhein) im Steinsalz ist geplant.) K+S verfügt zurzeit über folgende UTD-Kapazitäten:

- UTD Herfa-Neurode (200 000 t/a)
- UTD Zielitz (70 000 t/a)

Die seit 1972 betriebene Untertagedeponie Herfa-Neurode ist die größte Sondermülldeponie der Welt und hat mittlerweile untertage eine Flächenausdehnung von 20 Quadratkilometern (bei einer Fläche des Bergwerks Werra von 350 km^2).

Zur Entsorgung kommen cyanidhaltige Abfälle, quecksilberhaltige Abfälle, Filterstäube aus der Aluminiumproduktion, Filterstäube und Reaktionsprodukte aus der Rauchgasreinigung von Haus- und Sondermüllverbrennungskraftwerken, verunreinigter Boden und Bauschutt, PCB-haltige Transformatoren/Kondensatoren, Abfälle aus der chemischen Industrie, verfestigte Metallhydridschlämme (BDE, 2006).

Die Entsorgungsgebühren der UTD Herfa-Neurode lagen 2006/2007 im Mittel bei ca. 260 €/t, die Rendite soll 20 Prozent betragen (Süddeutsche Zeitung vom 20.10.2006; Welt online vom 24.07.2007). Je nach Abfalldichte und Raumausnutzung kann somit ein Kubikmeter UTD-Hohlraum Gebühreneinnahmen von bis zu 500 €/m³ und Renditen bis zu 100 €/m³ ermöglichen.

Beseitigung bergbaufremder Abfälle nach Bergrecht (Versatzbergwerke)

Neben dem Betrieb abfallrechtlich zugelassener Untertage-Sondermülldeponien „verwertet“ (entsorgt) K+S auch Rauchgasreinigungsrückstände und Flugaschen, insbesondere aus Müllverbrennungsanlagen, darüber hinaus aber auch kontaminierte Böden und Bauschutt, Rückstände aus der Klärschlamm-Verbrennung, Bohrschlämme und Galvanikschlämme in Form von Bergversatz. Bei K+S stehen folgende Standorte und Kapazitäten zur „Untertage-Verwertung“ zur Verfügung, wobei außer Bernburg alle anderen Standorte Kalibergwerke sind:

- UTV Bernburg (210 000 t/a)
- UTV Zielitz (60 000 t/a)
- UTV Hattorf-Wintershall (250 000 t/a)
- UTV Unterbreizbach (130 000 t/a)

UTV Unterbreizbach: Seit 1992 wird im „Versatzbergwerk Unterbreizbach“ (Schacht Unterbreizbach 2) im SW-Feld in ausgewählten Abbauen auf der 2. Sohle das Dickstoff-Versatzverfahren angewendet. So werden jährlich 120 000 bis 130 000 Tonnen staubförmiger Abfälle entsorgt. Die Kapazität der bestehenden Anlage soll demnächst verdoppelt werden. Die Anlieferung erfolgt über Silo-LKWs. Anlieferer sind z.B. die Müllverbrennungsanlagen in Schwandorf, München und die BASF. Der Weitertransport erfolgt über pneumatische Förderleitungen bis zur Untertage-Mischanlage. Bei der Herstellung der Versatzmasse kommen jährlich 5 bis 6 tausend Tonnen Magnesiumoxid als Bindemittel und 120 000 m³ Magnesiumchlorid-Lösung als Anmachflüssigkeit zum Einsatz. Die Suspension wird von der Untertage-Mischanlage über 2 bis 2,5 km lange Rohrleitungen zum Einsatzort transportiert. Die Verfüllung erfolgt über Bohrungen von der 1. Sohle aus. Beim Abbinden der Versatzmasse bleibt kein Überschusswasser übrig.

Probleme bei diesem Verfahren können durch Freisetzung von Wasserstoffgas (bis zu 30 m³/Tonne Abfall) entstehen, das durch Reaktion feinsten Aluminiummetall-Partikel mit dem Anmachwasser gebildet wird. Theoretisch könnten dabei auch giftiger Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff und ggf. weitere Hydride gebildet werden.

UTV Hattorf: Seit 1994 Versatz von Filterstäuben und Reaktionsprodukten aus der Rauchgasreinigung von Haus- und Sondermüllverbrennungskraftwerken, feste Reaktionsprodukte aus der Rauchgasreinigung von Haus- und Sondermüllverbrennungsanlagen, Rauchgasreinigungsrückstände aus Stadtwerken und sonstigen Feuerungsanlagen (BDE, 2006) aus ganz Europa. Die Anlieferung erfolgt (u.a.) zum Schacht Hera bei Hattorf. In einer Übertage-Mischanlage werden die Stäube ohne weitere Bindemittel mit Salzlösung angemischt und in Big Bags gefüllt, in denen sie aushärten. Die Big Bags werden dann in den Versatzhöhlräumen gestapelt.

UTV Wintershall: Seit 1993 Versatz von Filterstäuben und Reaktionsprodukten aus der Rauchgasreinigung von Haus- und Sondermüllverbrennungskraftwerken, feste Reaktionsprodukte aus der Rauchgasreinigung von Haus- und Sondermüllverbrennungsanlagen, Klärschlammverbrennungssaschen, Deponie-Sicherwasserrückstände (BDE, 2006) aus ganz Europa. Im Versatzbergwerk Wintershall werden die Stäube (unverfestigt?) in Big Bags versetzt.

Es muss unterschieden werden zwischen einer aus Sicherheitsgründen bergbehördlich angeordneten Versatzpflicht und einem „freiwilligen“ Versatzbergbau. Beispielsweise werden im Versatzbergwerk Hattorf-Wintershall zurzeit jährlich 170 000 Tonnen Abfälle als Versatz verwertet (Hessischer Landtag, 2011), was weit hinter der Kapazität von 250 000 t/a zurück bleibt. Hieraus ergibt sich die Frage, weshalb nicht auf Fabrikrückstände zurück gegriffen wird, um der bergbehördlich angeordneten Versatzpflicht schneller nachzukommen. Soweit eine bergbehördlich angeordnete Versatzpflicht nicht besteht, wären die Versatzmaßnahmen eher als Beseitigung von Abfällen anzusehen und müssten vermutlich abfallrechtlich genehmigt werden.

Die Unterscheidung zwischen Untertage-Sondermülldeponie (UTD) bzw. Untertage-Verwertung ist letztendlich eine juristische Frage: Eine UTD muss ein langwieriges Genehmigungsverfahren zur abfallrechtlichen Planfeststellung durchlaufen, während Bergversatz von der Bergbehörde im Betriebsplanverfahren genehmigt wird. Da aber die Einlagerungskosten beim Bergversatz nur etwa die Hälfte der Beseitigungskosten in einer UTD betragen (Bundeskartellamt, 2001), kann angenommen werden, dass die Standards nicht gleichwertig sind. Nach Marx et al. (2002) werden im Versatzbergwerk Sondershausen Abfälle für einen Preis von 70 bis 100 €/t versetzt, wobei überwiegend das Spülversatzverfahren eingesetzt wird.

Das oberste Verwaltungsgericht in Frankreich hat in einem Urteil vom 16.11.2007 den Export von Rückständen aus der Rauchgasreinigung der Müllverbrennungsanlage in Thiveval-Grignon in das Untertagebergwerk Hattorf verboten. Das französische Umweltministerium und Umweltverbände hatten in ihren Verfahrensstellungen ebenfalls eine Untersagung des Exportes gefordert. Die Begründung des Gerichts wendet sich eindeutig gegen die von deutschen Behörden vertretene Rechtsauffassung, die den Bergversatz von Müllverbrennungs-Rückständen im Bergwerk bisher als zulässige Verwertungsmaßnahme ansehen. Nach Einschätzung des Gerichts sind die Rauchgasreinigungs-Rückstände zur Stabilisierung eines Bergwerks ungeeignet. Außerdem stehe in der Nähe des Bergwerks Hattorf geeignetes Verfüllmaterial in Gestalt der dort bestehenden Abraumhalden zur Verfügung. Die beantragte Untertageverbringung stuft das Gericht deshalb eindeutig als reine Entsorgungsmaßnahme ein (IDUR, 2008).

Da als geeignete Versatzmaterialien vorrangig die bergbaueigenen Fabrikrückstände in Frage kommen, ist die (nur in Deutschland praktizierte) Verwendung von Sonderabfällen als Versatzmaterial äußerst fragwürdig. Denn wenn ein lokal verfügbarer bergbaueigener Abfall (Stoff A) durch teilweise weit aus dem Ausland importierte bergbaufremde Sonder-Abfälle (Stoff B) ersetzt wird, kann ein solcher Ersatz nicht als sinnvoller Zweck angesehen werden. Ein sinnvoller Zweck wird erst Recht nicht erfüllt, wenn aufgrund der Giftigkeit des Versatzmaterials (Stoff B) eine Nachgewinnung von Kali-Reserven (Stützpfeiler; Stoff C) vereitelt und dadurch dieser Rohstoff (Stoff C) faktisch vernichtet wird. Das Ziel jeder Verwertung, nämlich die Schonung primärer Rohstoffe, wird durch die Nutzung von unvollständig ausgebeuteten Kalilagerstätten als Deponieraum im großen Stil *ad absurdum* geführt.

In einer Broschüre von K+S Entsorgung (2010a) ist zu lesen:

„Heute ist K+S Entsorgung als 100-prozentige Tochter der K+S Aktiengesellschaft europaweit führend in der untertägigen Entsorgung – mit den meisten Untertage-Standorten, längsten Reichweiten und umfassendsten Systemlösungen. Wir nutzen beim Kali- und Steinsalzabbau entstandene Hohlräume und die vorhandene Infrastruktur für die Einlagerung von Abfällen. Auch für große Abfallmengen gewährleisten wir unseren Kunden innerhalb kurzer Zeit die notwendigen Kapazitäten. Unsere Reichweiten erlauben Planungssicherheit ohne Engpässe, auf Jahre hinaus.“

In der gleichen Broschüre (K+S Entsorgung, 2010a) heißt es weiter:

„Kundennähe bedeutet für uns auch, einen kontinuierlichen Dialog zu pflegen. Intensiver persönlicher Kontakt und regelmäßige Kundenzufriedenheitsanalysen zeigen uns, was der Markt künftig verlangt und vor allem, wonach unsere Kunden suchen. Denn wir wollen auch in Zukunft Leistungen entwickeln, mit denen jeder gewinnen kann.“

Durch seine ausländischen Vertretungen akquiriert der K+S Konzern aktiv Sonderabfälle zur Entsorgung in deutschen Kalibergwerken. Auch für die Untertage-Verwertung wirbt K+S Entsorgung im In- und Ausland. In einer eigenen Broschüre (K+S Entsorgung (2010b) heißt es:

„Wir beobachten die Entwicklung der Entsorgungsbranche kontinuierlich, um vorausschauend agieren zu können. So haben wir in den vergangenen Jahren neue Kapazitäten aufgebaut für die Entsorgung der stetig steigenden Mengen – insbesondere an Rauchgasreinigungsrückständen. Unterschiedliche Behandlungs- und Einbringungsverfahren sowie die weitreichende Redundanz unserer fünf Verwertungsstandorte garantieren Ihnen eine fortwährend sichere Entsorgung – ohne Engpässe. Auch tagesaktuell variierende Abfallarten und -mengen können wir dadurch flexibel verarbeiten.“

Bislang ist das durch Kaligewinnung neu entstehende Hohlraumvolumen deutlich größer als die akquirierbaren Abfallmengen, weshalb K+S mit langen Reichweiten und weitgehender Redundanz bei den Hohlraum-Kapazitäten und mit langfristiger Entsorgungssicherheit um Kunden wirbt.



Abbildung 9 – Europaweite Vertretungen der K+S Entsorgung GmbH zur Akquise von Abfällen.

K+S Entsorgungs-Standorte in Deutschland.

Quelle: Broschüre, K+S Entsorgung (2010a)

Die Beseitigung von Sonderabfällen aus der Müllverbrennung im großen Stil hat ihre Vorgeschichte in zwei Studien im Auftrag der europäischen PVC-Lobby (Bertin Technologies 1999, 2000). In diesen Studien werden die deutschen Salzbergwerke als Entsorgungszentren für Müllverbrennungs-Sonderabfälle angepriesen. Ein Großteil des toxischen Potentials der Müllverbrennungs-Rückstände hat seinen Ursprung nämlich in PVC-Abfällen. Dem PVC werden Schwermetalle, besonders Blei, Zink, Cadmium, Zinn, etc. (und neuerdings zunehmend Antimon) als Stabilisatoren, Flammschutzmittel, Pigmente, etc. zugesetzt, und zwar teilweise in Prozentmengen (Tabelle 3). Doch auch der Chlorgehalt des PVC, der zur Bildung von Chlor-Dioxinen führt, ist ein wesentlicher Faktor für die Toxizität der Verbrennungsrückstände.

Tabelle 3 - Typische Metallgehalte in PVC-Produkten
(Quelle: Tabelle 9b aus Bertin Technologies, 2000).

Stabiliser Type	Main Metal		Metal Content (%) in PVC	
			Packaging	Other Products
Lead compounds	Pb	Lead	Not used	0.5-2.5
Organotins	Sn	Tin	0.1-0.2	0.3-0.5
Cadmium compounds (usage restricted by EC/91/338)	Ba	Barium	Not used	0.1-0.2
	Cd	Cadmium	"	0.1-0.3
	Pb	Lead	"	1.0-1.8
Barium/Zinc compounds (only for plasticised applications)	Ba	Barium	Not used	~ 0.1
	Zn	Zinc	"	< 0.1
Calcium/Zinc compounds	Ca	Calcium	0.1	~ 0.1
	Zn	Zinc	< 0.1	< 0.1

Die Schwermetalle werden durch den Verbrennungsprozess in den Aschen und Filterstäuben aufkonzentriert und erreichen darin teilweise Gehalte, wie sie in bauwürdigen Erzlagerstätten der entsprechenden Metalle üblich sind. So berichtet Hinke (2005) unter anderem von folgenden Schadstoff- bzw. Wertstoff-Gehalten in seinen zur Dickstoff-Zubereitung untersuchten Industrie-Abfällen:

Tabelle 4 – Einige Bestandteile der zu Dickstoff-Versatz verarbeiteten Industrie-Abfälle.
(Quelle: Hinke, 2005; Tabellen IV.2 und IV.3)

Verbindung	Massen-Anteile
K_2ZnCl_4	7 bis 12 %
$PbCl_2$	0,6 bis 1,3 %
CuO	1,1 %
$SnCl_2$	0,2 %
$Ca_5[(OH)(PO_4)_3]$ (Hydroxylapatit)	Bis 34 %

Im Sinne des Bergrechts, welches dem Lagerstättenschutz und der Rohstoff-Sicherung im Interesse der Allgemeinheit einen besonders hohen Vorrang einräumt (Rohstoff-Sicherungsklausel), erscheint es widersinnig, Abfallstoffe mit derart hohen Wertstoffgehalten zu versetzen und nicht auf höherem Niveau stofflich zu verwerten, indem die enthaltenen Wertstoffe zurück gewonnen werden.

Leider sind in Anlage 1 der Versatzverordnung (VersatzV) die Grenzwerte für eine Pflicht zur stofflichen Verwertung so hoch angesetzt und nur auf wenige Metalle beschränkt (Tabelle 5), dass der Rohstoffvernichtung im großen Stil Vorschub geleistet wird. Die Grenzwertkonzentrationen für die Buntmetalle liegen um fast eine Größenordnung über den Durchschnittswerten bauwürdiger Lagerstätten. Eine kumulative Bewertung aller Metalle ist in der VersatzV nicht vorgesehen. Beispielsweise kommen Blei/Zinkerze mit bis zu 20 Prozent Schwermetallinhalt in der Natur nur in sehr seltenen Ausnahmefällen vor.

Tabelle 5 – Grenzwertkonzentrationen nach Anlage 1 der Versatzverordnung	
Zink	10 %
Blei	10 %
Kupfer	1 %
Zinn	1,5 %
Chrom	15 %
Nickel	2,5 %
Eisen	50 %

Durch das versatzlose Abbauverfahren spart K+S erhebliche Kosten (11,70 €/m³ Hohlraum, s.o.) für Versatzmaßnahmen mit Fabrikrückständen ein (s.o.), was an sich bereits ein starker Anreiz für die Freihaltung der Abbauhohlräume ist. Durch die aktiv betriebene Akquisition von Abfällen zur Beseitigung oder Verwertung kann ein Teil der Hohlräume sogar mit hoher Rendite (bis zu 100 €/m³; s.o.) verfüllt werden. Dies ist mehr als die Rendite der Kalisalzgewinnung aus einem Kubikmeter Lagerstätte. Bei wirtschaftlicher Betrachtung finanziert der Kalibergbau somit hauptsächlich die Schaffung von Deponiehohlraum für das lukrativere Müllgeschäft.

Dass dieses Geschäftsmodell zu Lasten der Umwelt und der nachhaltigen Lagerstättennutzung geht, und auch hinsichtlich seiner Rechtmäßigkeit fragwürdig erscheint, sollte deutlich geworden sein. Zwar können Untertagedeponien in Salzgesteinen zweifellos bestimmte Vorteile gegenüber oberflächennahen Sondermülldeponien haben. Es macht aber volkswirtschaftlich überhaupt keinen Sinn dafür wertvolle Rohstoffe, nämlich die ansonsten gewinnbaren Kalisalz-Pfeiler, zu vernichten. Untertagedeponien sollten daher vorzugsweise in Steinsalzbergwerken eingerichtet werden. In Kalibergwerken sollte ein Versatz mit bergbaufremden Abfallstoffen nur nach vorheriger Rückgewinnung der Stützpfeiler erlaubt werden. Außerdem sollten wertstoffreiche Abfälle nicht als Versatzmaterial zugelassen werden, weil auch dadurch wertvolle Rohstoffe vernichtet werden.

2.2.3 Offene Fragen

Aufgrund der Abbauverfahren finden praktisch alle Auffahrungen in den Flözen selbst statt. Die Angaben zum „Sofortversatz“ (Tabelle 1), der rund 13 Prozent des gewonnenen Salzgesteins betragen soll, erscheinen daher wenig plausibel. Es soll sich dabei um taubes Gestein handeln, obwohl vertaubte Lagerstättenbereiche gar nicht erst erschlossen werden. Da der „Sofortversatz“ einen erheblichen Teil des Hohlraumvolumens blockiert, welches dann nicht mehr für den Versatz von Fabrikrückständen verfügbar wäre, sollte dieser Punkt geklärt werden. Es sollte geklärt werden, ob eventuell auch in den anderen Bergwerken sogenannte Bergemühlen im Steinsalz betrieben werden, um ortsnah Versatzmaterial zu gewinnen, wie dies auch im Fall des Bergwerk Merkers bekannt wurde.

Es liegen keine Angaben vor, welche die volkswirtschaftlichen Verluste durch die nicht gewonnenen Lagerstättenteile (Stützpfeiler) beziffern. Eben so wenig darüber, wer für den Schaden aufkommt. Es ist auch nicht ersichtlich, wie die Einbringung von Sonderabfällen in unvollständig ausgebeutete Kalilagerstätten mit dem Grundsatz des Lagerstättenschutzes vereinbar ist.

Es ist unklar, inwieweit die in Deutschland von den Bergbehörden genehmigten Entsorgungsprojekte für Filterstäube, Rauchgasreinigungsrückstände und verwandte Sonderabfälle aus europäischen Müllverbrennungsanlagen EU-rechtskonform sind, zumal einschlägige Urteile französischer Verwaltungsgerichte den Export solcher Abfälle aus Frankreich untersagt haben.

Es ist auch unklar, ob die „freiwillige Verwertung“ von europaweit aktiv akquirierten Sonderabfällen, ohne Vorliegen bergbehördlicher Anordnungen aus Sicherheitsgründen, nicht einer abfallrechtlichen Genehmigung bedarf. Hier wird offenbar das strengere Abfallrecht durch einen Missbrauch des Bergrechts unterlaufen.

Kartendarstellungen über die Lage und Ausdehnung der Versatzbergwerke für Sondermüll bzw. der UTD Herfa-Neurode scheinen öffentlich nicht verfügbar zu sein.

Es ist nicht ersichtlich, wie bei der existierenden „marktwirtschaftlich geprägten“ Entsorgungskette für toxische Verbrennungsprodukte aus PVC ein Übergang zu umweltverträglicheren Kunststoffen erfolgen könnte. Es sollte geprüft werden, ob beispielsweise eine PVC-Steuer ein geeignetes Korrektiv darstellen könnte.

Für die Gewinnung von täglich 10 000 Tonnen Steinsalzgrus im Bergwerk Merkers für Versatzzwecke konnte keine vernünftige Erklärung gefunden werden, zumal übertage mehr als genug Versatzmaterial in Form von ständig anfallenden Fabrikrückständen verfügbar ist. Durch die Bergemühlen werden nur neue Hohlräume geschaffen um alte zu verfüllen.

2.3 Alternative Abbau-Verfahren

2.3.1 Örterbau mit Langpfeilern

Bevor der Kammer-Pfeiler-Abbau eingeführt wurde war der Örterbau mit Langpfeilern üblich, was auch mit der damaligen Schrapperförderung zusammenhängt, die später durch Frontlader abgelöst worden ist.

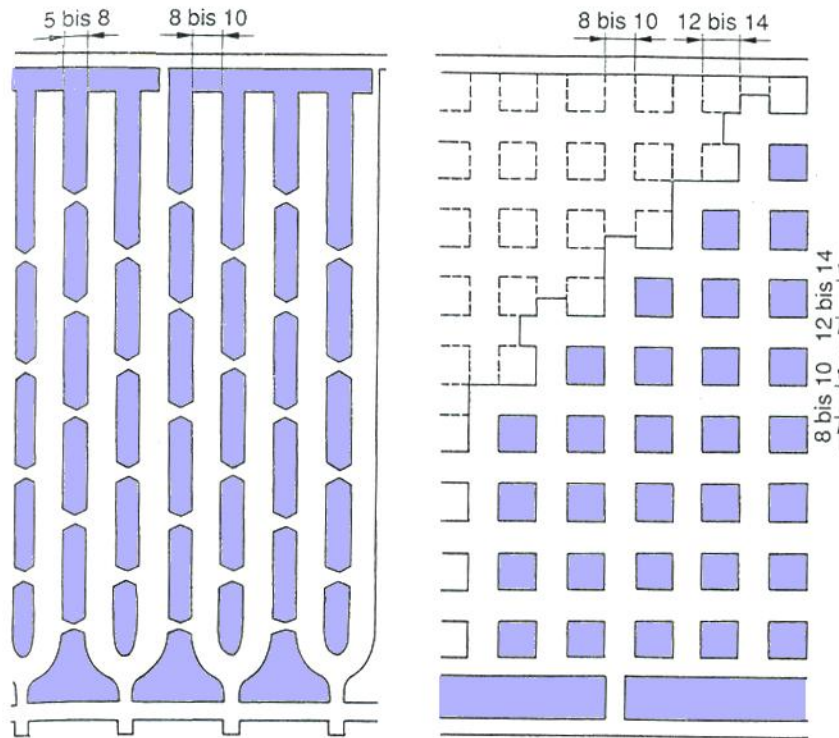


Abbildung 10 – Altes Verfahren mit Langpfeilern (links) und neueres Verfahren mit Kurzpfeilern (Kammer-Pfeiler-Abbau). (Nach Duchrow, 1990).

Solange keine Pfeiler-Nachgewinnung und kein Versatz vorgesehen sind, ist die quadratische Pfeilergeometrie den Langpfeilern überlegen, weil sie (aufgrund der immer auftretenden Konturabschalungen) bei gleichem Querschnitt höhere Lasten tragen kann. Allerdings eignet sich die Geometrie des alten Abbaufahrens besser für eine Nachgewinnung von Pfeilern, weil diese in fast durchgängigen Reihen angeordnet sind, während beim Kammer-Pfeiler-Abbau jeweils isolierte Kalisalzreste allseitig von Versatz umgeben wären. Dies wird in Abbildung 10 verdeutlicht.

Nach dem möglichst firstbündigen Einbringen von Spülversatz in die Langkammern der ersten Abbauphase und dem nachfolgenden Kraftschluss mit der Hangendschwebe können die Langpfeiler in einer Nachgewinnungsphase entfernt werden. Dabei übernehmen die zuvor eingebrachten Versatzmassen die Stützfunktion für das Deckgebirge. Duchrow und Schilder (1985) berichten:

„Dieses Verfahren wird in Hartsalz-Altbaufeldern des Kalireviers Südharz praktiziert, sofern hier nach Vollzug der ersten Abbauphase in die Kammern Fabrikationsrückstand als Spülversatz eingebracht wurde. Untersuchungen ergaben, dass der Spülversatz eine durch Rekristallisation beeinflusste Druckfestigkeit besitzt, die nach längstens fünf Jahren nahezu der Hartsalz-Druckfestigkeit entspricht. Somit kann der Versatz in einer zweiten Abbauphase, in der die verbliebenen Hartsalzpfeiler hereingewonnen werden, die Funktion von Abbaupfeilern übernehmen. Die verbleibenden Lagerstättenverluste sind unbedeutend.“

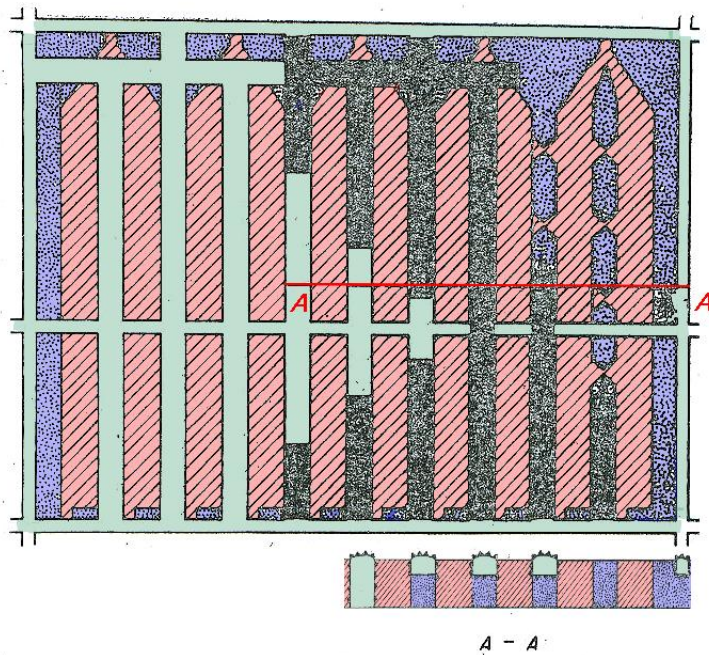


Abbildung 11 – Kammerbau mit totalem Pfeilerrückbau in Hartsalz-Abbaufeldern mit eingebrachtem Versatz. (Draufsicht und Schnitt A-A)

Rot: Tragender Spülversatz (in Abbauen der 1. Generation)

Grün: Rückgewonnene Pfeiler (Abbaue der 2. Generation)

Blau/Schwarz: Noch nicht rückgebaute, bzw. im Rückbau befindliche Pfeiler
(nach Duchrow und Schilder, 1985)

Bodenstein und Schreiner (1999) schreiben unter Zitierung von Fulda (Fulda und Jaeger, 1988) in diesem Zusammenhang:

„Durch das Spülversatzverfahren können aus dem Abprodukt Fabrikrückstand (oder anderen bergfremden Reststoffen) Tragelemente hergestellt werden, die in ihrem gebirgsmechanischen Verhalten (Tragfähigkeit, Deformierbarkeit) Hartsalzpfeilern entsprechen und analog dimensioniert werden können. Durch eine konvergenzbedingte Verdichtung nimmt ihre Tragfähigkeit im Zeitverlauf zu.“

„Diese Erkenntnisse wurden (...) im Südharz-Kalirevier vielfach genutzt, um durch den Rückbau der in Spülversatzfeldern verbliebenen Kalisalpfeiler die Gewinnungsrate entscheidend zu erhöhen. Dabei erfolgte örtlich sowohl teilweiser (z.B. jeder zweite Pfeiler) als auch totaler Pfeilerrückbau.“

Somit liegen bereits positive praktische Erfahrungen zur Rückgewinnung der Stützpfeiler vor, und die technische und wirtschaftliche Machbarkeit der Pfeiler-Rückgewinnung ist erwiesen. Daher ist diese Vorgehensweise als Stand der Technik anzusehen.

Demgegenüber behauptet Martens (2009) ist seiner Stellungnahme für den „Runden Tisch“ offensichtlich unzutreffend: *„Hinsichtlich reduzierter Geländeabsenkung und besserer Lagerstättennutzung durch Versatz sind folgende maßgebliche Faktoren zu nennen: Das Versatzmaterial muss entsprechend tragfähig sein. Dies scheint nur möglich durch Zugabe von Bindemitteln zu entsprechend hohen Kosten. Dies erklärt u. a. auch, warum weltweit im Kalibergbau der flachen Lagerung im Regelfall Versatz nicht als Mittel zur Modifizierung (Schwächung) der Dimensionierung von Festen (Pfeilern) und damit zur Erhöhung der Lagerstättennutzung Anwendung findet.“*

2.3.2 Beste verfügbare Technik

In Artikel 2, Ziffer 12 der IVU-Richtlinie (2008/1/EG) wird die „beste verfügbare Technik“ (BVT) definiert. Demnach ist bei der Auswahl der besten verfügbaren Technik entscheidend, dass „beste“ diejenigen Techniken meint, *„die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind“*. Die IVU-Richtlinie wird ergänzt durch einschlägige BREFs (Best Available Techniques Reference Documents) der Europäischen Kommission, die der Dokumentation der BVT dienen sollen. Auf das erstmals 2004 verabschiedete *Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities* (Europäische Kommission, 2009) wird auch durch die (jüngere) Richtlinie 2006/21/EG (über die Bewirtschaftung von Abfällen aus der Mineral gewinnenden Industrie) Bezug genommen.

Bei dem Bergbau-BREF muss allerdings eingeschränkt werden, dass dessen Inhalte wesentlich auf Angaben von K+S beruhen und somit lediglich deren Produktionsmethoden beschreiben und stark durch deren Sichtweise geprägt sind. Zur Feststellung der BVT sollte daher jeweils auf die Legaldefinitionen in der IVU-Richtlinie (2008/1/EG) einschließlich des Anhangs IV zurück gegriffen werden.

Die Richtlinie 2006/21/EG (über die Bewirtschaftung von Abfällen aus der Mineral gewinnenden Industrie) verweist ebenfalls auf das genannte Bergbau-BREF. Die Richtlinie selbst sieht eine Verwendung der mineralischen Abfälle zum Verfüllen von Abbauhohlräumen nach Gewinnung des Minerals vor, soweit dies technisch und wirtschaftlich möglich ist. Hier wäre auch das UNEP Dokument zu Umweltaspekten des Phosphat- und Kalibergbaus (UNEP, 2001) noch anzufügen. Nach diesen Regelwerken sind Fabrikrückstände auch aus Gründen des Umweltschutzes als Versatz in die Abbaue zurück zu bringen.

2.3.3 Lagerstättenschutz

Bezüglich des im Bergrecht verankerten Lagerstättenschutzes, der eine nachhaltige Nutzung von Bodenschätzen vorschreibt, kann hier auf Ausführungen von Regierungsdirektor Neuhaus, Bezirksregierung Arnsberg, Abt. Bergbau und Energie in NRW verwiesen werden (Neuhaus, 2003):

„Der bestmögliche Lagerstättenschutz ist (...) derjenige, der dazu führt, dass vor allem bereits in Gewinnung stehende Lagerstätten ohne Verluste bzw. mit möglichst geringen Verlusten ausgebeutet werden können. Auf diese Weise können nämlich unverritzte Lagerstätten möglichst lange unangetastet bleiben und damit späteren Generationen zur Nutzung überlassen werden. Auch beim Aufschluss unverritzter Lagerstätten ist darauf zu achten, dass die Abbauplanung auf den möglichst vollständigen Abbau der Lagerstätte ausgerichtet ist.“

„Darüber hinaus wird nach einhelliger Auffassung auch die Verhinderung des Raubbaus als wesentlicher Inhalt des Lagerstättenschutzes angesehen. Darunter ist der unvollständige Abbau einer Lagerstätte zu verstehen, bei dem nur kurzfristige Gewinnmaximierung angestrebt wird.“

„Wenn also der Lagerstättenschutz im Rahmen eines Arbeitsprogrammes für die Erteilung einer Bergbauberechtigung oder im Rahmen eines Betriebsplans nicht oder nicht im gebotenen Umfang berücksichtigt wurde und diese Bedenken auch nicht, etwa durch die Aufnahme von Nebenbestimmungen, ausgeräumt werden können, ist der beantragte Verwaltungsakt zwingend zu versagen.“

Bei dem von K+S betriebenen Kammer-Pfeiler-Abbau (room and pillar mining) entstehen durch das Stehenlassen der Stützpfeiler Abbauverluste an der gewinnbaren Lagerstättensubstanz, die je nach

Salzart und Mächtigkeit des Deckgebirges zwischen 30 bis über 60 Prozent betragen (RP Kassel, 2007). Bei diesem, durch hohe Abbauverluste „erkauften“ versatzlosen Abbauverfahren können zwar kurzfristig hohe wirtschaftliche Gewinne erzielt werden, jedoch zulasten der Nachhaltigkeit, des Lagerstättenschutzes und der Umwelt. Bei dieser Gewinnungsmethode handelt es sich demnach nicht um die „beste verfügbare Technik“. Gemessen an den Ausführungen von Neuhaus (2003) könnte man bei der gegenwärtig praktizierten versatzlosen Kaligewinnung vielmehr von Raubbau sprechen, und die Rechtmäßigkeit der bestehenden Genehmigungen könnte in Frage stehen.

2.3.4 Offene Fragen

Es finden sich keine Hinweise über Art, Flächenumfang und Senkungsbeträge der bisherigen Geländesenkungen über den Abbaubereichen, obwohl entsprechende markscheiderische Messprogramme existieren (Messer, 1978). Auch wurden keine Prognosen für die Gesamtsenkungen und den zeitlichen Senkungsverlauf gefunden.

Es gibt heute Satelliten-Fernerkundungsverfahren wie InSAR (Interferometric Synthetic Aperture Radar), die es erlauben Höhenveränderungen im Millimeterbereich über große Gebiete nachzuweisen und zu kartieren. Auch Hinweise auf die Durchführung solcher Untersuchungen fehlen in der Literatur.

Es finden sich keine Schätzungen oder sonstige Angaben über Art und Höhe der zu erwartenden Senkungsschäden, noch Hinweise auf den Haftpflichtigen oder die Art und Höhe der erforderlichen Vorsorgeaufwendungen.

Es wurden bisher keine Kriterien dafür gefunden, unter welchen Voraussetzungen eine Umweltschutzmaßnahme die technisch möglich ist, dem Unternehmer gegenüber auch wirtschaftlich zumutbar ist. Es ist auch nicht erkennbar, wie privatwirtschaftliche Unternehmerinteressen gegen das Öffentliche Interesse abgewogen werden und in welchem Umfang dabei beispielsweise Folgekosten für Senkungsschäden, Grundwasserschäden und Schäden an Fließgewässern und Ökosystemen sowie die vernichteten Kali-Rohstoffe (Kalisalz-Pfeiler) berücksichtigt werden.

2.4 Rückstandshalden

2.4.1 Haldenbestände

Fabrikrückstände, die weder stofflich verwertet noch als Bergversatz in Untertage-Hohlräumen genutzt werden, müssen entsorgt werden, in der Regel indem sie zu Rückstandshalden („Kalihalden“) aufgeschüttet werden.



Abbildung 12 – Kalihalden im Werra Kali-Revier. Blick von Pferdsdorf/Rhön nach Norden. Im Hintergrund Kalihalde Wintershall, im Vordergrund Kalihalde Unterbreizbach. Dazwischen die beiden Hattorf-Halden. (Älteres Bild. Quelle: K+S).

Tabelle 6 – Halden im Werra-Fulda-Kali-Revier.					
Kaliwerk	Beginn/Ende Aufhaldung (Jahr)	Haldenmasse (Stand 2007) (Mio. t)	Haldenmasse genehmigt (Mio. t)	Jährlicher Zuwachs (Mio. t)	Grundfläche Stand (2007) (km ²)
Neuhof-Ellers	1954 – 2035*	102	275	2,4	0,780
Wintershall (IV)	1976 – 2030*	151	275	5,8	0,791
Wintershall (III)	1953 – 1976	6	?	-	0,08
Hattorf	1982 – 2025*	107	205	6,0	0,674
	1982 – 2050**	107	362**	6,6**	0,674
Hattorf Kieserithalde	?	1,2	?	tw. Rückbau	0,1
Unterbreizbach	?	< 1	?	tw. Rückbau	0,046
Dorndorf	?	0,35	?	-	0,073
Merkers	?	0,2	?	-	0,010
*) Ende bedeutet hier Auslaufen der derzeit gültigen Genehmigung (Stahl, 2008)					
**) Nach Scoping-Unterlagen zur Haldenerweiterung (UPI, 2010)					

Im Werra-Fulda-Gebiet befinden sich drei „Großhalden“ der Kaliwerke Neuhoof-Ellers, Hattorf (bei Philippsthal) und Wintershall (bei Heringen) (Tabelle 6). Daneben gibt es die vergleichsweise kleineren Kalihalden bei Dorndorf und Merkers (letztere teilweise mit Bodenmaterial abgedeckt) und von Unterbreizbach. Die Halde Unterbreizbach wird aufgrund ihrer hohen Kieseritgehalte (Europäische Kommission, 2009) teilweise zurückgewonnen.

Bei diesen Rückstandshalden handelt es sich im Wesentlichen um diejenigen Bestandteile des geförderten Kali-Rohsalzes, die in verschiedenen Aufbereitungs-Verfahren und -Stufen von den als Wertstoff angesehenen Bestandteilen des Rohsalzes abgetrennt und in fester Form entsorgt werden, also überwiegend um Steinsalz (NaCl).

Tabelle 7 – Zusammensetzung der Rückstandshalden im Werra-Fulda-Kali-Revier.			
	Wintershall (IV)	Hattorf	Neuhoof-Ellers
NaCl %	92	91	80,1
KCl %	1,5	1,4	2,3
MgCl ₂ %	0,3	0,6	0,9
MgSO ₄ %	4,7	5	7,3
CaSO ₄ %	1,5	2	1,0
Restfeuchte %		6	

Die Umweltbelastungen durch die Kalihalden bestehen in einer Beeinträchtigung des Landschaftsbildes und in massiven Salzeinträgen in die Gewässer, die Bestandteil des Naturhaushaltes und Lebensräume zahlreicher Tier- und Pflanzenarten (z.B. Hübner, 2007) sind. Auch Salzabwehungen ins Umland und entsprechende Salzbelastungen der Vegetation, sowie Salzeinträge in die Böden sind hier noch anzufügen.

2.4.2 Alternativen zur Aufschüttung von Kalihalden

Die in den Kalifabriken der Werke Neuhoof-Ellers und Werra anfallenden Rückstände werden bereits seit längerer Zeit nicht nur auf Halde geschüttet; ein geringer Teil davon (etwa ein Zehntel) wird auch als Versatzmaterial genutzt.

Schlotzhauer und Jacob (2005) schreiben:

„Die Einbringung von Fabrikrückstand in ausgesalzene Grubenbaue mittels hydraulischer Förderung ist im Kalibergbau ein seit Jahrzehnten praktiziertes Verfahren. Dabei gab und gibt es unterschiedliche Beweggründe für die untertägige Verbringung des anfallenden Steinsalzes aus dem Fabrikprozess. Gründe dafür können sein:

- *Anwendung eines versatzpflichtigen Abbauverfahrens*
- *Fehlende übertägige Aufhaldungsmöglichkeiten*
- *Reduzierung der in Flüsse eingeleiteten Salzfracht.“*

Insbesondere dann, wenn eine Versatzpflicht aufgrund eines verwendeten Abbauverfahrens besteht, hat dies in der Regel bergsicherheitliche Gründe. Schlotzhauer und Jacob (2005) nennen aber auch explizit Umweltschutzgründe als möglichen Anlass für die Einbringung von Fabrikrückstand in Abbauhohlräume. Ein Grund für die Verwendung der Fabrikrückstände als Versatzmaterial könnte demnach vorliegen, wenn eine Aufhaldungsmöglichkeit übertage fehlt, beispielsweise weil eine Genehmigung zur Haldenerweiterung versagt oder eine bestehende Genehmigung zurück genommen würde.

Die Kosten für Spülversatz belaufen sich bei flacher Lagerung auf ca. 8 €/t (RP Kassel, 2007), bei der Aufhaldung auf ca. 1,1 €/t (Symonds und COWI, 2001). Solange für den Kalibergbau keine Versatzpflicht besteht, das Aufschütten von Kalihalden durch die Bergbehörden genehmigt ist, und die Folgeschäden dieser Abfallbewirtschaftung nicht vom Verursacher zu tragen sind, wird ein gewinnorientiertes Unternehmen in der Regel die kostengünstigere Aufhaldung vorziehen.

Es ist keineswegs so, dass es im Kalibergbau grundsätzlich üblich ist, die Rückstandshalden liegen zu lassen:

So ist z.B. die Potash Corporation of Saskatchewan (PCS), New Brunswick Division, bereits seit Jahren dazu übergegangen, alle Aufbereitungsrückstände in Form von Spülversatz in die leer geförderten Abbaue zurück zu fördern, weil die Aufhaldung zu Rückstandshalden durch die Provinz-Regierung verboten worden ist (UNEP, 2001). Bei zwei neuen Kali-Projekten in Thailand ist die Rückführung der Rückstände mittels Spülversatz fest eingeplant, um Geländesenkungen zu vermeiden und den Umweltschutzstandards des Königreichs Thailand zu entsprechen (Kulabusaya, 2005). Auch in Russland (Berezniki) wird von Uralkali Spülversatz betrieben, und zwar aus Gründen des Umweltschutzes (Uralkali, 2011). Nach Europäische Kommission (2004) und Schlotzhauer und Jacob (2005) wird auch am K+S Standort Unterbreizbach (Thüringen) das Spülversatzverfahren bereits seit Jahren praktiziert. – Rückstands-beseitigung durch Spülversatz ist also längst Stand der Technik (Europäische Kommission, 2004) und offensichtlich auch wirtschaftlich zumutbar.

Die Mines de Potasses d'Alsace (MDPA) haben 2003 wegen Erschöpfung der Vorräte den Kalibergbau eingestellt. Bereits lange zuvor hat man auf französischer Seite begonnen, die insgesamt 17 mittelgroßen Kalihalden („Terrils“) mit einer Gesamtfläche von 220 Hektar zu sanieren, und ebenso die davon verursachten massiven Grundwasserschäden im Oberrheintal. – Auf der gegenüberliegenden, deutschen Seite des Rheins befindet sich die Kalihalde Buggingen, die im Besitz von K+S ist. K+S hat in diesem Zusammenhang jahrelang prozessiert um behördlich angeordnete Sanierungsauflagen abzuwehren (BVG, 2006; BUND, 2002).

Auch eine Abprüfung der Kriterien für die Anwendung der besten verfügbaren Technik macht deutlich, dass hier Defizite bestehen. Da die Kalihalden prinzipiell einer stofflichen Nutzung und/oder einer Verwertung als Versatz zugeführt werden könnten, besteht keine zwingende Notwendigkeit für ihre Aufschüttung, zumindest nicht im gegenwärtigen Umfang. Ein allgemein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt wäre am wirksamsten zu erreichen, wenn die Rückstände versetzt würden und dadurch

- Störungen des Landschaftsbildes unterbleiben würden,
- Haldenwässer und davon ausgehende Versalzungen vermieden würden,
- Schädigungen von Ökosystemen nicht vorkämen,
- eine weitgehende Lagerstättenausbeutung (Pfeilerrückgewinnung) ermöglicht würde,
- Bergschäden durch regionale Bodensenkungen minimiert würden,
- die Gefahr von Gebirgsschlägen lagerstättenweit beseitigt würde.

Auf die Möglichkeiten einer stofflichen Verwertung der Rückstände und Kalihalden wird in Kapitel 3 eingegangen.

2.4.3 Haldenkörper

Die aus den Kalifabriken angelieferten Rückstände haben, je nach dem aus welchem Trennprozess sie stammen, unterschiedliche Feuchtegehalte (typisch 5 bis 6 % Wasser; BREF, 2004) und Korngrößen vom Sub-Millimeter-Bereich bis ca. 1 Zentimeter. Die natürlichen Schüttwinkel sind steil und liegen bei 37 bis 39 Grad (gegen die Horizontale). An den Flanken der Kalihalden bilden sich dementsprechend ebenso steile Böschungswinkel aus. Die Schüttdichte frisch aufgeschütteten Rückstandes liegt etwa um 1300 kg/m^3 . Auf der Halde kompaktieren und rekristallisieren die aufgeschütteten Salzpartikel nach kurzer Zeit, wodurch wieder eine Verfestigung eintritt, wobei Dichten von 1900 kg/m^3 (Oberteil der Halde) bis 2100 kg/m^3 (Haldenbasis) erreicht werden (Gewachsenes Steinsalz hat eine Dichte von 2200 kg/m^3) (Diekmann, 2005).

In der Rückstandshalde Neuhoof-Ellers wurden in 15 m und 44 m Tiefe schwebende Lösungsvorkommen erbohrt. Durch Pumpversuche wurden im Haldeninneren kf-Werte von $1 \cdot 10^{-7}$ bis $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ ermittelt, die hinsichtlich der Durchlässigkeit mit Feinsanden bis Schluffen vergleichbar sind. An Kernproben wurden Durchlässigkeiten von $3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ (entspricht Ton) bis zu $k_f = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ (entspricht Mittelkies) bestimmt. Die Ganglinien des oberen Lösungsvorkommens korrespondieren mit Niederschlagsereignissen (Diekmann, 2005).

Neben den von kommunizierenden Poren bewirkten Durchlässigkeiten beobachtet man in Kalihalden auch Schlucklöcher und schlauchartige Lösungskanäle (Abbildung 12), die durch karstartige Lösungsvorgänge entstanden sind und für lokal begrenzte, aber dafür sehr effektive vertikale Durchlässigkeiten sorgen. Derartige Erscheinungen lassen sich an vielen älteren Kalihalden beobachten und waren besonders gut an der teilweise abgetragenen Kalihalde Ronnenberg (Hannover) zu studieren (BUND, 2007).

Da die Kalihalden durchlässig für Sickerlösungen sind, können Haldenwässer in den Untergrund eindringen, wenn keine durchgängige Basisabdichtung vorhanden ist. Dies ist beispielsweise bei der großen Kalihalde Wintershall IV der Fall, die mit Genehmigung der Bergbehörde direkt über dem anstehenden Buntsandstein aufgeschüttet wurde (Schroth, 1977). Erst bei der Haldenerweiterung wurde für die Erweiterungsflächen eine Basisabdichtung vorgeschrieben.

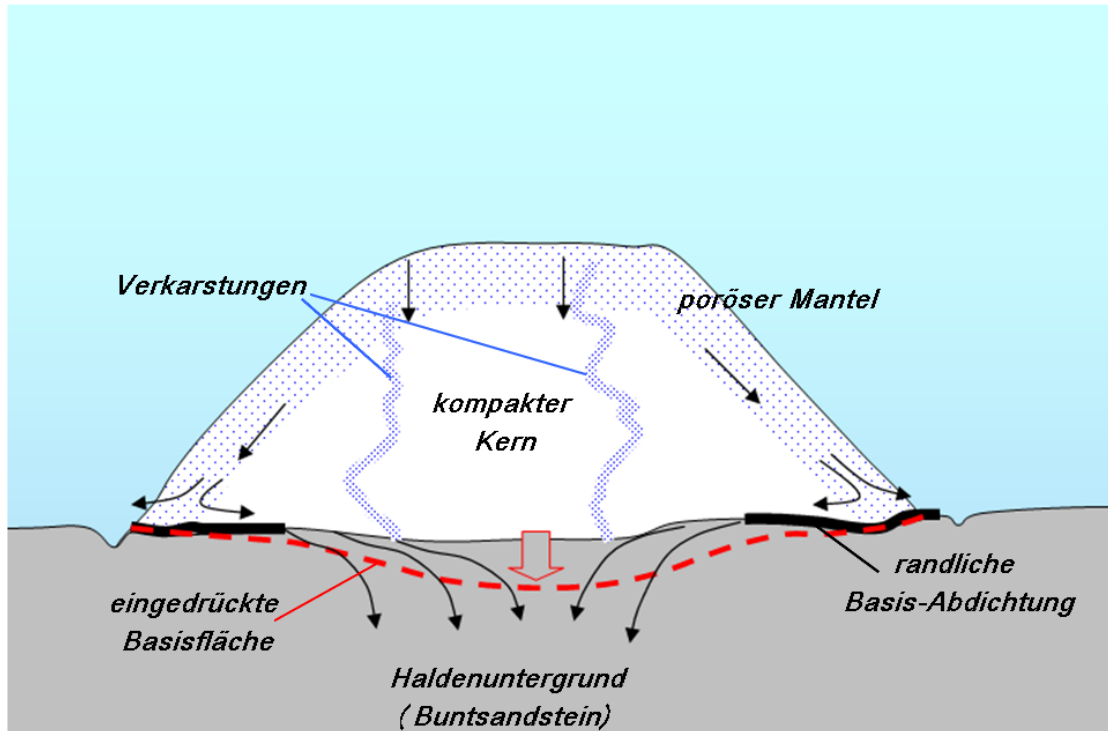


Abbildung 13 – Schematischer Schnitt durch eine Kalihalde. Der kompakte Haldenkern wird von einer stärker porösen und wasserdurchlässigen Mantelzone umgeben (Übergänge fließend). Durch den Haldenkörper bestehen singuläre, schlauchartige Wegsamkeiten (Verkarstungen) nach unten. Dadurch können Halden-Sickerwässer in den Untergrund (hier Buntsandstein) eindringen, wenn keine durchgängige Basisabdichtung vorhanden ist (z.B. Wintershall IV). (Krupp, unveröffentlicht).

2.4.4 Haldenwasserproblematik

Haldenwässer entstehen aus Haftlösungen (Restfeuchte) an den Produktionsrückständen, auf längere Sicht jedoch hauptsächlich aus Niederschlagswasser, einschließlich hygroskopisch aufgenommener Luftfeuchte. Haldenwässer sind hoch konzentrierte, meist gesättigte Salzlösungen, die neben Natriumchlorid besonders während der Aufschüttungsphase auch hohe Anteile gelöster Kalium-, Magnesium- und Sulfat-Salze enthalten. Mit fortschreitender Auslaugung werden die Haldenwässer zunehmend in NaCl-Lösungen übergehen.

Tabelle 8 - Chemische Zusammensetzung der Haldenwässer (in g/L) in den Jahren 2006 bis 2008
Quelle: K+S (2009 a)

	Na	K	Mg	Cl	SO ₄
Haldenwasser Hattorf (2006-2008)	59	22	38	174	67
Haldenwasser Wintershall (2006-2008)	66	23	39	177	82
Haldenwasser Neuhoof-Ellers (2006-2008)	50	19	29	134	59

Eine Kalihalde kann infolge der mittleren jährlichen Niederschläge (ca. 600 mm/a) und der darin löslichen Salzmenge bis zu 10 cm/a abgetragen werden (Krupp, 2003). Bei diesem Rechenansatz wird ein über die Haldenfläche gleichmäßiger Abtrag angenommen, d.h. die Haldengeometrie bleibt konstant (im mathematischen Sinne „ähnlich“), aber der Haldenkörper wird kleiner. Eine Kalihalde wie beispielsweise Wintershall, mit 250 m Höhe über Grund, hat demnach eine „Lebenserwartung“ (Standzeit) von mindestens 2500 Jahren, bevor sie durch Niederschläge vollständig weggelöst und in die Gewässer eingetragen sein wird.

Auf den 3 Großhalden (Hattorf, Wintershall, Neuhoof-Ellers) entstanden z.B. im Jahr 2006 rund 1,7 Mio. m³ oberflächlich gefasste Haldenwässer, für 2011 werden 1,9 Mio. m³ prognostiziert, und die jährlichen Mengen werden sich mit dem anhaltenden Flächenwachstum der Halden weiter vergrößern.

Rechnet man die derzeit genehmigten und konkret beantragten Haldenmassen (Vgl. Tabelle 6) zusammen, ergibt sich eine Salzmenge von 912 Mio. Tonnen, die im Laufe der Zeit von der Werra (Neuhoof-Ellers einbezogen) aufzunehmen wären. Aus dieser Salzmenge würden ca. 2,55 Milliarden Kubikmeter (2,55 km³) gesättigte Haldenwässer gebildet. Dieses Volumen würde bei Vermischung ausreichen ein bis zu 1000-fach größeres Volumen (2.550 km³) Süßwasser zu vernichten, in dem der Chlorid-Grenzwert der Trinkwasserverordnung (250 mg/L Cl) überschritten würde.

Über 2500 Jahre (gleichmäßig) verteilt errechnet sich aus der Haldenmasse eine Salzfracht von im Mittel 365.000 Tonnen pro Jahr oder 11,6 kg/s Salz (7,0 kg/s Cl). Allerdings würden anfangs wesentlich höhere, gegen Ende der Standzeit hingegen kleinere Frachten resultieren.

Das HLUG (2009) hat in seiner Stellungnahme zur „Gesamtstrategie zur Verminderung von Umweltbelastungen“ der K+S Kali GmbH festgestellt: *„Da die Chlorideinträge aus Haldenwasser derzeit 9,4 kg/s ausmachen (errechnet aus Tab. 10.1) und in der Nachbergbauphase auf 17 kg/s (Tab. 10.2) ansteigen sollen, kommt der Reduzierung der Haldenwässer eine ähnliche Bedeutung wie der Einstellung der Versenkung zu. In der Nachbergbauphase würden durch die Haldenwässer Chloridbelastungen in der Werra auftreten, die diejenigen der diffusen Einträge weit übersteigen!“,*

Neben den gefassten Haldenwässern versickert auch eine unbekannte Menge Haldenlösung im Untergrund. Dem Verfasser sind keine Beispiele von Kalihalden bekannt, bei denen trotz systematischer Untersuchung des Grundwassers keine massive Versalzung des Untergrundes angetroffen worden wäre. Angesichts der langen Lebensdauer der Kalihalden und der fortwährenden Salzeinträge werden die Grundwasserversalzungen in ihrer Ausdehnung und Intensität weiter stark

zunehmen und über Jahrtausende bestehen bleiben. Das Versalzungsmaximum infolge versickernder Haldenwässer im Grundwasser ist also noch lange nicht erreicht und wird erst gegen Ende der Lebensdauer der Halden in einigen tausend Jahren erwartet.

Im ehemaligen Kalirevier im Elsass hat man bereits in den 1980er Jahren mit dem Rückbau der Kalihalden und der Sanierung der Grundwasserschäden im Oberrheintal begonnen, weil die Trinkwasserversorgungen großer Städte wie Colmar in akuter Gefahr waren (Ciglia, 2000; Elsass, 2000; Streckdenfinger, 1992). In Deutschland scheint man von solchen Schritten noch weit entfernt, obwohl doch die Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) Maßnahmen zur Umkehrung ansteigender Schadstoff-Trends im Grundwasser verlangt.

2.4.5 Grundwasserversalzung durch Haldensickerwässer

Die Versalzung des Grundwassers im Verlauf des Werratal zwischen Bad Salzungen und Lauchröden wird bislang von der Kaliindustrie nur den Versenkrücläufen (diffuse Einträge) und den Direkteinleitungen von Salzwässern zugeschrieben. Ein Beitrag durch versickernde Haldenwässer (Haldenwasser-Fahnen im Grundwasser) wurde bislang stets bestritten. Da sich die Versalzungs-fahnen der verschiedenen Versalzungsquellen überlagern, ist eine Trennung schwierig.

Durch Hubschrauber-gestützte elektromagnetische Messungen (HEM) liegen flächendeckende Karten des scheinbaren elektrischen Widerstands im Grundwasser vor (BGR, 2009 a). Diese weisen um die Haldenstandorte herum zwar Anomalien auf (Abbildung 14), die allerdings nicht die zunächst erwartete Intensität aufweisen. Der Grund dafür liegt darin, dass kristalline Salze, also die Haldenkörper selbst, elektrische Nichtleiter sind. Andererseits haben die entstehenden gesättigten Salzlösungen eine wesentlich höhere Dichte als Süßwasser, so dass diese quasi senkrecht nach unten in den Untergrund eindringen und erst auf advektivem Weg mit dem Grundwasser in Richtung Vorfluter abströmen. Um die Haldenkörper herum bildet sich eine normale Süßwasserkappe aus. Da die elektromagnetischen Messverfahren (HEM) des von BGR (2009a) eingesetzten Systems nur maximal die obersten 120 m durchdringen können, werden die Salzwasser-fahnen der Halden im Untergrund kaum erfasst, insbesondere nicht bei hohen Mess-Frequenzen.

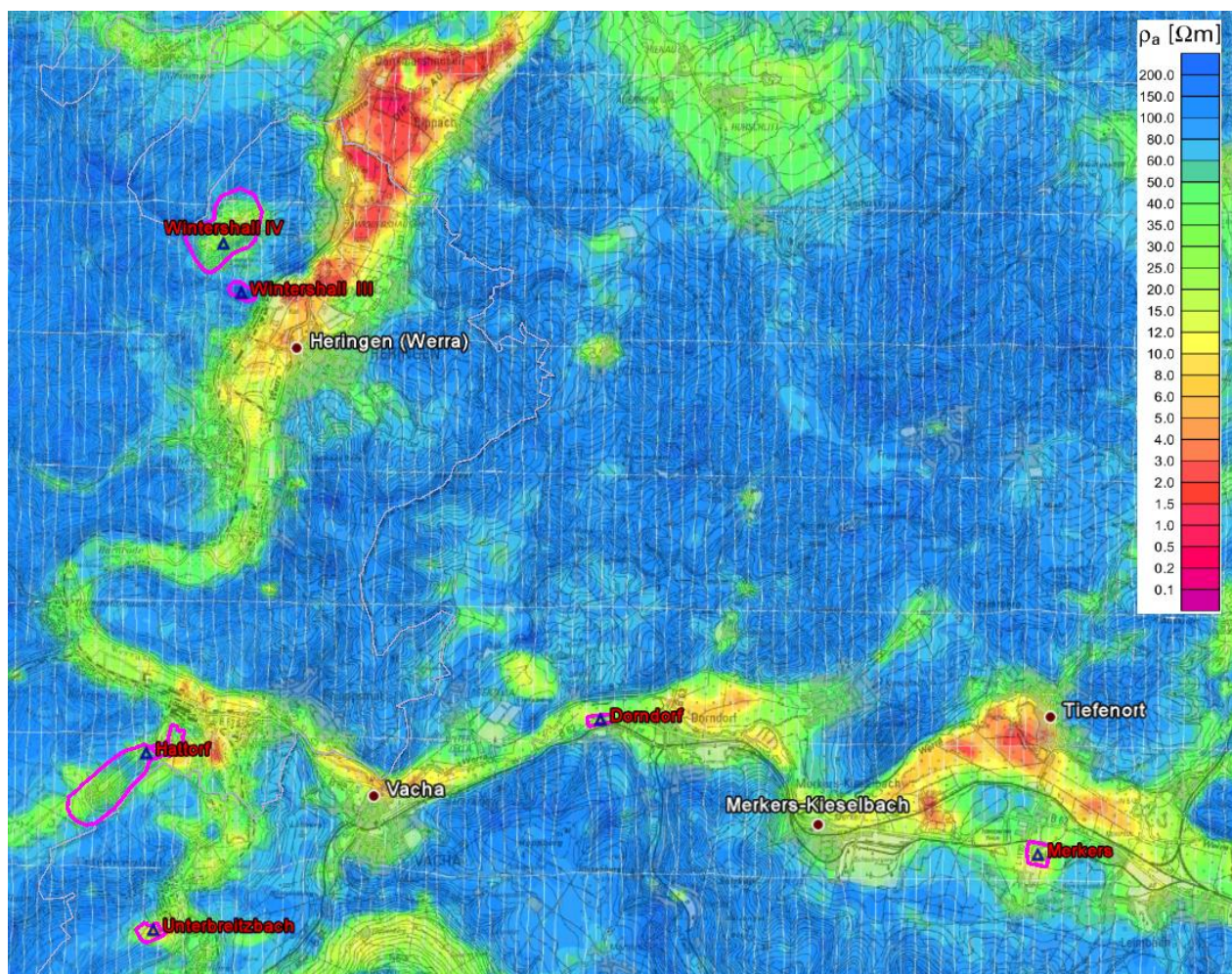


Abbildung 14 – Kalihalden im Werra-Kalirevier. Kartengrundlage: Scheinbarer elektrischer Widerstand aus HEM-Messungen (133 400 Hz) nach BGR (2009 a). Zunehmende Salzkonzentrationen im Grundwasser bedingen abnehmende spez. Widerstände.

Dass tatsächlich Haldenwässer in den Untergrund, also in das Grundwasser einsickern und sich in Form einer ausgedehnten Versalzungsfahne ausbreiten, wurde für die Kalihalde Wintershall von Krupp (2009) anhand chemischer Merkmale nachgewiesen (Abbildung 15). Die Haldensickerwässer haben nämlich eine andere Salzzusammensetzung als die diffusen Rückläufe der Kaliabwasserversenkung. So folgen beispielsweise die Kalium- und Sulfat-Konzentrationen der Grundwasserströmung und sind asymmetrisch zum Werratal, in Richtung zur Kalihalde hin angereichert.

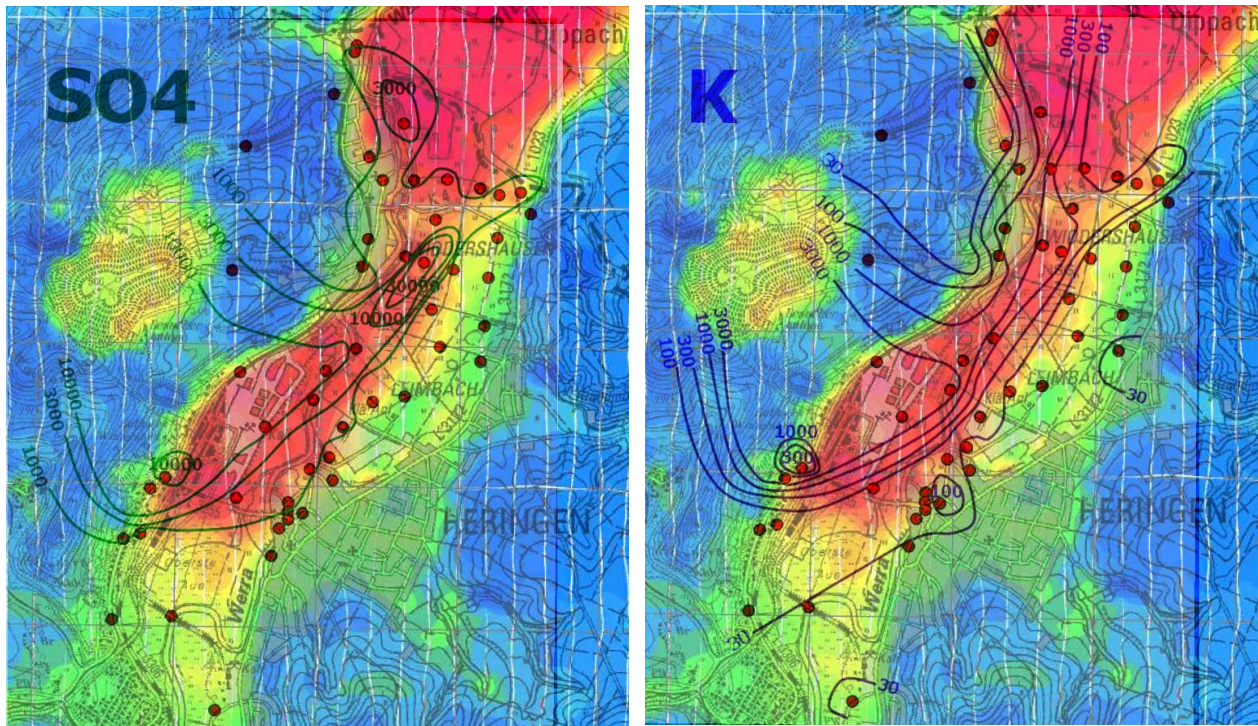


Abbildung 15 – Verteilung der Sulfat- und Kalium-Gehalte (Mittelwerte) im oberflächennahen Grundwasser (in mg/L). Kartengrundlage: Scheinbarer elektrischer Widerstand in 10 m Tiefe (BGR, 2009 a). Rote Kreise: Messstellen

Für die Kalihalden des Werra-Kalireviers ist also davon auszugehen, dass diese wie alle anderen diesbezüglich untersuchten Kalihalden eine massive Versalzungsfahne im Grundwasser verursachen. Die Versalzungsfahnen werden sich solange weiter ausdehnen und an Konzentration zunehmen, bis die Kalihalde als Salzquelle verschwunden sein wird, also in einigen Jahrtausenden. Erst danach kann das versalzene Grundwasser durch natürliche Grundwasserneubildung allmählich wieder aussüßen. Dieser Prozess ließe sich nur durch eine Beseitigung der Kalihalden stoppen, d.h. abkürzen.

2.4.6 Offene Fragen

Die von der Kaliindustrie vorgelegten Haldenwasserbilanzen kennen als quantitativ bekannte Größen im Wesentlichen nur die auf die Haldenfläche fallende Niederschlagsmenge, die mit dem Rückstand eingebrachte Menge Haftwasser und Kristallwasser und die gemessenen Abflüsse des gefassten Haldenwassers. Eine Versickerung von Haldenwasser wird bestritten und die Differenz zwischen Input und gemessenem Abfluss wird durch Verdunstung erklärt. Da Salze und konzentrierte Salzlösungen aber stark hygroskopische Eigenschaften haben, ist eine nennenswerte Verdunstung fraglich und es könnte sogar, abhängig von der Luftfeuchtigkeit, eine hygroskopische Absorption von Wasserdampf („negative Verdunstung“) stattfinden.

Es fehlen gezielte bzw. geeignete Untersuchungen um die Versalzungsfahnen der Kalihalden im Grundwasser und die Mengen der versickerten Haldenwässer (Salzfrachten) zu erfassen.

In der Abwasserverordnung (AbwV) werden Schadstoffgrenzwerte für praktisch alle Herkunftsbereiche festgelegt, wobei die Kaliindustrie unter Anhang 22 (Chemische Industrie) fällt. Dieser Anhang gilt jedoch nicht für Abwasser, das aus der Sodaherstellung oder der Herstellung von Kalidüngemitteln stammt. Die Einleitungen von Abwässern dieser beiden Verursacher werden also von der Festsetzung gänzlich und ersatzlos ausgenommen, sodass es bei den Verursachern auch an Anreizen fehlt, ihre Abwasserproblematik zu entschärfen. Ob es Rechtens ist, diese ohnehin fragwürdige Ausnahme-Regelung auch auf andere Produkte als Kalidünger (z.B. Magnesiumsulfat-Dünger, oder Kalium- oder Magnesium-Grundchemikalien) oder auf Haldenabwässer anzuwenden, wäre zu überprüfen.

Es scheinen bisher keine Ansätze für eine Verwertung der in den Haldenwässern enthaltenen Wertstoff-Gehalte zu existieren.

3. Aufbereitungsverfahren und Produkte

3.1 Kali- und Magnesium-Salze

3.1.1 Rohstoff-Zusammensetzung

Das vom Grubenbetrieb zutage geförderte Rohsalz ist ein Gemisch verschiedener Salzminerale, die die stoffliche Ausgangsbasis für die Produktpalette bilden. Je besser die Produktpalette mit der Rohsalz-Zusammensetzung übereinstimmt, desto geringer sind die Wertstoffverluste und die zu entsorgenden Abfallströme.

Allerdings ist die Rohsalz-Zusammensetzung nicht konstant und nicht überall gleich. So unterscheiden sich die Rohsalze der verschiedenen Schachtanlagen voneinander und unterliegen auch zeitlichen Schwankungen, je nachdem, wo der Abbau gerade umgeht. Die wichtigsten Salzminerale und ihre Zusammensetzung sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Typische Rohsalzzusammensetzungen sind in Abbildung 16 wiedergegeben.

Tabelle 9 – Wichtige Salzminerale			
Mineralname	Chem. Formel	Mineralname	Chem. Formel
Halit (Steinsalz)	NaCl	Anhydrit	CaSO ₄
Sylvin	KCl	Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Bischofit	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Schönit	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
Carnallit	KMgCl ₃ ·6H ₂ O	Leonit	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O
Kieserit	MgSO ₄ ·H ₂ O	Langbeinit	K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃
Epsomit (Bittersalz)	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Kainit	MgSO ₄ ·KCl·3H ₂ O

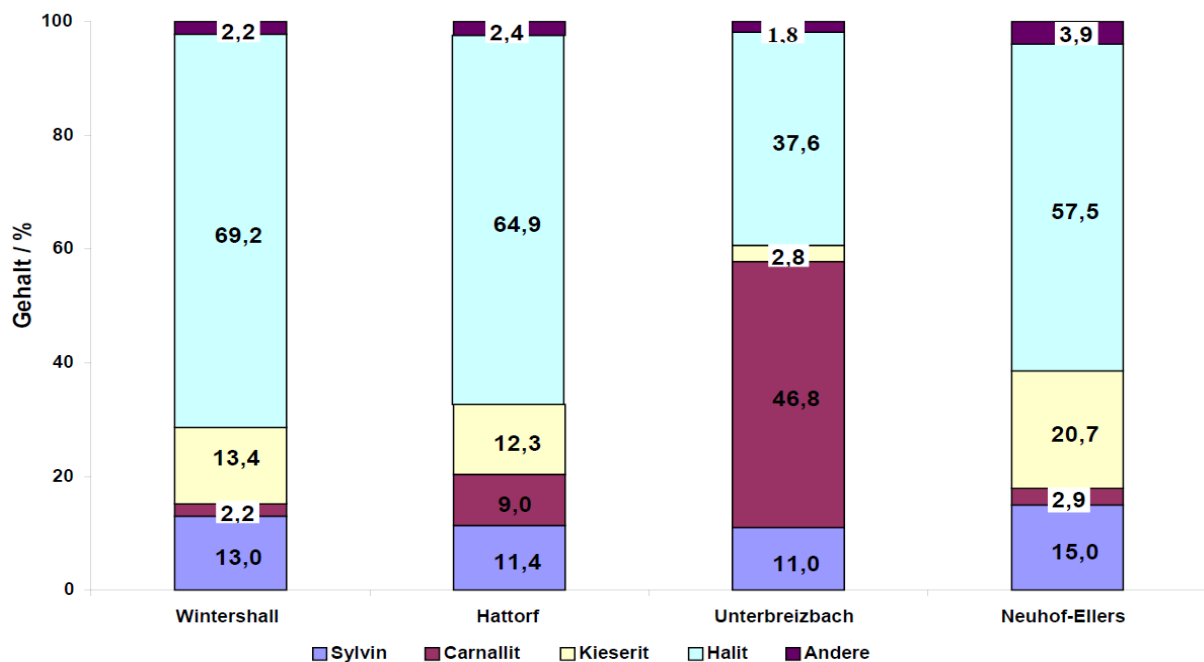


Abbildung 16 –Typische Zusammensetzung der Rohsalz-Förderung der einzelnen Standorte des Werkes Werra und des Werkes Neuhof-Ellers. Aus K+S (2009 a)

Besonders das Werk Unterbreizbach hat in der Vergangenheit Carnallit-reiche Rohsalze gefördert, die aus den dort typischen Carnallit-Kuppen stammen. Mit fortschreitendem Abbau in südlicher Richtung im Bereich des neuen „Sylvinit-Projektes“ wird sich der Carnallit-Gehalt jedoch dem der anderen Bergwerke annähern.

Die Kalisalze der deutschen Zechstein-Lagerstätten weisen gegenüber allen anderen Kalilagerstätten der Welt eine Besonderheit auf, nämlich den hohen Anteil an Sulfatsalzen, insbesondere des Magnesiumsulfats Kieserit. Hierdurch wird die deutsche Kaliindustrie in die Lage versetzt, auf dem Weltmarkt spezielle Sulfat-Düngemittel anzubieten. Die hohen Kieserit-Gehalte bilden zugleich einen wirtschaftlichen Ausgleich für die gegenüber anderen Kalilagerstätten geringeren Kali-Gehalte (Abbildung 17).

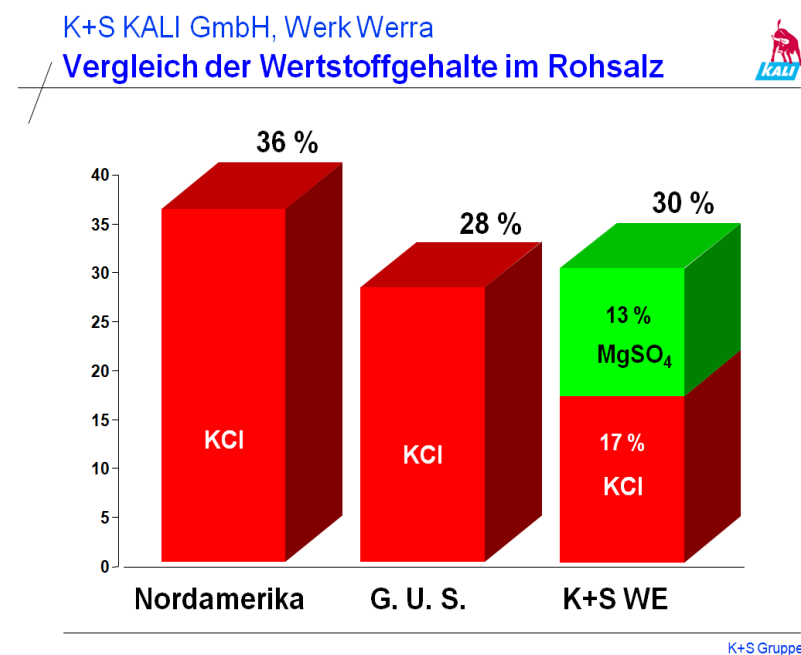


Abbildung 17 –Typische Wertstoffgehalte der hessisch-thüringischen Rohsalze im Vergleich zu den konkurrierenden Produzenten.

Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die geförderten Kali-Rohsalze überwiegend aus Steinsalz bestehen, das bislang von K+S als „unverwertbarer“ Abfall betrachtet und auf Halden deponiert wird, während der gleiche Konzern an anderen Orten Steinsalz fördert und mittlerweile im Salz-Sektor zum Weltmarktführer avanciert ist.

Ähnlich verhält es sich mit dem im Carnallit gebundenen Magnesiumchlorid, das nur zu einem geringen Teil zu marktgängigen Produkten veredelt wird, während der größere Teil als Magnesiumchlorid-Endlaugen entsorgt wird und dadurch wesentlich zu den Umweltproblemen des Kalibergbaus beiträgt. Gleichzeitig sind andere Firmen am Markt (z.B. NEDMAG INDUSTRIES Mining and Manufacturing B.V. in Veendam (NL), oder DEUSA International GmbH in Bleicherode), die Carnallit- und sogar Bischofit-Salze durch Solungsbergbau ausbeuten, gerade wegen der Magnesiumchlorid-Gehalte, um daraus Magnesiumprodukte zu gewinnen.

3.1.2 Produkt-Palette

Der K+S Konzern ist in zahlreiche Tochtergesellschaften untergliedert, deren Aktivitäten keineswegs auf die Herstellung von Mineraldünger und Salz beschränkt sind. Im Kontext dieser Studie sind besonders die Geschäftsbereiche Kalium- und Magnesiumprodukte der K+S Kali GmbH (Kassel) sowie der Geschäftsbereich Salz der European Salt Company, esco GmbH & Co. KG (Hannover) von Interesse.

Tabelle 10 - Produktionszahlen				
	Untereibach	Hattorf	Wintershall	Neuhof-Ellers
Rohsalzförderung	3.275.000 (2007)	8.600.000 (2006)	8.000.000 (2006)	3.700.000 (2005)
Produkte				1.400.000
60er Kali	558.400	1.100.000*	1.030.000*	
Kornkali	250.300	-	-	584.000*
ESTA-Kieserit	-	100.000*	100.000*	400.000*
Kaliumsulfat	-	720.000*	500.000*	-
*) geschätzt				

Mineraldünger

Die im Handel üblichen Produktbezeichnungen für Mineraldünger sind verwirrend und mitunter wenig informativ bezüglich der enthaltenen Nährstoffe; selbst die Produkt-Datenblätter (K+S, 2011 b) sind nicht völlig aussagefähig. Irreführend und intransparent sind auch Gehaltsangaben in Oxidform, vermischt mit inkonsistenten Gehaltsangaben in Element-Form, und ohne Angabe des Chlorid-Gehaltes. Die Nährstoffe liegen chemisch weder als Oxide noch in elementarer Form vor. Im Grunde genommen sind solche Angaben (zulässige ?) Falschdeklarationen der Inhaltsstoffe, die u.a. auch dazu führen dürften, dass sich die Endabnehmer (Landwirte) nur schwerlich über die tatsächlichen Zusammensetzungen der Mineraldünger ein eigenes Bild machen und bedarfsgerechte Düngermischungen selbst zusammenstellen können. Aufgrund der intransparenten Angaben sind sie auf die Anwendungs-Empfehlungen der Kaliindustrie angewiesen.

Die folgende Tabelle 11 soll eine Orientierung geben, wobei auf eine Darstellung von Produktvarianten (Körnung, Flüssigdünger) sowie von Zubereitungen (N- und P-haltige Mehrkomponentendünger) verzichtet wird.

Tabelle 11 – Wichtige Mineraldüngersorten				
Bezeichnung	Bestandteile	Gehalte (%)	Entsprechung	Herstellung in *
60er Kali	KCl	95	60 % K ₂ O	UB, WI, HA, NE
Korn-Kali	KCl MgSO ₄ ·H ₂ O NaCl	63,5 21,5 9,5	40 % K ₂ O 6 % MgO 3 % Na 4 % S	UB, NE
Magnesia-Kainit	KCl MgSO ₄ ·H ₂ O NaCl	17 17 58,5	11 % K ₂ O 5 % MgO 20 % Na 4 % S	NE
Patent-Kali, Kali-Magnesia	K ₂ SO ₄ MgSO ₄ ·H ₂ O KCl, NaCl	50,5 35 5,5	30 % K ₂ O 10 % MgO 17 % S	WI, HA
KaliSOP, Hortisul	K ₂ SO ₄	95	50 % K ₂ O 18 % S	WI, HA
ESTA-Kieserit	MgSO ₄ ·H ₂ O	93	27 % MgO 22 % S	WI, HA, NE
Bittersalz	MgSO ₄ ·7H ₂ O	95		
*) UB = Unterbreizbach; WI = Wintershall; HA = Hattorf; NE = Neuhoof-Ellers Anmerkung: 1 t K ₂ O = 0,83 t K = 1,584 t KCl (KCl = MOP = muriate of potash)				

- 60er Kali ist physikalisch und chemisch isoliertes und umkristallisiertes Kaliumchlorid. (Im Englischen: MOP für muriate of potash).
- ESTA-Kieserit ist die selektiv abgetrennte (monomineralische) Kieserit-Fraktion des Rohsalzes.
- Bittersalz (Epsomit) ist die thermodynamisch stabile Form des Magnesiumsulfats, die bei Umgebungsbedingungen aus Kieserit-Lösungen auskristallisiert.
- Magnesia-Kainit hat, wie ein Vergleich der Tabellenwerte (11) mit Abbildung 16 deutlich macht, eine ähnliche Zusammensetzung wie das Rohsalz aus Neuhoof-Ellers und Wintershall, das kaum mehr als einer mechanischen Zerkleinerung und Siebung bedarf um das marktfähige Produkt herzustellen.
- Korn-Kali wird aus 50er Kali (KCl mit NaCl-Verunreinigungen; 79 % KCl; 50 % K₂O) und Kieserit zusammengemischt und in Granulierpressen und durch Siebung zu einem körnigen Granulat verarbeitet.
- Patent-Kali (= Kali-Magnesia) wird aus Kaliumsulfat und Kieserit mit einer heißen wässrigen Langbeinit-Trübe durch Granulierung in einer Rolltrommel hergestellt.
- Kaliumsulfat, das in Reinform und als Bestandteil von Patent-Kali gehandelt wird, muss durch eine (verlustreiche) doppelte chemische Umsetzung aus Kieserit und KCl hergestellt werden.

In Tabelle 12 wurde eine Zusammenstellung von Preisangaben für Kalidünger vorgenommen.

Tabelle 12 – Preisangaben zu Mineraldüngern		
Mineraldünger	Datum	Preisangaben (€/t)
60er Kali (MOP granuliert)	15.06.2011	363,00
Kaliumsulfat (SOP granuliert)	15.06.2011	453,00
Kornkali+Mg 40 % K ₂ O+6% MgO	17.10.2011	280,00 - 325,00
Magnesia-Kainit 11 % K ₂ O+5 % MgO	17.10.2011	120,00 - 165,00
Kalimagnesia 30 % K ₂ O+10 % MgO	17.10.2011	340,00 - 389,50
Kieserit	01.03.2011	245,00
Quellen: Finanzen.net (2011), Agrarmarkt NRW (2011), Landberatung Harzvorland (2011)		

Industrieprodukte, Pharmazie, Tierernährung

Kalium- und Magnesiumsalze werden auch in diversen Industriezweigen eingesetzt.

Kaliumchlorid ist Ausgangsstoff für die Herstellung von Kalilauge (KOH) und anderen Kalium-Grundchemikalien. Kaliumchlorid wird auch in der Metallurgie als Schmelzsalz, z.B. „Montanal“ im Aluminium-Recycling (Krupp, 2004) eingesetzt, oder in der Metallverarbeitung als Lötsalz und in Salzbädern. Größere Mengen werden auch von der Öl- und Gasindustrie zur Herstellung von Bohrspülungen verbraucht. Kaliumsalze werden auch als Futtermittel-Zusatz in der Tierernährung sowie in der Lebensmittelproduktion benötigt, als KCl oder auch z.B. als Pökelsalz.

Magnesiumchlorid wird wegen seiner stark hygroskopischen Eigenschaften hauptsächlich als konzentrierte Lösung gehandelt. Diese kommt bei der Herstellung von Sorel-Zement und für Estriche zum Einsatz, weiterhin zur Staubbindung und als Auftaumittel im Winterdienst. (Wasserfreies Magnesiumchlorid ist Ausgangsbasis für Magnesiummetall, wird aber bislang günstiger auf anderem Weg hergestellt als durch Entwässerung des kristallwasserhaltigen Bischofites (MgCl₂·6H₂O).)

Magnesiumchlorid-Lösungen mit 20, 25 und 30 % MgCl₂ für den Winterdienst werden auch von dem Deutschen Straßen-Dienst (DSD), einer 100-prozentigen esco-Tochtergesellschaft, vertrieben. Tabelle 13 enthält Angaben zu den Preisen für Magnesiumchlorid-Lösungen.

Tabelle 13 – Auszug aus der Preisliste der DSD (2011)

Produkt	Preise in Euro/t		
Magnesium-chloridlösung	20 %	25 %	30 %
Preiszone 1	73,00 €	78,00 €	83,00 €
Preiszone 2	75,00 €	80,00 €	85,00 €
Preiszone 3	76,00 €	81,00 €	86,00 €
Preiszone 4	78,00 €	83,00 €	88,00 €

Magnesiumsulfat in Form des natürlich vorkommenden Minerals Kieserit (MgSO₄·H₂O) wird praktisch nur als Düngemittel verwendet. Ebenso das durch technische Kristallisationsprozesse erhaltene Bittersalz (MgSO₄·7H₂O), das aber auch in der Papierherstellung und in Gerbereien verwendet wird und auch pharmazeutische Anwendungen hat.

3.1.3 Konventionelle Aufbereitungsverfahren

Die konventionellen Verfahren zur Kalisalzaufbereitung sind vielfach beschrieben und sollen deshalb hier nur im Überblick dargestellt werden.

Heißlöseverfahren

Das Heißlöseverfahren macht sich zunutze, dass die Löslichkeit von Kaliumchlorid mit der Temperatur sehr viel stärker ansteigt als die von Natriumchlorid (Abbildung 18).

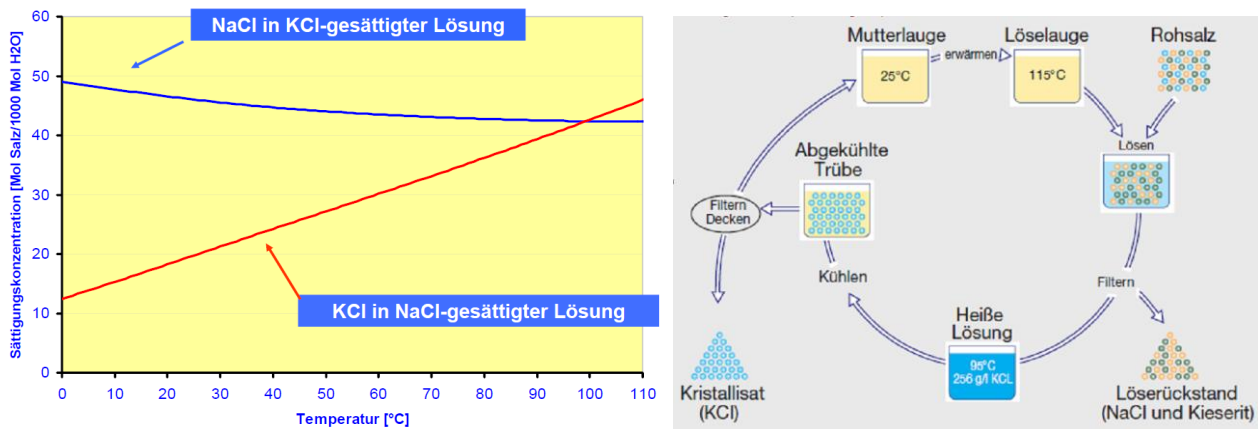


Abbildung 18 – Heißlöseverfahren (Stahl, 2008 b).

Links: Löslichkeit von NaCl und KCl (Mischlösung) von der Temperatur.

Rechts: Schematische Darstellung des Heißlöseverfahrens.

Durch Abkühlung einer heiß (knapp unter dem Siedepunkt, ca. 115°C) mit Kalirohsalz gesättigten Lösung in Vakuumkristallisationsanlagen wird Kaliumchlorid gewonnen (Abbildung 18). Rohsalz wird in gerade so viel heißer Löselaugung aufgelöst, dass alles KCl in Lösung geht. Diese KCl-gesättigte Lösung (Mutterlauge) wird vom festen Rückstand (hauptsächlich NaCl und Kieserit) getrennt und anschließend abgekühlt. Dabei kristallisiert KCl aus, das so genannte 40er-Salz, das sich wie folgt zusammensetzt (Reitemeyer, 2004):

KCl	50–54	Gew.-%
MgCl ₂	6–7	Gew.-%
MgSO ₄	0,1–0,6	Gew.-%
NaCl	25–27	Gew.-%
CaSO ₄	~ 0,05	Gew.-%

Das Kristallinat wird von der Mutterlauge getrennt und in einem anschließenden zweistufigen Deckprozess wird der KCl-Gehalt auf mindestens 95 Gew.-% angehoben (60er-Kali).

Die Mutterlauge wird wieder erwärmt und erneut als Löselaugung eingesetzt (Kreislauf). Da die Mutterlauge mit der Zeit auch immer mehr Magnesium aufnimmt, muss ein gewisser Anteil ständig ausgeschleust und durch Frischwasser ersetzt werden. Bei canallitischen Rohsalzen sind dies (technische) Q-Laugen, bei Hartsalzen Hartsalzabstoßlösungen.

Bei sylvinischem Rohsalz wird der Löserückstand direkt auf Halde geschüttet. Bei Hartsalzen wurde/wird der im Löserückstand enthaltene Kieserit in Kieseritwäschen gewonnen, indem das

Steinsalz weggelöst wird und als Kieseritwaschwasser anfällt. Der Kieserit kann aber auch durch Flotation aus dem Rückstand abgetrennt werden, wodurch deutlich weniger Abwässer anfallen.

Flotation

Das Flotationsverfahren beruht auf der unterschiedlichen Benetzbarkeit von Festkörpern (Mineralen) durch wässrige Lösungen, wobei diese Eigenschaften durch oberflächenaktive Hilfsstoffe gezielt verändert werden können.

Die zu trennenden Minerale (Aufgabe) werden in einer gesättigten Salzlösung suspendiert, und in die Suspension, die mit weiteren Hilfsstoffen (Schäumer, Drücker) konditioniert ist, wird dann Luft eingeblasen. Dabei lagern sich Luftbläschen nur an die gewünschten Minerale (z.B. Kieserit oder Sylvinit) an, wodurch diese aufschwimmen und als Schaum (Konzentrat) abgestreift werden können. Steinsalz bleibt am Boden der Flotationszelle als Rückstand zurück (Abbildung 19).

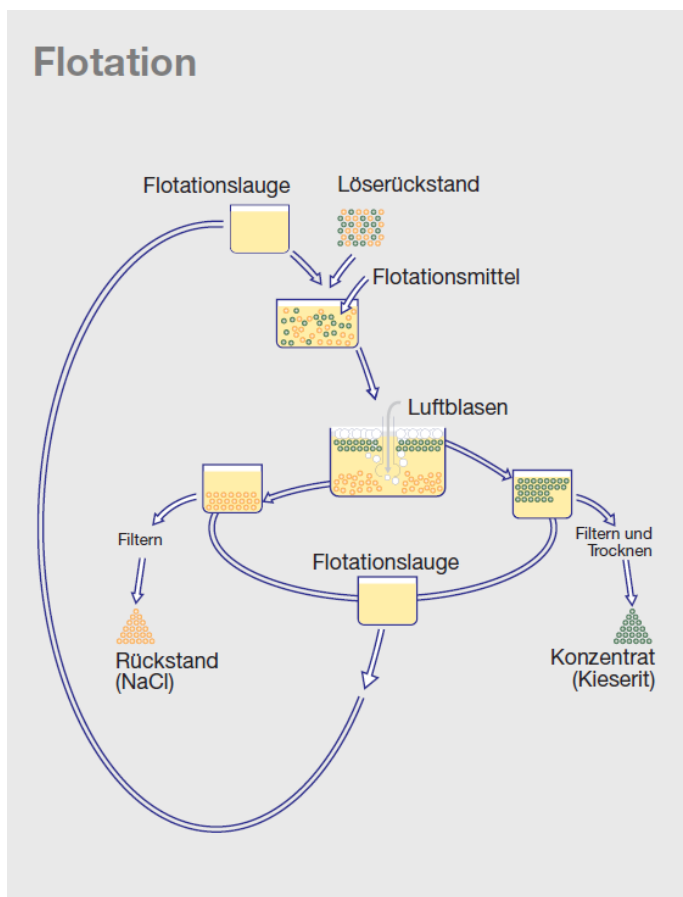


Abbildung 19 – Schema des Flotationsverfahrens (Stahl, 2008 b).

Der Flotationsrückstand wird mit der Flotationslauge abgezogen, abfiltriert und auf Halde gefahren. Die Flotationslauge wird im Kreislauf geführt, muss aber in geringem Umfang auch kontinuierlich erneuert werden. Dabei fallen Magnesiumchlorid-reiche Abwässer (technische Q-Laugen) an.

Die Flotation wird in Neuhoof-Ellers zur Sylvinit-Abtrennung eingesetzt, in Hattorf und Wintershall zur Gewinnung von Kieserit.

Kalte Vorzersetzung

Die kalte Vorzersetzung wird künftig bei carnallitischen Rohsalzen von Unterbreizbach angewendet. Dabei wird das Doppelsalz Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) durch inkongruente Lösung in Zersetzungs-Sylvin (KCl) und eine Magnesiumchlorid-reiche (technische) Q-Lauge zerlegt.

Der feinkörnige Zersetzungs-Sylvin wird zusammen mit den verbliebenen Salzmineralen (ohne den Carnallit) dem Heißlöseprozess zugeführt.

Die Kalium-reiche Q-Lauge wird teilweise nach Wintershall gepumpt und eingedampft um KCl und vermarktungsfähige Magnesiumchlorid-Lösungen zu erhalten, soll aber auch in der Dickstoffanlage Unterbreizbach, die zu diesem Zweck erweitert wird, zusammen mit Filterstäuben „verwertet“ werden (K+S f). – Hierdurch werden erhebliche Kalium-Werte vernichtet.

Elektrostatistische Trennung (ESTA)

Stoffe können sich durch Reibung an einem anderen Material elektrisch aufladen und erfahren dadurch in elektrischen Feldern eine Ablenkung. Dieses Prinzip wird beim ESTA-Verfahren zur Trennung von Mineralgemischen genutzt.

Das aufgemahlene und durch Siebung klassierte Rohsalz wird getrocknet und mit oberflächenaktiven Substanzen vorbehandelt, so dass sich die unterschiedlichen Minerale positiv und negativ aufladen. In einem Freifallscheider rieseln die Mineralkörner durch ein elektrisches Hochspannungsfeld, wodurch sie entsprechend ihrer Ladung abgelenkt und in unterschiedlichen Behältern aufgefangen werden (Abbildung 20).

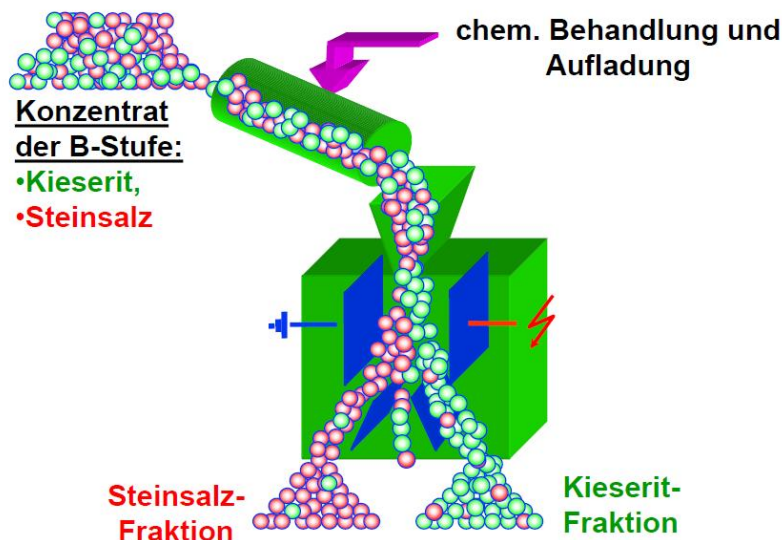


Abbildung 20 – Schema des ESTA-Verfahrens (Stahl, 2008 b).

Das ESTA-Verfahren arbeitet abwasserfrei und dient hauptsächlich der Abtrennung des Steinsalzes von den Wertmineralen in einer vorgeschalteten Aufbereitungs-Stufe. Das im ESTA-Verfahren gewonnene Kieserit-Konzentrat kann teilweise nach Konfektionierung aber auch direkt vermarktet werden.

Lösungstiefkühlung

Die Lösungstiefkühlung ist zwar erst im Aufbau, soll aber dennoch hier beschrieben werden. Das Verfahren wurde bereits zu DDR-Zeiten am Standort Merkers industriell angewendet und ist insofern nicht neu sondern längst Stand der Technik.

Die Lösungstiefkühlung nutzt die gleichen temperaturabhängigen Löslichkeiten aus wie das Heißlöseverfahren, nur eben im Temperaturintervall von +25°C bis -10°C. Sie soll auf die Hartsalzabstoßlösung des Heißlöseverfahrens angewendet werden, die bei der Verarbeitung von ESTA-Konzentraten anfällt. Dabei kristallisiert ein Gemisch aus Kaliumchlorid und Bittersalz aus, das in der Kaliumsulfat-Produktion weiter verarbeitet werden kann.

3.1.4. Produktionsabwässer

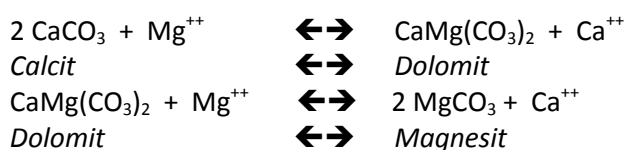
Abwasserproblematik

Die Produktionsabwässer stellen den Hauptanteil der Abwasser-Problematik dar. Dies wird sich erst nach Ende der Kaliproduktion bzw. dem Bau einer Entsorgungs-Pipeline zur Nordsee ändern. Ab dann werden die Versalzungsprobleme durch Jahrtausende lang anfallende Haldenabwässer und Haldensickerwässer dominiert, soweit die Kalihalden nicht entfernt werden.

Bei der Bewertung von Maßnahmen sollte bedacht werden, dass die ökologischen Folgen der Salzabwasser-Versenkung bzw. Einleitung weniger aus dem Abwasser-Volumen als aus der darin enthaltenen Salzfracht resultieren. Während die eingeleiteten Salzfrachten Schäden verursachen, wäre die Zufuhr (Rückführung) von Wasser eher positiv zu beurteilen. Außerdem muss immer der Zeithorizont mit bewertet werden, denn Kalihalden werden ggf. für Jahrtausende Haldenwässer und Versalzungsflächen im Grundwasser verursachen, wobei die Grundwasserschäden bis zur völligen Weglösung der Halden noch deutlich zunehmen werden.

Anfallende Produktionsabwässer werden bisher sowohl versenkt als auch direkt in die Werra eingeleitet. Die Versenkung (Verpressung) erfolgt in den Zechstein-Plattendolomit und *de facto* auch in den Buntsandstein und weitere Nicht-Ziel-Gesteine. Die natürlich vorhandenen, unterschiedlich hoch mineralisierten Formationswässer sowie früher bereits versenkte Kaliabwässer werden dabei in höhere Grundwasserstockwerke und letztlich als „diffuse Einträge“ in die Vorflut verdrängt. Die Direkteinleitung in die Werra erfolgt an mehreren Stellen. Historisch gewachsen, aber heute unsinnig, ist die Einleitung der Kaliabwässer des Werks Unterbreizbach über die etwa 15 Fluss-Kilometer Werra-aufwärts gelegenen Stapelbecken bei Merkers.

Eine weitere Problematik der Versenkung von Kaliabwässern ist erst kürzlich aufgedeckt worden und ergibt sich aus deren Reaktion mit dem Nebengestein, insbesondere dem Plattendolomit (Krupp, 2011). Bei den in Tiefenort aufsteigenden Kaliabwässern kann anhand der Ca/Mg-Verhältnisse nachgewiesen werden, dass diese mit dem Plattendolomit (der ursprünglich auch noch Kalkanteile aufweist) unter Bildung von Magnesit reagiert haben müssen, nach dem 2-stufigen Prozess:



Da ein Mol Dolomit ($V_m=64,340 \text{ cm}^3$) ein geringeres Molvolumen (V_m) hat als zwei Mol Calcit ($V_m=36,934 \text{ cm}^3$), und zwei Mol Magnesit ($V_m=28,018 \text{ cm}^3$) wiederum ein geringeres Molvolumen als Dolomit, verringert sich der Raumbedarf der Festkörper um bis zu 24 Prozent, was sich durch eine erhöhte Porosität bzw. Verkarstung manifestiert. Diese Mineralreaktionen können auch die Dolomit-Gesteine im Liegenden des Plattendolomits betreffen, die Teil der unteren Barriereschichten des Plattendolomit-Versenkraums sind. Dadurch kann die Barrierewirkung gegenüber dem Steinsalz geschädigt werden, wodurch sich auch potentielle Gefahren für die Kalibergwerke und Sondermüll-Deponien ergeben könnten.

Diese Volumen-Änderungen, insbesondere in Form von Verkarstungen, könnten auch Anlass zu Erdfällen wie jenen in Tiefenort geben. Bezüglich der Erdfall-Problematik müsste auch geklärt werden, ob die hydrodynamischen Effekte der Abwasserversenkung dazu führen können, dass im Bereich über dem Salzhang ungesättigte Formationswässer an den Salzkontakt heran geführt werden und dort eine (anthropogen) induzierte Subrosion von Salzgesteinen bewirken.

Anfall und Zusammensetzung von Kaliabwässern

Es kursiert eine Vielzahl von Bezeichnungen für die verschiedenen Abwasser-Ströme, die folgende Bedeutungen haben:

Q-Lösung (technische): Die im Kreislauf geführte Mutterlauge (Löselaug) des Heißlöseprozesses von Carnallit-haltigen Hartsalzen reichert sich nach und nach mit MgCl_2 an und wird zur Q-Lauge, weshalb ein Teilstrom davon kontinuierlich ausgeschleust und durch Frischwasser ersetzt wird.

Kieseritdeckwasser: Verbrauchte Waschlösung zur Nachreinigung des Kieserits, der durch Flotation aus dem Heißlöserückstand gewonnen wird.

Kieseritwaschwasser: NaCl-reiche Waschlösung, die bei der Anreicherung des langsam löslichen Kieserits aus dem ansonsten leicht löslichen Heißlöserückstand (hauptsächlich NaCl) entsteht.

Hartsalzabstoßlösung: Kalium- und Sulfat-haltige Magnesiumchlorid-Lösung, die bei der Heißverlösung der Kalium-reichen ESTA-Fraktion anfällt, anschließend im erforderlichen Deckprozess entwertet wird und schließlich als Hartsalzabstoßlösung entsorgt wird. (Diese Lösung soll zukünftig durch die Lösungstiefkühlung auf Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat weiter verarbeitet werden.)

E-Lösung: „Endlösung“ oder E-Lösung ist ein Magnesiumchlorid-reiches Salzabwasser, das nach Teileindampfung aus der Kaliumsulfat-Produktion resultiert.

Menge und Zusammensetzung der Produktionsabwässer sind von der Rohsalz-Zusammensetzung und der Produkt-Palette und somit von den Aufbereitungsverfahren abhängig. Die Tabelle 14 gibt einen Überblick über derzeit anfallende Arten und Mengen von Abwässern.

Tabelle 14 – Anfall und Zusammensetzung von Kaliabwässern im Jahr 2008 bzw. Ende 2011*						
Abwasser	Menge	K	Mg	Na	Cl	SO₄
	<i>Mio. m³/a</i>	<i>g/L</i>	<i>g/L</i>	<i>g/L</i>	<i>g/L</i>	<i>g/L</i>
Hattorf	2008 / 2011*					
Kieseritwaschwasser (KWW-HA)	3,12 / 3,20	7	6	99	167	12
Hartsalzabstoßlösung (HSAL-HA)	2,50 / 2,60	32	47	25	166	50
Rückförderung (RF-HA)	2,59 /	7	6	99	167	12
Haldenwasser (HW-HA)	0,70 / 0,70	23	14	59	180	67
Wintershall						
Kieseritdeckwasser (KDW-WI)	1,20 / 1,52	23	21	91	181	61
Endlauge (E-Lsg-WI)	0,20 / 0,335	27	80	14	254	36
Q-Lösung (Q-Lsg-WI)	0,84 / 0,943	48	47	45	209	55
Rückförderung (RF-WI)	1,30 /	14	24	63	160	26
Haldenwasser (HW-WI)	0,50 / 0,50	24	40	65	179	83
Untereibach						
Q-Lösung (Q-Lsg-UB)	1,73 / 1,470	26	78	15	265	10
Spül- und Sielwässer (SpW-UB)	0,22 / 0,210	5	11	7	44	2
Neuhof-Ellers						
((Flotation))	0,04					
Haldenwasser (HW-NE)	0,70 / 0,70	19	29	50	134	59
* Die Angaben aus dem Versenkantrag beziehen sich auf „Phase 1“, also den <i>status quo</i> . Quelle: K+S (2009 b), K+S (2011 e), Stahl (2008 c)						

Wertstoffverluste

Die Produktionsabwässer und Haldenwässer (Tabellen 15 und 16) enthalten noch erhebliche Konzentrationen an Wertstoffen, die mit den ebenfalls erheblichen Abwasserströmen verloren gehen und (neben den massiven Verlusten durch die Abbaufahren) zu einer insgesamt sehr schlechten Nutzung der Kalilagerstätten beitragen.

Tabelle 16 – Abwasservolumen und verlorene Wertstoffmengen, Werk Werra (Daten: K+S, 2009b)				
<i>Abwasser</i>	<i>Volumen (m³)</i>	<i>Kalium (t)</i>	<i>Magnesium (t)</i>	<i>Chlorid (t)</i>
Anfall (2006)	12.000.000	245.400	370.600	2.086.600
Anfall (2008)	10.300.000	219.900	323.100	1.780.900
Versenkung (2006)	6.100.000	156.100	202.300	1.006.400
Versenkung (2008)	5.300.000	132.900	163.500	915.400
Einleitung (2006)	2.900.000	89.000	168.300	1.080.200
Einleitung (2008)	5.000.000	87.000	159.600	865.500

Tabelle 17 – Abwasservolumen und verlorene Wertstoffmengen, Neuhoof-Ellers (Daten: K+S)				
<i>Abwasser</i>	<i>Volumen (m³)</i>	<i>Kalium (t)</i>	<i>Magnesium (t)</i>	<i>Chlorid (t)</i>
Anfall (2006)	662.026	12.789	19.660	89.283
Versenkung (2006)	640.110	12.399	19.035	86.331
Einleitung (2006)	21.916	390	625	2.952

Für das Werk Neuhoof-Ellers musste die Abwasserversenkung 2008 eingestellt werden. Seither versucht das Unternehmen eine Erlaubnis zum Bau einer Pipeline von Neuhoof-Ellers zum Standort Hattorf zu erlangen, um die anfallenden Mengen von Salzabwässern, insbesondere Haldenwässern, in die Werra zu entsorgen.

Krupp (2007) rechnete für das Werk Werra vor: „Die geförderten Rohsalze haben einen Wertstoffgehalt von 26 bis 27 Prozent. Von der Jahresförderung (Bezugsjahr 2002) von 20,9 Mio. Tonnen Rohsalz werden nur 3,2 Mio. Tonnen Fertigprodukte hergestellt, während 2,2 Mio. Tonnen Wertstoffe ins Abwasser und auf Halde gehen. Dies entspricht einem Ausbringen von weniger als 58 Prozent. Die Gesamteffizienz (Gewinnungsrate mal Ausbringen) des Werkes Werra berechnet sich somit auf maximal $(0,7 \cdot 0,58 = 0,40)$ 40 Prozent! Eine weitere Betrachtung zeigt, dass pro Kubikmeter Abwasser 22,3 kg Kalium und 38 kg Magnesium verloren gehen. Dies entspricht 290.000 Tonnen K und 486.000 t Mg pro Jahr. (Die Kaliumverluste lassen sich auch als 555.000 Tonnen KCl-Dünger (MOP) oder 22,2 Mio. Sack 63er Kalidünger pro Jahr ausdrücken, bzw. 2 Sack Kalidünger je Kubikmeter Abwasser, oder werktäglich 2 Güterzüge voll Kalidünger.)“

An diesen Verhältnissen hat sich seither nichts verbessert. Immerhin wurden mittlerweile aber im Rahmen des sogenannten „360 Millionen Euro Maßnahmenpaketes“ einige Verbesserungen in die Wege geleitet (Tabelle 18). Dadurch sollen beispielsweise die Kali-Verluste im Abwasserstrom um 30 Prozent gemindert werden können. Allein die jährlich erwarteten 166.000 Tonnen zusätzlich gewonnenes KCl und 125.000 Tonnen Magnesiumsulfat aus den Abwasserströmen haben einen Marktwert von etwa 50 Mio. Euro, sodass sich die getätigten Investitionen schnell amortisieren dürften.

Tabelle 18 – Effekte der einzelnen Maßnahmen des Maßnahmenpakets auf den Abwasseranfall (K+S, 2009 a, Tabelle 6.3)

Maßnahme	Salzabwasser-reduktion	Einsparung im Salzabwasser (Chlorid)	Einsparung im Salzabwasser (Kalium)	Einsparung im Salzabwasser (Magnesium)	Zusätzliche Wertstoffgewinnung
Eindampfanlage	ca. 2,0 Mio. m ³ /a	ca. 498.000 t/a	ca. 44.000 t/a	ca. 148.000 t/a	ca. 83.000 t/a KCl
ESTA-Anlage	ca. 3,5 Mio. m ³ /a	ca. 577.000 t/a	ca. 25.000 t/a	ca. 25.000 t/a	
Lösungs-tiefkühlung	ca. 50.000 m ³ /a	ca. 41.000 t/a	ca. 44.000 t/a	ca. 19.000 t/a	ca. 83.000 t/a KCl, ca. 95.000 t/a MgSO ₄
Flotation	ca. 0,5 Mio. m ³ /a	ca. 91.000 t/a	ca. 9.000 t/a	ca. 8.000 t/a	ca. 30.000 t/a MgSO ₄
NIS (frachtneutral ab 2016)	keine	Neutral	ca. 44.000 t/a	ca. 107.000 t/a	
Sonstige Maßnahmen	ca. 1,0 Mio. m ³ /a	ca. 126.000 t/a	ca. 3.500 t/a	ca. 7.600 t/a	
Summe	ca. 7 Mio. m³/a	ca. 1,3 Mio. t/a	ca. 169.500 t/a	ca. 314.600 t/a	ca. 291.000 t/a

3.1.5. Alternative Aufbereitungsverfahren

Alternative Aufbereitungsverfahren wurden bereits vom RP Kassel (2007) im Rahmen des Pilotprojekts „Werra Salzabwasser“ sowie vom „Runden Tisch Gewässerschutz Werra/Weser und Kaliproduktion“ (Runder Tisch, 2010) untersucht und mit mehr oder weniger stichhaltigen Argumenten verworfen. Es würde sicher an dieser Stelle zu weit führen, diese Verfahren allesamt erneut zu betrachten und zu bewerten. Stattdessen wird eine Auswahl von Methoden und Prozessen vorgestellt, die aus Sicht des Verfassers einen Beitrag zur Lösung des Abfallproblems bieten könnten und näher untersucht werden sollten.

Verfahren zur Salz-Aufbereitung und Herstellung werden im Abschnitt 3.2.3 behandelt.

Schwereretrennung durch Hydrozyklone

Hydrozyklone oder Fliehkraftabscheider sind Geräte, die in der Lage sind suspendierte Partikel unterschiedlicher Dichten und Korngrößen zu trennen (Abbildung 21). Durch Serienschaltung mehrerer Hydrozyklone lassen sich auch bei geringen Dichteunterschieden gute Trennergebnisse erzielen. Die Systeme sind robust, preiswert und für große Massendurchsätze geeignet.

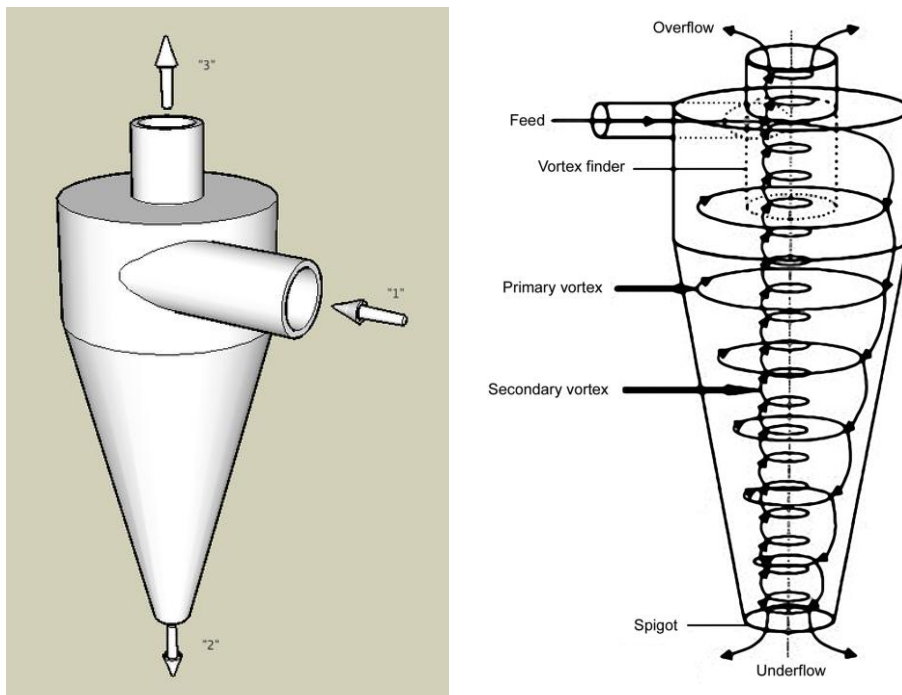


Abbildung 21 – Ansicht und Strömungsregime in einem Hydrozyklon. Die Suspension strömt tangential in den Hydrozyklon ein. Schwere und große Partikel werden durch die Fliehkräfte nach außen beschleunigt und sinken zum unteren Auslass. Leichte und kleine Partikel werden durch die Strömung axial nach oben getragen und fließen über den Überlauf ab.
(Quellen: Wikipedia (2010); Özgen und Yildiz (2010))

Kali-Rohsalze müssten wie bisher aufgemahlen und klassiert werden. Als Trägerflüssigkeit käme eine mit allen Mineralphasen gesättigte Salzlösung in Frage, die im Kreislauf gefahren werden könnte (praktisch kein Abwasser). Im Prinzip würde eine Hydrozyklon-Anlage eine ähnliche Funktion im

komplexen Aufbereitungsprozess erfüllen wie das ESTA-Verfahren. Das ESTA-Verfahren hat zwar den Vorteil, dass es trocken arbeitet, aber gerade deshalb ist es nicht in der Lage den stark hygroskopischen Carnallit abzutrennen, der maßgeblich für den Anfall der Magnesiumchlorid-reichen Abwässer verantwortlich ist. Mithilfe von Hydrozyklonen könnte Carnallit aufgrund seiner geringen Dichte wahrscheinlich gut abgetrennt und konzentriert werden. Dies würde die weitere Aufbereitung sowohl des Carnallits als auch der anderen Salze wesentlich erleichtern und vermutlich auch das Ausbringen deutlich verbessern.

Tabelle 19 – Dichten einiger Salzminerale	
Mineral	Dichte (g/cm ³)
Halit	2,1 bis 2,2
Sylvin	1,98 bis 2,0
Carnallit	1,6
Kieserit	2,57
Anhydrit	2,95 bis 2,98

Nanofiltration

Membranverfahren nutzen die semipermeablen Eigenschaften bestimmter Polymer-Folien. Die Membranen sind für bestimmte Teilchen (Moleküle, Ionen) durchlässig, während andere zurückgehalten werden. Neben dem Membran-Material sind die Durchmesser der Teilchen und ihre Ladungen entscheidend dafür, ob sie die Membrane passieren können. Bei der Umkehr-Osmose beispielsweise können salzige Wässer zu Süßwasser aufbereitet werden, indem die Wassermoleküle mit einem Überdruck durch die Membrane hindurch gepresst werden und ein Filtrat (Permeat) bilden, während die Salz-Ionen aufgrund elektrostatischer Abstoßungseffekte als Konzentrat (Retentat) zurück gehalten werden. Für gesättigte Salzlösungen ist die Umkehr-Osmose nicht geeignet.

Bei der Nanofiltration (Abbildung 22) ist die Membrane auch für kleine und einfach geladene Ionen (Na^+ , K^+ , Cl^-) permeabel, die somit ins Permeat übertreten können. Mehrfach geladene Ionen (Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--}) werden hingegen im Konzentrat zurück gehalten. Das Verfahren könnte sich beispielsweise eignen um KCl aus Q-Lösungen zu gewinnen.

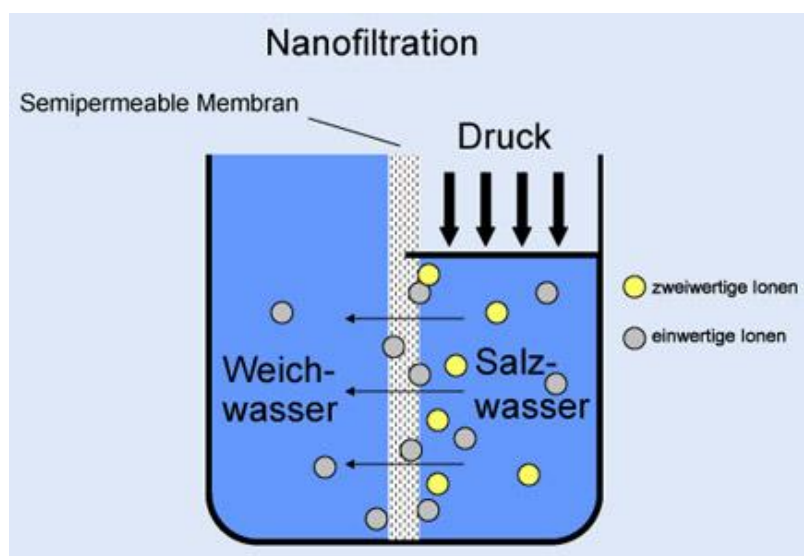


Abbildung 22 – Schema der Nanofiltration (Fumatech, 2011)

3.1.6. Offene Fragen

Es liegen nur sporadische Angaben über die Zusammensetzungen der versenkten Kaliabwässer (vermischte Abwasserströme) vor, und es scheint überhaupt keine Angaben zu den repräsentativen Zusammensetzungen der direkt in die Werra eingeleiteten Salzwässer zu geben. Ebenso liegen keine Angaben zur Zusammensetzung und Menge der eingeleiteten Grubenwässer vom Querort 23 der Grube Springen vor.

Die Mengenangaben in verschiedenen Schriftstücken von K+S über die anfallenden, versenkten und direkt eingeleiteten Abwasserströme differieren teilweise erheblich, sowohl untereinander als auch gegen die beim RP Kassel verfügbaren Werte. Hierdurch drängt sich die Frage auf, wie genau diese Mengen eigentlich ermittelt werden, und welche Angaben verlässlich sind.

In der on-line zugänglichen Datenbank der Flussgebietsgemeinschaft Weser können zwar zahlreiche Daten zur Zusammensetzung des Werra- und Weser-Wassers abgerufen werden, jedoch fehlen Datenreihen zahlreicher Messstellen, bzw. für wesentliche Inhaltsstoffe, bzw. für den Zeitraum vor 2005. Insbesondere fehlen öffentlich zugängliche Zeitreihen (andere Ionen außer Chlorid) zur Ermittlung der diffusen Einträge an den Messstellen zwischen Bad Salzungen und Gerstungen.

Dies führt dazu, dass eine unabhängige Untersuchung und Bewertung der diversen Salzeinleitungen in die Werra und in den Plattendolomit erschwert werden.

Die Betrachtungen zu den diffusen Einträgen sollten außer für Chlorid auch für alle anderen Hauptbestandteile der Kaliabwässer (SO_4 , Na, K, Mg) vorgenommen werden.

Bei K+S werden bislang neben dem ESTA-Verfahren und der Flotation nur diverse Lösungs- und Kristallisationsverfahren eingesetzt. Bei diesen Verfahren bleiben immer Mutterlaugen übrig, die zwar noch hoch wertstoffhaltig sind, aber trotzdem verworfen werden. Eine Erweiterung des Methodenspektrums könnte neue Möglichkeiten erschließen, die das Ausbringen (Anteil des gewonnenen von dem im Rohsalz enthaltenen Wertstoffs) deutlich verbessern. Hier wäre zum einen der Einsatz von Fällungsmitteln zur Entfernung Prozess-störender Begleitstoffe zu nennen, weiterhin wären Hydrozyklone als Dichte-basierte Trennungungsverfahren zu betrachten, sowie Membranverfahren (Nanofiltration). Von zielgerichteten Forschungsansätzen bei K+S in dieser Richtung ist bislang nichts bekannt.

Ein Versuch, eine Art internationale Benchmark für den spezifischen Abwasseranfall bei der Kaliproduktion zu erstellen, scheiterte daran, dass kaum Daten hierüber zu finden waren. Immerhin konnte festgestellt werden, dass Uralkali mittlerweile den spezifischen Anfall von Kaliabwässern auf $0,43 \text{ m}^3$ pro Tonne Rohsalz senken konnte (Uralkali, 2011). K+S konnte den entsprechenden Kennwert auf $0,6 \text{ m}^3/\text{t}$ senken (2009 a).

Salz (Natriumchlorid)

3.2.1 Konventionelle Salzgewinnung

Salz wird auf unterschiedliche Weise gewonnen:

- Bergmännisch, als Steinsalz
- Durch Solungsbergbau als Sole; ggf. Eindampfung in Salinen zu Siedesalz (engl. vacuum salt)
- In Meerwasser-Salinen (und Gradierwerken) (engl. solar salt, sea salt)
- Als chemisches Nebenprodukt

Salz (Natriumchlorid) ist eine wichtige Grundchemikalie, die in großen Mengen und unterschiedlichen Qualitäten verbraucht wird. Die K+S-Tochter esco betreibt in Deutschland die drei Steinsalzbergwerke Bernburg (Sachsen-Anhalt), Borth (Niederrhein) und Braunschweig-Lüneburg (Grasleben) sowie die Solungsbetriebe mit Siedesalzanlagen in Borth und Bernburg. In den Niederlanden gewinnt esco durch ihre Firma Frisia Zout B.V. bei Harlingen (Friesland) Sole und stellt daraus Siedesalz her. Neben esco gibt es in Deutschland und der EU eine ganze Reihe weiterer Salzproduzenten (Siehe Tabelle 20 und 21). Viele davon sind, ebenso wie esco, Mitglied in dem Lobby-Verband *EU Salt* mit Sitz in Brüssel (EU Salt, 2011 b), dessen Mitglieds-Firmen etwa die Hälfte der europäischen Salzmenge produzieren.

Tabelle 20 – Produktionskapazitäten der esco Standorte

Standort	Bernburg	Borth	Grasleben	Harlingen (NL)
Steinsalz (t)	2.500.000	2.300.000	1.000.000	-
Siedesalz/Sole (t NaCl)	1.680.000	280.000	-	1.200.000

Quellen: RP Kassel (2006); Stax et al. (2004)

Tabelle 21 – Salzmarkt

Jahr	1995	2005	2006	2007
Deutschland				
Verbrauch D (t)	13.572.984	17.886.376		
Produktion D (t)	13.988.000	18.739.000		
Europa (EU-27)				
Produktion esco (t)		6.100.000		
Produktion EU-27 (t)		56.926.000	56.675.000	
Welt				
Produktion Welt (t)		250.049.000	255.565.000	257.000.000

Quellen: Umweltbundesamt (2007), EU Salt (2011 a), esco (2005)

In Abbildung 23 ist eine Aufteilung des von den *EU Salt* Mitgliedsfirmen produzierten festen Salzes (ohne Sole) nach Gewinnungsverfahren wiedergegeben. Ein Vergleich mit Tabelle 20 macht deutlich, dass außerhalb des K+S-Konzerns Siedesalz einen deutlich höheren Anteil an der Salzproduktion hat. Offensichtlich ist es möglich, einen Großteil des Salzmarktes zu konkurrenzfähigen Bedingungen mit Siedesalz (vacuum salt) zu beliefern.

PRODUCTION OF CRYSTALIZED SALT (000t) - 2005>2007

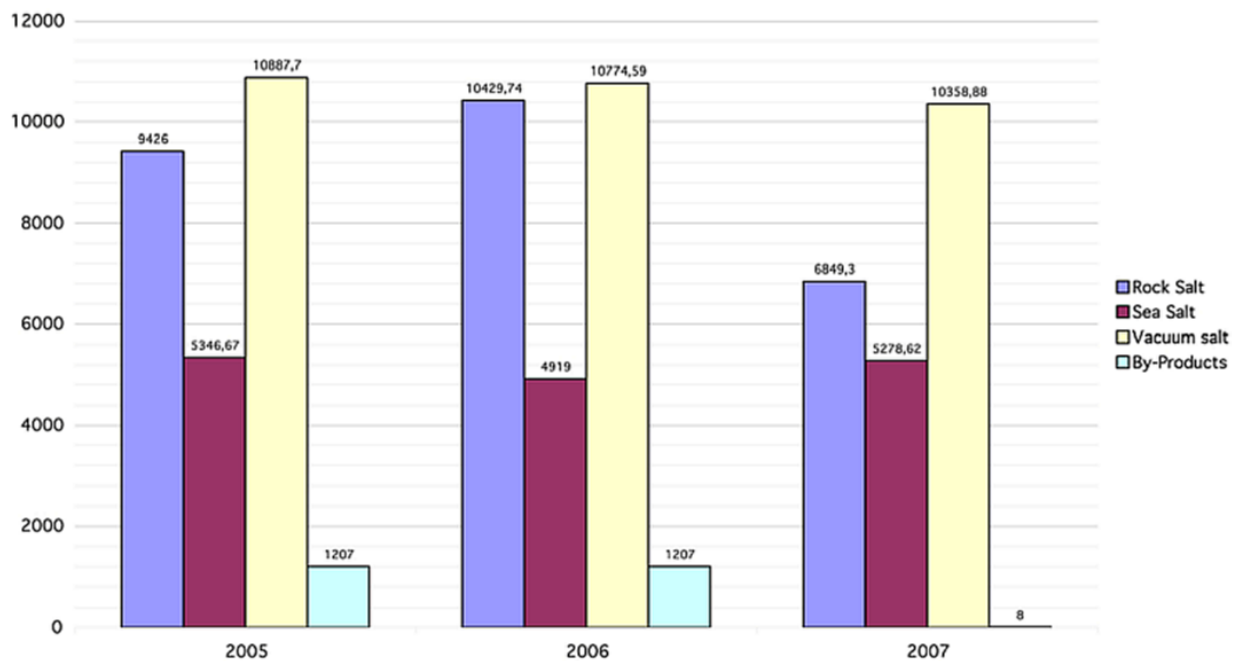


Abbildung 23 – Aufteilung der Salzproduktion (ohne Sole) nach Herstellungsverfahren bei den *EU Salt* Mitgliedsfirmen (EU Salt, 2011 a).

SALES OF CRYSTALIZED SALT (000t)

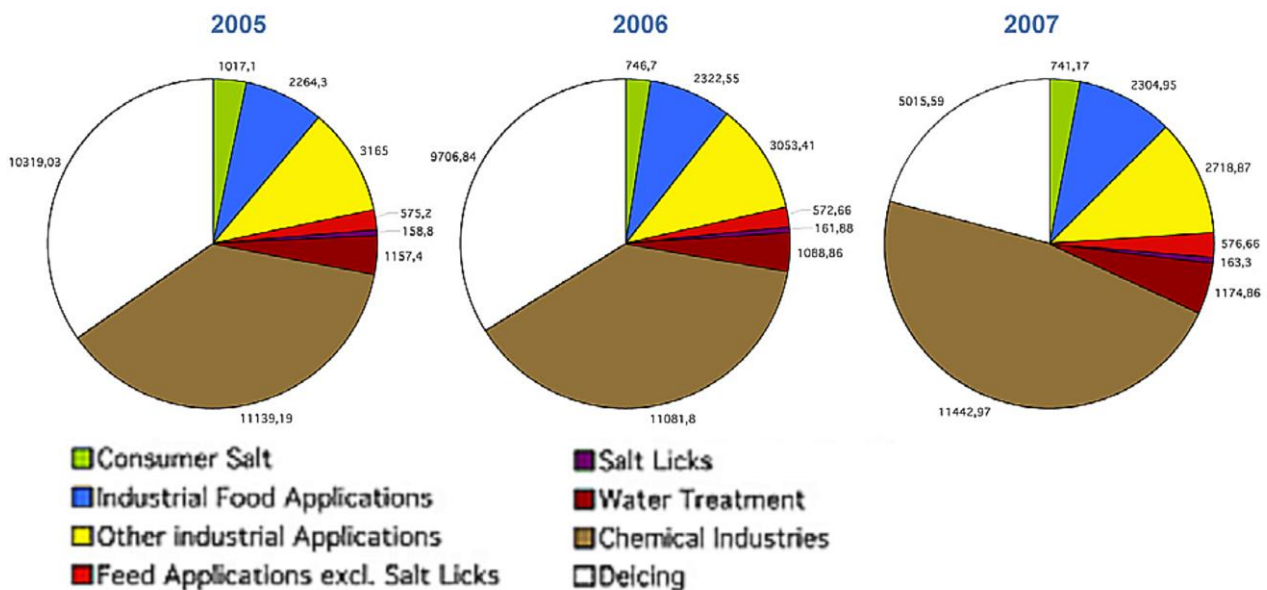


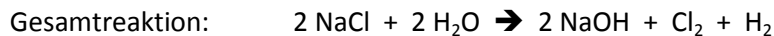
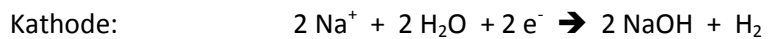
Abbildung 24 – Aufteilung der Salzverkäufe (ohne Sole) nach Anwendungsgebieten bei den *EU Salt* Mitgliedsfirmen (EU Salt, 2011 a).

3.2.2 Verwendung von Salz

Die Anwendungsgebiete für Salz sind sehr divers, jedoch wird in Deutschland der Löwenanteil der Salzproduktion von der Chloralkali-Industrie und der Soda-Industrie sowie vom Winterdienst verbraucht. Nur etwa 3 Prozent werden im Einzelhandel als Speisesalz verkauft. Im Rahmen dieser Studie sollen nur die drei wichtigsten Anwendungsbereiche behandelt werden, die in Deutschland zusammen mehr als 80 Prozent ausmachen.

Chloralkali-Industrie

Salz ist der Ausgangsstoff für die Chlor-Alkali-Elektrolyse. Dabei wird Salzlösung elektrochemisch zersetzt, wobei Natronlauge, Wasserstoff und Chlor als Produkte entstehen:



Wie aus der Gesamtreaktion abzulesen ist, sind die entstehenden Produkt-Mengen durch die Stöchiometrie der Reaktion miteinander gekoppelt (Koproduktion). Aus 1,66 Tonnen NaCl entstehen 1,00 Tonnen Chlor, 1,128 Tonnen Natriumhydroxid (wasserfrei) und 28 kg Wasserstoff. Der Strombedarf liegt im Schnitt (2010) bei 3.358 kWh pro Tonne Chlor (Eurochlor, 2011), wobei moderne Membran-Zellen einen etwas geringeren Bedarf haben. Im Allgemeinen ist das Chlor das stärker nachgefragte Produkt und wirkt so preisbestimmend auf die Natronlauge, aber es kommen immer wieder konjunkturell bedingte Umkehrungen der Verhältnisse vor. Wasserstoff wird bisher als Nebenprodukt angesehen und erst in jüngerer Zeit genutzt (2010 zu 90,4 %; Eurochlor, 2011).

Deutschland ist mit einer Chlorproduktion von 4.497.000 t/a (2010) und einem 45-Prozent-Anteil der größte Chlorproduzent in Europa, gefolgt von Frankreich, Belgien und Holland (Tabelle 22). Die in Europa mit Abstand größte Anlage mit einer Kapazität von 1.585.000 t/a Chlor betreibt DOW Chemical in Stade. Damit ist DOW auch einer der größten Verbraucher für Salz. Allerdings gewinnt DOW das Salz selbst in Form von Sole. Dazu betreibt die Firma den Aussolungsbetrieb Ohrensen, mit 17 Kavernen und einer Jahresproduktion von mehr als 3 Millionen Tonnen NaCl (DOW, 2007). Die Sole wird über eine 27 km lange Pipeline zum Werk auf dem Bützflether Sand gepumpt.

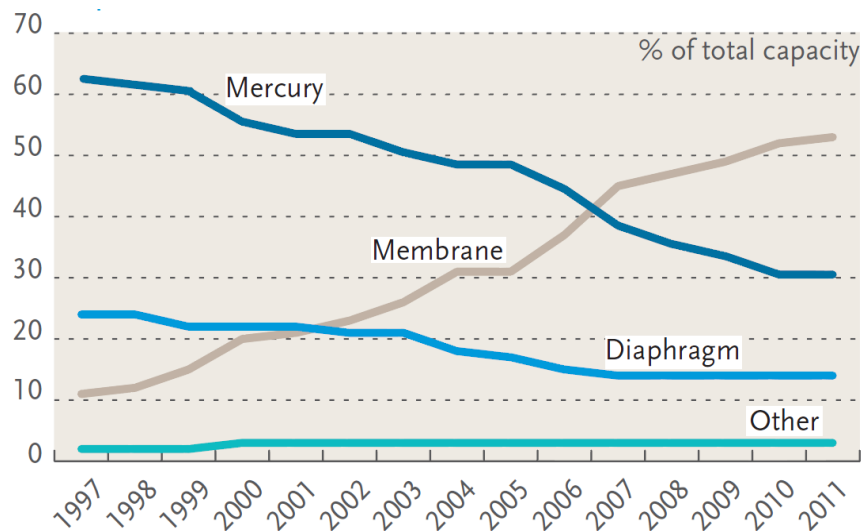


Abbildung 25 – Prozentanteile der verschiedenen Elektrolyse-Verfahren in Europa. (Eurochlor, 2011)

Die in der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzten Amalgam- und Diaphragma-Verfahren werden aus Umweltschutzgründen (Quecksilber, bzw. Asbest) nach und nach durch das Membran-Verfahren ersetzt. Letzteres stellt aber besonders hohe Anforderungen an die Reinheit der eingesetzten Salzlösung, so dass spezifikationsgerecht hergestelltes Siedesalz ein guter Ersatz für die bisher eingesetzte Sole wäre und ein Markt für Recycling-Salz von Kalihalden bestünde.

Tabelle 22 – Chlorstandorte und Kapazitäten in Europa (Quelle: Eurochlor, 2011)

COUNTRY	* COMPANY	SITE	PROCESS	CAPACITY (ooo tonnes)	COUNTRY	* COMPANY	SITE	PROCESS	CAPACITY (ooo tonnes)
Austria	1 Donau Chemie	Brückl	M	70	Italy	41 Altair Chimica	Volterra	M	27
Belgium	3 SolVin	Antwerp	Hg	290		93 Procter and Gamble	Campochiaro	M	20
			M	144		42 Solvay	Bussi	M	25
	4 SolVin	Jemeppe	M	174		44 Syndial	Assemini/Cagliari	M	150
	5 INEOS ChlorVinyls	Tessenderlo ¹	Hg	170		49 Solvay	Rosignano	M	120
			M	270		50 Tessenderlo Chemie	Pieve Vergonte	Hg	42
Czech Rep.	6 Spolana	Neratovice	Hg	135	Netherlands	51 AkzoNobel	Botlek	M	633
	7 Spolchemie	Usti	Hg	61		52 AkzoNobel	Delfzijl	M	109
Finland	8 AkzoNobel	Oulu	Hg	40		54 SABIC	Bergen op Zoom	M	89
	9 Kemira	Joutseno	M	75	Norway	55 Borregaard	Sarpsborg	M	45
France	10 PPChemicals	Thann	Hg	72		56 Elkem	Bremanger	M	10
	11 Perstorp	Pont de Claix	D	170		57 INEOS ChlorVinyls	Rafnes	M	260
	12 ARKEMA	Fos	D	150	Poland	58 Rokita	Brzeg Dolny	Hg	78
			M	150				M	48
	13 ARKEMA	Jarrie	Hg	170		59 Zachem	Bydgoszcz	D	72
	14 ARKEMA	Lavera	Hg	166		60 Anwil	Wloclawek	M	214
			D	175	Portugal	61 Solvay	Povoa	M	26
	15 ARKEMA	Saint Auban	M	20		62 CUF Quimicos Industriais	Estarreja	M	72
	16 Métaux Spéciaux	Pomblière	Na	42				HCl	44
	17 Prod. Chim. d'Harbonnières	Harbonnières	Hg	23	Romania	91 Oltchim	Ramnicu Valcea	Hg	186
	18 Solvay	Tavaux	Hg	240				M	105
			M	120		92 ChimComplex	Borzesti	M	107
	19 Prod. Chim. Loos	Loos	Hg	18	Slovak Rep.	63 Novacke Chemicke	Novaky	Hg	76
Germany	20 BASF	Ludwigshafen	Hg	170	Slovenia	88 TKI Hrastnik	Hrastnik	M	16
			M	215	Spain	64 Ercros	Huelva/Palos	Hg	48
	21 Bayer	Dormagen	M	400		65 Ercros	Sabinanigo	M	30
			HCl	80		66 Ercros	Vilaseca	Hg	135
	22 Bayer	Leverkusen	M	330				M	55
	23 Bayer	Uerdingen	Hg	130		67 EHERSA	Hernani	M	15
			M	110		68 ELNOSA	Lourizan	Hg	34
	24 Bayer	Brunsbüttel	HCl	210		69 Ercros	Flix	Hg	115
	25 Dow	Schkopau	M	250		70 Quimica del Cinca	Monzon	Hg	31
	26 Vinnolit	Knapsack	M	250		71 Hispavic	Martorell	Hg	218
	27 CABB GmbH	Gersthofen	M	45		72 Solvay	Torrelavega	Hg	63
	28 Dow	Stade	D	1030	Sweden	75 INEOS ChlorVinyls	Stenungsund	Hg	120
			M	555	Switzerland	77 CABB AG	Pratteln	Hg	27
	29 AkzoNobel	Ibbenbüren	Hg	125	UK	82 INEOS ChlorVinyls	Runcorn	Hg	277
	30 AkzoNobel	Bitterfeld	M	88				M	400
	31 Evonik Degussa	Lülsdorf	Hg	137		85 Brenntag	Thetford	M	7
	32 INEOS ChlorVinyls	Wilhelmshaven	Hg	149	TOTAL				12544
	33 AkzoNobel	Frankfurt	Hg	167			Non members		165
	34 Solvay	Rheinberg	D	110			Members (98,7%)		12379
			M	85					
	35 VESTOLIT	Marl	M	260					
	36 Vinnolit	Gendorf	M	180					
	37 Wacker Chemie	Burghausen	M	50					
Greece	38 Hellenic Petroleum	Thessaloniki	Hg	40					
	94 Kapachim	Inofita Viotias	M	4					
	95 Unilever Knorr	Marousi	M	20					
Hungary	39 BorsodChem	Kazincbarcika	Hg	131					
			M	160					
Ireland	40 MicroBio	Fermoy	M	9					

Process: Hg: Mercury M: Membrane D: Diaphragm HCl: Electrolysis of HCl to Cl₂ Na: molten salt electrolysis / Company names in italics are not Euro Chlor members

Besonders hohe Anforderungen an die Reinheit der Elektrolyse-Lösung stellt das moderne Membran-Verfahren (Abbildung 26) (Siehe auch Tabelle 23 und vergleichsweise 28).

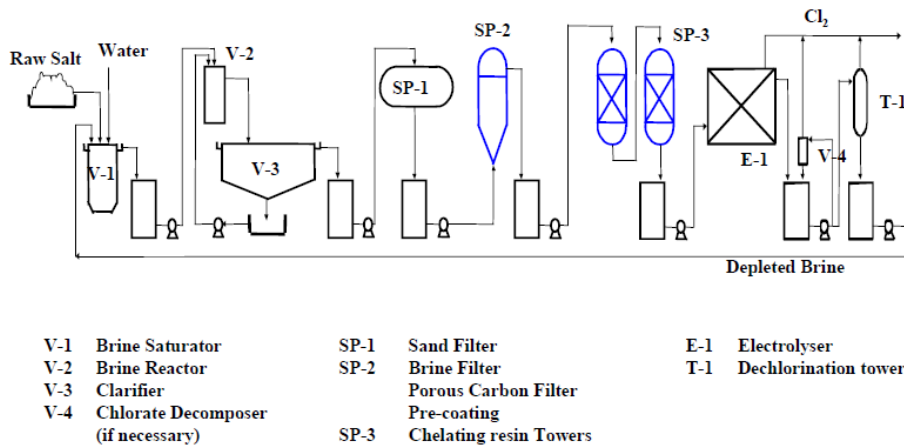


Abbildung 26 – Mögliches Anlagenkonzept für eine Lösungsreinigung beim Membran-Verfahren. (Europäische Kommission, 2001)

In Abbildung 26 ist eine von zahlreichen Varianten zur Salzreinigung für das Membran-Verfahren dargestellt. Bei der üblichen Verwendung von hochwertigem Siedesalz können die Stufen V-2 und V-3 entfallen; die Filtration und der Ionenaustausch sind in jedem Fall erforderlich, weil Ca und Mg auf sehr geringe Konzentrationen reduziert werden müssen. Die Bevorzugung von Siedesalz mit einer typischen Reinheit von ca. 99,95% NaCl hat auch den Grund, dass bei der Kristallisation Fremdionen aus dem Kristallgitter des Siedesalzes bereits weitgehend ausgeschlossen werden.

Bei der Verwendung von Steinsalz oder von Rohsole (DOW in Stade) muss zunächst eine chemische Solereinigung erfolgen. Beim konventionellen Kalk-Soda-Verfahren werden durch Zugabe von Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) die Magnesium- und Sulfat-Ionen gleichzeitig ausgefällt, und zwar als Gemisch aus Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Anschließend werden die (wegen der merklichen Löslichkeit von Gips bzw. Anhydrit) verbliebenen Calcium-Ionen durch Zugabe von Soda als Calciumcarbonat gefällt und abfiltriert.

Einfacher ist die Fällung der Erdalkalien mit Natronlauge, die gerade bei der Chlor-Alkali-Industrie als Ko-Produkt zum Selbstkostenpreis verfügbar ist.

Tabelle 23 – Elektrolyseverfahren der Chloralkali-Industrie

	Amalgam-Verfahren	Diaphragma-Verfahren	Membran-Verfahren
Primäre Solereinigung	Ca < 2 mg/L Mg < 1 mg/L SO ₄ < 5 mg/L	Ca < 2 mg/L Mg < 1 mg/L SO ₄ < 5 mg/L	Ca < 2 mg/L Mg < 1 mg/L SO ₄ < 5 mg/L
Sekundäre Solereinigung			Ca+Mg < 20 ppb Sr < 40 ppb Ba < 500 ppb SiO ₂ < 10 ppm I < 0,2 ppm Fe < 1 ppm Ni < 10 ppb HM < 0,1 ppm Al < 0,1 ppm SO ₄ < 6 g/L ClO ₃ < 20 g/L
Quelle: Europäische Kommission (2007)			

Wacker (2011) bietet ein Industriesalz für die Chlor-Alkali-Elektrolyse an mit folgenden Spezifikationen:

WACKER

Produktdaten

Spezifikationsdaten	Prüfmethode	Wert
Natriumchlorid Toleranz: -0,5%		> 99 %
Calciumsulfat (als Sulfat) Toleranz: +0,2%		< 0,2 %
Typische Allgemeine Eigenschaften	Prüfmethode	Wert
Feuchte		≤ 0,3 %
Schüttdichte		1200 - 1500 kg/m ³
H ₂ O-Unlösliches Toleranz: +0,5%		< 1 %
Korngrößenverteilung		0 - 5 mm
Kornklasse 0 - 0,16 mm Toleranz: + 2%		< 5 %
Kornklasse > 5,0 Toleranz: + 2%		0 %
technisch staubfrei		

Die Angaben unter "Typische Allgemeine Eigenschaften" stellen Richtwerte dar und sind nicht zur Erstellung von Spezifikationen bestimmt. Einzelne Eigenschaften (z.B. Feuchte) können auf Wunsch angepasst werden.

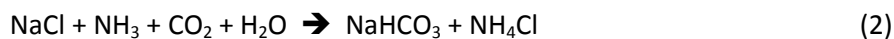
Soda-Industrie

Nach der Chlor-Alkali-Industrie ist die Soda-Industrie der wichtigste Verbraucher von Salz. Im Gegensatz zu den USA und einigen anderen Ländern die über natürliche Soda- bzw. Trona-/Natron-Lagerstätten verfügen, wird in Europa und den meisten anderen Regionen die Grundchemikalie Soda (Na_2CO_3) auf synthetischem Weg, heute ausschließlich nach dem Solvay-Verfahren, gewonnen:

Beim Solvay-Prozess wird zunächst aus Kalkstein Branntkalk hergestellt:



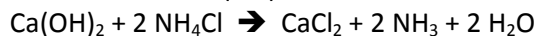
Das entstehende Kohlendioxid wird durch eine hochkonzentrierte mit Ammoniak angereicherte Natriumchlorid-Lösung geleitet, wodurch Natriumhydrogencarbonat und Ammoniumchlorid gebildet werden. Das NaHCO_3 fällt dabei als Feststoff aus:



Das Natriumhydrogencarbonat wird durch Erhitzen auf 200°C in Natriumcarbonat, Kohlendioxid und Wasser zersetzt:



Das anfallende Kohlendioxid wird in (2) wieder in den Prozess eingespeist. Ammoniak aus dem Ammoniumchlorid wird durch Umsetzung mit Calciumhydroxid aus (1) zurück gewonnen:



Der Solvay-Prozess kann in folgender Summengleichung zusammengefasst werden:



Das Calciumchlorid fällt dabei als Produktions-Abwasser an (8,5 bis $10,7 \text{ m}^3$ Abwässer pro Tonne erzeugtes Soda; Europäische Kommission (2007)). Der Energieverbrauch liegt bei $9,7 - 13,6 \text{ GJ/t}$ Soda. Pro Tonne Soda werden 1,6 Tonnen NaCl und 1,1 Tonnen Kalk verbraucht.

Soda wird größtenteils bei der Herstellung von Glas verwendet, sowie zur Neutralisation von Säuren und bei der Herstellung von Waschmitteln.

Tabelle 24 (Europäische Kommission, 2007) gibt einen Überblick über die Produktions-Kapazitäten im Bezugsjahr 2002. Allerdings findet bei den Soda-Herstellern seit Jahren ein starker Wettbewerb statt, aufgrund dessen sich die Verhältnisse laufend ändern.

Tabelle 24 – Weltweite Soda-Kapazitäten (2002) (Europäische Kommission, 2007)								
Production capacity million t/year	EU-25	Rest of Europe*	North America	Latin America	Asia	Africa	Oceania	Total
Solvay process	7.7	6.6		0.5	9.7	0.1	0.4	25
Na minerals process			11.6		0.5	0.6		12.7
Others	0.1	0.8			3.7			4.6
Total	7.8	7.4	11.6	0.5	13.9	0.7	0.4	42.3
*Rest of Europe – soda ash capacity in Russia, Ukraine, Turkey, Romania, Bulgaria and Bosnia								

Tabelle 25 – Europäische Soda-Hersteller (2002)

(Quelle: Europäische Kommission, 2007, ergänzt vom Verfasser)

Producers	Country - location	Capacity (kt/year)	Plant start-up (*)
Solvay	France – Dombasle	700	1874
- " -	Germany – Rheinberg	600	1903
- " -	Germany – Bernburg	540	1883
- " -	Spain – Torrelavega	950	1908
- " -	Italy – Rosignano	1020	1917
- " -	Portugal – Povia	230	1934
- " -	Austria – Ebensee (1)	160	1885
- " -	Bulgaria – Devnya	1200	1954
Brunner Mond	United Kingdom – Northwich (2) (Winnington/Lostock)	1000	1873
- " -	The Netherlands – Delfzijl	375	1958
Novacarb	France – La Madeleine	600	1884
Ciech	Germany – Stassfurt (3)	450	1886
- " -	Poland – Janikowo	550	1957
- " -	Poland – Inowroclaw	550	1879
Soda Sanayii	Turkey – Mersin	800	1975
Ciech	Romania – Govora (4)	400	1960
GHCL	Romania – Ocna Mures (5)	310	1894
SSL	Bosnia – Herzegovina	260	1893
BASF	Germany – Ludwigshafen	65	-
Total	EU-25 + 4 Countries	10760	1873 – 1975

(*) All these plants have been revamped several times in order to implement technology upgrade and plant capacity has been increased progressively to follow market demand.

- (1) Produktion aufgegeben in 2004
 (2) Brunner Mond 2006 von der indischen Tata Chemicals Ltd (TCL) übernommen
 (3) Sodawerk Stassfurt 2007 an die polnische Ciech SA verkauft
 (4) S.C. Uzinele Sodice Govora 2006 an die polnische Ciech SA verkauft
 (5) S.C. BEGA UPSOM Ocna Mureş 2005 von der indischen GHCL übernommen

Die Anforderungen an die Reinheit des Salzes bzw. der gesättigten Salzsole sind weniger streng als bei der Chloralkali-Elektrolyse. Tabelle 26 (Europäische Kommission, 2007) gibt die Spezifikation wieder.

**Tabelle 26 – Typische Reinheiten
 von Roh-Sole und gereinigter Sole
 beim Solvay-Verfahren.
 (Europäische Kommission, 2007)**

Composition (g/l)	Raw brine	Purified brine
Na ⁺	120 – 125	115 – 125
Cl ⁻	186 – 192	180 – 190
SO ₄ ²⁻	2.4 – 10	2.6 – 8.5
Ca ²⁺	0.8 – 1.7	0 – 0.2
Mg ²⁺	0 – 1.5	0 – 0.1
CO ₃ ²⁻		0.4 – 0.9
OH ⁻		0 – 0.3

Zusammen gerechnet belaufen sich die deutschen Soda-Kapazitäten (ohne BASF; dort fällt Soda als Nebenprodukt eines anderen Prozesses an) auf rund 1.600.000 Tonnen pro Jahr, entsprechend einem Salz-Bedarf von 2.560.000 t NaCl.

Winterdienst

Der Salzverbrauch im Winterdienst ist stark durch das Wetter beeinflusst. Im harten Winter 2005 wurden in Deutschland ca. 3,5 Millionen Tonnen, im wärmeren Winter 2008 nur etwa 1,7 Millionen Tonnen Auftausalz verbraucht (Süddeutsche, 2010). Die K+S Tochter esco gibt den Anteil des Winterdienstes am Salzverbrauch mit ca. 33 Prozent an (esco, 2005).

Wegen der Bedeutung des Auftausalz-Geschäfts hat esco eine eigene Vertriebsgesellschaft, die Deutsche Straßendienst GmbH (DSD), die eine 100-prozentige Tochter der esco GmbH und damit auch vom K+S Konzern ist. Die nachfolgende Tabelle 27 ist aus einer aktuellen Preisliste der DSD zusammengestellt und gibt einen Überblick über die Preisgestaltung bei Auftausalz.

Tabelle 27 – Auszug aus der Preisliste der DSD (2011)

Produkt	Preise in Euro/t im Lieferzeitraum			
Auftausalz	Frühbezug 1. Staffel 01.04.–31.05.2011	Frühbezug 2. Staffel 01.06.–31.07.2011	Frühbezug 3. Staffel 01.08.–30.09.2011	Winter 01.10.–31.03.2012
Preiszone 1	66,50 €	69,50 €	73,50 €	84,00 €
Preiszone 2	69,00 €	72,00 €	76,00 €	86,50 €
Preiszone 3	70,00 €	73,00 €	77,00 €	87,50 €
Preiszone 4	72,50 €	75,50 €	79,50 €	90,00 €

Diese Preise verstehen sich für Lieferungen von losem Auftausalz im Kipper-LKW (25/26 t) an eine Empfangsstelle, frei abgekippt vor/in die Salzhalle.

Produkt	Preise in Euro/t	
Natrium-chloridsole	22,5 %	26,5 %
Preiszone 1	52,00 €	57,00 €
Preiszone 2	54,00 €	59,00 €
Preiszone 3	55,00 €	60,00 €
Preiszone 4	57,00 €	62,00 €

Diese Preise verstehen sich für Lieferungen von Winterdienstlösungen in ganzen Tank-LKW von 24/25 t frei ausgepumpt an eine Empfangsstelle. Des Weiteren gelten die Preise für Winterlieferungen vom 1. Oktober bis 31. März. Für Lieferungen im Zeitraum 1. April bis 30. September gilt ein Abschlag von 5 €/t für alle Winterdienstlösungen.

Die Anforderungen an Streusalz (Auftausalz) für den Winterdienst sind in den TL-Streu (Technische Lieferbedingungen für Streustoffe des Straßenwinterdienstes) (FGSV, 2011) spezifiziert.

Typische Produkte haben > 95% NaCl und < 0,5% Calciumsulfat (als Sulfat) und müssen ein bestimmtes Kornspektrum mit Korngrößen < 5 mm und einem Anteil an Unterkorn (< 0,16 mm) < 5% einhalten.

3.2.3 Recycling-Verfahren

Die SAVE-Verfahren

SAVE ist ein Acronym für Sanierung und Verwertung und bezieht sich ursprünglich auf NaCl-reiche Rückstandshalden der Sylvinit-Aufbereitung, wurde aber in der Folge modifiziert um auch auf Rückstandshalden der Hartsalz-Aufbereitung angewendet werden zu können (SAVE-2). Eine weitere Variante (SAVE-Endlaugen) wurde entwickelt, um die Kaliabwässer zu verwerten. Die nachfolgenden Ausführungen sind weitgehend aus den Patentanmeldungen zusammengestellt (Krupp, 2000, 2001 a, 2001 b).

SAVE-Verfahren

Lösen – Es ist das Ziel, die Rückstände aufzulösen und Halden nach und nach durch Auflösung abzutragen. Durch jahrzehntelange Einwirkung von Feuchte und Niederschlag sind die überwiegend aus Salzen bestehenden Rückstands-Halden zu einer festen Masse rekristallisiert. Günstiger als eine maschinelle Gewinnung wäre daher eine *in situ* Auflösung durch Pumpbetrieb (Wasserstrahl, Beregnung, etc.). Die Haldenlösung kann in den Ringgräben um die Halden aufgefangen werden. Versickernde Lösung kann durch Abpumpen des Grundwassers unter der Halde rückgeführt und wieder zur Haldenauflösung verwendet werden (Abbildung 27).

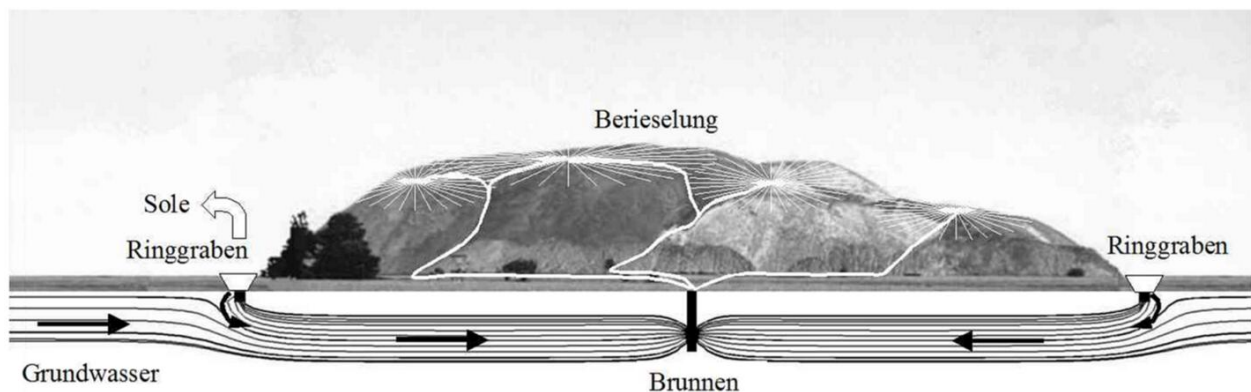


Abbildung 27 – Solegewinnung durch Beregnung einer Kalihalde. Das Beregnungswasser wird aus der Versalzungsflut im Grundwasser-Abstrom der Kalihalde gefördert.

Klären – In nachgeschalteten Absetz- und Klärbecken wird aus der schlammbeladenen Suspension eine durch Sedimentieren, Dekantieren, Abziehen und Filtrieren eine weitgehend klare, gesättigte Lösung hergestellt, außer NaCl untergeordnet KCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$, KBr und weitere Nebenbestandteile und Spuren anhält). In diesem Verfahrensschritt werden außerdem Schäume (aus Aufbereitungshilfsmitteln) von der Lösung abgetrennt, indem die Lösung unterhalb der Schaumschicht abgezogen wird.

Ausfällen von Erdalkalien – „Klassische Methoden“ (Reimer und Thieme, 1982): **Kalk-Soda-Verfahren:** Durch Zugabe von Kalkmilch werden gelöste Magnesium-Ionen als Hydroxid und gelöstes $CaSO_4$ teilweise als Gips oder Anhydrit ausgefällt. In einem nächsten Schritt wird durch Zugabe von Soda das verbliebene gelöste Calcium weitgehend als Carbonat gefällt und abgetrennt. **Lauge-Soda-Verfahren:** Durch Zugabe von NaOH werden gelöste Magnesium-Ionen als Hydroxid. In einem nächsten Schritt wird durch Einleiten von CO_2 (z.B. Rauchgas) das verbliebene gelöste Calcium weitgehend als Carbonat gefällt und abgetrennt.

„Alternative Methode“: Alternativ kann Kalkmilch (Brantkalk) aber auch schon dem Auflöse-Wasser zugegeben werden, so dass die Fällungsprodukte direkt mit dem Schlamm absedimentieren können.

Vorteilhaft ist auch, dass Kieserit-Körner sich dabei mit einer Haut von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ überziehen und Gips- bzw. Anhydrit-Körner mit einer Haut von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, die eine Auflösung dieser Phasen erschweren und verlangsamen. Nach Abtrennung der Lösung wird diese durch Einleitung von CO_2 (z.B. Rauchgas des Blockheizkraftwerkes, oder Umgebungsluft) neutralisiert und das verbliebene gelöste Calcium teilweise als Carbonat gefällt und abgetrennt. Zur Entfernung von noch in Lösung verbliebenem CaSO_4 wird die Lösung nun mit Kristallkeimen geimpft und erhitzt, z.B. auf 150°C , wodurch über 90 % des CaSO_4 als Anhydrit abgeschieden wird, bevor die Lösung in die Vakuum-Kristallisation geht.

NaCl-Kristallisation – Die geklärte, gefilterte und vorerwärmte Lösung (=> Lösung B) wird bei erhöhten Temperaturen eingedampft, wobei der größte Teil des gelösten NaCl durch Kristallisation in Vakuum-Kristallisatoren mit Mehrstufen-Verdampfung oder Brüdenkompression gewonnen wird. Die Eindampfung erfolgt bis zur Sättigung bezüglich weiterer Salz-Phasen (z.B. KCl, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , oder $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$). Die bis dahin anfallenden NaCl-Kristalle werden abgetrennt, evtl. gemahlen, gewaschen, klassiert, zentrifugiert, getrocknet und zum fertigen Produkt verarbeitet (Vakuum-Salz). (Vergleiche Emons und Walter (1984); Ullmann, 17: 194ff.)

Produkte/Restsalze – An dieser Stelle des Prozesses ist bereits ca. 95 % des eingesetzten Rückstandsmaterials zu Vakuum-Salz verwertet. Die nach Abtrennung der NaCl Kristalle verbleibende Mutterlauge enthält neben NaCl die angereicherten Reste von KCl, Na_2SO_4 , KBr, Na_2CO_3 , etc.. Diese Lösung kann z.B. vollständig eingedampft und/oder in anderen Aufbereitungsverfahren weiter auf Haupt- und Nebenbestandteile verarbeitet werden.

Wärmehaushalt – Betrachtet man den Gesamtprozess, so ist der Wärmetransport im Wesentlichen an den Wasser-/Dampfkreislauf gekoppelt. Die am Ende der Vakuum-Kristallisationsprozesse anfallenden Brüden werden daher zur Vorwärmung der Lösung B verwendet, das kondensierte Wasser wird zur Lösung von neuem Haldenmaterial im Kreislauf geführt. Die trotz Kreislaufführung unvermeidlichen Wärmeverluste (Wärmeleitung, Verdunstung) müssen durch externe Wärmezufuhr, z.B. aus einem zu errichtenden Blockheiz-Kraftwerk (BHKW) ausgeglichen werden. Der überschüssige Strom des BHKW kann ins Netz eingespeist werden. Hierdurch kann sich das Blockheizkraftwerk praktisch selbst finanzieren.

Wasserhaushalt – Aufgrund der Kreislaufführung des Wassers und der Nutzung von Niederschlagswasser wird, trotz einiger Verluste (Verdunstung, Haftwasser an Kristallisat) voraussichtlich kein zusätzliches Wasser benötigt. Sollte sich durch Nutzung des gesammelten Haldenabwassers (Niederschlag) dagegen ein Wasserüberschuss einstellen, so könnte durch Ableitung von kondensiertem Brüdenwasser (praktisch destilliertes Wasser) die Wasserbilanz im Prozess ausgeglichen werden.

SAVE-2-Verfahren

Das SAVE-2-Verfahren ist eine Weiterentwicklung zur Gewinnung von Salz (NaCl), Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Kalisalz-Resten aus solchen Rückstandshalden, welche auch nennenswerte Mengen an Magnesium-Salzen, insbesondere Carnallit, Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bzw. seine Hydratisierungsprodukte, enthalten.

Die Schwierigkeiten durch hohe Carnallit- und Kieserit-Gehalte und andere Erdalkalisalze bestehen darin, dass deren Komponenten zusammen mit dem Fällungsmittel Branntkalk in erheblichen Mengen als gemischte Fällungsschlämme anfallen, die schwer weiter zu verarbeiten sind und entsorgt werden müssten. Diese Nachteile werden durch das SAVE-2-Verfahren in einen wirtschaftlichen Vorteil umgekehrt, indem Magnesium- und Sulfat-Gehalte getrennt gefällt und zu Produkten verarbeitet werden. Dazu wird bei der Solereinigung zunächst nur das gelöste Magnesium

in Form von Magnesiumhydroxid gefällt. Dies geschieht nicht mit Branntkalk, der wegen der gleichzeitig vorliegenden Sulfatgehalte Gips bildet, sondern mit eingeleitetem Ammoniak-Gas.

Nach Filtration wird dann im nächsten Schritt das Sulfat mit Hilfe von Branntkalk zu Gips umgesetzt. Gleichzeitig wird das zuvor gebildete Ammonium-Ion wieder zu Ammoniak umgesetzt und kann als Gas zurückgewonnen werden. Magnesiumhydroxid und Gips können nach Auswaschen der Salzgehalte filtriert, getrocknet und vermarktet werden.

Nach der Fällung von Magnesiumhydroxid und Gips und einer Nachreinigung kann die Sole nun konventionell auf Siedesalz verarbeitet werden. Da die Sole neben NaCl noch Kalium und Sulfat enthält, können nur etwa 90 % des enthaltenen NaCl gewonnen werden. Der Rest verbleibt zusammen mit Kalium und Sulfat in der Mutterlauge, wo diese Komponenten sich anreichern. Nach kompletter Eindampfung der Mutterlauge in einem separaten Schritt kann das gewonnene Salzgemisch wieder auf Kalisalze verarbeitet werden.

Das Kondensat der Vakuum-Kristallisation wird zur Auflösung von neuem Haldenmaterial zum Anfang des Prozesses zurück geführt. Eventuell immer noch enthaltene Ammoniak-Spuren werden dort in den Kreislauf zurück geführt.

Reststoffe - Als Reststoffe des SAVE-Prozesses fallen bei der Haldenauflösung Schlämme an, die im Wesentlichen aus Ton, Gips und Anhydrit bestehen. Typischerweise sind dies ca. 5 Prozent des ursprünglichen Haldenvolumens. Weiterhin fallen voraussichtlich geringe Mengen von Filtersanden an, die zur Abtrennung von Ton etc. eingesetzt werden sollen. Diese Schlämme und Filtersande könnten z.B. nach Entwässerung als Versatz in die Kali-Bergwerke zurück gebracht werden, oder auf dem Haldengelände deponiert und nach natürlicher Entsalzung rekultiviert werden.

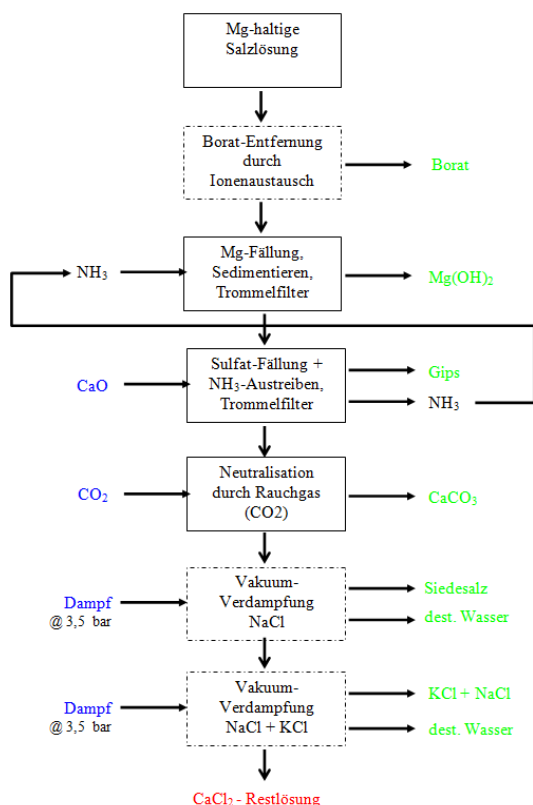


Abbildung 28 - Flussdiagramm des SAVE-Prozesses. Blau: Material- und Energie-Einsatz, Grün: Produkte, Rot: Abfälle.

SAVE-Endlaugen

Diese dritte Variante des SAVE-Verfahrens baut auf SAVE-2 auf und dient der Gewinnung von Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Salz (NaCl), Kaliumchlorid (KCl) sowie gegebenenfalls Borsäure (H_3BO_3), und Calciumchlorid (CaCl_2) aus Endlaugen der Kaliwerke oder aus vergleichbaren konzentrierten Salzlösungen natürlicher oder technischer Herkunft (Solen, „Laugen“, Bitterns, Salzseen, Formationswässer, Haldenabwässer, etc.). Solche Lösungen fallen weiterhin auch während der nasschemischen Aufbereitung von Hartsalzen und Carnalliten, sowie beim Solungsbergbau und bei der solenden Herstellung von Kavernen im Salzgebirge an.

Vorbehandlung der Endlauge: Eine Filtration kann notwendig sein, sofern die Sole Schwebstoffe enthält.

Entfernung von Borat – Salzlösungen können je nach Herkunft signifikante Borat-Konzentrationen aufweisen, die bei der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Fällung durch Adsorption oder Bildung unlöslicher Verbindungen in das Magnesiumprodukt gelangen können. Aber insbesondere bei Feuerfest-Anwendungen dürfen die Bor-Gehalte Werte von 0.1 ppm B im MgO-Produkt nicht überschreiten. Daher kann an dieser Stelle eine Borat-Entfernung mit hochselektiven Ionenaustauschern, die Stand der Technik ist (Nedmag, 2001), erfolgen. Bei der Regenerierung der Austauscher mit HCl können Borsäure bzw. Borate als Nebenprodukte gewonnen werden.

Mg(OH)₂-Fällung – Die so vorbehandelte Sole wird zunächst mit einer mindestens äquivalenten Menge Ammoniak-Gas (Ammoniumhydroxid) behandelt, wodurch Magnesium-Ionen quantitativ als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ausgefällt werden. Zur Fällung ist neben der Animpfung mit gealtertem bzw. kristallinem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ eventuell ein Zusatz eines Flockungs-Hilfsmittels sinnvoll. Das gefällte Produkt wird z.B. in Absetzbecken und Trommelfilterpressen abgetrennt, gewaschen und z.B. als Dispersion, als getrocknetes Produkt, oder in kalzinierter Form vermarktet.

Fällung von Gips mit Branntkalk / Austreiben von NH_3 – Die von Magnesium-Ionen befreite Sole wird erst jetzt mit CaO (Branntkalk) behandelt, der mit Wasser die Base $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bildet. Diese reagiert mit der Brönstedt-Säure NH_4^+ zu NH_3 , das als Gas ausgetrieben und zur Wiederverwendung zurückgewonnen wird (Vgl. Ammoniak-Rückgewinnung beim Solvay-Verfahren zur Sodaherstellung). Gleichzeitig wird das Sulfat der Sole als Gips gefällt. Die Reaktionswärme aus dem stark exothermen Lösch-Vorgang des CaO wird genutzt um die Gipsfällung und das Ammoniak-Austreiben weiter zu begünstigen.

Da bei Endlaugen und vergleichbaren Solen die molare Mg-Konzentration gegenüber dem Sulfat praktisch immer deutlich überwiegt, wird nur der zum Sulfat äquivalente Teil des zugegebenen Calciums als Gips gewonnen. Der Rest des Calciums geht als CaCl_2 Komponente in Lösung. Der gefällte bzw. durch Reaktion mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entstandene Gips kann sedimentiert, gewaschen und von Haftwasser befreit werden und als Ersatz für Naturgips eingesetzt werden. Die verbleibende Restlauge ist nun eine CaCl_2 -NaCl-dominierte Salzlösung.

Vakuum-Eindampfung – Bei der Vakuum-Verdampfung wird in einer ersten Stufe bis zur Sättigung mit KCl eingeeengt. Das gewonnene NaCl hat zwar Verunreinigungen im Promille-Bereich (Calcit, Gips), ist aber für einfache Anwendungen (Auftausalz, etc.) durchaus brauchbar. Interessanter ist der nächste Eindampfungsschritt bis zur Sättigung mit Calciumchlorid, die erst bei sehr hohen CaCl_2 -Konzentrationen eintritt. In dieser zweiten Stufe fallen KCl und NaCl nebeneinander als Kristallisat an und können einer Rückgewinnung des KCl nach der Heißlöse-Methode für sylvinische Kalirohsalze (Ullmann 1977; Singewald 1988, 1991) zugeführt werden. So können aus typischen Endlaugen 30 bis 40 kg KCl pro m^3 zurückgewonnen werden.

Ob man die danach verbleibenden hochkonzentrierten CaCl_2 -Lösungen noch weiter verarbeitet, hängt im Wesentlichen von den Absatzmöglichkeiten für große Mengen CaCl_2 ab. Calciumchlorid fällt unter anderem bei der Soda-Herstellung nach dem Solvay-Verfahren bereits in großen Mengen an, so dass die Lösungen an dieser Stelle wohl verworfen werden müssen. In diesem Prozess wird letztendlich aus einer MgCl_2 -Endlauge eine CaCl_2 -Endlauge. Allerdings hat sich durch die Rückgewinnung von Wertstoffen ihr Volumen und ihre Salzfracht gegenüber den Anfangswerten auf ca. $\frac{1}{4}$ verringert und das ökologisch problematische Magnesium wurde durch Calcium ersetzt.

SAVE-Produkte

Im Labormaßstab ist es gelungen mit den einfachen Schritten des SAVE-Prozesses aus Rückstandssalzen zweier Kalihalden Siedesalz hoher Qualität herzustellen. Analysen und Vergleichswerte sind in Tabelle 28 zusammengestellt.

Tabelle 28 – Spurenelemente von SAVE-Siedesalz, sowie Vergleichswerte (Krupp, 2003)					
Element	Methode	Probe 1 /ppb	Probe 2 /ppb	K+S Siedesalz /ppb (%)	Grenzwerte Membranzelle (Asahi Glass Co) /ppb
NaCl		>99,95 %	>99,95 %	>99,9 %	
Ca+Mg		255	139	30 000	< 20
B	ICP/AES	19	5,3	-	-
Mg	ICP/AES	4,1	<0,7	10 000 (0,001 %)	-
Al	ICP/MS	127	405	-	< 100
Si	ICP/AES	722	109	-	-
P	RFA	<100 000	<100 000	-	-
S	ICP/AES	>18000	>25000	-	-
S	RFA	<62000	<63300	400 000 (0,04 %)	< 5 000 000 (<6g/L)
K	ICP/AES	329	573	-	-
Ca	ICP/AES	251	138	20 000 (0,002 %)	-
Ti	RFA	< 50 000	< 50 000	-	-
V	ICP/MS	18	23	-	-
Cr	ICP/MS	130	128	-	< 1000
Mn	ICP/MS	30,4	39,8	-	< 100
Fe	ICP/MS	<30	<30	-	< 1000
Co	ICP/MS	27	28	-	-
Ni	ICP/MS	52	34	-	< 10
Cu	RFA	< 500	< 500	< 200	< 10
Zn	RFA	< 3000	< 9000	-	-
Ga	ICP/MS	20	20	-	-
Ge	ICP/MS	24	16	-	-
As	ICP/MS	338	381	< 500	-
Se	ICP/MS	92	68	-	-
Br	ICP/AES	<19,5	<19,5	-	-
Sr	ICP/AES	38,0	4,8	-	< 40
Ba	ICP/AES	1,9	<1,8	-	< 50
Pb	ICP/MS	77	110	< 100	-
Cd	RFA	< 200	< 200	< 100	-
Hg	ICP/MS	< 0,1	< 0,1	< 100	< 10 000
Probe 1: Siedesalz aus Rückstandshalde Wathlingen (Bergwerk Niedersachsen-Riedel) Probe 2: Siedesalz aus Rückstandshalde Lehrte (Schacht Hugo) K+S Siede-Gewerbesalz gem. Datenblatt GSB06013-798-G und Produktbeschreibung Grenzwerte für Elektrolyselauge in Membranzellen : (Europäische Kommission, 2007)					

Das gemäß des SAVE-2 Verfahrens im Labor hergestellte Magnesiumhydroxid ist feinkörnig und von rein weißer Farbe und besteht zu mehr als 99,5% aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Die Verunreinigungen bestehen im Wesentlichen aus Salz.

Energiebedarf von Eindampfungsverfahren

Das Eindampfen von Salzlösungen ist grundsätzlich ein relativ energieaufwändiger und, wenn die Heizenergie aus fossilen Energieträgern stammt, auch ein CO_2 -intensiver Prozess. Durch Nutzung von Synergie-Effekten kann diese Problematik jedoch weitgehend vermieden werden.

Zunächst ist es heute Stand der Technik, Energie-effiziente mehrstufige Vakuum-Verdampfungsanlagen (Vakuum-Kristallisation) einzusetzen. Dabei wird in jeder Folgestufe der Wärmeinhalt der verdampften Lösung der vorherigen Stufe genutzt um weitere Lösung zu verdampfen.

Vakuum-Kristallisationsanlagen werden mit Heizdampf in einem Temperatur-Intervall von ca. 140°C (3,5 bar) bis 40°C betrieben. Bei allen thermischen Kraftwerken kann nur ein Teil (Nutzungsgrad) der eingesetzten Primärenergie, z.B. Gas, in elektrischen Strom umgewandelt werden, der größere Rest fällt zwangsläufig als Abwärme an, z.B. 46% als Strom und 54% als Wärme bei modernen Kohlekraftwerken. Trotz der Abwärme-Verluste werden Kraftwerke mit wirtschaftlichem Gewinn betrieben. Bei Heizkraftwerken mit Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) wird die Abwärme in nutzbarer Form als Heiz- oder Prozessdampf zur Verfügung gestellt, wodurch hohe Nutzungsgrade (bis 85 %) der eingesetzten Primärenergie und eine noch bessere Wirtschaftlichkeit erzielt werden. Solche KWK-Kraftwerke werden durch das KWK-Gesetz zusätzlich staatlich gefördert.

Der Energiebedarf zur Eindampfung von Salzlösungen hängt von der eingesetzten Technik und von der Salzzusammensetzung ab. Von K+S (2009 c) werden für Magnesiumchlorid-reiche Lösungen Betriebswerte um 400 kWh/m^3 genannt. Für die Meerwasserentsalzung durch 5-stufige Destillation wird der Energiebedarf mit 180 kWh/m^3 angegeben (RP Kassel, 2007).

Der Energiebedarf wird häufig auch in Form der benötigten Heizdampfmenge pro Tonne Lösung oder pro Tonne Produkt ausgedrückt. Eine Umrechnung in Wärmeleistung erfordert die Angabe der Dampfparameter. Beispielsweise hat Sattedampf bei 140°C eine spezifische Enthalpie von $2,734 \text{ GJ/t}$, flüssiges Wasser bei 40°C eine spezifische Enthalpie von $0,168 \text{ GJ/t}$; es stehen also $2,566 \text{ GJ/t}$ Dampf bzw. 713 kWh/t Dampf zur Verfügung. Bei angenommenen Kosten von 15 €/t Heizdampf entspricht dies einem Energiepreis von $0,021 \text{ €/kWh}$ Prozesswärme.

Auf der Grundlage von 400 kWh/m^3 wäre der Wärmeenergiebedarf für 15 Mio. m^3/a Abwasser $6 \cdot 10^9 \text{ kWh/a}$, was einer Heizwärmeleistung von rund $700 \text{ MW}_{\text{thermisch}}$ entspricht. Ein Kraftwerksblock üblicher Größe (700 bis $1000 \text{ MW}_{\text{elektrisch}}$) würde demnach ausreichen um mit der Abwärme den kompletten Abwasserstrom einzudampfen. Bei $0,021 \text{ €/kWh}$ und 15 Mio. m^3/a Abwasser beliefen sich die Energiekosten auf 126 Mio. €/a. Bei einem erzielten Erlös von z.B. $0,1 \text{ €/kWh}$ für verkauften Strom wären die jährlichen Einnahmen etwa das 5-fache. Hinzu kämen Verkaufserlöse für Produkte aus den eingedampften Abwässern. Die Baukosten (nur Kraftwerk) würden sich größenordnungsmäßig auf ca. 350 Mio. € belaufen, die über einen Zeitraum von z.B. 20 Jahren abgeschrieben werden könnten. Hinzu kämen Kosten für Personal und Instandhaltung und Wartung, sowie Steuern. Die Bauzeit für GuD-Kraftwerke wird mit ca. 18 Monaten angegeben. – Die Tatsache dass Siedesalzanlagen, die weitgehend identische Kostenstrukturen haben, sowohl von esco als auch von anderen Siedesalzherstellern weltweit mit wirtschaftlichem Gewinn betrieben werden können zeigt, dass das Konzept wirtschaftlich tragfähig ist.

Auch modernste Gas-und-Dampf-Kraftwerke können als Heizkraftwerke konzipiert werden und würden primär zur Stromerzeugung betrieben, und ihr Betrieb würde sich aus den Stromverkäufen finanzieren. Ein weiterer Vorteil solcher Anlagen liegt darin, dass man sie flexibel regeln kann, weshalb sie sehr gut in zukunftsfähige Energiekonzepte passen. Die aus thermodynamischen Gründen nicht vermeidbare Abwärme würde in effizienter Weise als Prozesswärme genutzt. Die Aufgabe besteht darin, Stromerzeugung und Dampfverbrauch optimal miteinander zu verbinden, was bei der Standortplanung für neue Kraftwerke beginnt. Um die Regelbarkeit des Kraftwerks nicht zu sehr einzuschränken, müssten geeignete Konzepte für eine flexible Auskoppelung von Dampf, sowie Pufferspeicher für die einzudampfenden Lösungen vorgesehen werden.

Gefrierverfahren

Bei Temperaturen unterhalb $-0,1^{\circ}\text{C}$ kristallisiert nicht Halit (NaCl), sondern Hydrohalit ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) aus gesättigten Salzlösungen aus. Halit ist unterhalb $-0,1^{\circ}\text{C}$ in Gegenwart einer wässrigen Phase instabil und wandelt sich daher in Hydrohalit um. Erwärmt man über $-0,1^{\circ}\text{C}$, wandelt sich der Hydrohalit wieder in Halit um. Siehe Abbildung 29. Durch die doppelte Umkristallisation werden im Salz eingeschlossene feste Verunreinigungen (Tonminerale, andere Salzminerale) freigesetzt und können zu Boden sinken. Außerdem werden Fremdionen wie Bromid vorzugsweise in der Lösungsphase angereichert (Ninane et al., 2000; Nathoo et al., 2009).

Der Vorteil des Verfahrens liegt in einem deutlich geringeren Energieaufwand als bei der Siedesalzherstellung. Die erzielbare Reinheit ist aber offenbar etwas geringer als bei Siedesalz.

Das Verfahren könnte sich eventuell zur Herstellung von Auftausalz aus Fabrikrückständen bzw. Kalihalden eignen.

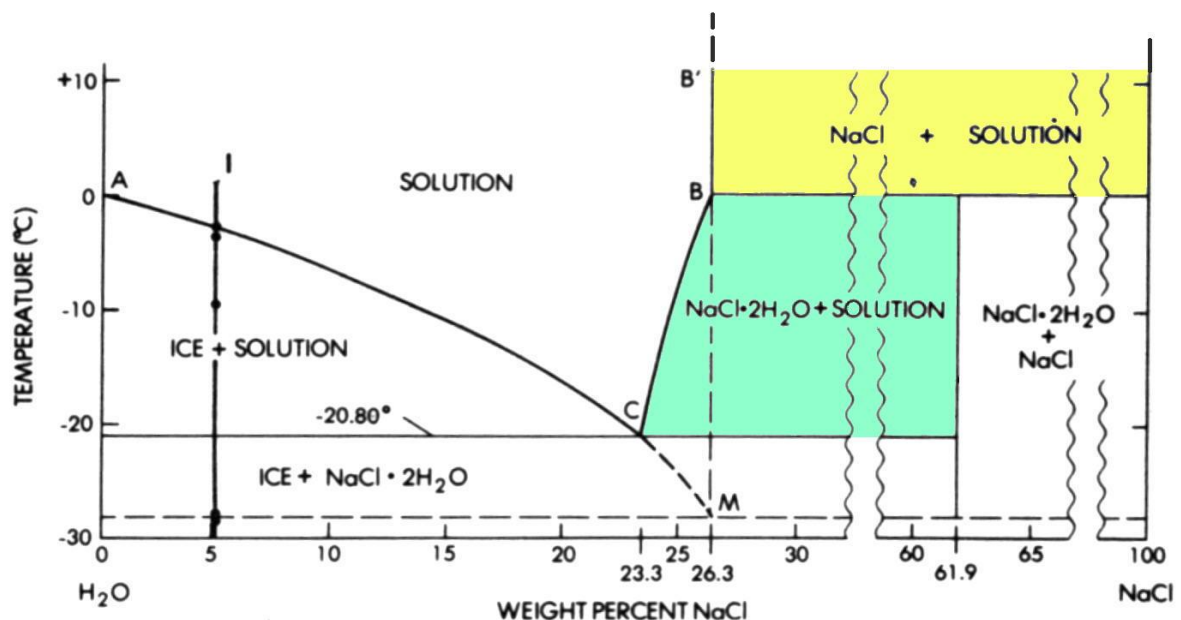


Abbildung 29 – Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$. Grün: Stabilitätsfeld von Hydrohalit.

3.2.4 Potentielle zusätzliche Produkte

Salz

Die Salzvorräte der Erde sind zwar unerschöpflich, wenn auch ungleich verteilt. Insofern bestünde zumindest in Deutschland kein Bedarf an zusätzlichem Recyclingsalz. Bei der Herstellung von Recyclingsalz aus den festen und flüssigen Abfällen der Kaliindustrie steht jedoch die Verwertung dieser Abfälle aus Gründen des Umweltschutzes im Vordergrund. Insofern sind weder die Herstellungskosten noch die Marktsättigung ausschlaggebende Argumente gegen eine stoffliche Verwertung von Rückstandssalzen.

In Deutschland werden ca. 15 Millionen Tonnen Salz pro Jahr verbraucht. Fast die Hälfte davon wird von der K+S-Tochter esco vermarktet. DOW Chemical in Stade verbraucht jährlich ca. 3 Millionen Tonnen Salz aus einem eigenen Solfeld für die Chloralkali-Elektrolyse.

Technisch wäre es möglich, die im Kalibergbau anfallenden Rückstandssalze entsprechend den jeweils erforderlichen Qualitätsansprüchen aufzubereiten und damit den Bedarf der chemischen Industrie und des Winterdienstes abzudecken. So könnten wenigstens 7 bis 10 Millionen Tonnen Salz pro Jahr aus der Primärgewinnung durch Recycling-Salz ersetzt werden. Dies wäre immerhin rund die Hälfte des derzeit in Hessen und Thüringen jährlich auf Halde gefahrenen Salzes. In Verbindung mit einem zukünftigen Versatz von Rückstandssalz wäre so die weitere Aufschüttung von Kalihalden vermeidbar. Bezieht man die Nachbarländer Deutschlands als mögliche Abnehmer für Recycling-Salz mit ein, wäre sogar noch mehr möglich. Allerdings schlagen bei dem Massengut Salz die Transportkosten deutlich zu Buche, sodass dem Versorgungsgebiet dadurch wirtschaftliche Grenzen gesetzt würden.

Eine so weitgehende Substitution von Salz aus der Primärgewinnung hätte jedoch auch zur Folge, dass die vier Produktions-Standorte von esco weitgehend überflüssig würden. Bei DOW müssten die firmeneigene Solegewinnung eingestellt und stattdessen Anlagen zur Bereitung von Elektrolyse-Lauge aus Siedesalz errichtet werden.

Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxide

Magnesiumoxide werden konventionell hergestellt durch

- Brennen (Kalzinieren) von natürlichem Magnesit (MgCO_3).
- Durch Fällung von Magnesiumhydroxid aus Magnesiumchlorid-reichen Salzlösungen wie Solen, Salzseen, Meerwasser, Ablaugen von Meerwasser-Salinen (den sogenannten „Bitterns“), Kali-Endlaugen. Die Fällung erfolgt durch Zugabe von Basen, in der Praxis Branntkalk (CaO) oder mit gebranntem Dolomit (Dolime; $\text{CaO}+\text{MgO}$).
- In einigen Fällen werden sogar die Magnesiumsilikate Serpentin und Olivin als Ausgangssubstanz verwendet.

Magnesium-Metall und Ferromagnesium sollen hier nicht erörtert werden, weil ihre Herstellung auf den Vorprodukten MgCl_2 und MgO aufbaut.

Beim Brennen von Magnesit fällt Magnesiumoxid an, das je nach Intensität des Brennprozesses verschiedene mechanische und chemische Eigenschaften haben kann. Bei der chemischen Fällung fällt Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) an, das entweder als solches vermarktet wird oder zu Magnesiumoxid gebrannt wird. Magnesiumhydroxid in hoher Reinheit ließe sich mit dem SAVE-

Verfahren herstellen. Durch Brennen (Kalzinieren), Sintern oder Schmelzen im Lichtbogen können aus Magnesiumhydroxid bzw. aus gebranntem Magnesit verschiedene weitere Magnesiumoxid-Produkte hergestellt werden.

Oxidische Magnesiumverbindungen finden als Magnesium-Basis-Chemikalien und als Materialien für die Feuerfest-Industrie, in der Rauchgasreinigung, der Neutralisation von Abwässern, als Düngemittel, als Füllstoffe und Flammenschutzmittel, sowie in zahlreichen weiteren Bereichen Verwendung. Der Verbrauch von Magnesiumoxiden ist stark an die Konjunktur der Stahl- und Zement-Industrie gekoppelt.

Im Handel werden folgende Magnesiumoxid-Produkte unterschieden, die sich bezüglich der Reinheit noch weiter unterscheiden können:

- Roher Magnesit
- Magnesiumhydroxid (getrocknet oder suspendiert)
- Calciniertes Magnesit (Kautische Magnesia; Kauster; 700-1000°C)
- Totgebrannter Magnesit (Sinter; 1500-2000°C)
- Elektroofen-Magnesia (Schmelzmagnesia, Periklas)

Die technisch hergestellten Magnesiumoxid-Produkte sind in der Regel nicht sehr rein. Typische Verunreinigungen sind SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO und B_2O_3 . Für die Feuerfest-Industrie werden Magnesiumoxide benötigt, die insbesondere von solchen Verunreinigungen frei sind, welche den Schmelzpunkt herabsetzen.

Eine Gewinnung von Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) und Kalzinierungsprodukten aus Kali-Endlaugen fand bisher in bescheidenem Umfang aus Sulfat-armen Lösungen statt, weil die Fällung des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ konventionell mit gebranntem Kalk oder gebranntem Dolomit vorgenommen wird und Sulfatgehalte in der Sole daher zur Mitfällung von Gips und somit zu Verunreinigungen im Produkt führen (Duncan, McCracken (2001); Ullmann 1979, 16:348).

Von der niederländischen Firma NEDMAG werden bei Veendam Carnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) aus Zechsteinsalzen durch Bohrlochsolung gewonnen und unter anderem auf $\text{Mg}(\text{OH})_2$ verarbeitet. Dort löst man das Sulfatproblem durch Zugabe von CaCl_2 , um das Sulfat vorab als Gips auszufällen, bevor man das Magnesium mit Branntkalk bzw. gebranntem Dolomit als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ fällt (Nedmag 2001).

Der bei konventionellen Verfahren eingesetzte Branntkalk, bzw. Dolomit, enthält aber selbst Verunreinigungen, insbesondere FeCO_3 , MnCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , die bei der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Fällung als Oxide oder Hydroxide mitgefällt werden oder in partikulärer Form eingeschleppt werden und so zu den entsprechenden Verunreinigungen in den Produkten führen, obwohl die Mg-Solen selbst diese Elemente nicht enthalten. Aus diesen Gründen werden trotz des relativ hohen Aufwands in der Regel nur Produkte mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Gehalten um 98,5 % oder weniger erzielt (Nedmag 2001). Das Problem der Verunreinigung trifft noch stärker auf MgO-Erzeugnisse zu die aus Naturmagnesit (MgCO_3) durch Kalzinierung hergestellt werden, die oftmals mit MgO-Gehalten um 90 % gehandelt werden. Die technischen Schwierigkeiten sehr reines $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bzw. MgO herzustellen spiegeln sich auch in den Produktspezifikationen wieder. So werden bereits Produkte mit MgO-Gehalten von mindestens 96,5% als „First Grade“ angesehen und auch entsprechend hoch bewertet (300 bis 400 €/Tonne; Coope 1993).

Eine Gewinnung von Magnesiumhydroxid (im Gegensatz zu MgCl_2) aus den Endlaugen der Kaliwerke findet in Deutschland nicht statt, obwohl man zumindest in Analogie zu dem Verfahren der NEDMAG oder DEUSA an eine solche Gewinnung hätte denken können. Dies ist umso erstaunlicher, als seit

vielen Jahren allein in den Kaliwerken an der Werra jährlich ca. 10 bis 15 Millionen m³ konzentrierte Endlaugen anfallen, mit im Mittel ca. 30 kg/m³ Mg (50 kg MgO/m³). Die darin enthaltene MgO-Menge von mehr als 0.5 Mill Tonnen pro Jahr könnte den Verbrauch Deutschlands komplett decken (Tabelle 29) und würde eine Wertschöpfung von ca. 150 Millionen Euro pro Jahr ermöglichen. Deutschland ist aber in der EU inzwischen der mit Abstand größte Importeur von Magnesiumoxiden (Abbildung 30).

Tabelle 29 – Deutsche Importe von Magnesia (Quelle: BGS, 2011)	
Jahr	Importe (t MgO)
2005	515.089
2006	519.576
2007	568.508
2008	562.618
2009	276.674 (?)

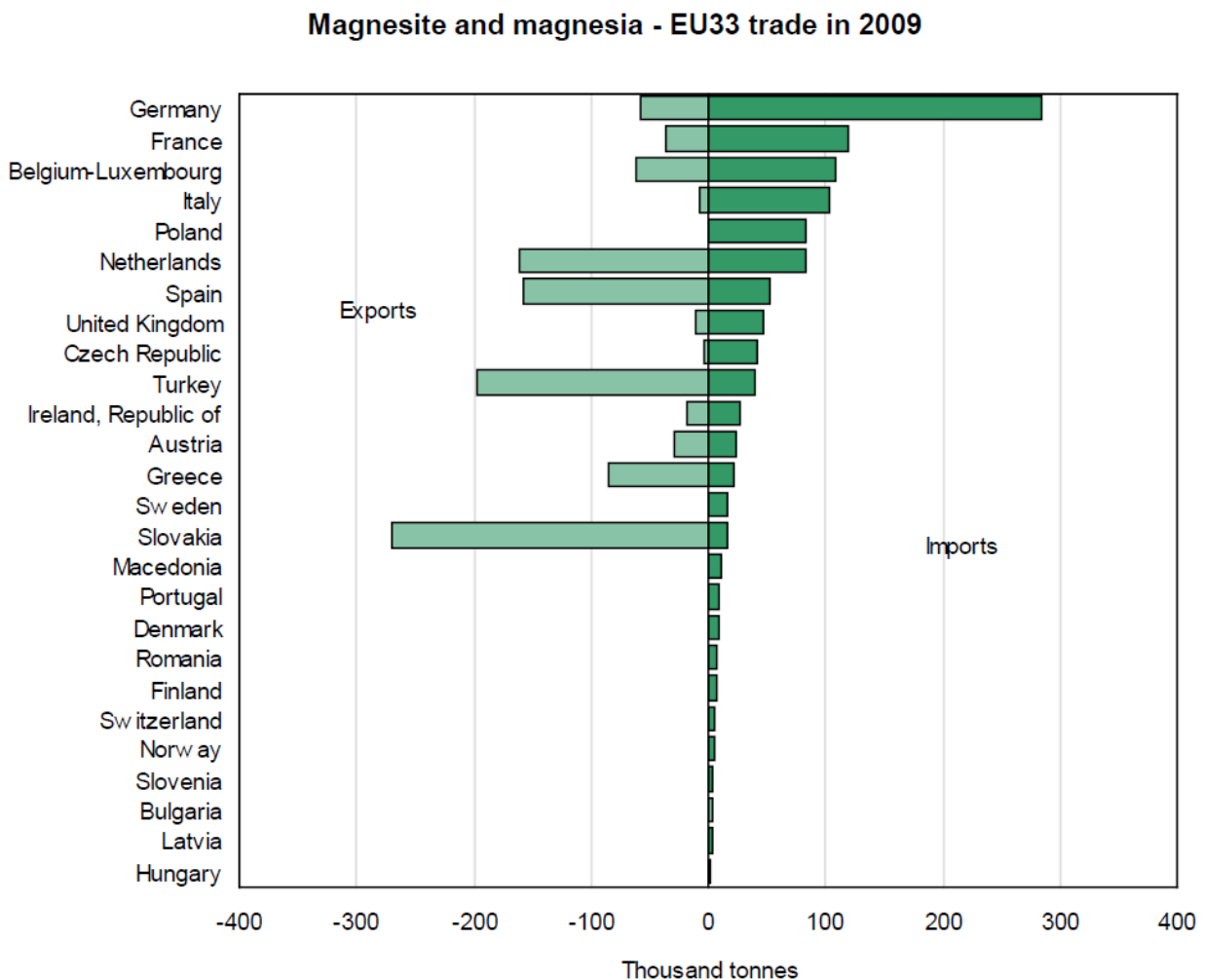


Abbildung 30 – Importe und Exporte von Magnesia und Magnesit in der EU. BGS (2011)

(Das Bezugsjahr 2009 ist untypisch (Vgl. Tabelle 29), vermutlich wegen der eingebrochenen Stahlerzeugung).

Die Preisentwicklung für Magnesia ist in Abbildung 31 dargestellt. Demnach liegen die Magnesiapreise bei ca. 300 €/t. In der EU werden regelmäßig Anti-Dumping-Maßnahmen gegen

chinesische Magnesia-Exporte verhängt (Umweltbundesamt Wien, 2007; EU, 2006). Demnach sind der Minimum Importpreis für Kaustermagnesia auf 112 €/t, für Sintermagnesia auf 120 €/t festgesetzt.

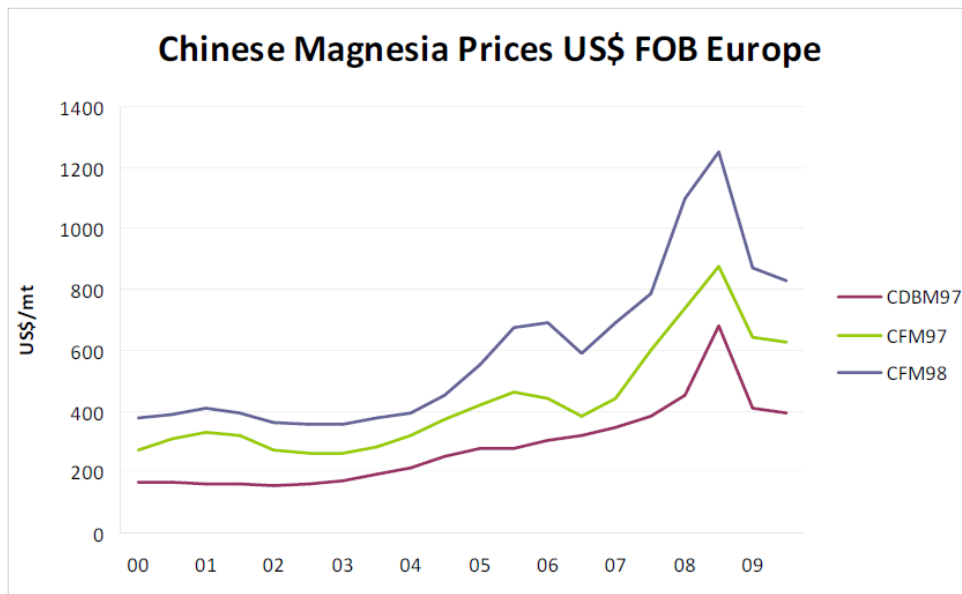


Abbildung 31 – Entwicklung der Magnesia-Preise. Quelle: QMAG (2009).

Sowohl Magnesium-Verbindungen wie auch Mg-Metall haben eine große wirtschaftliche Zukunft: Die Automobilindustrie versucht immer mehr Teile durch Magnesium-Leichtmetall-Legierungen zu ersetzen. Magnesiumhydroxid kann hier als Grundstoff dienen, indem es nach einer Kalzinierung durch anschließende Chlorierung (z.B. IG Farben Prozess) in wasserfreies MgCl_2 für die Mg-Elektrolyse überführt wird. Die potentiell viel breiteren Einsatzmöglichkeiten von Magnesiumhydroxid werden bisher im Wesentlichen durch 2 Faktoren limitiert: zu geringe Reinheit und zu hohe Kosten (Bolger 1996).

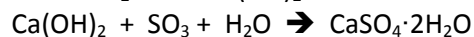
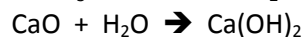
Magnesiumhydroxid kann in Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) anstelle des heute üblichen Kalks bzw. Kalkhydrats (Löschkalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) eingesetzt werden. Dies hätte wesentliche Vorteile, denn als REA-Produkt würde dabei anstelle von REA-Gips Magnesiumsulfat (Bittersalz) gebildet. Magnesiumsulfat könnte nach entsprechender Aufbereitung dann z.B. als Düngemittel oder im Bereich der künftig immer wichtiger werdenden latenten Wärmespeicherung (z.B. Morhart, 2008) eingesetzt werden:

Sprühabsorptionsverfahren:

Kalkbrennen:

Kalk löschen:

REA:

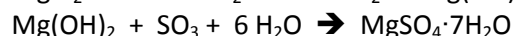
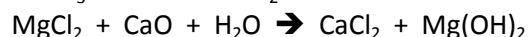


Alternative mit Magnesiumhydroxid:

Kalkbrennen:

Magnesiumhydroxid-Herstellung:

REA:



Aus den Gleichungen ist abzulesen, dass die CO₂-Bilanz und der Energieaufwand gleich sind. Der Unterschied liegt in der Nützlichkeit und im Wert des Produkts: Aus 1,0 Tonnen Branntkalk (Kosten ca. 80 €/t) entstehen ca. 3 Tonnen Gips (Wert ca. 20 €/t) oder 4,4 Tonnen Bittersalz (Wert ca. 120 €/t).

3.2.5 Offene Fragen

Bei der Chloralkali-Elektrolyse wird mithilfe erheblicher Mengen elektrischen Stroms neben Chlor und Natronlauge auch Wasserstoff, also ein speicherbarer Energieträger, erzeugt. Die Chloralkali-Elektrolyse von DOW in Stade hat beispielsweise einen geschätzten Stromverbrauch von 5.000 Gigawattstunden pro Jahr, der in der Vergangenheit überwiegend vom benachbarten AKW Stade bezogen wurde, das eine Energieeinspeisung von 4.481 GWh/a (2003) hatte (Wikipedia: Kernkraftwerk Stade). Mit Blick auf die Energiewende bestünde hier die Möglichkeit einer „intelligenten Stromnutzung“, indem die Elektrolyse nur in Zeiten mit Überschuss-Strom aus Windkraftanlagen betrieben würde. In Zeiten mit knapper Windstromausbeute könnte der (z.B. in bereits vorhandenen Solungskavernen) gespeicherte Wasserstoff verstromt werden. Allerdings würde dieses Konzept auch größere Elektrolyse-Kapazitäten und Speichermöglichkeiten für Natronlauge und Chlor erfordern. – Stattdessen sind neue Kohlekraftwerke geplant.

Chloralkali-Industrie, Soda-Industrie und Winterdienst verbrauchen in Deutschland zusammen mehr als 6 Mio. t Salz, welches durch Recyclingsalz aus Kalihalden bzw. neu anfallenden Fabrikabfällen gewonnen werden könnte. Es sollte eruiert werden, wie man die verschiedenen Industrien zusammen bringen könnte um eine sinnvolle Gesamtlösung zu finden.

Die SAVE-Varianten sind bislang nur im Labormaßstab erprobt worden. Beim Up-Scaling in den technischen Maßstab könnten Probleme, beispielsweise in Form von Ammoniak-Verlusten, Bildung schwerlöslicher Erdalkali-Doppelsalze, oder zu langsamer Alterung feindisperser Fällungsprodukte auftreten, die noch zu lösen wären.

Aufgrund der großen Mengen der Rückstandssalze und Endlaugen wären Absatzprobleme zu erwarten, insbesondere bei Salz und bei Magnesiumhydroxid. Es würde ein Verdrängungswettbewerb gegenüber konventionellem Salz und Magnesiumprodukten auf Magnesit-Basis eintreten.

Der Runde Tisch (2009) kam zu der Aussage: *„Der Preis für Elektrolysesalz (NaCl) in Siedesalzqualität frei Kunde im Raum Deutschland / BeNeLux liegt unter 50 €/t. Bietet man statt Siedesalzqualität eine Steinsalzqualität oder eine vergleichbare Qualität an, so muss mit einem ca. 30%igen Preisabschlag gerechnet werden.“* Der Preis von 50 €/t für Siedesalz frei Kunde kann nur als Selbstkostenpreis der Elektrolyse-Betriebe, die ihr Siedesalz selbst herstellen, verstanden werden, wobei dann die Vorkette der Solegewinnung und Lieferung noch nicht enthalten ist. – Hier stellt sich dann allerdings die Frage, ob K+S bei der Sanierung seiner Umweltlasten auch noch Profit erzielen muss, oder ob es darum geht die Sanierungskosten durch Herstellung nützlicher Produkte zumindest teilweise gegen zu finanzieren. (Wenn ein Privathaushalt seinen Müll entsorgt, kann er auch nicht erwarten dafür noch Geld zu bekommen.) Die Sichtweise des Runden Tisches (2010): *„Ein zwar technisch machbares, aber aufwendigeres Verfahren, das aber kein Kaliproduzent anwendet, ist danach auch heute nicht als rechtlich zumutbar anzusehen.“* erscheint vor dem Hintergrund der IVU-Richtlinie (2008/1/EG) und der Legal-Definition der „besten verfügbaren Technik“ geradezu rechtswidrig.

Quellen

Agrarmarkt NRW (2011) Düngemittelpreise 1.10.2011.

<http://www.agrarmarkt-nrw.de/duengermarkt.shtm>

Bäthge H (1999) Auswirkung des ESTA-Verfahrens auf die Abwasserbilanz. Glückauf 135(3):112-115

Bartke K (2009) Rohstoffland Hessen, Teil 1. Gezähekiste. Zeitschrift des Hessischen Landesverbandes e. V. im Bund Deutscher Bergmanns-, Hütten- und Knappenvereine e. V. . Ausgabe: 01/2009, 14-17. ISSN 1867-0458

www.bergbau-hessen.de/images/Gezähekiste/Gezähekiste_09_1.pdf

BDE (2006) Zahlen und Daten der Entsorgungswirtschaft.

http://www.bde.org/01seiten_b/documents/Zahlen-u.-Daten-d.-Entsorgungsw.-Kapitel-5_002.pdf

Beer W (1996) Kalilagerstätten in Deutschland. Kali und Steinsalz, 12(1): 18-30.

Bertin Technologies (1999) Feasibility Study of the Salt Mines Storage Route. Step 1 report. Appraisal of the salt mines storage route for residues from incineration.

www.pvc.org/content/download/1008/7761/file/Salt_Mines_Step_1.pdf

Bertin Technologies (2000) Feasibility Study of the Salt Mines Storage Route. Step 2 report. Comparison of the salt mines storage with competing routes for MSWI residues management

http://www.pvc.org/content/download/1009/7765/file/Salt_Mines_Step_2.pdf

BGR (1996) Aerogeophysikalische Messungen im Gebiet Werratal (Vacha – Bad Salzungen), 1995.

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Berichtersteller: Sengpiel K, Siemon B, Pielawa J, Röttger B, Voß W. - 45 S., 9 Anl. - BGR Archiv-Nr. 0114035.

BGR (2009a) Technischer Bericht zur Befliegung Heringen (Werra) Mai–Juli 2008.

Im Auftrag von: K+S. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Autoren: Siemon B, Ibs-von-Seth M, Vasterling M, Ullmann A, Voß W, Pielawa J, - 172 S. zahlreiche Anlagen - BGR Archiv-Nr. 0128343

BGR (2009b) Vergleich der Befliegungsergebnisse von 1996/97 und 2008 in der Gerstunger Mulde.

Im Auftrag von K+S Kali GmbH, Kassel. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Autoren: Siemon B, Ullmann A, Vasterling M, Pielawa J - 20 S. - BGR Archiv-Nr. 0128362.

BGS (2011) European mineral statistics. Commodities & statistics | MineralsUK. British Geological Survey.

<http://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1389>

BMWi (2004) Der Bergbau in der Bundesrepublik Deutschland 2003 ("Blaues Heft"), 55. Jahrgang 2004.

<http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/Publikationen/br-der-bergbau-in-der-brd-2003,property=pdf,bereich=bmwi,sprache=de,rwb=true.pdf>

Bodenstein J., Rauche H., Schreiner W., Eulenberger K. (2001) Reduction of surface subsidence and brine inflow prevention in potash mines by subsequent backfill. Tailings and Mine Waste 01, 2001, Verlag Balkema, Rotterdam, ISBN 9058091821.

Bodenstein J, Schreiner W (1999) Reduzierung der Bergsenkungen durch Einbringen von Spülversatz – Gebirgsmechanisch-bergschadenkundliche Aspekte der Anwendung des Spülversatzverfahrens im Kalibergbau. Erschienen in: Spülversatz im Salzbergbau.- Freiburger Forschungshefte, A 855, Hrsg.: Rauche, H., Sitz, P., S. 113-124, TU Bergakademie Freiberg, 2001

Bolger R (1996) Flame retardant minerals – bromine issue smolders on. Industrial Minerals Jan. 1996:29-39

Braitsch O (1971) Salt Deposits : Their Origin and Composition. Springer Verlag, 297 p.

BUND (2002) Grundwasserversalzung.

http://vorort.bund.net/suedlicher-oberrhein/projekte/salz_idx.htm

BUND (2007) Kalihalden. BUND Kreisgruppe Region Hannover.

http://region-hannover.bund.net/themen_und_projekte/bergbaufolgen/kalihalden/

Bundeskartellamt (2001) 10. Beschlussabteilung, B10 – 90009 – U – 178/01

Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (2000) Abgrenzung zwischen Bundes-Bodenschutzgesetz und Bundesberggesetz. Beschluss der Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz am 11./12.09.2000, Zustimmung des Länderausschusses Bergbau (LAB) vom 15.12.2000.

www.labo-deutschland.de/documents/bergabg_a9e.pdf

BVG (2006) BVerwG, Urteil des 7. Senats, Az. 7 C 3.05

Ciglia J (2000) Versuchsanlage zur Chloridentfernung aus Trinkwasser in Colmar. Jahresbericht 2000, Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein. 97-112

Coope (1993) Refractory magnesia – the European battleground. Industrial Minerals, Dec. 1993:31-37

Dichtl N (2008) Gutachten zur Behandlung bzw. Verwertung salzhaltiger Abwässer aus dem Werk Neuhoof-Ellers der K+S Kali GmbH. Im Auftrag des Regierungspräsidiums Kassel. Bearbeiter: Prof. Dr.–Ing. Norbert Dichtl, PD Dr.–Ing. Thomas Dockhorn, Dipl.–Ing. Timur Esemien, Dipl.–Ing. Wiebke Rand, Dipl.–Ing. Xin Wu. März 2008.

http://www.runder-tisch-werra.de/show_image.php?id=401&download=1

Diekmann R (2005) Zum Wasserhaushalt von Kali-Rückstandshalden. Planfeststellungsantrag zur Haldenerweiterung Sigmundshall, Ordner 5a.

DOW (2007) Werk Stade. Produktion, Technologie & Service auf höchstem Niveau. Daten & Fakten 2008

DSD (2011) Preisliste 2011/2012 Auftaumittel für öffentliche Straßenbauverwaltungen in der Bundesrepublik Deutschland. Deutscher Straßen-Dienst GmbH, Landschaftstraße 1, 30159 Hannover
<http://www.dsd-winterdienst.de/de/pdf/preisliste.pdf>

Duchrow G (2001) Kali und Kohlensäure in Einem. – Ein Kapitel Südthüringische Bergbaugeschichte. Sondershäuser Hefte zur Geschichte der deutschen Kali-Industrie. Heft 1. ISBN 3-9807565-2-1.

Duchrow G (1997) Der 100-jährige „Rhönmarsch“ in die Kohlensäurefelder des südthüringischen Kalibergbaus. Der Anschnitt 49(4), 123- .

Duchrow G (1990) Die bergtechnische Entwicklung des Kalisalzbergbaus der DDR. Glückauf, 126, 1016-1033.

Duchrow G und Schilder C (1985) Lagerstätten-Verlustsenkung bei der Anwendung von Kammer-Pfeiler-Abbauverfahren. Neue Bergbautechnik, 15(12), 441-446.

Duncan L, McCracken W (2001) Magnesite and Magnesite. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Industrial Minerals and Rocks.

<http://books.smenet.org/imar-ch58-sc00-pt00-bod.htm>

Elsass P (2000) Die Versalzung des Grundwassers im südlichen Elsaß
Jahresbericht 2000, Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein. 123-132

Emons H, Walter H (1984) Mit dem Salz durch die Jahrtausende. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (Leipzig), S.208 ff.

EU (2006) Verordnung (EG) Nr. 716/2006 des Rates vom 5. Mai 2006 zur Einführung eines endgültigen Antidumpingzolls auf die Einfuhren von totgebranntem (gesintertem) Magnesit mit Ursprung in der Volksrepublik China

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:125:0001:0017:DE:PDF>

Europäische Kommission (2007) Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others Industry.

http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/brefdownload/download_LVIC-S.cfm

Europäische Kommission (2009) Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities.

http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/brefdownload/download_MTWR.cfm

EU Salt (2011 a) European Salt Producer's Association.

<http://www.eusalt.com/pages/about-salt/production.html>

EU Salt (2011 b) European Salt Producer's Association.

<http://www.eusalt.com/pages/eusalt/members.html>

Eurochlor (2011) Chlorine Industry Review 2010-2011.

<http://www.eurochlor.org/media/10677/annualreview-2010-hd.pdf>

esco (2005) Salz für Europa. European Salt Company. Imagebroschüre

<http://www.k-plus-s.com/de/pdf/imagebroschueren/imagebroschuere-esco.pdf>

Fulda D, Jaeger G (1988) Ist der eingebrachte Versatz im Kalibergbau in der Lage die geomechanischen Aufgaben der Abbaupfeiler zu übernehmen? Neue Bergbautechnik 18, 261-264

FGSV (2011) TL-Streu–Technische Lieferbedingungen für Streustoffe. Nr.379. FGSV Verlag, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e.V.

<http://www.fgsv-verlag.de/catalog/start.php?osCsid=380aa2844d15fc01f09ea7b7a82565fc>

Finanzen.net (2011) K+S erhöht Preise für Kalidünger in Europa. 15.06.2011

<http://www.finanzen.net/nachricht/aktien/K-S-erhoeht-Preise-fuer-Kaliduenger-in-Europa-1169666>

Fumatech (2011) Nanofiltration

<http://www.fumatech.com/Startseite/Membrantechnologie/Membranverfahren/Nanofiltration/>

Gerling R (2009) Strategien zur Vermeidung und Entsorgung von festen und flüssigen Rückständen in den Kaliwerken an Fulda und Werra. Kali und Steinsalz, Heft 2/2009

http://www.k-plus-s.com/de/pdf/2009/gerling_artikel_massnahmenpaket.pdf

Hessischer Landtag (2011 a) Kleine Anfrage der Abg. Schott (DIE LINKE) vom 03.03.2011 betreffend die Erlaubnis für den versatzlosen Abbau der Kalilagerstätten im Werra- und Fuldarevier und Antwort der Ministerin für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. Drucksache 18/3831.

<http://www.starweb.hessen.de/cache/DRS/18/1/03831.pdf>

Hessischer Landtag (2011 b) Kleine Anfrage der Abg. Schott (DIE LINKE) vom 03.03.2011 betreffend den Versatz bergwerksfremder Abfälle in den Gruben der K+S Kali GmbH und Antwort der Ministerin für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. Drucksache 18/3829.

<http://www.starweb.hessen.de/cache/DRS/18/1/03831.pdf>

Hinke J (2005) Untersuchung der Bedingungen und Verhältnisse beim Dickstoffversatz unter Einbeziehung der Mischtechnik. Dissertation (Dr.-Ing.), Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg. 134 S.

<http://diglib.uni-magdeburg.de/Dissertationen/2005/joahinke.pdf>

HLUG (2009) Stellungnahme zur „Gesamtstrategie zur Verminderung von Umweltbelastungen“ der K+S Kali GmbH, vom 31.05.2009. 15. Juli 2009, Aktenzeichen 89-0410-250/09 Kr.

Hoffmann G (2011) Zur Umsetzung des Maßnahmenpaketes Gewässerschutz im Werk Werra. Runder Tisch. 17. Sitzung am 17.05.2011 im Kongress Palais Kassel.

www.runder-tisch-werra.de/show_image.php?id=1045&download=1

Hübner G (2007) Ökologisch-faunistische Fließgewässerbewertung am Beispiel der unteren Werra und ausgewählter Zuflüsse, Dissertation, Universität Kassel 2007

Hunstock F (2004) Entwicklungstendenzen bei Rationalisierungsprozessen im Kali- und Steinsalzbergbau. Kali und Steinsalz, Heft 2/2004, 16-29.

www.vks-kalisalz.de/images/pdfs/2_04_K&Stein.pdf

Hunstock F und Spachtholz F (2006) Entwicklungstendenzen bei Rationalisierungsprozessen im Bergbau der K+S Gruppe. In: Köhler H (Ed.) 50 Jahre Kaliforschung am Standort Sondershausen. ISBN 3-9811062-0-2 / 978-3-9811062-0-6.

IDUR (2008) Bergversatz ist keine Abfallverwertung für Rauchgasrückstände. IDUR Recht der Natur-Schnellbrief 146 – Januar/Februar 2008.

www.idur.de/assets/applets/SB_146_1.pdf

Junghans R (1953) Der schwere CO₂-Ausbruch auf der Schachtanlage Menzengraben des VEB Kaliwerk Heiligenroda am 7.7.1953, seine Ursachen und Folgen. Bergbautechnik 3(9), 457-464 und 579- 589.

Kali-Museum (2011) Ungewöhnliche Bergtour mit Weitblick.

www.kalimuseum.de/upload/File/download/fly_montekali_Druckvers.pdf

Kulabusaya C (2005) Potash Projects in South-East Asia. In Ercosplan (2005): Festsymposium aus Anlass des 50-jährigen Gründungsjubiläum des Kali-Ingenieurbüro Erfurt. 9.September 2005, Erfurt.

Krupp R (2000) Verfahren zur Sanierung und stofflichen Verwertung von Rückstandshalden der Kali- und Steinsalz-Industrie. Patent-Anmeldung, Az. 100 33 478.4, 17 S.

Krupp R (2001 a) Verfahren zur stofflichen Verwertung und Sanierung von Rückstandshalden der Kali-Industrie: SAVE-2. Patent-Anmeldung, Az. 101 53 044.7, 15 S.

Krupp R (2001 b) Verfahren zur Gewinnung von Magnesiumhydroxid, Gips und weiteren Produkten aus natürlichen und technischen Salzsolen, insbesondere aus Endlaugen der Kaliwerke. Patent-Anmeldung, Az. 101 54 005.3, 15 S.

Krupp R (2003) Umweltschäden und stoffliche Verwertungspotentiale in der Kali- und Salz-Industrie. Umweltinformationen für Niedersachsen (UIN). Landesverband Bürgerinitiativen Umweltschutz. Ausgabe 53/2003, 46 S.

Krupp R (2004) Kalibergbau und Aluminium-Recycling in der Region Hannover - Eine Studie über Missstände und Verbesserungspotentiale. Im Auftrag des Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland, Kreisverband Hannover.

<http://region-hannover.bund.net/fileadmin/bundgruppen/bcmshannover/bergbaufolgen/ZukunftsfaehigerKalibergbauAbschlussbericht.pdf>

Krupp R (2007) Abfälle des Kalibergbaus: Stoffliche Verwertung oder umweltverträgliche Beseitigung? 2. Weser-Anrainer-Konferenz am 29.11.2007 in Lauchröden, Thüringen

http://www.gerstungen.de/scripts/dbfiles/32842/8d5129a2e0dcda13297a7e63f99d774d/Krupp_Vortrag_2teAnrainerkonferenz.pdf

Krupp R (2009) Gutachten zur Abschätzung der Gefährdung der Trinkwasserbrunnen der Gemeinde Gerstungen durch die Versenkung von Abwässern der Kaliwerke. Im Auftrag der Gemeinde Gerstungen / Werra (Thüringen) (unveröffentlicht).

Krupp R (2010) Konzept zur Eindampfung der Kaliabwässer am Standort Werra. Schreiben an MdL Ronald Schminke, Nikolaistraße 30, 37073 Göttingen.

Krupp R (2011) Geplante Kiesabbau in der Werra-Aue bei Tiefenort (Thüringen) und die möglichen Auswirkungen. – Unveröffentlichte gutachtliche Stellungnahme im Auftrag der Gemeinde Tiefenort. 26.09.2011.

K+S (2003) K+S-Werk Werra: Erschließung wertstoffreicher Kalilagerstätte kommt gut voran. Presse-Information vom 27.11.2003.

<http://www.k-plus-s.com/de/data/news/pdf/presse-031127.pdf>

K+S (2006) Kaliwerk Neuhoof-Ellers: Stark mit Spezialitäten

<http://www.k-plus-s.com/de/pdf/2006/pressemappe-neuhof-broschuere.pdf>

K+S (2009 a) Gesamtstrategie zur Verminderung von Umweltbelastungen. - Überarbeitete Fassung vom 31.10.2009

http://www.k-plus-s.com/de/pdf/2009/gesamtstrategie_091104.pdf

K+S (2009 b) Integriertes Maßnahmenkonzept für das hessisch-thüringische Kalirevier.
<http://www.k-plus-s.com/de/umwelt/gewaesserschutz/massnahmenkonzept.html>

K+S (2009 c) Maßnahmenblatt des Runden Tisches „Gewässerschutz Werra / Weser und Kaliproduktion“. Bezeichnung der Maßnahme: Eindampfen von Salzlösungen, GuD-Kraftwerk & Eindampfanlage in Unterbreizbach für eine $MgCl_2$ -Salzlösung
http://www.runder-tisch-werra.de/show_image.php?id=796&download=1

K+S (2010 a) Broschüre „Perspektiven“. Download:
<http://www.ks-entsorgung.com/de/downloads/anfahrt.html>

K+S (2010 b) Broschüre „Untertage-Verwertung“. Download:
<http://www.ks-entsorgung.com/de/downloads/anfahrt.html>

K+S (2011 a) Altlasten des DDR-Kalibergbaus. Freistaat Thüringen ist in der Finanzierungspflicht. Presseinformation, Kassel, 21. September 2011.
<http://www.k-plus-s.com/de/data/news/pdf/presse-110921-2.pdf>

K+S (2011 b) Produktdatenblätter Düngemittel
<http://www.kali-gmbh.com/dede/fertiliser/service/datasheets.html>

K+S (2011 c) Nachhaltig wachsen. Unternehmens / Nachhaltigkeitsbericht 2010.
<http://www.k-plus-s.com/de/pdf/2010/ub2010.pdf>

K+S (2011 d) Starke Mineraldünger. Broschüre K+S Kali GmbH

K+S (2011 e) Erläuterungsbericht zum Antrag auf wasserrechtliche Erlaubnis zur Einleitung (Versenkung) von Salzabwasser in den Untergrund vom 25.02.2011.

K+S (2011 f) Abstimmung des Integrierten Maßnahmenkonzeptes für das hessisch-thüringische Kalirevier. Entwicklungen und Änderungen seit Abgabe des integrierten Maßnahmenkonzeptes (IMK) gemäß § 3 der öffentlich-rechtlichen Vereinbarung zwischen dem Land Hessen, dem Freistaat Thüringen und der K+S KALI GmbH. April 2011
http://www.k-plus-s.com/de/pdf/2011/IMK_final.pdf

Landberatung Harzvorland (2011) Düngerkostenpreisvergleich März 2011.
http://www.landberatung.de/fileadmin/user_upload/artikel/Fachartikel-345-Duengerkostenpreisvergleich3-2011.pdf

Marx H, Lack D, Krauke W (2002) Versatz untertägiger Hohlräume mit industriellen Reststoffen am Beispiel des Bergwerkes Glückauf Sondershausen. Quo Vadis Sal - 2. Internationales Salzsymposium, Mikorzyn bei Konin, Polen.
http://www.k-utec.de/download/vor_01.pdf

Messner E (1978) Die Nordhessischen Kaligruben. Kali und Steinsalz 7:306-318

Minkley W, Baumert H, Mühlbauer J, Geißler D (2006) Sicherung von carnallitischen Abbaufeldern in der stillgelegten Grube Merkers. Kali und Steinsalz 2/2006, 12-19
www.vks-kalisalz.de/images/pdfs/K_Stein2_06.pdf

Morhart A (2008) Wärmespeicher - Stand der Forschung. Alternativen zum Stahltank. Sonne Wind & Wärme 18/2008, 46-49.

http://cms.uni-kassel.de/uktransfer/fileadmin/template/pdf/SWW_1808_Alternativen_zum_Stahltank.pdf

Nathoo J, Jivanji R, Lewis A (2009) Freezing your Brines off: Eutectic Freeze Crystallization for Brine Treatment. – In: Water Institute of Southern Africa & International Mine Water Association: Proceedings, International Mine Water Conference. – p. 431-438, 5 fig., 4 tab.; Pretoria (Document Transformation Technologies).

http://www.imwa.info/docs/imwa_2009/IMWA2009_Nathoo.pdf

Neuhaus P (2003) Bergrechtliche Grundlagen des Lagerstättenschutzes. Vortrag, 1. Symposium Ressourcen und Umwelt. 04. 04. 2003, Bergakademie Freiberg.

www.bergbau.tu-freiberg.de/bergbau/symposium/Neuhaus.pdf

Ninane L, Criado C, Thomas L (2000) Purification of Rocksalt by a New Process at Low Temperature. 8th World Salt Symposium, Volume 1, 451-458.

Öko-Institut (2007) Methodenentwicklung für die ökologische Bewertung der Entsorgung gefährlicher Abfälle unter und über Tage und Anwendung auf ausgewählte Abfälle.

Autoren, Bearbeiter: Dipl.-Ing. Günter Dehoust, Peter Küppers, Dipl.-Ing. Julia Neles, Dr. Doris Schüler, Ing.(grad.) Gerhard Schmidt, unter Mitarbeit von Peter Gebhardt. 428 S.

www.oeko.de/oekodoc/730/2007-110-de.pdf

Özgen S und Yildiz A (2010) Application of Box–Behnken Design to Modeling the Effect of Smectite Content on Swelling to Hydrocyclone Processing of Bentonites with Various Geologic Properties *Clays and Clay Minerals*; June 2010; v. 58; no. 3; p. 431-448

Reimer G, Thieme C (1982) Natriumchlorid. In Winnacker/Küchler, Chemische Technologie. Band 2 : Anorganische Technologie I. 4. Aufl. (Carl Hanser Verlag München Wien, 481-494

Reitemeyer D (2004) Leistungssteigerung in der Kali-Aufbereitung durch den Einsatz von Lamellen-Eindickern. Aufbereitungs Technik 45 (2004) Nr. 10, 54-59

[http://www.metso.com/miningandconstruction/mm_sepa.nsf/WebWID/WTB-041122-2256F-CAFE9/\\$File/Processing_Capacity_Inclined_Plate_Thickeners.pdf](http://www.metso.com/miningandconstruction/mm_sepa.nsf/WebWID/WTB-041122-2256F-CAFE9/$File/Processing_Capacity_Inclined_Plate_Thickeners.pdf)

Q MAG (2009) Magnesia Demand, Supply and Price Outlook. MagMin, Amsterdam 12th May 2009.

<http://www.qmag.com.au/pdf/MagMin%20Presentation%20May%202009.pdf>

Roedder E (1984) Fluid inclusions, reviews in mineralogy, vol. 12 : Edwin Roedder, 1984, Mineralogical Society of America, 644 p.

RP Kassel (2006) Pilotprojekt Werra-Salzbwasser. 2. Zwischenbericht. Regierungspräsidium Kassel, Abteilung Umwelt- und Arbeitsschutz. Projektdurchführung Dezernat 31.1, Bad Hersfeld.

http://www2.hmuelv.hessen.de/imperia/md/content/internet/wrrl/2_umsetzung/pp_werra/zwischenbericht_2_pilotprojekt_werra.pdf

RP Kassel (2007) Pilotprojekt Werra-Salzbwasser. Endbericht. Regierungspräsidium Kassel, Abteilung Umwelt- und Arbeitsschutz. Projektdurchführung Dezernat 31.1, Bad Hersfeld.

Januar 2007

http://www2.hmuelv.hessen.de/imperia/md/content/internet/wrrl/6_extranet/gremien/2007/veranstaltungen/pilotprojekt_werra_endbericht_070223.pdf

Runder Tisch (2009) Maßnahmenblatt des Runden Tisches „Gewässerschutz Werra / Weser und Kaliproduktion“. Bezeichnung der Maßnahme: Steinsalzgewinnung aus den festen Rückständen (Haldenrecycling)

http://www.runder-tisch-werra.de/show_image.php?id=804&download=1

Runder Tisch (2010) Empfehlung. Runder Tisch Gewässerschutz Werra / Weser und Kaliproduktion. 9. Februar 2010.

http://www.runder-tisch-werra.de/show_image.php?id=1002&download=1

Schade H (2008) Bergbau in Hessen (Teil 1) Gezähekiste, 1/2008, S. 6-13.

http://www.bergbau-hessen.de/images/Gezähekiste/Gezähekiste_08_1.pdf

Schlotzhauer M und Jacob T (2005) Spülversatz im Grubenbetrieb Unterbreizbach des Werkes Werra der K+S KALI GmbH. Kali und Steinsalz 2(2005), 34-39

www.vks-kalisalz.de/images/pdfs/2_05_K&Stein.pdf

Schroth H (1977) Die Errichtung einer Großhalde unter umweltschützenden Bedingungen. Kali und Steinsalz 7(4), 147-155

Singewald A (1988) Produkte aus unseren Rohsalzen. Kali und Steinsalz 10(1): 2-10

Singewald A (1990) Die Weser und die Aufbereitung von Salzmineralen. Die Weser, 1:37-44

Singewald A (1991) Kalisalze und deren Aufbereitung. Glückauf 127(9/10): 388-397

Stahl I (2008 a) Gemeinsam die Zukunft gestalten! Vortrag, Runder Tisch „Gewässerschutz Werra/Weser und Kaliproduktion“ 02. September 2008

Stahl I (2008 b) Gemeinsam die Zukunft gestalten! Vortrag Runder Tisch „Gewässerschutz Werra/Weser und Kaliproduktion“ 21. Oktober 2008

Stahl I (2008 c) Gemeinsam die Zukunft gestalten! Vortrag Runder Tisch „Gewässerschutz Werra/Weser und Kaliproduktion“ 24. Juni 2008

Stax R, Barge H, Munder L (2004) Erweiterung des Solfeldes Barradeel der Frisia Zout B.V. durch zwei neue Kavernenbohrungen. Kali und Steinsalz Heft 2/2004, 20-37.

Streckdenfinger M (1992) Französischer Kalisalzbergbau und Umweltprobleme – Lösungsansätze zu ihrer Bewältigung. Neue Bergbautechnik 22:456-460

Süddeutsche (2010) Wetterchaos in Deutschland, Die Salz-Streuer. Kristina Läscher, Süddeutsche vom 14.01.2010.

<http://www.sueddeutsche.de/wirtschaft/wetterchaos-in-deutschland-die-salz-streuer-1.64744>

Symonds und COWI (2001) Final report to DG ENV on Mine Waste Costs.

http://www.ec.europa.eu/environment/waste/studies/mining/mining_cost.pdf

TLUG (2008) Maßnahmen zur Reduzierung der Salzlast in der Werra. Vortrag Kießling, 21.10.2008.

http://www.runder-tisch-werra.de/show_image.php?id=398&download=1

TLUG (2010 b) Umweltbilanz Thüringen 1989 – 2009.

http://www.tlug-jena.de/imperia/md/content/tlug/abt1/presse_service/schriftendownload/umweltbilanz89_09.pdf

TLUG (2011) Bergbau in Thüringen in Zahlen und Bildern. Ergänzung 2009. Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt.
www.tlba.de/docs/GB_2009-Endfassung.pdf

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 4. Auflage, Bd. 17 (1979), Bd 16 (1979), Bd. 13 (1977), Bd. 2 (1972), Verlag Chemie Weinheim NewYork

Umweltbundesamt (2007) Umweltdaten Deutschland. Nachhaltig wirtschaften – Natürliche Ressourcen und Umwelt schonen. Ausgabe 2007
www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3244.pdf

Umweltbundesamt (2007) Umweltdaten Deutschland. Nachhaltig wirtschaften – Natürliche Ressourcen und Umwelt schonen. Ausgabe 2007
<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3244.pdf>

Umweltbundesamt (2010) Abfallwirtschaft, Abfallstatistik.
<http://www.umweltbundesamt.de/abfallwirtschaft/abfallstatistik/index.htm>

Umweltbundesamt Wien (2007) Stand der Technik zur Kalk-, Gips und Magnesiaherstellung. Beschreibung von Anlagen in Österreich. REP-0128. Wien, 2007
<http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0128.pdf>

UNEP (2001) Environmental Aspects of Phosphate and Potash Mining. First edition. Printed by United Nations Environmental Programme (UNEP) and IFA, Paris, December 2001.
www.mineralresourcesforum.org/docs/pdfs/phosphate_potash_mining.pdf
oder
http://www.fertilizer.org/ifa/form/pub_det.asp?id=918

Uralkali (2011) Annual report 2010.
http://www.uralkali.com/bitrix/rk.php?id=29&event1=banner&event2=click&event3=3+%2F+%5B29%5D+%5BNEW_LEFT%5D+2010+Annual+Report&goto=%2Fupload%2Fiblock%2F8cf%2FENGL+Ural+PDF.pdf

Wacker (2011) Stettensalz. Technisches Datenblatt. Wacker Chemie AG, Verkaufsbüro Stuttgart
http://sdb.wacker.com/pf/e/result/main_fs1.jsp?P_SYS=2&P_SSN=8888&C001=TDS&P_LANGU=D&C002=*&C003=*&C012=000000000060002021

Waldmann L (2009) Kraft aus der Tiefe. Gesamtstrategie der K+S KALI GmbH zur Minimierung der Salzabwässer im Raum Werra-Fulda. Dresden, 18. September 2009
<http://www.bwk-bund.de/fileadmin/Dokumente/Veranstaltungen/Kongresse/2009/FF-3-aktiver%20Bergbau/FF3-Waldmann-K%2BS.pdf>

Weigert D (2007) Gewinnungs- und Verwahrungstätigkeiten in ausgewählten Gruben des Werkes Werra der K+S KALI GmbH. VBGU-Jahreskolloquium „Rohstofferkundung und Versorgungssicherheit in Deutschland“, 21.09.2007
<http://www.vbgu.de/documents/VortragD.Weigert.pdf>

Wikipedia (2010) Hydrocyclone.
<http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrocyclone>

Wirries H (1993) Untersuchungen zur Winderosion an Salzhalden. Kali und Steinsalz, 11:107-115

Zapp J (2004) Projekt zur Gewinnung und Verarbeitung von Sylvinit im Werk Werra. Kali und Steinsalz 3(2004), 40-49

www.vks-kalisalz.de/images/pdfs/3_04_K&Stein.pdf

Zapp J und Lindloff U (2003) Verbesserung der Konkurrenzfähigkeit des Werkes Werra: Projekt zur Gewinnung und Verarbeitung von Sylvinit. Kali und Steinsalz 1(2003), 40-49

www.vks-kalisalz.de/images/pdfs/1_03_K&Stein.pdf