

Beratender Redaktionsausschuß:

K. Asperger, Berlin; F. Bach, Leuna; H. J. Bär, Dresden; V. Bayerl (Vorsitzender), Leipzig; R. Birtler, Schwedt/Oder; H. Fürst, Dresden; D. Gelbin, Berlin; W. Heyde, Dresden; W. Keune, Leuna; W. Kirsten, Dresden; Radebeul; E. Krell, Leipzig-Wiederitzsch; E. Leibnitz, Leipzig; F. Matthes, Halle; E. Pedmann, Berlin; H. Prinzler, Leipzig; M. Quarg, Leipzig; K. Schwabe, Dresden; W. Singer, Berlin; H. Stange, Leipzig; W. Winkel, Berlin; F. Wolf, Leipzig; G. Zimmermann, Leuna

HEINZ CRAHMER¹⁾, Wittenberg Lutherstadt

Kurzer Rückblick zum 50jährigen Jubiläum des VEB Stickstoffwerk Piesteritz am 25. Dezember 1965

Der an der Peripherie des Halleschen Chemiegebietes liegende volkseigene Betrieb Stickstoffwerk Piesteritz blickt am 25. Dezember 1965 auf sein 50jähriges Bestehen zurück. Nachdem vor 50 Jahren das erste Carbid abgestochen und wenige Tage später, am 14. Januar 1916, der erste Kalkstickstoffblock gezogen wurde, waren zwei wesentliche Grundstoffe für die Entwicklung eines chemischen Industriebetriebes gegeben. Auf diesen Basisprodukten entwickelten sich dann entsprechend dem jeweiligen Stand der Forschung Folgeprodukte, wurden neue Anwendungsgebiete erschlossen und neue Produktionsanlagen errichtet. Eine wichtige Profiländerung trat mit dem Aufbau mehrerer Phosphoröfen zur Herstellung elementaren Phosphors im Jahre 1927 ein. Damit waren die Voraussetzungen für die Erzeugung von Phosphorsäure, Phosphordüngemitteln und anderen Phosphorprodukten gegeben. Den dritten Impuls erhielt das Werk bei Wiederaufnahme seiner Produktion nach Beendigung des 2. Weltkrieges durch den Ausbau des Plastsektors. Mit den Produktionssäulen Carbid-Kalkstickstoff-Cyanamidderivate, Phosphor-Phosphorfolgeprodukte-Phosphatdünger sowie der Herstellung von Thermo- und Duroplasten umfaßt das Produktionsprogramm gegenwärtig 150 Erzeugnisse, die in nahezu 25 Betriebsabteilungen mit 5500 Belegschaftsangehörigen hergestellt werden.

Carbid und Folgeprodukte

Die Entwicklung der klassischen Carbidöfen geht auf die Arbeiten von *Moissan* und *Willson* zurück. Andererseits schufen die grundlegenden Untersuchungen von *A. Frank* und *N. Caro* die chemisch-technischen Voraussetzungen für das zweite Schlüsselprodukt des Werkes, den Kalkstickstoff. Die großtechnische Erzeugung war vom chemischen Standpunkt aus insofern bedeutsam, als die umfangreichen Bemühungen zur chemischen Bindung atmosphärischen Stickstoffs und dessen Nutzbarmachung für synthetische Zwecke damit zum Erfolg geführt hatten. Nicht weniger wichtig für den Aufbau des Werkes war das inzwischen zur technischen Reife gelangte *Linde*-Verfahren, das eine großtechnische Kalkstickstoffproduktion mit dem erheblichen Bedarf

an reinem Stickstoff überhaupt erst ermöglichte. Die drei Anlagen wurden mit dem Ziel errichtet, durch Verseifung von Calciumcyanamid unter Druck Ammoniak zu gewinnen, der durch katalytische Oxydation nach dem *Ostwald*-Verfahren zur Synthese von Salpetersäure verwendet werden sollte. Außerdem galt es, den zunehmenden Bedarf an Stickstoffdünger auf synthetischem Wege zu sichern.

Als bald entfaltete sich eine rege Forschungstätigkeit auf dem nunmehr leicht zugänglichen Calciumcyanamidgebiet. Insbesondere die Arbeiten von *H. H. Franck* und Mitarbeitern zeigten wertvolle Synthesewege. Umsetzungen mit Kochsalz im Schmelzfluß zu Natriumcyanid, mit Kaliumcarbonat zu Kaliumcyanat und mit Kohlendioxid in wäßriger Phase zu Cyanamid und Dicyandiamid gehören zu den klassischen Arbeiten der Kalkstickstoffchemie. Auch die Erkenntnisse zur Synthese von Guanidinderivaten und Thioharnstoff auf Basis Kalkstickstoff waren mitbestimmend für das Profil des Werkes.

Entsprechend der ursprünglichen Planung wurde im Jahre 1917 die Schwachsalpetersäureanlage in Betrieb genommen. Nach vorübergehendem Betrieb mit Ammoniak aus der Kalkstickstoffverseifung erfolgte dann eine Umstellung auf den inzwischen technisch erzeugten *Haber-Bosch*-Ammoniak. 1921 begann die Produktion von sortiertem Carbid für Schweißzwecke, und 1924 wurden zur Herstellung von Cyanidverbindungen elektrische Schmelzöfen errichtet, denen Produktionsstätten für die Erzeugung von Kalium- und Natrium-Ferrocyaniden folgten. Diese Verkaufsprodukte waren es, die die industrielle Entwicklung der anorganischen Pigmentfarbstoffherstellung erheblich befruchteten. Neben der ständigen Verbesserung der Technologien, wie z. B. der Entwicklung von geperltem Kalkstickstoff, der Konstruktion und des Baues eines modernen Hochleistungs-carbidofens unter Einsatz von *Söderberg*-Elektroden sowie der Erzeugung von hochkonzentrierter Salpetersäure, wurden verschiedene Anlagen beträchtlich erweitert. 1938 waren werkseigene Forschungsarbeiten so weit vorangeschritten, daß ein Teil der Carbidproduktion nach dem „Piesteritzer kontinuierlichen Spaltverfahren“ zu Acetylenruß verarbeitet werden konnte. Es entstand die auch heute noch international größte Rußproduktion auf Basis Calciumcarbid.

¹⁾ Leiter der Abteilung Forschung und Entwicklung des VEB Stickstoffwerk Piesteritz.

Nach Beendigung der Kriegswirren wurde ab 1947 verstärkt an der Errichtung weiterer elektrothermischer Produktionsverfahren gearbeitet. Daraus resultierte auch der Bau einer Anlage zur Erzeugung von Siliciumcarbid für Schleifmittel sowie für die Elektro- und keramische Industrie. 1953 begannen technische Versuche zur Herstellung von Schmelzschweißpulver. In der Folgezeit entwickelte sich daraus die Gewinnung der wichtigsten Typen für hochleistungsfähige Schweißverfahren, wie Unterpulverschweißung, Schutzgasschweißung und Elektroschlackeschweißung. Mit dieser Entwicklung erfuhr der Carbidsektor mit den angrenzenden übrigen elektrothermischen Produktionsprozessen zunächst einen gewissen Abschluß. Als wichtigste Handelsergebnisse stehen gegenwärtig zur Verfügung:

Calciumcarbid (CaC_2), sortiert
 Kalkstickstoffdünger
 Acetylenruße
 Siliciumcarbid (SiC)
 Natriumcyanid (NaCN), technisch
 Kaliumferrocyanid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 Natriumferrocyanid $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 Schmelzschweißpulver
 Sauerstoff, flüssig und verdichtet

Der Phosphorsektor

Aufbauend auf den Erkenntnissen von *G. Pistor*, dem es 1898 erstmalig gelang, gelber Phosphor im elektrischen Ofen zu gewinnen, wurde unter Ausnutzung der in Bitterfeld gesammelten Erfahrungen 1926 in Piesteritz mit dem Bau leistungsfähiger Phosphoröfen begonnen. Der Bau der zur damaligen Zeit großen 10000-kW-Öfen war im Zusammenhang mit dem Einsatz von *Söderberg*-Elektroden eine respektable Pioniertat. Die Phosphorerzeugung war in den folgenden Jahren für die Erweiterung des Werkes sehr bedeutungsvoll. Neben dem direkten Verkauf von technischer Phosphorsäure wurde diese insbesondere für die Herstellung von Diammonphosphat und zur Volldüngererzeugung verwendet.

Im Jahre 1934 erfolgte die Produktionsaufnahme für einen neuen Komplexdünger. Durch Aufschluß von tertiärem Phosphat mit Salpetersäure wurde unter Zugabe von Phosphorsäure und Kalisalzen sogenannter „Nitrophoska“ hergestellt.

Ein bedeutender Beitrag zur Rationalisierung der Düngemittelproduktion in Piesteritz war die Entwicklung einer neuen Technologie zur Herstellung von konzentrierter Salpetersäure. Als nach 1924 wieder importierter Chilesalpeter und verbilligtes Ammonsulfat aus Leuna auf den Markt kamen, mußten neue Wege beschritten werden. Diese boten sich durch den vorhandenen reinen Sauerstoff aus dem *Linde*-Verfahren an. Es wurde eine Ammoniakverbrennungsapparatur entwickelt, die ein Ammoniak-Wasserdampf-Sauerstoff-Gemisch nach weiteren Umsetzungen in hochkonzentrierte Salpetersäure umwandelte. Mit diesem kontinuierlichen Verfahren konnten entscheidende wirtschaftliche Vorteile erzielt werden. — Es ist jedoch unumgänglich, an dieser Stelle auch auf den verwerflichen Verwendungszweck der somit leicht zugänglichen „Hoko“-Säure für die kriegswichtige Sprengstoffindustrie hinzuweisen.

Die Zeit nach dem zweiten Weltkrieg zeichnete sich durch den verstärkten Aufbau teilweise demontierter und neuer Produktionsanlagen aus. So wurden 1951 und 1960 je ein neuer Phosphorofen errichtet und 1961 eine neue Salpetersäureanlage in Betrieb genommen. Gleichzeitig erfolgte die Aufnahme der Produktion des Komplexdüngers Pikaphos. Wichtige Entwicklungsarbeiten konzentrierten sich auf einen systematischen Ausbau der Phosphorsalzherstellung und der Gewinnungskondensier-

ter Phosphate. Aufbauend auf früheren Versuchen wurde 1947 mit der Versuchsproduktion von phosphorsauren Salzen begonnen. Auf Grund der gesammelten Erfahrungen konnten 1949 Trinatriumphosphat und 1951 Dinatriumphosphat sowie kondensierte Phosphate in das Produktionsprogramm des Werkes aufgenommen werden. Die Errichtung einer neuen modernen Anlage zur Herstellung dieser Produkte im Jahre 1962 führte zu einer erheblichen Produktionssteigerung.

Intensive Forschungsarbeiten dienen der Entwicklung einer breiten Palette Seltener Erden. Nachdem 1964 die Produktion reiner Verbindungen angelaufen war, gelang durch Verbesserung der Trennmethoden eine ständige Erweiterung des Sortimentes. Gegenwärtig liefert das Werk neben reinen Oxiden der Seltener Erden unter anderem Oxalate, Nitrate, Chloride und Carbonate, die vorzugsweise für die optische Industrie und die Metallurgie bestimmt sind. Insgesamt werden in diesem Bereich folgende Hauptprodukte erzeugt:

Phosphorsäure, rein (H_3PO_4)
 Phosphorpentoxid (P_2O_5)
 Monoammoniumphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)
 Diammoniumphosphat ($\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
 Mono- und Dialkaliphosphate
 Trinatriumphosphat ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)
 Alkalipyrophosphate
 Natriumtriphosphat
 Natrium-Kalium-Polyphosphat
 Pikaphosdünger
 Seltene Erden

Die organischen Produkte

Die theoretischen Arbeiten von *H. H. Franck* zur Herstellung und Umwandlung von Cyanamid waren Grundlage für eine Reihe wichtiger Entwicklungen des Piesteritzer organischen Sektors. Während des zweiten Weltkrieges diente die Erzeugung organischer Produkte jedoch fast ausschließlich kriegswichtigen Interessen. So wurden auf Basis Kalkstickstoff große Mengen Guanidinnitrat für die Sprengstoffindustrie hergestellt. Der Zwangsanfall von Melamin fand im Werk keine Verwendung.

Duroplaste

Nach Beendigung des Krieges erhielten die inzwischen international weitergegangenen Harzforschungen auf Basis Cyanamid und Dicyandiamid auch Bedeutung für das Werk. Die Herstellung von Dicyandiamid wurde weiter ausgebaut. 1947 entstanden Leime auf der Grundlage von Dicyandiamid und Harnstoff. Die 1949 begonnene Ausarbeitung der Technologie für Melamin aus Dicyandiamid konnte 1953 mit der Errichtung einer Produktionsanlage abgeschlossen werden. Damit war die Rohstoffbasis für die Erweiterung und den systematischen Ausbau der Leim-, Lackharz- und Preßmasseherstellung gesichert. In kurzer Zeit entstanden Anlagen für die im sozialistischen Wirtschaftsgebiet bis dahin neuen Produkte. 1952 wurde die Erzeugung eines Melaminharzes zur Verbesserung der Naßfestigkeit von Papieren aufgenommen und die Herstellung von Lackharzen technisch durchgeführt.

Äußerst bedeutsam war der Schritt zur Aufnahme einer eigenen Preßmasseproduktion. Während 1947 bereits holzmehl- und zellstoffgefüllte Didi-Preßmassen im technischen Maßstab hergestellt werden konnten, entstand 1952 eine halbtechnische Anlage zur Erzeugung zellstoffgefüllter Melaminharzpreßmassen, die im Jahre 1960 mit dem Bau einer modernen Großanlage eine beträchtliche Mengen- und Sortimentserweiterung erfuhr.

Mit der 1948 begonnenen Erzeugung eines Isolierschaumstoffes Piatherm auf Basis Harnstoff umfaßt das Produktionsprogramm gegenwärtig folgende Hauptprodukte:

Didi-Preßmassen
Meladurpreßmassen
Spezialpreßmassen
Meladurollackharze
Piadurollackharze
Diaplastlackharze
Piamidtextilhilfsmittel
Piathermisolierschaumstoff
Dicyandiamid
Melamin
Thioharnstoff
Guanidinnitrat
Aminoguanidinbicarbonat

Aufbauend auf den Patenten von *W. Bauer* erschlossen die Polymerisationsprodukte der Methacrylsäureester breite Anwendungsgebiete in der Industrie, im Bauwesen und in anderen Bedarfszweigen. Die klassische Cyanhydrinsynthese lieferte durch Umsetzung von Aceton und Blausäure das wichtige Zwischenprodukt Acetoncyanhydrin, das leicht zu Methacrylsäuremethyl-ester sowie der homologen Reihe höherer Ester umsetzbar war. Als Voraussetzungen waren in Piesteritz insbesondere die Blausäurebasis aus Calciumcyanamid und Kochsalz gegeben.

Früher begonnene Versuchsarbeiten und Erfahrungen aus einer in den Kriegsjahren in Mittenwald betriebenen Produktion dienten dazu, die Technologie für Methacrylsäuremethylester sowie der Blockpolymerisa-

tion kurzfristig zu entwickeln. Vorerst waren werkseigene Entwicklungsarbeiten besonders auf die Herstellung dentaler Erzeugnisse auf Basis Polymethacrylat orientiert. Daraus resultierten die Produkte Piacryl D, DF, DR, Piacryl SH und die Sorten Piacryl JM, CB, DFZ, ASM und OR.

Mit Erweiterung der Estererzeugung wurden die technologischen Voraussetzungen zum Aufbau einer Polymethacrylatplattenproduktion geschaffen. Die gesammelten Erfahrungen aus einer 1954 errichteten Pilotanlage ermöglichten den Bau einer modernen Produktionsanlage im Jahre 1958. Eine Reihe bedeutender Automatisierungsmaßnahmen führten in den folgenden Jahren zur Verdreifachung der Produktion gegenüber der ursprünglich projektierten Leistung. Neben der Herstellung von Piacrylplatten wurde das Polymerisationsverfahren auf Lösungs- und Suspensionspolymerisation ausgedehnt. Damit gelang es, Anschluß an international bedeutende Entwicklungen auf dem Gebiet der Polymethacrylatspritzgußmassen, -ölverbesserer und -lackrohstoffe herzustellen. Die Großproduktion dieser Erzeugnisse ist in Verbindung mit der Erweiterung der Piacrylplattenproduktion ein wichtiges Perspektivvorhaben des Werkes. Als Hauptprodukte werden zur Zeit geliefert:

Piacryl-P-Platten
Piaflex-F-Lackrohstoffe
Piaflex-L-Lackrohstoffe
Piacrylspritzgußmasse
Viscacrölverbesserer

Eine Reihe wichtiger Entwicklungsarbeiten lassen die mengen- und sortimentsmäßige Erweiterung der Piesteritzer Produktionspalette in naher Zukunft erwarten.

Eingegangen am 11. September 1965

CA 9171

HERFRIED RICHTER und ALBERT KRAUSE, Wittenberg Lutherstadt

Gewinnung von Seltenen Erden aus Kola-Apatit¹⁾

Apatite von Lagerstätten in der UdSSR (Halbinsel Kola) enthalten kleine Mengen Seltener Erden. Die Gehalte schwanken von Spuren bis 3,18% [1]. In einzelnen Fällen fand man bis zu 5% Seltene Erden [2]. Die bekannten Vorkommen an Kola-Apatiten sollen einem Vorrat von Seltenen Erden in der Größenordnung von $1,6 \cdot 10^8$ t entsprechen [3, 4, 5]. Die UdSSR besitzt damit wahrscheinlich die größten Vorkommen an Seltenen Erden in der Welt. In Anbetracht der ständig steigenden Bedeutung von Seltenerdverbindungen und Seltenerdmetallen für verschiedene Industriezweige (Metallurgie, optische Industrie, Kerntechnik, Elektronik) wurde in den letzten Jahrzehnten in einigen Ländern daran gearbeitet, neben Monazit und anderen Seltenerdmineralien auch Kola-Apatite bzw. daraus durch Flotation angereicherte Kola-Apatit-Konzentrate als Rohstoffe für die Gewinnung von Seltenerdverbindungen und Seltenerdmetallen einzusetzen. Die in den Handel kommenden Kola-Apatit-Konzentrate haben seit Jahren eine ziemlich konstante Zusammensetzung:

$\approx 39\% \text{P}_2\text{O}_5$, $\approx 52\% \text{CaO}$, $\approx 1\% \text{Na}_2\text{O}$, $\approx 2\% \text{SiO}_2$,
 $\approx 2\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\approx 3\% \text{F}$, $\approx 0,7$ bis $0,8\% \text{SE}_2\text{O}_3$
(SE = Seltene Erden).

¹⁾ Mitteilung aus der Abteilung Forschung und Entwicklung des VEB Stickstoffwerk Piesteritz, Wittenberg Lutherstadt (Leiter: Dr. H. Crahmer).

Kola-Apatit-Konzentrate werden verwendet zur Herstellung von elementarem Phosphor, Phosphorsäure (Natriumphosphorsäure) und Düngemitteln.

Übersicht über bekannte Methoden

Bei der Herstellung von elementarem Phosphor nach dem elektrothermischen Verfahren gehen die im Ausgangsmaterial enthaltenen Seltenen Erden nahezu vollständig in die anfallende Silicatschlacke (Zusammensetzung: $\approx 48\% \text{CaO}$, $\approx 42\% \text{SiO}_2$, $\approx 2\% \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, $\approx 3\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\approx 3\% \text{F}$, $\approx 0,8\% \text{SE}_2\text{O}_3$). Eine Gewinnung der Seltenen Erden aus dieser Schlacke erschien zunächst nicht sinnvoll, da das Material einem Aufschluß mit Salzsäure unterworfen werden mußte und die Aufschlußkosten auch nicht annähernd durch den Verkauf der gewonnenen Seltenerdgemische gedeckt werden können. Bei der Aufarbeitung fallen nur relativ wertlose Nebenprodukte wie CaCl_2 und SiO_2 an. Aus den Aufschlußlösungen können die Seltenen Erden nur als Oxalate abgeschieden werden [6].

Günstiger erscheint der neuerdings vorgeschlagene Aufschluß der Schlacke mit Salpetersäure, verbunden mit der Abtrennung der Seltenen Erden aus den dabei anfallenden $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen durch Flüssig-flüssig-