

- [10] Bhatnagar, S. S.: J. Chem. Soc. 117 (1920) S. 547.
- [11] Seifriz, W.: J. Phys. Chem. 29 (1925) S. 838.
- [12] Einstein, A.: Ann. Phys. 19 (1906) S. 289.
- [13] Neumann, H. J.: Habilitationsschrift, TU Braunschweig 1967.
- [14] Neumann, H. J.: Compendium 76/77, Ergänzungsband zu Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrochem., S. 124.
- [15] Babaljan, G. A.: Physikalisch-chemische Prozesse bei der Erdölförderung, Nedra, Moskau 1974 (in russisch).
- [16] Schultze, G. R.: Original Lectures IIIrd Intern. Congr. of Surface Activity, Cologne 1960, Vol. IV, p. 617.
- [17] Neumann, H. J.: Bitumen 33 (1971) S. 238.
- [18] Paczyńska-Lahme, B.: Dissertation, TU Clausthal 1979.
- [19] Neumann, H. J.; Paczyńska-Lahme, B.; Severin, D.: Composition and Properties of Petroleum, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1981.
- [20] Bancroft, W. D.: J. Phys. Chem. 17 (1913) S. 507, 514.
- [21] van der Waarden, M.: Kolloid-Z. 156 (1958) S. 116.
- [22] Neumann, H. J.: Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrochem. 34 (1981) Nr. 8.
- [23] Perrin, J.: Ann. Phys. Paris IX 10 (1918) S. 165.
- [24] Sonntag, H.; Klare, H.: Kolloid-Z., Z. Polym. 195 (1964) S. 35.
- [25] Newton, I.: Optics, London 1704.
- [26] Paczyńska-Lahme, B.; Neumann, H. J.: Compendium 78/79, Ergänzungsband zu Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrochem.
- [27] Haardt, H. J.: Diplomarbeit, TU Braunschweig 1971.
- [28] Panzer, D.: Dissertation, TU Clausthal 1979.
- [29] Griffin, W. C.: J. Soc. Cosmet. Chem. 1 (1949) S. 311.
- [30] Griffin, W. C.: Emulsions, in: Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 8, p. 910, New York 1979.
- [31] Cockbain, E. G.; Schulman, J. H.: Trans. Faraday Soc. 35 (1939) S. 716.
- [32] Jobelius, H.: Dissertation, TU Braunschweig 1967.
- [33] Neumann, H. J.; Jobelius, H.: Erdöl - Kohle - Erdgas - Petrochem. 20 (1967) S. 622.
- [34] Sonntag, H.; Klare, H.: Tenside 2 (1965) S. 33.
- [35] Barnickel, W. S.: US-Pat. 1 223 659 (1914) u. 1 467 831 (1919), Brit. Pat. 225 617 (1923).
- [36] Samii, B.: Dissertation, TU Clausthal 1979.
- [37] Neumann, H. J.: Compendium 76/77, Ergänzungsband zu Erdöl - Kohle - Erdgas - Petrochem., S. 124.
- [38] Klare, H.: Dissertation, Humboldt-Univ. Berlin 1967.
- [39] Sonntag, H.; Strenge, K.: Koagulation und Stabilität dispergier Systeme, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.
- [40] Rahimian, I.; Neumann, H. J.: Colloid Polym. Sci. 256 (1978) S. 814.
- [41] de Groote, M.: The Science of Petroleum, Vol. 1, p. 616, Oxford University Press, London - New York - Toronto 1938.
- [42] Neumann, H. J.: Erdöl - Kohle - Erdgas - Petrochem. 18 (1965) S. 776.
- [43] Lawrence, R. V.: Chem. Ind. (1948) S. 615 u. J. Inst. Petroleum 34 (1948) S. 821.

Elektrostatische Trennung der Komponenten von Kali-Rohsalzen

Rudolf Bock*

Die Entwicklung des elektrostatischen Trennverfahrens für die Mineralien von Kali-Rohsalzen wird geschildert. Die wichtigsten Schritte waren die Entdeckung von wirksamen Konditionierungs-Reagentien, die Berücksichtigung der atmosphärischen Feuchte und der Temperatur im elektrischen Feld sowie die Konstruktion eines leistungsfähigen Scheiders.

Electrostatic separation of potash mineral components. The development of the electrostatic separation process for potash minerals is described. Of decisive importance were the discovery of conditioning reagents and the necessity of controlling the temperature and moisture within the electrical field. The design of a special high performance separator is shown.

1 Einleitung

Versuche zur elektrostatischen Trennung der Mineralien von Kali-Rohsalzen wurden erstmals in den USA durchgeführt (Fraas und Ralston 1940 [1]), und eine größere, im wesentlichen nach Patenten von Lawver [2] arbeitende Anlage wurde von LeBaron und Knopf [3] beschrieben. Über entsprechende Versuche in Deutschland berichtete Hampel [4] bereits 1941, doch konnte zunächst kein praktisch anwendbares Verfahren ausgearbeitet werden (vgl. den Bericht von Autenrieth [5]). Erst durch die Entdeckung von brauchbaren Konditionierungs-Reagentien (Autenrieth [6]), die Berücksichtigung des Feuchtigkeits-Einflusses (Autenrieth und Peuschel [7, 8]) und die Konstruktion eines leistungsfähigen elektrostatischen Scheiders (Autenrieth und Dust [9]) wurde der Weg zur wirtschaftlichen Durchführung des Verfahrens geöffnet (vgl. [5]). Auf den damit erreichten Grundlagen wurden in

großtechnischem Maßstab betriebene Trennanlagen entwickelt (Singewald, Fricke et al. [10 – 13]).

2 Prinzip

Voraussetzungen für eine wirksame elektrostatische Trennung sind die Zerkleinerung des Rohsalzes auf eine Korngröße, welche die einzelnen Mineralien freilegt, und das Aufbringen von elektrischen Ladungen unterschiedlichen Vorzeichens oder unterschiedlicher Stärke auf die Komponenten des Mahlgutes.

Die Trennungsmethode selbst ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die Teilchen fallen unter dem Einfluß der Gravitation durch ein zwischen zwei Platten erzeugtes elektrisches Feld; je nach Feldstärke, Ladungs-Sinn und Verhältnis von Ladung/Masse werden sie mehr oder weniger vom senkrechten Fall abgelenkt. Es handelt sich also um eine Trennung in zwei gekreuzten Kraftfeldern, wie sie auch bei massenspektrometrischen und elektrophoretischen Trennverfahren angewendet wird. Theoretisch gestatten derartige

* Prof. R. Bock, Chemin de Béranges 141, 1814 La Tour de Peilz, Schweiz.

Anordnungen die kontinuierliche Trennung von Gemischen in beliebig viele Reinkomponenten, sofern die einzelnen Teilchen-Arten in sich einheitliche e/m -Verhältnisse aufweisen; das ist aber nur in atomaren bzw. molekularen Dimensionen bei Ionen, nicht aber bei relativ grob vermahlenen Feststoffen mit einer gewissen Korngrößen-Verteilung und unterschiedlichen Oberflächenladungen zu erreichen. Hier muß man sich mit Trennungen in zwei Fraktionen nach

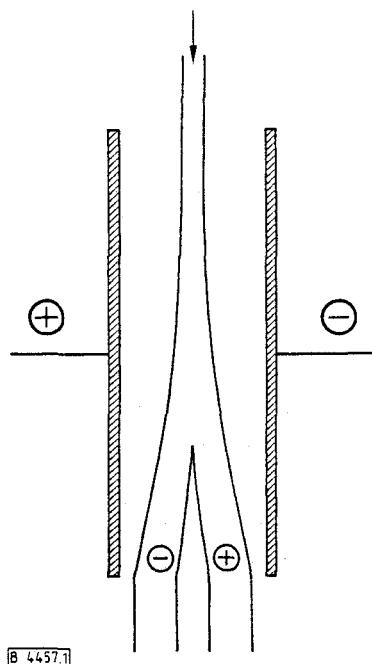


Abb. 1. Elektrostatische Trennung (Prinzip).

Ladungssinn, evtl. unter zusätzlicher Abnahme einer nicht getrennten Mittelfraktion, begnügen (über eine Trennung von Carnallit und KCl aufgrund unterschiedlich starker Aufladung siehe weiter unten).

Zu den elektrostatischen Trennverfahren werden gewöhnlich auch Methoden gerechnet, bei denen Trennungen aufgrund von Unterschieden in den elektrischen Leitfähigkeiten der Gemisch-Komponenten erfolgen. Dieser Effekt spielt jedoch bei der Trennung von Kalisalz-Mineralien keine Rolle [14, 15], nur Tonverunreinigungen zeigen ein abweichendes Verhalten.

3 Beeinflussung der Aufladung der Komponenten von Kali-Rohsalzen; Trenneffekte

3.1 Allgemeines

Grundlage elektrostatischer Trennverfahren ist die elektrische Doppelschicht, die sich an der Berührungsfläche zweier ungleicher Körper ausbildet. Nach einer Regel von Coehn [16] lädt sich die Substanz mit kleinerer Dielektrizitätskonstante dabei negativ gegen die mit größerer DK auf. Allerdings ist diese für Rein-Substanzen aufgestellte Regel für die Verhältnisse in der Kali-Industrie ohne Bedeutung, da hier nicht die DK-Werte des gesamten Teilchens, sondern die Eigenschaften der Oberflächenschichten maßgebend sind; diese werden jedoch durch anhaftende Verunreinigungen und adsorbierte Substanzen stark beeinflußt. Als Übersicht sind in Tab. 1 die wichtigsten in Kali-Rohsalzen vorkommenden Mineralien

mit ihren DK-Werten (soweit bekannt) angeführt. Weitere Verbindungen treten meist in kleineren Konzentrationen auf. Vor allem Anhydrit (CaSO_4) in Gegenwart von Kieserit und Tonbeimengungen stören als Verunreinigung den Fabrikations-Ablauf.

Tabelle 1.
Formeln und Dielektrizitätskonstanten (DK) einiger Salzmineralien.

Trivialname	Formel	DK
Steinsalz	NaCl	6,0
Sylvan	KCl	4,7
Carnallit	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—
Kainit	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$	—
Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,4
Langbeinit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$	—
Polyhalit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—
Tachhydrit	$2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	—

3.2 Trennungen ohne Vorbehandlung (außer Vermahlung)

Während Gemische aus sehr reinem KCl und NaCl bei etwas erhöhter Temperatur mit gutem Erfolg elektrostatisch zu trennen sind, erwies sich ein entsprechender Versuch mit natürlichen sylvinitischen Rohsalzen als völlig unbefriedigend [14].

3.3 Trennungen nach thermischer Vorbehandlung

Wesentlich bessere Trennungen werden erzielt, wenn man das Rohsalz nach dem Vermahlen auf Temperaturen von wenigstens 450 bis 500°C erhitzt [2, 3, 17], s. Abb. 2; dadurch werden Tonverunreinigungen „inaktiviert“, die ohne diese

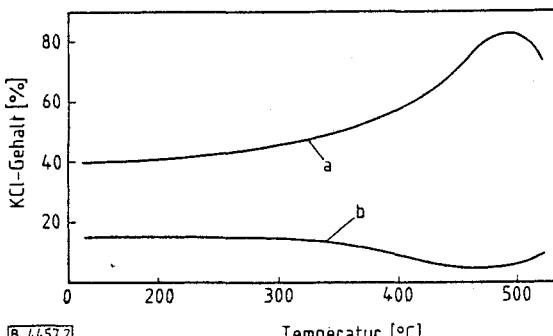


Abb. 2. KCl-Gehalt im Konzentrat (a) und im Rückstand (b) in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur; sylvinitisches Rohsalz, Temperatur im Scheider ca. 110°C. (nach LeBaron u. Knopf [3]).

Vorbehandlung die Trennungen weitgehend verhindern. Nach der thermischen Behandlung und vor der Eingabe in den Scheider muß das Salzgemisch wieder abgekühlt werden, da die für die Trennung günstigste Temperatur wesentlich niedriger (bei etwa 100 bis 130°C) liegt (Abb. 3). Sylvinitische Rohsalze des Carlsbad-Vorkommens in den USA mit 20 bis 30% KCl ergaben in der ersten Stufe Anreicherungen auf ca. 75 bis 85% KCl (47,5 bis 53,5% K_2O) mit ca. 3% KCl im Rückstand. Nach erneuter thermischer Behandlung der angereicherten Fraktionen und Wiederholung der Trennung wurden Produkte mit ca. 95% KCl (ca. 60% K_2O) erreicht. Störend waren Staubteile (<0,1 mm) im Mahlgut; diese mußten vor der Scheidung entfernt und entweder nach anderen Verfahren aufgearbeitet oder verwor-

Tabelle 2.
Konditionierungsreagentien (Patentliteratur, zitiert in der Reihenfolge der Anmeldung).

Salzgemisch	zu trennen	Konditionierungsreagentien	Lit.
Sylvinit Hartsalz	KCl/NaCl KCl/NaCl + Kieserit	Na-Oxystearinsulfat aliphat. u. aromat. Sulfonsäuren u. Alkylsulfate (z. B. Nonylsulfat, alkylsulfonaures Na, alkylbenzolsulfonaures Na, Na-Oxystearinsulfat u. a.)	[6]
Sylvinit	KCl/NaCl	organ. Säuren (z. B. Fettsäure-Gemische C ₃ bis C ₁₂ , Ölsäure, Oxystearinsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phthalsäure u. a.)	[25]
Hartsalz	KCl/NaCl + Kieserit	Fettsäuregemische C ₁₃ bis C ₂₂ , Naphthensäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Salicylsäure u. a.)	
Carnallitit Hartsalz	Carnallit/NaCl KCl/NaCl + Kieserit	Fettsäuregemisch C ₃ bis C ₁₀ Gemische aus Säuren wie bei [25]	[26]
Hartsalz Hartsalzrückstand	Kieserit/KCl + NaCl Kieserit/NaCl	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	[20]
Sylvinit Hartsalz	KCl/NaCl KCl/NaCl + Kieserit	Na ₃ PO ₄ , Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₃ u. a. sauere Verbindungen (z. B. Brenzkatechin, α -Naphthol, α -Nitroso- β -naphthol, Pentachlorphenol u. a.)	[27]
Hartsalz Sylvinit	KCl/NaCl + Kieserit KCl/NaCl	Siliconöl + saure Verbindungen (z. B. Fettsäure-Gemisch C ₃ bis C ₁₀) Phthalsäureanhydrid, Tetrachlor- und Tetrahydrophthalsäureanhydrid	[28]
Hartsalz	KCl/NaCl + Kieserit	Säureanhydride (z. B. der Phthalsäure, Bernsteinsäure, Benzolsulfosäure u. a.)	[29]
Mischsalz	KCl/NaCl + Kieserit	Säureanhydride wie vorstehend	
Hartsalz + Langbeinit	KCl/NaCl + Kieserit + Langbeinit	Na-Salze von Fettsäuren C ₄ bis C ₁₀ , Fettsäureglycerinester, α -Nitroso- β -naphthol, Phthalsäure- und Tetrahydrophthalsäureanhydrid	[30]
NaCl + Kieserit + Langbeinit NaCl + Kieserit + Langbeinit	NaCl/Kieserit + Langbeinit Langbeinit + NaCl/Kieserit + NaCl	chlorierte Phenoxyessigsäuren, Chlor- u. Hydroxybenzoësäuren, chlorierte Phenole chlorierte Verbindungen wie vorstehend + Phthalsäureanhydrid u. ä.	
Kainit + NaCl	Kainit/NaCl	Chlor- u. Hydroxybenzoësäuren, chlorierte Phenole, chlorierte Phenoxyessigsäuren	[31]
Kainit + Sylvinit Kainit + Hartsalz	Kainit + NaCl/KCl + NaCl Kainit/KCl + NaCl + Kieserit	Alkylsulfat, Na-Benzoat, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid Na-Benzoat, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid	
Carnallitit, Carnallit-Konzentrate	Carnallit + NaCl/KCl + NaCl	salicylsäures Na, Na-Cinnamat, α -Nitroso- β -naphthol, Na-Phthalat, Sulfonylbenzoësäure, Chlorbenzoësäure u. a.	[32]
Sylvinit Hartsalz	KCl/NaCl KCl/NaCl + Kieserit	Salicylsäure, β -Naphthalinsulfonaures, Fettsäuregemisch C ₆ bis C ₁₂ Na-Laurylsulfat, Na-Caprinat, Al-Salicylat, Benzoesäure, Phthalsäureanhydrid, β -Naphthol	[8]
Sylvinit Hartsalz	KCl/NaCl KCl/NaCl + Kieserit	Fettsäure-Gemisch C ₁₂ bis C ₁₈ , Salicylsäure, Na-Benzoat u. a. Fettsäure-Gemisch C ₆ bis C ₁₂ , oxystearinsulfonaures Na, β -Naphthalinsulfonaures, β -Naphthol, Phthalsäureanhydrid u. a.	[33]
Sylvinit Hartsalz	KCl/NaCl KCl/NaCl + Kieserit	Fettsäure-Gemisch C ₆ bis C ₁₂ + NaOH, KOH, NH ₃ Fettsäure-Gemisch + HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₃ PO ₄	[34]
Hartsalz	Kieserit/KCl + NaCl	Fettsäuren C ₄ bis C ₁₀	[21]
Hartsalz	KCl/NaCl + Kieserit	3-, 4- oder 5-Methylsalicylsäure, 3,4-Dimethylsalicylsäure, Hydroxy-naphthoësäure u. a.	[35]
carnallitisches Hartsalz	Kieserit + NaCl/KCl + Carnallit	3-Methylsalicylsäure + NH ₃ , NaOH oder Na ₂ CO ₃	
Hartsalz	Kieserit/KCl + NaCl	Fettsäuren C ₅ bis C ₁₂ oder aromat. Säuren + NH ₄ -Acetat oder -Formiat	[22]
Hartsalz	NaCl/KCl + Kieserit	3-Methylsalicylsäure oder Benzoësäure + Mono- oder Trichlor-essigsäure, β -Brompropionsäure u. a. Halogencarbonsäuren	[36]
Hartsalz	NaCl/KCl + Kieserit	aromatische Carbonsäuren (z. B. Salicylsäure) + Milchsäure, Naphthole, Chlornaphthole u. a.	[37]
Hartsalz	NaCl/KCl + Kieserit	Salicylsäure, Fettsäure + (NH ₄) ₂ CO ₃ , NH ₄ -Acetat oder NH ₄ COONH ₂	[38]
Hartsalz	KCl/NaCl + Kieserit	3-Methylsalicylsäure, Benzoësäure, Salicylsäure + NH ₄ HCO ₃ oder (NH ₄) ₂ HPO ₄	
KCl + Kieserit	KCl/Kieserit	3-Methylsalicylsäure + (NH ₄) ₂ HPO ₄ , NH ₄ HCO ₃ u. a.	
carnallitisches Hartsalz Konzentrate	NaCl/Carnallit + KCl + Kieserit Kieserit + KCl/Carnallit + NaCl	Salicylsäure Salicylsäure + Trichloressigsäure	[39]
carnallitisches Hartsalze	NaCl + CaSO ₄ /Carnallit + KCl + Kieserit (+ NaCl)	Salicylsäure ¹⁾	[40]
Carnallit-Konzentrat	KCl + Carnallit/Kieserit (+ NaCl)	Salicylsäure ¹⁾	
Carnallitit carnallitisches Mischsalze	Carnallit/NaCl Carnallit/NaCl + Tachhydrit	Salicylsäure, 3-Methylsalicylsäure, Benzoësäure, Fettsäuren C ₆ bis C ₁₄ Salicylsäure, 3-Methylsalicylsäure, Benzoësäure, Fettsäuren C ₆ bis C ₁₄	[41]

¹⁾ Trennungen bei unterschiedlicher Luftfeuchte.

fen werden. Eine weitere Störung verursachte der als Nebenbestandteil vorhandene Langbeinit, der bei der Trennung das KCl begleitet und den K₂O-Gehalt des Konzentrates herabsetzt. Das Verfahren wurde aus unbekannten Gründen aufgegeben. Die Nacharbeitung mit deutschen

gut voneinander getrennt werden können, daß aber vermahlene, trockene Rohsalze nach Behandlung mit denselben und mit zahlreichen anderen Flotations-Reagentien kaum Trenneffekte ergeben [14].

Auch der Versuch, durch Oxidation von Fe(CO)₅ in der Gasphase erhaltenes Fe₂O₃ selektiv auf Sylvinit aufzubringen, um dadurch KCl/NaCl-Trennungen zu erreichen, war erfolglos [19]. Nur mit der als Flotations-Mittel zur NaCl-Abtrennung vorgeschlagenen 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure gelang es Bachmann [20], bei Temperaturen von 120 bis 150°C Kieserit aus Hartsalzen wirksam zu entfernen. Ein wirtschaftliches Verfahren kann jedoch nach Angaben von Singewald und Fricke [21, 22] mit dieser Verbindung nicht entwickelt werden, da sie zu teuer ist und zudem vor nachfolgenden elektrostatischen Trennungen wieder entfernt werden muß. Entscheidende Fortschritte wurden erst durch die Erkenntnis erzielt, daß die Bedingungen bei der Scheidung von größter Bedeutung sind. So geben zahlreiche auch als Flotations-Reagentien verwendete Konditionierungsmittel sehr gute elektrostatische Trennungen, wenn man bei Temperaturen weit unter 100°C arbeitet und durch Belüften des Salzes für eine bestimmte Feuchte der Atmosphäre sorgt [6, 23]. Außerdem ist ein selektives Aufziehen des Reagens auf einzelne Salzmineralien nicht erforderlich, da auch bei praktisch gleichmäßiger Verteilung auf sämtliche Salzarten eines Gemisches wirksame Trennungen möglich sind. Die Auswahl an Konditionierungsmitteln ist daher nicht auf Flotations-Reagentien beschränkt (die sich beim Aufbringen auf feste Salzgemische in Abwesenheit einer Flotations-Trübe sowieso unselektiv verteilen). In der Folge wurden zahlreiche weitere Konditionierungsmittel aus verschiedenen Substanzklassen gefunden, s. Tab. 2, unter ihnen auch organische Säuren, Säureanhhydride, Phenole u. a., die früher schon bei der Trennung von Silicat-Gemischen wie Quarz/Sillimanit oder Zirkon/Kyanit verwendet wurden [24]. Die große Auswahl der Reagentien gestattet eine Anpassung an die Eigenarten der zu trennenden Rohsalze und eine gezielte Aufspaltung auch komplex zusammengesetzter Gemische (z. B. von Hartsalzen) in die Komponenten [5].

B 44573

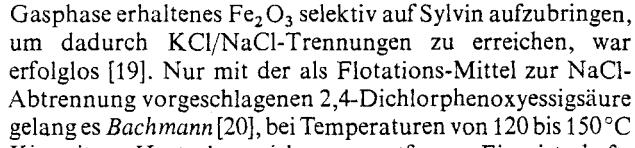
Abb. 3. KCl-Gehalt des Konzentrates nach elektrostatischer Trennung eines sylvinitischen Rohsalzes in Abhängigkeit von der Temperatur im Scheider (nach LeBaron u. Knopf [3]).

Salzen zeigte, daß es wegen der häufigen Anwesenheit von kristallwasserhaltigen Mineralien wie Kieserit, Carnallit oder Kainit für hiesige Verhältnisse unbrauchbar ist, da die Hydrate durch Hochtemperatur-Vorbehandlung zersetzt werden und die Zersetzungprodukte die Trennung verhindern [5].

Die Versuche in den USA brachten jedoch die wichtige Erkenntnis, daß die Temperatur bei der Scheidung die Wirksamkeit der Trennung wesentlich beeinflußt. Sie führten aber zunächst auch zu der (falschen) Auffassung, daß die elektrostatische Aufbereitung von Kali-Rohsalzen nur bei Temperaturen >100°C möglich wäre.

3.4 Konditionierung mit chemischen Mitteln

Es lag nahe, die Oberflächen der Salzkörnchen durch chemische Vorbehandlung gezielt mit unterschiedlichen Adsorptionsschichten zu belegen. Hierfür stehen zahlreiche Flotations-Reagentien zur Verfügung, deren Wirksamkeit auf unterschiedlicher Adsorption an den betreffenden Salzen im wäßrigen Medium der Flotations-Trübe beruht. Derartige Versuche wurden bereits von Fraas und Ralston [1], später auch von Lawver [18] beschrieben; die Salze wurden z. B. nach dem Vermahlen zuerst mit einem langkettigen (C₈ bis C₁₈) aliphatischen Amin und anschließend mit einem einwertigen sekundären aliphatischen Alkohol (z. B. 4-Methyl-pentanol-2) behandelt. Versuche in Deutschland zeigten, daß durch Flotation mit Fettaminen getrennte Sylvinit-Komponenten, die wieder zusammengemischt wurden, elektrostatisch sehr



gut voneinander getrennt werden können, daß aber vermahlene, trockene Rohsalze nach Behandlung mit denselben und mit zahlreichen anderen Flotations-Reagentien kaum Trenneffekte ergeben [14].

Auch der Versuch, durch Oxidation von Fe(CO)₅ in der Gasphase erhaltenes Fe₂O₃ selektiv auf Sylvinit aufzubringen, um dadurch KCl/NaCl-Trennungen zu erreichen, war erfolglos [19]. Nur mit der als Flotations-Mittel zur NaCl-Abtrennung vorgeschlagenen 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure gelang es Bachmann [20], bei Temperaturen von 120 bis 150°C Kieserit aus Hartsalzen wirksam zu entfernen. Ein wirtschaftliches Verfahren kann jedoch nach Angaben von Singewald und Fricke [21, 22] mit dieser Verbindung nicht entwickelt werden, da sie zu teuer ist und zudem vor nachfolgenden elektrostatischen Trennungen wieder entfernt werden muß. Entscheidende Fortschritte wurden erst durch die Erkenntnis erzielt, daß die Bedingungen bei der Scheidung von größter Bedeutung sind. So geben zahlreiche auch als Flotations-Reagentien verwendete Konditionierungsmittel sehr gute elektrostatische Trennungen, wenn man bei Temperaturen weit unter 100°C arbeitet und durch Belüften des Salzes für eine bestimmte Feuchte der Atmosphäre sorgt [6, 23]. Außerdem ist ein selektives Aufziehen des Reagens auf einzelne Salzmineralien nicht erforderlich, da auch bei praktisch gleichmäßiger Verteilung auf sämtliche Salzarten eines Gemisches wirksame Trennungen möglich sind. Die Auswahl an Konditionierungsmitteln ist daher nicht auf Flotations-Reagentien beschränkt (die sich beim Aufbringen auf feste Salzgemische in Abwesenheit einer Flotations-Trübe sowieso unselektiv verteilen). In der Folge wurden zahlreiche weitere Konditionierungsmittel aus verschiedenen Substanzklassen gefunden, s. Tab. 2, unter ihnen auch organische Säuren, Säureanhhydride, Phenole u. a., die früher schon bei der Trennung von Silicat-Gemischen wie Quarz/Sillimanit oder Zirkon/Kyanit verwendet wurden [24]. Die große Auswahl der Reagentien gestattet eine Anpassung an die Eigenarten der zu trennenden Rohsalze und eine gezielte Aufspaltung auch komplex zusammengesetzter Gemische (z. B. von Hartsalzen) in die Komponenten [5].

3.5 Abtrennung von Tonverunreinigungen

In praktisch allen Kali-Rohsalzen sind Tonverunreinigungen und andere sog. Schlammbildner enthalten, die sich bei elektrostatischer Trennung gewöhnlich auf alle Fraktionen verteilen, bei der Verarbeitung der üblichen deutschen Salze aber in der Regel nicht weiter stören. Größere Gehalte können den Fabrikations-Ablauf beeinträchtigen, so daß man nach Maßnahmen zu ihrer Beseitigung suchte (vgl. Tab. 3). Eine apparative Möglichkeit zur Tonabtrennung beruht auf der verhältnismäßig großen, durch den Wassergehalt verursachten elektrischen Leitfähigkeit dieser Substanzen. Man verwendet dazu entweder inhomogene elektrische Felder

Tabelle 3.

Elektrostatische Abtrennung von Ton (Patentübersicht, zitiert in der Reihenfolge der Anmeldung).

Salz	Trennung	Konditionierung bzw. Maßnahme	Lit.
beliebig	Ton/Salz	vorsichtige selektive Trocknung (z. B. 30 min bei 80°C)	[42]
Hartsalz	KCl/Ton + NaCl + Kieserit	„polyvalente Hilfsstoffe“ (z. B. Carboxymethylcellulose, Dextrin, Leim, Rohrzucker, Polyvinylalkohol u. a.) + organische Säuren	[43]
Sylvinit	KCl/NaCl + Ton	Fettsäure-Gemisch C ₆ bis C ₁₂ + NaOH, KOH oder NH ₃ ; inhomogenes elektrisches Feld.	[44]
Hartsalz	Ton/KCl + NaCl + Kieserit	Milchsäure + Halogencarbonsäuren (z. B. Mono- oder Trichloressigsäure)	[45]
Hartsalz	Ton + NaCl/KCl + Kieserit	2,6-Dinitrophenol oder 2,6-Dinitrophenol + Trichloressigsäure	[46]

oder Scheider, bei denen die Teilchen mit der entgegengesetzten geladenen Elektrode in Berührung kommen; sie werden dann umgeladen, und die ursprüngliche Anziehung geht in Abstoßung über [47].

3.6 Einfluß der Luftfeuchte

Der Einfluß der Luftfeuchte auf die Wirksamkeit der elektrostatischen Trennungen ist seit langem bekannt [48]; daß dieser Effekt auch für die Trennung von Salzen von Bedeutung ist, wurde jedoch erst 1958 festgestellt. Zunächst brachten Versuche zur Abtrennung von Carnallit aus Mischsalzen gute Trenneffekte bei Abwesenheit von Konditionierungsreagentien nur durch Einstellen der relativen Feuchte auf Werte von 40 bis 70% (Trenntemperatur 80°C, absolute Feuchte 7,4 bis 13 mm Hg = ca. 990 bis 1370 Pa) [7, 49]. Weitere Versuche mit anderen Salzen und in Gegenwart von Konditionierungsmitteln bestätigten und erweiterten diese Erfahrung [8]. Bei vielen Konditionierungsreagentien muß die relative Feuchte innerhalb enger Grenzen eingehalten werden (z. B. zwischen 3 und 6% bei bestimmten Hartsalzen oder zwischen 10 und 15% bei einigen Sylviniten). Derartig enge Bereiche sind betrieblich nur schwer einzuhalten; es gelang jedoch, mit bestimmten Konditionierungsreagentien diese Spanne beträchtlich zu erweitern. So konnten mit Salicylsäure-Abkömmlingen wie 3-, 4- oder 5-Methylsalicylsäure, 3,4-Dimethylsalicylsäure, 3,5-Diethylsalicylsäure und anderen KCl/NaCl-Trennungen im Bereich von 3 bis 30% relativer Feuchte mit praktisch unveränderter Wirksamkeit durchgeführt werden [35].

Versuche mit Hartsalzen ergaben nach Zugabe von 3-Methylsalicylsäure unerwartet eine Änderung des Aufladungssinnes des Kieserits gegen Sylvin, wenn die Feuchte bestimmte Werte überschritt (sog. „Umladung“ des Kieserits, vgl. Abb.

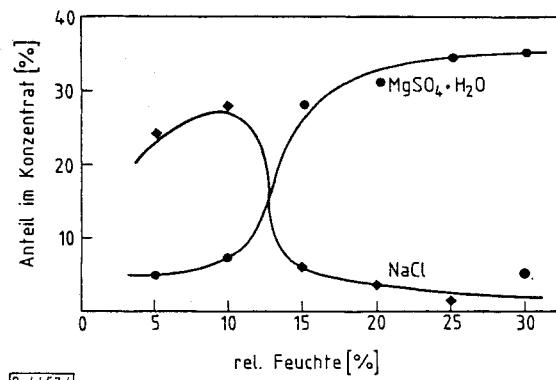


Abb. 4. Konzentrationen an NaCl und an Kieserit im KCl-Konzentrat der ersten Trennstufe in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte; Konditionierung mit 3-Methylsalicylsäure (nach Angaben von Autenrieth u. Wirries [35]).

4). Dieser Effekt gestattet die Wahl des Trennungs-Schnittes nur durch Einstellung der relativen Feuchte:

niedrige Feuchte: Kieserit – KCl + NaCl,
hohe Feuchte: NaCl – KCl + Kieserit.

Man kann dadurch zunächst eine Kieserit-Faktion erhalten, die sich ohne erneute Konditionierung in einer zweiten Trennstufe bei hoher Feuchte zu Kieserit-Konzentraten verarbeiten läßt.

Zu den Versuchen wurde ein Hartsalz mit 20% KCl und 25% Kieserit verwendet, das getrocknet und mit 100 g 3-Methyl-

salicylsäure/t konditioniert wurde. Das Konzentrat der ersten Trennstufe enthielt 60 bis 71% KCl, als Nebenbestandteil waren je nach Feuchte hauptsächlich entweder NaCl oder Kieserit vorhanden. Bei Versuchen zur Gewinnung hochprozentigen Sylvins wurden daraus in einer zweiten Stufe unter Abtrennung von NaCl bzw. von Kieserit Produkte mit 60% K₂O erhalten.

Bei welcher Feuchte die Umladung des Kieserits eintritt, hängt auch von der Art des Konditionierungsreagens ab. So ergaben Versuche mit Fettsäuren und Ammoniumacetat den gleichen Effekt bei wesentlich höherer Feuchte, so daß man sogar vor oder bei der Konditionierung Wasser zugeben kann, s. Abb. 5.

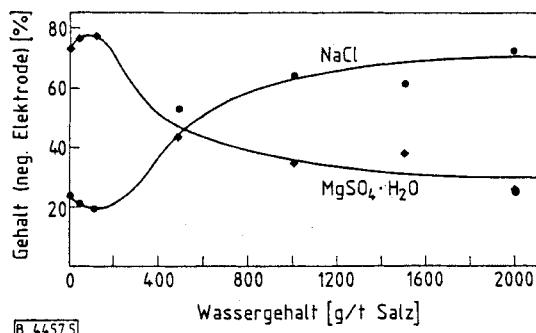


Abb. 5. Konzentrationen an NaCl und an Kieserit im Rückstand der ersten Trennstufe in Abhängigkeit von der Wasser-Zugabe zum Rohsalz; Konditionierung mit Fettsäure + Ammoniumacetat (nach Angaben von Singewald u. Fricke [50]).

3.7 Einfluß der Temperatur

Die angeführten Konditionierungsreagentien können bei gewöhnlicher Temperatur auf die Salze aufgebracht werden. Anschließend wird das Salzgemisch zur Vertreibung von Bergfeuchte und evtl. Lösungsmittel erwärmt, getrocknet und belüftet. Vor der Trennung ist die günstigste Temperatur im Scheider empirisch zu ermitteln. Diese hängt von verschiedenen Bedingungen ab. Typische Werte nach der in Tab. 2 angeführten Literatur sind ca. 40 bis 60°C oder ca. 50 bis 80°C. Der Einfluß der Temperatur im Scheider auf die Wirksamkeit der Trennung wird offenbar vor allem durch Regelung der relativen Luftfeuchte bewirkt. So wurde bei den in Abb. 4 wiedergegebenen Versuchen die relative Feuchte nur durch Temperaturänderung von 71 auf 32°C eines Luftstromes mit konstant 10 g H₂O/m³ eingestellt.

3.8 Einfluß des pH-Wertes

Systematische Untersuchungen über den Einfluß des pH-Wertes der zum Konditionieren verwendeten Lösungen auf die Trennung sind bisher nicht beschrieben worden, doch kann man auf einen derartigen Einfluß schließen. So wird z. B. in [44] die Zugabe von anorganischen Säuren oder Basen bei der Konditionierung mit Fettsäuren vorgeschlagen, wodurch die KCl-Konzentration in den angereicherten Fraktionen erhöht wird. Weiterhin wird nach Zugabe von 3-Methylsalicylsäure mit Ammoniak oder anderen alkalischen Mitteln nachkonditioniert und dadurch die Aufladung des Kieserits gegen KCl geändert [35].

3.9 Trennungen durch unterschiedlich starke Aufladung

Nach Konditionierung von carnallitischem Hartsalzen mit bestimmten organischen Säuren werden KCl und Carnallit

gemeinsam negativ gegen NaCl und Kieserit aufgeladen [25, 35]. Trotz gleichsinniger Aufladung kann man Carnallit elektrostatisch vom Sylvin trennen, da die Ladung pro Gewichtseinheit beim Carnallit wesentlich größer als die des Sylvins ist. Es wird vorgeschlagen, zuerst den Carnallit in einem Scheider mit kurzer Fallhöhe an der positiven Elektrode abzutrennen und dann in einem zweiten Scheider mit größerer Fallhöhe ein KCl-Konzentrat ebenfalls an der positiven Elektrode zu gewinnen [51].

4 Durchführung von elektrostatischen Salztrennungen

4.1 Allgemeines

Zur elektrostatischen Trennung der Mineralien von Kalirohsalzen sind nach dem oben Gesagten folgende Schritte erforderlich:

- Trocken-Vermahlung
- Konditionierung
- Erwärmung und Trocknen
- Aufladen und Einstellen der relativen Feuchte der Atmosphäre
- Trennung.

Die Schritte c) und d) können gleichzeitig erfolgen. Da die Trennung in einer Trennstufe im allgemeinen nicht zu verkaufsfähigen Produkten führt, muß man gewöhnlich in nachgeschalteten Trennstufen konzentrieren, unter Umständen unter Einsatz anderer Methoden wie Flotation oder Löseverfahren. Die gesamte Anlage kann nach verschiedenen, von der Zusammensetzung des Rohsalzes und von wirtschaftlichen Überlegungen bestimmten Schemata arbeiten.

Die praktisch verwendeten Konditionierungsmittel und die großtechnische Durchführung der einzelnen Verfahrensschritte sind – mit Ausnahme der Arbeitsweise der Scheider – nicht publiziert, so daß im wesentlichen nur Patentangaben referiert werden können.

4.2 Vermahlung

Die Vermahlung der Rohsalze richtet sich einerseits nach dem Verwachsungsgrad der Salze und andererseits nach der Trennfähigkeit der Scheider. Die maximale Korngröße von KCl und NaCl darf etwa 1,5 bis 2,0 mm, die von Kieserit etwa 1,2 mm nicht überschreiten, da sonst der Einfluß der Schwerkraft im Scheider überwiegt und die Teilchen ohne größere Ablenkung durch das elektrische Feld fallen [10, 52]. Feinkorn- ($<0,1$ mm) und Staub-Anteile sind möglichst niedrig zu halten, können aber von dem technisch verwendeten Scheider in erheblichem Umfange mitverarbeitet werden.

4.3 Konditionierung

Das Konditionierungsmittel muß feinverteilt so auf das Mahlgut aufgebracht werden, daß jedes Körnchen möglichst gleichmäßig von einer Adsorptionsschicht überzogen wird. Die Zugabe kann in Staubform, als Lösung, Schmelze, Emulsion oder in Dampfform erfolgen [6, 29, 53], auch kann man staubförmiges Reagenz auf ein inertes Trägermaterial mit großer Oberfläche aufziehen (z. B. Kieselgur, Stärke, Talkum u. a.) und in dieser Form dem Rohsalz zumischen [33]. Vergleichende Versuche, bei denen die gleiche Substanz (Salicylsäure oder Trichloressigsäure) einmal in Pulverform und zum anderen als Dampf aufgebracht wurde, zeigten eine deutliche Überlegenheit der Aufdampfmethode; infolge besserer Verteilung des Reagenz ergaben sich höhere Ausbeu-

ten an Konzentrat, außerdem wurden geringere Mengen an Konditionierungsmittel benötigt [39]. Ob diese Methode praktisch verwendet wird, ist nicht bekannt; die Konditionierung erfolgt nach Literaturangaben [10] in Lötige-Mischern [54].

Zur Abtrennung des Steinsalzes aus Hartsalzen verwendet man aromatische Monocarbonsäuren als Konditionierungsreagentien, zur Trennung von KCl und Kieserit sind aliphatische Monocarbonsäuren, eventuell mit deren Ammonium-Salzen als Hilfs-Konditionierungsmittel, im Einsatz [10]. Die benötigten Mengen betragen im allgemeinen 50 bis 200 g/t Salz, Hilfskonditionierungsmittel werden in etwa gleichen Mengen zugegeben. Ein Versuch mit unterschiedlichen Konzentrationen bei sonst gleichen Bedingungen ist in Tab. 4 wiedergegeben. Gelegentliche Erfolge mit sehr geringen Mengen (ca. 5 bis 20 g/t [27]) wurden offenbar nur in Einzelfällen erzielt. Man kann jedoch eine Verschlechterung der Trennungen infolge zu geringer Konzentration an Konditionierungsmittel durch Erhöhen der Feldstärke im Scheider zum Teil wieder ausgleichen [6].

Tabelle 4.

K_2O -Gehalt eines Konzentrates nach zweistufiger Trennung in Abhängigkeit von der Menge an Konditionierungsmittel; Ausgangsmaterial: Sylvinit mit 15% K_2O , Phthalsäure-Zusatz, Trenntemperatur 50°C (nach Autenrieth [25]).

Phthalsäure-Menge [g/t]	K_2O -Gehalt im Konzentrat [%]
5	41,4
19	53,6
37,5	56,5
75	58,4
150	59,5

4.4 Erwärmen und Trocknen des Salzes; Einstellen der Feuchte

Erwärmung des Salzes und Einstellung der Luftfeuchte können verfahrensmäßig nach mehreren Varianten erfolgen:

a) Behandlung des Salzes mit heißer Luft, bis das Material ausreichend getrocknet ist [8]. Wenn dies im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt wird, enthält die Abluft verhältnismäßig viel Wasser, da nicht nur die schon in der Zuluft enthaltene Feuchte und die Bergfeuchte des Salzes, sondern auch eventuell als Lösungsmittel beim Konditionieren eingebrachtes Wasser und das beim Aufheizen der Luft aus dem Brennstoff gebildete Wasser abgeführt werden müssen. Nach Abkühlung auf die Trenn-Temperatur ergeben sich hohe, die Trennung störende relative Feuchten, was nur durch Anwendung von sehr großen Luftpengen verhindert werden kann.

b) Zugabe eines festen Wasser-Absorptionsmittels in pulverisierte oder granulierte Form zusätzlich zum Konditionierungsreagenz (z. B. Kieselgur, Bentonit, wasserfreies Magnesiumsulfat u. a. [55–57]). Das Absorptionsmittel kann durch Absieben zurückgewonnen werden, wenn es in körniger Form zugegeben wurde.

c) Behandlung des Salzes mit heißer Luft, die nach ausreichender Trocknung und Erwärmung mit wenig Spülluft von geringer Feuchte verdrängt wird [58]. Dadurch läßt sich der sehr große Luftbedarf nach a) um 1 bis 2 Größenordnungen verringern.

Ferner wird vorgeschlagen, für diesen Verfahrensschritt die ausziehenden Wetter der Grube zu verwenden, die über lange Zeiträume mit praktisch konstanter Temperatur und Feuchte anfallen [59].

Technisch wird die Abtrennung von NaCl aus Hartsalzen bei relativen Luftfeuchten von 10 bis 15%, die anschließende Trennung von KCl und Kieserit bei relativen Feuchten < 5%, d. h. nach dem in Abb. 4 wiedergegebenen Effekt, durchgeführt [10, 13].

4.5 Aufladung der Salzkörnchen

Von den verschiedenen Möglichkeiten der Aufladung des Trenngutes (vgl. Fraas und Ralston [1]) wird in der Technik ausschließlich die der Berührung („Reibungselektrizität“) angewendet. Wie auch in der beschriebenen amerikanischen Anlage werden die Salzkristalle intensiv durchgewirbelt, wobei sie gegenseitig und außerdem noch mit einer geerdeten Metallplatte in Berührung kommen. Die verfahrensmäßige Durchführung erfolgt im sog. Fließbett-Salzaufwärmer, in den man gleichzeitig noch einen Luftstrom von bestimmter Feuchte einführt [10]. Die Konstruktion eines derartigen Apparates wird in Abb. 6 gezeigt (doch sind auch Geräte mit horizontaler Führung des Salzbettes beschrieben [1]).

Das Salzgemisch wird in den Einfüllstutzen eines mit siebartigen, geerdeten Metallblechen versehenen Gefäßes gegeben, das durch eine Vibrations-Einrichtung in Schwingungen versetzt wird. Der Weg des Salzes wird dadurch verlängert, daß die Siebböden durch mehrere kompakte Stege in paralleler Anordnung unterteilt werden, die jeweils gegen die darüber und die darunter befindlichen Stege versetzt sind. Die Böden können Heizvorrichtungen enthalten, und schließlich kann man unten Luft bestimmter Feuchte zuführen. Die Verweilzeit des Trenngutes in dem Gerät beträgt <1 min; durch intensive Durchwirbelung und wiederholte Kontakte in den einzelnen Böden wird eine hohe gegenseitige Aufladung erreicht, was zu besonders guten Trenneffekten führt.

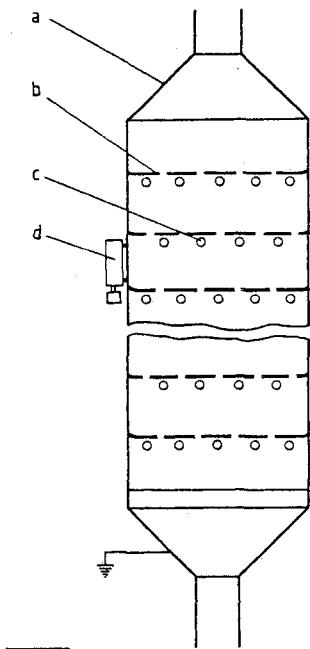


Abb. 6. Vorrichtung zur elektrostatischen Aufladung von Salzen (nach Neitzel u. Geisler [60]). a Geerdetes Gehäuse, b Sieb- oder Schlitzboden mit Stegen, c Heizrohr, d Vibrator.

4.6 Elektrostatische Scheider

Von den zahlreichen Scheidertypen sind hier nur die Walzenscheider und die Freifallscheider zu erwähnen.

Beim Walzenscheider wird das Trenngut auf eine rotierende, elektrisch geladene Walze aufgegeben, der eine entgegengesetzte geladene zweite Walze gegenübersteht. Je nach Ladungsinn werden die zu trennenden Teilchen von der einen oder anderen Walze angezogen und aus der Fallrichtung abgelenkt. An den Walzen anhaftendes Gut wird durch Abstreifvorrichtungen an der Rückseite entfernt. Teilchen, die eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweisen, verlieren ihre Ladung beim Berühren der Walzenoberfläche und fallen ab oder werden umgeladen und abgestoßen. Derartige Scheider kommen für großtechnische Trennungen wegen des verhältnismäßig geringen Durchsatzes von nur etwa 100 bis 200 kg/h pro m Walzenlänge nicht in Frage, haben sich aber für Laboratoriumsversuche bewährt. Ferner wurde die Abtrennung von Ton aus Hartsalzen aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit dieser Verunreinigung in einer Versuchsanlage betrieben [11, 12, 42, 61].

Der Freifallscheider besteht im einfachsten Fall aus zwei gegensinnig geladenen Metallplatten, zwischen denen das Trenngut ohne Berührung der Elektroden herunterfällt (vgl. Abb. 1). Gegenüber den Walzenscheidern hat dieser Typ als Hauptvorteil wesentlich größere Durchsätze, außerdem verweilt das Trenngut längere Zeit im elektrischen Feld. Das Hauptproblem bei diesen Scheidern besteht im Anhaften von Feingut und Staub an den Elektroden, was zur Schwächung des elektrischen Feldes und unter Umständen zu Überschlägen führen kann. Man hat versucht, diese Störung durch Erweiterung des Platten-Abstandes von oben nach unten, durch Rüttelvorrichtungen oder durch elektrische Maßnahmen wie gelegentliches Umpolen zu verhindern, doch ohne Erfolg. Als günstiger erwies sich der sog. Bandscheider, bei dem jede Elektrode aus einem kontinuierlich umlaufenden, beschichteten Band besteht, das auf der feldfreien Rückseite durch Bürsten gereinigt wird. Doch auch diese Konstruktion konnte sich im Betrieb nicht durchsetzen.

Die Lösung des Problems, der „entscheidende Durchbruch“ [11], wurde mit dem Röhren-Freifallscheider erzielt. Bei diesem bestehen die Elektroden aus einer Reihe von nebeneinander angeordneten, senkrecht stehenden Röhren, die sich mit 10 bis 30 U/min um ihre Achse drehen und an der Rückseite durch Bürsten von anhaftendem Staub befreit werden, s. Abb. 7. Die Staubteilchen werden auf diese Weise auf kürzestem Wege aus dem Feld herausgeführt. Zwei bewegliche Trennzungen unter dem Scheider gestatten die Abnahme von Konzentrat, Rückstand und einer nicht oder nur geringfügig getrennten Mittelfraktion. Durch Einstellen der Zungen können die mengenmäßigen Anteile der drei Fraktionen verändert werden.

Die technischen Ausführungen dieses Scheiders besitzen einen Elektroden-Abstand von 25 cm, eine Fallhöhe von ca. 2 m und arbeiten bei einer Gesamtspannung von 100 bis 125 kV mit Feldstärken von 4 bis 5 kV/cm [10, 52]. Bei Stromstärken von ca. 1 bis 2 mA, hauptsächlich verursacht durch Kriechströme und Sprüh-Entladungen, ergibt sich ein äußerst geringer Energieverbrauch von ca. 1 bis 2 kW. Röhren-Freifallscheider werden bis zu Breiten von 10 m gebaut. Der Durchsatz beträgt maximal etwa 30 t/h pro m Elektrodenbreite, so daß ein Scheider täglich mehrere Tausend t Salzgemisch verarbeiten kann.

Staub im Trenngut beeinträchtigt bis zu 15% [6], nach späteren Angaben bis zu 25% [61], die Wirksamkeit der elektrostatischen Trennung nicht. Nach Zugabe von festen Wasser-Absorptionsmitteln lassen sich noch Salzgemische mit maximal 34% Staub trennen. Beträgt der Staubgehalt mehr als 25%, oder können sich Stäube in mehrstufigen Verfahren an bestimmten Stellen anreichern, so wird empfohlen

len, die von der Rückseite der Elektroden abgebürsteten Feinanteile mit Hilfe einer zusätzlichen Trennung unter dem Scheider für sich aufzufangen und aus dem Prozeß herauszunehmen [62, 63]. Es ist nicht bekannt, ob verschiedentlich entwickelte spezielle Scheider zur Behandlung staubreicher Mahlgüter [64] in der Kali-Industrie eingesetzt werden.

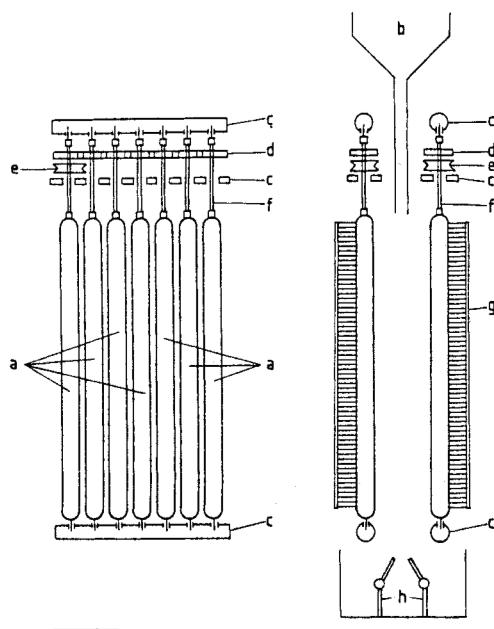


Abb. 7. Röhren-Freifallscheider (nach Autenrieth u. Dust [9]).
a Röhren, b Aufgabevorrichtung, c Lager, d Zahnräder, e Keilriemenscheibe, f Verlängerungsstück, g Bürsten, h Trennzungen.

4.7 Trennschemata

Die Arbeitsweise einer Trennstufe ergibt sich aus dem in Abschnitt 4.1 angeführten Schema. Aus dem Scheider werden Konzentrat, Mittelgut und Rückstand entnommen. Das Mittelgut, das hauptsächlich aus noch verwachsenen Salzkörnchen besteht, wird nochmals vermahlen und in die Konditionierungsstufe zurückgeführt.

Die in der ersten Trennstufe anfallenden Konzentrate und Rückstände enthalten in der Regel noch zu geringe bzw. zu hohe Konzentrationen an Wertstoffen, so daß die Trennung wiederholt werden muß. Im einfachsten Fall kann man die betreffende Fraktion ohne weiteres in einen zweiten Scheider eingeben, doch sind auch kompliziertere Arbeitsweisen mit zusätzlicher Konditionierung, geänderter Luftfeuchte oder auch Kombinationen mit Flotation oder Löseverfahren möglich. Von den in der Literatur beschriebenen Trennschemata soll nur die in dem Werk Neuhof-Ellers betriebene Hartsalz-Verarbeitung angeführt werden. Zunächst wird elektrostatisch ein abstoßfähiger, aus NaCl und CaSO₄ bestehender Rückstand abgetrennt und dann aus dem Sylvan/Kieserit-Konzentrat ebenfalls elektrostatisch ein verkaufsfähiges Kieserit-Produkt gewonnen (Abb. 8).

In einer Versuchsanlage wurde hochprozentiger Sylvan elektrostatisch aus Sylviniten und Hartsalzen mit guten Ausbeuten erhalten [23], doch sind großtechnische Anlagen für diese Aufgabe sowie für die Verarbeitung von Carnallitit bisher nicht beschrieben worden.

5 Schlußbemerkungen

Die wirtschaftliche Bedeutung des elektrostatischen Trennverfahrens ist bereits jetzt außerordentlich groß, wie sich aus den durchgesetzten Rohsalzmengen von größtenteils 10^7 t/Jahr ergibt [13]. Die Vorteile bestehen in geringem Energieverbrauch bei hohen Ausbeuten an Wertstoffen, Flexibilität und weitgehender Freiheit von Störungen durch Tonverunreinigungen und Staubanteile. Hinzu kommt, daß die NaCl-Rückstände in fester Form anfallen und auf Halde

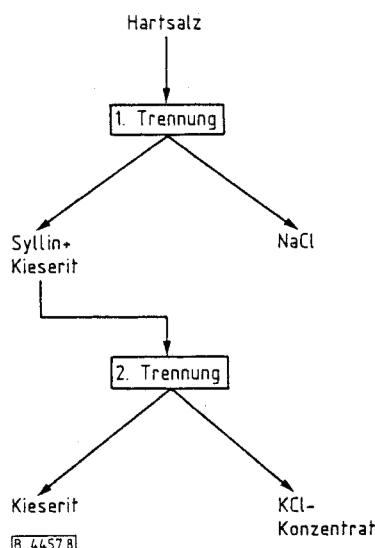


Abb. 8. Elektrostatische Hartsalz-Aufbereitung (nach Angaben von Fricke [10]).

gegeben werden können, wodurch die immer schwieriger werdende Beseitigung von sehr großen Mengen an hochkonzentrierten Abfall-Laugen entfällt. Schließlich treten die bei anderen Verfahren nur schwer zu beherrschenden Korrosionsprobleme nicht oder doch nur in stark verminderter Ausmaße auf.

Die beschriebene Methode wurde rein empirisch ausgearbeitet. Als zukünftige Aufgabe liegt die Entwicklung leistungsfähiger theoretischer Vorstellungen nahe. Als maßgebende Größe für die gegenseitige Aufladung wird die Differenz der Elektronen-Austrittsarbeiten aus den beteiligten Substanzen angesehen, die ohne Zweifel durch Adsorptionsschichten stark beeinflußt wird [5]. Man hat versucht, an mit Farbstoffen belegten Salzkristallen diese Austrittsarbeiten zu bestimmen und damit zu einer Deutung der Aufladungsverhältnisse zu gelangen [15], doch hat sich dieser Weg bisher als nicht sehr fruchtbare erwiesen; insbesondere ist die wichtige Rolle der Feuchte zur Zeit kaum verständlich.

Den Herren H. Schultz, Kassel, sowie H. E. Schroth, G. Fricke und A. Reisenauer, Heringen/Werra, bin ich für die Erlaubnis zur Besichtigung der elektrostatischen Trennung mit dem Röhren-Freifallscheider und für die überaus liebenswürdige Aufnahme im Werk zu großem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 27. Juli 1981 [B 4457]

Literatur

- [1] Fraas, F.; Ralston, O. C.: Ind. Eng. Chem. 32 (1940) S. 600.
- [2] BP 723 477 vom 25. 2. 1951; FP 1 122 212 vom 25. 9. 1952; DBP 1 039 454 vom 24. 9. 1952; sämtl. mit US-Prior. vom 25. 9. 1951; Intern. Minerals & Chem. Corporation (Erfinder: J. E. Lawyer).

- [3] *LeBaron, I. M.; Knopf, W. C.*: Min. Eng. (Trans. AIME) 10 (1958) S. 1081.
- [4] DRP 750 728 vom 12. 12. 1941 (Erfinder: *H. Hampel*).
- [5] *Autenrieth, H.*: Kali Steinsalz 5 (1977) Nr. 5, S. 171.
- [6] DBP 1 056 551 vom 25. 1. 1957; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth*).
- [7] DBP 1 060 331 vom 20. 6. 1958; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. G. Peuschel*).
- [8] DBP 1 178 382 vom 18. 4. 1963; Kali-Chemie AG (Erfinder: *G. Peuschel*).
- [9] DBP 1 154 052 vom 21. 5. 1960; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. H. Dust*).
- [10] *Fricke, G.*: Kali Steinsalz 7 (1979) Nr. 12, S. 492.
- [11] *Singewald, A.*: Erzmetall 33 (1980) Nr. 1, S. 19.
- [12] *Singewald, A.*: Kali Steinsalz 8 (1980) Nr. 1, S. 2.
- [13] *Singewald, A.; Fricke, G.*: Umschau 81 (1981) Nr. 9, S. 272.
- [14] *Bachmann, R.*: zitiert bei *Autenrieth* [5].
- [15] *Ernst, L.*: Solid State Commun. 19 (1976) S. 311.
- [16] *Coehn, A.*: Wied. Ann. Phys. 64 (1898) S. 217.
- [17] USP 2 805 768 vom 1. 9. 1953; Intern. Minerals & Chem. Corporation (Erfinder: *J. E. Lawver*).
- [18] USP 2 762 505 vom 21. 1. 1953; Intern. Minerals & Chem. Corporation (Erfinder: *J. E. Lawver*).
- [19] DBP 948 861 vom 22. 3. 1953; Verkaufsgemeinschaft Deutscher Kaliwerke GmbH, Abt. Kaliforschungsstelle (Erfinder: *R. Bachmann*).
- [20] DAS 1 078 961 vom 20. 2. 1957; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *R. Bachmann*).
- [21] DBP 1 261 453 vom 2. 2. 1967; Wintershall AG (Erfinder: *A. Singewald u. G. Fricke*).
- [22] DBP 1 667 814 vom 25. 2. 1968; Wintershall AG (Erfinder: *G. Fricke u. A. Singewald*).
- [23] *Autenrieth, H.*, in: *Winnacker/Küchler, Chemische Technologie*, 3. Aufl., Bd. 1, S. 98; C. Hanser-Verlag, München 1970.
- [24] USP 2 593 431 vom 16. 1. 1948 (Erfinder: *F. Fraas*).
- [25] DBP 1 076 593 vom 9. 2. 1957; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth*).
- [26] DBP 1 061 713 vom 20. 2. 1957; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth*).
- [27] DBP 1 108 632 vom 27. 4. 1957; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. G. Peuschel*).
- [28] DBP 1 052 323 vom 19. 10. 1957; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. G. Peuschel*).
- [29] DBP 1 063 092 vom 18. 9. 1958; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. G. Peuschel*). USP 3 073 447 vom 10. 8. 1959; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. G. Peuschel*).
- [30] DBP 1 129 903 vom 30. 9. 1958; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. G. Peuschel*).
- [31] DBP 1 077 611 vom 15. 1. 1959; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. G. Peuschel*).
- [32] DBP 1 142 802 vom 26. 8. 1961; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth, G. Peuschel u. G. Weichert*).
- [33] DBP 1 180 331 vom 19. 4. 1963; Kali-Chemie AG (Erfinder: *G. Peuschel*).
- [34] DBP 1 237 514 vom 11. 3. 1966; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. H. Wirries*).
- [35] DBP 1 283 772 vom 13. 12. 1967; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. H. Wirries*).
- [36] DBP 1 792 120 vom 24. 7. 1968; Kali u. Salz AG (Erfinder: *A. Singewald u. G. Fricke*).
- [37] DBP 1 953 534 vom 24. 10. 1969; Kali u. Salz AG (Erfinder: *A. Singewald u. G. Fricke*).
- [38] DAS 2 125 286 vom 21. 5. 1971; Kali u. Salz AG (Erfinder: *H. Wirries u. H. Autenrieth*).
- [39] DBP 2 619 026 vom 30. 4. 1976; Kali u. Salz AG (Erfinder: *A. Singewald, G. Fricke, U. Neitzel u. J. Geisler*).
- [40] DBP 2 628 208 vom 23. 6. 1976; Kali u. Salz AG (Erfinder: *H. E. Schrot, U. Neitzel u. G. Fricke*).
- [41] DAS 2 939 808 vom 1. 10. 1979; Kali u. Salz AG (Erfinder: *G. Fricke u. U. Neitzel*).
- [42] DAS 1 052 921 vom 27. 7. 1955; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Keitel, F. Spetling, R. Bachmann, H. Autenrieth u. H. Henne*).
- [43] DBP 1 095 762 vom 7. 7. 1957; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. G. Peuschel*).
- [44] DBP 1 237 514 vom 11. 3. 1966; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. H. Wirries*).
- [45] DAS 2 007 677 vom 19. 2. 1970; Kali u. Salz AG (Erfinder: *A. Singewald, G. Fricke u. D. Jung*).
- [46] DBP 2 052 993 vom 28. 10. 1970; Kali u. Salz AG (Erfinder: *A. Singewald, G. Fricke u. D. Jung*).
- [47] DAS 1 927 464 vom 29. 5. 1969; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. H. Wirries*).
- [48] USP 1 153 182 v. 19. 12. 1912 (Erfinder: *F. W. C. Schniewind*).
- [49] DBP 1 092 401 vom 26. 7. 1958; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. G. Peuschel*).
- [50] DBP 2 231 028 vom 24. 6. 1972; Kali u. Salz AG (Erfinder: *A. Singewald u. G. Fricke*).
- [51] DOS 2 609 048 vom 5. 3. 1976; Kali u. Salz AG (Erfinder: *A. Singewald, G. Fricke, I. Geisler u. R. Knappe*).
- [52] *Braun, O.* et al., in: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 13, S. 447, Verlag Chemie, Weinheim 1977.
- [53] USP 2 762 505 vom 21. 1. 1953; Intern. Minerals & Chem. Corporation (Erfinder: *J. E. Lawver*).
- [54] DAS 1 240 375 vom 26. 4. 1963 (Erfinder: *W. Lödige, F. Lödige u. J. Lücke*).
- [55] DBP 1 249 783 vom 19. 3. 1966; Wintershall AG (Erfinder: *A. Singewald u. G. Fricke*).
- [56] DBP 1 257 702 vom 17. 5. 1966; Wintershall AG (Erfinder: *A. Singewald u. G. Fricke*).
- [57] DBP 1 966 154 vom 28. 11. 1969; Wintershall AG (Erfinder: *A. Singewald u. G. Fricke*).
- [58] DBP 1 283 771 vom 10. 11. 1967; Kali-Forschungs-Anstalt GmbH (Erfinder: *H. Autenrieth u. H. Wirries*).
- [59] DBP 1 230 732 vom 12. 11. 1965; Wintershall AG (Erfinder: *A. Singewald*).
- [60] DOS 2 614 146 vom 2. 4. 1976; Kali u. Salz AG (Erfinder: *U. Neitzel u. I. Geisler*).
- [61] DBP 1 194 342 vom 8. 12. 1960; Kali-Forschungs-Anstalt (Erfinder: *H. Autenrieth, G. Peuschel u. G. Weichert*).
- [62] DBP 1 259 803 vom 9. 11. 1965; Wintershall AG (Erfinder: *A. Singewald u. G. Fricke*).
- [63] DBP 1 279 572 vom 9. 11. 1965; Wintershall AG (Erfinder: *A. Singewald, G. Fricke u. H. Erbe*).
- [64] USP 2 899 058 vom 26. 9. 1956 (Erfinder: *I. M. LeBaron*). DBP 1 231 181 vom 19. 6. 1964; Société Anonyme de Machines Electrostatiques (Erfinder: *R. Morel u. P. Tauveron*). DBP 2 643 002 vom 24. 9. 1976; Kali u. Salz AG (Erfinder: *I. Geisler*).