



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **240 736 A1**

4(51) C 05 D 1/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 05 D / 280 322 7	(22)	04.09.85	(44)	12.11.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Kombinat KALI, 5400 Sondershausen, Schacht II, DD

(72) Köhler, Helmut, Dipl.-Phys.; Günther, Georg; Wöhler, Hans-Joachim, Dipl.-Ing.; Kramer, Wolfgang, Dr. Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Erzeugung von Kalidüngemitteln

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Kalidüngemitteln aus Rohsalzen, die erhebliche Anteile an Carnallit enthalten. Mit ihrer Realisierung soll eine effektive Verarbeitung solcher Rohstoffe gewährleistet werden. Erfindungsgemäß ist die Zerkleinerung auf die notwendige Korngröße in einer ersten Stufe mit Aggregaten auszurüsten, die mittels Prallwirkung arbeiten. Dadurch gelingt eine weitestgehende und selektive Anreicherung des Carnallits im Feingut, der damit durch einen Klassierprozeß abgetrennt werden kann. Durch eine Behandlung dieses Feingutes mit flotationsmittelhaltiger Traglösung läßt sich das Magnesiumchlorid in die flüssige Phase überführen und kann anschließend veredelt werden. Der von der Lösung befreite magnesiumchloridarme Feststoff kann ohne Probleme verarbeitet werden. Die Magnesiumchlorid-Verträglichkeit des Verfahrens wird so um ein Mehrfaches gesteigert. Die Erfindung kann in allen Anlagen zur Verarbeitung carnallithaltiger Kalirohsalze angewendet werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Erzeugung von Kalidüngemitteln aus carnallithaltigen Rohsalzen, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Rohsalz in mindestens einer Stufe einer trockenen Zerkleinerung unter Anwendung des Prallprinzips zugeführt wird, wodurch erreicht wird, daß sich die carnallitischen Bestandteile im Feinanteil anreichern und mit diesem durch einen Klassiervorgang abgetrennt werden, das Feingut in einer flotationsmittelhaltigen Traglösung angemaischt und nach Übergang des Magnesiumchlorids in die Lösung von dieser getrennt und dem übrigen Gut wieder zugeführt oder separat weiter verarbeitet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die abgetrennte Magnesiumchlorid enthaltende flüssige Phase einer weiteren Veredlung in herkömmlicher Weise zugeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf die Verarbeitung sylvinhaltiger Rohstoffe mit erheblichem Carnallitanteil zu hochwertigen Kalidüngesalzen. Ihre Anwendung kann sowohl in den nach dem Flotationsverfahren als auch in den nach anderen Verfahrensprinzipien, wie beispielsweise den Heißlöse- und dem Elektrosortierverfahren betriebenen Anlagen, erfolgen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In den praktischen Fällen liegen die kalihaltigen Wertstoffe mit anderen löslichen Salzen und Fremdmineralien vergesellschaftet vor, die auf den Verarbeitungsprozeß störend einwirken. Den hier näher zu betrachtenden Flotationsprozeß beeinträchtigt dabei besonders der Carnallit infolge des bei der Verarbeitung anfallenden Magnesiumchlorids und der fein dispergierten Bestandteile. Der Carnallit ist eine vielfältig negativ wirkende Einflußgröße. Obwohl er einen erheblichen Anteil Kali-Wertstoff enthält, verursacht sein Auftreten eine Verschlechterung der Flotationsbedingungen sowohl durch veränderte aero-hydrodynamische Verhältnisse in der Trübe als auch durch verminderte Wirksamkeit der Flotationsreagenzien. Die sich aus diesem Komplex ergebenden Effektivitätsverluste finden ihren Ausdruck hauptsächlich in einem Abfallen der chemisch-physikalischen Produktqualität, in einem Rückgang der Verarbeitungskapazität und des Ausbringens und im Anstieg der Reagenzkosten. Für den zulässigen Carnallitgehalt im Aufgabegut besteht eine obere Verträglichkeitsgrenze, die bestimmt wird durch die Anforderungen an die Verfahrenskennziffern. Erhebliche Verluste entstehen bei dem erforderlichen Abstoß der Endlaugen, die darüberhinaus als Schadstoff die Umwelt spürbar belasten.

Die bisherigen Vorschläge zur Beseitigung der bestehenden Schwierigkeiten und Probleme sind ohne Erfolg geblieben, da sie nur den schädlichen Auswirkungen des Magnesiumchlorids zu begegnen suchen, ohne ihre Ursachen wirksam zu beseitigen. Das im DD WP 35 376 vorgeschlagene Verfahren sieht zwar die Anreicherung in den Zersetzungslösungen vor, doch ist deshalb auch kein Produkt mit dem erwünschten Wertstoffgehalt von 60 Prozent K_2O zu erzielen. Die gemäß DD WP 35 801 und DE PS 880 431 direkt im Flotationsapparat durchzuführende Zersetzung führt zwar zu apparativen Vorteilen jedoch nicht zur Lösung der aufgezeigten Probleme, da die Traglauge stark an Magnesiumchlorid angereichert wird. Andere Empfehlungen betreffen die separate (SU PS 578 109) beziehungsweise stufenweise Flotation (DD WP 147 059) verschiedener Körnungen. Auch hierbei bleiben die Verbesserungen durch die geringe Erhöhung der Magnesiumchloridverträglichkeit unbefriedigend. Auch ist es bisher nicht gelungen, durch reagensgestützte Maßnahmen, wie sie zum Beispiel Gegenstand der Erfindungen nach DE PS 895 287, DD AP 64 275 oder US PS 3 009 575 und US PS 3 640 385 sind, zu zufriedenstellenden Resultaten zu gelangen.

So ist trotz einer Vielzahl von Vorschlägen die flotative Verarbeitung carnallitischer Rohstoffe bisher keine industrielle Praxis geworden, obwohl eine dringende Notwendigkeit vorliegt und der volkswirtschaftliche Nutzen außer Zweifel steht.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der vorliegenden Erfindung, die Verfahrensökonomie bei der Erzeugung von hochwertigen Kalidüngemitteln aus carnallitischen Rohsalzen zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es besteht die Aufgabe, neben der Lösung der nach dem Stand der Technik bekannten Probleme der Sylvinflotation carnallitischer Rohsalzes die Nutzung der im Carnallit enthaltenen Wertstoffe herbeizuführen.

Erfindungsgemäß wird dazu das aus der Grube geförderte und Anteile an Carnallit enthaltende Rohsalz einer speziellen Zerkleinerung zugeführt, die gewährleistet, daß das carnallitische Material freigelegt wird. Es wurde gefunden, daß unter bestimmten Bedingungen der Carnallit im feinkörnigen Gut angereichert werden kann, was gleichzeitig seine Verarmung im Grobsalz bedeutet. Dies ist mit einer auf der Prallwirkung beruhenden trockenen Zerkleinerungsweise zu erreichen. Damit wird durch einen Klassierprozeß, der auch zur Abtrennung grobkörniger Anteile vor weiteren Zerkleinerungsstufen dienen kann, das carnallitische Salz weitgehend separat gewinnbar. Die Wahl der Trennkorngröße bestimmt den Grad der Carnallitabscheidung. Sie wird allerdings auch von anderen Verfahrensgrößen beeinflusst. Im oberen Grenzfall entspricht die Trennkorngröße der maximalen Korngröße der Flotationsaufgabe. Bei dem nun folgenden Anmischvorgang mit Traglösung beispielsweise in einem Rührwerksbehälter geht das Magnesiumchlorid vollständig in die flüssige Phase über, während der suspendierte Feststoff sämtliche kaliführenden Wertstoffe enthält. Die in der Traglauge enthaltenen Flotationsmittel zeigen dabei überraschend einen positiven, den Prozeß verstärkenden Effekt. Das gelöste Magnesiumchlorid kann damit erfindungsgemäß aus dem Sylvingewinnungsprozeß entfernt werden.

Die Trübe kann dazu eingedickt und gegebenenfalls filtriert werden. Die notwendige Entfeuchtung wird vom Magnesiumchloridgehalt des Aufgabegutes, von der Trenngüte der Klassierstufe und von der Magnesiumchloridverträglichkeit des sich anschließenden Flotationsvorganges bestimmt. Der überwiegend feinkörnige Feststoff kann in bekannter Weise eigenständig angereichert oder auch dem vorher abgetrennten Grobgut, nachdem dieses in beliebiger Weise auf Verarbeitungsfeinheit zerkleinert worden ist, zugemischt und anschließend gemeinsam weiterbehandelt werden.

Durch das beschriebene Aushalten des Magnesiumchlorids gelingt nun die erfolgreiche Durchführung des Verarbeitungsprozesses. Es werden die gewünschten hohen Kennziffern bezüglich Produktqualität und Ausbeute erreicht. Die benötigte spezifische Sammlerdosis kann minimiert werden.

Ein weiterer Vorteil der Abtrennung des Magnesiumchlorids liegt in der Vermeidung von Kaliverlusten. Das kann durch geeignete Zusammensetzung der Anmischlösung noch weiter unterstützt werden.

Die Anreicherung des Magnesiumchlorids in einem Teilstrom der Verarbeitung und die daraus resultierende Behandlung dieser Teilmenge gestattet die apparative und ökonomische Minimierung der $MgCl_2$ -Abtrennung.

Die Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrensvorschlages gestattet sowohl die direkte Nutzung des im Carnallit enthaltenen Kaliumchlorids als auch die weitere Veredlung des Magnesiumchlorids zu hochwertigen Chemikalien durch Weiterverarbeitung der anfallenden flüssigen Phase. Eine Umweltbelastung infolge Laugenabstoß ist wirksam vermieden.

Die vorstehende Erfindung soll mit nachfolgendem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Ein sylvinitisches Rohsalz wird durch ein Sylvinflotationsverfahren zu hochwertigen Kalidüngemitteln verarbeitet. Das Verfahren umfaßt Zerkleinerung, Anreicherung und Produktveredlung. Aus Gründung der Verfahrensökonomie muß der Magnesiumchloridgehalt im Rohsalz auf 1,5 Prozent beschränkt werden. Dieser Wert stellt die Verträglichkeitsgrenze dar. Sie wird bestimmt von Aufwendungen, Kosten, Durchsatzkapazität und Produktqualität, die 60 Prozent K_2O -Gehalt nicht unterschreiten darf.

Das bewußte, erzwungene Aushalten höherer carnallitischer Rohsalzanteile erfordert zusätzliche Aufwendungen beim Abbau und bedeutet Rohstoffverlust bei der Gewinnung und Verarbeitung.

Gemäß vorliegender Erfindung wird eine erste Zerkleinerungsstufe mit einer Prallmahlung ausgerüstet. Neben der Erzielung eines hohen Anteils Fertiggut in Flotationsfeinheit von unter 1 mm Korngröße gelingt es durch diese Zerkleinerung damit, mindestens drei Viertel der im Rohsalz enthaltenen Carnallit – Menge in diesem Körnungsbereich anzureichern. Dieses Gut wird durch einen effektiv arbeitenden Klassierprozeß, beispielsweise auf Stößelschwingsieben, abgetrennt und mit Flotationslauge, die auf einen Gehalt an Flotationsmitteln insbesondere Fettaminen von 100 mg/l eingestellt wurde, angemischt. In einem Entwässerungsprozeß, ausgeführt mit Hydrozyklonen und Bandzellenfiltern, wird der Feststoff vom Magnesiumchlorid weitgehend getrennt. Der Feststoff wird dem Flotationsaufgabematerial zugeführt. Der Flotationsvorgang kann nun trotz eines zum Beispiel auf 10 Prozent angehobenen Carnallitgehalts innerhalb seiner Magnesiumchlorid-Verträglichkeit mit hoher Effektivität vorgenommen werden. Das Erreichen der geforderten chemischen und physikalischen Produktqualität bereitet keine Schwierigkeiten mehr.

Durch die Abtrennung des Magnesiumchlorids in flüssiger Form steht der Veredlung eine geeignete Sole zur Verfügung, die zu Sinter-MgO verarbeitet wird. Umweltbelastungen treten nicht mehr auf. Ein Ballaststoff wurde in Rohstoff umgewandelt.