

3.1. KCl (Feststoffprozessierung ohne Stoffumwandlung)

3. Salze



http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/kcl_tac.pdf

Caroline Röhr, Burkhard Butschke

Vorlesung: Technische Anorganische Chemie, WS 24/25

① Einleitung ✓

② Gase

- Edelgase, N_2 , O_2 (Luftzerlegung, Rektifikation) ✓
- Ammoniak (inkl. Wasserstoff; Gasreaktion) ✓

③ Salze

- KCl (Feststoffprozessierung ohne Stoffumwandlung) ⇨
- Na_2CO_3 (reziproke Umsetzung)
- Phosphate (Neutralisations- und Verdrängungsreaktionen)
- Chlorate und Perchlorate (elektrochemische Oxidation)

④ Säuren

- Schwefelsäure (über Gasreaktionen)
- Essigsäure (homogene Katalyse) ✓
- Phosphorsäure (durch Verdrängungsreaktionen)
- Salpetersäure

⑤ Basen

- Chloralkali-Elektrolyse

⑥ Metalle

- Eisen, Stahl
- Kupfer
- Aluminium

⑦ Weitere Anorganische Grund- und Wertstoffe

- Zementklinker, Gläser, Düngemittel, Hochtemperaturwerkstoffe, Explosivstoffe, Halbleiter (Si), Pigmente (Carbon-Black, TiO_2), ...

- ① Einleitung
- ② A: Trennung durch Löse- und Kristallisationsprozesse
- ③ B: Trennung durch Flotation
- ④ C: Elektrostatische Trennung
- ⑤ D: Schwereretrennung
- ⑥ Zusammenfassung, Literatur

① Einleitung

② A: Trennung durch Löse- und Kristallisationsprozesse

③ B: Trennung durch Flotation

④ C: Elektrostatische Trennung

⑤ D: Schweretrennung

⑥ Zusammenfassung, Literatur

KCl: Bedeutung, Produktion und Verwendung

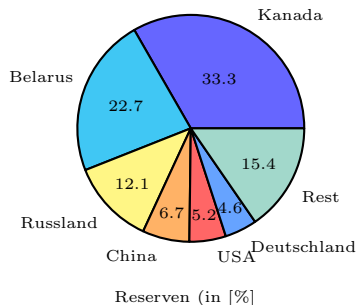
► Verwendung

- direkt als Düngemittel (insgesamt 95 % von K_2O für Düngemittel)
- Herstellung von K_2SO_4 , KNO_3 , $KClO_3$, K_2CO_3 , KOH (gegenüber Na^+ -Salzen nicht H_2O -haltig/hygroscopisch)
- für Elektrolyte, z.B. bei Chloralkali-Elektrolyse
- Herstellung von elementarem Kalium (für K_2O , K-Graphit, Na/K)

► Preis: 383 €/t KCl (2023)

► Produktion und Reserven (nach Ländern, Stand 2023)

Land	Produktion [10^3 t K_2O]
Kanada	14 600 (40 % Welt)
Russland	6 500
Belarus	3 800 (2021: 6 400)
China	6 000
Deutschland	2 600 (← K+S 8 % Welt)
Israel	2 400
Welt	37 100



- ▶ hohe Salz-Geh.: totes Meer, Great Salt Lake (Utah), Lake McLeod (Australien)

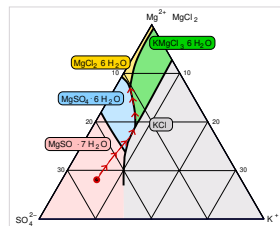
Gewässer	Salzgehalt in mol/1000 mol H ₂ O				
	2 NaCl	2 KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaCl ₂
Ozean	4.22	0.09	0.61	0.35	-
Great Salt Lake (Utah, USA)	43	2.1	6.3	5.7	-
Kara-Bogas (Turkmenistan)	28.6	1.6	18.5	18.1	-
Mittelmeer	4.82	0.11	0.76	0.39	-
Totes Meer	16.08	2.29	25.66	-	7.84

- ▶ Gewinnung in 'Salzgärten'

- in wärmeren Ländern Eindunstung von Meerwasser
- für K-Salze nur mit Einschränkung nutzbar (geringe K-Gehalte)

- ▶ Ausscheidungsfolge nach 'Sonnendiagramm'
(alle Meere, außer Totes Meer)

- ① MgSO₄ · 7H₂O (Bittersalz)
- ② Umwandlung zu MgSO₄ · 6H₂O
- ③ zusätzliche Ausscheidung von KCl
- ④ Rkt. von KCl mit Mg²⁺ zu KMgCl₃ · 6H₂O
(Carnallit) ← K-Separation!
- ⑤ Ausscheidung von MgCl₂ · 6H₂O



'Sonnendiagramm'
(25 °C, NaCl gesättigt, kein GG-Diagramm)

- ▶ K-Gehalte bis 30 %
- ▶ Bildung in verschiedenen Erdzeiten durch Eindunstung von Meeren
- ▶ Lager mit unterschiedlicher NaCl/KCl-Schichtung:
 - T-Abhängigkeit der L_p von NaCl/KCl
 - meist KCl oben, da NaCl > 25 °C etwas schwerer löslich
- ▶ Abbau unter Tage
- ▶ vier Rohsalztypen:

Rohsalz	KCl [%]	Hauptbestandteile
Sylvinit	20-35	Sylvin (KCl), Steinsalz (NaCl)
Hartsalz (kieseritisch)	15-30	Sylvin, Steinsalz, Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$)
Hartsalz (anhydritisch)	15-30	Sylvin, Steinsalz, Anhydrit ($CaSO_4$)
Carnallit	13-24	Carnallit ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$), Steinsalz, Kieserit

- ▶ \mapsto Trennungproblem: NaCl (Steinsalz) - KCl (Sylvin)
- ▶ **Beiprodukte:**
 - Mg-Sulfat (Mg-Düngemittel), K_2SO_4 und Na_2SO_4
 - Bromide
 - $MgCl_2$ -Lösungen (Magnesia, Sorelzement, elementares Mg)
- ▶ **Förderung:**
 - i.A. Schachtbau (bis ca. 1200 m Tiefe)
 - selten durch Aussolung

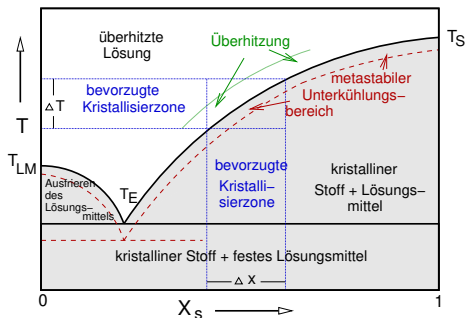
- ▶ Abtrennung von anderen Salzen (hauptsächlich NaCl, auch Mg-Salze)
- ▶ je nach Rohstoff vier verschiedene Verfahren in Gebrauch:
 - A Löse- und Kristallisations-Verfahren
 - B Flotation (für ca. 40 % des KCl)
 - C elektrostatische Aufbereitung (umweltfreundliches, heute wichtigstes Verfahren)
 - D Schwereretrennung (NaCl/KCl) (geringe Bedeutung, da nur geringe Dichteunterschiede)
- ▶ Verfahren z.T. auch miteinander kombiniert
- ▶ hier im Detail zu den ersten drei Verfahren
- ▶ ↦ grundlegende Verfahrensprinzipien von Feststoff/Mineral-Trennungen:
Kristallisation, Flotation

- ① Einleitung
- ② A: Trennung durch Löse- und Kristallisationsprozesse
- ③ B: Trennung durch Flotation
- ④ C: Elektrostatische Trennung
- ⑤ D: Schweretrennung
- ⑥ Zusammenfassung, Literatur

PC: Kristallisation im Zweikomponenten-System

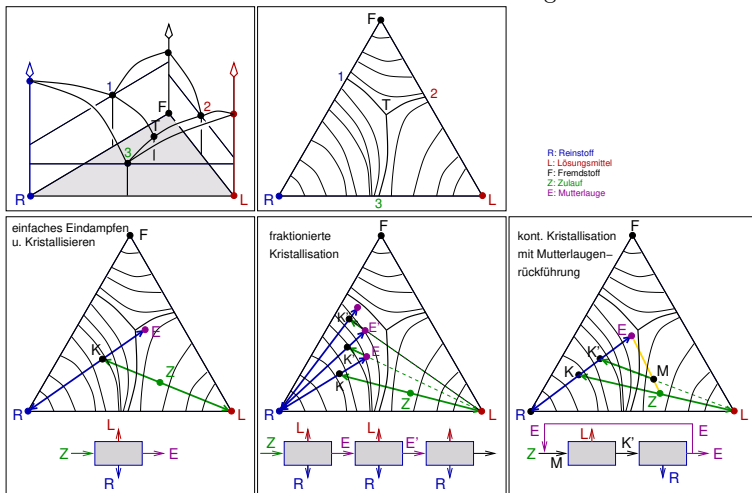
► Physikalisch-chemische Grundlagen (binäre Systeme)

- $T - x$ -Phasendiagramm \Rightarrow
- ideales System (ohne Randlöslichkeit)
- Lösungs- analog Schmelzdiagrammen (Raumtemperatur!)
- Keimbildung (OSTWALD-MIERS-Bereich)
- Kristallisation möglich
 - durch Kühlung \downarrow
 - oder Verdampfung \rightarrow



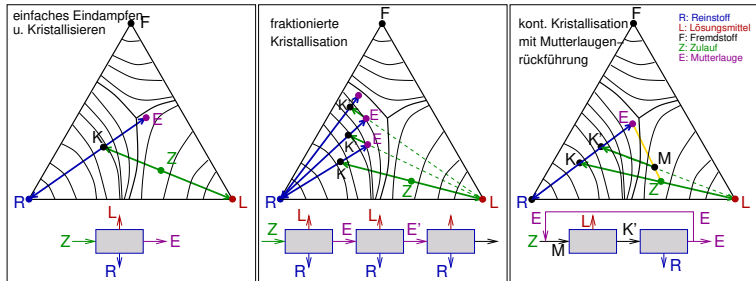
Kristallisation als Trennverfahren: ternäre Systeme

- ▶ Kristallisation als Trennverfahren
- ▶ \mapsto Ideal-Fall: einfach eutektisches ternäres Phasendiagramm



- ▶ im PD: Varianten für Verdampfungskristallisation

Verdampfungskristallisation



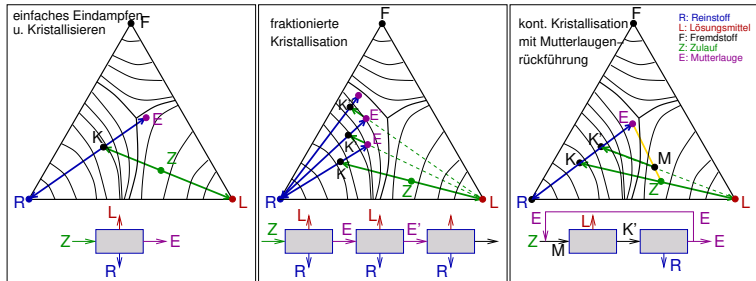
① einfaches Eindampfen:

- ▶ Zulauf Z bis K eindampfen (F/R konstant, Gerade zu L)
- ▶ bei K \mapsto Ausscheidung von R
- ▶ Mengen (in kg) aus Hebelgesetz: $\frac{L}{K} = \frac{ZK}{ZL}$ bzw. $\frac{R}{E} = \frac{KE}{KR}$

② fraktionierte Kristallisation:

③ kontinuierliche Kristallisation mit Mutterlaugenrückführung:

Verdampfungskristallisation



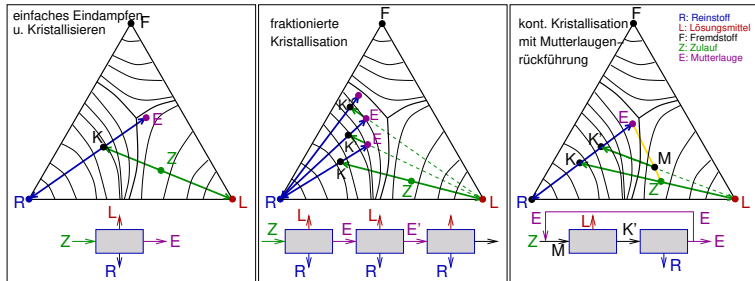
① einfaches Eindampfen:

② fraktionierte Kristallisation:

- ▶ abwechselndes Eindampfen und Abkühlen
- ▶ immer wieder kleinere Menge von R die ausfallen
- ▶ Z→K: Verdampfen
- ▶ K→E: Kristallisation von R (durch Abkühlung)
- ▶ E→K': Verdampfen von Mutterlauge

③ kontinuierliche Kristallisation mit Mutterlauge-rückführung:

Verdampfungskristallisation



- ① einfaches Eindampfen:
- ② fraktionierte Kristallisation:
- ③ kontinuierliche Kristallisation mit Mutterlauge-rückführung:

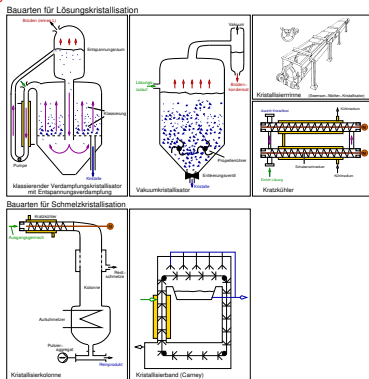
- ▶ Zulauf Z, Eindunsten bis K
- ▶ Kristallisation von reinem R \mapsto Lösung E
- ▶ Kreislauf: E mit Z mischen bis M
- ▶ im Folgenden: Kreislauf $M \rightarrow K' \rightarrow E$

Apparate für technische Kristallisationen (allgemein)

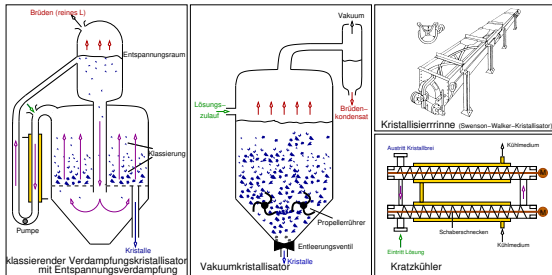
► Anforderungen an Kristallisatoren

- guter Stoffaustausch durch Relativbewegung Kristall-Mutterlauge
- Steuerung der Übersättigung (meist möglichst hoch gewünscht)
- Anwendung von Impfkristallen
- Klassierung
- ausreichende Heiz- und Kühlflächen

► Bauarten für Lösungs- bzw. Schmelzkristallisationen

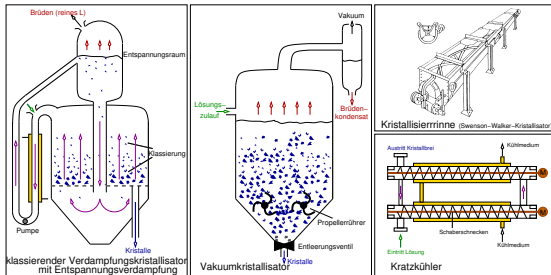


Apparte I: Lösungskristallisation



- ① **klassierender Verdampfungskristallisator** (OSLO-Kristallisator)
 - ▶ Lsg. bis kurz unter Siedepunkt erhitzen (Wärmetauscher)
 - ▶ Lsg. steigt im Steigrohr nach oben und siedet im Entspannungsraum
 - ▶ übersättigte Lösung strömt durch Fallrohr und Kristallgemenge
 - ▶ \mapsto Klassierung, große Kristalle werden unten ausgetragen; kleine leichte wirken oben als Impfkristalle
 - ▶ auch in Serienschaltungen (Brüden zum Heizen des nächsten Kristallisators)
 - ▶ Vorteil: Korngröße durch Zulaufmenge einstellbar
- ② **Vakuumbkristallisator**
- ③ **Kühlungskristallisatoren**, z.B. SWENSON-WALKER-Kristallisiererinne

Apparte I: Lösungskristallisation



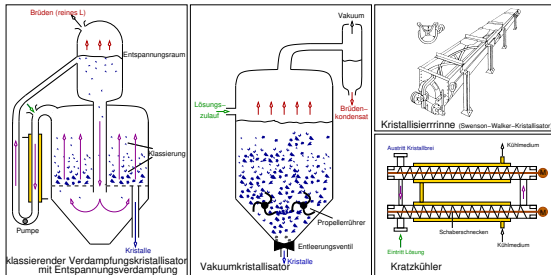
① **klassierender Verdampfungskristallisator** (OSLO-Kristallisator)

② **Vakuumbkristallisator**

- ▶ einfachster kontinuierlicher Kristallisator
- ▶ Abkühlung durch Verdampfung im Vakuum
- ▶ weitere Bauarten
 - Forced Circulation (FC), kleine Kristalle <3 mm
 - Draft-Tube Baffled (DTB), grobe Kristalle mit enger Größenverteilung
 - s. www.geo.com

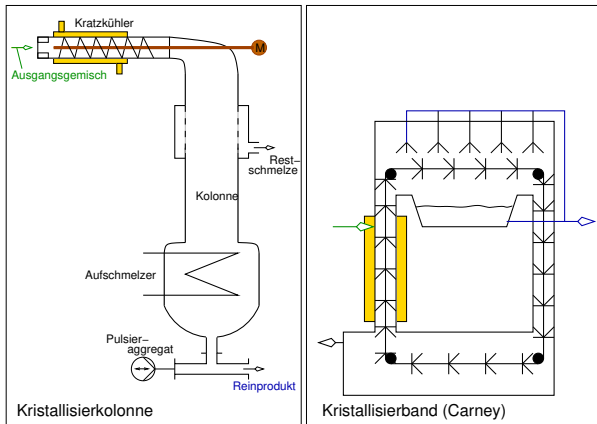
③ **Kühlungskristallisatoren**, z.B. SWENSON-WALKER-Kristallisierrinne

Apparte I: Lösungskristallisation



- ① klassierender Verdampfungskristallisator (OSLO-Kristallisator)
- ② Vakuumbkristallisator
- ③ Kühlungskristallisatoren, z.B. SWENSON-WALKER-Kristallisierrinne
 - ▶ Rinne, von außen mit Wasser gekühlt
 - ▶ Spiralrührer entfernt Krusten von Wand (Kühlflächen)

Apparate II: Schmelzkristallisation



◇ Trennung fester organischer Stoffe

① Kristallisierkolonne mit Rücklauf

▶ s. www.gea.com

② CARNEY-Kristallisierband

Prozessierung von KCl: 'Hot leaching'

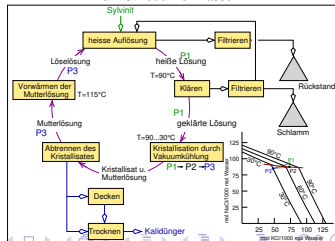
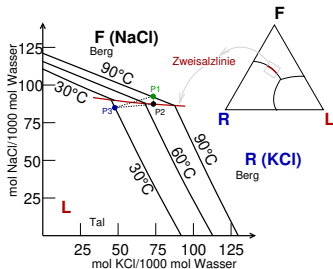
- ▶ nur einfachster Fall: Sylvinit = KCl-NaCl-Trennung
- ▶ real: je nach Rohstoff deutlich komplexere Verfahren

▶ Gleichgewichte und Verfahrensprinzip

- links unten: Lsg. (niedrige Salzkonzentrationen)
- oben rechts: Kristalle
- polytherme Verbindung der Zweisalzpunkte || zur KCl-Achse
- $L_p(\text{KCl})$: schwache T -Abhängigkeit
- $L_p(\text{NaCl})$: große T -Abhängigkeit

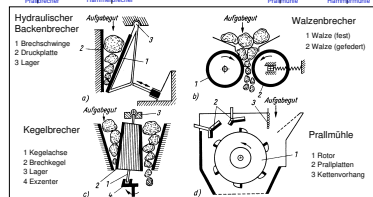
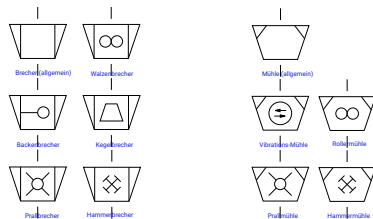
▶ Prinzip der NaCl-KCl-Trennung

- Lsg. P3 auf 115 °C erhitzen (a)
- diese Lsg. auf Rohsalz aufgeben \mapsto Mischungstemperatur 90 °C (b)
- Verhältnisse so, dass Lösung P1 entsteht
- Klären (Entfernen andere Salze)
- Abkühlung der Lsg.: P1 \rightarrow P2 \rightarrow P3
- von P2 nach P3 kristallisiert praktisch reines KCl

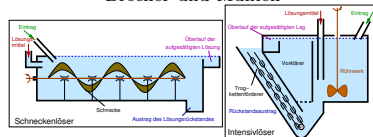


Prozess-Schritte und zusätzliche Apparate

- ① Aufbereitung des Rohsalzes in Brechern und Mühlen
- ② Auflösung in Schneckenlösern
- ③ Klärung: von Ton, Anhydrid und NaCl
- ④ Filtration auf Scheibenfiltern
- ⑤ Abkühlung und Kristallisation in mehrstufigen Vakuunkühlanlagen (s.o.)
- ⑥ meist vor der Trocknung sog. Deckprozesse: Rest-NaCl mit kaltem Wasser herauslösen ($T < 25\text{ °C}$: NaCl leichter löslich als KCl)
- ⑦ Trocknung in Trommeltrocknern



Brecher und Mühlen



- ① Einleitung
- ② A: Trennung durch Löse- und Kristallisationsprozesse
- ③ **B: Trennung durch Flotation**
- ④ C: Elektrostatische Trennung
- ⑤ D: Schweretrennung
- ⑥ Zusammenfassung, Literatur

▶ Prinzip

- Ausschwimmen selektiv hydrophobierter Minerale aus einer Trübe
- zunehmend wichtiges Verfahren zur $s-s$ -Trennung (Fein- und Feinstkornsartierung)
- z.B. NaCl-KCl; sulfidische Erze (z.B. bei Cu-Gewinnung)

▶ Teilprozesse

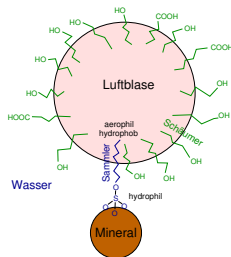
- Sammleradsorption (durch Regler modifizierbar)
- Haften der hydrophobierten Körner auf Gasblasen
- Aufschwimmen beladener Gasblasen, Schaumbildung

▶ Sammler

- längere Kohlenwasserstoffreste (C_{16} - C_{18}) mit polarer Gruppe
- Adsorption der polaren Gruppe am Mineral (Gitterkonstanten und KW-Rest müssen passen)
- wichtige Sammler ↓

▶ Schäumer

▶ Regler: Beleber oder Drücker



▶ Prinzip

- Ausschwimmen selektiv hydrophobierter Minerale aus einer Trübe
- zunehmend wichtiges Verfahren zur *s-s*-Trennung (Fein- und Feinstkornsartierung)
- z.B. NaCl-KCl; sulfidische Erze (z.B. bei Cu-Gewinnung)

▶ Teilprozesse

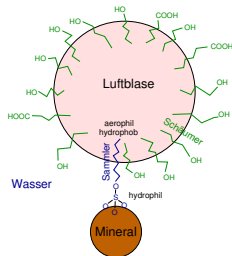
- Sammleradsorption (durch Regler modifizierbar)
- Haften der hydrophobierten Körner auf Gasblasen
- Aufschwimmen beladener Gasblasen, Schaumbildung

▶ Sammler

▶ Schäumer

- Verbesserung der Schaumbildung/nachher Zusammenfallen des Schaums
- Stoffe: Tenside ohne Sammlerwirkung (z.B. aliphatische Alkohole C_5 bis C_8 ; Terpenalkohole, hydroxylierte Polyether $HO(RO_x)H$)

▶ Regler: Beleber oder Drücker



▶ Prinzip

- Ausschwimmen selektiv hydrophobierter Minerale aus einer Trübe
- zunehmend wichtiges Verfahren zur $s-s$ -Trennung (Fein- und Feinstkornsartierung)
- z.B. NaCl-KCl; sulfidische Erze (z.B. bei Cu-Gewinnung)

▶ Teilprozesse

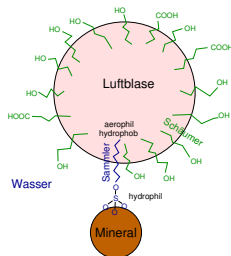
- Sammleradsorption (durch Regler modifizierbar)
- Haften der hydrophobierten Körner auf Gasblasen
- Aufschwimmen beladener Gasblasen, Schaumbildung

▶ Sammler

▶ Schäumer

▶ Regler: Beleber oder Drücker

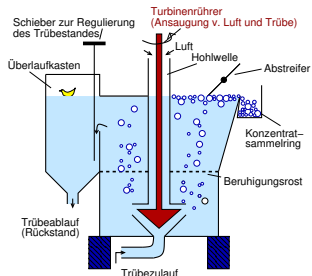
- Verbesserung der Selektivität der Trennung
- Wirkung-Prinzipien:
 - pH-Wert-Regulierung
 - Komplexbildung
 - nach Adsorption Verstärkung der Hydrophilie des gedrückten Minerals



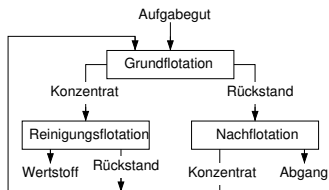
Sammler

Sammler(gruppen)	Formel	Mineralien (Beispiele)
Anionenaktive Sammler		
Xanthogenate	$\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right]^{-}$ Na^{+}	Sulfide, oxidische Blei- und Kupferminerale
Alkyl- u. Aryldithio-Phosphate	$\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{S} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{O} \end{array} \right]^{-}$ Na^{+}	Sulfide
Carboxylate	$\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]^{-}$ Na^{+}	Fluorit, Baryt, Apatit, oxidische Fe- und Mn-Erze, Kassiterit
Alkylsulfate	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{S}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]^{-}$ Na^{+}	oxidische Minerale, Baryt, <u>Sylvin</u>
Alkylsulfonate	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]^{-}$ Na^{+}	Kieserit, Langbeinit, Polyhalit
Kationenaktive Sammler		
<i>n</i> -Alkylammoniumsalze	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^{+}$ Cl^{-}	<u>Sylvin</u> , Feldspat, Quarz, Glimmer, oxidische Zn-Minerale
<i>n</i> -Alkylmorphinsalze	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right]^{+}$ Cl^{-}	Halit

- ▶ mechanische Flotationszelle, ca. 20-50 m³ Volumen
- ▶ auch pneumatische Zellen (ohne Rührer)
- ▶ Trübe wird i.A. in gesonderten Behältern angemaischt (sog. Konditionierung: Zusatz von Sammlern, Schäumern, Drückern, Belebarn usw.)
- ▶ Gesamtprozesse
 - meist mehrere Flotationen verschaltet
- ▶ www.metso.com



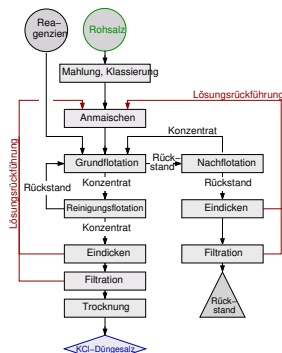
Flotationszelle



Verschaltung von Flotationszellen

Spezielles zur Prozessierung von KCl

- ▶ nur einfachster Fall: KCl - NaCl-Trennung
- ▶ je nach Rohstoff deutlich komplexere Verfahren
- ▶ Minerale stark durchwachsen \mapsto sehr feine Aufmahlung nötig (< 1 mm)
- ▶ wichtig: geringer Anteil Tonminerale (Tondrucker !)
- ▶ typische Sammler:
 - 5 % $C_{14}-NH_3Cl$; 30 % $C_{16}-NH_3Cl$; 65 % $C_{18}-NH_3Cl$;
- ▶ typische Werte:
 - Korngrößen: 0.8 bis 1 mm
 - 30-40 Gew.-% Minerale in der Trübe
 - pro t Rohsalz:
 - 40 g Öl (als Drucker)
 - 40-80 g Sammler
 - 20 g Schäumer
- ▶ eigentliche Flotation in 3-stufigen Anlagen



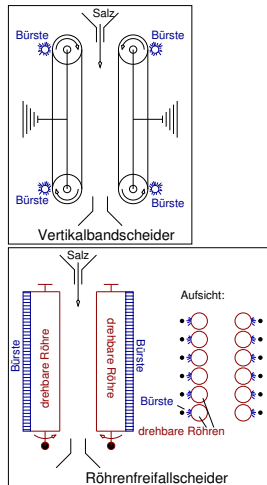
- ① Einleitung
- ② A: Trennung durch Löse- und Kristallisationsprozesse
- ③ B: Trennung durch Flotation
- ④ C: Elektrostatische Trennung
- ⑤ D: Schwereretrennung
- ⑥ Zusammenfassung, Literatur

Elektrostatische Trennung: Prinzip

- ▶ Sortierung im elektrischen Feld
- ▶ Aufladung der Mineralkörner durch
 - Kontaktpolarisation im elektrischen Feld
 - Reibungsaufladung
- ▶ Nichtleiter werden polarisiert und bleiben haften
- ▶ Leiter geben e^- an Walze ab = werden von Walze abgestossen
- ▶ Grenze für 'nicht leitfähig' $< 10^{-13} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 - Anwendung organischer/anorg. Zusätze (Konditionierung)
 - genaue Kontrolle der Luftfeuchtigkeit
- ▶ **Apparate zur elektrostatischen Trennung**
 - sog. Elektroscheider \Rightarrow
- ▶ geringer Stromverbrauch, aber Trocknung relativ teuer
- ▶ Verwendung auch bei:
 - Aufbereitung von Monazitsand
 - Trennung von Quarz und Feldspat
 - Aufbereitung von Phosphaterzen

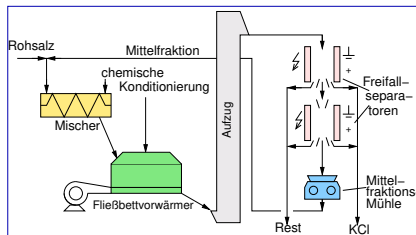


ISO10628-Symbol:



- ① **Trockenvermahlung des Rohsalzes, Klassierung**
 - ▶ Mahlung bis 1.5 - 2 mm (nicht darunter, sonst keine Selektivität)
- ② **Konditionierung**
 - ▶ 20-100 g/t Konditionierungsstoffe
 - ▶ in Wirbelschicht der Vorwärmung
- ③ **Trocknung**
- ④ **Aufladung und Einstellung der relativen Luftfeuchtigkeit**
 - ▶ KCl: positive Aufladung; NaCl: negative Aufladung
- ⑤ **Freifall-Separator**

- ▶ 4-5 kV/cm, Elektrodenabstand ca. 25 cm
 - ▶ Vertikalbandscheider (alt)
 - ▶ Röhrenfreifallscheider (aktuell)
 - ▶ ca. 2 m lange Stahlröhren
 - ▶ Bürsten auf feldabgewandter Seite
 - ▶ Trennung in 3 Fraktionen
- meist mehrstufige Trennung



- ① Einleitung
- ② A: Trennung durch Löse- und Kristallisationsprozesse
- ③ B: Trennung durch Flotation
- ④ C: Elektrostatische Trennung
- ⑤ **D: Schweretrennung**
- ⑥ Zusammenfassung, Literatur

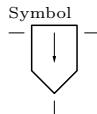
► Prinzip:

- Trennung nach Dichte durch Aufschwimmen/Absinken

► Spezielles zur Prozessierung von KCl

- wegen geringer Dichteunterschiede NaCl/KCl schwierig (NaCl: 1.99 g/cm^3 ; KCl: 2.17 g/cm^3)
- Trennmedium: Suspension von Magnetit in Salzlösung
- Trennung in Hydrozyklonen

ISO10628-



- ① Einleitung
- ② A: Trennung durch Löse- und Kristallisationsprozesse
- ③ B: Trennung durch Flotation
- ④ C: Elektrostatische Trennung
- ⑤ D: Schwereretrennung
- ⑥ Zusammenfassung, Literatur

▶ kommt

► kommt

① Einleitung ✓

② Gase

- Edelgase, N_2 , O_2 (Luftzerlegung, Rektifikation) ✓
- Ammoniak (inkl. Wasserstoff; Gasreaktion) ✓

③ Salze

- KCl (Feststoffprozessierung ohne Stoffumwandlung) ✓
- Na_2CO_3 (reziproke Umsetzung) ⇔
- Phosphate (Neutralisations- und Verdrängungsreaktionen)
- Chlorate und Perchlorate (elektrochemische Oxidation)

④ Säuren

- Schwefelsäure (über Gasreaktionen)
- Essigsäure (homogene Katalyse) ✓
- Phosphorsäure (durch Verdrängungsreaktionen)
- Salpetersäure

⑤ Basen

- Chloralkali-Elektrolyse

⑥ Metalle

- Eisen, Stahl
- Kupfer
- Aluminium

⑦ Weitere Anorganische Grund- und Wertstoffe

- Zementklinker, Gläser, Düngemittel, Hochtemperaturwerkstoffe, Explosivstoffe, Halbleiter (Si), Pigmente (Carbon-Black, TiO_2), ...