

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89119493.8**

51 Int. Cl.⁵: **B03D 1/012**

22 Anmeldetag: **20.10.89**

30 Priorität: **29.10.88 DE 3836891**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.05.90 Patentblatt 90/20

84 Benannte Vertragsstaaten:
ES

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

72 Erfinder: **Behler, Ansgar, Dr.**
Siegfriedstrasse 80
D-4250 Bottrop(DE)
Erfinder: **Köster, Rita**
Taubenstrasse 7
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Von Rybinski, Wolfgang, Dr.**
Leinenweberweg 12
D-4000 Düsseldorf(DE)

54 **Grenzflächenaktive Fettsäureester- und/oder Fettsäurederivate als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen.**

57 Grenzflächenaktive Fettsäureester- und/oder Fettsäurederivate, dadurch erhältlich, daß man epoxidierte Fettsäureester mit 1 bis 3 Mol Schwefeltrioxid pro Mol Epoxidsauerstoff bei 20 bis 100 °C umsetzt, das Umsetzungsprodukt (A) mit nucleophilen Reagenzien zur Reaktion bringt und gegebenenfalls die Esterbindung verseift, werden als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen verwendet.

EP 0 368 061 A1

Grenzflächenaktive Fettsäureester- und/oder Fettsäurederivate als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von grenzflächenaktiven Fettsäureester- und/oder Fettsäurederivaten, die man über die Umsetzung von epoxidierten Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid, nachfolgende Reaktion mit nucleophilen Reagenzien und gegebenenfalls Verseifung der Esterbindung erhalten kann, als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen.

5 Die Abtrennung von Wertmineralien von der Gangart durch Flotation ist 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 suspendiert. 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 fein gemahlene 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.

Die Verwendung von anionaktiven Tensiden als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen ist an sich Stand der Technik. Bekannte anionaktive Sammler sind beispielsweise gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfosuccinate, Alkylsulfosuccinamate, Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfonate, Petroleumsulfonate, Acyllatylate, Alkylphosphate und Alkyletherphosphate.
 25

Bei der Aufbereitung nichtsulfidischer Erze durch Flotation ist - bedingt durch die je nach Herkunft stark schwankende Zusammensetzung des zu trennenden Rohmaterials - eine Vielzahl von Trennaufgaben zu bewältigen. Die zu trennenden Minerale sind häufig sehr fein miteinander verwachsen und weisen dazu
 auch noch große chemische Ähnlichkeit auf. Demzufolge besteht für die erfolgreiche Durchführung solcher
 30 Flotationsverfahren ein großer Bedarf an selektiv wirkenden Reagenzien, insbesondere von selektiv wirkenden Sammlern.

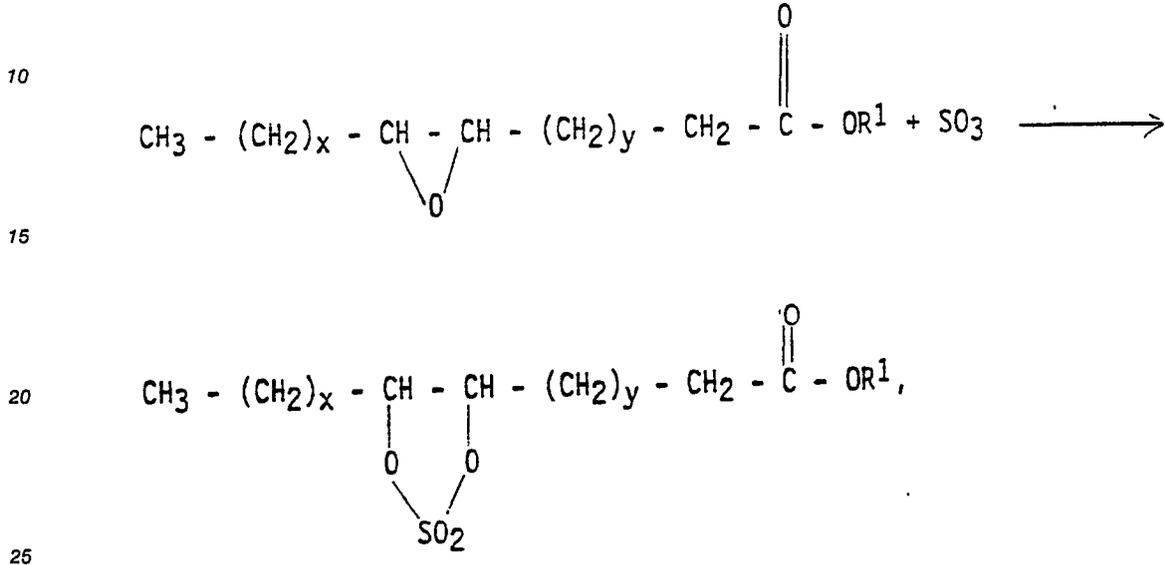
Es wurde gefunden, daß sich grenzflächenaktive Fettsäureester- und/oder Fettsäurederivate, wie sie über die Umsetzung von epoxidierten Estern ungesättigter Fettsäuren mit Schwefeltrioxid und nachfolgende
 35 Reaktion mit nucleophilen Reagenzien sowie - im Falle der Fettsäurederivate (Di-Salze) - Verseifung der Esterbindung erhalten werden können, bei der Verwendung als Sammler für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen hinsichtlich der Selektivität Vorteile gegenüber bekannten anionischen Standard-Flotations-
 40 sammlern zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb die Verwendung von grenzflächenaktiven Fettsäureester- und/oder Fettsäurederivaten, die dadurch erhältlich sind, daß man epoxidierte Fettsäureester mit 1 bis 3
 40 Mol Schwefeltrioxid pro Mol Epoxidsauerstoff bei 20 bis 100 °C umsetzt, das Umsetzungsprodukt (A) mit nucleophilen Reagenzien zur Reaktion bringt und gegebenenfalls die Esterbindung verseift; als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen.

Die hier als Sammler vorgeschlagenen Substanzen sind aus der DE-A-36 12 481 bekannt. Die bei ihrer Herstellung als Ausgangsmaterial eingesetzten Epoxyfettsäureester können ihrerseits durch Epoxidation von
 45 Estern ungesättigter Fettsäuren, beispielsweise nach dem in J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), S. 412-414 beschriebenen Verfahren durch Umsetzung von ungesättigten Fettsäureestern mit Peressigsäure erhalten werden. Geeignete Fettsäureester sind solche aus ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen und ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen z.B. Methylester, Ethylester, Isopropylester, Ethylenglycolester, Triglyceride, Trimethylolpropanester, Pentaerythritester und Sorbitanester.
 50 Bevorzugt werden als Epoxyfettsäureester epoxidierte C₁-C₄-Alkylester der einfach ungesättigten Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen oder solcher Fettsäuregemische, die überwiegend aus einfach ungesättigten Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen bestehen, eingesetzt. Geeignet sind aber auch die epoxidierten Ester von technischen Fettsäurefraktionen, die bis zu etwa 20 Gew.-% gesättigte Fettsäuren mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder bis zu etwa 50 Gew.-% mehrfach ungesättigte Fettsäuren,

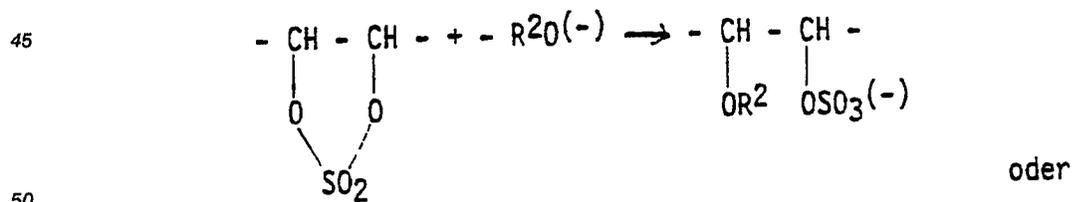
z.B. Linolsäure, enthalten. Bevorzugt werden Epoxyfettsäureester mit einem Gehalt von 3 bis 5 Gew.-% Epoxidsauerstoff, insbesondere epoxidierter Ölsäuremethylester oder epoxidierte Methylester von Fettsäurefraktionen, die mehr als 50 Gew.-% Ölsäure enthalten.

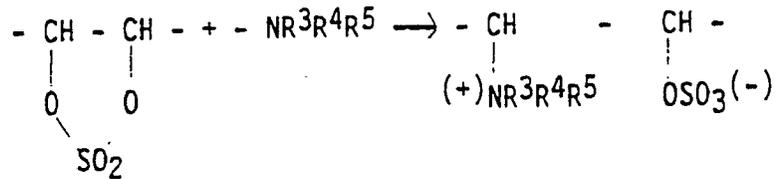
Bei der Umsetzung der Epoxyfettsäureester mit Schwefeltrioxid tritt als Nebenreaktion eine gleichzeitige Sulfonierung in alpha-Stellung zur Carboxylgruppe ein. Die Umsetzung verläuft nach folgendem Formelschema



wobei R¹ im Falle der C₁ bis C₄-Alkylester eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt. Die Summe (x+y) ist eine Zahl von 9 bis 17. Im Falle von epoxidiertem Ölsäuremethylester ist R¹ = -CH₃ und (x+y) = 13. Aufgrund der unter den gleichen Reaktionsbedingungen eintretenden alpha-Sulfonierung der Fettsäureester werden Anteile von nichtepoxidierten, gesättigten Fettsäureestern unter den Reaktionsbedingungen in alpha-Sulfofettsäureester überführt. Anteile von nichtepoxidierten, ungesättigten Fettsäureestern werden zusätzlich an der Doppelbindung sulfoniert. Das Gleiche gilt für nur teilweise epoxidierte, mehrfach ungesättigte Fettsäureester. Die Sulfonierung an der Doppelbindung verläuft im Sinne der bekannten Sulfonierung von Olefinen und führt zu Sulfoalkencarbonsäureestern mit -SO₃H-Gruppen in alpha-Stellung zur Doppelbindung, sowie zu 2- und 3-Hydroxyalkansulfonaten.

Die Umsetzungsprodukte der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnen sich dadurch aus, daß sie anstelle der Epoxygruppen nun eine Glykolsulfatgruppe aufweisen. Diese ist reaktiv und läßt sich in der zweiten Stufe mit zahlreichen nucleophilen Reagenzien unter Ausbildung neuer Fettsäureester-Derivate umsetzen. Als nucleophile Reagenzien eignen sich z.B. Hydroxide, Alkoholate, Phenolate oder Carboxylate, Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine. Bei der Umsetzung mit den nucleophilen Reagenzien tritt eine Öffnung des Glykolsulfatringes unter Ausbildung von beta-substituierten Ethylsulfatgruppierungen nach folgendem Formelschema ein:





5

wobei z.B. R² ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄-Alkyl-, Phenyl-, Benzyl- oder C₁-C₄-Acylgruppe sein kann und R³, R⁴ und R⁵ jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe darstellen können.

10

Die auf diese Weise zugänglichen Fettsäureesterderivate besitzen aufgrund der wasserlöslichmachenden Sulfatestergruppen -OSO₃(⁻) und gegebenenfalls Sulfonatgruppen -SO₃(⁻) grenzflächenaktive Eigenschaften.

Bevorzugt ist die weitere Umsetzung des Umsetzungsproduktes (A) mit Metallhydroxiden, insbesondere Alkalimetallhydroxiden, als nucleophilem Reagenz unter hydrolytischer Aufspaltung der Glykolsulfatgruppe zu beta-hydroxyethansulfatgruppen. Dies läßt sich leicht dadurch erreichen, daß man das Umsetzungsprodukt (A) mit einer wässrigen Lösung von 1 bis 1,3 Mol Alkalimetallhydroxid pro Mol angelagertem Schwefeltrioxid in Kontakt bringt und bis zur Aufspaltung der Glykolsulfatgruppen zu Gruppierungen der Formeln

15

20



25

erwärmt. Als Alkalimetallhydroxid wird bevorzugt Natrium- oder Kaliumhydroxid eingesetzt. Die hydrolytische Aufspaltung der Glykolsulfatgruppen ist bei Verwendung einer ca. 50 gew.-%igen Alkalimetallhydroxidlösung bei 90 °C nach maximal 15 bis 20 Stunden abgeschlossen. Durch höhere Temperatur und Anwendung von Druck kann die Hydrolyse beschleunigt werden.

30

In den erhaltenen wässrigen Tensidlösungen läßt sich der Gehalt an Aniontensid durch Bestimmung des Gehaltes an Sulfonat-Gruppen und Sulfat-Gruppen nach der sogenannten Zweiphasentitrationmethode (DGF-Einheitsmethode H-111-10) ermitteln. Die Aufspaltung der Glykolsulfat-Gruppen ist abgeschlossen, wenn der Gehalt an Aniontensid nicht mehr zunimmt.

35

Eine Unterscheidung zwischen Sulfonat- und Sulfat-Gruppen läßt sich durch Zweiphasentitration nach saurer Hydrolyse treffen. Die Sulfat-Gruppen lassen sich durch saure Hydrolyse abspalten, so daß danach nur noch der Gehalt an Sulfonat-Gruppen erfaßt wird.

Die für die Verwendung im Sinn der Erfindung ebenfalls in Betracht gezogenen grenzflächenaktiven Derivate von freien Fettsäuren (Di-Salze) werden aus den vorstehend beschriebenen Fettsäureesterderivate durch Verseifung der Esterbindung mit mindestens stöchiometrischen Mengen Alkalimetallhydroxid, vorzugsweise Natriumhydroxid, erhalten. Auch hier kann die Reaktion durch höhere Temperatur und Anwendung von Druck beschleunigt werden. In den Fällen, in denen das Umsetzungsprodukt (A) mit Alkalimetallhydroxid als nucleophilem Reagenz umgesetzt wird, kann das Umsetzungsprodukt (A) in einem Schritt in das gewünschte Di-Salz umgewandelt werden, wenn es mit einer Menge Alkalimetallhydroxid zur Reaktion gebracht wird, die sowohl für die hydrolytische Aufspaltung der Glykolsulfat-Gruppen als auch für die Hydrolyse der Esterbindungen ausreicht. Durch geeignete Wahl der Aufarbeitungsbedingungen für das Umsetzungsprodukt (A) können Gemische aus grenzflächenaktiven Fettsäureesterderivaten und Fettsäurederivaten hergestellt werden.

45

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden grenzflächenaktive Fettsäureester- und/oder Fettsäurederivate verwendet, die dadurch erhältlich sind, daß man das Umsetzungsprodukt (A) in wässriger Lösung mit 1 bis 2 Mol Alkalimetallhydroxid pro Mol angelagertem Schwefeltrioxid in Kontakt bringt und bis zur Aufspaltung der Glykolsulfatgruppen bzw. bis zur Hydrolyse der Estergruppen erwärmt.

50

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Abtrennung von nichtsulfidischen Mineralen aus einem Erz durch Flotation, bei dem man gemahlenes Erz mit Wasser zu einer Suspension vermischt, in die Suspension in Gegenwart eines Sammlers Luft einleitet und den entstandenen Schaum zusammen mit dem darin enthaltenen Mineral abtrennt, bei dem man als Sammler Fettsäureester- und/oder Fettsäurederivate einsetzt, die dadurch erhältlich sind, daß man epoxidierte Fettsäureester mit 1 bis 3 Mol Schwefeltri-

55

xid pro Mol Epoxidsauerstoff bei 20 bis 100 °C umsetzt, das Umsetzungsprodukt (A) mit nukleophilen Reagenzien zur Reaktion bringt und gegebenenfalls die Esterbindung verseift.

Um wirtschaftlich brauchbare Ergebnisse bei der Flotation nichtsulfidischer Erze zu erzielen, müssen die Sammler in einer gewissen Mindestmenge eingesetzt werden. Es darf aber auch eine Höchstmenge an Sammler nicht überschritten werden, da sonst die Schaumbildung zu stark wird und die Selektivität gegenüber den Wertmineralen abnimmt. Die Mengen, in denen die erfindungsgemäß zu verwendenden Sammler eingesetzt werden, hängen jeweils von der Art der zu flotierenden Erze und von deren Gehalt an Wertmineralen ab. Demzufolge können die notwendigen Einsatzmengen in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Sammler in Mengen von 50 bis 2000, vorzugsweise 100 bis 1500 g pro metrischer Tonne Roherz eingesetzt.

In der Praxis kann es sich als zweckmäßig erweisen, die erfindungsgemäß zu verwendenden grenzflächenaktiven Fettsäureester- und/oder Fettsäurederivate zur Erzielung spezieller Effekte, insbesondere zur Steigerung der Selektivität, zusammen mit bekannten anionischen, kationischen, ampholytischen oder nichtionogenen Sammlern einzusetzen. Für die Kombination mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen geeignete anionische Sammler sind beispielsweise Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfosuccinate, Alkylsulfosuccinamate, Alkylbenzolsulfonate, Petroleumsulfonate, Acyllactate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate und Styrolphosphonsäure. Als kationische Sammler eignen sich z.B. primäre aliphatische Amine, mit alpha-verzweigten Alkylresten substituierte Alkylendiamine, hydroxyalkylsubstituierte Alkylendiamine und wasserlösliche Säureadditionssalze dieser Amine. Geeignete ampholytische Sammler sind beispielsweise Sarkoside, Tauride, N-substituierte Aminopropionsäuren und N-(1,2-Dicarboxyethyl)-N-alkylsulfosuccinamate. Beispiele für bekannte nichtionogene Sammler sind Anlagerungsprodukte des Ethylenoxids an Alkylphenole oder Fettalkohole, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an Fettalkohole, mit kurzkettigen Alkylresten endgruppenverschlossene Fettalkohol/Ethylenoxidanlagerungsprodukte und Alkylglukoside.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden grenzflächenaktiven Fettsäureester- und/oder Fettsäurederivate werden in den bekannten Flotationsverfahren für nichtsulfidische Erze anstelle von bekannten Sammlern eingesetzt. Dementsprechend werden auch hier neben den beschriebenen Sammlern die jeweils gebräuchlichen Reagenzien wie Schäumer, Regler, Aktivatoren, Desaktivatoren usw. den wässrigen Aufschwämmungen der vermahlenden Erze zugesetzt. Die Durchführung der Flotation erfolgt unter den Bedingungen der Verfahren des Standes der Technik. In diesem Zusammenhang wird auf die folgenden Literaturstellen zum technologischen Hintergrund der Erzaufbereitung verwiesen: H. Schubert, Aufbereitung fester mineralischer Stoffe, Leipzig 1967; B. Willis, Mineral Processing Technology Plant Design, New York, 1978; D. B. Purchas (ed.), Solid/Liquid Separation Equipment Scale-up, Croydon 1977; E. S. Perry, C. J. van Oss, E. Grushka (ed.) Separation and Purification Methods, New York, 1973 - 1978.

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

Herstellungsbeispiel A

In einem Labor-Standreaktor wurden im Verlauf von 50 Minuten 40 g (0,5 Mol) gasförmiges Schwefeltrioxid über ein Tauchrohr in 148 g (0,5 Mol) eines epoxidierten technischen Ölsäuremethylesters (Epoxidsauerstoffgehalt 3,5 Gew.-%) eingeleitet. Die Reaktionstemperatur betrug 30 °C.

140 g (0,37 Mol) des erhaltenen rohen Sulfierproduktes (Sulfiergrad 65,9 %) wurden mit 15 g (0,38 Mol) Natriumhydroxid in 330 ml Wasser neutralisiert. Das neutralisierte Gemisch wurde zur Hydrolyse 4 Stunden lang auf 90 °C erhitzt. Die dabei auftretende pH-Verschiebung wurde durch laufende Zugabe von insgesamt 3,1 g (0,08 Mol) Natriumhydroxid kompensiert. Nach der Hydrolyse zeigte die wässrige Lösung (Produkt A) folgende Kenndaten:

Aniontensid (DGF-Methoden* H-III-10):	19,0 Gew.-%
Unsulfiertes (DGF-Methoden* G-III-6 b)	7,3 Gew.-%
Di-Na-Salz, bez. auf Aniontensid:	41,6 Mol-%

*) Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen, herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft, Stuttgart 1950-1981.

Herstellungsbeispiel B

5

In einem Labor-Standreaktor wurden im Verlauf von 50 Minuten 40 g (0,5 Mol) gasförmiges Schwefeltrioxid über ein Tauchrohr in 148 g (0,5 Mol) eines epoxidierten technischen Ölsäuremethylesters (Epoxid-Sauerstoffgehalt 3,5 Gew.-%) eingeleitet. Die Reaktionstemperatur betrug 30 ° C.

10 140 g (0,37 Mol) des erhaltenen rohen Sulfierproduktes (Sulfiergrad: 62,6 %) wurden mit 29,8 g (0,75 Mol) Natriumhydroxid in 660 ml Wasser versetzt. Das alkalische Gemisch wurde zur Hydrolyse 4 Stunden lang auf 90 ° C erhitzt. Danach zeigte das in Wasser klar gelöste Produkt B folgende Kenndaten:

15

Aniontensid (DGF-Methode H-III-100):	15,9 Gew.-%
Unsulfiertes (DGF-Methode G-III-6 b):	7,1 Gew.-%
Di-Na-Salz, bez. auf Aniontensid:	100 Mol-%.

20

Herstellungsbeispiele C bis F

Analog den Herstellungsbeispielen A und B wurde Schwefeltrioxid mit dem dort beschriebenen epoxidierten Ölsäuremethylester in Molverhältnissen von 0,8 bis 1,2 bei 60 bis 80 ° C im Verlauf von 25 Minuten umgesetzt.

Durch nachfolgende Neutralisation und Hydrolyse mit wässriger Natriumhydroxidlösung bei 90 ° C wurden die Produkte C bis F in Form ihrer wässrigen Lösungen erhalten.

Die Reaktionsbedingungen der Sulfierreaktion, der jeweils erzielte Sulfiergrad, die für die Aufarbeitung eingesetzte Menge sulfiertes Epoxid und die Gesamtmenge des verwendeten Natriumhydroxids in den Herstellungsbeispielen C bis F sind zusammen mit den Analysendaten der entsprechenden Produkte C bis F in der nachstehenden Tabelle I wiedergegeben. Die Tabelle 1 enthält auch die entsprechenden Angaben für die Herstellungsbeispiele A und B und die Produkte A und B.

Tabelle I

35

Herstellungsbeispiele A bis F						
Herstellungsbeispiel/Produkt	A	B	C	D	E	F
SO ₃ : Epoxid	1 : 1	1 : 1	1,2 : 1	1,2 : 1	0,8 : 1	1 : 1
Sulfiertemp. [° C]	30	30	70	80	60	65
Sulfiergrad [%]	65,9	62,6	70,7	39	61,7	72,5
Mol sulfiertes Epoxid	0,37	0,37	0,27	0,25	0,16	0,33
Mol Natriumhydroxid	0,46	0,75	0,38	0,5	0,22	0,68
Aniontensid [Gew.-%]	19	15,9	19	11	27	18,4
Unsulfiertes [Gew.-%]	7,3	7,1	6	13	12	5,2
Di-Na-Salz [Gew.-%]	41,6	100	80	ca. 100	85	64

55

Beispiel 1

Als Flotationsaufgabe wurde ein Scheeliterz aus Österreich eingesetzt, das bezüglich seiner Hauptbe-

standteile die nachstehende chemische Zusammensetzung hatte:

- 0,33 Gew.-% WO₃
- 8,8 Gew.-% CaO
- 55,8 Gew.-% SiO₂

5

Die Korngröße der Flotationsaufgabe lag unter 200 µm.

Als Sammler wurden die in den Herstellungsbeispielen beschriebenen Produkte C, D, E und F eingesetzt. Den Flotationstrüben wurden die Produkte C und E in einer Dosierung von 300 g/t und die Produkte D und F in einer Dosierung von 200 g/t zugesetzt. Als Vergleichssammler wurde Natriumoleat

(Produkt X) in einer Dosierung von 500 g/t eingesetzt. (Alle Angaben zur Sammlerkonzentration beziehen sich auf Aktivsubstanz).

Die Flotationsversuche wurden in einer modifizierten Hallimond-Röhre (Mikroflotationszelle) nach B. Dobias, Colloid & Polymer Science, 259 (1981) Seiten 775-776 mit jeweils 2 g Erz bei 23 °C und dem natürlich sich einstellenden pH Wert durchgeführt. Zur Herstellung der Flotationstrübe wurde destilliertes

Wasser verwendet. Die Konditionierungszeit betrug jeweils 15 Minuten. Während der Flotation wurde ein Luftstrom mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 4 ml/min durch die Trübe geleitet. Die Flotation dauerte in allen Versuchen 2 Minuten.

Die Ergebnisse der Flotationsversuche mit dem erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt und den Werten gegenübergestellt, die mit Natriumoleat als Vergleichssub-

20

Tabelle II

25

Flotation von Scheelit				
Sammler	Dosierung (g/t)	Ausbringen		Konzentratgehalt
		Gesamt (%)	WO ₃ (%)	WO ₃ (%)
Produkt C	300	9,1	55	2,0
Produkt D	200	9,7	57	1,9
Produkt E	300	9,8	53	1,8
Produkt F	200	6,7	43	2,1
Produkt X	500	4,0	34	2,7

30

35

Im Vergleich zu Natriumoleat führen die erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen bei geringer Dosierung zu höhere Werten für das WO₃-Ausbringen. Der WO₃-Gehalt im Flotationskonzentrat liegt trotz des höheren Ausbringens nicht entscheidend niedriger. Da für eine wirtschaftliche Aufbereitung von Erzen in der ersten Flotationsstufe bei ausreichender Selektivität mit niedriger Sammlerdosierung ein möglichst hohes Ausbringen erzielt werden muß, bieten die erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte deutliche Vorteile.

45

Beispiel 2

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

50

- 69 Gew.-% BaSO₄
- 24 Gew.-% SiO₂
- 3 Gew.-% AL₂O₃

Die Flotationsaufgabe hatte folgende Korngrößenverteilung:

55

- 39 Gew.-% < 25 µm
- 45 Gew.-% 25 - 100 µm
- 16 Gew.-% > 100 µm

Als Sammler wurden die in den Beispielen beschriebenen Produkte A und B in Dosierungen von 230

bzw. 170 g/t eingesetzt. Als Vergleichssammler wurde Natriumdodecylbenzolsulfonat (Produkt Y), in einer Dosierung von 500 g/t verwendet.

Die Flotationsversuche wurden in einer Laborflotationsmaschine (Typ D 2 der Fa. Denver Equipment mit einer 1 l Flotationszelle) durchgeführt. Zur Herstellung der Flotationstrüben wurde Wasser mit einem Ca^{2+} -Ionengehalt von 144 mg/l verwendet. Die Trübedichte betrug 500 g/l. Als Drücker wurde in allen Versuchen Natronwasserglas mit einer Dosierung von 1000 g/t eingesetzt. Die Flotation erfolgte bei pH 9,5. Der Drücker wurde, ebenso wie der jeweils eingesetzte Sammler, 5 Minuten lang bei 1100 UpM konditioniert. Das Vorkonzentrat wurde in der 1 l-Zelle ohne weitere Reagenzzugabe zweimal nachgereinigt. Für das Vorkonzentrat und in den Reinigungsstufen wurde jeweils 6 Minuten lang bei 1000 UpM flотиert.

Die Ergebnisse der Flotationsversuche mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen sind in der Tabelle III zusammengefaßt und den Werten gegenübergestellt, die mit Natriumdodecylbenzolsulfonat als Vergleichssubstanz erhalten wurden.

Tabelle III

Flotation von Barvt			
Sammler	Dosierung (g/t)	Konzentrat	
		BaSO ₄ -Gehalt (%)	BaSO ₄ -Ausbringen (%)
Produkt A	230	95,0	93
Produkt B	170	96,1	94
Produkt Y	500	98,8	93

Im Vergleich zu Natriumdodecylbenzolsulfonat kann bei Verwendung des Produktes B mit einem Drittel der Dosierung ein im Konzentratgehalt und BaSO₄-Ausbringen vergleichbares Ergebnis erzielt werden. Produkt A flотиert ein entsprechendes Konzentrat mit einer im Vergleich zu Produkt Y auf die Hälfte reduzierten Dosierung.

Beispiel 3

Als Flotationsaufgabe wurde ein Apatiterz aus Schweden eingesetzt, das bezüglich seiner Hauptbestandteile die nachstehende chemische Zusammensetzung hatte:

11 Gew.-% P₂O₅

35 Gew.-% SiO₂

7 Gew.-% Fe₂O₃

21 Gew.-% CaO

Die Flotationsaufgabe hatte folgende Korngrößenverteilung:

42,9 Gew.-% < 25 µm

48,7 Gew.-% 25 - 200 µm

8,4 Gew.-% > 200 µm

Als Sammler wurden die in den Beispielen beschriebenen Produkte A und B in einer Dosierung von 200 g/t eingesetzt. Als Vergleichssammler wurde Natriumoleat (Produkt X) in einer Dosierung von 700 g/t verwendet.

Die Flotationsversuche wurden in der im Beispiel 2 erwähnten Laborflotationsmaschine Typ D 2 durchgeführt. Die Vorflotation erfolgte in 2 l-Zellen, die Reinigungsflotation in 1 l-Zellen. Die Trübedichte betrug 36 Gew.-% Feststoff in Wasser mit einer Gesamthärte von 27 °dH. Als Drücker wurde jeweils Natronwasserglas mit einer Dosierung von 400 g/t verwendet. Flотиert wurde bei einem pH-Wert von ca. 8, wie er sich durch die Wasserglaszugabe einstellte. Drücker und Sammler wurden jeweils bei 1400 UpM 5 Minuten lang konditioniert. Flотиert wurde jeweils 6 Minuten lang bei 1200 UpM.

Die Ergebnisse der Flotationsversuche mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen A und B sind in der Tabelle IV wiedergegeben und den Werten gegenübergestellt, die mit Natriumoleat als Vergleichssubstanz erhalten wurden.

Tabelle IV

Flotation von Apatit			
Sammler	Dosierung (g/t)	Konzentrat nach 2 Reinigungen	
		P ₂ O ₅ -Gehalt (%)	P ₂ O ₅ -Ausbringen (%)
Produkt A	200	27,3	91
Produkt D	200	22,0	98
Produkt X	700	31,4	58

Im Vergleich zu Natriumoleat führen die erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen bei einer erheblich verminderten Dosierung zu einem wesentlich höheren Wertmineralausbringen. Das sehr hohe P₂O₅-Ausbringen erklärt auch den etwas geringeren Wertmineralgehalt im Konzentrat. Da für eine wirtschaftliche Aufbereitung von Erzen das Wertmineralausbringen und die dafür benötigte Sammlerdosierung im Vordergrund stehen, bieten die erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte erhebliche Vorteile gegenüber dem herkömmlichen Apatit-Sammler Natriumoleat.

Ansprüche

1. Verwendung von grenzflächenaktiven Fettsäureester- und/oder Fettsäurederivate, dadurch erhältlich, daß man epoxidierte Fettsäureester mit 1 bis 3 Mol Schwefeltrioxid pro Mol Epoxidsauerstoff bei 20 bis 100 °C umsetzt, das Umsetzungsprodukt (A) mit nucleophilen Reagenzien zur Reaktion bringt und gegebenenfalls die Esterbindung verseift, als Sammler bei der Flotation von nichtsulfidischen Erzen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Epoxyfettsäureester epoxidierte C₁₋₄-Alkylester von einfach ungesättigten Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen oder von Fettsäuregemischen, die überwiegend aus solchen Fettsäuren bestehen, einsetzt.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Epoxyfettsäureester epoxidierten technischen Ölsäuremethylester einsetzt.

4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als nucleophile Reagenzien Hydroxide, Alkoholate, Phenolate oder Garboxylate, Ammoniak und primäre, sekundäre oder tertiäre Amine einsetzt.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als nucleophile Reagenzien Hydroxide einsetzt.

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Umsetzungsprodukt (A) in wässriger Lösung mit 1 bis 2 Mol Alkalimetallhydroxid pro Mol angelagertem Schwefeltrioxid in Kontakt bringt und bis zur Aufspaltung der Glykolsulfatgruppen bzw. bis zur Hydrolyse der Estergruppen erwärmt.

7. Verfahren zur Abtrennung von nichtsulfidischen Mineralen aus einem Erz durch Flotation, bei dem man gemahlene Erz mit Wasser zu einer Suspension vermischt, in die Suspension in Gegenwart eines Sammlers Luft einleitet und den entstandenen Schaum zusammen mit dem darin enthaltenen Mineral abtrennt, dadurch gekennzeichnet, daß man als Sammler Fettsäureester- und/oder Fettsäurederivate einsetzt, die dadurch erhältlich sind, daß man epoxidierte Fettsäureester mit 1 bis 3 Mol Schwefeltrioxid pro Mol Epoxidsauerstoff bei 20 bis 100 °C umsetzt, das Umsetzungsprodukt (A) mit nucleophilen Reagenzien zur Reaktion bringt und gegebenenfalls die Esterbindung verseift.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die grenzflächenaktiven Fettsäureester und/oder Fettsäurederivate in Mengen von 50 bis 2000 g pro metrischer Tonne Roherz einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die grenzflächenaktiven Fettsäureester und/oder Fettsäurederivate in Mengen von 100 bis 1500 g pro metrischer Tonne Roherz einsetzt.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die grenzflächenaktiven Fettsäureester und/oder Fettsäurederivate zusammen mit bekannten Sammlern einsetzt.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Erz

aus Scheelit, Baryt oder Apatit besteht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A, D	DE-A-3 612 481 (HENKEL) * Patentansprüche 1-6 *	1-7	B 03 D 1/012
A	GB-A- 589 800 (T. HEILMANN) * Seite 5, Zeilen 68-83 *	1,7	
A	DE-C- 670 048 (ERZ- UND KOHLEFLOTATION)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B 03 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-01-1990	Prüfer LAVAL J. C. A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			