

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENT**SCHRIFT

(11) **DD 293 743 B5**

(51) Int. Cl.⁵: **B 03 D 1/02**
B 03 D 1/002

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD B 03 D / 339 984 0	23. 04. 90	12. 09. 91	16. 12. 93

(30) Unionspriorität:

(72) Erfinder:	Köhler, Helmut, Dipl.-Phys., 99706 Sondershausen, DE; Schmidt, Wolfgang, Dipl.-Chem., 39326 Wolmirstedt, DE; Schulze, Burkhard, Dipl.-Ing., Magdeburg, DE
(73) Patentinhaber:	Zielitzer Kali AG, 39326 Zielitz, DE; Mitteldeutsche Kali AG, 99706 Sondershausen, DE
(74) Vertreter:	Mitteldeutsche Kali AG, PAss. E. Filbry, PF 58, 99706 Sondershausen

(54) Verfahren zur Verbesserung des Flotationserfolges bei der flotativen Aufbereitung leicht löslicher Salze

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DD 38 073 SU 876 171 SCHUBERT, Heinrich: Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe.
2. Auflage, Bd. II, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979, S. 423–424

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verbesserung des Flotationserfolges bei der flotativen Aufbereitung leicht löslicher Salze in einem ein- oder mehrstufigen Prozeß in konzentrierten Elektrolytlösungen als Traglösung unter Zugabe der für das Ausschwimmen vorgesehenen Sammlerreagenzien, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Flotationsaufgabetrübe Aluminium- und/oder Eisenverbindungen als Sulfate oder Chloride und deren Mischungen auch in Form diese Verbindungen enthaltender Doppelsalze als Lösung in Wasser oder in wäßrigen Lösungen der im Aufgabegut enthaltenen Mineralien zu Beginn des Anreicherprozesses zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als wäßrige Lösung vorzugsweise die im Flotationsprozeß verwendete Traglösung eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zugesetzten Modifikatorverbindungen in spezifischen Mengen von 5 bis 50 g/t Aufgabegut zum Einsatz kommen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flotationstrübe zu Beginn des Prozesses unter Zugabe der Modifikatoren bei einer Agitationszeit von 1–15 min, vorzugsweise 2 bis 5 min konditioniert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Flotation leichtlöslicher Salze, insbesondere die flotative Gewinnung von Sylvin, Halit und Kieserit aus Rohsalzen bzw. aus Verarbeitungsrückständen zur Herstellung chemischer Produkte.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei den in Betracht zu ziehenden flotativen Aufbereitungsverfahren werden die angestrebten Ziele, aus minderwertigen Feststoffen, die auch Rückstände anderer verfahrenstechnischer Prozesse sein können, mittels geeigneter Vorgänge und Handlungen hochwertige Produkte in maximaler Ausbeute zu gewinnen, u. a. durch reagensbestimmte Maßnahmen erreicht. Flotationsreagenzien dienen dem abgestimmten Hydrophobieren und Hydrophilieren einzelner Komponenten der Ausgangsprodukte. Dadurch werden die zum Trennen erforderlichen Merkmalsunterschiede geschaffen. Eine wesentliche Rolle spielen dabei die sogenannten Regler- oder Modifikatorreagenzien, die wichtige steuernde Funktionen ausüben. In Übereinstimmung mit H. SCHUBERT (Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Bd. II, Leipzig 1979) haben diese Reagenzien die Aufgabe der Hydrophilierung der Feinstschlamnteilchen und im Zusammenhang damit des Beseitigens von Schlammüberzügen auf den Wertstoffteilchen, des Verminderns der Absorptionsaktivität der Schlamnteilchen für die Sammlerreagenzien sowie des selektiven Flockens der Schlämme. Für diese Aufgaben sind eine Vielzahl von chemischen Verbindungen für die Flotation löslicher Salze bekannt geworden, die als Besonderheit eine Wirkung in gesättigten Salzlösungen aufweisen müssen. Vielfach sind die makromolekularen Modifikatorreagenzien gleichzeitig Flockungsmittel. So sind als Schlammdrücker Stärkeprodukte (nach DE 931 703 und DE 1 008 221), Karboxymethylzellulose (nach DE 917 361, DE 1 016 653), Polyacrylamidprodukte (beispielsweise in DD 212 41) sowie Guar-Derivate (DD 108 043, DE 919 703, DE 947 453, DE 2 309 583, US 2 952 358, US 3 805 951) bekannt. Auch Lignosulfonate sollen derartige Wirkungen entfalten (SU 390 834, US 2 846 068). Es sind jedoch mit den verschiedenen Harzen (SU 959 830, SU 971 481) und anderen organischen Substanzen (z. B. Sulfatablauge nach DD 156 577) weitere Reagenzien vorgeschlagen worden, die den vorher genannten und weit verbreiteten Gruppen nicht angehören. Anorganische Zusätze, wie NaOH, Na₂CO₃, KHCO₃, Kalk, Wasserglas, Natriumhexametaphosphat sind in der Kalisalzflotation bisher nicht zum Einsatz gelangt. Dies hängt mit der Zusammensetzung der verwendeten Traglösungen zusammen, die konzentrierte Elektrolytlösungen darstellen. Vorgeschlagen wurde bisher lediglich im DD WP 380 73 die Zugabe von Kaliumhexacyanoferrat (II) zur Verbesserung der flotativen Anreicherung von Kalirohsalzen.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, den Flotationsprozeß leichtlöslicher Salze so zu verbessern, daß ein höheres Wertstoffausbringen bei gleichbleibender Produktqualität erreicht wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die technische Aufgabe zu lösen, die Wertstoffanreicherung in einem bestehenden flotativen Aufbereitungsprozeß leichtlöslicher Salze in konzentrierten Elektrolytlösungen insbesondere unter den Bedingungen hoher MgCl₂-Gehalte in diesen Lösungen zu aktivieren.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß den Flotationsaufgabetrüben Aluminium- und/oder Eisenverbindungen letztere in 2- und 3-wertiger Form als Sulfate und/oder Chloride und deren Mischungen gelöst in Wasser bzw. in Lösungen der im Aufgabegut enthaltenen Mineralien zugesetzt werden. Neben den reinen Salzen und deren Mischungen

sind auch Doppelsalze, die diese Salze enthalten, wie beispielsweise die Alaune verwendbar. Überraschend wurde gefunden, daß der Zusatz fremder Ionen, wie sie die Aluminium- und Eisenverbindungen darstellen, offensichtlich aufgrund ihres Hydratationsverhaltens in den konzentrierten Elektrolytlösungen der Salztrüben die ausbringenssteigernde Wirkung entfalten. Die Zusammensetzung der Traglösungen hat hierbei keine Bedeutung. Als besonderer Vorteil stellt sich die Wirksamkeit in Lösungen mit hohen $MgCl_2$ -Konzentrationen heraus.

Der Zusatz der erfindungsgemäßen Modifikatorlösungen erfolgt möglichst zu Beginn des in der Regel mehrstufigen Anreicherprozesses in der für den Prozeß erforderlichen Gesamtmenge. Die notwendige spezifische Menge beträgt 5-50 g Modifikatorsubstanz pro Tonne Aufgabegut. Die Konzentration der Modifikatorlösung ist für die Wirkung des Zusatzstoffes ohne Belang.

Eine Wirkungssteigerung kann durch die Gewährleistung einer ausreichenden Agitationszeit der Dauer von 1-15 min, vorzugsweise von 2-5 min erzielt werden. Die erfindungsgemäßen Modifikatorreagenzien entfalten ihre Wirkung in der Mineralsalzflotation unabhängig von der Art und den Eigenschaften der verwendeten Sammler z. B. deren Ionogenität. Negative Auswirkungen auf nachfolgende Prozeßstufen, beispielsweise Entfeuchtung oder Schritte einer Produktveredelung treten nicht in Erscheinung.

Ausführungsbeispiele

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen soll die Erfindung näher veranschaulicht werden, ohne sie dadurch einzuschränken.

Ausführungsbeispiel 1

Aus einem carnallithaltigen sylvinitischen Rohsalz wird unter Einsatz von 65 g Rofamin pro t Rohsalz ein Kalidüngesalz durch Flotation in einer Lösung mit 120 g $MgCl_2/l$ gewonnen.

Der Trübe wird vor Beginn des Flotationsvorganges eine Lösung von Aluminiumsulfat in Traglösung (Konzentration: 1%) zugesetzt. Die erzielten Resultate zeigt nachstehende Tabelle:

t Agit.	1 min		5 min	
$Al_2(SO_4)_3$	c_c	R_c	c_c	R_c
—	44,5	83,2	44,5	83,2
10 g/t	44,4	84,4	45,0	85,9
25 g/t	43,3	84,1	44,7	86,7
50 g/t	43,1	84,6	45,1	86,7

Der Modifikatorzusatz sowie die gewährte Konditionierung bewirken, wie die Tabelle belegt, eine spürbare Steigerung des Wertstoffausbringens R_c bei der Sicherung der Produktqualität c_c .

Ausführungsbeispiel 2

Das sylvinitische Rohsalz aus Beispiel 1 wird unter Einsatz einer Lösung von Eisen-II-chlorid in Wasser (30 g/l) als Modifikatorzusatz flотиert. Die Agitation des Modifikators wird für die Dauer von 2 min vor Flotationsbeginn vorgenommen. Bei unveränderten Anreicherungsverhältnissen in den einzelnen Flotationsstufen sind die Wertstoffverluste in den Rückstandsprodukten bei Modifikatoreinsatz niedriger als ohne Zusatz. Mit dem Eisenchlorid-Zusatz ist eine Ausbringenserhöhung um 1,7% zu erreichen.

Ausführungsbeispiel 3

Im flotativen Verarbeitungsgang des Sylvinit-Rohsalzes aus Beispiel 1 wird als zusätzliches Modifikatorreagens aus der Gruppe der Alaune das Kalialaun $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ verwendet. Es wird dazu eine wäßrige Lösung bereitet und der Trübe zugesetzt. Mit Einsatz einer spezifischen Menge von 35 g/t steigt das Wertstoffausbringen von 83,2% auf 85,7%. Das anfallende Konzentrat entspricht den Anforderungen an das Produkt.

Ausführungsbeispiel 4

Bei der Flotation eines Hartsalzes mit einem Wertstoffgehalt von 13,0% K_2O und einem Gehalt an Unlöslichem zwischen 0,9 und 1,7% tritt durch die Zugabe einer einprozentigen, wäßrigen Aluminiumsulfatlösung in einer spezifischen Menge von 25 g/t eine Ausbringensverbesserung von 62,0% auf 64,2% ein. Die Konzentratgehalte bleiben dabei mit 26,1% K_2O und 26,3% K_2O unverändert. Die Modifikatorlösung wird dem Flotationsaufgabegut vor der Sammlerlösung zugesetzt. In den nachfolgenden Stufen der Produktveredelung gibt es keine Probleme.

Ausführungsbeispiel 5

Der Verarbeitungsrückstand eines halurgischen Prozesses enthält neben Halit u. a. nutzbare Mengen von Kieserit. Unter Einsatz eines sulfierten anionischen Sammlers (z. B. Veltanol) wird in einer konzentrierten Elektrolytlösung der Kieserit ausgeschwommen. Neben dem verwertbaren Kieserit-Konzentrat fällt Natriumchlorid in einer anspruchsvollen Qualität an. Auch hier zeigt sich die positive Wirkung des erfindungsgemäßen Modifikatorreagens-Zusatzes. Der Zusatz von 10 g Aluminiumsulfat pro t Aufgabegut verbessert durch einen gesteigerten Austrag des Sulfat-Konzentrates die Reinheit des Natriumchlorids um 0,6% NaCl.