



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 259 155 A1

4(51) B 03 D 1/02

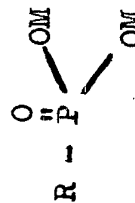
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 03 D / 249 298 4	(22)	29.03.83	(44)	17.08.88
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, 1199, DD				
(72)	Rosenbaum, Alexander, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Rosenbaum, Christine; Neuber, Christian; Bolle, Günter, DD				
(54)	Mittel zur Flotation oxidischer Erze, insbesondere oxidischer Zinnerze				

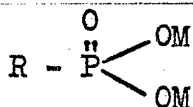
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Flotation oxidischer Erze, insbesondere oxidischer Zinnerze vom Greisen-, Gang- und Skarntyp. Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich dadurch aus, daß sie mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), in der R und M die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, neben üblichen regelnden und/oder schäumenden Reagenzien und/oder Emulgatoren enthalten. Durch die Erfindung wird die Flotation oxidischer Erze insbesondere oxidischer Zinnerze verbessert, indem ein wirkungsvolleres Flotationsreagens verwendet wird, das bei geringen Reagenszugabemengen eine hohe Selektivität aufweist, zu Einsparungen an Schäumerreagens und zu geringeren Umweltbelastungen führt und eine Anhebung des flotierbaren Korngrößenbereiches ermöglicht. Formel (I)

(I)



Erfindungsanspruch:

1. Mittel zur Flotation oxidischer Erze, insbesondere oxidischer Zinnerze, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I,



in der

- R einen halogenierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkenylrest darstellt, wobei als Halogen bevorzugt Chlor in β -Stellung gebunden ist, und
 M Wasserstoff bzw. ein einwertiges oder mehrwertiges Kation bedeuten, neben üblichen regelnden und/oder schäumenden Reagenzien und/oder Emulgatoren enthalten.
2. Mittel nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Phosphonsäuren als freie Säure oder als neutrale bzw. saure Salze einsetzt.
3. Mittel nach Punkt 1 bis 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Phosphonsäuren als Lösung bzw. unverdünnt einsetzt.
4. Mittel nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Phosphonsäuren mit anteiligen Aktivsubstanzgehalten einsetzt.
5. Mittel nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Phosphonsäuren zusammen mit anderen Flotationsreagenzien und Zusatzstoffen einsetzt.
6. Mittel nach Punkt 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Phosphonsäuren nach chemischer und/oder physikalischer Vorbehandlung einsetzt.
7. Verwendung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) nach Punkt 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie zur Flotation oxidischer Erze, insbesondere oxidischer Zinnerze, eingesetzt werden..

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zur Flotation oxidischer Erze, insbesondere oxidischer Zinnerze, welche als Wirkstoff mindestens eine Verbindung der nachfolgend genannten allgemeinen Formel (I) neben üblichen regelnden und/oder schäumenden Reagenzien und/oder Emulgatoren enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die abgebauten Zinnerze enthalten das Wertmineral im Anteil $< 2\%$. Die Anreicherung der Zinnkomponente durch Flotation erfordert ein auf das Erz abgestimmtes Reagenzienregime, wobei speziell dem Sammler eine besondere Bedeutung zukommt. Bisher wurden Carbonsäuren, Hydroxamsäuren, Sulfocarbonsäuren, Arsonsäuren und Phosphonsäuren als Sammler vorgeschlagen. Ein bekanntes, in der Technik angewandtes Reagenzienregime besteht aus 2-Phenylethylphosphonsäure als Sammler und Octandiol als Schäumer. Neben dieser betrieblich eingesetzten Phosphonsäure sind weitere Phosphonsäuretypen als Sammler genannt worden:

Alkyl- bzw. Alkenylphosphonsäure
 Oxyalkylphosphonsäure
 Ester der Phosphonobersteinsäure
 1-Oxyoctyliden-1,1-diphosphonsäure
 1-Aminoalkyliden-1,1-diphosphonsäure
 N-Alkyl-Imino-di(methylenphosphonsäure)
 1-Alkoxy-Alkyliden-1,1-diphosphonsäure
 2-Chlor-2-phenylethylenphosphonsäure
 3-Indenphosphonsäure

Die Anwendung dieser Reagenzien scheitert entweder an einer zu geringen Selektivität, wie z. B. bei den Aminophosphonsäuren, oder an hohen Reagenzienkosten, z. B. Indenphosphonsäure.

Obwohl die 2-Phenylethylphosphonsäure recht erfolgreich als Flotationsmittel verwendet wird, fordern die Aufbereitungsbetriebe noch wirksamere und preisgünstigere Flotationsreagenzien.

Diese Forderungen sind auch deshalb bedeutsam, weil zunehmend ärmere Erze verarbeitet werden müssen und entsprechend der hohen Erzdurchsätze auch größere Reagensmengen benötigt werden.

Nachteile der bekannten Flotationsverfahren mit 2-Phenylethylphosphonsäure sind sowohl ökonomischer als auch

verfahrenstechnischer Art. Neben dem Sammler werden zusätzlich beträchtliche Mengen an Schäumen benötigt. Auf Grund der begrenzten Löslichkeit der 2-Phenylethenylphosphonsäure in Wasser sind große Volumina an Flotationslösung herzustellen und der Flotation zuzuführen.

Ziel der Erfindung

Durch die Erfindung wird die Flotation oxidischer Erze, insbesondere oxidischer Zinnerze, verbessert, indem ein wirkungsvolleres Flotationsreagens verwendet wird, das bei geringen Reagenszugabemengen eine hohe Selektivität aufweist, zu Einsparungen an Schäumenreagens und zu geringeren Umweltbelastungen führt und eine Anhebung des flotierbaren Korngrößensbereiches ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Mittel zur Flotation feinverwachsener und komplex zusammengesetzter oxidischer Erze, insbesondere oxidischer Zinnerze, vom Greisen-, Gang- und Skarntyp zur Verfügung zu stellen. Gegenstand der Erfindung sind Mittel zur Flotation oxidischer Erze, insbesondere oxidischer Zinnerze, die sich dadurch auszeichnen, daß sie mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I,



in der

R einen halogenierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkenylrest darstellt, wobei als Halogen bevorzugt Chlor in β -Stellung gebunden ist und

M Wasserstoff bzw. ein einwertiges oder mehrwertiges Kation bedeuten, neben üblichen regelnden und/oder schäumenden Reagenzien und/oder Emulgatoren enthalten.

Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel I zur Flotation oxidischer Erze, insbesondere oxidischer Zinnerze.

Die Phosphonsäuren der erfindungsgemäßen Mittel werden durch Umsetzung von Alkenen, Cycloalkenen oder Alkinen, vorzugsweise 1-Alkenen bzw. 1-Alkinen mit PCl_5 und nachfolgende Hydrolyse erhalten.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonsäuren sind als freie Säure oder als neutrale bzw. saure Salze einsetzbar. Man kann sie als Lösung bzw. unverdünnt anwenden. Des weiteren können Phosphonsäuren eingesetzt werden, die einen anteiligen Aktivsubstanzegehalt aufweisen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonsäuren sind auch zusammen mit anderen Flotationsreagenzien und Zusatzstoffen verwendbar. Außerdem können sie nach chemischer und/oder physikalischer Vorbehandlung des Erzes eingesetzt werden.

Durch das erfindungsgemäße Mittel wird bei der Zinnsteinflotation ein effektiverer Reagenzieneinsatz ermöglicht und die bei der Verwendung von 2-Phenylethenylphosphonsäure auftretenden Mängel beseitigt.

Mit der Erfindung sind eine Reihe von Vorteilen verbunden. Die erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonsäuren zeigen alle eine starke Flotationswirksamkeit, gekennzeichnet durch niedrigere Reagensdosierungen mit höheren Ausbringenskennziffern und höherer Flotationsgeschwindigkeit. Der Schäumenbedarf ist geringer, bzw. es kann auf ihn verzichtet werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonsäuren sind vorwiegend kristallin. Sie können in fester Form oder als Lösung für die Flotation dosiert werden. Zur Erhöhung der Löslichkeit der kristallin vorliegenden Phosphonsäuren können diese in die Na-Salze überführt werden. Die Zugabe der einzelnen Bestandteile des Flotationsmittels kann zusammen, getrennt bzw. nacheinander in die Flotationsmaschine und/oder im Verfahrensablauf vorangeschaltete Apparate und/oder Rohrleitungen erfolgen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Als Flotationsmittel dient 2-Chlorhex-1-enylphosphonsäure (Sammler). Die kristalline Substanz wird in Wasser gelöst und im Laborversuch als 1%ige Lösung verwendet. Wäßrige Lösungen mit höheren Konzentrationen sind durch partielle Salzbildung mit Natronlauge erhältlich.

Als Flotationsaufgabe dient ein Greisenerz mit ca. 0,26% Sn, das < 0,2 mm aufgemahlen wird. Die Flotation erfolgt in einer Laborflotationsmaschine bei pH 4 bis 6. Das Mittel wird in Form der genannten wäßrigen Lösung dosiert. Als Schäumen dient Octandiol, die Schäumenmenge beträgt weniger als $\frac{1}{5}$ der für 2-Phenylethenylphosphonsäure notwendigen Menge. Die Flotationszeit beträgt 10 min, wobei der Hauptanteil des ausgebrachten Wertstoffes bereits nach 3 min flotiert ist.

Sammler Menge g/t	Aufgabe Geh. % Sn	Konzentrat Gehalt % Sn	Anreich. Verh. f. Sn	Ausbringen % Sn	Berge Gehalt % Sn
2-Chlor-hex-1-enylphosphonsäure					
100	0,26	1,70	6,5	84	0,05
200	0,27	1,45	5,4	84	0,05
2-Phenyl-ethenylphosphonsäure					
100	0,26	1,94	7,5	79	0,06
200	0,27	2,01	7,4	84	0,05

Beispiel 2

Als Flotationsmittel dient 2-Chlor-octylphosphonsäure (Sammler). Die kristalline Substanz wird in Wasser gelöst und als 1%ige Lösung verwendet. Wäßrige Lösung mit höheren Konzentrationen sind durch partielle Salzbildung mit Natronlauge erhältlich. Als Flotationsaufgabe dient ein Greisenerz analog Beispiel 1 mit gleichem Zinngehalt und gleicher Aufmahlung. Das gilt ebenfalls für die Flotationsbedingungen.

Versuchsergebnisse

Sammler Menge g/t	Aufgabe Geh. % Sn	Konzentrat Gehalt % Sn	Anreich.- Verh. f. Sn	Ausbringen % Sn	Berge Geh. % Sn
2-Chloroctylphosphonsäure					
100	0,25	2,69	10,8	85	0,04
200	0,26	2,59	10,8	86	0,04