



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 874 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 05 D 1/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 95 D / 336 345 2 (22) 27.12.89 (44) 13.06.91

(71) VEB Kombinat KALI, Schacht II, O - 5400 Sondershausen, DE
(72) Behme, Klaus, Dipl.-Chem.; Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Döring, Günter, Dipl.-Chem.; Mohr, Martin, Dipl.-Min.; Winkler, Helmut, Dr.-Ing.; Müller, Reiner, Dipl.-Ing., DE
(73) VEB Kalibetrieb Südharz, O - 5400 Sondershausen, DE
(74) siehe (71)

(54) Verfahren zur Vermeidung sekundärer Mineralbildungen bei der Verarbeitung polymineralischer Hartsalze zu Kalidüngemitteln durch Flotation

(55) Flotation; Kalidüngemittel; Mineralbildung; polymineralische Hartsalze; K_2O -Verhältnis; Rohsalz

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Vermeidung sekundärer Mineralbildungen bei der Flotation polymineralischer Hartsalze, bestehend aus Sylvin, Halit, Carnailit, Kainit, Kieserit, Langbeinit sowie Anhydrit, zu Kalidüngemitteln. Ziel und Aufgabe der Erfindung besteht in der Unterbindung einer unkontrollierten Leonit-Kristallisation aus den Flotationstraglaugen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß im zu verarbeitenden Förderrohsalz ein bestimmtes Verhältnis von Kainit- K_2O zu Gesamt- K_2O eingestellt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Vermeidung sekundärer Mineralbildungen bei der Verarbeitung polymineralischer Hartsalze durch Flotation, bestehend aus den Mineralbestandteilen Sylvinit, Halit, Anhydrit, Langbeinit, Polyhalit, Kieserit, Kainit, Carnallit und Ton nach bekannten Verfahren durch Mineralsalzflotation zu Kali- und Magnesium-Düngemitteln, **gekennzeichnet dadurch**, daß durch unterschiedlich intensive Gewinnung aus den in Verhieb stehenden Abbauen des Grubenbetriebes aufgrund des Ergebnisses von Abbau-Bemusterungen und quantitativer Mineralsalzanalytik im zu verarbeitenden Förderrohlsalz ein höchstzulässiges Verhältnis von Kainit-K₂O zum Gesamt-K₂O eingehalten wird, welches auf $\leq 0,15:1$ einzustellen ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß in Abhängigkeit vom Kieseritgehalt das höchstzulässige K₂O-Verhältnis bei Verringerung des Kieseritgehaltes erhöht, bei Erhöhung des Kieseritgehaltes proportional erniedrigt wird, wobei je 1 % Kieseritzunahme vom Mittelwert im Rohsalz das Verhältnis n um 0,01 vermindert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vermeidung sekundärer Mineralbildungen bei der Verarbeitung polymineralischer Hartsalze zu Kalidüngemitteln durch Flotation. Das Verfahren ist anwendbar für polymineralische Hartsalze, deren Mineralbestand aus Sylvinit (KCl), Halit (NaCl), Langbeinit (K₂SO₄ · 2 MgSO₄), Polyhalit (K₂SO₄ · MgSO₄ · 2 CaSO₄ · 2 H₂O), Kieserit (MgSO₄ · H₂O), Kainit (KCl · MgSO₄ · 2,75 H₂O), sowie wenig Carnallit (KCl · MgCl₂ · 6 H₂O) und Anhydrit (CaSO₄) besteht und durch flotative Aufbereitung zu einem Kalidüngemittel mit 38–42 % K₂O und > 3,5 % MgO (Handelsprodukt – KAMEX) aufbereitet werden soll.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Gewinnung von Kalidüngemitteln aus Kalirohsalzen durch Flotation ist ein weitverbreitetes und effektives Verfahren. Sylvinitische Kalirohsalze mit dem Mineralbestand Sylvinit (KCl) und Halit (NaCl) neben geringen Verunreinigungen an Carnallit (KCl · MgCl₂ · 6 H₂O) und tonigen Bestandteilen bereiten bei der Aufbereitung keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Dagegen treten Verarbeitungsprobleme auf, wenn größere Mengen an Kieserit (MgSO₄ · H₂O), Langbeinit (K₂SO₄ · 2 MgSO₄), Polyhalit (K₂SO₄ · MgSO₄ · 2 CaSO₄ · 2 H₂O), Kainit (KCl · MgSO₄ · 2,75 H₂O) und Anhydrit hinzukommen. Derartige kompliziert zusammengesetzte Rohsalze werden als polymineralische bezeichnet. Auch bei Kieseritgehalten von > 4 % MgSO₄ · H₂O werden diese durch Aminflotation zu einem Kalium-Magnesiumdüngemittel mit 38–42 % K₂O und > 3,5 % MgO (als MgSO₄) aufbereitet. Außerdem kann je nach Rohsalzzusammensetzung und Absatzlage eine flotative Kieseritgewinnung aus den Rückständen der Kaliflotation (KAMEX) mittels spezifischer Sammler zu Kali-Kieserit (Mineralgemisch bestehend aus Kieserit (MgSO₄ · H₂O), Langbeinit (K₂SO₄ · MgSO₄), Polyhalit (K₂SO₄ · MgSO₄ · 2 CaSO₄ · 2 H₂O), Sylvinit (KCl) mit den Wertstoffgehalten von > 7 % K₂O und > 20 % MgO großtechnisch vorgenommen werden.

Beide Flotationsprozesse finden in einer Traglauge statt, welche MgCl₂ und MgSO₄ sowie die Alkalichloride KCl und NaCl in hoher Konzentration bzw. Sättigungskonzentration enthält.

Das Konzentrationsniveau an MgCl₂ wird entsprechend der Höhe der technisch und technologisch bedingten Traglösungsverluste durch Mitförderung von Carnallit (KCl · MgSO₄ · 6 H₂O) eingehalten.

Problematisch ist die durch Auflösung von MgSO₄-haltigen Mineralien bedingte MgSO₄-Konzentration der Flotations-Traglauge in den jeweiligen Prozeßstufen des Verarbeitungsprozesses.

Bereits ein geringer Konzentrationsanstieg der Flotationsstraglauge in den Übersättigungsbereich des Bodenkörpers Schönit (K₂SO₄ · MgSO₄ · 6 H₂O) hinein führt zu Schwierigkeiten im Verarbeitungsprozeß sowie zu hohen Kali-Wertstoffverlusten.

Als Gegenmaßnahme gehört zum Stand der Technik eine Temperaturstabilisierung der Flotationsstraglauge durch Aufwärmung. Dabei wird die Tatsache genutzt, daß Schönit (K₂SO₄ · MgSO₄ · 6 H₂O) bei höheren Temperaturen der Flotationstraglösung leichter löslich ist als bei tieferen Temperaturen; der bei höheren Temperaturen stabile Bodenkörper Leonit (K₂SO₄ · MgSO₄ · 4 H₂O) hat dagegen unter diesen Bedingungen eine 6–7fach kleinere Kristallisationstendenz gegenüber dem Schönit (K₂SO₄ · MgSO₄ · 6 H₂O).

Diese Tatsache wird auch zur fraktionierten Kristallisation von Hartsalzlösungen gemäß DE-AS 1 567 984 ausgenutzt.

Obwohl es gelingt, durch Führung des Hartsalz-Flotationsprozesses bei 30–35 °C die prozeßstörende Schönitkristallisation zu vermeiden, besteht dennoch die latente Gefahr, daß die nun an Leonit übersättigte Flotationstraglauge den Leonit spontan abscheidet. Das geschieht in der Regel unkontrolliert. Dabei entstehen massenhaft feine, sich verfilzende Leonit-Kriställchen, die in Verbindung mit weiteren Mineralsalzen (Halit, Polyhalit, Syngenit) und den Sammlern des Flotationsprozesses stabile, sich verhärtende Mineralsalzsäume bilden, welche den erforderlichen Suspensionstransport und damit den normalen Prozeßablauf empfindlich stören, die Oberfläche der Eindickapparate mit harten Salzsäumen abdecken und den Lösungsablauf verstopfen, Filter unbrauchbar machen und durch extrem vermehrten Spülwassereinsatz die Wertstoffausbeute des gesamten Verarbeitungsprozesses stark mindern, wobei auch die MgCl₂-Konzentration der Flotationstraglaugen so stark verändert wird, daß schließlich eine normgerechte Flotation nicht mehr möglich ist.

Synchron zur spontanen Leonit-Kristallisation wird außerdem die Selektivität der flotativen Verarbeitungsstufen herabgesetzt, so daß die erforderlichen Wertstoffgehalte im Finalprodukt unterschritten und somit die chemische Produktqualität nicht mehr eingehalten werden kann.

Nach DD WP 119388 ist ein Verfahren bekannt, welches eine kontrollierte Schönit-Kristallisation aus der Flotationstraglaug bewirkt, indem diese Lösung auf Temperaturen um 0°C abgekühlt wird. Dadurch wird in gesteuerter Weise die $MgSO_4$ -Konzentration, aber auch die KCl-Konzentration im Kreislauf der Flotationstraglaug vermindert, so daß die dabei entstehende KCl-Lösespanne zur Auslaugung der Flotationsrückstände genutzt und somit zusätzliche Kalisalze bei erhöhter Prozeßausbeute gewonnen werden können.

Wegen des notwendigen Lösungstiefkühlprozesses ist das Verfahren nach DD WP 119388 sehr energie- und apparataufwendig.

Der Ausweg aus dieser Zwangslage wäre durch Reduzierung der in den Prozeß eingeführten Kieserit-Mengen sowie durch Verzicht auf die Kieserit-Flotationsstufe möglich.

Ein derartiger Verzicht sowohl auf möglichst hohe Kieseritgehalte im Rohstoff des Flotationsprozesses als auch auf den teilweisen oder vollständigen Verzicht bezüglich des Betreibens einer Kali-Kieserit-Produktion hätte nachteilige Folgen auf die Ökonomie des Verarbeitungsprozesses.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine reibungslose Verarbeitung von polymineralischem Hartsalz zu Kalidüngemittel und Kieserit durch Flotation ohne durch spontane und unkontrollierte Leonit-Kristallisation hervorgerufene Prozeßstörungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Beseitigung der Ursachen für die bisherige unkontrollierte Leonit-Kristallisation aus Flotationstraglaugen bei der Flotation polymineralischer Hartsalze.

Diese Aufgabe wird gelöst durch laufende Überwachung und Unterschreitung eines maximalen K_2O -Verhältnisses von Kainit- K_2O zu Gesamt- K_2O bei Beachtung des Gesamt- $MgSO_4$ -Gehaltes im Rohsals.

Es konnte überraschend gefunden werden, daß die Hauptursache der spontanen Leonit-Kristallisation und der durch sie verursachte Prozeßstörungen, wie z. B. das Auftreten stabiler und verhärteter Schäume, Verkrustungen und Verstopfungen an verschiedenen Prozeßstellen, wobei diese Materialien neben dem Mineral Kieserit teilweise sehr hohe und schwankende Gehalte an Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2,75 H_2O$) aufweisen. Da auf chemischem Wege eine Unterscheidung von Sylvit-KCl und Kainit-KCl sowie $MgSO_4$ in mineralischer Bindung in Form von Kieserit und Kainit nicht möglich sind, die mineralogische Identifikation und quantitative Bestimmung des Kainits meistens nicht ausgeführt wird, blieb der Einfluß des Kainits im Rohsals auf den Flotationsprozeß und die Ursache von Prozeßstörungen unerkannt. Einflüsse, welche in Wirklichkeit durch Kainit bedingt sind, wurden meistens besonderen Modifikationen des Kieserits, wie besondere Feinheit und Löseaktivität zugeschrieben. Diese besonderen Kieseritmodifikationen sind jedoch ohne allzu große praktische Bedeutung. Vielmehr wurde als Hauptursache der beschriebenen prozeßstörenden Erscheinungen das Zusammenwirken von Kainit und Kieserit im Rohstoff erkannt. Ebenfalls wurde erkannt, daß weder polyhalitisches $MgSO_4$ (in Form des Minerals Polyhalit) noch langbeinitisches $MgSO_4$ (in Form des Minerals Langbeinit) für das Zustandekommen der negativen Prozeßbeeinflussungen irgendeine Bedeutung haben. Aus diesen neuen Erkenntnissen leitet sich ab, daß die Störungen im Prozeß beseitigt werden können, wenn der Gehalt an kainitischem K_2O bzw. $MgSO_4$ im Verhältnis zum Gesamt- K_2O bzw. Gesamt $MgSO_4$ im Rohsals kontrolliert und unterhalb eines Grenzwertes gehalten wird. Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet die laufende Bestimmung und Beeinflussung des für den Prozeß wesentlichen Verhältnisses Kainit- K_2O (n) zu Gesamt- K_2O in Abhängigkeit vom Gehalt an Kieserit (K) im Rohsals. Es wurde gefunden, daß bei üblichen Gehalten an Kieserit von 7–9% Prozeßstörungen durch unkontrollierte Leonitkristallisation nicht auftreten, wenn das K_2O -Verhältnis $n \leq 0,13:1$, d. h., wenn weniger als 0,13 t K_2O als Kainit je t Gesamt- K_2O im Rohsals gefördert und verarbeitet wird. Ebenfalls wurde gefunden, daß bei Ansteigen des Kieseritgehaltes das zulässige K_2O -Verhältnis verringert werden sollte und umgekehrt. Hingegen ist eine Veränderung im $MgSO_4$ -Gehalt des Rohsalzes durch Langbeinit bzw. Polyhalit ohne Einfluß.

Die Schwankungen der Kieseritgehalte beeinflussen die Höhe des zulässigen K_2O -Verhältnisses annähernd proportional. Rechnet man 8% Kieserit als Normalgehalt, bei dem das Verhältnis $n \leq 0,13:1$ gültig ist, so ist das K_2O -Verhältnis (n) je % Mehr- oder Mindergehalt an kieseritischem $MgSO_4$ um etwa $\pm 0,01$ Einheit zu verändern:

Kieseritgehalt (K) %	K_2O -Verhältnis (n)
6	0,15
7	0,14
8	0,13
9	0,12
10	0,11

Für praktisch vorkommende Rohsalze ist die Einhaltung eines maximalen K_2O -Verhältnisses von $\leq 0,15:1$ notwendig. Das beinhaltet sowohl eine regelmäßige Beprobung und Analyse des Förderrohsalzes als auch des Rohsalzes vor Eintritt in die Flotation und eine Einflußnahme im Grubenbetrieb auf das K_2O -Verhältnis (n). Die K_2O - und Mineralgehalte werden nach

bekannten Methoden der chemischen und mineralogischen Analyse bestimmt. Außerdem ist es erforderlich, alle für den Abbau vorgesehenen Lagerstättenanteile ausreichend im Vorlauf zu erkunden, zu bemustern und dabei das K_2O -Verhältnis (n) und den Kieseritgehalt zu bestimmen.

Die Einflußnahme auf das resultierende K_2O -Verhältnis im Gesamtstrom des Förderrohsalzes kann rechnergestützt durch Einwirkung auf die Förderverteilung der im Verhieb befindlichen Abbaublöcke erfolgen und zwar in Abhängigkeit von den vorher bestimmten Kennwerten Kainit- K_2O , Gesamt- K_2O und Kieseritgehalt.

Ausführungsbeispiel

In einem flotativen Verarbeitungsprozeß werden täglich 12000 t polymineralisches Rohsalz bestehend aus Sylvin, Halit, Kieserit, Anhydrit, Polyhalit, Langbeinit, Kainit, Carnallit, Ton sowie weiteren Mineralen in geringen Gehalten zu einem Kali- und Magnesium-Düngemittel und den äquivalenten Wertstoffinhalten von 38–40% K_2O und > 3,5% MgO verarbeitet.

Die mittlere Rohsalzzusammensetzung wird eingestellt

Gesamt K_2O :	16,0 %
davon Sylvin- K_2O :	11,4 %
davon Kainit- K_2O :	2,1 %
davon K_2SO_4 - K_2O :	2,5 %
NaCl	45,2 %
$CaSO_4$	6,7 %
$MgCl_2$	2,7 %
$MgSO_4$	13,7 %
Kieseritgehalt	7,9 %

Die Verarbeitung dieses Rohsalzes erfolgt in einem Flotationsprozeß bei 30–34°C mit Alkylamin (C_{12} – C_{18}) als Sammler in einer Traglauge der chemischen Zusammensetzung:

$MgCl_2$	110 g/l
$MgSO_4$	87 g/l
KCl	101 g/l
NaCl	126 g/l
H_2O	863 g/l

nach bekannten Flotationsverfahren. Das Flotationskonzentrat wird filtriert und getrocknet. Der Flotationsrückstand wird nach einer zwischengeschalteten Kieseritgewinnung aus dem Prozeß ausgeführt. Bei der bergmännischen Gewinnung des Rohsalzes im Grubenbetrieb wird der Abbau des Rohsalzes so gesteuert, daß im Fördersalz in Abhängigkeit vom Kieseritgehalt (K) ein Verhältnis $n = 0,13 \pm 0,02$ eingehalten wird. Bei Einhaltung dieser Verhältniszahl n treten keine Prozeßstörungen durch Doppelsulfatbildung und Folge-Kristallisationserscheinungen im Flotationsprozeß auf. Das K_2O -Verhältnis kann im Ergebnis vom veränderten Kieseritgehalt im Förderrohsalz täglich neu vorgegeben werden. Dessen Kontrolle bezüglich der Einhaltung ist 1 bis 2mal innerhalb einer Produktionsschicht von 8 Stunden vorzunehmen.