



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 025 908 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.08.2000 Patentblatt 2000/32

(51) Int. Cl.⁷: **B03D 1/01**

(21) Anmeldenummer: **00107539.9**

(22) Anmeldetag: **17.01.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FI FR GB GR IE IT NL SE

(30) Priorität: **26.01.1996 DE 19602856**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
97901048.5 / 0 876 222

(71) Anmelder:
**Cognis Deutschland GmbH
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **Köppl, Dietger
40169 Möchengladbach (DE)**
- **Herold, Klaus-Peter, Dr.
40822 Mettmann (DE)**
- **Dobias, Bohuslav, Prof. Dr.
93053 Regensburg (DE)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 07 - 04 - 2000 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Biologisch abbaubare Esterquats als Flotationshilfsmittel**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung sogenannter Esterquats als Hilfsmittel bei der Flotation nicht-sulfidischer Erze. Es wurde gefunden, daß die als Esterquats bezeichneten, quaternisierten Veresterungsprodukte der Mono-, Di- oder Trialkanolamine mit aliphatischen Carbonsäuren einerseits gute Sammlereigenschaften zeigen, insbesondere bei der Silikatflotation, andererseits sowohl unter aeroben wie auch unter anaeroben Bedingungen hervorragende biologische Abbaubarkeit gewährleisten.

EP 1 025 908 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft sogenannte Esterquats als Hilfsmittel bei der Flotation nichtsulfidischer Erze. Die als Esterquats bezeichneten, quaternisierten Veresterungsprodukte der Mono-, Di- oder Trialkanolamine mit aliphatischen Carbonsäuren zeigen einerseits gute Sammlereigenschaften, insbesondere bei der Silikatflotation, andererseits hervorragende biologische Abbaubarkeit sowohl unter aeroben wie auch unter anaeroben Bedingungen.

10 **Stand der Technik**

- [0002]** Die Flotation ist ein allgemein angewandtes Sortierverfahren für die Aufarbeitung von mineralischen Rohstoffen, bei dem die wertvollen Mineralien von den wertlosen getrennt werden. Zu den nichtsulfidischen Mineralien zählen beispielsweise Apatit, Calcit, Fluorit, Scheelit und andere salzartige Mineralien, Cassiterit, Hämatit, Magnesit und
15 andere Metalloxide, z.B. Oxide des Titans und Zirkons sowie bestimmte Silikate und Alumosilikate.

- [0003]** So beschreibt beispielsweise die DE-A1 35 17 154 die Verwendung von Tensidgemischen als Hilfsmittel für die Flotation von nichtsulfidischen Erzen. Hierbei werden Gemische aus Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid und Propylenoxid an einen Fettalkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und mindestens einem anionischen, kationischen oder ampholytischen Tensid eingesetzt. Die Verwendung von quaternisierten Esterverbindungen wird nicht erwähnt
20 oder nahegelegt.

- [0004]** Die WO 94/26419 beschreibt die Flotation von silikathaltigen Calcit-Mineralien. Als Lösung ist die Flotation in Gegenwart einer quarternären Ammoniumverbindung und einem Alkylenoxidaddukt an eine Aminoverbindung durchzuführen, wobei das Silikat sich im Schaum anreichert. Die Verwendung von quaternisierten Esterverbindungen in einem solchen Flotationsvorgang ist weder erwähnt, noch nahegelegt.

- 25 **[0005]** Die DE-A1 41 06 866 offenbart ein Verfahren zur selektiven Flotation von Phosphormineralien, wobei als Sammler eine Mischung aus Salzen der Halbester alkylsubstituierter Bernsteinsäuren und weiteren anionischen Tensiden beschrieben werden.

- [0006]** Ebenfalls ein Verfahren zur selektiven Flotation von Phosphormineralien offenbart die DE-A1 41 05 384. Hier wird vorgeschlagen, der Flotationstrübe mit Carbonsäuren der Kettenlänge 6 bis 24 acylierte Protein- bzw. Peptid-
30 hydrolysate zuzugeben.

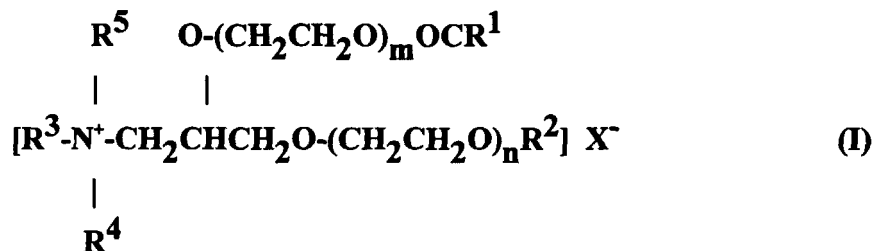
- [0007]** Kalzitminerale besitzen beispielsweise für die Papierindustrie eine hohe Bedeutung. Kalzit stellt ein für die Papierindustrie wichtiges Füllmaterial dar, mit dem sich unter anderem der Weißgrad und die Durchsichtigkeit des Produkts regulieren lassen. Kalzitminerale kommen häufig mit Silikaten vergesellschaftet vor, so daß zur Reinigung des Kalzits eine Abtrennung von in vielen Anwendungen unerwünschten Silikaten notwendig ist. Dazu wird in der Regel die
35 Flotation herangezogen. So lassen sich Kalzitminerale beispielsweise durch quarternäre Ammoniumverbindungen in Abmischung mit Fettalkoholen oder unpolaren Kohlenwasserstoffen von störenden Silikaten befreien. Der zum Teil sehr hohe Bedarf an möglichst sauber fraktionierten Mineralbestandteilen, und damit an Flotationshilfsmitteln, führt aber in der Regel dazu, daß große Mengen an mit Hilfsmittel beladenen Abwässern entsorgt werden müssen, und so üblicherweise in die Umwelt gelangen. Die bislang zur Silikatflotation eingesetzten quarternären Ammoniumverbindungen
40 zeichnen sich aber durch eine hohe Ökotoxizität und ein äußerst ungünstiges Abbauverhalten aus, so daß eine Anreicherung in der Umwelt und damit eine langfristige Schädigung sensibler Ökosysteme zu erwarten sind. Ein weiterer Nachteil der bislang beschriebenen Sammler liegt zudem darin, daß Mineralien mit hohem Magnesiumgehalt nicht oder nur unter großen Schwierigkeiten flotierbar waren. Magnesiumsalze führen in Verbindung mit den konventionellen Sammlern auf Basis quartärer Ammoniumverbindungen zu einem äußerst stabilen Schaum, der eine hohe Halbwertszeit aufweist (also nur langsam bricht) und damit die Abtrennung des flotierten Materials zumindest stark verzögert. Während ein zu schnell brechender Schaum durch Schäumern in der Regel problemlos auf die gewünschte Schaumstärke und damit die gewünschte Halbwertszeit eingestellt werden kann, bereitet die Reduzierung der Halbwertszeit
45 üblicherweise große Probleme. Die konventionell praktizierte Zugabe von Entschäumern verändert in der Regel als oberflächenaktives Agens die Wechselwirkung zwischen Sammler und Mineralien derart, daß aufwendige Versuchsreihen zur Herstellung des gewünschten Gleichgewichts Halbwertszeit/Trennergebnis nötig sind. Die vorliegende Erfindung möchte hier Abhilfe schaffen.

- [0008]** Es bestand demnach also die Aufgabe, ein biologisch abbaubares Flotationshilfsmittel zur Verfügung zu stellen, das einerseits eine hohe Selektivität, insbesondere bei der Flotation von Silikaten, andererseits aber eine hervorragende biologische Abbaubarkeit gewährleistet. Zusätzlich soll dieses Flotationshilfsmittel in der Lage sein auch
50 bei solchen Mineralien erfolgreich eingesetzt zu werden, die einen hohen Anteil an Magnesium aufweisen.

- [0009]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß quaternisierte Esterverbindungen, die sogenannten Esterquats, eine hohe Silikatselektivität zeigen, gut biologisch abbaubar und mit verschiedenen Co-Sammlern kombinierbar sind und auch bei hohen Magnesiumgehalten eine optimale Schaumstärke und Halbwertszeit gewährleisten.

Beschreibung der Erfindung

[0010] Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Entfernung mineralischer Verunreinigungen, insbesondere von Silikaten, aus Erzgemischen durch Flotation, indem man gemahlenes Erzgemisch mit Wasser zu einer Suspension mischt, in die Suspension in Gegenwart eines Flotationshilfsmittels Luft einleitet und den entstandenen Schaum zusammen mit den darin enthaltenen flotierten Verunreinigungen abtrennt, mit der Maßgabe, daß man quaternisierte Esterverbindungen (Esterquats) der allgemeinen Formel (I)



wobei R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, R^2 für R^1CO , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht, einzeln oder im Gemisch, gegebenenfalls zusammen mit weiteren anionischen, kationischen, amphoteren und/oder nichtionischen Substanzen als Sammlerkomponente einsetzt.

[0011] Als Sammler im Sinne der Erfindung werden entweder die erfindungsgemäßen Esterquats bezeichnet oder solche Substanzen, die dem Fachmann aufgrund ihrer Wirkung als Sammler bekannt sind. Gemische aus einem oder mehreren Sammlern und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen, die beispielsweise lediglich aufgrund ihrer rheologischen Wirkung dem oder den Sammlern zugegeben werden oder in anderer Weise der Handhabbarkeit oder Verarbeitbarkeit der Sammler dienen, werden im folgenden als Flotationshilfsmittel bezeichnet. Sie beinhalten demnach das Sammlergemisch sowie alle weiteren Zusatzstoffe. Davon bleibt jedoch unberührt, daß Sammler gegebenenfalls auch als einziger Bestandteil eines solchen Flotationshilfsmittels eingesetzt werden können, insofern dieser Sammler unter den Einsatzbedingungen handhabbar ist und sein Einsatz in bestimmungsgemäßer Form durchgeführt werden kann. Ebenso wenig wird von dieser Begriffsbestimmung berührt, daß die einzelnen Komponenten des gesamten Flotationshilfsmittels getrennt in die Flotationsanlage dosiert werden können.

[0012] Unter der Bezeichnung „Esterquats“ werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretri-ethanol-aminester-salze verstanden. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Internationale Patentanmeldung **WO 91/01295** (Henkel) verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Stellvertretend für den umfangreichen Stand der Technik sei an dieser Stelle auf die Druckschriften **US 3,915,867**, **US 4,370,272**, **EP-A2 0 239 910**, **EP-A2 0 293 955 A2**, **EP-A2 0 295 739** und **EP-A2 0 309 052 A2** verwiesen. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von O.Ponsati in **C.R. CED-Kongress, Barcelona, 1992, S.167**, R.Puchta et al. in **Tens.Surf.Det., 30, 186 (1993)**, M.Brock in **Tens. Surf. Det. 30, 394 (1993)** und R.Lagerman et al. in **J.Am.Oil.Chem.Soc., 71, 97 (1994)** erschienen.

[0013] Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9, beispielsweise 1,64 und 1,9, dar und leiten sich von technischer $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab.

[0014] Flotierbare Mineralien lassen sich in die beiden Gruppen der polaren und der unpolaren Mineralien einteilen, wobei die Oberfläche der unpolaren Mineralien schwer zu hydratisieren ist, und solche Mineralien daher in letzter Konsequenz als hydrophob bezeichnet werden müssen. Unpolare Mineralien sind beispielsweise Graphit, Schwefel, Molybdenit, Diamant, Kohle und Talk, die alle in ihrem ursprünglich vorkommenden Zustand flotierbar sind. Die diese Mineralien enthaltenden Erze erfordern üblicherweise lediglich die Zugabe unspezifischer Sammler, wie beispielsweise Dieselöl, Kerosin oder ähnliche Kohlenwasserstoffe wie Oxoöle, um die natürliche Hydrophobie der Mineralien zu unterstützen.

[0015] Polare Mineralien dagegen, verfügen über starke kovalente oder ionische Oberflächenbindungen, die einer schnellen Hydratisierung durch Wassermoleküle in Form von Multischichten zugänglich sind. Zu diesen Mineralien

gehören beispielsweise Malachit, Azurit, Chrysocolla, Wulfenit, Cerrusit, Witherit, Magnesit, Dolomit, Smithsonit, Rhodochrosit, Siderit, Magnetit, Monazit, Hematit, Goethit, Chromit, Pyrolusit, Borax, Wolframit, Columbit, Tantalit, Rutil, Zirkon, Hemimorphit, Beryl und Garnet.

[0016] Eine Ausnahmegruppe bilden die sulfidischen Mineralien. Hier werden nahezu ausnahmslos Sammler eingesetzt, die in der Lage sind, mit den auf der Mineraloberfläche befindlichen Sulfidgruppen zu reagieren, wie beispielsweise Xanthate, Dithiophosphate, Mercaptane, Thionocarbamate oder Dithiolate, wobei in der Regel die Bildung naszierender Blasen zum dominanten Flotationsmechanismus wird.

[0017] Übliche Schritte im Verfahrensablauf sind in der Regel zunächst das trockene oder vorzugsweise nasse Vermahlen der Mineralien, die Suspendierung des so erhaltenen Gesteinsmehls in Wasser unter Zugabe des Flotationshilfsmittels und, vorzugsweise nach einer im Einzelfall zu bemessenden Einwirkzeit der im Flotationshilfsmittel enthaltenen Sammler und gegebenenfalls Co-Sammler, das Einblasen von Luft in die Suspension zur Erzeugung des Flotationsschaums.

[0018] Durch die Korngrößenverteilung des Gesteinsmehls läßt sich in einer gewissen Bandbreite das Flotationsverhalten der einzelnen mineralischen Bestandteile steuern. Im umgekehrten Sinne wird durch die Partikelgröße jedoch auch der Einsatz des Sammlers beeinflusst, so daß sowohl Korngröße als auch beispielsweise Sammlerkonzentration in einer kurzen Versuchsreihe vor Ort ermittelt werden können. Generell läßt sich jedoch sagen, daß mit zunehmender Korngröße eine zunehmende Hydrophobierung des Korns erfolgen muß, bevor es zur Flotation kommt.

In der Regel gilt hier, daß die Vermahlung der Erze so fein sein sollte, daß die einzelnen Feinkörner lediglich aus einer Sorte von Mineralien, entweder den Wertmineralien oder den Verunreinigungen, bestehen. Die ideale Korngröße muß dabei üblicherweise in Abhängigkeit vom jeweiligen Mineral ermittelt werden. Im vorliegenden Fall hat sich jedoch eine Korngrößenverteilung von etwa 5 bis 500 µm als in der Regel praktikabel herausgestellt, wobei im Einzelfall engere Verteilungen von Vorteil sein können. So lassen sich beispielsweise silikatreiche Erze mit den erfindungsgemäßen Mitteln dann mit hervorragenden Ergebnissen flotativ trennen, wenn möglichst weniger als 40, bevorzugt weniger als 30 und insbesondere bevorzugt weniger als 15 Gew.-% der gesamten Erzfraktion Korngrößen von weniger als 250 µm aufweisen. Im Sinne einer optimierten Ausführung kann es besonders bevorzugt sein, wenn die Anteile von Korngrößen oberhalb 125 µm geringer als 15 Gew.-% oder bevorzugt geringer als 10 oder 6 Gew.-% sind. Die untere Grenze der Korngrößen wird sowohl durch die Möglichkeit der maschinellen Zerkleinerung als auch durch die Handhabbarkeit der abflotierten Bestandteile bestimmt. In der Regel sollten mehr als 20 Gew.-% des Gesteinsmehls eine geringere Größe als etwa 50 µm aufweisen, wobei ein Anteil von Partikeln dieses Durchmessers von mehr als beispielsweise 30 oder 40 Gew.-% zu bevorzugen ist. Im erfindungsgemäßen Sinne ist es besonders vorteilhaft, wenn mehr als 40 Gew.-% der Erzpartikel einen Durchmesser von weniger als 45 µm aufweisen.

[0019] In bestimmten Fällen kann es notwendig und sinnvoll sein, das Gesteinsmehl in zwei oder mehr, beispielsweise drei, vier oder fünf Fraktionen unterschiedlicher Partikeldurchmesser aufzuteilen und diese Fraktionen getrennt der flotativen Auftrennung zu unterziehen. Im Sinne der vorliegenden Erfindung können hierbei die erfindungsgemäßen Flotationshilfsmittel bei lediglich einem, grundsätzlich aber auch bei mehreren oder allen erforderlichen Trennschritten eingesetzt werden. Die Erfindung umfaßt auch die sukzessive Gabe mehrerer unterschiedlicher Flotationshilfsmittel, wobei mindestens eines, gegebenenfalls aber auch mehrere der Flotationshilfsmittel erfindungsgemäß sein müssen. Die so erhältlichen Fraktionen können nach dem Flotationsvorgang vereinigt oder auch getrennt weiterbehandelt werden.

[0020] Die technischen Parameter der Flotationsanlage in Verbindung mit einem bestimmten Flotationshilfsmittel und einem bestimmten Erz können das Ergebnis des Flotationsprozesses in bestimmten Grenzen beeinflussen. So kann es beispielsweise von Vorteil sein, den schon nach kurzer Flotationszeit entstandenen Schaum bereits abzutrennen, da sich der Gehalt an flotierten Verunreinigungen, oder an floiertem Erz in Abhängigkeit von der Flotationsdauer ändern kann, gegebenenfalls führt in diesem Fall eine längere Flotationsdauer zu einem schlechteren Ergebnis als eine kürzere. Ebenso kann es im umgekehrten Fall vorkommen, daß der Trennvorgang mit zunehmender Zeitdauer zu einer höheren Reinheit oder anderweitig besseren Qualität der Wertstofffraktion führt. Die Optimierung solcher äußeren Parameter obliegt den Routinetätigkeiten des Fachmanns, der mit den technischen Gegebenheiten der jeweiligen Flotationsanlage vertraut ist.

[0021] Zur Flotation werden in der Regel solche Reagenzien eingesetzt, die die Oberflächenspannung oder die Oberflächenchemie modifizieren. Sie lassen sich üblicherweise in die Klassen der Sammler, Schäumer, Regler, Aktivatoren und Drücker (Desaktivatoren) einteilen.

[0022] Sammler sind dabei Reagenzien, die einen Überzug auf der Mineraloberfläche schaffen und sie wasserabstoßend, und damit zugänglich für die Anhaftung von Luftblasen machen. Nichtsulfidische Mineralien werden in der Regel mit Sammlern wie beispielsweise Fettsäuren, Aminen, quarternären Ammoniumverbindungen, Sulfonaten und/oder Kohlenwasserstoffen floriert. Bekannte anionische Sammler sind beispielsweise gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, insbesondere Tallölfettsäuren, Olsäure, Alkylsulfate, insbesondere von Fettalkoholen und/oder Fettalkoholgemischen abgeleitete Alkylsulfate, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfosuccinate, Alkylsulfosuccinamate und Alkylactate. Bekannte kationische Sammler sind beispielsweise primäre aliphatische Amine, insbesondere die von den Fettsäuren

der pflanzlichen und tierischen Fette abstammenden Fettamine, sowie bestimmte alkylsubstituierte und hydroxyalkylsubstituierte Alkylendiamine und die wasserlöslichen Salze dieser Amine.

[0023] Üblicherweise werden die Esterquats entweder als einzige Sammlerkomponente oder als Bestandteil eines aus mehreren Sammlern und Co-Sammlern zusammengesetzten Wirkstoffgemischs in einer Menge von 10 bis 2000 g/t Erz eingesetzt. Bevorzugt im Sinne der Erfindung ist der Einsatz von Esterquats der allgemeinen Formel (I).

[0024] Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 Gew.-%iger alkoholischer Lösungen in den Handel, die bei Bedarf in der Regel problemlos mit Wasser verdünnt werden können.

[0025] Quarternäre Ammoniumverbindungen wie Cetyltrimethylammoniumbromid oder Distearylmethylammoniumchlorid gelten nach den OECD-Richtlinien nicht als biologisch abbaubar, da insbesondere unter anaeroben Bedingungen kein Abbau stattfindet. In Kläranlagen werden sie meist am Schlamm adsorbiert und damit dem weiteren Abbau entzogen. Die Esterquats erfüllen jedoch alle Anforderungen, die an ein Flotationshilfsmittel bezüglich biologischer Abbaubarkeit gestellt werden. So sind die Esterquats beispielsweise im „Closed Bottle Test“ (OECD Test Nr. 301 D) als „readily biodegradable“, > 80% BOD/COD einzustufen. Zusätzliche C¹⁴-Screening Tests bestätigen ebenfalls den vollständigen Abbau der Esterquats. Insbesondere die biologische Abbaubarkeit unter aeroben wie auch unter anaeroben Bedingungen verleihen den Esterquats eine herausragende Stellung unter den quarternären Stickstoffverbindungen.

[0026] Die Esterquats können im erfindungsgemäßen Sinn alleine, oder aber in Abmischung mit weiteren kationischen, nichtionischen oder, unter bestimmten Voraussetzungen, sogar anionischen Tensiden als Co-Sammler verwendet werden.

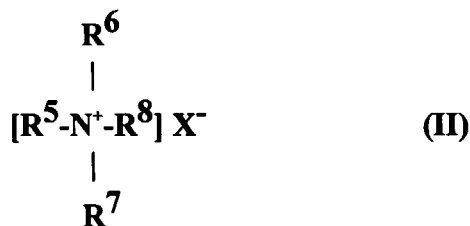
[0027] Hierbei ist natürlich zu beachten, daß die biologische Abbaubarkeit des aus Sammler und Co-Sammler bestehenden Gesamtsystems durch die Zugabe schwer oder nicht abbaubarer Co-Sammler insgesamt verschlechtert wird. Je nach Einsatzgebiet und wirtschaftlicher Notwendigkeit können die Co-Sammler auch in größerer Menge als die Esterquats eingesetzt werden, beispielsweise 80, 70 oder 60 Gew.-%. Üblicherweise sollten die Co-Sammler jedoch, insofern sie nicht selbst gut biologisch abbaubar sind, nur in untergeordneten Mengen zusammen mit den Esterquats eingesetzt werden. In der Regel sollte hier ein Anteil, dessen obere Grenze bei etwa 50 Gew.-% des gesamten Sammlersystems liegt nicht überschritten werden, wogegen geringere Anteile von 40, 30 oder 20 Gew.-% bezüglich der biologischen Abbaubarkeit klare Vorteile bewirken können. Dies entspricht Verhältnissen Sammler/Co-Sammler von beispielsweise etwa 0,95:1, 1:1, 1,1:1, 1,2:1, 1,3:1 oder 1,4 zu 1 bis hin zu 2:1, 3:1, oder 4:1. Gegebenenfalls wird es sogar so sein, daß 10 oder weniger Gew.-% für eine hinreichende Optimierung der Sammeleigenschaften des verwendeten Systems sorgen, so daß Anteilweise 5, 3 oder sogar 2 und weniger Gew.-% Co-Sammler ausreichen. Insgesamt aber wird durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Esterquats als Sammler die biologische Abbaubarkeit des Gesamtsystems in jedem Fall verbessert.

[0028] Zu den als Co-Sammler einsetzbaren kationischen Tensiden zählen insbesondere die Aminoverbindungen wie beispielsweise die Säureadditionssalze der primären aliphatischen Amine sowie mit α -verzweigten Alkylresten substituierte Alkylendiamine oder hydroxyalkylsubstituierte Alkylendiamine. Weiterhin sind Etheramine, Etherdiamine sowie Fettsäureamidoamine, wie sie beispielsweise die Kondensate aus Polyaminen mit Fettsäuren darstellen, geeignet. Als primäre aliphatische Amine eignen sich vor allem die von den Fettsäuren der nativen Fett und Öle abstammenden Fettamine mit 8 bis 24 C-Atomen. Hier werden in der Regel Gemische von Fettaminen eingesetzt, beispielsweise Talgamine oder Hydrotalgamine, wie sie aus den Talgfettsäuren bzw. den hydrierten Talgfettsäuren über die entsprechenden Nitrile und deren Hydrierung zugänglich sind.

[0029] Die Aminoverbindungen werden in der Regel als solche, oder als Säureadditionsverbindung in Form eines wasserlöslichen Salzes eingesetzt. Die Salze werden im gegebenen Fall durch Neutralisation, die sowohl mit äquimolaren Mengen als auch mit einem Unterschuß an Säuren durchgeführt werden kann, erhalten. Geeignete Säuren sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Besonders gute Ergebnisse bei der Silikatflotation ergibt die Verwendung der Esterquats zusammen mit Fettsäurehydroxyethylimidazolin und/oder Fettsäureaminoethyl-imidazolin und/oder Fettsäureaminoethanolamiden und/oder Fettacylamido-fettsäureimidazoliniumsalzen und/oder Carbonsäureamidoalkylaminen.

Eine wichtige Klasse von kationischen Verbindungen sind die quarternären Ammoniumverbindungen. Es ist daher bevorzugt, die Esterquats zusammen mit quarternären Ammoniumverbindungen der Formel (IV)



5

10

15

wobei R^5 , R^6 , R^7 und R^8 lineare und/oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 24 C-Atomen darstellen, in einem Mischungsverhältnis von 0,01:1 bis 100:1 einzusetzen. Bevorzugt werden hierbei etwa Trimethylal-
kyl(talg)ammoniumchlorid (R^5 , R^6 , R^7 = Methyl, R^8 = C-Kettenverteilung der Talgfettsäuren) oder Dimethyldikokosalky-
lammoniumchlorid (R^5 , R^6 = Methyl; R^7 , R^8 = C-Kettenverteilung der Kokosfettsäuren) zugegeben. Es handelt sich
hierbei um Gemische von Verbindungen der Formel (II), wie sie beim Aufarbeiten von Fettsäureschnitten wie beispiels-
weise Talgfettsäure oder Kokosfettsäure mit nachfolgender Umsetzung zur entsprechenden quarternären Ammonium-
verbindung erhältlich sind.

20

[0030] Bei den als Co-Sammlern einsetzbaren ampholytischen Tensiden handelt es sich um Verbindungen, die im Molekül mindestens eine anionenaktive und eine kationenaktive Gruppe enthalten, wobei die anionenaktive Gruppe vorzugsweise aus Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen und die kationenaktive Gruppe aus Aminogruppen, vorzugsweise aus sekundären oder tertiären Aminogruppen bestehen. Als ampholytische Tenside kommen insbesondere Sarkoside, Tauride, N-substituierte Aminopropionsäuren, Alkylamidobetaine, Imidazoliniumbetaine, Sulfobetaine und Succinamate in Betracht.

25

[0031] Anionische Tenside können im Sinne der Erfindung dann eingesetzt werden, wenn es zwischen den Esterquats und dementsprechenden anionischen Tensid nicht zur Ausflockung kommt. Dies ist in der Regel dann der Fall, wenn die Esterquats eine oder mehrere Alkoxygruppen, insbesondere Ethoxygruppen, tragen. Die Herstellung solcher ethoxylierten Esterquats wird beispielsweise in der DE-A1 42 24 714 beschrieben. Eine Kombination dieser Esterquats ist demnach beispielsweise mit Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Glycerinethersulfonaten, α -Methylestersulfonaten, Sulfofettsäuren, Alkylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Fettsäureamid(ether)sulfaten, Sulfosuccinaten, Sulfosuccinamaten, Sulfotriglyceriden, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucosidsulfaten, Alkyl(ether)-phosphaten sowie Eiweißfettsäurekondensaten möglich.

30

[0032] Zusätzlich zu den Esterquats können ebenfalls noch nichtionische Tenside eingesetzt werden. Hierzu zählen insbesondere die Fettalkoholpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, alkoxylierte Triglyceride, Alkyloligoglycoside, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate, Polyolfettsäureester, Aminoxide, Fettsäurealkanolamide, Alkylactame, Fettsäure-N-alkylglucamide. Insbesondere die Anlagerungsprodukte von m Mol Ethylenoxid und n Mol Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen können eingesetzt werden, wobei m und n jeweils Zahlen von 0 bis 15 darstellen.

35

[0033] So können beispielsweise solche Erze, deren Einzelbestandteile bislang die getrennte Verwendung kationischer und anionischer Sammler in aufeinanderfolgenden Schritten erforderte durch die erfindungsgemäßen Sammler gegebenenfalls in einem Schritt getrennt werden, wodurch Zeit- und Materialaufwand verringert werden können. Eine solche gemeinsame Trennung kann beispielsweise bei der Entfernung von Silikat und Phosphat aus Eisenerz erfolgen.

40

[0034] Vorteilhafterweise können die Esterquats auch in Verbindung mit Fettalkoholen eingesetzt werden. Unter Fettalkoholen versteht man Verbindungen der Formel (III)

45



50

wobei R^9 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Die Fettalkohole können zusammen mit den Esterquats und gegebenenfalls zusammen mit weiteren Co-Sammlern in einem Mischungsverhältnis von 0,1:1 bis 10:1 verwendet werden. Bevorzugt ist die Verwendung von Fettalkoholen mit 6 bis 8 C-Atomen, die gegebenenfalls als Verdünner für die erfindungsgemäßen Sammler und gleichzeitig als Schäumer eingesetzt werden können. Hierzu zählen insbesondere Isotridecanol und 2-Ethylhexanol.

55

[0035] Zur Unterstützung der Schaumbildung können sogenannte Schäumer eingesetzt werden, die Sammlern mit zu geringer Schäumungsneigung für eine genügend hohe Schaumdichte und eine hinreichend lange Lebensdauer des Schaums sorgen, um ein möglichst vollständiges Austragen des beladenen Schaums zu erlauben. In der Regel wird

es beim Einsatz der oben erwähnten Sammler bzw. Sammler/Co-Sammler Systeme nicht notwendig sein, weitere Schäumer einzusetzen. In besonderen Fällen kann es jedoch in Abhängigkeit vom benutzten Flotationsprozess notwendig sein, regulierend in das Schäumverhalten einzugreifen. Als Schäumer bieten sich hierbei beispielsweise die Alkohole an, insbesondere aliphatische Alkohole mit 5 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise n-Pentanol, Isoamylalkohol, Hexanol, Heptanol, Methylisobutylcarbinol, Caprylalkohol, 4-Heptanol verfügen über gute Schäumereigenschaften. Auch natürliche Öle können zur Schaumunterstützung eingesetzt werden. Insbesondere die Alkohole, Ether und Ketone wie z.B. α -Terpineol, Borneol, Fenchelalkohol, Piperiton, Campher, Fenchon oder 1,8-Cineol besitzen sowohl Sammler- als auch Schäumerwirkung. Ebenfalls zu den Schäumern gehören die schon im Rahmen der Aufzählung nichtionischer Sammler erwähnten Polypropylenglycolether.

[0036] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Flotationshilfsmittel weitere Substanzen enthalten, wie beispielsweise Drücker, Aktivatoren, pH-Wert Regulatoren und Dispergatoren.

[0037] Zu den Drückern die im erfindungsgemäßen Sinne wirkungsvoll zum Einsatz kommen können, zählen beispielsweise natürlich vorkommende Polysaccharide wie Guar, Stärke und Cellulose. Ebenso einsetzbar sind Quebracho, Tannin, Dextrin (White Dextrin, British Gum, Yellow Dextrin) sowie weitere chemische Derivate. Hierzu zählen insbesondere die Derivate der Stärke, Guar und Cellulosemoleküle, deren Hydroxylgruppen mit einer breiten Palette von anionischen, kationischen und nichtionischen Funktionalitäten ausgestattet werden können. Typische anionische Derivate sind Carboxylate, Sulfate, Sulfonate, Xanthate, Phosphate. Typische kationische Derivate sind Epoxypropyltrimethyl Ammoniumsalze, während als nichtionische Verbindungen hauptsächlich Methyl, Hydroxyethyl und Hydroxypropyl-derivate eingesetzt werden.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Esterquats bei der Silikatflotation eingesetzt. Gegenstand der Erfindung sind daher weiterhin Flotationshilfsmittel, enthaltend Esterquats der Formel (I), wie sie oben definiert sind. Insbesondere sind in den erfindungsgemäßen Flotationshilfsmitteln die Esterquats, sowie Fettalkohole und/oder quarternäre Ammoniumverbindungen der Formel (II) enthalten. Die erfindungsgemäßen Flotationshilfsmittel können zur Einstellung des rheologischen Verhaltens Lösemittel in einem Anteil von 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% enthalten.

Als Lösemittel eignen sich sowohl die schon in anderem Zusammenhang beschriebenen Alkohole der C-Kettenlänge 5 bis 8, es können aber auch Alkohole mit niedrigerer Kettenlänge als Lösemittel eingesetzt werden. So können die erfindungsgemäßen Flotationshilfsmittel in untergeordneten Mengen Glycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Propylenglycol oder Butylenglycol, aber auch monofunktionelle lineare oder verzweigte Alkohole wie z.B. Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol enthalten.

Beispiele

[0039] Die folgenden Beispiele illustrieren die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Sammler zum einen bei der Flotation silikathaltiger Erzmaterialien zum anderen bei der Flotation mit erhöhten Magnesiumkonzentrationen. Tabelle 1 zeigt hierzu die Ergebnisse verschiedener Flotationshilfsmittel in denen mindestens ein erfindungsgemäßer Sammler enthalten ist. Tabelle 2 zeigt die Wirksamkeit verschiedener Sammlertypen, sowohl erfindungsgemäß als auch herkömmlich, unter Bedingungen erhöhter Magnesiumkonzentrationen.

OMC 6317 = Schäumer (Fa. Henkel)
 OMC6024 = Schäumer (Fa. Henkel)
 AU 46 = Biologisch abbaubarer Esterquat (Fa Henkel)
 AU 56 = Biologisch abbaubarer Esterquat (Fa Henkel)
 DKMA = Dikokosalkyldimethylammoniumchlorid
 TTAC = Trimethyltalgammoniumchlorid
 OMC 5044 = Kationischer Sammler von Henkel

A	= Austrag	AG	= Aufgabe
F	= flotiertes Material	conc.	= Rest

Korngrößenverteilung: > 40 μ m: >50 Gew.-%

Silikate: ca. 1.5 bis 2.5 Gew.-%

Calzit: ca. 97.5 bis 98.5 Gew.-%

Tabelle 1: Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Sammler in verschiedenen Flotationshilfsmitteln

Proben Nr.	Reagenzien in g/t	Ausbringung F in g	Ausbringung conc. in g	AG: HCl- unlös. in %	F: HCl-unlös. in %	conc.: HCl- unlös. in %	Calcit-Verlust in %
1	OMC 6317=100 AU 46 = 660	39.8	383	2.6	25.68	0.09	7.19
2	OMC 6317=100 AU 56 = 560	75.4	361.5	2.6	13.56	0.18	15.31
3	OMC 6317=85 AU 46 = 320	59.7	438	2.2	18.4	0.57	10.04
4	OMC 6024 = 85 AU46 + OMC5044 1:1 = 559.7	50.2	521.5	2.5	23.9	0.13	6.82
5	OMC6024 = 75.5 OMC 5044/AU 46 1:1 = 301,8	45.8	749.2	2.5	37.2	0.06	3.69

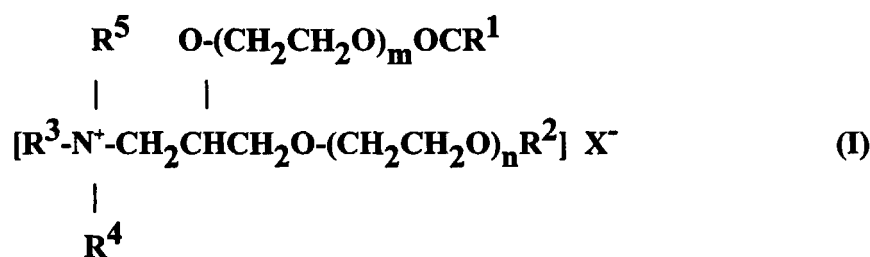
Tabelle 2

Wirksamkeit verschiedener Sammler bei erhöhter Magnesiumkonzentration						
Produkt	AS %	Zugabe AS	Einwaage Produkt g	Testlösung	Schaumhöhe (ml)	Halbwertszeit min (Dez.)
AU 46	90	1 %	2,26	2 % MgCl ₂ -Lsg.	220	2:35 (2,58)
			2,29	2 % MgCl ₂ -Lsg.	220	2:35 (2,58)
AU 36	85	1 %	2,38	2 % MgCl ₂ -Lsg.	220	3:40 (3,67)
			2,45	2 % MgCl ₂ -Lsg.	220	3:40 (3,67)
DKMA	77	1 %	2,6	2 % MgCl ₂ -Lsg.	220	Schaum stabil
			2,6	2 % MgCl ₂ -Lsg.	220	Schaum stabil
TTAC	52	1 %	3,85	2 % MgCl ₂ -Lsg.	840	6:10 (6,17)
			3,85	2 % MgCl ₂ -Lsg.	850	6:10 (6,17)
AU 46	90	1 %	2,27	5 % MgCl ₂ -Lsg.	220	0:30 (0,5)
			2,54	5 % MgCl ₂ -Lsg.	220	0:30 (0,5)
AU 36	85	1 %	2,37	5 % MgCl ₂ -Lsg.	220	0:20 (0,33)
			2,39	5 % MgCl ₂ -Lsg.	220	0:20 (0,33)
DKMA	77	1 %	2,6	5 % MgCl ₂ -Lsg.	220	Schaum stabil
TTAC	52	1 %	3,85	5 % MgCl ₂ -Lsg.	820	7:20 (7,33)
			3,85	5 % MgCl ₂ -Lsg.	820	7:20 (7,33)

Tabelle 2 zeigt, daß einzig die erfindungsgemäßen Sammler zu leicht brechenden Schäumen mit geringer Halbwertszeit führen, wie sie bei der Erzflotation wünschenswert sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung mineralischer Verunreinigungen, insbesondere von Silikaten, aus Erzgemischen durch Flotation, indem man gemahlenes Erzgemisch mit Wasser zu einer Suspension mischt, in die Suspension in Gegenwart eines Flotationshilfsmittels Luft einleitet und den entstandenen Schaum zusammen mit den darin enthaltenen flotierten Verunreinigungen abtrennt, dadurch gekennzeichnet, daß man quaternisierte Esterverbindungen (Esterquats) der allgemeinen Formeln (I)

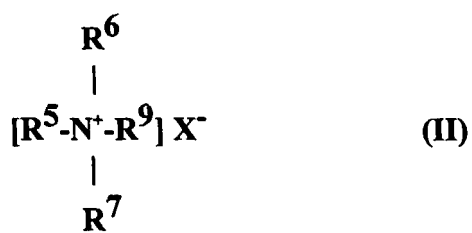


wobei R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, R² für R¹CO, R³ R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht,

einzelne oder im Gemisch, gegebenenfalls zusammen mit weiteren anionischen, kationischen, amphoteren und/oder nichtionischen Substanzen als Sammlerkomponente einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Formeln (I) beschriebenen Esterquats zusammen

men mit quaternären Ammoniumverbindungen (QAV) der Formel (II),



wobei $\mathbf{R^5}$, $\mathbf{R^6}$, $\mathbf{R^7}$ und $\mathbf{R^8}$ lineare und/oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 24 C-Atomen darstellen,
in einem Mischungsverhältnis Esterquat:QAV von 0,01:1 bis 100:1 eingesetzt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 7539

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 2 177 985 A (B. HARRIS) 31. Oktober 1939 (1939-10-31) * Seite 1, linke Spalte, Zeile 21 - rechte Spalte, Zeile 29 * * Seite 2, linke Spalte, Zeile 6 *	1	B03D1/01
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8935 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E16, AN 89-254718 XP002030309 & SU 1 461 514 A (RYKOV K. E.), 28. Februar 1989 (1989-02-28) * Zusammenfassung *	1	
A,D	WO 94 26419 A (BEROL NOBEL) 24. November 1994 (1994-11-24) * Anspruch 1 *	1	
A,D	DE 42 24 714 A (HENKEL) 3. Februar 1994 (1994-02-03) * Anspruch 1 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B03D
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 30. Mai 2000	Prüfer Laval, J
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 : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 7539

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-05-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2177985	A	31-10-1939	KEINE		
SU 1461514	A	28-02-1989	KEINE		
WO 9426419	A	24-11-1994	SE	501623 C	03-04-1995
			AT	188630 T	15-01-2000
			AU	681667 B	04-09-1997
			AU	6817494 A	12-12-1994
			BR	9406412 A	19-12-1995
			CA	2161896 A	24-11-1994
			DE	69422618 D	17-02-2000
			EP	0699106 A	06-03-1996
			ES	2140539 T	01-03-2000
			FI	955505 A	15-11-1995
			JP	8510167 T	29-10-1996
			NO	954629 A	16-11-1995
			SE	9301717 A	20-11-1994
			US	5720873 A	24-02-1998
DE 4224714	A	03-02-1994	DE	59302838 D	11-07-1996
			WO	9402575 A	03-02-1994
			EP	0652931 A	17-05-1995
			ES	2087755 T	16-07-1996
			JP	7509740 T	26-10-1995
			US	5580850 A	03-12-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82