

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 344 553
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **89109118.3**

(51)

Int. Cl.4: **B03D 1/00**

(22)

Anmeldetag: **20.05.89**

(30)

Priorität: **31.05.88 DE 3818482**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.12.89 Patentblatt 89/49

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT SE

(71)

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72)

Erfinder: **von Rybinski, Wolfgang, Dr.**
Leinenweberweg 12
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Köster, Rita**
Taubenstrasse 7
D-4000 Düsseldorf(DE)

(54)

Tensidmischungen als Sammler für die Flotation nichtsulfidischer Erze.

(57)

Fettalkoholpolyglykoether, die durch hydrophobe Reste endgruppenverschlossen sind, werden bei der Flotation nichtsulfidischer Erze als Co-Sammler zusammen mit kationischen und/oder ampholytischen Tensidkomponenten eingesetzt.

EP 0 344 553 A1

Tensidmischungen als Sammler für die Flotation nichtsulfidischer Erze

Die Erfindung betrifft die Verwendung von endgruppenverschlossenen Fettalkoholpolyethylenglykolethern als Co-Sammler zu kationischen und/oder ampholytischen Tensiden bei der Flotation nichtsulfidischer Erze.

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 Metalloxide, 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 vermahlen und in Wasser suspendiert. Anschließend gibt man normalerweise Sammler, häufig in Verbindung mit Schäumern und gegebenenfalls weiteren Hilfsreagenzien wie Reglern, Drückern (Desaktivatoren) und/oder Belebarn (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-aktive, kationaktive und ampholytische Tenside als Sammler eingesetzt. Im Unterschied zu anionaktiven, kationaktiven und ampholytischen 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. C. 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 kationaktiven und ampholytischen Sammler führen in vielen Fällen bei ökonomisch vertretbaren Sammlermengen zu keinem befriedigenden Ausbringen der Wertminerale.

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.

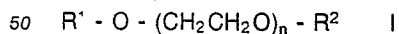
Es wurde gefunden, daß bestimmte endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyethylenglykolether sehr wirkungsvolle Zusätze zu kationischen und ampholytischen Tensiden, die als Sammler für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen bekannt sind, im Sinne von Co-Sammlern darstellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Gemischen aus

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

b) mindestens einem kationischen oder ampholytischen 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^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 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-PS 2 856 434, DE-AS 15 20 647, DE-OS 25 56 527, DE-OS 30 11 237, EP-A-00 30 397 und DE-OS 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-OS 33 15 951).

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden endgruppenverschlossenen Alkyl- 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-Eicosanol, n-Docosanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, 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 R¹ 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-PS 2 856 434, DE-AS 15 20 647, DE-OS 25 56 527, DE-OS 30 11 237, EP-A-00 30 397 und DE-OS 33 15 951) bekannten Verfahren durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Veretherung der freien Hydroxylgruppen unter den bekannten Bedingungen der Williamsonschen Ethersynthese mit geradkettigen oder verzweigten C₁ bis C₈-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-OS 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) kationische und ampholytische Tenside in Betracht, die an sich als Sammler für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen bekannt sind.

Wenn erfindungsgemäß kationische Tenside als Komponente b) eingesetzt werden sollen, so kommen insbesondere primäre aliphatische Amine, mit α -verzweigten Alkylresten substituierte Alkylendiamine, hydroxyalkylsubstituierte Alkylendiamine und wasserlösliche Säureadditionssalze dieser Amine sowie quartäre Ammoniumverbindungen in Betracht.

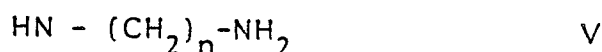
Als primäre aliphatische Amine eignen sich vor allem die von den Fettsäuren der nativen Fette und Öle abstammenden Fettamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise n-Octylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Octadecylamin, n-Eicosylamin, n-Docosylamin, n-Hexadecenylamin und n-Octadecenylamin. Die genannten Amine können einzeln als Komponente b) verwendet werden. Normalerweise werden jedoch Amingemische eingesetzt, deren Alkyl- und/oder Alkenylreste aus dem Fettsäureanteil von Fetten und Ölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs herkommen. Solche Amingemische lassen sich bekanntlich aus den durch Fettsäurespaltung gewonnenen Fettsäuren der nativen Fette und Öle über die zugehörigen Nitrile durch Reduktion mit Natrium und Alkoholen oder durch

katalytische Hydrierung gewinnen. Beispiele hierfür sind 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
5 der Formel V,



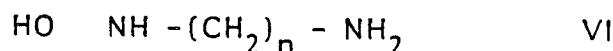
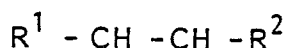
10



in der R und R' gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylreste bedeuten und in der n
15 = 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 VI,

20

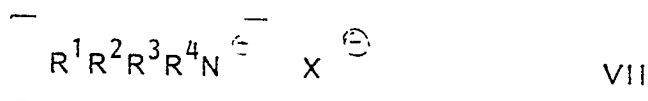


25

in der R¹ und R² Wasserstoff und/oder unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei die Summe der Kohlenwasserstoffatome in R¹ 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
30 987 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 Unterschluß an Säure durchgeführt werden kann, erhalten. Geeignete Säuren sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Die für die Verwendung als Komponente b) geeigneten quartären Ammoniumverbindungen entsprechen
35 der Formel VII,



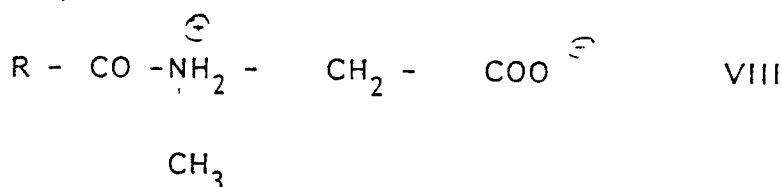
40

in der R¹ einen vorzugsweise geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, R² einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, R³ und R⁴ jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 2
45 Kohlenstoffatomen, die gleich oder verschieden sein können, und X ein Halogenidanion, insbesondere ein Chloridion darstellen. In bevorzugten quartären Ammoniumverbindungen ist R¹ ein Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen; R², R³ und R⁴ sind gleich und entweder Methyl- oder Ethylreste; X ist ein Chloridion.

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

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

55

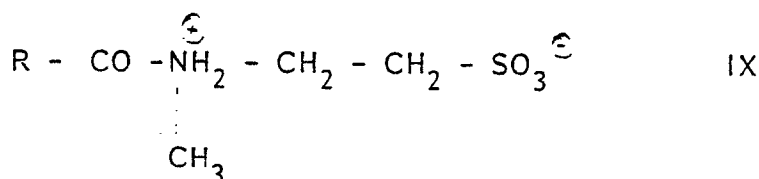


5

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 IX,

15

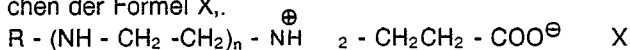


20

in der R eine 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.

25

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

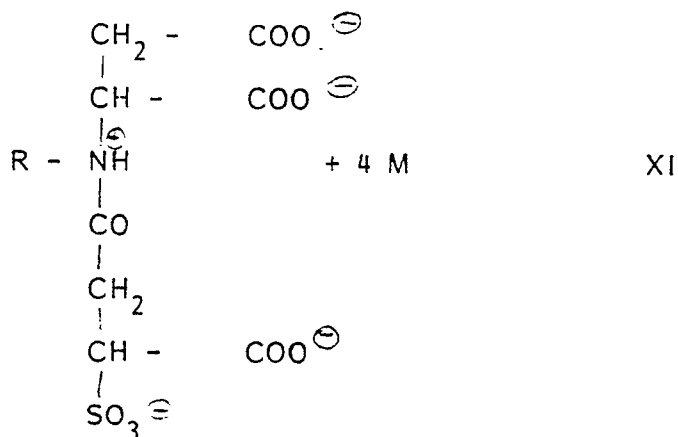


in der n Null oder eine Zahl von 1 bis 4 sein kann, während R einen Alkyl- oder Acylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, bedeutet. Bei den genannten N-substituierten Aminopropionsäuren handelt es sich ebenfalls um bekannte und auf bekanntem Weg herstellbare Verbindungen. Bezüglich ihrer Verwendung als Sammler bei der Flotation wird auf H. Schubert, loc. cit. und auf Int. J. Min. Proc. 9 (1982), S. 353-384, insbesondere S. 380, verwiesen.

30

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

35



40

45

50

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-alkylsulfosuccinamate 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.

55

In den erfindungsgemäß zu verwendenden Gemischen aus endgruppenverschlossenen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolethern und kationischen und/oder ampholytischen Tensiden liegt das Gewichtsver-

hältnis 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 kationischen oder ampholytischen 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 kationischen oder ampholytischen 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.

Beispiele

Beispiel 1

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

8,9 %	P_2O_5
43,3 %	SiO_2
4,0 %	Fe_2O_3

Eingesetzt wurde eine Siebfraktion der Korngröße 100 bis 200 μm . Bei der Flotation sollte der als Apatit vorliegende Phosphor angereichert werden.

Als Sammler wurden folgende Substanzen oder Substanzgemische eingesetzt:

5

Sammler A bis C

Die Sammler A bis C bestanden aus Gemischen von

- 10 a) Ölsäuresarkosid und
b) einem Fettalkoholpolyethylenglykol-n-butylether auf der Basis eines Anlagerungsproduktes von 5 Mol Ethylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlänge C_{12} - C_{18} im Gewichtsverhältnis $a : b = 3 : 1$ (A), $2 : 1$ (B) und $1 : 1$ (C).

15 Sammler D (Vergleichssubstanz)

Ölsäuresarkosid

20

Die Flotationsversuche wurden in einer modifizierten Hallimond-Röhre (Mikroflotationszelle) nach B. 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 Minuten. Während der Flotation wurde ein
25 Luftstrom mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 4 ml/min durch die Trübe geleitet. Die Flotationsdauer betrug in allen Versuchen 12 Minuten. Der pH-Wert lag bei 9,5. Die Sammler A bis D wurden jeweils in einer Gesamtdosierung von 150 g/t eingesetzt.

Die Ergebnisse der Flotationsversuche sind in der Tabelle I wiedergegeben.

30

TABELLE I

35

Flotation von Apatit aus Abgängen der Eisenerzaufbereitung			
Sammler	Verhältnis a : b	P_2O_5 -Ausbringen %	P_2O_5 -Gehalt im Konzentrat (%)
A	3 : 1	91	27,1
B	2 : 1	102*	24,2
C	1 : 1	94	27,5
D**	1 : 0	57	29

40

*) der geringfügig über 100 % liegende Ausbringenswert ist durch die Ungenauigkeit der Analysenmethode bedingt.

**) Vergleichssammler

45

Ergebnis

50

Durch den Zusatz des Fettalkoholpolyethylenglykol-n-butylethers zu dem bekannten Sammler Ölsäuresarkosid wird bei gleichbleibender Sammlerdosierung die Selektivität zwar leicht verringert, das Ausbringen jedoch sehr stark erhöht.

55

Beispiel 2

Als Flotationsaufgabe wurde die in Beispiel 1 beschriebene Siebfraktion aus den Abgängen der Eisenerzaufbereitung eingesetzt.

Als Sammler wurden folgende Substanzgemische eingesetzt:

Sammler E bis G

Die Sammler E bis G bestanden aus Gemischen von

- a) N-(1,2-Dicarboxyethyl)-N-octadecylsuccinamat (handelsüblich) und
 b) einem Fettalkoholpolyethylenglykol-n-Butylether auf der Basis eines Anlagerungsproduktes von 5 Mol Ethylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlänge C_{12} - C_{18} im Gewichtsverhältnis $a : b = 3 : 1$ (E), $2 : 1$ (F) und $1 : 1$ (G).

10 Sammler H (Vergleichssubstanz)

N-(1,2-Dicarboxyethyl)-N-octadecylsuccinamat (handelsüblich)

15

Die Flotationsversuche wurden in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise durchgeführt mit der Abänderung, daß hier die Sammlergemische jeweils in einer Gesamtdosierung von 100 g/t eingesetzt wurden.

Die bei den Flotationsversuchen erhaltenen Daten sind der Tabelle II zu entnehmen.

20

TABELLE II

25

Flotation von Apatit aus Abgängen der Eisenerzaufbereitung			
Sammler	Verhältnis a : b	P ₂ O ₅ -Ausbringen %	P ₂ O ₅ -Gehalt im Konzentrat (%)
E	3 : 1	90	29,7
F	2 : 1	82	29,8
G	1 : 1	85	29,5
H*	1 : 0	71	31

30

*) Vergleichssammler

35

Ergebnis

Bei gleichbleibender Gesamtdosierung führen die erfindungsgemäßen Sammlergemische im Vergleich zu der allein eingesetzten Vergleichssubstanz bei nur wenig veränderter Selektivität zu einer deutlichen Erhöhung des P₂O₅-Ausbringens.

40

Beispiel 3

45

Als Flotationsaufgabe diente die in Beispiel 1 beschriebene Siebfraction aus den Abgängen der Erzaufbereitung.

Als Sammler wurden folgende Substanzen und Substanzgemische eingesetzt:

50

Sammler I bis K

Die Sammler I bis K bestanden aus Gemischen von

- a) N-(1,2-Dicarboxyethyl)-N-octadecylsuccinamat und
 b) einem Fettalkoholpolyethylenglykol-n-Butylether auf der Basis eines Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an ein Mol eines Fettalkoholgemisches der Kettenlänge C_{12} - C_{18} .

55

Die Flotationsversuche wurden in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise durchgeführt mit der Abwand-

lung, daß hier die Sammlergesamtdosierung jeweils 100 g/t betrug.

Die Ergebnisse der Flotationsversuche sind in der Tabelle III wiedergegeben. Zum Vergleich sind die mit dem Sammler H in Beispiel 2 erzielten Werte in der Tabelle III angegeben.

TABELLE III

Flotation von Apatit aus Abgängen der Eisenerzaufbereitung			
Sammler	Verhältnis a : b	P ₂ O ₅ -Ausbringen %	P ₂ O ₅ -Gehalt im Konzentrat (%)
I	3 : 1	98	29,1
J	2 : 1	99	29,0
K	1 : 1	96	29,0
H*	1 : 0	71	31,0

*) Vergleichssammler

Ergebnis

Im Vergleich zu dem allein eingesetzten N-(1,2-Dicarboxyethyl)-N-octadecylsuccinamat (H*) führen die erfindungsgemäßen Gemische bei gleichbleibender Gesamtdosierung zu einer deutlichen Erhöhung des P₂O₅-Ausbringens bei nur wenig verminderter Selektivität.

Beispiel 4

Als Modell für ein Erz, das mit kationischen Tensiden flотиert werden kann, wurde reiner Quarzsand eingesetzt. Die Korngröße der Flotationsaufgabe lag unterhalb von 250 µm.

Als erfindungsgemäßer Sammler wurde ein Gemisch aus

a) Lauryltrimethylammoniumchlorid und

b) einem Fettalkoholpolyethylenglykol-n-Butylether auf der Basis eines Anlagerungsproduktes von 5 Mol Ethylenoxid an ein Mol eines Fettalkoholgemisches der Kettenlänge C₁₂-C₁₈

Im Gewichtsverhältnis von a : b = 2 : 1 (Sammler L) eingesetzt. Als Vergleichssubstanz diente Lauryldimethylammoniumchlorid ohne Zusatz (Sammler M).

Die Flotationsversuche wurden in der in Beispiel 1 angegebenen Weise durchgeführt mit der Abwandlung, daß hier das Sammlergemisch bzw. der Sammler jeweils in einer Gesamtdosierung von 100 g/t eingesetzt wurde. Die Flotationsdauer betrug 2 bzw. 12 Minuten.

Die gefundenen Ergebnisse sind in der Tabelle IV wiedergegeben.

TABELLE IV

Flotation von reinem Quarzsand			
Sammler	Verhältnis a : b	Ausbringen an Quarzsand	
		nach 2 Min.	nach 12 Min.
L	2 : 1	42	62
M*	1 : 0	16	43

*) Vergleichssammler

Ergebnis

Das erfindungsgemäße Sammlergemisch bewirkt gegenüber dem allein eingesetzten Lauryltrimethylammoniumchlorid bei der gleichen Sammlerdosierung eine starke Erhöhung des Gesamtausbringens, insbesondere bei kurzen Flotationszeiten. Die Zumischung des Fettalkoholpolyethylenglykol-n-butylethers hat damit auch einen positiven Einfluß auf die Flotationskinetik.

Ansprüche

10

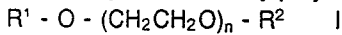
1. Verwendung von Gemischen aus

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

b) mindestens einem kationischen oder ampholytischen Tensid

15 als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente a) mindestens einen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether der Formel I einsetzt,



in der R^1 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, und n eine Zahl von 1 bis 30 bedeutet.

20

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I R^1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.

4. Verwendung nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I n eine Zahl

25

von 2 bis 15 ist.

5. Verwendung nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I R^2 einen n-Butylrest bedeutet.

6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) mindestens ein kationisches Tensid aus der aus primären aliphatischen Aminen, mit α -verzweigten Alkylresten substituierten Alkylendiaminen, hydroxyalkylsubstituierten Alkylendiaminen und wasserlöslichen Säureadditionssalzen dieser Amine sowie quartären Ammoniumverbindungen bestehenden Gruppe einsetzt.

30

7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) mindestens ein ampholytisches Tensid aus Sarkosiden, Tauriden, N-substituierten Aminopropionsäuren und N-(1,2-Dicarboxyethyl)-N-alkylsulfosuccinamaten bestehenden Gruppe einsetzt.

35

8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, 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.

9. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 8, 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.

10. Verfahren zur Abtrennung von nichtsulfidischen Mineralien aus einem Erz durch Flotation, bei dem man gemahlene 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

40

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

45

b) mindestens einem kationischen oder ampholytischen Tensid einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische aus a) und b) in Mengen von 50 bis 2000 g pro Tonne Roherz einsetzt.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Erz Scheelit, Baryt-, Apatit- oder Eisenerz einsetzt.

50



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 107 561 (ELF) * Seite 1, Zeilen 1-3; Ansprüche 4-7 * ---	1-4,10	B 03 D 1/00
A	GB-A- 782 107 (ANZIN) * Seite 1, Zeilen 10-84; Seite 2, Zeilen 3-9 * ---	1,2,10	
A	US-A-3 865 718 (C. TVETER et al.) * Spalte 1, Zeile 23 - Spalte 2, Zeile 27 * ---	1,10	
A	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, Woche 8601, 21. Januar 1986, Nr. 86-005601/01, Derwent Publications Ltd, London, GB; & SU-A-1162 495 (BELORUSS KIROV TECHN INS) 23-06-1985 ---	1,10	
A	EP-A-0 201 815 (HENKEL) * Seite 1, Zeilen 4-9; Seite 17, Zeilen 13-21; Ansprüche 1-9 * ---	1,6-12	
A,D	DE-A-3 315 951 (HENKEL) * Anspruch 1 * ---	1,2,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A,P	EP-A-0 270 933 (HENKEL) * Ansprüche 1-11 * -----	1-5,8-12	B 03 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-07-1989	Prüfer LAVAL J.C.A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nicht-schriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			