(1) Veröffentlichungsnummer:

0 219 057

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 86113956.6

(51) Int. Cl.4: B03D 1/02

2 Anmeldetag: 08.10.86

3 Priorität: 17.10.85 DE 3536975

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.04.87 Patentblatt 87/17

Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB SE

Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien

Postfach 1100 Henkelstrasse 67 D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

2 Erfinder: von Rybinski, Wolfgang, Dr.

Johannes-Hesse-Strasse 31 D-4000 Düsseldorf(DE) Erfinder: Köster, Rita Jasminweg 24

Jasminweg 24 D-4040 Neuss(DE)

Erfinder: Blermann, Manfred, Dr.

Markscheiderhof 25 D-4330 Mülheim/Ruhr(DE)

Erfinder: Schnegelberger, Harald, Dr.

Stieglitzweg 2

D-5653 Leichlingen(DE)

- (S) Verwendung von Nichtionischen Tensiden als Hilfsmittel für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen.
- Talkyl-und/oder Alkenylglykoside werden allein oder im Gemisch mit mindestens einem anionischen, kationischen oder ampholytischen Tensid als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen eingesetzt. Es können sowohl Alkyl-und Alkenylmonoglykoside als auch entsprechende Polyglycoside mit 2 bis 8 Glykosidresten eingesetzt werden. Die Alkyl-oder Alkenylreste dieser Verbindungen können geradkettig oder verzweigt sein, 2 bis 18 Kohlenstoffatome besitzen und gegebenenfalls eine Hydroxylgruppe und/oder anstelle einer -CH₂-Gruppe eine Etherbrücke aufweisen.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylglykosiden allein oder von Gemischen aus Alkylglykosiden und an sich als Sammler für Flotationsprozesse bekannten anionischen, kationischen oder ampholytischen Nichtthio-tensiden als Hilfsmittel für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen. Die Bezeichnung "Nicht-thio-tenside" in Verbindung mit den Adjektiven "anionisch", "kationisch" und ampholytisch" wird hier und im Folgenden im gleichen Sinn gebracht, in dem der Begriff "non-thio ionizable surfactans" in Jan Leja: Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Press, New York and London, 1982, Seiten 205 bis 212 gebraucht ist. Die Bezeichnung "Nicht-thio-tenside" schließt Tenside aus, die nicht an Sauerstoff gebundene Schwefelatome enthalten. Im gleichen Sinn wird im Folgenden auch der Begriff "Nicht-thio-sammler" verwendet.

1

Die Flotation ist ein allgemein angewandtes Sortierverfahren für die Aufbereitung von mineralischen Rohstoffen, bei dem die wertvollen Mineravon den wertlosen getrennt werden. Nichtsulfidische Mineralien sind beispielsweise Apatit, Fluorit, Scheelit und andere salzartige Mineralien, Cassiterit und andere Metalloxide, z.B. Oxide des Titans und Zirkons, sowie bestimmte Silikate und Alumosilikate. Zur Flotation wird das Erz vorzerkleinert und trocken, vorzugsweise aber naß vermahlen, und im Wasser suspendiert. Den nichtsulfidischen Erzen werden normalerweise Sammler, häufig in Verbindung mit Schäumern und gegebenenfalls weiteren Hilfsreagen zien wie Reglern, Drückern (Desaktivatoren) und/oder Belebern (Aktivatoren), zugesetzt, um die Abtrennung der Wertmineralien von den unerwünschten Gangartbestandteilen des Erzes bei der anschließenden Flotation zu unterstützen. Üblicherwiese läßt man diese Reagenzien eine gewisse Zeit auf das feingemahlene Erz einwirken (Konditionieren), bevor in die Suspension Luft eingeblasen wird (Flotieren), um an ihrer Oberfläche einen Schaum zu erzeugen. 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. Der mineralhaltige Schaum wird abgestreift und weiterverarbeitet. Es ist das Ziel der Flotation, das Wertmineral der Erze in möglicht hoher Ausbeute zu gewinnen, dabei aber gleichzeitig eine möglichst gute Anreicherung zu erhalten.

Bei den bekannten Flotationsprozessen für nichtsulfidische Erze werden anionische und

kationische Nicht-thio-tenside als Sammler eingesetzt. Bekannte anionische Nicht-thio-Sammler sind beispielsweise gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, insbesondere Tallölfettsäuren und Ölsäure, Alkylsulfate, insbesondere von Fettalkoholen oder Fettalkoholgemischen abgeleitete Alkylsulfate, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfosuccinate, Alkylsulfosuccinamate und Acyllactylate. Bekannte kationische Nicht-thio-sammler sind beispielsweise 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.

Viele Sammler für nichtsulfidische Mineralien entwickeln wegen ihre Tensidcharakters selbst einen für die Flotation geeigneten Schaum. Es kann jedoch auch notwendig sein, durch spezielle Schäumer den Schaum zu entwickeln oder in geeianeter Weise zu modifizieren. Bekannte Schäumer für die Flotation sind Alkohole mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Polypropylenglykole, Polyethylenglykol-oder Polypropylenglykolether, Terpenalkohole (Pine Oils) und Kresylsäuren. Soweit erforderlich, werden den zu flotierenden Suspensionen (Trüben) modifizierende Reagenzien zugegeben, beispielsweise Regler für den pH-Wert, Aktivatoren für das im Schaum zu gewinnende Mineral oder Desaktivatoren für die im Schaum unerwünschten Mineralien, und gegebenenfalls auch Dispergatoren.

Im Unterschied zu anionischen und kationischen Tensiden werden nichtionische Tenside in der Flotation kaum als Sammler eingesetzt. A. Doren, D. Vargas und J. Goldfarb berichten in Trans. inst. Met. Min. Sect. C., <u>84</u> (1975), S. 34-39 über Flotationsversuche an Quarz, Cassiterit und Chrysocolla, die mit einem Anlagerungsprodukt von 9 bis 10 Mol Ethylenoxid an Octylphenol als Sammler durchgeführt wurden. In der einschlägigen Literatur werden auch vereinzelt Kombinationen aus ionischen und nichtionischen Tensiden als Sammler beschrieben. So berichtet A. Doren, A. van Lierde und J.A. de Cuyper in Dev. Min. Proc. 2 (1979), S. 86-109 über Flotationsversuche, die an Cassiterit mit einer Kombination aus einem Anlagerungsprodukt von 9 bis 10 Mol Ethylenoxid an Octylphenol und einem Octadecylsulfosuccinat durchgeführt werden. V. M. Lovell beschreibt in A.M. Gaudin Memorial Volume, herausgegeben von M.C. Fuerstenau, AIME, New York 1976, Vol. I. S. 597-620 Flotationsversuche, die an Apatit mit einer Kombination aus Tallölfettsäure und Nonylphenyltetraglykolether durchgeführt wurden.

Die für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen eingesetzten kationischen, anionischen und ampholytischen Nicht-thio-sammler führen in vielen Fällen bei ökonomisch vertretbaren Sammlermengen zu keiner befriedigenden Ausbringung der Wertmineralien. Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, im Sinne einer wirtschaftlicheren Gestaltung der Flotationsprozesse, verbesserte Sammler aufzufinden, mit denen entweder bei gleichbleibenden Sammlermengen größere Ausbeuten an Wertmineralien, oder bei verminderten Sammlermengen gleichbleibende Wertmineralausbeuten erzielt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag ferner die Aufgabe zugrunde, für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen bekannte Nicht-thio-sammler - (Primärsammler) durch geeignete Zusätze (Co-Sammler) so zu verbesseren, daß bei praktisch gleichbleibender Selektivität der Sammler das Ausbringen an Wertmineralien im Flotationsprozess signifikant erhöht wird, wobei dieser Effekt auch so genutzt werden kann, daß bei (im Vergleich zu den Sammlermengen des Standes der Technik) verminderten Mengen an Sammler und Co-Sammler gleichbleibende Ausbeuten an Wertmineralien erhalten werden.

Es wurde gefunden, daß Alkyl-und/oder Alkenylglycoside sehr wirkungsvolle Sammler für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen darstellen. Weiterhin wurde gefunden, daß Alkyl-und/oder Alkenylglykoside sich mit sehr gutem Erfolg als Zusätze zu anionischen, kationischen oder ampholytischen Nicht-thio-tensiden, die als Sammler für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen bekannt sind, im Sinne von Co-Sammlern verwenden lassen.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Alkyl-und/oder Alkenylglykosiden als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Gemischen aus

- a) mindestens einem Alkyl-und/oder Alkenylglykosid und
- b) mindestens einem anionischen, kationischen oder ampholytischen Nicht-thio-tensid als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen.

Die Alkyl-oder Alkenylreste der erfindungsgemäß einzusetzenden Glykoside können geradkettig oder verzweigt sein, 2 bis 18 Kohlenstoffatome besitzen und gegebenenfalls eine Hydroxylgruppe und/oder anstelle einer -CH<sub>2</sub>-Gruppe eine Etherbrücke aufweisen. Für die erfindungsgemäße Verwendung kommen Alkyl-und/oder Alkenylmo noglykoside und/oder -polyglykoside mit 2 bis 4

Glykosidresten in Betracht, wobei Alkyl-und Alkenylglykoside mit 1 bis 3 Glykosidresten bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylund Alkenylglykoside stellen eine bekannte Substanzklasse dar; sie können nach gängigen Methoden der organischen Synthese hergestellt werden. In diesem Zusammenhang wird auf die U.S. Patentschriften 3 547 828, 3 707 535 und 3 839 318, die deutschen Offenlegungsschriften 1 905 523, 1 943 689, 2 036 472 und 3 001 064 sowie auf die veröffentliche euorpäische Patentanmeldung 00 77 167 verwiesen.

Die Herstellung der Alkyl-und Alkenylglykoside erfolgt zweckmäßigerweise durch Umsetzung von Glukose oder Oligosacchariden mit entsprechenden Alkoholen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkohole für die Herstellung der erfindungsgemäß zur verwendenden Glykoside sind beispielsweise Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, sek.-Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und Propylenglykol-1,3. Bevorzugt sind Glykoside der Fettalkohole mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen in der im wesentlichen unverweigten Kohlenstoffkette wie n-Hexanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodekanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol und n-Octadecanol sowie ungesättigte Fettalkohole, die bis zu drei Doppelbindungen im Molekül aufweisen können, beispielsweise n-Octadecenol (Oleylalkohol). Diese Alkohole können zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Glykoside einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Insbesondere bei der Herstellung von Alkylund Alkenylglykosiden aus Fettalkoholen, die über die katalytische Hydrierung von Methylestern natürlich vorkommender Fettsäuren erhalten werden, kommen Alkoholgemische zum Einsatz. Alkylglykoside, in denen der Alkylrest anstelle einer -CH<sub>2</sub>-Gruppe eine Etherbrücke enthalten, können beispielsweise dadurch erhalten werden, daß man ein Hydroxyalkylglykosid unter an sich bekannten Bedingungen mit einem Alkylenoxid mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder einem Dodecanepoxid mit endoder innenständigen Epoxidgruppen umsetzt. Selbstverständlich sind solche Glykoside auch über die Umsetzung von Glukose und Oligosacchariden mit Etherglykolen wie z.B. Ethylenglykolmonododeoder cylether Propylenglykolmonodecylether zugänglich.

Bezüglich des Saccharidrestes der Alkylglykoside gilt, daß sowohl Alkyl-und/oder Alkenylmonoglykoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest an den Alkohol gebunden ist, geeignet sind, als auch entsprechende Oligomere mit 2 bis 8 glykosidisch gebundenen Glukose-oder Maltoseresten. Vorzugsweise werden Alkyl-und Alkenylglykoside mit 1 bis 3 Glykosidresten eingesetzt. Die Anzahl der Zuc-

5

kerreste ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem dei bei diesen Produkten üblicherweise auftretende Verteilung zugrunde liegt. Alkyl-und/oder Alkenylglykoside auf Basis von C<sub>12</sub>-bis C<sub>14</sub>-Fettalkoholen und 1 bis 2 Glykosidresten können besonders geeignet sein.

Werden die Alkyl-und/oder Alkenylglykoside als Komponente a) im Gemisch mit anderen Tensiden eingesetzt, so kommen als Komponente b) anionische, kationische und ampholytische Nichtthio-tenside in Betracht, die an sich als Sammler für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen bekannt sind.

Sollen anionische Nicht-thio-tenside erfindungsgemäß als Komponente b) eingesetzt werden, so werden sie insbesondere aus der aus Fettsäuren, Alkylsulfaten, Alkylsulfosuccinamaten, Alkylsulfosuccinamaten, Alkylbenzolsulfonaten Alkylsulfonaten, Petroleumsulfonaten und Acyllactylaten, organischen Phosphonaten, Alkylphosphaten, Alkyletherphosphaten und Hydroxamaten bestehenden Gruppe ausgewählt.

Als Fettsäuren kommen hier vor allem die aus pflanzlicher oder tierischen Fetten und Ölen, beispielsweise durch Fettspaltung und gegebenenfalls Fraktionierung und/oder Trennung nach dem Umnetzverfahren, gewonnenen geradkettigen Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere solche mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, in Betracht. Ölsäure und Tallölfettsäure kommt hier eine besondere Bedeutung zu.

Als Alkylsulfate eignen sich die Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Fettalkoholen mit 12 bis18 Kohlenstoffatomen, die geradkettig oder verzweigt sein können. Die Fettalkoholkomponente der Schwefelsäurehalbester kann aus geradkettigen und verzweigten, gesättigten und ungesättigten Verbindungen dieser Kategorie mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen bestehen, beispielsweise aus n-Octa nol, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetrade-

canol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, n-Eicosanol, n-Docosanol, n-Hexadecanol, Isotridecanol, Isooctadecanol und n-Octadecenol. Die genannten Fettalkohole können einzeln die Basis der Schwefelsäurehalbester bilden. In der Regel werden als Komponente b) jedoch Produkte auf Basis von Fettalkoholgemischen eingesetzt, wobei diese Fettalkoholgemische aus dem Fettsäureanteil von Fetten und Ölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs herstammen. Solche Fettalkoholgemische lassen sich bekanntlich aus den nativen Fetten und Ölen, u.a. über die Umesterung der Triglyceride mit Methanol und nachfolgende katalytische Hydrierung der Fettsäuremethylester, gewinne. Hier können sowohl die herstellungsmäßig anfallenden Fettalkoholgemische als auch geeignete Fraktionen mit einem begrenzten Kettenlängenspektrum als Basis die Herstellung der Schwefelsäurehalbester dienen. Neben den aus natürlichen Fetten und Ölen aewonnenen Fettalkoholgemischen sind auch synthetisch gewonnene Fettalkoholgemische, beispielsweise die bekanten Ziegler-und Oxofettalkohole als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Schwefelsäurehalbester geeignet.

Als Alkylsulfosuccinate kommen Sulfobernsteinsäurehalbester von Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Fettalkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Diese Alkylsulfosuccinate können beispielsweise durch Umsetzung entsprechender Fettalkohole oder Fettalkoholgemische mit Maleinsäureanhydrid und nachfolgende Anlagerung von Alkalimetallsulfit oder Alkalimetallhydrogensulfit erhalten werden.

Für die Fettalkoholkomponente der Sulfobernsteinsäureester gelten wiederum die Angaben über die Fettalkoholkomponente der Schwefelsäurehalbester sinngemäß.

Die als mögliche Komponente b) in Betracht gezogenen Alkylsulfosuccinamate entsprechen der Formel I

$$R' = 0$$
 $R = N = C = CH_2 = CH = C00M$ 
 $SO_3^M$ 

50

40

in der R einen Alkyl-oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R' Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und M+ ein Wasserstoffion, ein Alkalimetallkation, oder ein Ammoniumion, vorzugsweise ein Natrium-oder Ammoniumion darstellen. Die Alkylsulfosuccinamate der Formel I stellen bekannte Substanzen dar, die bei-

spielsweise durch Umsetzung von entsprechenden primären oder sekundären Aminen mit Maleinsäureanhydrid nachfolgende Anlagerung von Alkalimetallsulfit oder Alkalimetallhydrogensulfit erhalten werden. Für die Herstellung der Alkylsulfosuccinamate geeignete primäre Amine sind beispielsweise n-Octylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Octa-

15

20

25

30

8

decylamin, n-Eicosylamin, n-Docosylamin, n-Hexadecenylamin und n-Octadecenylamin. Die genannten Amine können einzeln die Basis der Alkylsulfosuccinamate bilden. Normalerweise werden zur Herstellung der Alkylsulfosuccinamate jedoch Amingemische eingesetzt, deren Alkylreste aus dem Fettsäureanteil von Fetten und Ölen tierischen oder pflanzlischen Ursprungs herstammen. Solche Amingemische lassen sich bekanntlich aus den durch Fettspaltung gewonnenen Fettsäuren der nativen Fette und Öle über die zugehörigen Nitrile durch Reduktion mit Natirum und Alkoholen oder durch katalytische Hydrierung gewinnen. sekundäre Amine eignen sich für die Herstellung der Alkylsulfosuccinamate der Formel I insbesondere die N-Methyl-und N-Äthylderivate der oben genannten primären Amine.

Für die Verwendung als Komponente b) geeignete Alkylbenzolsulfonate entsprechen der Formel II.

#### R -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> -SO<sub>3</sub>M (II)

in der R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 16, vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und M ein Alkalimetallkation oder ein Ammoniumion, vorzugsweise ein Natriumion, darstellen

Alkylsulfonate, die für die Verwendung als Komponente b) in Betracht kommen, entsprechen der Formel III.

#### R -SO<sub>3</sub>M (III)

in der R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, insbesondere mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, und M ein Alkalimetallkation oder ein Ammoniumion, vorzugsweise ein Natriumion, darstellen.

Die für die Verwendung als Komponente b) geeigneten Petroleumsulfonate wurden aus Schmierölfraktionen, in der Regel durch Sulfonierung mit Schwefeltrioxid oder Oleum erhalten. Hier kommen insbesondere solche Verbindungen in Betracht, in denen die Kohlenwasserstoffreste überwiegend Kettenlängen im Bereich von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, besitzen.

Die weiterhin als mögliche Komponente b) in Betracht gezogenen Acyllaktylate entsprechen der Formel IV.

in der R einen aliphatischen, cycloaliphatischen, oder alicyclischen Rest mit 7 bis 23 Kohlenstoffatomen und X ein salzbildendes Kation bedeuten. R ist vorzugsweise ein aliphatischer, linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest, der gesättigt, einfach oder mehrfach ungesättigt und gegebenenfalls mit Hydroxylgruppen substituiert sein kann. Die Verwendung der Acyllactylate der Formel III als Sammler bei der Flotation nichtsulfidischer Erze ist in der deutschen Patentanmeldung P 32 38 060.7 - (DE-OS 32 38 060) beschrieben.

Als organische Phosphonate kommen wasserlösliche Salze von organischen Phosphonsäuren, beispielsweise Salze der Styrolphosphonsäure in Betracht.

Die als mögliche Komponente b) in Betracht gezogenen Alkylphosphate und Alkyletherphosphate entsprechen den Formeln V und VI,

40

35

45

50

$$R-(OCH_2CH_2)_mOOO$$

$$P$$

$$R-(OCH_2CH_2)_nOOM$$
(V)

und

25

in denen R einen Alkyl-oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und M ein Wasserstoffion, ein Alkalimetallkation oder ein Ammoniumion, vorzugsweise ein Natrium-oder Ammoniumion darstellen. Die Indices m, n und o sind im Falle der Alkylphosphate gleich Null, im Falle der Alkyletherphosphate bedeuten sie ganze Zahlen von 2 bis 15.

Die Verbindungen der Formeln V und VI stellen bekannte Substanzen dar, die nach gängigen Methoden der organischen Synthese erhalten werden können. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Alkylphosphate eignen sich die im Zusammenmit den Alkylsulfaten oder Schwefelsäurehalbestern weiter oben beschriebenen geradkettigen oder verzweigten Alkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen. Alkylphosphate, in denen der Rest R 10 bis 16 Kohlenstoffatome besitzt, sind besonders bevorzugt. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Alkyletherphosphate kommen Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an die oben erwähnten Alkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht, die ihrerseits wiederum nach bekannten Methoden der organischen Synthese erhalten werden können. Im Falle der Alkyletherphosphate werden Verbindungen der Formeln V und VI bevorzugt, in denen der Rest R 18 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist.

Die oben definierten Mono-und Dialkylphosphate können jeweils für sich als Komponente b) im Sinne der Erfindung eingesetzt werden. Bevorzugt werden jedoch Gemische aus Mono-und Dialkylphosphaten eingesetzt, wie sie bei der technischen Herstellung solcher Verbindungen anfallen.

Analoges gilt für die durch die Formeln V und VI definierten Alkyletherphosphate.

Die weiterhin als mögliche Komponente b) in Betracht kommenden Hydroxamate entsprechen der Formel VII,

in der R einen Alkylrest mit 3 bis 17 Kohlenstoffatomen und M ein Alkalimetallkation, vorzugsweise ein Kaliumion darstellen. Die Verbindungen der Formel VII gehören einer bekannten Substanzklasse an; sie können nach bekannten Methoden der organischen Synthese hergestellt werden, beispielsweise durch Reaktion von Hydroxylamin mit Fettsäuremethylestern. Ein geeignetes Herstellungsverfahren ist in "Reagents in the minerals industry", published by The Institution of Mining and Metallurgy, London, 1984, Seiten 161-168 beschrieben. Dieser Artikel von D.W. Fuerstenau und Pradip enthält auch eine Übersicht über die an sich bekannte Verwendung von Hydroxamaten als Kollektoren.

Wenn erfindungsgemäß kationische Nicht-thiotenside als Komponente b) eingesetzt werden sollen, so kommen insbesondere primäre aliphatische Amine sowie mit  $\alpha$ -verzweigten Alkylresten substituierte Alkylendiamine oder hydroxyalkylsubstituierte Alkylendiamine und wasserlösliche Säureadditionssalze dieser Amine in Betracht.

Als primäre aliphatische Amine eignen sich vor allem die von den Fettsäuren der nativen Fette und Öle abstammenden Fettamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, die bereits weiter oben im Zusammenhang mit den ebenfalls als Komponente b) in Be-

tracht kommenden Alkylsulfosuccinamaten beschrieben wurden. Auch hier werden in der Regel Gemische von Fettaminen eingesetzt, beispielsweise Talgamine oder Hydrotalgamine, wie sie aus den Talgfettsäuren bzw. den hydrierten Talgfettsäuren über die entsprechenden Nitrile und deren Hydrierung zugänglich sind.

Die für die Verwendung als Komponente b) geeigneten alkylsubstituierten Alkylendiamine entsprechen der Formel VIII,

15

in der R und R' gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylreste bedeuten, die zusammen 7 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten und in der n = 2 bis 4 ist. Die Herstellung dieser Verbindungen und ihre Verwendung bei der Flotation ist in der DDR-PS 64 275 beschrieben.

Die für die Verwendung als Komponente b) geeigneten hydroxyalkylsubstituierten Alkylendiamine entsprechen der Formel IX,

 $R^{1} - CH - CH - R^{2}$   $HO NH - (CH_{2})_{n} - NH_{2}$ (1)

30

35

20

in der R' und R² Wasserstoff und/oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei die Summe der Kohlenwasserstoffatome in R' und R² 9 bis 18 beträgt und n=2 bis 4 ist. Die Herstellung der Verbindungen der Formel V und ihre Verwendung bei der Flotation ist in der DE-OS 25 47 987 beschrieben.

Die vorgenannten Aminverbindungen können als solche oder in Form ihrer wasserlöslichen Salze verwendet werden. Die Salze werden im gegebenen Fall durch Neutralisation, die sowohl mit äquimolaren Mengen als auch mit einem Überschuß oder Unterschuß an Säure durchgeführt werden kann, erhalten. Geeignete Säuren sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Bei den ampholytischen Nicht-thio-tensiden, die erfindungsgemäß als Komponente b) eingesetzt werden, handelt es sich um Verbindungen, die im Molekül mindestens eine anionenaktive und eine kationenaktive Gruppe enthalten, wobei die anionenaktiven Gruppen vorzugsweise aus Sulfonsäureoder Carboxylgruppen und die kationenaktiven Gruppen aus Aminogruppen, vorzugsweise aus sekundären oder tertiären Aminogruppen, bestehen. Als ampholytische Tenside kommen insbesondere Sarkoside, Tauride, N-substituierte Aminopropionsäure und N-(1,2-Dicarboxyethyl)-N-alkylsulfosuccinamate in Betracht.

Die für die Verwendung als Komponente b) geeigneten Sarkoside entsprechen der Formel X,

in der R einen Alkylrest mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 11 bis 17 Kohlenstoffatomen, bedeutet. Diese Sarkoside stellen bekannte Verbindungen dar, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können. Bezüglich ihrer Verwendung

bei der Flotation wird auf H. Schubert, Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe. 2. Aufl., Leipzig 1977, S. 310-311, und die darin zitierten Literaturstellen verwiesen.

Die für die Verwendung als Komponente b) geeigneten Tauride entsprechen der Formel XI,

$$R - CO - \underset{CH_3}{\overset{\bigoplus}{\text{NH}_2}} - CH_2 - CH_2 - SO_3 \overset{\bigoplus}{\text{(XI)}}$$

20

25

in der R einen Alkylrest mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 11 bis 17 Kohlenstoffatomen, bedeutet. Diese Tauride stellen bekannte Verbindungen dar, die nach bekannten Verfahren erhalten werden können. Die Verwendung von Tauriden bei der Flotation ist bekannt, siehe H. Schubert, loc. cit

N-substituierte Aminopropionsäuren, die sich für die Verwendung als Komponente b) eignen, entsprechen der Formel XII,

in der n Null oder eine Zahl von 1 bis 4 sein kann,

während R einen Alkyl-oder Acylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, bedeutet. Bei den genannten N-substituierten Aminopropionsäuren handelt es sich ebenfalls um bekannte und auf bekanntem Weg herstellbare Verbindungen. Bezüglich ihrer Verwendung als Sammler bei der Flotation wird auf H. Schubart, loc. cit. und auf Int. J. Min. Proc. 9 (1982), S. 353-384, insbesondere S. 380, verwiesen.

Die für die Verwendung als Komponente b) in den erfindungsgemäßen Sammlergemischen geeigneten N-(1,2-Dicarboxyethyl)-N-alkylsulfosuccinamate entsprechen der Formel XIII,

45

in der R einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, und M ein Wasserstoffion, ein Alkalimetallkation oder ein Ammoniumion, vorzugsweise ein Natriumion, bedeutet. Die genannten N-(1,2-Dicarboxyethyl)-N-alkylsulfosucinamate stellen bekannte Verbindungen dar, die nach bekannten Methoden hergestellt werden können. Die Verwendung dieser Verbindungen als Sammler bei der Flotation ist ebenfalls bekannt, siehe H. Schubert, loc. cit.

In den erfindungsgemäß zu verwendenden Gemischen ausnichtionogenen und ionogenen Tensiden liegt das Gewichtsverhältnis der Komponenten a): b) im Bereich von 1: 19 bis 3:1 vorzugsweise im Bereich von 1: 4 bis 1:1.

Die Mengen, in denen die erfindungsgemäß zu verwendenden Sammler und Sammlergemische eingesetzt werden, hängen jeweils von der Art der zu flotierenden Erze und von deren Gehalt an Wertmineralien ab. Demzufolge können die jeweils notwendigen Einsatzmengen in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Sammler und Sammlergemische in Mengen von 20 bis 2000 g pro Tonne Roherz eingesetzt.

Die Sammlerwirksamkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Tendide und Tensidgemische

8

wird durch die Härtebildner des zur Herstellung der Trüben verwendeten Wassers praktisch nicht beeinträchtigt.

In der Praxis werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkyl-und/oder Alkenylgiykoside und deren Gemische mit bekannten anionischen, kationischen und/oder ampholytischen Nicht-thiosammlern in den bekannten Flotationsverfahren für nichtsulfidische Erze anstelle der bekannten Sammler eingesetzt. Dementsprechend werden auch hier neben den Sammlern und Sammlergemischen die jeweils gebräuchlichen Reagenzien wie Schäumer, Regler, Aktivatoren, Desaktivatoren usw. den wäßrigen Aufschlämmungen der vermahlenen Erze zugesetzt. Die Durchführung der Flotation erfolgt unter den Bedingungen der Verfahren des Standes der Technik. In diesem Zusammenhang sei auf die folgenden Literaturstellen zur Technologie der Erzaufbereitung verwiesen: H. Schubert, Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Leipzig 1967; B. Wills, Mineral Processing Technology Plant Design, New York, 1978; D. B. Purchas (ed.), Solid/Liquid Separation Equipment Scale-up, Croydon 1977; E.S. Perry, C.J. van Oss, E. Grushka -(ed.), Separation and Purification Methods. New York 1973-1978.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Sammler und Sammlergemische können beispielsweise eingesetzt werden bei der Flotation von Apatit-Scheelit-und Wolframiterzen, bei der Trennung von Fluorit von Quarz, bei der Trennung von Quarz oder Alkalisilikaten von Hämatit, Magnetit und Chromit durch inverse Flotation, bei der Trennung von Cassiterit von Quarz und Silikaten, bei der Trennung von Oxiden des Eisens und Titans von Quarz zur Reinigung von Glassanden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Abtrennung nichtsulfidischer Mineralien aus einem Erz durch Flotation, bei dem man gemahlenes Erz mit Wasser zu einer Erzsuspension vermischt, in die Suspension in Gegenwart eines als Sammler wirksamen anionischen, kationischen oder ampholytischen Tensids Luft einleitet und den entstandenen Schaum zusammen mit dem darin enthaltenen Mineral abtrennt. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Sammler

- I) Alkyl-und/oder Alkenylglykoside oder
- II) ein Gemisch aus
- a) mindestens einem Alkyl-und/oder Alkenylglykosid und
- b) mindestens einem anionischen, kationischen oder ampholytischen Nicht-thio-tensid einsetzt

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Überlegenheit der erfindungsgemäß zu verwendenden Sammlergemische zeigen. Unter Laborbedingungen wurde teilweise mit erhöhten Sammlerkon-

zentrationen gearbeitet, die in der Praxis erheblich unterschritten werden können. Die Anwendungsmöglichkeiten und Anwendungsbedingungen sind daher nicht auf die in den Beispielen beschriebenen Trennaufgaben und Versuchsbedingungen beschränkt. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, in Gewichtsprozent. Die Mengenangaben für Reagenzien beziehen sich jeweils auf Aktivsubstanz.

10

15

20

30

35

40

50

#### Beispiele

#### Beispiele 1 bis 6

Als zu flotierendes Material wurde ein Scheeliterz aus Österreich mit der nachstehenden chemischen Zusammensetzung, bezogen auf die Hauptbestandteile, eingesetzt:

WO<sub>3</sub> 0,4%

CaO 8,3%

25 SiO<sub>2</sub> 58,2%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,8%

AI,O<sub>3</sub> 12,5%

MgO 6,9%

Die Flotationsaufgabe hatte die folgende Korngrößenverteilung:

30% < 25 μm

45% 25-100 μm

24% 100-200 μm

Zur Flotation wurden Sammlermischungen eingesetzt, die als erfindungsgemäß zu verwendende Komponente b) ein Natrium-/Ammoniumsalz (Molverhältnis Na : NH $_4$  = 1:1) eines Monoalkylsulfosuccinates enthielten, dessen Alkylrest sich von einem technischen Oleyl-Cetylalkohol (2%  $C_{12}$ ; 3-8%  $C_{14}$ ; 26-36%  $C_{18}$ ; 0-2%  $C_{20}$ ; Säurezahl 0,2; Hydroxylzahl 210-225; Verseifungszahl 2; Jodzahl 48-55) ableitet (in der nachstehenden Tabelle I als Sammler A bezeichnet).

Als erfindungsgemäß zu verwendende Komponente a) wurden

-Hexadecylmonoglukosid (in der nachstehenden Tabelle als Sammler B bezeichnet) und

-Monoglukosid auf Basis von technischem Laurylalkohol (0-3% C<sub>16</sub>; 48-58% C<sub>12</sub>; 19-24% C<sub>14</sub>; 9-12% C<sub>16</sub>; 10-13% C<sub>18</sub>; Säurezahl 0; Hydroxylzahl 265275; Verseifungszahl 1,2; Jodzahl 0,5) (Sammler C)

eingesetzt.

Die Flotationsversuche wurden in einer modifizierten Hallimond-Röhre (Mikroflotationszelle) nach B.Dobias, Colloid & Polymer Sci. <u>259</u> (1981), S. 775-776, bei 23°C durchgeführt. Die einzelnen Versuche wurden mit jeweils 2 g Erz durchgeführt. Zur Herstellung der Trübe wurde destilliertes Wasser verwendet. Den Trüben wurde jeweils so viel Sammlergemisch zugegeben, daß eine Sammlergesamtmenge von 500 g/t vorhanden war. Die Konditionierzeit betrug jeweils 15 Minuten. Während der Flotation wurde ein Luftstrom mit einem Durchfluß von 4 ml/min durch die Trübe geleitet. Die Flotationsdauer war in allen Versuchen 2 Minuten.

Die gefundenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle I wiedergegeben. Dabei sind in den Spalten 2 und 3 die jeweils verwendeten Sammler, in Spalte 4 deren Gewichtsverhältnis angegeben. In Spalte 5 ist das Gesamtausbringen, bezogen auf die gesamte Erzmenge, und in Spalte 6 das Metallausbringen, bezogen auf die im Erz vorhandene WO<sub>3</sub>-Gesamtmenge, verzeichnet. In den Spalten 7, 8 und 9 sind die WO<sub>3</sub>-, CaO-und SiO<sub>2</sub>-Gehalte der jeweiligen Konzentrate wiedergegeben.

Der partielle Austausch des Monoalkylsulfosuccinates, gegen Glukoside erhöht bei gleicher Sammlerkonzentration und teilweise leicht verbesserter Selektivität gegenüber Scheelit deutlich das Ausbringen an Scheelit.

\*) Vergleichsversuch

Flotation von Scheelit

Bei-spiel         Sammler (b)         Sammler (a)         Verhältnis (b):(a)         Gesamtaus-bringen (%)         Metallaus-bringen (%)         Konzentratgehalt (%)         Image (%)         Konzentratgehalt (%)         Image (%)         Image (%)         Moz (a)         Image (%)         Image (%)         Image (%)         Moz (a)         Image (%)         Image (%)						•	
Sammler (a)         Verhältnis (b):(a)         Gesamtaus- bringen (%)         Metallaus- bringen (%)         Konzentratgehalt (%)         (%)           -         -         2,9         24         3,3         11,5         46,1           B         2:1         6,0         45         3,0         14,0         43,0           B         1:1         6,0         54         3,6         14,1         43,6           B         1:2         5,0         52         4,2         13,9         43,4           C         1:1         4,6         34         2,9         11,7         46,9           C         1:2         5,8         42         2,9         13,7         43,9	6	<b>5</b>	4	3	2	*	Bei-
Verhältnis (b):(a)         Gesamtaus-bringen (%)         Metallaus-bringen (%)         Konzentratgehalt (%)         (%)           -         2,9         CaO         SiO <sub>2</sub> 2:1         6,0         45         3,3         11,5         46,1           1:1         6,0         45         3,0         14,0         43,0           1:2         5,0         52         4,2         13,9         43,4           1:1         4,6         34         2,9         11,7         46,9           1:2         5,8         42         2,9         13,7         43,9	Þ	Þ	Þ	Þ	Þ	A	Sammler (b)
Gesamtaus-bringen (%)       Metallaus-bringen (%)       Konzentratgehalt (%)         2,9       24       3,3       11,5       46,1         6,0       45       3,0       14,0       43,0         6,0       54       3,6       14,1       43,6         5,0       52       4,2       13,9       43,4         4,6       34       2,9       11,7       46,9         5,8       42       2,9       13,7       43,9	C	C	8	В	В	1	Sammler (a)
Metallaus-   Konzentratgehalt (%)   WO <sub>2</sub>   CaO   SiO <sub>2</sub>     24   3,3   11,5   46,1     45   3,0   14,0   43,0     54   3,6   14,1   43,6     52   4,2   13,9   43,4     34   2,9   11,7   46,9     42   2,9   13,7   43,9	1:2	1:1	1:2	1:1	2:1	ı	Verhältnis (b);(a)
Konzentratgehalt (%)         WO2       CaO       SiO2         3,3       11,5       46,1         3,0       14,0       43,0         3,6       14,1       43,6         4,2       13,9       43,4         2,9       11,7       46,9         2,9       13,7       43,9	5,8	4,6	5,0	6,0	6,0	2,9	Gesamtaus- bringen (%)
	42	34	52	54	45	24	
	2,9	2,9	4,2	3,6	3,0	3,3	Konzen WO <sub>2</sub>
	13,7	11,7	13,9	14,1	14,0	11,5	tratgeh:
	43,9	46,9	43,4	43,6	43,0	46,1	

Beispiele 7 bis 10

10

20

Als zu flotierendes Material wurde ein Scheeliterz aus Österreich mit der nachstehenden chemischen Zusammensetzung, bezogen auf die Hauptbestandteile, eingesetzt:

WO<sub>3</sub> 0,4%

CaO 6.8%

SiO<sub>2</sub> 59,5%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,0%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12,1%

MgO 5,7%

Die Flotationsaufgabe hatte die folgende Korngrößenverteilung:

 $25\% < 25 \mu m$ 

43% 25-100 μm

29% 100-200 μm

Alle eingesetzten Sammlermischungen enthielten als erfindungsgemäß zu verwendende Komponente b), technische Ölsäure (gesättigt: (1% C<sub>12</sub>;

3% C<sub>16</sub>; 0,5% C<sub>15</sub>; 5% C<sub>16</sub>; zweifach ungesättigt: 10% C<sub>18</sub>; dreifach ungesättigt: 0,5% C<sub>12</sub>; Säurezahl 199-204; Verseifungszahl 200-205; Jodzahl 86-96). In der nachstehenden Tabelle II ist diese Komponente als Sammler D bezeichnet.

Als erfindungsgemäß zu verwendende Komponente a) wurden

- -Hexadecylmonoglukosid (Sammler D; siehe Beispiele 2-4) und
- Monoglukosid auf Basis von technischem Laurylalkohol (Sammler C; siehe Beispiele 5 und 6)

15 eingesetzt.

Die Flotationsversuche werden in einer modifizierten Hallimond-Röhre (Mikroflotationszelle) in der für die Beispiele 1 bis 6 beschriebenen Weise durchgeführt.

Die gefundenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle II wiedergegeben, für die im übrigen die Erläuterungen zur Tabelle I gelten.

Durch den teilweisen Ersatz der Ölsäure durch Glukoside werden Ausbringen und Selektivität gegenüber Scheelit bei gleicher Sammlerkonzentration deutlich erhöht.

30

35

**4**0

45

50

Vergleichsversuch

3			-			Konzent	Konzentratgehalt (%)	ılt (%)
Bei- spiel	Sammler (b)	Sarmler (a)	Verhältnis (b):(a)	Gesamtaus- bringen (%)	Metallaus- bringen (%)	WO <sub>2</sub>	WO <sub>2</sub>   CaO   SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
7*	O	1	ı	6,6	41	2,5	12,9	45,9
8	D	8	<b>⊢</b> •• <b>⊢</b>	4,3	53	4,9	16,9	39,7
9	D	C	3:1	9,1	50	2,2	11,5	47,3
10	D	, n	1:1	5,7	50	3,5	3,5 14,7 42,2	42,2

Flotation von Scheelit

Das zu flotierende Erz bestand aus einem südafrikanischen Apatit, das folgende Mineralien als Hauptbestandteil enthält:

39% Magnetit

11% Carbonate

9% Olivin

14% Phlogopit

18% Apatit

Der P₂O₅-Gehalt der Aufgabe beträgt 6,4%. Die Flotationsaufgabe hatte folgende Korngrößenverteilung:

25

18% < 25 µm

34% 25-100 um

43% 100-200 μm

 $5\% > 200 \mu m$ 

Die Flotationsversuche wurden in einer 1 I Laborflotationszelle bei Raumtemperatur durchgeführt. Flotiert wurde mit einer Trübedichte von 500 g Erz/l, mit Leitungswasser einer Härte von 16° dH. Magnetit wurde vor der Apatit-Flotation magnetisch entfernt. Bei einer Umdrehungszahl der Mischvorrichtung von 1200 pro Minute, einem pH-Wert von 10 und unter Zusatz von Wasserglas in einer Menge von 1000 g/t als Drücker, wird einstufig vier Minuten flotiert.

In der nachfolgenden Tabelle sind in Spalte 2 der jeweils eingesetzte Sammler und die Dosierung angegeben. In Spalte 3 ist die Menge des als Drücker eingesetzten Wasserglas verzeichnet, in Spalte 4 das P₂O₅-Ausbringen und in Spalte 5 der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt.

Als Sammler wurden eingesetzt:

#### Sammlermischung E 10

2,0 GT technische Ölsäure (Sammler D; siehe Beispiele 7 bis 10)

1,0 GT Monoglukosid auf Basis eines handelsüblichen Laurylalkohols (0-2% C12; 70-75% C12; 25-30% C<sub>14</sub>; 0-2% C<sub>16</sub>; Säurezahl 0; Hydroxyzahl 285-295; Verseifungszahl 0,5; Jodzahl 0,3) -(Sammler F)

Sammler D

technische Ölsäure (siehe Beispiele 7 bis 10)

#### TABELLE III

20

25

Beispiel	Sammler (g/t)		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ausbring.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalt (%)
11	E	500	53	13,7
12*	225 D 900	1000	57	15,3

## \*) Vergleichsversuch

Die Kombination der Ölsäure mit den erfindungsgemäß verwendenden zu Glukosiden ermöglicht, wie aus dem Versuch zu ersehen ist, eine erhebliche Reduzierung der Sammlerdosierung ohne Beeinträchtigung des Metallausbringens.

Die Flotationsaufgabe bestand aus einem Kaoliniterz mit einem Gehalt von 55% Tonsubstanz und Feldspat als Gangart und hatte folgende Korngrößenverteilung:

64% < 25 µm 55

Beispiele 13 bis 16

15

20

25

35

40

50

55

22% 25-40 µm

#### $14\% > 40 \mu m$

Die Flotationsversuche wurden in einer 1 l Laborflotationszelle bei Raumtemperatur durchgeführt. Flotiert wurde mit einer Trübedichte von 250 g/l Leitungswasser mit einer Härte von 16 dH. Als Aktivator wurde Aluminiumsulfat mit einer Dosierung von 500 g/t eingesetzt. Der pH-Wert der Trübe wurde mit Schwefelsäure auf 3 eingestellt. Die Konditionierzeit betrug 10 Minuten. Flotiert wurde 15 Minuten bei einer Umdrehungszahl von 1200 Umdrehungen pro Minute. Der Sammler wurde in vier Teilmengen der Trübe zugesetzt.

In den Figuren 1 und 2 sind die Flotationsergebnisse mit folgenden Sammlern graphisch dargestellt:

#### Sammlermischung G (Beispiel 13)

2,0 GT N- $\beta$ -Hydroxy- $C_{12-14}$ -Alkylethylendiaminformiat hergestellt durch Umsetzung eines linearen - $C_{12-14}$ Epoxyalkans mit Ethylendiamin und anschließende Neutralisation mit Ameisensäure - (Sammler H)

1,0 GT Monoglukosid auf Basis eines handelsüblichen Laurylalkohols (Sammler F; siehe Beispiele 12-13)

#### Sammlermischung I (Beispiel 14)

2,0 GT N-β-Hydroxy-C<sub>12-1</sub> 4-Alkylethylendiaminformiat (siehe Sammler H)

1,0 GT Propylenglykolglukosid (in Propylenglykol) - (Sammler J)

Sammler H (Beispiel 15; Vergleichsversuch)

N-\$-Hydroxy-C<sub>12-14</sub> -Alkylethylendiaminformiat

#### Sammlermischung K (Beispiel 16)

2,0 GT N-β-Hydroxy-C<sub>12-1</sub> 4-Alkyletylendiaminformiat (siehe Sammler H)

1,0 GT Propylenglykolglukosid umgesetst mit  $\alpha$ -Dodecanepoxid (Sammler K)

Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, beschleunigt der teilweise Ersatz des herkömmlichen Amin-Sammlers H durch die erfindungsgemäß zu verwendende Glukoside mit Alkylketten im Bereich C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> die Flotation, insbesondere in der ersten

Flotationsstufe, ohne signifikante Selektivitätseinbußen.

Die Figur 2 zeigt, daß erfindungsgemäß zu verwendende Glukoside mit Alkylketten im Bereich C<sub>10</sub> in Kombination mit herkömmlichen Aminsammlern sowohl das Ausbringen an Tonsubstanz, wie auch die Anreicherung, insbesondere in der ersten Flotationsstufe, verbessern.

#### Beispiele 17 bis 25

Flotiert wurde ein wertarmes Cassiterit-Erz, das im wesentlichen Granit, Turmalin und Magnetit als Gangart enthält. Der SiO₂-Gehalt der Aufgabe beträgt ca. 1,0%. Die Flotationsaufgabe hatte folgende Korngrößenverteilung: 49,5% < 25 μm

43,8% 25-63 µm

 $6.7 \% > 63 \mu m$ 

Die Flotationsversuche wurden in einer 1 I Laborflotations-Zelle bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Drücker wurde Wasserglas mit der Dosierung von 2000 g/t verwendet, der pH-Wert der Trübe wurde mit Schwefelsäure vor der Sammelzugabe auf pH 5 eingestellt. Flotiert wurde mit einer Trübedichte von 500 g Erz pro Liter Leitungswasser mit einer Härte von 16 dH. Die Flotationszeit der Vorflotation betrug 4 Minuten bei einer Rührgeschwindigkeit von 1200 U/min.

Es wurden folgende Sammler getestet:

#### Sammler M

Monoglukosid auf Basis eines handelsüblichen Laurylalkohols (Sammler F; siehe Beispiele 12-13)

#### Sammler N

Monoglukosid auf Basis eines  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Fettalkohols ((0-3%  $C_{10}$ ; 60-64%  $C_{12}$ ; 21-25%  $C_{14}$ ; 10-12%  $C_{16}$ ; 3%  $C_{18}$ ; Säurezahl 0; Hydroxylzahl 280-290; Verseifungszahl 0,5; Jodzhal 0,3) (Sammler 0)

#### Sammler P

Tetranatrium-N(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadecylsulfosuccinamid (Sammler Q)

#### Sammlermischung R

1,0 GT Propylenglykolglukosid umgesetzt mit α-Dodecanepoxid (Sammler L; siehe Beispiel 16)

### 1,0 GT Styrolphosphonsäure (Sammler S)

#### Sammler S

#### Styrolphosphonsäure

## Sammlermischung T

1,0 GT Natrium-/Ammoniumsalz (Molverhältnis Na<sup>+</sup>:NH<sub>4</sub> = 1:1) eines Monoalkylsulfosuccinates, dessen Alkylrest sich von einem technischen Oleyl-Cetylakohol (2% C<sub>12</sub>; 3-8% C<sub>14</sub>; 27-36% C<sub>16</sub>; 26-36% C<sub>16</sub>; 58-68% C<sub>18</sub>; 0-2% C<sub>20</sub>; Säurezahl 0,2; Hydroxyzahl 210-225; Verseifungszahl 2; Jodzahl 48-55) ableitet (Sammler U)

2,0 GT Monoglukosid auf Basis eines handelsüblichen Laurylalkohols (Sammler F; siehe Beispiele 12-13)

### Sammlermischung V

1,0 GT Natrium-/Ammoniumsalz eines Monoalkylsulfosuccinates (Sammler U; siehe vorstehende Sammlermischung)

2,0 GT Propylenglykolglukosid umgesetzt mit  $\alpha$ Dodecanepoxid (Sammler L)

Die gefundenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle IV wiedergegeben.

Aus der Tabelle IV läßt sich folgendes erkennen:

Im Vergleich zu den Cassiterit-Sammlern des Standes der Technik Styrolphosphonsäure (Engineering and Mineral Journal 185, 1984, S. 61-64) und Tetranatrium-N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadecyl-sulfosuccinamat (Erzmetall 32, 1979, 9, S. 379-383) wird beim Einsatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen allein oder mit anderen bekannten ionogenen Sammlern hinsichtlich des SnO<sub>2</sub>-Ausbringens und der dazu erforderlichen Sammlermenge ein Vorteil erzielt.

25

20

10

30

35

40

45

50

## TABELLE IV

Bei-	Sammler	SnO <sub>2</sub> -Aus-	SnO <sub>2</sub> -Gehalt		mine	
spiel		bringung(%)	(%).	CO <sub>2</sub>	sio <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
17	M	96	3,3	15,3	30,9	14,2
	300					
18	N	89	3,5	14,2	34,0	14,1
	300					
19*	. P	69	4,3	14,8	38,1	15,4
	300					
20	R	98	9,8	11,6	28,2	18,5
	300					
21*	s	82	5,8	10,5	40,2	13,5
	450					
22	T	83	4,5	18,5	29,1	13,1
	120					
23	v	98	3,4	18,1	29,4	14,1
	150					
24*	P	69	4,3	14,8	38,1	15,4
.1.	300					-
25*	S	82	5,8	10,5	40,2	13,5
	450					•

<sup>\*)</sup> Vergleichsversuch

## Ansprüche

- 1. Verwendung von Alkyl-und/oder Alkenylglykosiden als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen.
- 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Alkyl-und/oder Alkenylmonoglykoside und/oder -polyglycoside mit 1 bis 8 Glycosidresten eingesetzt werden, deren Alkyl-oder Alkenylreste geradkettig oder verzweigt sind, 2 bis 18 Kohlenstoffatome besitzen und gegebenenfalls eine Hydroxylgruppe und/oder anstelle einer -CH<sub>2</sub>-Gruppe eine Etherbrücke aufweisen.
- 3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Alkyl-und/oder Alkenylmonoglykoside und/oder -polyglykoside mit 1 bis 3 Glykosidresten eingesetzt werden.
- 4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyl-und/oder Alkenylglykoside in Mengen von 20 bis 2000 g pro Tonne Roherz eingesetzt werden.
  - 5. Verwendung von Gemischen aus
- a) mindestens einem Alkyl-oder Alkenylglykosid, wie in den Ansprüchen 1 bis 3 definiert, und
- b) mindestens einem anionischen, kationischen

45

50

20

25

oder ampholytischen Nicht-thio-tensid

als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen.

- 6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) mindestens ein anionisches Nicht-thio-tensid aus der aus Fettsäuren, Alkysulfaten, Alkylsulfosuccinaten, Alkylsulfosuccinamaten, Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfonaten, Petroleumsulfonaten, Acyllactylaten, organischen Phosphonaten, Alkylphosphaten, Alkyletherphosphaten und Hydroxamaten bestehenden Gruppe einsetzt.
- 7. Verwendung nach den Ansprüchen 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) mindestens ein kationisches Nicht-thio-tensid aus der aus primären aliphatischen Aminen, mit α-verzweigten Alkylresten substituierten Alkylendiaminen, hydroxyalkylsubstituierten Alkylendiaminen und wasserlöslichen Säureadditionssalzen dieser Amine bestehenden Gruppe einsetzt.
- 8. Verwendung nach den Ansprüchen 5 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) mindestens ein ampholytisches Nicht-thio-tensid aus der aus Sarkosiden, Tauriden, N-substituierten Aminopropionsäuren und N-(1,2-Dicarboxyethyl)-N-alkylsulfosucciamaten bestehenden Gruppe einsetzt.
- 9. Verwendung nach den Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in den Gemischen aus den Komponenten a) und b) das Gewichtsverhältnis der Komponenten a): b) im Bereich von 1:19 bis 3:1 vorzugsweise im Bereich von 1:4 bis 1:1 liegt.

- 10. Verwendung nach den Ansprüchen 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gemische in Mengen von 20 bis 2000 g pro Tonne Roherz eingesetzt werden.
- 11. Verfahren zur Abtrennung nichtsulfidischer Mineralien aus einem Erz durch Flotation, bei dem man gemahlenes Erz mit Wasser zu einer Erzsuspension vermischt, in die Suspension in Gegenwart eines als Sammler wirksamen anionischen, kationischen oder ampholytischen Tensids Luft einleitet und den entstandenen Schaum zusammen mit dem darin enthaltenen Mineral abtrennt, dadurch gekennzeichnet, daß man als Sammler
- I) Alkyl-und/oder Alkenylglykoside, wie in den Ansprüchen 1 bis 3 definiert, oder
  - II) ein Gemisch aus
- a) mindestens einem Alkyl-oder Alkenylglykosid und
  - b) mindestens einem anionischen, kationischen oder ampholytischen Nicht-thio-tensid,

wie in den Ansprüchen 5 bis 9 definiert,

einsetzt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sammler oder Sammlergemische in Mengen von 20 bis 2000 g pro Tonne Roherz einsetzt.

35

40

45

50



