

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 270 933 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **22.07.92**      51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **B03D 1/00**
- 21 Anmeldenummer: **87117456.1**
- 22 Anmeldetag: **26.11.87**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

- 54 **Tensidmischungen als Sammler für die Flotation nichtsulfidischer Erze.**

- 30 Priorität: **04.12.86 DE 3641447**

- 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**15.06.88 Patentblatt 88/24**

- 45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**22.07.92 Patentblatt 92/30**

- 64 Benannte Vertragsstaaten:  
**DE SE**

- 56 Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 107 561**  
**EP-A- 0 201 815**  
**DE-A- 3 315 951**  
**GB-A- 782 107**  
**US-A- 3 865 718**

**SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, Woche 8601, 21. Januar 1986, Zusammenfassung Nr. 86-005601/01, Derwent Publications Ltd, London, GB; & SU-A-1162 495 (BELORUSS KIROV TECHN. INS.) 23-06-1985**

**DEVELOPMENTS IN MINERAL PROCESSING 2: Teil A, THIRTEENTH INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, Warsaw,**

**4-9 Juni 1979, Seiten 86-109, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, NL; A. DO-REN et al.: "Influence of non-ionic surfactants on the flotation of cassiterite"**

- 73 Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Postfach 1100 Henkelstrasse 67**  
**W-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)**

- 72 Erfinder: **Köster, Rita**  
**Taubenstrasse 7**  
**W-4000 Düsseldorf 30(DE)**  
Erfinder: **Von Rybinski, Wolfgang, Dr.**  
**Leinenweberweg 12**  
**W-4000 Düsseldorf 13(DE)**

**EP 0 270 933 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von endgruppenverschlossenen Fettalkoholpolyethylenglykolethern als Co-Sammler bei der Flotation nichtsulfidischer Erze zusammen mit anionaktiven Tensiden.

5 Zur Abtrennung von Wertmineralien von der Gangart ist die Flotation ein allgemein angewandtes Sortierverfahren für die Aufbereitung von mineralischen Erzen. Nichtsulfidische Minerale im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Apatit, Fluorit, Scheelit, Baryt, Eisenoxide und andere Metalloxi-  
 10 de, z.B. die Oxide des Titans und Zirkons, sowie bestimmte Silikate und Alumosilikate. Üblicherweise wird bei flotativen Aufbereitungsverfahren das Erz zunächst zerkleinert und trocken, vorzugsweise aber naß  
 15 vermahlen und in Wasser suspensiert. Anschließend gibt man normalerweise Sammler, häufig in Verbindung mit Schäumern und gegebenenfalls weiteren Hilfsreagenzien wie Reglern, Drückern (Desaktivatoren) und/oder Beleb-  
 20 ern (Aktivatoren), zu, die die Abtrennung der Wertminerale von den Gangartmineralen des Erzes bei der anschließenden Flotation unterstützen. Bevor in die Suspension Luft eingeblasen wird (Flotieren), um an ihrer Oberfläche Schaum zu erzeugen, läßt man diese Reagenzien üblicherweise eine  
 gewisse Zeit auf das feingemahlene Erz einwirken (Konditionieren). Der Sammler sorgt für eine Hydrophobierung der Oberfläche der Minerale, so daß ein Anhaften dieser Minerale an den während der Belüftung gebildeten Gasblasen bewirkt wird. Die Hydrophobierung der Mineralbestandteile erfolgt selektiv in der  
 Weise, daß die unerwünschten Bestandteile des Erzes nicht an den Gasblasen haften bleiben. Der mineralhaltige Schaum wird abgestreift und weiterverarbeitet. Es ist das Ziel der Flotation, das Wertmineral  
 der Erze in möglichst hoher Ausbeute zu gewinnen und dabei gleichzeitig eine möglichst gute Anreicherung des Wertminerals zu erhalten.

Bei der flotativen Aufarbeitung von Erzen werden vor allem anion- und kationaktive Tenside als Sammler eingesetzt. Bekannte anionaktive Sammler sind beispielsweise gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfosuccinate, Alkylsulfosuccinamide, Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfonate, Petroleumsulfonate, Acyllactylate, Alkylphosphate und Alkyletherphosphate.

Im Unterschied zu anionaktiven und kationaktiven 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 84 (1975), Seiten 34 bis 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 berichten A. Doren, A. van Lierde und J. A. de Cuyper in Dev. Min. Proc. 2 (1979), Seiten 86 bis 109 über Flotationsversuche, die an nichtsulfidischem Zinnerz mit einer Kombination aus einem Anlagerungsprodukt von 9 bis 10 Mol Ethylenoxid an Octylphenol und einem Octadecylsulfosuccinat durchgeführt wurden. V. M. Lovell beschreibt in A. M. Gaudin Memorial Volume, herausgegeben von M. G. Fuerstenau, AIME, New York, 1976 Vol. 1, Seiten 597 bis 620 Flotationsversuche, die an Apatit mit einer Kombination aus Tallölfettsäure und Nonylphenoltetraglykolether durchgeführt wurden.

Die für die Flotation eingesetzten anionischen Sammler führen in vielen Fällen bei ökonomisch vertretbaren Sammlermengen zu keiner befriedigenden Ausbringen der Wertminerale.

40 Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, im Sinne einer wirtschaftlichen Gestaltung der Flotationsprozesse verbesserte Sammler aufzufinden, mit denen entweder bei gleichbleibenden Sammlermengen und gleichbleibender Selektivität größere Ausbeuten an Wertmineralen, oder, bei verminderten Sammlermengen, zumindest gleichbleibende Wertmineralausbeuten erzielt werden.

Es wurde gefunden, daß bestimmte endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyethylenglykolether sehr wirkungsvolle Zusätze zu anionischen Tensiden, die als Sammler für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen bekannt sind, im Sinne von Co-Sammlern darstellen.

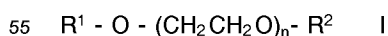
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Gemischen aus

a) mindestens einem Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether, der durch hydrophobe Reste endgruppenverschlossen ist, und

50 b) mindestens einem anionaktiven Tensid

als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen.

Als Komponente a) kommen insbesondere Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether der Formel I in Betracht,



in der R<sup>1</sup> einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest und n

eine Zahl von 1 bis 30 bedeutet.

Die vorstehend definierten endgruppenverschlossenen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether stellen eine literaturbekannte Substanzklasse dar; sie können nach bekannten Methoden der organischen Synthese erhalten werden siehe beispielsweise US-A-2 856 434, DE-B-15 20 647, DE-A-25 56 527, DE-A-30 11 237, EP-A-00 30 397 und DE-A-33 15 951). Diese endgruppenverschlossenen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether sind vor allem in alkalischem Medium chemisch beständiger als die entsprechenden Polyglykolether mit freier Hydroxylgruppe. Da solche blockierten Alkyl- oder Alkenylpolyglykolether in wässrigen Lösungen auch weniger schäumen als ihre Ausgangsverbindungen, haben sie eine gewisse Bedeutung für (alkalische) Reinigungsprozesse mit starker Beanspruchung (siehe beispielsweise DE-A-33 15 951).

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden endgruppenverschlossenen Alky- oder Alkenylpolyethylenglykolether können bekannte Fettalkohole verwendet werden. Die Fettalkoholkomponente kann aus geradkettigen und verzweigten gesättigten und ungesättigten Verbindungen dieser Kategorie mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen bestehen, beispielsweise aus n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, n-Eikosanol, n-Docosanol, n-Hexadecenol, n-Octadecenol, Isotridecanol und Isooctadecanol. Die genannten Fettalkohole können einzeln die Basis für die endgruppenverschlossenen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether bilden. In der Regel werden jedoch Produkte auf der Basis von Fettalkoholgemischen eingesetzt, die aus dem Fettsäureanteil von Fetten und Ölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs abstammen. 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, gewinnen. Hier können sowohl die herstellungsmäßig anfallenden Fettalkoholgemische als auch geeignete Fraktionen mit einem begrenzten Kettenlängenspektrum als Basis für die Herstellung der endgruppenverschlossenen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether dienen. Neben den aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnenen Fettalkoholgemischen sind auch synthetisch gewonnene Fettalkoholgemische, beispielsweise die bekannten Ziegler- und Oxofettalkohole als Ausgangsmaterial für die Herstellung geeignet.

In den erfindungsgemäß zu verwendenden Tensidgemischen werden als Komponente a) vorzugsweise Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether auf Basis von Fettalkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, d. h. solche Verbindungen der Formel I eingesetzt, in denen R<sup>1</sup> einem Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen entspricht.

Bei der Herstellung der endgruppenverschlossenen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether werden an die genannten Fettalkohole 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol angelagert. Die Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxyierungsbedingungen, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten alkalischen Katalysatoren.

Die für den Endgruppenverschluß der Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether erforderliche Veretherung der freien Hydroxylgruppen kann nach den aus der Literatur (beispielsweise aus US-A-2 856 434, DE-B-15 20 647, DE-A-25 56 527, DE-A-30 11 237, EP-A-00 30 397 und DE-A-33 15 951) bekannten Verfahren durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Veretherung der freien Hydroxylgruppen unter den bekannten Bedingungen der Williamson'schen Ethersynthese mit geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkylhalogeniden oder Benzylhalogeniden durchgeführt, beispielsweise mit n-Propyljodid, n-Butylchlorid, sec.-Butylbromid, tert.-Butylchlorid, Amylchlorid, tert.-Amylbromid, n-Hexylchlorid, n-Heptylbromid, n-Octylchlorid und Benzylchlorid. Dabei kann es zweckmäßig sein, organisches Halogenid und Alkali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 100 bis 200 %, über die zu verethernden Hydroxylgruppen einzusetzen. Ein entsprechendes Verfahren ist in der DE-A-33 15 951 beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether eingesetzt, die mit n-Butylgruppen endgruppenverschlossen sind.

In den erfindungsgemäß zu verwendenden Tensidgemischen kommen als Komponenten b) anionaktive Tenside in Betracht, die an sich als Sammler für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen bekannt sind. Es handelt sich dabei insbesondere um anionaktive Tenside, die aus der aus Fettsäuren, Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylsulfosuccinaten, Alkylsulfosuccinamiden, Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfonaten, Petroleumsulfonaten, Acyllactylaten, Alkylphosphaten und Alkyletherphosphaten bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

Als Fettsäuren kommen hier vor allem die aus pflanzlichen 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.

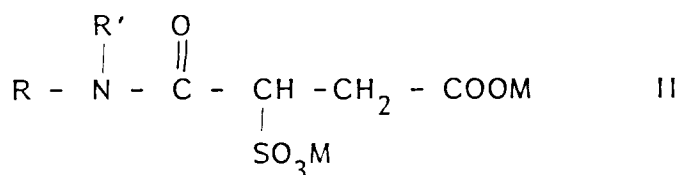
Als Alkylsulfate eignen sich die wasserlöslichen Salze von Schwefelsäurehalbestern von Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Fettalkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, die geradkettig oder verzweigt sein können. Für die Fettalkoholkomponente der Schwefelsäurehalbester gelten

die vorhergehenden Angaben über die Fettalkoholkomponente der unter a) definierten Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykoether sinngemäß. Als wasserlösliche Salze kommen vorzugsweise die Natriumsalze in Betracht.

Als Fettalkoholethersulfate eignen sich die bekannten wasserlöslichen Salze von Schwefelsäurehalbestern auf Basis von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol, vorzugsweise 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Für die Fettalkoholkomponente der Fettalkoholethersulfate gelten die Angaben über die Fettalkoholkomponente der unter a) definierten endgruppenverschlossenen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykoether sinngemäß. Als wasserlösliche Salze kommen insbesondere die Natriumsalze in Betracht.

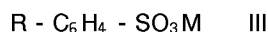
Als Alkylsulfosuccinate werden Sulfobernsteinsäurehalbestern von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht gezogen. Derartige Alkylsulfosuccinate können beispielsweise durch Umsetzung entsprechender Fettalkohole oder Fettalkoholgemische mit Maleinsäureanhydrid und nachfolgende Anlagerung von Alkalimetallsulfit oder Alkalimetallhydrogensulfit erhalten werden. Für die Fettalkoholkomponente der Sulfobernsteinsäurehalbestern gelten wiederum die Angaben über die Fettalkoholkomponente der unter a) definierten endgruppenverschlossenen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykoether sinngemäß. Die Alkylsulfosuccinate kommen bevorzugt als Natrium- und Ammoniumsalze zur Anwendung.

Die als mögliche Komponente b) in Betracht gezogenen Alkylsulfosuccinamide entsprechen der Formel II,



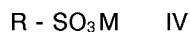
in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R' Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und M ein Wasserstoffion, ein Alkalimetallkation, oder ein Ammoniumion, vorzugsweise ein Natrium- oder Ammoniumion darstellen. Die Alkylsulfosuccinamide der Formel II stellen bekannte Substanzen dar, die beispielsweise durch Umsetzung von entsprechenden primären oder sekundären Aminen mit Maleinsäureanhydrid, nachfolgende Anlagerung von Alkalimetallsulfit oder Alkalimetallhydrogensulfit erhalten werden. Für die Herstellung der Alkylsulfosuccinamide geeignete primäre Amine sind beispielsweise n-Octylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Octadecylamin, n-Eikosylamin, n-Docosylamin, n-Hexadecenylamin und n-Octadecenylamin. Die genannten Amine können einzeln die Basis der Alkylsulfosuccinamide bilden. Normalerweise werden zur Herstellung der Alkylsulfosuccinamide jedoch Amingemische eingesetzt, deren Alkylrest aus dem Fettsäureanteil von Fetten und Ölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs herkommen. Solche Amingemische lassen sich bekanntlich aus den durch Fettsäure spaltung gewonnenen Fettsäuren der nativen Fette und Öle über die zugehörigen Nitrile durch Reduktion mit Natrium und Alkoholen oder durch katalytische Hydrierung gewinnen. Als sekundäre Amine eignen sich für die Herstellung der Alkylsulfosuccinamide der Formel II insbesondere die N-Methyl- und N-Ethyl-derivate der oben genannten primären Amine.

Für die Verwendung als Komponente b) geeignete Alkylbenzolsulfonate entsprechend der Formel III,



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

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



in der R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, 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 werden aus Schmierölfractionen, der Regel durch Sulfonierung mit Schwefeltrioxid oder Oleum und nachfolgende Neutralisation mit



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.

In den erfindungsgemäß zu verwendenden Gemischen aus endgruppenverschlossenen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolethern und anionaktiven Tensiden liegt das Gewichtsverhältnis der Komponenten a) : b) im Bereich von 1 : 20 bis 3 : 1, vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 1.

Zur Erzielung wirtschaftlich brauchbarer Ergebnisse bei der Flotation nichtsulfidischer Erze muß das Tensidgemisch in einer gewissen Mindestmenge eingesetzt werden. Es darf aber auch eine Höchstmenge an Tensidgemisch nicht überschritten werden, da sonst die Schaumbildung zu stark wird und die Selektivität gegenüber den Wertmineralien abnimmt.

Die Mengen, in denen die erfindungsgemäß zu verwendenden 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 Sammlergemische in Mengen von 50 bis 2000, vorzugsweise 100 bis 1500 g pro Tonne Roherz eingesetzt.

In der Praxis werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Gemische in den bekannten Flotationsverfahren für nichtsulfidische Erze anstelle von bekannten Sammlern eingesetzt. Dementsprechend werden auch hier neben den beschriebenen Sammlergemischen die jeweils gebräuchlichen Reagenzien wie Schäumer, Regler, Aktivatoren, Desaktivatoren usw. den wässrigen Aufschlämmungen der vermahlenden Erze zugesetzt. Die Durchführung der Flotation erfolgt unter den Bedingungen der Verfahren des Standes der Technik. In diesem Zusammenhang sei auf die folgenden Literaturstellen zum technologischen Hintergrund der Erzaufbereitung verwiesen: H. Schubert, Aufbereitung fester mineralischer Stoffe, 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 bis 1978.

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

a) mindestens einem Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether, der durch hydrophobe Reste endgruppenverschlossen ist, und

b) mindestens einem anionaktiven Tensid

einsetzt.

Ein bevorzugtes Einsatzgebiet für die erfindungsgemäß zu verwendenden Sammlergemische ist die Aufbereitung von Erzen wie Scheelit, Baryt-, Apatit- oder Eisenerzen.

Die nachfolgenden Beispiele zeigen die Überlegenheit der erfindungsgemäß zu verwendenden Gemische aus endgruppenverschlossenen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether und anionaktiven Tensiden im Vergleich zu bekannten Sammlerkomponenten aus dem Stand der Technik.

Unter Laborbedingungen wurde teilweise mit erhöhter Sammlerkonzentration gearbeitet, die in der Praxis zum Teil erheblich unterschritten werden kann. 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.

#### Beispiel 1

Als Flotationsaufgabe wurde ein Scheeliterz aus Österreich eingesetzt, das bezüglich der Hauptbestandteile die nachstehende chemische Zusammensetzung hatte:

WO <sub>3</sub>	0,3 %
CaO	8,8 %
SiO <sub>2</sub>	55,8 %

Die Erzprobe wies folgende Korngrößenverteilung auf:

28 %	< 25 $\mu\text{m}$
43 %	25 - 100 $\mu\text{m}$
29 %	100 - 200 $\mu\text{m}$

5

Das eingesetzte Sammlergemisch enthielt als anionaktive Komponente das Natriumsalz eines N- $C_{12-18}$ -Alkyl-sulfosuccinamids. Als nichtionische Komponente wurde ein Fettalkoholpolyethylenglykol-n-butylether, basierend auf einem Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlänge  $C_{12}$  bis  $C_{18}$  eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von anionaktiver Komponente zur nichtionischen Komponente betrug 2 : 1.

10

Die Flotationsversuche wurden mit einer Humboldt-Wedag-Laborflotationsmaschine der Firma KHD Industrieanlagen AG, Humboldt-Wedag, Köln (s. Seifen-Fette-Wachse 105 (1979), Seite 248) in einer 1 l-Flotationszelle durchgeführt. Zur Herstellung der Trübe wurde entionisiertes Wasser verwendet. Die Trübedichte betrug 400 g/l. Als Drücker wurde Wasserglas mit einer Dosierung von 2000 g/t eingesetzt. Die Konditionierzeit des Drückers betrug 10 min bei einer Rührgeschwindigkeit von 2000 Upm. Es wurde bei dem sich aus der Wasserglaszugabe ergebenden pH-Wert von ca. 9,5 flotiert. Die Art der Sammlerdosierung ist aus der Tabelle 1 ersichtlich. Die Konditionierzeit des Sammlers lag bei 3 min.

15

#### Vergleichsbeispiel 1

20

Es wurde ein Flotationsversuch entsprechend dem Beispiel 1 bei alleiniger Verwendung des Alkylsulfosuccinamids aus Beispiel 1 als Sammler durchgeführt. Die erhaltenen Daten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

25

#### Vergleichsbeispiel 2

Es wurde ein Flotationsversuch entsprechend dem Beispiel 1 unter Verwendung eines Sammlergemisches aus dem im Beispiel 1 genannten Alkylsulfosuccinamid und einem Anlagerungsprodukt von 2 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an ein Alkoholgemisch der Kettenlänge  $C_{12}/C_{18}$  im Gewichtsverhältnis 2 : 1 durchgeführt. Die Ergebnisse der Flotation sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1  
Flotation von Scheelit

Beispiel	Gesamt- dosierung (g/t)	Ausbringen		Konzentrationsgehalt (%)		
		ges. (%)	WO <sub>3</sub> (%)	WO <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>
<hr/>						
Vergleichsbeispiel 1	500	0,6	19	10,6	8,6	34,8
<hr/>						
Vergleichsbeispiel 2	300	2,5	65	8,7	26,6	22,3
	100	0,8	5	2,4	16,3	35,8
	Σ 400	3,2	70	7,2	24,2	25,5
<hr/>						
Beispiel 1	300	2,2	88	13,3	32,9	26,9
	100	1,2	6	1,5	16,8	38,4
	Σ 400	3,4	94	9,1	27,1	31,0

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, kann durch die Kombination des anionaktiven Tensides mit einem endgruppenverschlossenen Fettalkoholpolyethylenglykolether gemäß Beispiel 1 mit einer um 40 % verringerten Sammlerdosierung das Ausbringen an WO<sub>3</sub> extrem gesteigert werden, wobei die Selektivität ebenfalls günstiger ist. Auch gegenüber einer Mischung aus Alkylsulfosuccinamid und Fettalkoholalkoxylat gemäß Vergleichsbeispiel 2 hat die erfindungsgemäße Sammlermischung deutliche Vorteile hinsichtlich

Selektivität und Ausbringen.

Beispiel 2

- 5 Es wurde die gleiche Flotationsaufgabe wie in Beispiel 1 verwendet.  
Die eingesetzte Sammlermischung enthielt als anionaktive Komponente das Alkylsulfosuccinamid aus Beispiel 1 und einen Fettalkoholpolyethylenglykol-n-butylether auf der Basis eines Anlagerungsproduktes von 5 Mol Ethylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlänge  $C_{12}$  bis  $C_{18}$  im Gewichtsverhältnis 2 : 1.  
Die Flotationsversuche wurden in einer modifizierten Hallimond-Röhre (Mikroflotationszelle) nach B. 10 Dobias, Colloid & Polymer Science, 259 (1981), Seiten 775 bis 776 bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die einzelnen Versuche wurden jeweils 2 g Erz eingesetzt. Zur Herstellung der Trübe wurde destilliertes Wasser verwendet. Die Konditionierzeit betrug jeweils 15 min. Während der Flotation wurde ein Luftstrom mit einem Durchfluß von 4 ml/min durch die Trübe geleitet. Die Flotationsdauer betrug in allen Versuchen 2 min.  
15 Die erhaltenen Daten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 3

- Es wurde die gleiche Flotationsaufgabe wie in Beispiel 1 verwendet.  
20 Die eingesetzte Sammlermischung enthielt als anionaktive Komponente das Alkylsulfosuccinamid aus Beispiel 1 und einen Fettalkoholpolyethylenglykol-n-butylether auf der Basis eines Anlagerungsproduktes von 10 Mol Ethylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlänge  $C_{12}$  bis  $C_{18}$  im Gewichtsverhältnis von 2 : 1. Die Flotation wurde unter den im Beispiel 2 angegebenen Bedingungen durchgeführt.  
Die Ergebnisse der Flotation sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

25 Vergleichsbeispiel 3

- Es wurde die gleiche Flotationsaufgabe wie in Beispiel 1 verwendet.  
Die eingesetzte Sammlermischung enthielt als anionaktive Komponente das Alkylsulfosuccinamid aus 30 Beispiel 1 und ein Anlagerungsprodukt von 2 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlänge  $C_{12}$  bis  $C_{18}$  im Gewichtsverhältnis 2 : 1. Die Flotation wurde unter den im Beispiel 2 angegebenen Bedingungen durchgeführt.  
Die Daten des Flotationsversuches finden sich in Tabelle 2.

35

40

45

50

55

Tabelle 2  
Flotation von Scheelit

Beispiel	Gesamt- dosierung (g/t)	Ausbringen ges. (%)	WO <sub>3</sub> (%)	Konzentratgehalt (%) WO <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>
Vergleichsbeispiel 3	500	6,6	57	2,8	15,7	44,9
Beispiel 2	500	7,7	71	3,0	15,1	42,5
Beispiel 3	300	5,5	53	3,2	13,6	47,0

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Die Versuchsergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß Mischungen mit Fettalkoholpolyethylenglykol-n-butylethern unterschiedlichen Ethoxyierungsgrades einer entsprechenden Sammlermischung mit einem nicht durch Ethergruppen verschlossenen Fettalkoholalkoxylat als nichtionischer Komponente bezüglich des Flotations-  
55 ergebnisses überlegen sind.

Beispiel 4

## EP 0 270 933 B1

Als Flotationsaufgabe wurden die Abgänge einer Eisenerzaufbereitung in Schweden verwendet, die bezüglich der Hauptbestandteile nachfolgende chemische Zusammensetzung hatten:

5	11,6 %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	34,9 %	SiO <sub>2</sub>
	13,0 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	18,9 %	MgO

10 Korngrößenverteilung der Flotationsaufgabe:

15	< 25 μm	5,7 %
	25 - 100 μm	15,0 %
	100 - 500 μm	69,8 %
	500 - 1000 μm	8,7 %
	> 1000 μm	0,8 %

Als anionische Sammlerkomponente b) wurde das Na/NH<sub>4</sub>-Salz eines Monoalkylsulfosuccinats eingesetzt, dessen Alkylrest sich von einem technischen Oleyl/Cetylalkohols ableitet. Als Komponente a) wurde ein Fettalkoholpolyethylenglykol-n-butylether auf Basis eines Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlänge C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub> gewählt, wobei ein Verhältnis von 65 % des Na/NH<sub>4</sub>-Salzes zu 35 % des endgruppenverschlossenen Fettalkoholpolyethylenglykolbutylethers vorlag.

Die Flotationsversuche wurden in einer Laborflotationszelle (Modell D-1 der Firma Denver Equipment mit einem Fassungsvermögen von 1 l) bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Herstellung der Trübe wurde Leitungswasser mit einer Härte von 16 °dH verwendet. Die Trübedichte betrug 500 g/l, der pH-Wert wurde vor der Sammlerzugabe mit Natronlauge auf pH 9,5 eingestellt. Nach der Vorflotation (Dauer 6 min) wurde das Vorkonzentrat zweimal nachgereinigt. Flotiert wurde in allen Stufen bei 1 200 Upm.

Die Flotationsergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

### 30 Vergleichsbeispiel 4

Es wurde die gleiche Flotationsaufgabe wie in Beispiel 4 verwendet.

Als Sammler wurde das in Beispiel 4 beschriebene Na/NH<sub>4</sub>-Salz eines Monoalkylsulfosuccinats eingesetzt. Die Flotation wurde unter den im Beispiel 4 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Die Daten sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

### Vergleichsbeispiel 5

40 Es wurde die gleiche Flotationsaufgabe wie in Beispiel 4 verwendet.

Die eingesetzte Sammlermischung enthielt als anionaktive Komponente das Na/NH<sub>4</sub>-Salz eines Monoalkylsulfosuccinats und ein Anlagerungsprodukt von 2 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlänge C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>. Das Sammlergemisch bestand aus 65 % des anionaktiven Tensides und 35 % des Fettalkoholethoxylats. Die Flotation wurde unter den im Beispiel 4 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Die Flotationsergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

50

55

Tabelle 3  
Flotation von Apatit

g/t	Beispiel	Flotationsstufe	Gesamtausbringen (%)	Wertmineralausbringen (%)	Gehalt (%) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
280	Vergl.-Bsp. 4	rt	72,6	10	1,7
		ct	5,0	11	26,3
		Conc.	22,4	79	42,3
		Aufgabe	100,0	100	12,0
200	Beispiel 4	rt	64,3	2	0,1
		ct	6,5	2	6,1
		Conc.	29,2	96	40,0
		Aufgabe	100,0	100	12,1
200	Vergl.-Bsp. 5	rt	76,3	27	4,2
		ct	5,2	7	15,7
		Conc.	18,5	66	41,7
		Aufgabe	100,0	100	11,7

rt = Berge der Vorflotation  
 ct = Berge der Reinigungsflotation (gesamt)  
 Conc. = Konzentrat

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Die in Tabelle 3 dargestellten Flotationsversuche zeigen deutlich, daß die Sammlerkombination gemäß Beispiel 4 eine Reduzierung der Sammlerdosierung um ca. 30 % bei erhöhtem Wertmineralausbringen ermöglicht. Eine entsprechende Sammlermischung gemäß Vergleichsbeispiel 5 erreicht nur ein wesentlich geringeres Apatitausbringen.

Beispiel 5

Die Flotationsaufgabe war ein Baryterz aus Frankreich mit hohem Schlammanteil, mit folgenden Hauptbestandteilen:

5

39 %	BaSO <sub>4</sub>
6,5 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
41,8 %	SiO <sub>2</sub>

10

Korngrößenverteilung der Flotationsaufgabe:

15

< 25 μm	87,2 %
25 - 40 μm	10,7 %
> 40 μm	2,1 %

20

Als anionaktive Komponente wurde das Natriumsalz eines Fettalkoholethersulfates auf Basis eines Anlagerungsproduktes von 3 Mol Ethylenoxid an einen gesättigten Fettalkohol der Kettenlänge C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub> eingesetzt, als endgruppenverschlossenes nichtionisches Tensid ein Fettalkoholpolyethylenglykol-n-butylether, basierend auf einem Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an einen Fettalkohol der Kettenlänge C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub> im Gewichtsverhältnis 9 : 1.

25

Die Versuche wurden wiederum in der Laborflotationszelle Modell D-1 der Firma Denver durchgeführt. Flotiert wurde bei einer Trübedichte von 500 g/l in Leitungswasser 16 °dH und bei einem pH-Wert von 9,5, der sich durch die Wasserglaszugabe einstellt. Die Wasserglasdosierung betrug 3000 g/t. Nach der Vorflotation (Dauer 6 min) wurde das Vorkonzentrat zweimal gereinigt. Flotiert wurde in allen Stufen bei 1 200 Upm.

30

Vergleichsbeispiel 6

Als Sammler wurde das Fettalkoholethersulfat aus Beispiel 5 eingesetzt. Die Flotation erfolgte unter den im Beispiel 5 angegebenen Bedingungen. Die Ergebnisse der Flotation sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

35

Vergleichsbeispiel 7

Es wurde die gleiche Flotationsaufgabe wie in Beispiel 5 verwendet.

Der eingesetzte Sammler war ein handelsüblicher Sammler für die Barytflotation auf Basis von Petrosulfonat. Die Flotation erfolgte unter den im Beispiel 5 angegebenen Bedingungen. Die Daten des Flotationsversuchs sind in Tabelle 4 angeführt.

40

45

50

55

Tabella 4  
Flotation von Baryt

g/t	Beispiel	Flotationsstufe	Gesamtaus- bringen (%)	Wertmineral- ausbringen (%)	Gehalt (%) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
200	Beispiel 5	rt	54,8	1	0,6
		ct	12,9	2	4,8
		Conc.	32,3	97	94,9
		Aufgabe	100,0	100	31,6
240	Vergl.-Bsp. 6	rt	58,2	1	0,4
		ct	11,2	4	12,1
		Conc.	30,6	95	94,6
		Aufgabe	100,0	100	30,5
600	Vergl.-Bsp. 7	rt	57,2	3	1,7
		ct	24,6	41	51,6
		Conc.	18,2	56	96,0
		Aufgabe	100,0	100	31,2

rt = Berge der Vorflotation

ct = Berge der Reinigungsflotation (gesamt)

Conc. = Konzentrat

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Im Vergleich zum allein eingesetzten Fettalkoholethersulfat ermöglicht die Sammlerkombination gemäß Beispiel 5 eine Verringerung der Sammlerdosierung - ohne Verluste an Barytausbringen - um 20 %.

Der handelsübliche Petrosulfonatsammler erreicht im Vergleich dazu trotz erheblich höherem Sammlerverbrauch nur ein sehr niedriges Barytausbringen.

Beispiel 6

Als Flotationsaufgabe wurde ein Fluoriterz eingesetzt, das bezüglich der Hauptbestandteile folgende Zusammensetzung hatte:

CaF <sub>2</sub>	70 %
SiO <sub>2</sub>	12 %
CaCO <sub>3</sub>	10 %.

Die Flotationsaufgabe hatte folgende Korngrößenverteilung:

< 25 μm	45,2 %
25 - 63 μm	29,9 %
63 - 100 μm	25,0 %
> 100 μm	0,9 %.

Das eingesetzte erfindungsgemäße Sammlergemisch enthielt als anionaktive Komponente eine technische Ölsäure. Als nichtionische Komponente wurde ein Fettalkoholpolyethylenglykol-n-butylether, basierend auf einem Anlagerungsprodukt von 5 Mol Ethylenoxid an ein Mol eines Fettalkoholgemisches der Kettenlänge C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub> eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von anionaktiver Komponente zur nichtionischen Komponente betrug 7 : 3. Die Gesamtdosierung des Sammlergemisches betrug 300 g/t.

Flotiert wurde in einer Laborflotationsmaschine der Fa. Denver Equipment (Modell D 1 mit einer 1-l-Zelle). Die Trübedichte betrug bei der Vorflotation 500 g/l, bei der Reinigungsflotation 300 g/l.

Als Drücker wurde Quebracho eingesetzt, wobei die Gesamtdosierung 1 500 g/t betrug, die in gleichen Teilen (je 500 g/t) in den 3 Schritten der Reinigungsflotation zugesetzt wurde.

Die Trübetemperatur betrug in allen Flotationsstufen 30 °C. Der pH-Wert der Trübe lag im Bereich von 8 bis 8,5. Die Konditionierungszeit betrug für Drücker und Sammler jeweils 5 Minuten. Das Konditionieren erfolgte bei einer Rührgeschwindigkeit von 1 400 Upm. Die Flotation wurde bei 1 200 Upm durchgeführt. Die Flotationszeit betrug 6 Minuten.

Die Ergebnisse der Flotation sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Vergleichsbeispiel 8

Es wurde die gleiche Flotationsaufgabe wie in Beispiel 6 verwendet.

Als Sammler wurde die im Beispiel 6 genannte technische Ölsäure in einer Gesamtdosierung von 650 g/t eingesetzt. Die Flotation erfolgte unter den im Beispiel 6 angegebenen Bedingungen. Die Ergebnisse der Flotation sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5

Flotation von Fluorit			
Beispiel	Gesamtdosierung (g/t)	CaF <sub>2</sub> -Ausbringen (%)	Konzentratgehalt CaF <sub>2</sub> (%)
Beispiel 6	300	88	93,3
Vergleichsbeispiel 8	650	89	92,3

Die in der Tabelle 5 dargestellten Flotationsergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäße Sammlerkombination gemäß Beispiel 6 ohne Minderung des Wertmineralausbringens und bei gleichbleibendem Konzentratgehalt eine erhebliche Reduktion der Sammlerdosierung ermöglicht.

Beispiel 7

Als Flotationsaufgabe diente ein Baryterz, das bezüglich seiner Hauptbestandteile die folgende Zusammensetzung aufwies:

EP 0 270 933 B1

Baryt	65 %
Silikate	20 %
Eisenoxide	10 %.

5

Die Korngrößenverteilung der Flotationsaufgabe lag bei 100 % < 75 µm.

Das zur Flotation verwendete Sammlergemisch gemäß Erfindung enthielt als anionaktive Komponente ein Natriumalkylsulfat, dessen Alkylrest von einen im wesentlichen aus C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen bestehenden Fettalkoholgemisch abgeleitet war. Die nichtionogene Komponente bestand aus einem

10

Fettalkoholpolyethylenglykol-n-butylether auf der Grundlage eines Anlagerungsproduktes von 5 Mol Ethylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlänge C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>. Das Gewichtsverhältnis von anionischer Komponente zu nichtionischer Komponente betrug 6 : 4. Die Gesamtdosierung des Sammlergemisches betrug 350 g/t.

15

Flotiert wurde in einer Laborflotationsmaschine der Firma Denver Equipment (Modell D 1 mit 1-l-Zellen). Die Trübedichte betrug 500 g/l. Als Drücker wurde Wasserglas mit einer Dosierung von 1 000 g/t verwendet. Flotiert wurde bei einem pH-Wert von ca 9, der sich durch die Wasserglaszugabe einstellte. Die Flotation wurde bei Raumtemperatur mit einer Vorflotationsstufe und einer Nachreinigungsstufe, d.h. in zwei Stufen durchgeführt. Die Konditionierungszeit betrug für Sammler und Drücker jeweils 5 Minuten. Die Flotationszeit betrug 6 Minuten. Konditionierung und Flotation wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von 1 200 Upm durchgeführt.

20

Die Ergebnisse der Flotation sind aus der Tabelle 6 ersichtlich.

Vergleichsbeispiel 9

25

Es wurde die gleiche Flotationsaufgabe wie in Beispiel 7 eingesetzt.

Als Sammler wurde das in Beispiel 7 beschriebene Natriumalkylsulfat allein in einer Gesamtdosierung von 450 g/t eingesetzt. Die Flotation des Baryterzes erfolgte im übrigen wie in Beispiel 7 beschrieben. Die Ergebnisse der Flotation sind in der Tabelle 6 wiedergegeben.

30

Tabelle 6

Flotation von Baryt			
Beispiel	Gesamtdosierung (g/t)	BaSO <sub>4</sub> -Ausbringen (%)	Konzentratgehalt BaSO <sub>4</sub> (%)
Beispiel 7	350	98	91,6
Vergleichsbeispiel 9	450	97	91,3

35

40

Die Flotationsergebnisse der Tabelle 6 zeigen, daß bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Sammlermischung mit einer deutlich verringerten Dosierung ein ebenso hohes BaSO<sub>4</sub>-Ausbringen erzielt werden kann, wie mit einer vorgegebenen Menge des Natriumalkylsulfatsammlers allein.

45

Beispiel 8

Die Flotationsaufgabe bestand aus einem Apatiterz, das bezüglich der Hauptbestandteile folgende Zusammensetzung hatte:

50

Magnetit	39 %
Apatit	18 %
Carbonate	11 %
Phlogopid	14 %
Olivin	9 %.

55

Die Flotationsaufgabe hatte folgende Korngrößenverteilung:

< 25 $\mu\text{m}$	18 %
25 - 100 $\mu\text{m}$	34 %
100 - 200 $\mu\text{m}$	43 %
200 $\mu\text{m}$	5 %.

5

Das eingesetzte erfindungsgemäße Sammlergemisch enthielt als anionaktive Komponente ein Acyllactylat auf Basis einer technischen Ölsäure. Die nichtionische Komponente bestand aus einem Anlagerungsprodukt von 5 Mol Ethylenoxid an ein Mol eines Fettalkoholgemisches der Kettenlänge  $C_{12}$  bis  $C_{18}$ . Das Gewichtsverhältnis von anionaktiver Komponente zur nichtionischen Komponente betrug 7 : 3. Die Gesamtdosierung des Sammlergemisches betrug 730 g/t.

10

Die Flotation wurde in einer Laborflotationsmaschine der Firma Denver Equipment (Modell D 1 mit einer 1,2-l-Zelle) bei ca 20 °C durchgeführt. Zur Herstellung der Trübe wurde hartes Wasser mit 945 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  und 1 700 ppm  $\text{Mg}^{2+}$  verwendet. Nach dem Aufschlämmen des Erzes in der Flotationszelle wurde der Magnetit mit einem Handmagneten entfernt, gewaschen und das Waschwasser in die Zelle zurückgeführt. Die Trübedichte betrug 500 g/l. Als Drücker wurde Wasserglas in einer Mengen von 2 000 g/t eingesetzt. Der pH-Wert der Trübe wurde auf 11 eingestellt. Flotiert wurde bei einer Rührgeschwindigkeit der Mischvorrichtung von 1 500 Upm. Die Flotationszeit betrug 6 Minuten. Nach der Vorflotation (rougher-Flotation) wurde das Vorkonzentrat zweimal nachgereinigt.

15

20

Die Ergebnisse der Flotation sind in der Tabelle 7 wiedergegeben.

#### Vergleichsbeispiel 10

Es wurde die gleiche Flotationsaufgabe wie in Beispiel 8 eingesetzt.

25

Als Sammler wurde das in Beispiel 8 beschriebene Acyllactylat allein und in einer Gesamtdosierung von 900 g/t eingesetzt. Die Flotation erfolgte im übrigen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 8. Die Ergebnisse des Flotationsversuchs sind in der Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

30

Flotation von Apatit			
Beispiel	Gesamtdosierung (g/t)	$\text{P}_2\text{O}_5$ -Ausbringen (%)	Konzentratgehalt $\text{P}_2\text{O}_5$ (%)
Beispiel 8	730	80	22,3
Vergleichsbeispiel 10	900	83	17,6

35

Die in der Tabelle 7 wiedergegebenen Flotationsergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäße Sammlerkombination gemäß Beispiel 8 - im Vergleich zu dem herkömmlichen Sammler des Vergleichsbeispiels 10 - ohne Minderung des  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Ausbringens eine beträchtliche Reduktion der Sammlerdosierung ermöglicht, wobei der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt im Flotationsprodukt noch verbessert wird.

40

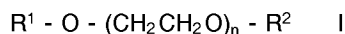
#### Patentansprüche

45

- Verwendung von Gemischen aus
  - mindestens einem Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether, der durch hydrophobe Reste endgruppenverschlossen ist, und
  - mindestens einem anionaktiven Tensid
 als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente a) mindestens einen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether der Formel I einsetzt,

50

55



in der  $\text{R}^1$  -einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest,

und n eine Zahl von 1 bis 30 bedeutet.

3. Verwendung flach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I R<sup>1</sup> einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.
- 5 4. Verwendung nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I n eine Zahl von 2 bis 15 ist.
- 10 5. Verwendung nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I R<sup>2</sup> einen n-Butylrest bedeutet.
- 15 6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) mindestens ein anionaktives Tensid aus der aus Fettsäuren, Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylsulfosuccinaten, Alkylsulfosuccinamiden, Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfonaten, Petroleumsulfonaten, Acyl-lactylaten, Alkylphosphaten und Alkyletherphosphaten bestehenden Gruppe einsetzt.
- 20 7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten a) : b) im Bereich von 1 : 20 bis 3 : 1, vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 1 liegt.
- 25 8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische aus a) und b) in Mengen von 50 bis 2000 g, vorzugsweise 100 bis 1500 g pro Tonne Roherz einsetzt.
- 30 9. Verfahren zur Abtrennung von nichtsulfidischen Mineralien aus einem Erz durch Flotation, bei dem man gemahlenes Erz mit Wasser zu einer Suspension vermischt, in die Suspension in Gegenwart eines Sammlersystems Luft einleitet und den entstandenen Schaum zusammen mit dem darin enthaltenen Mineral abtrennt, dadurch gekennzeichnet, daß man als Sammler Gemische aus
  - a) mindestens einem Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykoether, der durch hydrophobe Reste endgruppenverschlossen ist, und
  - b) mindestens einem anionaktiven Tensid
 einsetzt.
- 35 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische aus a) und b) in Mengen von 50 bis 2000 g pro Tonne Roherz einsetzt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Erz Scheelit, Baryt-, Apatit- oder Eisenerz einsetzt.

### Claims

- 40 1. The use of mixtures of
  - a) at least one alkyl or alkenyl polyethylene glycol ether end-capped by hydrophobic groups and
  - b) at least one anionic surfactant
 as collectors in the flotation of non-sulfidic ores.
- 45 2. The use claimed in claim 1, characterized in that at least one alkyl or alkenyl polyethylene glycol ether corresponding to formula I
 
$$R^1 - O - (CH_2CH_2O)_n - R^2 \quad I$$
 in which R<sup>1</sup> is a linear or branched alkyl or alkenyl radical containing 8 to 22 carbon atoms, R<sup>2</sup> is a linear or branched alkyl radical containing 1 to 8 carbon atoms or a benzyl radical and n is a number of 1 to 30, is used as component a).
- 55 3. The use claimed in claim 2, characterized in that, in formula I, R<sup>1</sup> is an alkyl or alkenyl radical containing 12 to 18 carbon atoms.
4. The use claimed in claims 2 and 3, characterized in that, in formula I, n is a number of 2 to 15.

5. The use claimed in claims 2 to 4, characterized in that, in formula I, R<sup>2</sup> is an n-butyl radical.
6. The use claimed in claims 1 to 5, characterized in that at least one anionic surfactant from the group consisting of fatty acids, alkyl sulfates, alkyl ether sulfates, alkyl sulfosuccinates, alkyl sulfosuccinamides, alkyl benzene sulfonates, alkyl sulfonates, petroleum sulfonates, acyl lactylates, alkyl phosphates and alkyl ether phosphates is used as component b).
7. The use claimed in claims 1 to 6, characterized in that the ratio by weight of component a) to component b) is in the range from 1:20 to 3:1 and preferably in the range from 1:10 to 1:1.
8. The use claimed in claims 1 to 7, characterized in that the mixtures of a) and b) are used in quantities of 50 to 2,000 g and preferably in quantities of 100 to 1,500 g per tonne crude ore.
9. A process for the separation of non-sulfidic minerals from an ore by flotation in which ground ore is mixed with water to form a suspension, air is introduced into the suspension in the presence of a collector system and the forth formed is separated off together with the mineral present therein, characterized in that mixtures of  
 a) at least one alkyl or alkenyl polyethylene glycol ether end-capped by hydrophobic groups and  
 b) at least one anionic surfactant  
 are used as collectors.
10. A process as claimed in claim 9, characterized in that the mixtures of a) and b) are used in quantities of 50 to 2,000 g per tonne crude ore.
11. A process as claimed in claims 9 and 10, characterized in that scheelite, baryta, apatite or iron ore is used as the ore.

### Revendications

1. Mise en oeuvre de mélanges de:  
 a) au moins un alkyl- ou un alcénylpolyéthylèneglycoléther comportant des groupements terminaux de fermeture hydrophobes et  
 b) au moins un tensioactif anionique  
 comme collecteur pour la flottation de minerais non sulfurés.
2. Mise en oeuvre selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise comme composante a) au moins un alkyl- ou un alcénylpolyéthylèneglycoléther de la formule I
- $$R^1 - O (CH_2CH_2O)_n - R^2 \quad I$$
- dans laquelle R<sup>1</sup> représente un radical alkyle ou alcényle comportant 8 à 22 atomes de carbone, R<sup>2</sup> correspond à un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée comprenant 1 à 8 atomes de carbone ou un radical benzyle, et n est un nombre de 1 à 30.
3. Mise en oeuvre selon la revendication 2, caractérisée en ce que dans la formule I, R<sup>1</sup> représente un résidu alkyle ou alcényle comportant 12 à 18 atomes de carbone.
4. Mise en oeuvre selon les revendications 2 et 3, caractérisée en ce que dans la formule I, n représente un nombre de 2 à 15.
5. Mise en oeuvre selon les revendications 2 à 4, caractérisée en ce que dans la formule I, R<sup>2</sup> correspond à un résidu n-butyle.
6. Mise en oeuvre selon les revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'on utilise comme composante b) au moins un tensioactif anionique appartenant au groupe constitué des acides gras, alkylsulfates, alkyléthersulfates, alkylsulfosuccinates, alkylsulfosuccinamides, alkylbenzènesulfonates, alkylsulfonates, sulfonates de pétrole, acyllactylates, alkylphosphates et alkylétherphosphates.

## EP 0 270 933 B1

7. Mise en oeuvre selon les revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le rapport pondéral des composants a):b) se situe dans l'intervalle de 1:20 à 3:1, de préférence dans la plage allant de 1:10 à 1:1.
- 5 8. Mise en oeuvre selon les revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les mélanges de a) et b) sont utilisés en quantités allant de 50 à 2000 g, de préférence de 100 à 1500 g, par tonne de minerai brut.
9. Procédé de séparation par flottation de minéraux non sulfurés à partir d'un minerai, dans lequel le minerai broyé est mélangé avec de l'eau pour former une suspension, de l'air est introduit dans la  
10 suspension en présence d'un système collecteur et la mousse formée est séparée conjointement avec le minerai qu'elle contient, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme collecteur des mélanges de
- 15 a) au moins un alkyl- ou un alcénylpolyéthylèneglycoléther comportant des groupements terminaux de fermeture hydrophobes et  
b) au moins un tensioactif anionique.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les mélanges de a) et de b) sont mis en oeuvre en proportions de 50 à 2000 g par tonne de minerai brut.
- 20 11. Procédé selon les revendications 9 et 10, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme minerai de la schéelite, du minerai de baryte, d'apatite ou de fer.

25

30

35

40

45

50

55