



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209189

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 03 D 1/02

(22) Přihlášeno 21 12 73  
(21) (PV 8902-73)  
(32)(31)(33) Právo přednosti od 27 12 72  
(WP B 03 d/167 886)  
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 01 02 83

(75)

Autor vynálezu

SCHUBERT HEINRICH prof. dr. sc. techn., FREIBERG,  
RAATZ WINFRIED dipl. ing., ROSSLEBEN,  
MOSER GERHARD dr. rer. nat., BOCHNIA DIETER dipl. chem.,  
KARL-MARX-STADT a  
BALDAUF HORST dipl. chem., FREIBERG (NDR)

### (54) Způsob flotace kassiteritu

Vynález se týká způsobu flotace cínových rud, zejména nesnadno flotovatelného kassiteritu.

Je již znám způsob flotace cínových rud, při němž se ruda flotuje v přítomnosti nasycených a nenasyčených alifatických monokarboxylových kyselin.

Uvedený způsob však zůstal dosud omezen na flotaci snadno flotovatelných cínových rud jednoduchého složení. Důvodem je zejména skutečnost, že rozpustnost alifatických monokarboxylových kyselin ve vodě je silně závislá na teplotě. Rozpustnost těchto kyselin s více než 10 atomy uhlíku v uhlovodíkovém řetězci je při teplotě místnosti velmi malá a se zvětšující se délkou řetězce značně klesá. Dále disociační konstanty těchto monokarboxylových kyselin, které jsou pro délku svého uhlovodíkového řetězce pro flotaci zvláště vhodné, jsou menší než  $10^{-5}$ . Z toho důvodu nepřichází pro rozsah hodnot  $\text{pH} < 5$  již v úvahu. Posléze uvedená vlastnost je zejména pro flotaci kassiteritu nevýhodná, neboť kassiterit se nejlépe flotuje s anion-aktivními sběrači v kyselé oblasti.

Kromě toho reagují anionty nasycených a nenasyčených alifatických monokarboxylových kyselin s vícemocnými kationty rozpuštěnými ve flotační vodě a tvoří nerozpustné sraženiny. Tím se ochuzu-

je flotační systém o účinné sběrače, takže spotřeba činidel je značná.

Známa, často špatná selektivita alifatických monokarboxylových kyselin se musí vylepšovat modifikačními činidly, čímž stoupají náklady na činidla, počítáno na tunu flotované rudy.

S uvedenými sběrači se nedalo dosáhnout, ani u snadno flotovatelných cínových rud, uspokojivých výsledků, takže použití těchto sběračů pro flotaci nesnadno flotovatelných cínových rud bylo málo slibné. Na základě uvedených nedostatků nenalezly alifatické monokarboxylové kyseliny ještě širší použití jako sběrače pro flotaci nesnadno flotovatelných cínových rud.

Z toho důvodu se v posledních desetiletích obracela pozornost odborníků ve světě na vyvinutí takových způsobů, při nichž dochází k flotaci kassiteritu v přítomnosti sběračů, jejichž základ tvoří alkylsulfonáty, alkylsulfáty, estery kyseliny fosforečné, kyselin arsenu, fosforu a kyseliny hydroxamové.

Vzhledem k cenám cínu a spotřebě cínu, nemůže výtěžek dosažitelný uvedenými sběrači, který u jemně prorostlých rud leží mezi 50 až 70 %, uspokojovat. Kromě toho jsou náklady pro uvede-

## 209189

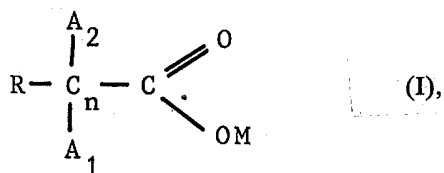
ná činidla a použitá množství sběrače na tunu mleté rudy značné. Další nevýhodou je, že surovou rudu je třeba k dosažení shora uvedených výsledků jemně umlít, čímž se úpravárenský pochod prodražuje.

Kromě toho je znám způsob flotace kassiteritu, při němž se flotace provádí v přítomnosti sběrače ze skupiny alkylsulfojantaránů a alkylsulfosukcinátů snadno dispergovatelných ve vodě. U jiného způsobu se používají jako sběrače alkylensulfo-sukcináty. Tyto způsoby vyžadují použití sloučenin, které jsou vzhledem k složitému výrobnímu pochodu vzor použít malého množství na tunu rudy poměrně drahé.

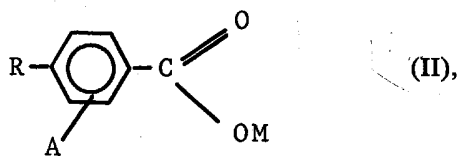
Účelem vynálezu je vyvinout způsob flotace kassiteritu, umožňující použít poměrně levných činidel, zlepšující výtěžek a připouštějící hrubší mletí surové rudy, tak aby bylo možné docílit snížení nákladů úpravárenského pochodu.

Úkolem vynálezu je vyvinout způsob flotace kassiteritu, umožňující zlepšit selektivitu flotace a tak umožnit flotaci kassiteritových rud o poměrně velké hustotě a hrubším zrnění a s vysokým výtěžkem.

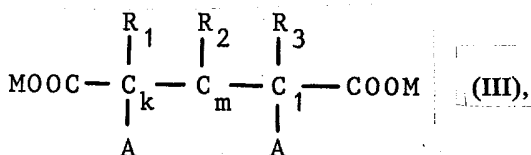
Podstata vynálezu spočívá v tom, že se k rudnému rmutu, obsahujícímu částice kassiteritu, přidávají jako sběrač alkylkarboxylové kyseliny obecného vzorce I



kde  $\text{C}_n$  značí uhlovodíkový zbytek s 3 atomy uhlíku, R alifatický uhlovodíkový zbytek s nejméně dvěma atomy uhlíku,  $\text{A}_1$  jeden až tři substituenty s negativním indukčním efektem,  $\text{A}_2$  atom vodíku nebo jeden až tři substituenty s negativním indukčním efektem a M značí  $\text{H}^+$  nebo kation alkalického kovu, a alkylarylkarboxylové kyseliny obecného vzorce II



kde A značí jeden až čtyři substituenty s negativním indukčním efektem, R alifatický uhlovodíkový zbytek a M značí  $\text{H}^+$  nebo kation alkalického kovu, jakož i substituované  $\alpha\omega$ -dikarboxylové kyseliny obecného vzorce III



kde  $\text{C}_m$  je uhlovodíkový zbytek, přičemž  $m \geq 1$ ,  $\text{C}_{k,1}$  uhlovodíkový zbytek, přičemž  $k = 0, 1, 2$  nebo 3 atomy uhlíku, A jeden až tři substituenty s negativním indukčním efektem a  $\text{R}_1$  až  $\text{R}_3$  atom vodíku nebo uhlovodíkový zbytek s nejméně jedním atomem uhlíku, obsahující nejméně jeden substituent s negativním indukčním efektem v poloze  $\alpha$ - až  $\gamma$ - včetně, a ruda se flotuje v přítomnosti shora uvedených sloučenin v množství 25 až 150 g.  $\text{t}^{-1}$  surové rudy spolu se známými činidly při hodnotě pH 2 až 8.

Podle dalšího význaku se k rudnému rmutu přidávají jako sběrače ve vodě snadno rozpustné soli substituovaných alkylkarboxylových kyselin, jakož i alkylarylkarboxylových kyselin, jakož i substituovaných  $\alpha\omega$ -dikarboxylových kyselin v množství 25 až 150 g.  $\text{t}^{-1}$  rudy a s nimi se flotuje.

Alkylkarboxylové a alkylarylkarboxylové kyseliny, jakož i  $\alpha\omega$ -dikarboxylové kyseliny a jejich soli mají jako substituenty halogenové, karboxylové a hydroxylové skupiny, přičemž každou skupinu substituentů lze přiřadit každé skupině sběračů. Ve stejné molekule se může vyskytovat několik substituentů s negativním indukčním efektem stejného nebo různého druhu. Jako substituentů se s výhodou používá  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{COO}^-$  a  $\text{OH}^-$ . Alkylový zbytek substituovaných alkylkarboxylových a alkylarylkarboxylových kyselin má nejméně pět atomů uhlíku.

Flotace se provádí ze přidavku uvedených sběračů a v přítomnosti potlačujících činidel, pěnivých neionogenních polárních a nepolárních přísad, které se koadsorbuji, olejů sestávajících převážně z nepolárních látek, přičemž přísady a potlačující činidla mohou být přítomná samostatně nebo v kombinacích. Jako přísad se používá například alkoholů, olejů a jako potlačujících činidel hexafluorokřemičitanu sodného  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , vodního skla nebo škrobu.

Výhody řešení podle vynálezu spočívají v tom, že přidavkem substituovaných karboxylových kyselin se zlepši rozpustnost ve vodě, disociační konstanta a selektivita při flotaci, sníží vznik sraženin ve flotačním pochodu a potlačí vznik micel a dimerizace.

Substitucí monokarboxylových a  $\alpha\omega$ -dikarboxylových kyselin se podařilo zlepšit sběrné vlastnosti a využít je pro flotaci kassiteritu.

Způsob podle vynálezu je zejména vhodný pro flotaci kassiteritu s jeho velmi hutnou strukturou. Tím lze oproti běžným sběračům značně zvýšit výtěžek cínových rud. Kromě toho lze snížit stupeň vymílání kassiteritu pro flotaci, protože hrubší zrnění než dosud jsou flotovatelná s dobrým úspěchem. Dále je výhodné, že sběrače, na nichž je způsob založen, jsou levně dostupné a úsporné ve spotřebě. Tím je možné snížit náklady úpravy kassiteritových rud.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn, nikoliv však omezen, následujícími příklady provedení.



209189

surové rudy snadno rozpustných solí substituovaných karboxylových kyselin obecného vzorce I, II, III, popřípadě ve směsi s těmito kyselinami jako sběračů.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že substituenty s negativním indukčním efektem A, A<sub>1</sub> a A<sub>2</sub> v karboxylových kyselinách obecného vzorce I, II a III a jejich solí jsou zejména F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>,

Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, COO<sup>-</sup> a OH<sup>-</sup>, přičemž substituenty mohou být stejné nebo rozdílné.

4. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se flotace rudy provádí za přídavku neionogenních polárních přísad, například oktanolu, nepolárních přísad, například olejů, a modifikujících činidel, jako oživovačů a potlačujících činidel, jednotlivě nebo v různých kombinacích.