



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 730 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2

Patentgesetz der DDR

vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden

Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 03 D 1/006

B 03 D 101:02

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD B 03 D / 304 517 5	(22)	02. 07. 87	(45)	16. 07. 92
(71)	VEB Kombinat KALI, Schacht II, O - 5400 Sondershausen, DD				
(72)	Kramer, Wolfgang, Dr. Dipl.-Ing.; Baldauf, Horst, Dr. rer. nat.; Schubert, Heinrich, Prof. Dr. sc. techn.; Schönherr, Jürgen, Dr. Dipl.-Ing.; Engelhardt, Manfred, Dipl.-Ing., DE				
(73)	Kali Südharz AG, O - 5400 Sondershausen; Bergakademie Freiberg, O - 9200 Freiberg; Fluß- und Schwerspatbetrieb, O - 9802 Lengenfeld, DE				
(54)	Verfahren zur Ausbringenssteigerung bei der Flotation calcitreicher Fluorite				

(55) Verfahren; Flotation; Fluorit; Calcit; Sammler; Zusatzstoff; Dispergator-Drücker; Reagensregime; Ausbringen; Oleoylsarcosin; Quebracho

(57) Die Erfindung betrifft die Flotation von Fluorit aus natürlichen Rohspäten, die neben Fluorit auch Calcit enthalten. Erfindungsgemäß werden neben dem Sammler in üblichen Zugabedosen und unter Anwendung an sich bekannter Drückerkomponenten und Schäumer ein Zusatzstoff polar-unpolaren Charakters in einem Verhältnis Sammler:Zusatzstoff, wie 5 bis 2:1, und die Dispergator-Drücker-Komponente in von herkömmlichen Dosen abweichenden Größenordnungen in einem Verhältnis von Sammler:Drücker, wie 3 bis 1,5:1, zugegeben. Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise wird eine erhebliche Ausbringenssteigerung gegenüber den bisher bekannten und praktizierten Verfahren zur Flotation calcitreicher Fluorite erbracht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Ausbringenssteigerung bei der Flotation calcitreicher Fluorite in einer mehrstufigen Flotationsanlage unter Einsatz eines Sammlers vom Typ der N-acylaminocarbonsäuren in überlicher spezifischer Zugabemenge von 500 bis 1 000 g/t, vorzugsweise 600 bis 800 g/t, und unter Anwendung an sich bekannter Drückerkomponenten und Schäumer, **gekennzeichnet dadurch**, daß neben dem genannten Sammler ein anionenaktiver Sammler vom Typ der aliphatischen gesättigten beziehungsweise ungesättigten Carbonsäuren der Kettenlänge des Kohlenwasserstoffrestes zwischen 14 und 24 C-Atomen als Zusatzstoff im Verhältnis Sammler:Zusatzstoff wie 5 bis 2:1 und die Dispergator-Drücker-Komponente in von herkömmlichen Dosen abweichenden Größenordnungen im Verhältnis Sammler:Drücker wie 3 bis 1,5:1 zugegeben werden.
2. Verfahren zur Ausbringenssteigerung bei der Flotation calcitreicher Fluorite nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verhältnis von Sammler zu Zusatzstoff vorzugsweise 3 bis 2:1, beträgt.
3. Verfahren zur Ausbringenssteigerung bei der Flotation calcitreicher Fluorite nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verhältnis Sammler zu Dispergator-Drücker vorzugsweise 2 bis 1,5:1 beträgt.
4. Verfahren zur Ausbringenssteigerung bei der Flotation calcitreicher Fluorite nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verhältnis Sammler zu Schäumer 6 bis 2:1, vorzugsweise 3,5 bis 2:1, beträgt.
5. Verfahren zur Ausbringenssteigerung bei der Flotation calcitreicher Fluorite nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Zusatzstoff in einem Anteil der Gesamtzugabemenge von 50 bis 70%, vorzugsweise 25 bis 30%, in der Reinigungsflotation zugegeben wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung des Ausbringens bei der Gewinnung von hochwertigen Fluorit-Konzentraten mittels Flotation aus natürlichen Rohspäten, die neben dem Wertstoffmineral Fluorit auch Calcit enthalten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist aus der Praxis der Aufbereitung mineralischer Rohstoffe bekannt, daß hochwertige Fluoritkonzentrate in immer stärkerem Maße infolge zunehmender Verwachsungen des Wertstoffminerals Fluorit mit den Begleitkomponenten durch Flotation gewonnen werden. Mit den herkömmlichen Reagensregimen unter Verwendung aliphatischer Carbonsäuren, beispielsweise Olein, als Sammler für Fluorit in Verbindung mit sogenannten Drückerreagenzien, beispielsweise Wasserglas, Gerbstoffe, Polyphosphate und mehrwertige Metallsalze, lassen sich nur dann hochwertige Fluoritkonzentrate (> 95 % CaF_2) erzeugen, wenn der Calcitgehalt im Aufgabegut der Flotation etwa 4 % nicht übersteigt (Neue Bergbautechnik 15 [1985] 8, Seite 303 bis 305). Wird dieser Grenzwert überschritten, so kann nur eine solche Anreicherung des Fluorits erreicht werden, die es nicht gestattet, auf rationelle Weise aus diesem Flußspatprodukt Fluorwasserstoffsäure durch Umsetzung mit Schwefelsäure zu erzeugen, da ein im Flotationskonzentrat enthaltener Calcitanteil eine äquivalente Schwefelsäuremenge erfordert, der für die Umsetzung zu Fluorwasserstoff verlorenggeht.

Unter Beibehaltung des genannten und bisher gebräuchlichen Reagensregimes lassen sich durch Auslaugen/Auflösen des Calcits aus dem Flotationskonzentrat mit Mineralsäuren hochwertige Fluoritprodukte herstellen (Cvetnye metally, Moskva, 41 [1968] 1, Seite 20ff., DD-WP 155979).

Spezielle Reagenzkombinationen, insbesondere die Verbindung von aliphatischen Carbonsäuren mit saurem Wasserglas (Obogascenie rud, Leningrad, 17 [1972, Juli/August] 4, Seite 16-18), mit Gerbstoffen unterschiedlicher Zusammensetzung (Freiberger Forschungshefte A 255, Leipzig 1962, Seite 247 bis 259), mit anorganischen Elektrolyten (Freiberger Forschungshefte A 513, Leipzig 1973, Seite 29 bis 43, Mineral Processing & extractive Metallurgy, London, 82 [1973, März] 796, Seite 49 und 50), mit Stärkeprodukten (Yazan, A., Dissertation Technische Hochschule Aachen 1966) und mit Polyphosphaten (Izv. vyss. uceb. Zavedenij, Cvetn. Metallurg., Ordzonikidse 17 [1974, Januar/Februar] 1, Seite 8 bis 11) führen unter bestimmten rohstoffseitigen und verfahrenstechnischen Randbedingungen zu einem Beherrschen erhöhter Calcitgehalte im Rohspat. Es ist weiterhin bekannt, daß durch die Verwendung von Sammlern mit Strukturen, die von aliphatischen Carbonsäuren abweichen, calcitreiche Fluorite aufbereitet werden können. Alkylphosphate haben beispielsweise für einen Rohspat mit 55,6 % CaF_2 und 37,3 % CaCO_3 bei Anwendung einer mehrstufigen Reinigung zu einem Konzentrat mit 97 % CaF_2 bei einem Ausbringen von 55 % geführt (CA 776745). Durch der Einsatz von Sammlern des Typs N-acylaminocarbonsäuren, beispielsweise Oleoylsarcosin, in Kombination mit herkömmlichen regelnden Reagenzien üblicher Zugabemenge können unabhängig vom Calcitgehalt im Rohspat hochwertige Fluoritkonzentrate erzeugt werden (DD-WP 157446). Es wurde in einer 18zelligen Fluoritflotation, bestehend aus Grundflotation, drei Reinigungs- und zwei Kontrollflotationsstufen, für einen Rohspat mit 30,9 % CaF_2 und 14,4 % CaCO_3 festgestellt, daß beim Einsatz von 800 bis 1 000 g/t Oleoylsarcosin als Fluoritsammler in Kombination mit herkömmlichen Drückern wie Wasserglas (500 bis 1 000 g/t), Quebracho (50 bis 150 g/t) und Na-hexametaphosphat (10 bis 50 g/t) zwar eine sehr gute Konzentratqualität erhalten werden kann (95 bis 98 % CaF_2), jedoch das Fluoritausbringen in der Flotation mit circa 40 % nicht den Ansprüchen einer ökonomischen Rohstoffnutzung entspricht.

Aus der Aufbereitungstechnik ist allgemein, ohne Berücksichtigung spezieller stofflicher Aspekte wie zum Beispiel für die Flotation calcitreicher Fluorite, bekannt, daß das Verwenden nichtionogener polar-unpolarer Stoffe (zum Beispiel DE-OS 3517 154) oder unpolarer Öle (Schubert, Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979, Bd. II) als Zusatzstoff von Vorteil sein kann.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, bei der Flotation von calcitreichem Fluorit gegenüber bisher bekannten Lösungen ein höheres Ausbringen bei niedrigen CaCO_3 -Gehalten im Flotationskonzentrat zu erreichen und damit eine ökologische Rohstoffnutzung zu gewährleisten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Ausbringen bei der Flotation von Fluorit aus calcitreichem Haufwerk unter Einsatz von Oleoylsarcosin als Fluoritsammler zu erreichen.

Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß ein erweitertes Reagensregime zum Einsatz kommt, das neben dem Sammler in üblichen Zugabemengen und bekannten regelnden Reagenzien als Grundlage für den Ablauf des selektiv auf Fluorit wirkenden Flotationsprozesses einen Zusatzstoff, in Form eines anionenaktiven Tensids (zum Beispiel gesättigte und ungesättigte Alkylcarbonsäuren) und einen Schäumer enthält sowie der bisher eingesetzte Drücker für carbonatische Minerale, beispielsweise das zu der Gruppe der Gerbstoffe gehörende Quebracho, aber auch beispielsweise Na-hexametaphosphat, in völlig anderer, von der bisherigen Anwendung abweichenden Zugabedosis verwendet wird.

Es hat sich überraschend gezeigt, daß durch den Zusatz eines anionenaktiven Sammlers, beispielsweise eines Gemisches aus ungesättigten und gesättigten Carbonsäuren der Kettenlänge des Kohlenwasserstoffrestes zwischen 14 und 24 C-Atomen mit merklichen Anteilen im oberen Bereich des Kettenlängenspektrums, der allein in Kombination mit den bekannten Drückerreagenzien Wasserglas und Quebracho eingesetzt, ein ausgezeichnete Sammler sowohl für Fluorit als auch für Calcit ist und damit kein hochangereichertes Fluoritkonzentrat durch das gemeinsame Aufschwimmen beider genannten Minerale liefert, die Flotation wesentlich günstiger bezüglich des Ausbringens abläuft, ohne daß die Konzentratqualität durch unzulässig hohe Calcitgehalte negativ beeinflusst wird. Die Wirksamkeit dieses Zusatzstoffes kommt jedoch erst voll zur Geltung, wenn gleichzeitig der herkömmliche Drücker, dessen primäre Wirkung bei den normalen Zugabemengen in der Größenordnung bis 150 g/t Rohmaterial vornehmlich auf den hydrophilen Charakter der auf den nicht auszuschwimmenden Mineralen fixierten Substanzen kolloidaler Dimensionen zurückzuführen ist, in einer von der üblichen Zugabedosis abweichenden, nämlich beachtlich vergrößerten Zugabemenge, beispielsweise 400 bis 600 g/t, verwendet wird. Diese hohe Zugabemenge bewirkt neben der genannten Fixierung vorwiegend auf Bergmineraleilchen zur Verhinderung einer Sammleradsorption auf diesen eine hochwirksame Dispergierung des in der Trübe vorhandenen Feststoffes, insbesondere des Feinstkornes, wodurch der durch den Sammler in Kombination mit dem Zusatzstoff verstärkt herbeigeführte Flockungseffekt kompensiert wird. Zum Erreichen dieses Phänomens ist eine Schwellenwertkonzentration des als Dispergator wirkenden Drückers, die in Abhängigkeit von der natürlichen Beschaffenheit des aufzubereitenden Mineralgemisches steht, zu überschreiten. Der unter wesentlich vergrößerter Zugabemenge erfolgte Einsatz dieser Komponente des Reagensregimes tritt in eine Konkurrenz zu dem auf den Mineraloberflächen absorbierten Mischfilm, bestehend aus Sammler und Zusatzstoff. Bei der festen Fixierung auf der Fluoritoberfläche verschiebt sich dieser als Gleichgewichtsreaktion aufzufassende Vorgang zugunsten des Sammlers, während bei den Bergmineralen, insbesondere Calcit, diese Verschiebung zugunsten des Drückers vorstatten geht, das heißt, daß der Sammler-Zusatzstoff-Mischfilm von der Oberfläche verdrängt wird. Der Sammler aus der Klasse der Sarcosine, beispielsweise Oleoylsarcosin, besitzt von Natur aus schaubildende Eigenschaften. Der alleinige Einsatz dieses Sammlers bildet einen beladenden, jedoch bereits vor Austrag aus der Flotationsmaschine mittels Schaumabstreifer teilweise zerfallenden Schaum. Durch die Zugabe des Zusatzstoffes und der als Dispergator-Drücker wirkenden Komponente sowie des Einsatzes eines herkömmlichen Schäumers einer Zugabemenge, die wesentlich von der bei der Fluoritaufbereitung eingesetzten abweicht, wird ein für den ordnungsgemäßen Ablauf der Flotation erforderlicher Schaum gebildet. Der sich unter diesen Bedingungen bildende Schaum zeigt ein öliges Aussehen, ist großblasig und zerfällt ausreichend schnell in der Schaumrinne. Durch die Anwesenheit des Zusatzstoffes wird der gegenüber bei Abwesenheit dieser Reagenzkomponente wenig lockere und schwer zerstörbare Schaum in diesen technologisch günstigen Zustand überführt.

Es wurde weiterhin gefunden, daß der Erfolg des verbesserten Verfahrens in entscheidendem Maße mit davon bestimmt wird, an welcher Stelle die Komponenten des Reagensregimes, einzeln oder im Gemisch zugegeben werden. Von besonderer Wirkung ist die Zugabe des Zusatzstoffes in den Stufen der Reinigungsflotation in Anteilen von 25 bis 70%, vorzugsweise 25 bis 30% der Gesamtmenge.

Der Zusatzstoff hat sich an diesem Zugabeort als besonderer Ausbringensstimulus erwiesen, ohne daß dadurch die Qualität des Schaumproduktes infolge Aufschwimmens von Calcit, was eigentlich aufgrund der Kenntnisse über die Wirksamkeit des Zusatzstoffes bei der Flotation calcitreicher Fluorite zu erwarten gewesen wäre, negativ beeinflusst wird.

Gleichfalls fördernd für die Ausbringenssteigerung, jedoch ohne negativen Einfluß auf die Qualität des Endproduktes ist die Zugabe eines Gemisches aus Sammler, Zusatzstoff und Dispergator-Drücker an den verfahrenstechnischen Ort, wo die Einwirkung der Reagenzien im unmittelbaren Stadium der Oberflächenneubildung, der Mahlung, erfolgen kann. Dabei ist der Anteil der zugesetzten Sammlermenge und deren Verhältnis zu den anderen Komponenten von Bedeutung. Als am günstigsten hat sich eine Sammlerzugabemenge an dieser Stelle von 40 bis 90%, vorzugsweise 60 bis 70% erwiesen.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele verdeutlichen die erfindungsgemäße Lehre anhand von Versuchsergebnissen in einer mehrstufigen großtechnischen Flotationsanlage.

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5
Rohspatzusammensetzung					
CaF ₂ -Gehalt in %	30,1	27,4	31,2	29,9	37,6
CaCO ₃ -Gehalt in %	11,3	9,5	12,2	11,1	27,7
Reagenzregime					
Sammler in g/t (Cordesin O)	787	790	791	732	760
Zusatzstoff in g/t					
(Rofamin®-Safacid®-Gemisch)	280	281	279	253	190
Dispergator-Drücker in g/t (Quebracho)	450	458	422	488	210
Wasserglas in g/t	960	931	979	935	1 025
Schäumer in g/t (Oktandiol)	170	155	380	300	240
CaF ₂ -Ausbringen in %	73,9	83,1	75,8	80,0	79,6