



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2012 111 425.0**  
(22) Anmeldetag: **26.11.2012**  
(43) Offenlegungstag: **19.09.2013**

(51) Int Cl.: **B01D 21/01 (2013.01)**  
**B01D 21/28 (2013.01)**  
**B03D 1/00 (2013.01)**

(66) Innere Priorität:  
**10 2011 119 805.2 25.11.2011**

(71) Anmelder:  
**Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule  
RWTH, 52062, Aachen, DE**

(74) Vertreter:  
**Michalski Hüttermann & Partner Patentanwälte,  
40221, Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:  
**Wotruba, Hermann, Prof. Dr., 52074, Aachen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE	33 08 707	A1
DE	35 32 223	A1
DE	11 59 871	B
DE	12 62 174	A
DD	37 753	A1
US	4 585 548	A
WO	85/ 02 791	A1
WO	99/ 22 871	A1

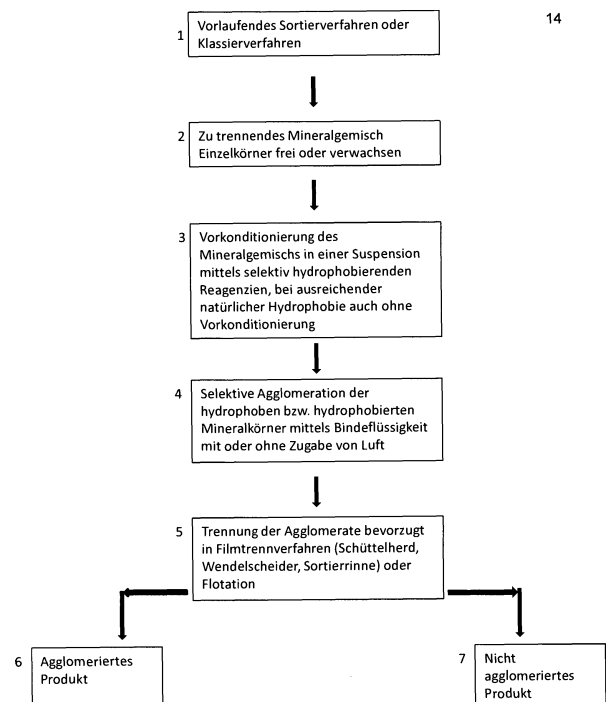
Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab.

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Reduzierung der Wertstoffverluste bei der Mineralaufbereitung**

(57) Zusammenfassung: Durch eine Kombination einer selektiven Agglomeration und eines Filmströmungsverfahrens konnte eine Verbesserung der Auftrennung von Mineralgemischen (z.B. von Alkalisalzen) im Vergleich zu herkömmlichen Trennverfahren erreicht werden.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung gehört zum technischen Gebiet der Trennung und Aufbereitung von Wertstoffen aus Mineralgemischen, z.B. aus den Verbindungen von Alkalimetallen.

**[0002]** Die Gewinnung von Wertstoffen in Form von Mineralverbindungen der Metalle, Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Seltenerdmetallen aus beispielsweise im Berg- oder Tagebau erhaltenen Mineralgemischen wird üblicherweise in mehreren Schritten vollzogen. So kann beispielsweise das Mineralgemisch zunächst durch Mahlen zerkleinert werden, um anschließend durch Klassierung und Flotation eine Auftrennung des Mineralgemisches in den gewünschten Wertstoff und nicht-wertstoffhaltige Mineralien, das Abfallprodukt, zu erreichen. Die Flotation ist ein allgemein angewandtes Sortierverfahren für die Aufarbeitung von mineralischen Rohstoffen, bei dem die wertvollen Mineralien von den wertlosen getrennt werden. Zu den nichtsulfidischen Mineralien zählen beispielsweise Apatit, Calcit, Fluorit, Scheelit und andere salzartige Mineralien, Cassiterit, Hämatit, Magnesit und andere Metalloxide, z.B. Oxide des Titans und Zirkons sowie bestimmte Silikate und Alumosilikate.

**[0003]** Zur Flotation wird das Erz vorzerkleinert und trocken, vorzugsweise aber nass vermahlen, und im Wasser suspendiert. Den Erzen werden normalerweise Sammler, häufig in Verbindung mit Schäumern und gegebenenfalls weiteren Hilfsreagenzien wie Reglern, Drückern (Desaktivatoren) und/oder Belebtern (Aktivatoren), zugesetzt, um die Abtrennung der Wertmineralien von den unerwünschten Gangartbestandteilen des Erzes bei der anschließenden Flotation zu unterstützen. Üblicherweise lässt man diese Reagenzien eine gewisse Zeit auf das feingemahlene Erz einwirken (Konditionieren), bevor in die Suspension Luft eingeblasen wird (Flotieren). Dabei sorgt der Sammler für eine Hydrophobierung der Oberfläche der Mineralien, so dass ein Anhaften dieser Mineralien an den während der Belüftung gebildeten Gasblasen bewirkt wird. Die Hydrophobierung der Mineralbestandteile erfolgt selektiv in der Weise, dass die Bestandteile des Erzes, die unerwünscht sind, sich nicht an die Gasblasen heften. Die mit den hydrophobierten Mineralteilchen beladenen Gasblasen steigen in der Trübe nach oben und bilden auf der Trübeoberfläche einen Schaum (Flotation). Der mineralhaltige Schaum wird abgestreift und weiterverarbeitet. Es ist das Ziel der Flotation, das Wertmineral der Erze in möglichst hoher Ausbeute zu gewinnen, dabei aber gleichzeitig eine möglichst gute Anreicherung zu erhalten.

**[0004]** Das Problem besteht darin, dass die herkömmlichen Verarbeitungsverfahren nicht in der Lage sind, die Wertstoffe aus den Mineralgemischen vollständig zu extrahieren. Somit verbleibt immer noch ein Teil des Wertstoffs im Abfallprodukt (sog. Rückstand) enthalten, das nicht mehr verwendet und verwertet wird. Die Erfindung betrifft ein Verfahren und einer Vorrichtung, welche den verbleibenden Rückstand weiter verwenden, wie unten und in der [Fig. 1](#) beschrieben aufbereiten/anreichern und im Endeffekt die Wertstoffverluste reduzieren bzw. zusätzliche Ausbeute von Wertstoffen ermöglichen. Durch Anwendung des Verfahrens und der Vorrichtung kommt es daher zur Erhöhung des Gesamtausbeute von Wertstoffen aus dem Rohprodukt bzw. Mineralgemisch und gleichzeitig zur Verminderung des gesamten Rückstands bzw. Abfallprodukts.

**[0005]** Zur Trennung von Mineralgemischen werden verschiedene Merkmale („Trennkriterien, Sortierkriterien“) genutzt. Die Trennung anhand der unterschiedlichen Benetzbarkeit von Oberflächen wird bei der Flotation genutzt, wobei hydrophobe Partikel selektiv an Luftblasen angelagert werden und als 3-Phasen-Schaumschicht von den in der Trübe verbleibenden hydrophilen Partikeln abgetrennt werden können. Dieses Trennverfahren ist je nach Rohstoff auf eine bestimmte obere Korngröße begrenzt, da die Größen der wert- und reststoffhaltigen Partikel außerhalb der rohstoffbezogenen verfahrensspezifischen Mindestmaße liegen, wobei sie nicht rein, sondern oft oder größtenteils als Verwachsungen von Wert- und Reststoff darstellen. Für Korngrößen oberhalb dieser sogenannten Flotationskorngröße gibt es derzeit kein Verfahren, die die Benetzbarkeit der Oberfläche als Trennkriterium ausnutzen. Dabei stellt der Wertstoff mengenmäßig nur einen kleinen Anteil am Partikel. Dadurch ist die Trennung von Mineralgemischen nach Trenn- und Sortierkriterien wie der Benetzbarkeit der Oberfläche nicht mehr möglich und der Rückstand für die weitere Verarbeitung mit den bekannten Verfahren unbrauchbar.

**[0006]** Daher bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Auftrennung von Mineralgemischen bereit zu stellen, in dem der Anteil an gewonnenem Wertstoff im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren gesteigert worden ist.

**[0007]** Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind den Unteransprüchen wiedergegeben.

**[0008]** Die Erfindung besteht in der Kombination einer selektiven Agglomeration und eines Filmströmungs-Trennverfahrens. Bei der selektiven Agglomeration werden natürlich hydrophile oder durch Flotationssammler ganz oder teilweise hydrophobierte Mineralkörner nach einer vorausgehenden Sortier- oder Klassierstufe selektiv mittels einer Bindeflüssigkeit agglomeriert.

**[0009]** Als Bindeflüssigkeit im Sinne der vorliegenden Erfindung eignen sich bevorzugt Öle und besonders bevorzugt Öle mit sammelnden Eigenschaften, wie sie beispielsweise dem Fachmann aus der Flotation bekannt sind.

**[0010]** Die Agglomeration kann von der Hydrophobierung getrennt oder mit ihr gemeinsam erfolgen, z.B. durch Zugabe von Öl mit sammelnden Eigenschaften. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird daher die Agglomeration von der Hydrophobierung getrennt durchgeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Agglomeration gemeinsam mit der Hydrophobierung durchgeführt, beispielsweise durch Zugabe von Öl mit sammelnden Eigenschaften.

**[0011]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Konditionierung zur Agglomeration durch a) ein hydrophobes Mittel mit einem Anteil anionischer, amphiphiler Moleküle. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Konditionierung durch b) mindestens einem kationischen Sammler und Öl.

**[0012]** Als Sammler im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Sammler verstanden, die dem Fachmann unter anderem aus der Flotation bekannt sind. Es handelt sich im Allgemeinen um amphiphile Stoffe mit einem polaren, hydrophilen und einem unpolaren, hydrophoben Anteil. Kationische Sammler sind Stoffe mit einer kationischen polaren Gruppe bzw. einem kationischen polaren Anteil. Bei dem unpolaren, hydrophoben Anteil handelt es sich um langkettige Kohlenwasserstoffverbindungen, die sowohl unverzweigt, verzweigt, gesättigt, ungesättigt oder auch aromatische Anteile haben können. Je größer die Alkylgruppe, desto besser ist oft die Sammlerwirkung.

**[0013]** Beispiele für kationische Sammler sind etwa primäre aliphatische Amine, insbesondere die von den Fettsäuren der pflanzlichen und tierischen Fette und Öle abstammenden Fettamine, sowie bestimmte alkylsubstituierte und hydroxyalkylsubstituierte Alkylendiamine und die wasserlöslichen Säureadditionssalze dieser Amine, wie bevorzugt die Alkylaminhydrochloride sowie die ähnlich gebauten Pyridiniumverbindungen.

**[0014]** Beispiele für anionische Sammler sind gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, insbesondere Tallölfettsäuren und Ölsäure, Alkylsulfate, insbesondere von Fettalkoholen oder Fettalkoholgemischen abgeleitete Alkylsulfate, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfosuccinate, Alkylsulfosuccinamate und Acyllactate, Alkylxanthogenate, wie Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-Zyklohexylxanthogenate, Natriumpalmitat, Carbamate wie Isopropylethylthiocarbamate.

**[0015]** Als Öle im Sinne der vorliegenden Erfindung werden generell flüssige Kohlenwasserstoffe wie langkettige n-Alkane, die dem Fachmann bekannten Sammleröle, verstanden. Es eignen sich darüber hinaus sowohl Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, sowie deren Gemische und synthetische Modifikationen, als auch Mineralöle oder komplett synthetische Öle. Es hat sich herausgestellt, dass Öle an mit Sammlern hydrophobierten Feststoffoberflächen haften und auf diese Weise die Agglomeration besonders vorteilhaft unterstützen. Öle wie Paraffinöle können daher in der vorliegenden Erfindung vorteilhaft zur Konditionierung und Agglomeration eingesetzt werden. Geeignete Öle und Paraffinöle sind dem Fachmann aus dem Gebiet der Mineralientrennung durch Flotation bekannt. Beispiele für vorteilhafte pflanzliche Öle sind Rapsöl, Olivenöl, Palmkernöl, Sojaöl und andere. Zusätzlich zu den Kohlenwasserstoffen haben sich die auch als Silikonöle bekannten Diorganopolysiloxane als geeignet für die vorliegende Erfindung erwiesen. Ein Beispiel für ein vorteilhaft einzusetzendes Silikonöl ist Polydimethylsiloxan.

**[0016]** In einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das zur Konditionierung zur Agglomeration verwendete Öl mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mineralöl, Pflanzenöl, synthetischem Öl und Silikonöl, bevorzugt aus Paraffinöl, Rapsöl, Mineralöl, Kerosin, Palmkernöl, und Polydimethylsiloxan.

**[0017]** Beispiele für hydrophobe Mittel mit einem Anteil amphiphiler Stoffe sind Pflanzenöle, die freie Fettsäuren enthalten. Damit kann in einer bevorzugten Ausführungsform die Hydrophobierung gemeinsam mit der Agglomeration ausgeführt werden.

**[0018]** Diese Agglomerate können dann in einem Filmströmungs-Trennapparat oder einem Klassierer von den nicht-agglomerierten, beispielsweise hydrophilen Partikeln getrennt werden.

**[0019]** Die agglomerierten Partikel können dabei sowohl Wertstoff als auch Rückstand darstellen und in weiteren Verfahrensschritten, insbesondere in Dichtesortierungen und/oder Flotationsschritten weiter angereichert und/oder zerkleinert werden, falls ihre Größe die übliche aufbereitungsspezifische Korngröße des Rohstoffs, sie sogenannte Flotationskorngröße, übersteigt. Das Wertstoffausbringen einer Aufbereitungsanlage kann durch die Hinzuschaltung einer derartigen Stufe verbessert werden bzw. die Verluste an Wertstoff können dadurch verringert werden.

**[0020]** In besonders vorteilhaften Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfasst das erfindungsgemäße Verfahren daher weitere Verfahrensschritte, in denen die agglomerierten Partikel weiter angereichert und/oder zerkleinert werden, wie insbesondere in Dichtesortierungen und/oder Flotationsschritten.

**[0021]** Filmströmungs-Trennvorrichtungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugte Beispiele sind Schüttelherde, Wendelscheider, Hydorrinnen, Aufstromklassierer und Aufstromsortierer, die jeweils einzeln oder in Kombination eingesetzt werden können.

**[0022]** Dabei können die agglomerierten Partikeln je nach Eigenschaften und Prozessführung entweder den Wertstoff oder die Abgänge bestimmen. Es können damit sowohl feine als auch Partikel über der Flotationskorngrenze selektiv agglomeriert und abgetrennt werden.

**[0023]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Mineralgemisch eine Korngröße von 0,1 bis 4,0 mm, bevorzugt 0,2 bis 2,5 mm, besonders bevorzugt 0,3 bis 2,0 mm oder ebenfalls besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 mm auf.

**[0024]** Es hat sich des Weiteren als besonders vorteilhaft herausgestellt, dass das Mineralgemisch, das eine erste im Wesentlichen reine Gangartfraktion und eine zweite Fraktion mit einem Wertstoffanteil und einem Gangartanteil enthalten kann, vor der selektiven Agglomeration und/oder der Hydrophobierung in eine Suspension überführt wird, insbesondere in eine Suspension in Wasser oder in eine Suspension in Öl oder einem organischen Lösungsmittel. Geeignete Öle oder organische Lösungsmittel sind dem Fachmann bekannt und können anhand des zu suspendierenden Mineralgemisches ausgewählt werden. Bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung umfassen daher die Überführung des aufzutrennenden Mineralgemisches vor der selektiven Agglomeration und/oder Hydrophobierung in eine Suspension, insbesondere in eine Suspension in Wasser oder in eine Suspendierung in Öl oder einem organischen Lösungsmittel. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform davon ist eine Suspension in Wasser.

#### Beschreibung der Figuren

**[0025]** [Fig. 1](#): Verfahren und Vorrichtung zur Reduzierung der Wertstoffverluste bei der Mineralaufbereitung

**[0026]** [Fig. 2a](#), [Fig. 2b](#): Verfahren zur Reduzierung der Wertstoffverluste bei der Mineralaufbereitung

**[0027]** [Fig. 3](#): Schema zum Versuchsaufbau mit Stoßherd (SH), Herdbewässerung (HB), Spülwasser (SW) und Schlauchpumpe (P)

**[0028]** [Fig. 4](#): Vereinfachte Schichtungs- und Transportverhältnisse während der Herdsortierung und Trennung entsprechend der Dichte und Korngröße in Leichtgut (L), Mittelgut (M) und Schwergut (S).

**[0029]** [Fig. 5](#): Einfluss der Ölmenge (in g Rapsöl A pro kg Calcit) auf das Ergebnis der Herdsortierung.

**[0030]** [Fig. 6](#): Herdsortierung verschiedener Korngrößen bei Anwendung von 5,2 g Rapsöl A (pro kg Calcit)

**[0031]** [Fig. 7](#): Einfluss der Ölmenge (in g Rapsöl A pro kg KCl) auf das Ergebnis der Herdsortierung nach Hydrophobierung von KCl entsprechend 400 mg Fettamin pro kg KCl.

**[0032]** [Fig. 8](#): Ergebnisse der Herdsortierung mit unterschiedlichen emulgierten Kerosinmengen (pro kg Sylvinit) nach Hydrophobierung von Sylvinitanteilen entsprechend 400 mg Fettamin pro kg Sylvinit.

**[0033]** [Fig. 9](#): Andere Darstellungen zum Ergebnis der Herdsortierung aus [Fig. 8](#) mit einer emulgierten Kerosinmenge von 29,5 g pro kg Sylvinit.

**[0034]** [Fig. 10](#): Ergebnisse der Herdsortierung von Berge (Sylvinitaufbereitung) mit unterschiedlichen emulgierten Kerosinmengen (pro kg Sylvinit) sowie in zwei Fällen auch mit zusätzlicher Hydrophobierung von Sylvinitanteilen entsprechend 400 mg Fettamin pro kg Sylvinit vor Konditionierung mit Kerosin.

**[0035]** [Fig. 11](#): Ergebnisse der Herdsortierung von Berge (Hartsalzaufbereitung) mit Anwendung von emulgiertem Kerosin (pro kg Sylvinit) sowie auch mit zusätzlicher vorheriger und ausschließlicher Hydrophobierung von Sylvinitanteilen entsprechend 400 mg Fettamin pro kg Sylvinit.

**[0036]** [Fig. 12](#): Beste Ergebnisse aus den [Fig. 11](#) und [Fig. 12](#) der Herdsortierung von Berge (Sylvinit- bzw. Hartsalzaufbereitung).

### Beispiele

#### Generelle Versuchsbedingungen:

**[0037]** Im Rahmen der Versuche zur Herdsortierung wurde ein Schwing-/Stoßherd „C800 Laboratory Mineral Separator“ von Mozley (NATCO Gruppe) eingesetzt. Der C800 von Mozley wird mit flachem und V-förmigem Herd ausgeliefert. Für Partikelkörnungen von 0,1 bis 2 mm wird seitens Mozley der Betrieb als Stoßherd (mit Anschlag/Knock) und V-förmigem Herd empfohlen. Der Herd oszilliert bei diesem Aufbau quer zur langen Herdseite mittels eines Kurbeltriebs und schlägt nach jeder Auslenkung auf der jeweiligen Seite an einem Anschlag hart an. Die Auslenkungsweite kann am Kurbeltrieb grundsätzlich in vier Stufen verändert werden, wobei für den Aufbau mit V-förmigem Herd die Einstellung auf nur eine Weite (2,5 Zoll) empfohlen wird. Der Kurbeltrieb wird über ein Riemengetriebe elektrisch angetrieben.

**[0038]** Die Kurbeldrehzahl kann so von 60 bis 110 U/min in Abstufungen von 10 U/min variiert werden, wobei auch hier für den Aufbau mit V-förmigem Herd eine Empfehlung von 60 oder max. 70 U/min angegeben ist. Durch die Bewässerung des Herdes über Schlauchleitungen wird gewährleistet, dass der Bereich der Herdmitte vollständig mit Flüssigkeit benetzt ist. Dazu reichen nach Herstellerangaben bereits Bewässerungsmengen von 0,5 l/min oder weniger. Die Bewässerungsmenge kann über eine Durchflussmessung und Armatur eingestellt und kontrolliert werden. Ferner kann an der dem Herdablauf gegenüberliegenden Seite zur Auflockerung und zum Transport des Sortiergutes Spülwasser aufgegeben werden.

**[0039]** Der beschriebene Stoßherd ist für Versuche in den Aufbau gem. [Abb. 10](#) eingebunden, bestehend im Wesentlichen noch aus einem Behälter zur Vorlage der Prozessflüssigkeit, einer Schlauchpumpe PD 5206 (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, mit Pumpenkopf SP quick) und Behältnissen zum Auffangen des Herdablaufs während der Versuche. Zur Vorbereitung der Versuche kann der Herdablauf der Pumpenvorlage zugeführt werden, so dass ein Kreislaufbetrieb gewährleistet ist. Der Kreislaufbetrieb ist hier insbesondere günstig für vorbereitende Maßnahmen, wie die Voreinstellung der Flüssigkeitsmengen, da so nicht übermäßig viel Prozessflüssigkeit vorab verbraucht wird.

**[0040]** Dem Stoßherd wurde Material aufgegeben, das mit weiteren Labormitteln vorbehandelt wurde.

**[0041]** Für die Versuche wurden Feststoffmischungen in einer Menge von jeweils 100 g vorbereitet. Im 1000-ml-Becherglas wurden zur vorgelegten Feststoffmischung 200 g Wasser oder eine an KCl und NaCl gesättigte Lösung sowie anschließend die Brückenflüssigkeit tropfenweise gegeben und zunächst mittels Laborrührwerk und Turbinenrührer R 1312 (IKAR Werke GmbH & Co. KG) intensiv, danach bei nur geringer Drehzahl gerührt. Die so behandelte Probe wurde auf den Stoßherd, im Bereich 10 bis 20 cm unterhalb des Spülwasserzulaufs, überführt und danach der Herd eingeschaltet.

**[0042]** Sämtliche Rühr- und Versuchsdauern wurden mittels Stoppuhr kontrolliert und dokumentiert.

**[0043]** Wenn keine Temperaturangaben ausgewiesen sind, wurden die Versuche bei Raumtemperatur von ca. 25 °C durchgeführt.

**[0044]** Calcit in Form verschiedener Körnungen von Carolith® (96,4 % CaCO<sub>3</sub>) wurde von der Omya GmbH bezogen. Verschiedene Körnungen von Quarz (Kristall-Quarzsand G23T, S 0.3–0,8T und S50TU) stellte die Schlingmeier Quarzsand GmbH & Co. KG zur Verfügung. Für Versuche mit Salz wurde Kaliumchlorid (ca.

99 %, technisch industriell) von der K+S KALI GmbH und Stein-Speisesalz von der esco GmbH & Co. KG verwendet. Das Rapsöl und diverse andere Öle mit der Bezeichnung „Rapsöl A“ bzw. „Öl A“ wurden von der UWT Umwelttechnologie GmbH, das Olivenöl (Natives Olivenöl Extra) von der REWE-Handelsgruppe GmbH und die pflanzliche Ölsäure (reinst, Ph, Eur, BP, NF) von der Merck KGaA bezogen. Alle anderen Pflanzenöle stammen von der Elbmarsch Ölmühle GmbH.

**[0045]** Auf Mineralöl basierend sind die eingesetzten Öle Miton AL (Fuchs Europe Schmierstoffe GmbH) und Oxoöl 800 (BASF). Für die Hydrophobierung von KCl wurde das Fettamin SK FLOT FAB 53 von KAO Corporation S. A. angewendet.

**[0046]** Die Basis aller Suspensionen und Salzlösungen ist Leitungswasser.

**[0047]** Die Bestimmung von Calcium und Kalium erfolgte mittels ICP-AES-Spektrometrie.

#### Beispiel 1: Trennung von Calcit und Quarz

**[0048]** Eine Mischung aus Calcit und Quarzsand wurde mit den in Tabelle 1 aufgeführten Parametern getrennt:

Parameter	Einheit
Menge Calcit	50 g
Menge Quarz	50 g
Feststoffkörnungen	0,3 bis 0,8 mm
Rührerdrehzahl nach Ölzugabe	1000 U/min
Rührzeit nach Ölzugabe	0,5 min
Drehzahl für das Nachrühren	220 U/min
Nachrührdauer	0,5 min
Exzentereinstellung	2,5 Zoll
Drehzahl Exzenter	70 U/min
Herdbewässerungsmenge	0,5 l/min
Spülwassermenge	1,0 l/min
Herdneigung	1,0 Grad
Sortierdauer	1,5 min

Tabelle 1: Parameter Calcit/Quarzmischung und Stoßherd

**[0049]** Verschiedene Ölmengen wurden verwendet, die Ergebnisse sind in [Fig. 5](#) gezeigt. Es konnte damit gezeigt werden, dass schon bei der Verwendung sehr kleiner Ölmengen (wie etwa von etwa 2,6 g/kg Trennmateriale (Calcit/Quarz)) eine Steigerung der Trennung des Calcits vom Quarz erreicht werden konnte. Dieses zeigt auch, dass durch eine erfindungsgemäße Kombination von selektiver Agglomeration (in diesem Fall durch Öl mit einem Anteil anionischer, amphiphiler Moleküle) und einem Filmströmungsverfahren eine Verbesserung der Auftrennung erzielt werden kann.

**[0050]** Die eingesetzten Öle enthielten auch einen gewissen Anteil von freien Fettsäuren, die als amphiphile Moleküle sammelnde Eigenschaften aufweisen, wie in Tabelle 2 aufgeführt:

Ölsorte	freie Fettsäure	n Viskosität
Rapsöl A, kaltgepresst	5,8	80
Rapsöl B, kaltgepresst	3,0	79
Rapsöl, raffiniert	0,4	78
Sonnenblumenöl, kaltgepresst	2,3	71
Sonnenblumenöl, raffiniert	0,6	74
Olivenöl, kaltgepresst	2,3	75

Ölsäure pflanzlich, reinst	196–204	70
OXOOEL 800	0	34
Kerosin	0	

Tabelle 2: Anteil freier Fettsäuren als Anteil anionischer, amphiphiler Moleküle.

**[0051]** Zur Untersuchung des Einflusses der Korngröße wurden verschiedene Fraktionen zwischen 0,1 und 2,0 mm bei Versuchsbedingungen separiert. Danach ist entsprechend [Fig. 6](#) festzuhalten, dass

- es durch Unterschiede im Kornspektrum der gewählten Fraktionen ohne Anwendung von Öl bereits zu einer Klassierung kommt, was im Fall der Fraktion 0,1 bis 0,3 mm zu einer Abreicherung, im Fall der Fraktion 0,3 bis 0,8 zu einer Anreicherung des Leichtgutes an Calcit führt,
- als Effekt der Anwendung von Öl Calcitanteile aller Fraktionen selektiv in das Leichtgut separieren,
- der Aufwand an Öl zur Sortierung der Fraktionen größer 0,3 mm effizienter ist (80 % des Calcits mit Gehalten größer 25 % Ca ausgebracht, mit der Fraktion 0,1 bis 0,3 mm gelingt dies nur mit einem Ausbringen von etwa 10 %)
- Sortiererfolge mit Körnungen von 0,8 bis 2 mm wie mit 0,3 bis 0,8 mm erzielt werden und damit auch pauschal keine Einschränkung der selektiven Agglomeration durch Korngrößen bis 2 mm angezeigt ist.

**[0052]** Damit konnte gezeigt werden, dass die erfindungsgemäße Kombination von selektiver Agglomeration und Filmströmungstrennverfahren auch bei größeren Korngrößen uneingeschränkt zu hervorragenden Trennerfolgen führt.

#### Beispiel 2: Trennung von Kaliumchlorid und Natriumchlorid

**[0053]** Eine Mischung aus KCl und NaCl wurde mit den in Tabelle 3 aufgeführten Parametern getrennt:

Parameter	Einheit
Menge KCl	50 g
Menge NaCl	50 g
Feststoffkörnungen	0,3 bis 0,8 mm
Rührerdrehzahl nach Ölzugabe	1000 U/min
Rührzeit nach Ölzugabe	0,5 min
Drehzahl für das Nachrühren	220 U/min
Nachrührdauer	0,5 min
Exzentereinstellung	2,5 Zoll
Drehzahl Exzenter	70 U/min
Herdbewässerungsmenge	0,5 l/min
Spülwassermenge	1,0 l/min
Herdneigung	1,0 Grad
Sortierdauer	1,5 min

Tabelle 3: Parameter KCl/NaCl-Mischung und Stoßherd

**[0054]** Erweitert wurde die Probenvorbereitung hier um die Hydrophobierung von KCl mit einer 2,5 %igen Gebrauchslösung eines Fettamins bei Drehzahlen des Turbinenrührers von  $1440 \text{ min}^{-1}$  (Rührdauer: 2 min) und Zugabe des Öls in die schwach angesäuerte Lösung (pH 5).

**[0055]** Es wurden unterschiedliche Kombination von Amin/Öl verwendet, das Ergebnis ist in [Fig. 7](#) dargestellt. Es konnte auch hier gezeigt werden, dass die erfindungsgemäße Kombination von selektiver Agglomeration (durch Öl bzw. durch Öl/Amin) und Filmströmungs-Trennverfahren zu einer Verbesserung des Trennerfolges von KCl/NaCl geführt hat.

## Beispiel 3: Trennung von Rohsalz (Sylvinit)

**[0056]** Es wurden dieselben Parameter wie in Beispiel 2 verwendet, mit der Ausnahme, dass als Gemisch eine entsprechende Menge Sylvinit (16,1 %  $K_2O$ , Körnung < 1 mm) verwendet wurde. Die Ergebnisse verschiedener Mengen Öl/Amin sind in [Fig. 8](#) dargestellt. Als Trennerfolg der selektiven Agglomeration nach Herdsortierung weisen die Versuchsergebnisse

- bei einem 76 %igen  $K_2O$ -Ausbringen einen zu einer Laborflotation vergleichbaren  $K_2O$ -Gehalt von etwa 43 % wie in [Fig. 8](#) und
- eine Entwertung bis etwa 2 %  $K_2O$  (ungefähr 50 % der Aufgabemenge) gem. [Fig. 9](#) nach, wobei sogar
- etwa 95 % der vorgelegten  $K_2O$ -Menge bei Rückstandsgehalten von etwa 2 %  $K_2O$  (Konzentratgehalt nach [Fig. 8](#) dann ungefähr 30 %  $K_2O$ ) in ein Konzentrat separiert werden konnten.

**[0057]** Das 95 %ige  $K_2O$ -Ausbringen des hier angewendeten Verfahrens mit selektiver Agglomeration bei Entwertung des Rohsalz bis auf 2 %  $K_2O$  im Rückstand und Einengung des Konzentrates auf etwa 50 % der Rohsalzmenge belegt einen ausgesprochen selektiven Sortiererfolg. Auch hier konnte somit gezeigt werden, dass die erfindungsgemäße Kombination von selektiver Agglomeration und Filmströmungs-Trennverfahren eine deutliche Verbesserung des Trennerfolges herbeiführen kann. Beispiel 4: Trennung von Berge Die Versuche wurden analog den vorhergehenden Beispielen mit Berge, d.h. mit Kalisalz wiederholt. Die Kalisalzanteile, die beim gegenwärtigen Stand der Technik die Wertstoffverluste der großtechnischen Aufbereitung mittels Flotation ausmachen sind praktisch vollständig mit Steinsalz bei Sylvinitanteilen an Korngrößen zwischen 0,8 und 1,6 mm von < 10 Gew.-% verwachsen. Es wurde Berge des Werkes ZI der K + S KALI GmbH mit einem durchschnittlichen  $K_2O$ -Gehalt der Berge von 1,5 bis 2,0 Gew.-% verwendet. Die Standardabweichung zu den Durchschnittswerten beträgt 0,1 bis 0,2 Gew.-%  $K_2O$  mit einer Prozessschwankungsbreite von rd. 0,5 %  $K_2O$ .

**[0058]** Die Ergebnisse dieser Versuche belegen entsprechend [Fig. 10](#), ausgehend von durchschnittlich 3,4 Gew.-%  $K_2O$  in der Berge,

- dass eine Konditionierung sowohl zu einer Einengung der Konzentratmenge (z. B. 30 % kalireichem Mengenanteil im Bestfall mit Konditionierung bei 70 % kaliarmer Menge auf dem Niveau von 1,0 %  $K_2O$  im Vergleich zu entsprechend 60 bzw. 40 % im Fall ohne Konditionierung) und auch
- zu einer Verbesserung der Entwertung führt (Verlauf mit Konditionierung approximiert etwa 0,7 Gew.-%  $K_2O$ , ohne Konditionierung im Bestfall 0,9 Gew.-%  $K_2O$ ).

**[0059]** Der obige Trennerfolg bildet sich mit geringerem Ausmaß auch in [Fig. 11](#) auf Grundlage der Versuchsergebnisse mit Berge einer großtechnischen Sylvinitflotation zur Sortierung einer Hartsalzflotation und nur etwa 2 Gew.-%  $K_2O$  ab. Der steigende Trend der  $K_2O$ -Gehalte, ausgehend von kleinsten Werten bei 0,7 Gew.-%  $K_2O$ , in Richtung von 0 % Massenausbringen ist auf Kalisalze durch Kristallisation zurückzuführen, die als nicht vermeidbarer Anteil von Teilproben der zuletzt vom Versuchsherd geräumten Fraktionen eine entsprechende Fehlerwirkung bedingen.

**[0060]** Die Trennkurven anhand [Fig. 12](#) belegen in anderer Darstellung der besten Ergebnisse gemäß den [Fig. 10](#) und [Fig. 11](#) ein Anreicherungs-niveau, gemessen am  $K_2O$ -Gehalt der Leichtgutfraktionen, das im Bereich der nach Verwachsungsanalysen ausgewiesenen maximal möglichen Gehaltsfraktionen liegt, d.h. praktisch keine Kalisalzanteile durch Kristallisation vorliegen und der Fehlerbeitrag somit marginal sein muss.

**[0061]** Versuche mit Berge einer Kaliflotation sind stark durch eine Fehlerwirkung aufgrund von Kristallisation beeinflusst. Da die Kalisalzanteile in Berge praktisch vollständig mit Steinsalz bei Sylvinitanteilen an Korngrößen zwischen 0,8 und 1,6 mm von < 10 Gew.-% verwachsen sind, dürfen aussagekräftige Sortierergebnisse weder Fraktionen mit Sylvinitanteilen > 10 Gew.-% im Konzentrat (Leichtgut) noch kumulierte Aufgabegehalte über 5 Gew.-% KCl (rd. 3 %  $K_2O$ ) anzeigen. Diese Voraussetzungen sind im Rahmen der Versuchsbedingungen so erfüllt, dass ausgehend von 3,4 % bzw. knapp 2 %  $K_2O$  der Nachweis abgeleitet wird, dass eine Konditionierung sowohl zu einer Einengung der Konzentratmenge und auch zu einer Verbesserung der Entwertung führt.

**[0062]** Der Verlauf der Trennkurven mit Konditionierung zeigt im Vergleich zum Referenzversuch ohne Konditionierung einen Vorteil von 5 bzw. 2 Zehntelprozentpunkten  $K_2O$  im Fall sylvinithaltiger Berge mit 3,4 bzw. knapp 2 Gew. %  $K_2O$  an. Die Größenordnung dieser Verbesserungen der Entwertung stellt somit ein erhebliches Potential zur Ausbeuterverbesserung beim Abbau von mineralischem Salz.



**[0063]** Somit konnte insgesamt gezeigt werden, dass das erfindungsgemäße Verfahren zu einer Verbesserung der Trennung von Mineralgemischen führt, selbst bei bisher nur schwierig oder kaum aufzutrennenden Gemischen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Trennung von Mineralgemischen, insbesondere Alkalimetallverbindungen, bestehend aus einer selektiven Agglomeration und eines Filmströmungs-Trennverfahrens, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der selektiven Agglomeration natürlich hydrophile oder ganz oder teilweise hydrophobierte Mineralkörner nach einer vorausgehenden Sortier- oder Klassierstufe selektiv mittels einer Bindeflüssigkeit agglomeriert werden, wobei die Agglomeration von der Hydrophobierung getrennt oder mit ihr gemeinsam durch Zugaben von Bindeflüssigkeit mit sammelnden Eigenschaften erfolgen kann und dadurch gewonnene Agglomerate im Filmströmungs-Trennverfahren von nicht-agglomerierten hydrophilen Partikeln getrennt werden, wobei die agglomerierte Partikel sowohl Wertstoff als auch Rückstand darstellen und in weiteren Verfahrensschritten (insbesondere Dichtesortierung, Flotation) weiter angereichert oder zerkleinert werden können, falls ihre Größe die übliche aufbereitungsspezifische Korngröße des Rohstoffs (sog. Flotationskorngröße) übersteigt.
2. Verfahren zur Trennung von Mineralgemischen, insbesondere Alkalimetallverbindungen, umfassend eine selektive Agglomeration und ein Filmströmungs-Trennverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass bei der selektiven Agglomeration natürlich hydrophile oder ganz oder teilweise hydrophobierte Mineralkörner nach einer vorausgehenden Sortier- oder Klassierstufe selektiv mittels einer Bindeflüssigkeit agglomeriert werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Agglomeration von der Hydrophobierung getrennt oder mit ihr gemeinsam durch Zugaben von Bindeflüssigkeit mit sammelnden Eigenschaften erfolgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass dadurch gewonnene Agglomerate im Filmströmungs-Trennverfahren von nicht-agglomerierten hydrophilen Partikeln getrennt werden, wobei die agglomerierte Partikel sowohl Wertstoff als auch Rückstand darstellen und in weiteren Verfahrensschritten (insbesondere Dichtesortierung, Flotation) weiter angereichert oder zerkleinert werden können, falls ihre Größe die übliche aufbereitungsspezifische Korngröße des Rohstoffs (sog. Flotationskorngröße) übersteigt.
5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mineralgemisch eine Korngröße von 0,1 bis 3,0 mm, bevorzugt 0,2 bis 2,5 mm, besonders bevorzugt 0,3 bis 2,0 mm oder 0,3 bis 0,8 mm aufweist.
6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mineralgemisch eine erste im Wesentlichen reine Gangartfraktion und eine zweite Fraktion mit einem Wertstoffanteil und einem Gangartanteil aufweist.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mineralgemisch in eine Suspension überführt wird, insbesondere in eine Suspension in Wasser oder in eine Suspension in Öl oder in einem organischen Lösungsmittel.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konditionierung zur Agglomeration durch a) ein hydrophobes Mittel mit einem Anteil anionischer, amphiphiler Moleküle und/oder b) einem kationischen Sammler und Öl durchgeführt wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konditionierung zur Agglomeration durchgeführt wird durch eine Mischung aus Fettamin und einem Öl, einem pflanzlichen Öl mit freien Fettsäuren, Fettamin und Kerosin, Ölsäure und Kerosin, Ölsäure und pflanzliches Öl oder Ölsäure durchgeführt wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konditionierung zur Agglomeration mindestens 2 g Konditionierungsmittel pro kg Mineralmischung, bevorzugt mindestens 5 g, weiter bevorzugt 10 g umfasst.

11. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Filmströmungs-Trennungsschritt mindestens eine Nassstrennstufe mit Flüssigkeitsfilmströmung, insbesondere einen Sortierherd oder eine Wendelrinne, umfasst.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mineralgemisch, Calcit/Quarz, KCl/NaCl, Rohsalz oder Berge umfasst.

13. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mineralgemisch aus Gangart- und Werkstofffraktion von einer reinen Gangartfraktion abgetrennt wird.

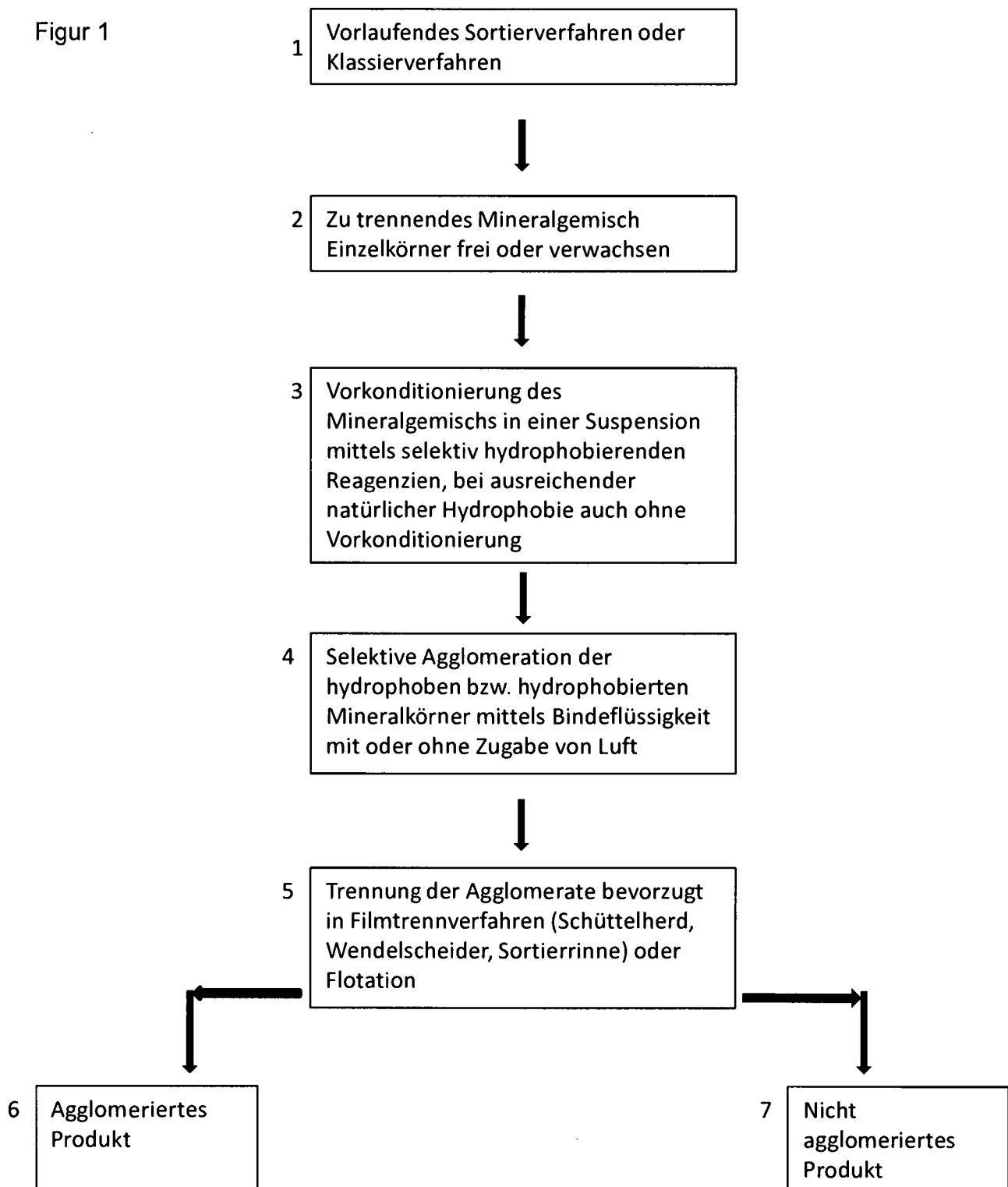
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mineralgemisch aus Gangart- und Werkstofffraktion nach einem Nassvermahlungsschritt mittels eines Trennverfahrens, insbesondere einer Flotation, eines Sortierherdes, und/oder einer Wendelrinne, in eine Wertstofffraktion und eine Gangartfraktion aufgetrennt wird.

15. Vorrichtung zur Trennung der agglomerierten Partikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Aufbereitungsanlage nachgeschaltet wird und die Separation von nicht-agglomerierten, hydrophilen Elementen durch Schütteln, Wendeln, Klassieren, Sortieren im Einzelnen oder in Kombination miteinander ermöglicht.

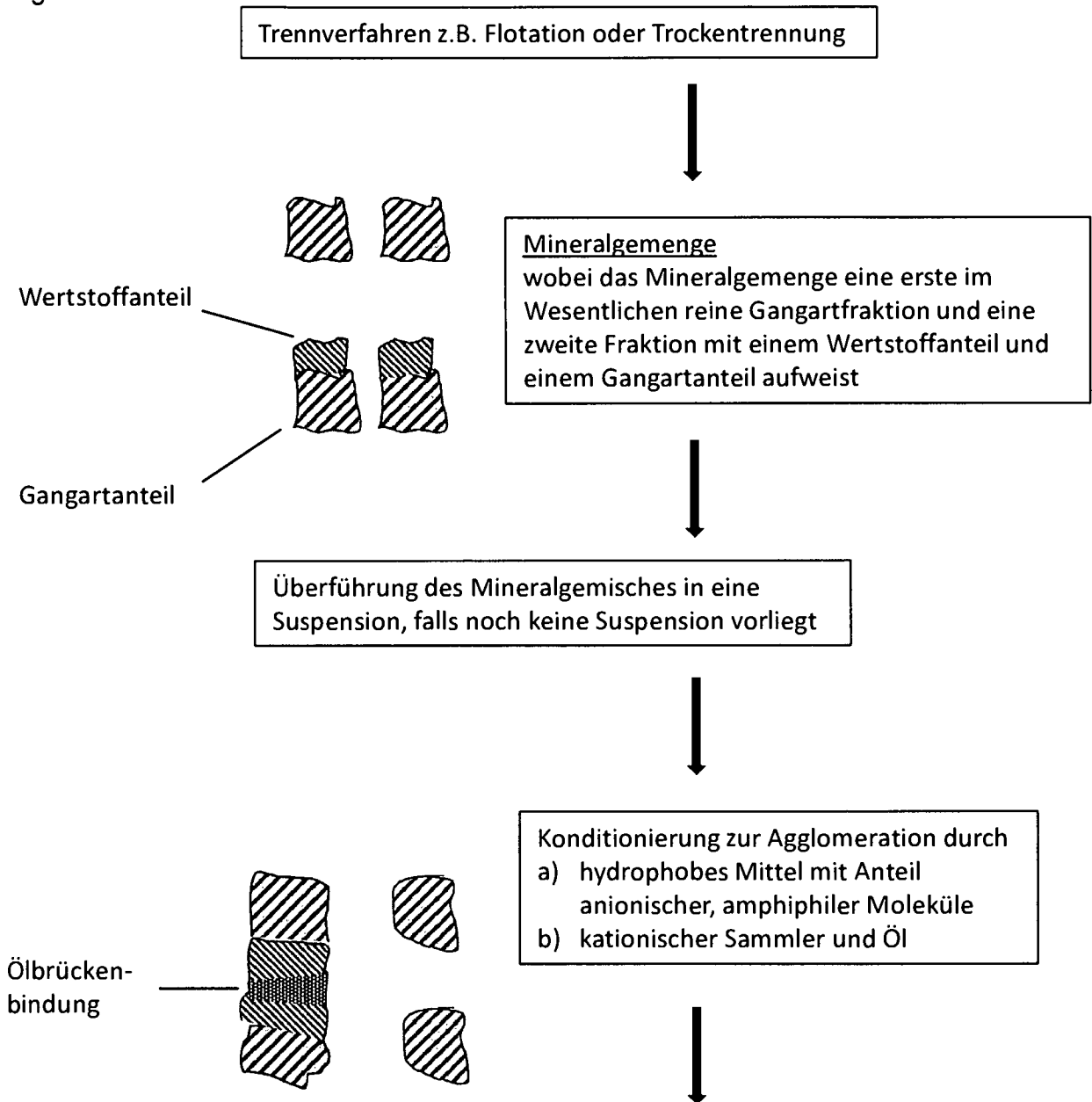
Es folgen 13 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

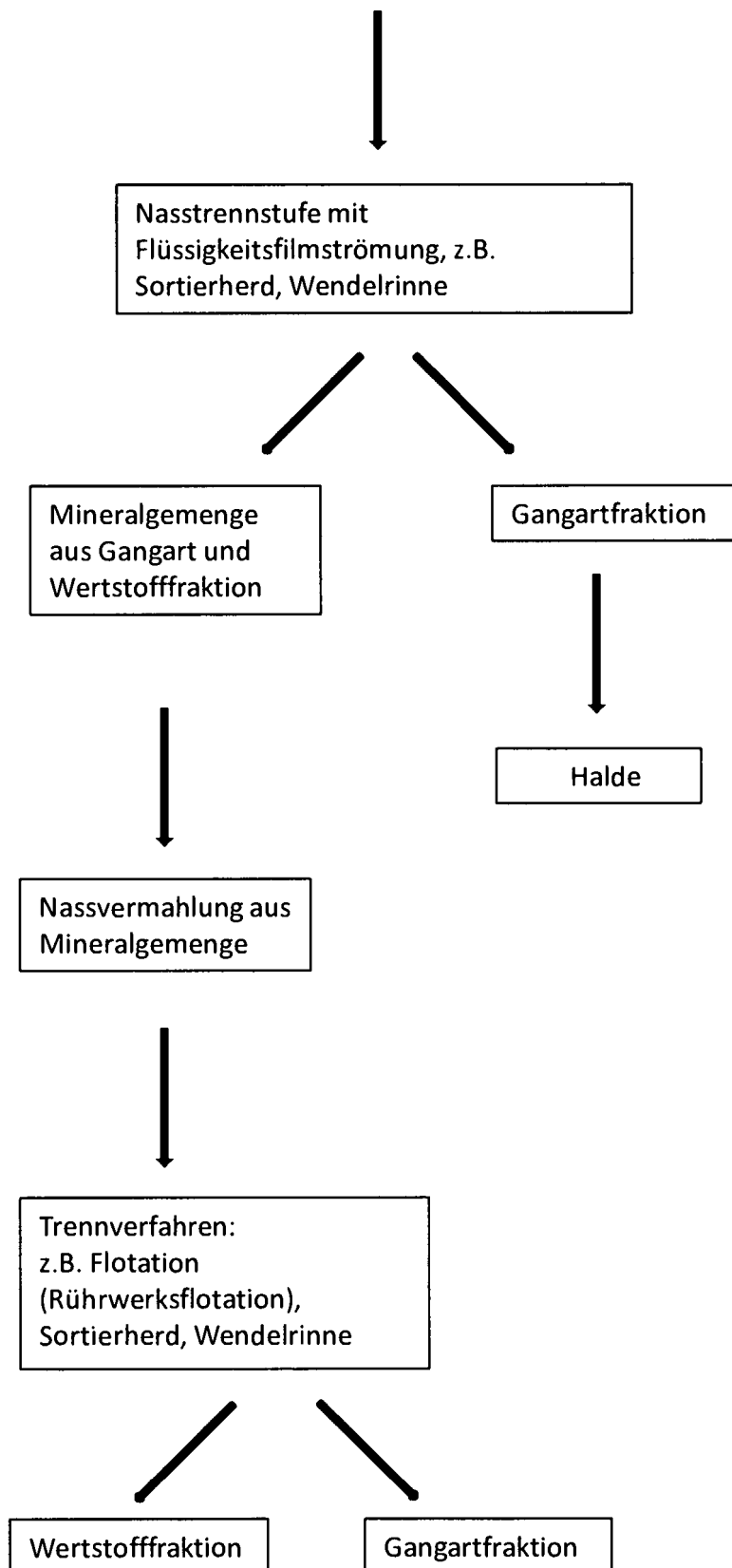
Figur 1



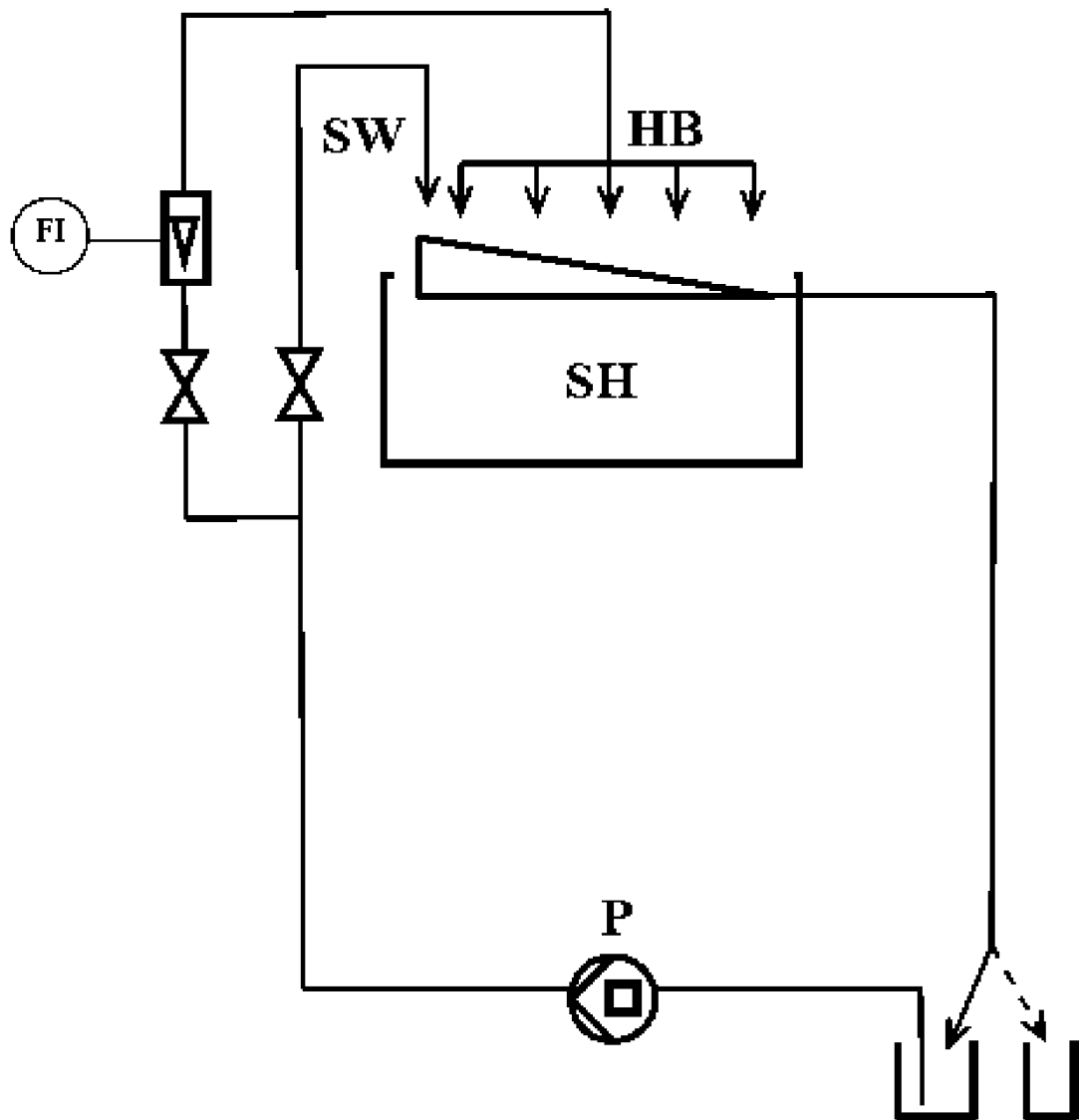
Figur 2a



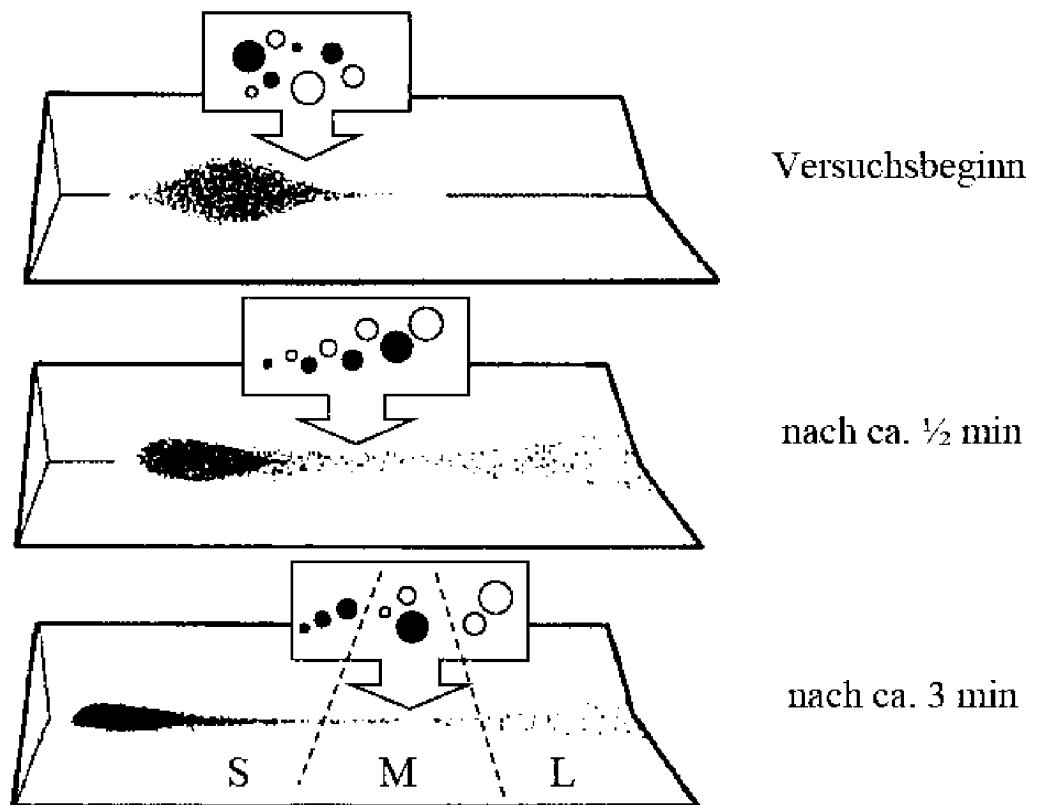
Figur 2b



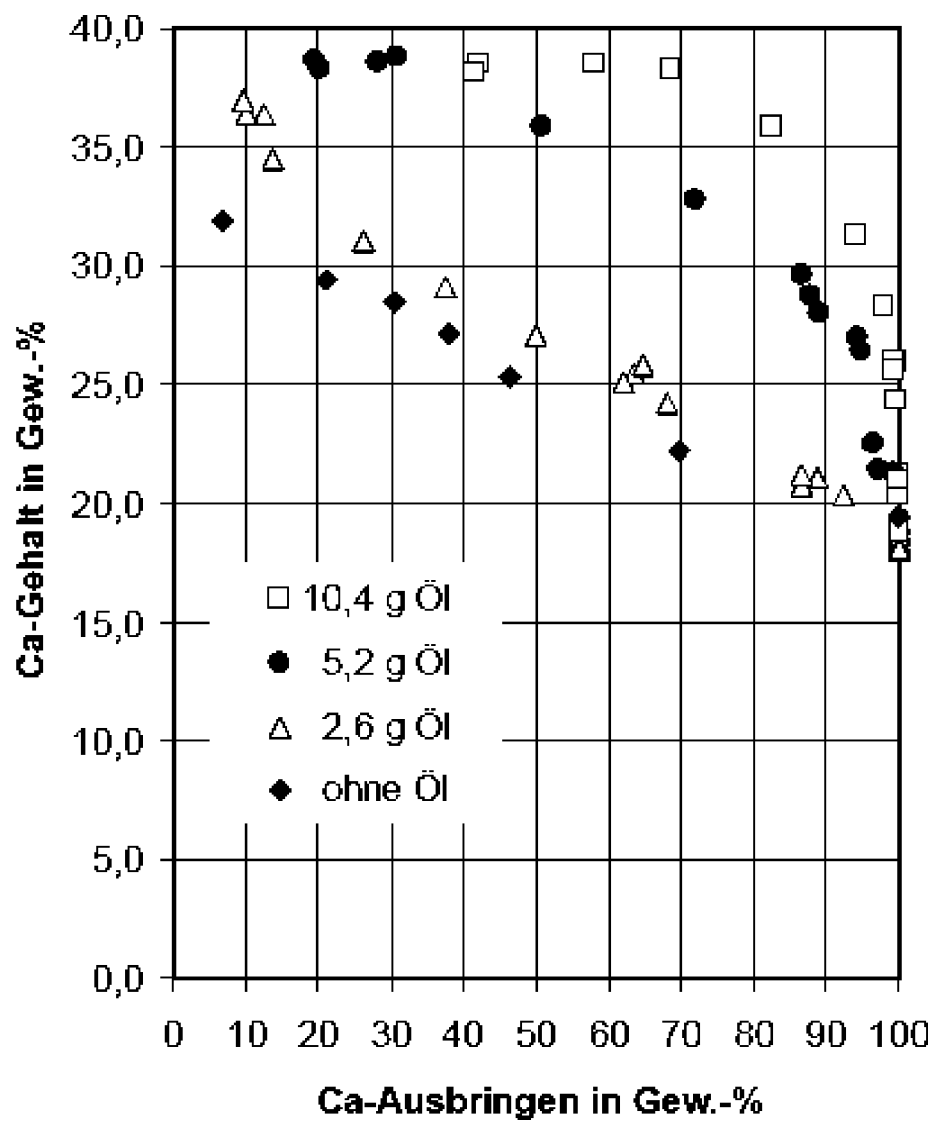
Figur 3



Figur 4

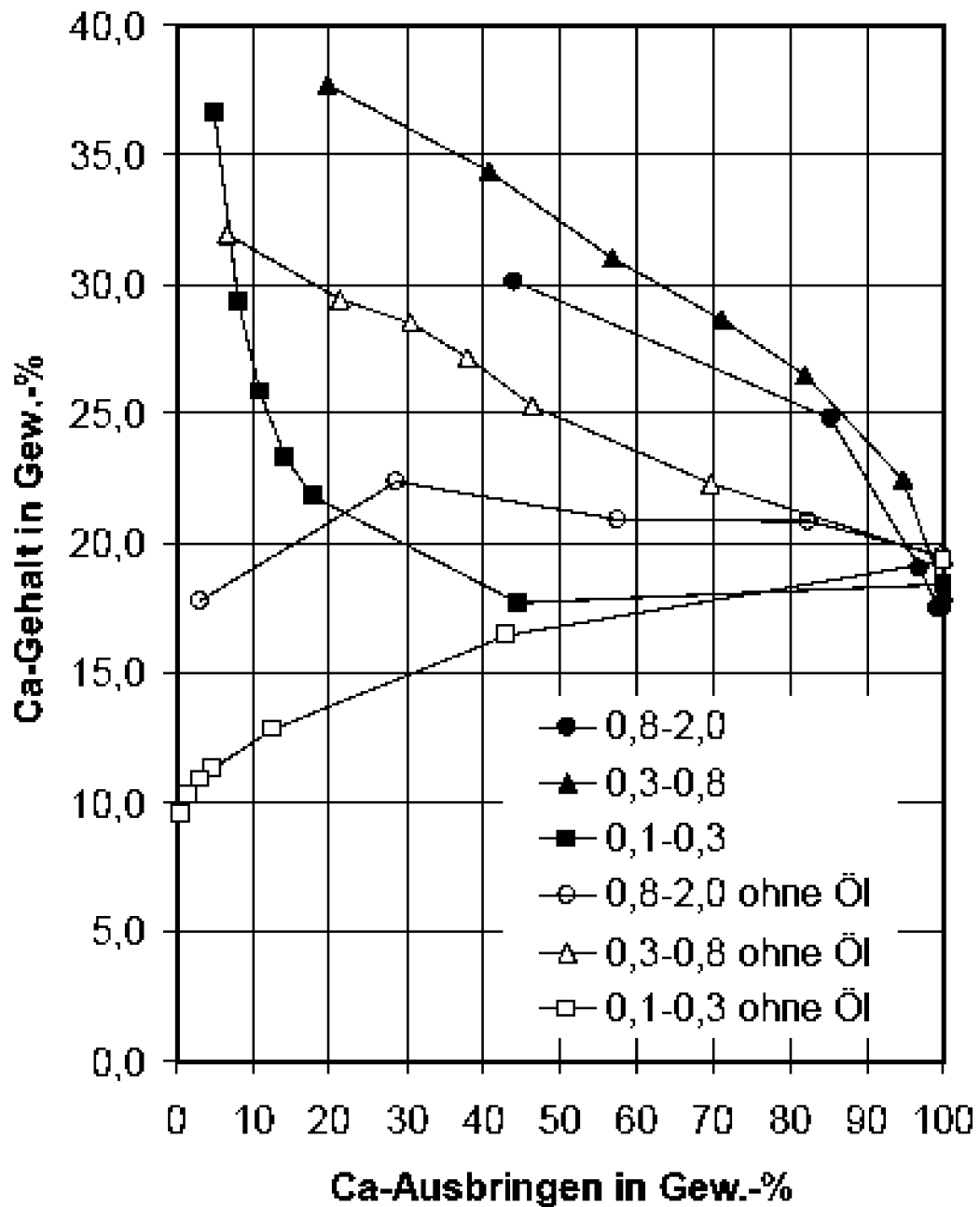


Figur 5

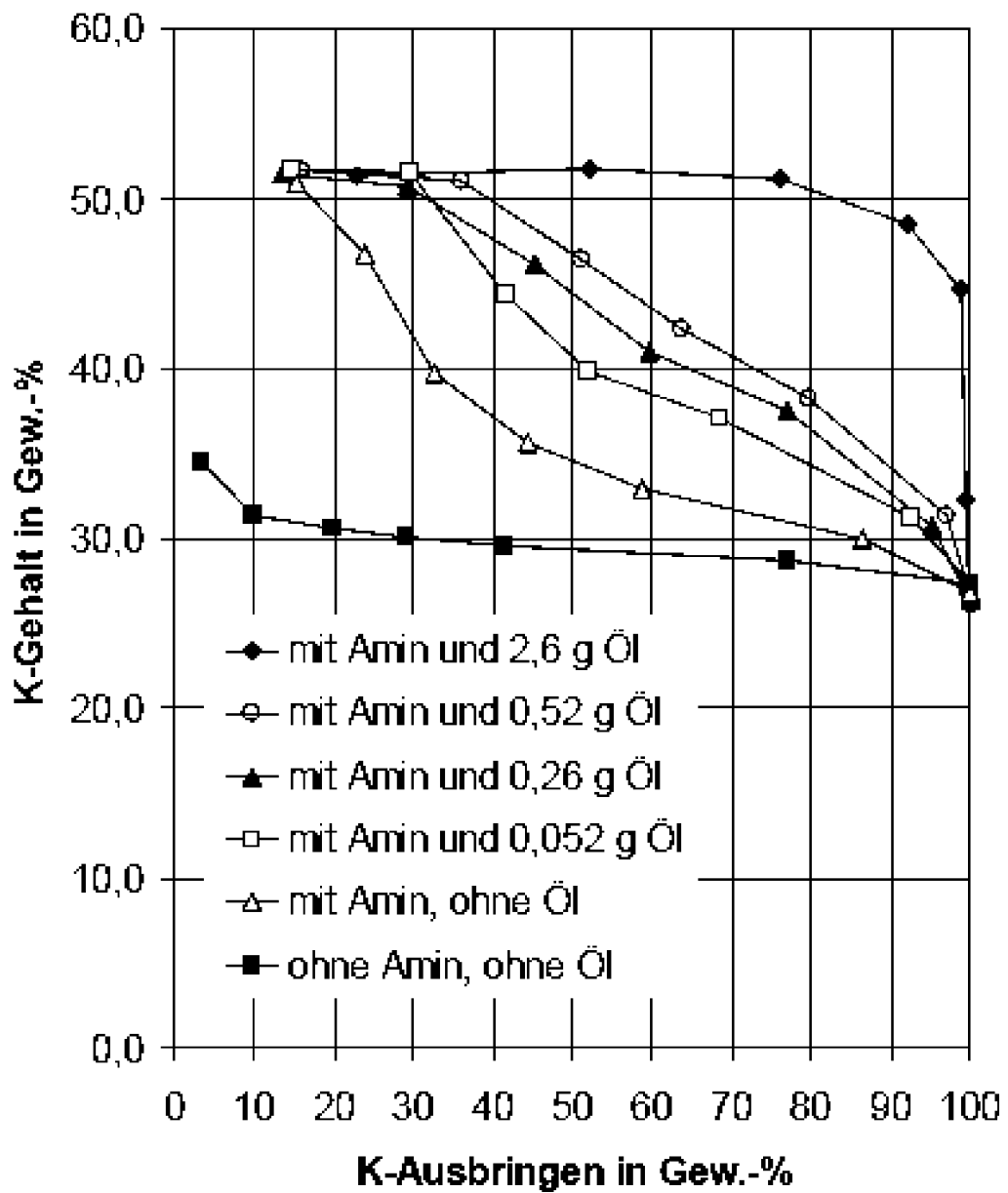




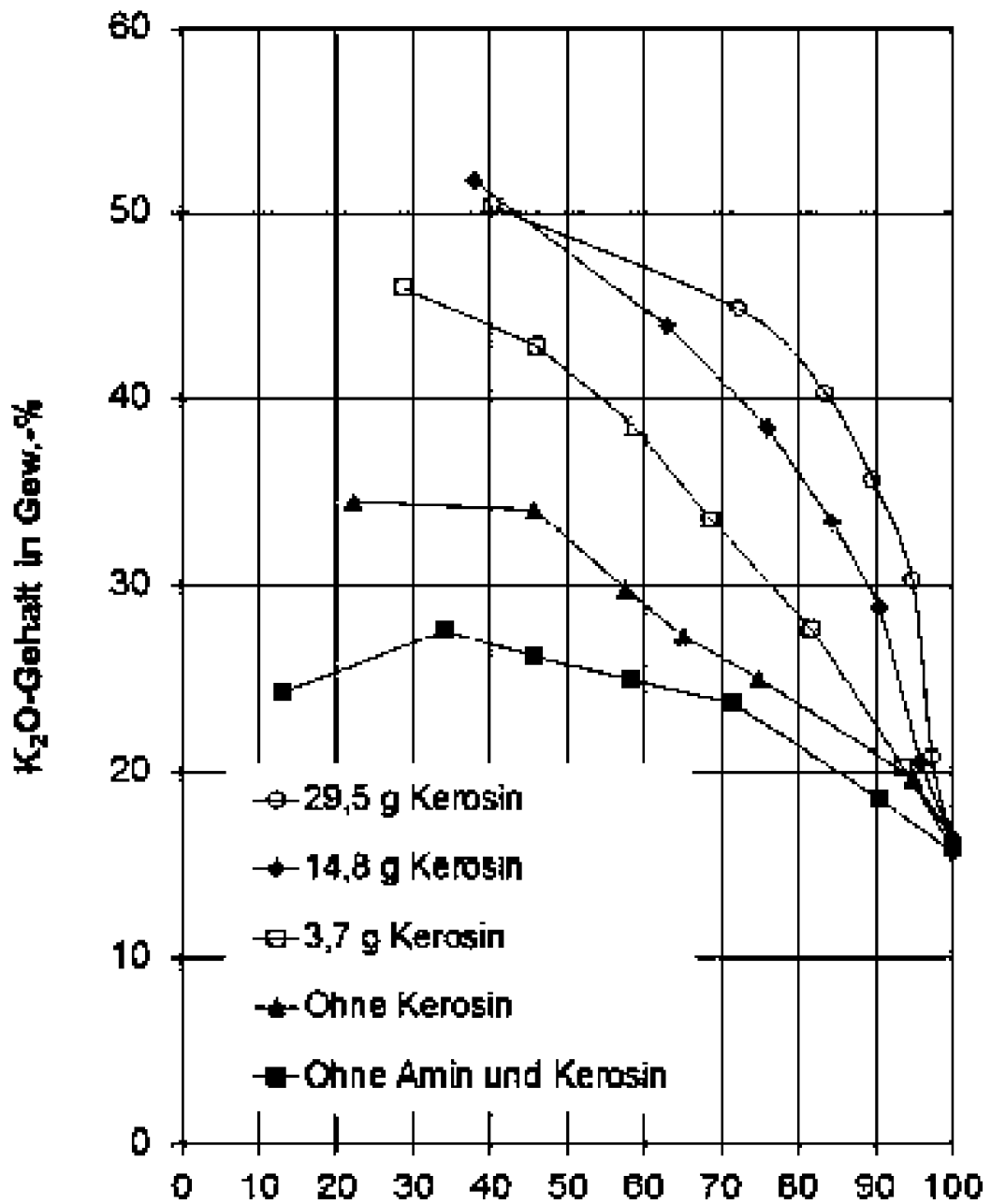
Figur 6



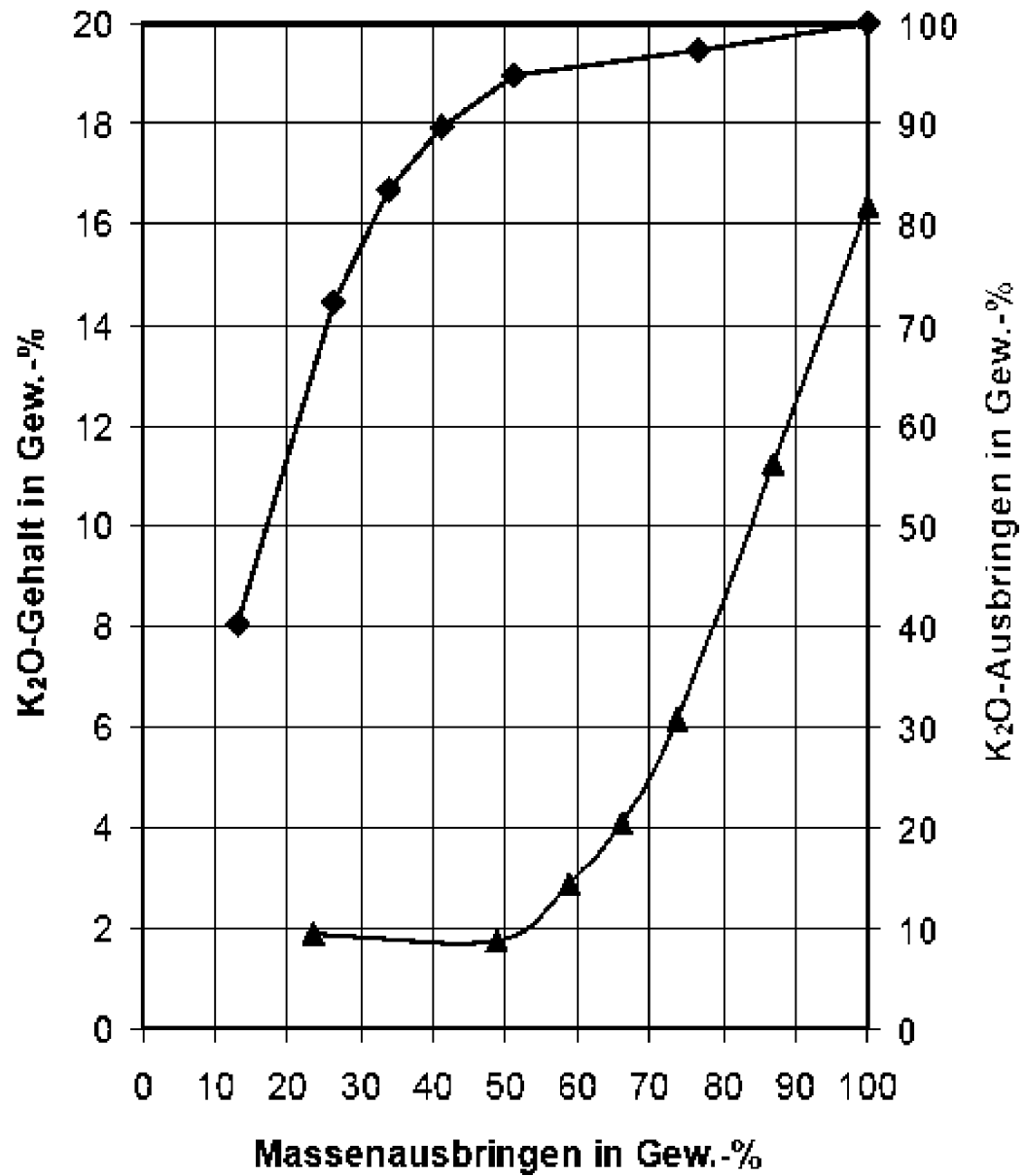
Figur 7



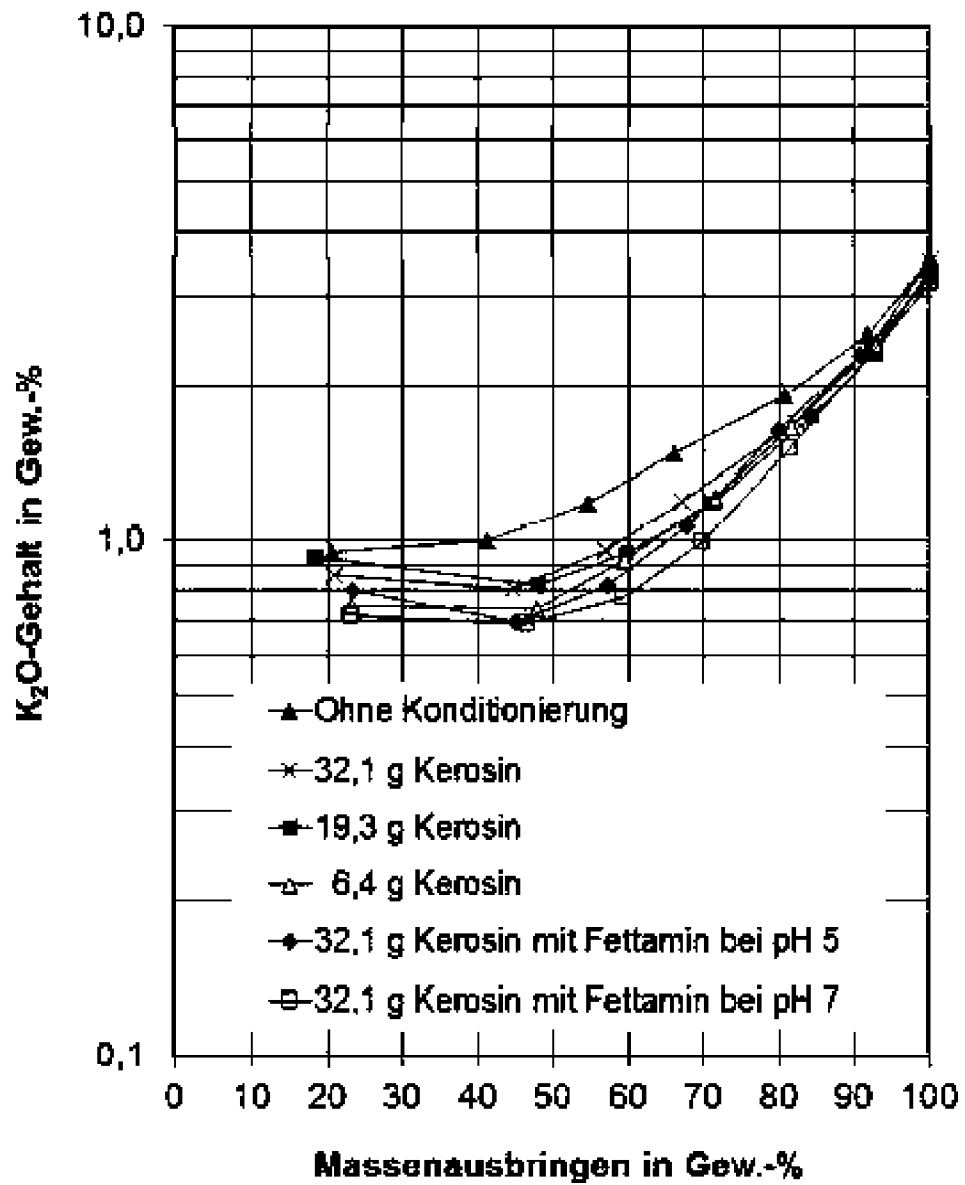
Figur 8



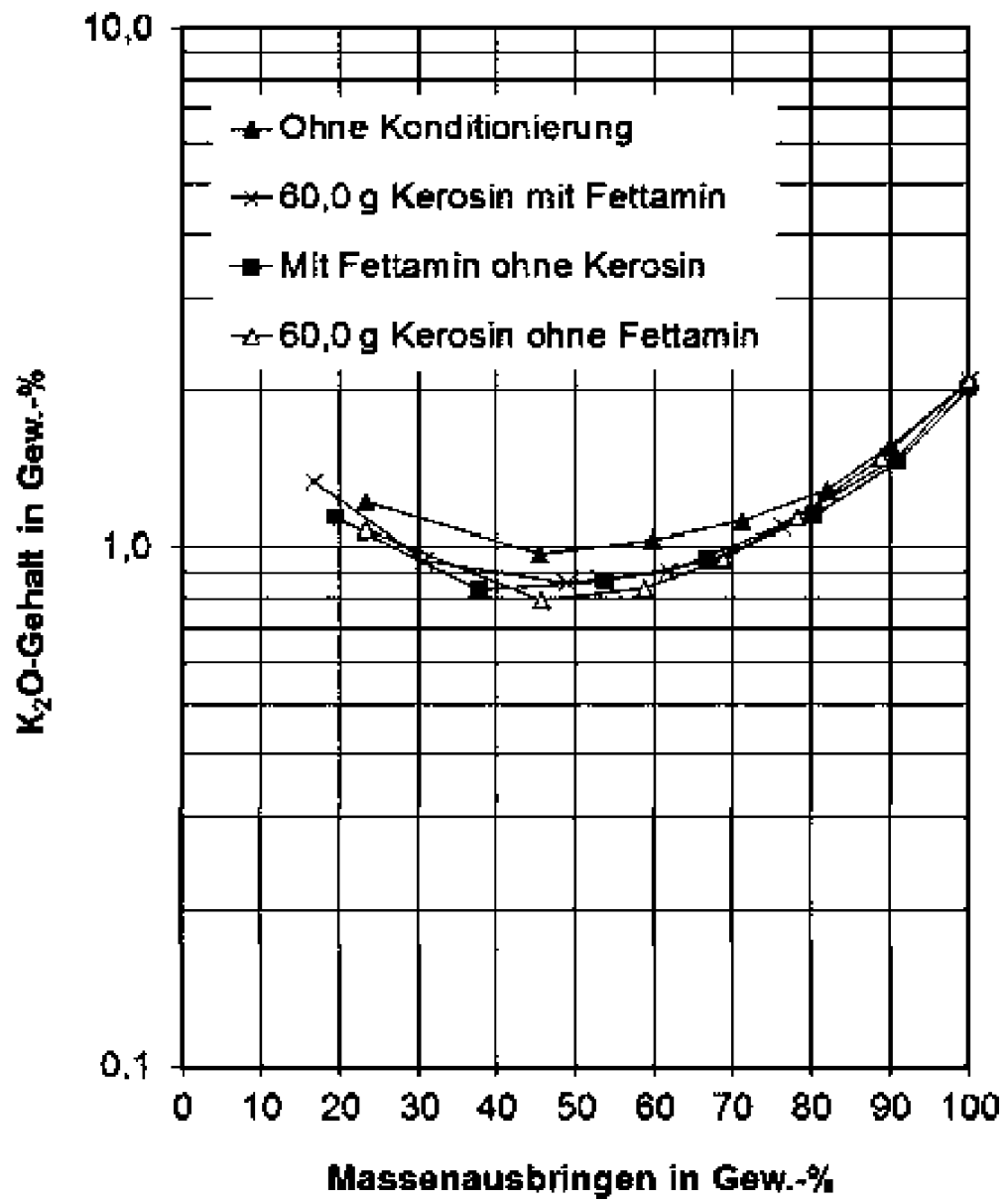
Figur 9



Figur 10



Figur 11



Figur 12

