



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
01.07.92 Patentblatt 92/27

⑤① Int. Cl.⁵ : **B03D 1/00**

②① Anmeldenummer : **89109118.3**

②② Anmeldetag : **20.05.89**

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

③⑩ Priorität : **31.05.88 DE 3818482**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
06.12.89 Patentblatt 89/49

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
01.07.92 Patentblatt 92/27

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :
DE ES FR SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 107 561
EP-A- 0 201 815
EP-A- 0 270 933
DE-A- 3 315 951

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
GB-A- 782 107
US-A- 3 865 718
SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, Woche
8601, 21. Januar 1986, Nr. 86-005601/01, Der-
went Publications Ltd, London, GB; &SU-
A-1162 495 (BELORUSS KIROV TECHN INS)
23-06-1985

⑦③ Patentinhaber : **Henkel**
Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf 1 (DE)

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

EP 0 344 553 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 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 Tallöfetsäure 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.

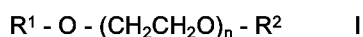
Es wurde gefunden, daß bestimmte endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyethylenglykolether sehr wirkungsvolle Zusätze zu kationischen und ampholytischen Tensiden, die als Sammler für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen bekannt sind, im Sinne von Co-Sammlern darstellen.

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-A- 2 856 434, DE-P-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)

5 Reinigungsprozesse mit starker Beanspruchung (siehe beispielsweise DE-A-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-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 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.

30 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-P-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 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-A-33 15 951 beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolether eingesetzt, die mit n-Butylgruppen endgruppenverschlossen sind.

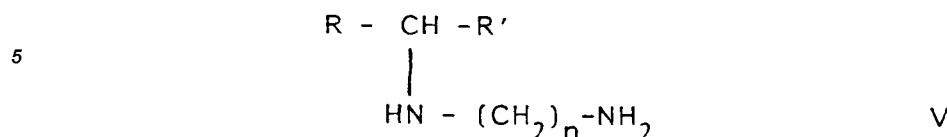
In den erfindungsgemäß zu verwendenden Tensidgemischen kommen als Komponenten b) kationische und ampholytische Tenside in Betracht, die an sich als Sammler für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen bekannt sind.

45 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.

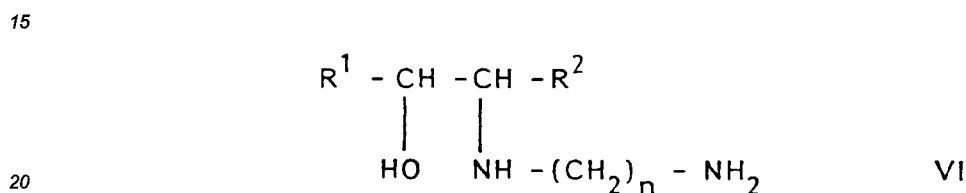
Die für die Verwendung als Komponente b) geeigneten alkylsubstituierten Alkylendiamine entsprechen der

Formel V,



in der R und R' gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylreste bedeuten und in der n = 2 bis 4 ist. Die Herstellung dieser Verbindungen und ihre Verwendung bei der Flotation ist in der DD-A-64 275 beschrieben.

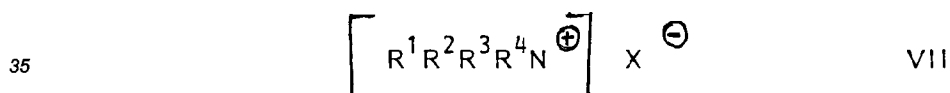
Die für die Verwendung als Komponente b) geeigneten hydroxyalkylsubstituierten Alkyldiamine entsprechen der Formel VI,



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-A-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 Unterschluß an Säure durchgeführt werden kann, erhalten. Geeignete Säuren sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

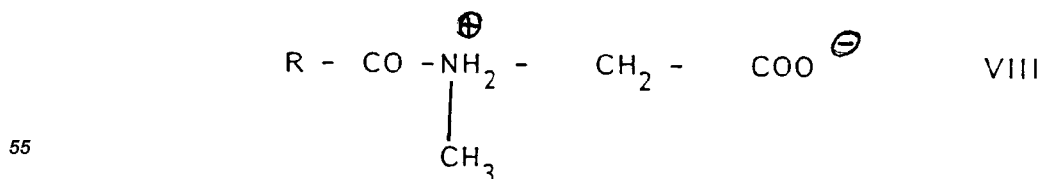
Die für die Verwendung als Komponente b) geeigneten quartären Ammoniumverbindungen entsprechen der Formel VII,



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 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 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.

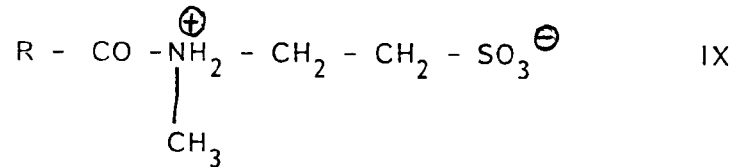
Die für die Verwendung als Komponente b) geeigneten Sarkoside entsprechen der Formel VIII,



in der R einen Alkylrest mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 11 bis 17 Kohlenstoffatomen, bedeutet.

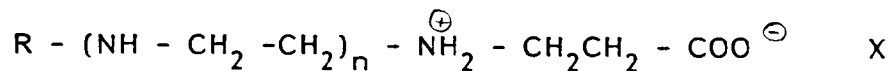
Diese Sarkoside stellen bekannte Verbindungen dar, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können. Bezüglich ihrer Verwendung bei der Flotation wird auf H. Schubert, Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, 2. Aufl., Leipzig 1977, S. 310-311, und die darin zitierten Literaturstellen verwiesen.

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



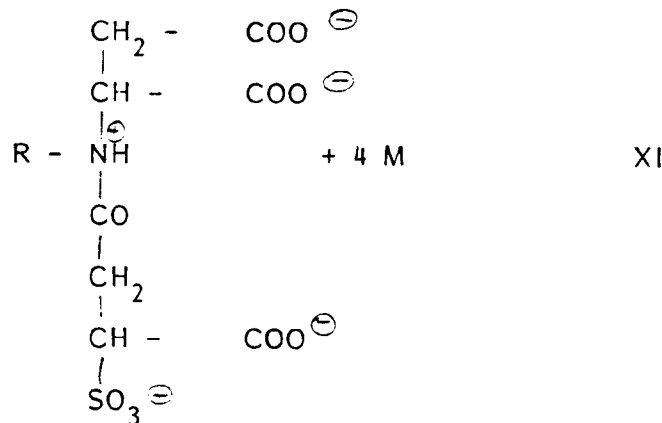
in der R eine Alkylrest mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 11 bis 17 Kohlenstoffatomen, bedeutet. Diese Tauride stellen bekannte Verbindungen dar, die nach bekannten Verfahren erhalten werden können. Die Verwendung von Tauriden bei der Flotation ist bekannt, siehe H. Schubert, loc. Cit.

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.

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



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.

In den erfindungsgemäß zu verwendenden Gemischen aus endgruppenverschlossenen Alkyl- oder Alkenylpolyethylenglykolethern und kationischen und/oder ampholytischen 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 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:

Sammler A bis C

Die Sammler A bis C bestanden aus Gemischen von

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).

Sammler D (Vergleichssubstanz)Ölsäuresarkosid

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 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.

TABELLE IFlotation von Apatit aus Abgängen der Eisenerzaufbereitung

| Sammler | Verhältnis a : b | P ₂ O ₅ -Ausbringen % | P ₂ O 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 |

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

**) Vergleichssammler

Ergebnis

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.

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 C₁₂-C₁₈

im Gewichtsverhältnis a : b = 3 : 1 (E), 2 : 1 (F) und 1 : 1 (G).

Sammler H (Vergleichssubstanz)

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

- 5 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.

TABELLE II

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 |

*) Vergleichssammler

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.

Beispiel 3

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

Als Sammler wurden folgende Substanzen und Substanzgemische eingesetzt:

Sammler I bis K

Die Sammler I bis K bestanden aus Gemischen von

- N-(1,2-Dicarboxyethyl)-N-octadecylsuccinamat und
- einem Fettalkoholpolyethylenglykol-n-Butylether auf der Basis eines Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an ein Mol eines Fettalkoholgemisches der Kettenlänge C₁₂-C₁₈.

Die Flotationsversuche wurden in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise durchgeführt mit der Abwandlung, 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 IIIFlotation 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.

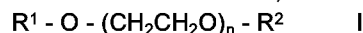
Patentansprüche

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
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 R¹ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, und n eine Zahl von 1 bis 30 bedeutet.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I R¹ 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 von 2 bis 15 ist.

5. Verwendung nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I R² 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.

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.

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 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 Alkenylpolyethylenglykolether, der durch hydrophobe Reste endgruppenverschlossen ist, und

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.

Claims

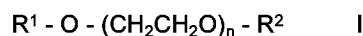
1. The use of mixtures of

a) at least one alkyl or alkenyl polyethylene glycol ether end-capped by hydrophobic groups and

b) at least one cationic or ampholytic surfactant

as collectors in the flotation of non-sulfidic ores.

2. The use claimed in claim 1, characterized in that at least one alkyl or alkenyl polyethylene glycol ether corresponding to formula I



in which R¹ is a linear or branched alkyl or alkenyl radical containing 8 to 22 carbon atoms, R² 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).

3. The use claimed in claim 2, characterized in that, in formula I, R¹ 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, R² is an n-butyl radical.

6. The use claimed in claims 1 to 5, characterized in that at least one cationic surfactant from the group consisting of primary aliphatic amines, alkylenediamines substituted by a-branched alkyl radicals, hydroxyalkyl-substituted alkylenediamines and water-soluble acid addition salts of these amines and also quaternary ammonium compounds is used as component b).

7. The use claimed in claims 1 to 5, characterized in that at least one ampholytic surfactant from the group consisting of sarcosides, taurides, N-substituted aminopropionic acids and N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-alkylsulfosuccinates is used as component b).

8. The use claimed in claims 1 to 7, 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.

9. The use claimed in claims 1 to 8, 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.

10. 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 cationic or ampholytic surfactant

are used as collectors.

11. A process as claimed in claim 10, characterized in that the mixtures of a) and b) are used in quantities of 50 to 2,000 g per tonne crude ore.

12. A process as claimed in claims 10 and 11, characterized in that scheelite, baryta, apatite or iron ore is used as the ore.

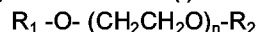
Revendications

1. Utilisation de mélanges de

a) au moins un éther d'alcoyl- ou d'alcénylpolyéthylèneglycol qui est bloqué sur les groupements terminaux par des restes hydrophobes, et

b) au moins un agent tensio-actif cationique ou ampholytique, comme collecteur pour la flottation des minerais non sulfurés.

5 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on met en oeuvre comme composant a) au moins un alcoyl- ou alcénylpolyéthylèneglycol de formule (I) :



dans laquelle R¹ signifie un radical alcoyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, ayant de 8 à 22 atomes de carbone, R² signifie un radical alcoyle linéaire ou ramifié ayant 1 à 8 atomes de carbone ou un radical benzyle, et n est un nombre allant de 1 à 30.

10 3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que dans la formule (I), R¹ signifie un radical alcoyle ou alcényle avec 12 à 18 atomes de carbone

4. Utilisation selon les revendications 2 et 3, caractérisée en ce que dans la formule (I), n est un nombre allant de 2 à 15.

15 5. Utilisation selon les revendications 2 à 4, caractérisée en ce que dans la formule (I) R² signifie un radical n-butyle.

6. Utilisation selon les revendications 1 à 5, caractérisée en ce que comme composant b) on met en oeuvre au moins un agent tensio-actif cationique choisi dans le groupe constitué par les amines primaires aliphatiques, avec des alcoylènediamines substituées par des radicaux alcoyle α -ramifiés, des alcoylènediamines substituées par un hydroxylalcoyle et des sels d'addition d'acide, hydrosolubles de ces amines ainsi que des dérivés d'ammonium quaternaire.

7. Utilisation selon les revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'on met en oeuvre comme composant b) au moins un agent tensio-actif ampholytique choisi dans le groupe constitué par les sarcosides, les taurides, les acides aminopropioniques N-substitués et les N-(1,2-dicarboxyéthyl)-N-alcoylsulfosuccinamates.

25 8. Utilisation selon les revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le rapport pondéral des composants a:b se situe dans la zone allant de 1:20 à 3:1, de préférence dans la zone allant de 1:10 à 1:1.

9. Utilisation selon les revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'on met en oeuvre les mélanges de a) et de b) en quantités allant de 50 à 2000 g, de préférence de 100 à 1500 g par tonne de minerai brut.

30 10. Procédé de séparation des minéraux non sulfurés à partir d'un minerai par flottation, dans lequel on mélange un minerai broyé avec de l'eau pour former une suspension, on introduit dans la suspension de l'air en présence d'un système de collecteurs et l'on sépare la mousse formée ensemble avec le minerai qui y est contenu, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme collecteur, des mélanges de :

a) au moins un alcoyl- ou alcénylpolyéthylèneglycoléther qui est bloqué sur les groupes terminaux par des restes hydrophobes et,

35 b) au moins un agent tensio-actif cationique ou ampholytique.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre les mélanges à base de a) et de b) en quantités de 50 à 2000 g par tonne de minerai brut.

12. Procédé selon les revendications 10 et 11, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme minerai, de la scheelite, un minerai de baryte, un minerai d'apatite ou un minerai de fer.

40

45

50

55