



B03d/100

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 1 c 8/01

Zgłoszono: 22.XII 1962 (P 100 377)

MKP B 03 d

Pierwszeństwo: 11.I 1962 Niemiecka
Republika Federalna

UKD

Opublikowano: 29.VI.1964

Właściciel patentu: Badische Anilin & Soda Fabrik Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób flotacji minerałów tlenkowych

1

Minerały tlenkowe, do których w technice flotacyjnej w ściślejszym znaczeniu zalicza się niesiarczkowe rudy i minerały, wydziela się za pomocą flotacji przy zastosowaniu jako kolektora amin alifatycznych, które otrzymuje się z naturalnych tłuszczów. Te aminy parafinowe posiadają jednak szereg poważnych wad. Mianowicie same, jak i w postaci swych soli trudno rozpuszczają się w zimnej wodzie. Dlatego, aby otrzymać wymagane dla flotacji rozcieńczone roztwory należy je przygotowywać na gorąco. Wodne emulsje amin tłuszczowych można również tylko z trudnością otrzymać, ponieważ proces należy prowadzić kilkustopniowo z ogrzewaniem mieszalników.

Z drugiej strony nie udało się również dotychczas, dostarczyć zakładom flotacyjnym całkowicie zadawalających roztworów wyjściowych lub emulsji amin tłuszczowych. Mianowicie w przypadku, gdy takie roztwory lub emulsje zawierają jako środek dyspergujący małe ilości wody, nie posiadają one dostatecznej płynności. Natomiast silniej rozcieńczone roztwory i emulsje, które nie wykazują tych braków, wymagają zbyt wysokich kosztów transportu, przez co ich zastosowanie jest nieopłacalne. Dlatego też aminy tłuszczowe już zdyspergowane w niższym alkoholu znajdują się również w handlu. Również tego rodzaju koncentraty kolektora mogą być rozcieńczane dożądanego stężenia, jednakże tylko na gorąco, o ile nie chcemy się pogodzić z osłabieniem jego aktywności.

2

Obecnie stwierdzono, że minerały tlenkowe, na przykład hematyt, syderyt, fluoryt, baryt, kalcyt, kwarc i krzemiany, a szczególnie galman (węglan cynku i względnie lub krzemian cynku), może być wzbogacany drogą flotacji w szczególnie korzystny sposób bez wspomnianych trudności, o ile jako kolektor stosuje się rozgałęzione alifatyczne pierwszorzędowe aminy, zawierające co najmniej 6 atomów węgla oraz względnie albo ich sole rozpuszczalne w wodzie lub oleju.

Do amin wyżej wymienionego rodzaju należą na przykład 4-metylopentyloamina, 3-metylopentyloamina, 1,2-dwumetylobutyloamina, 3,4-dwumetyloheksyloamina, 3-etyloheksyloamina, 2,6-dwumetylo-4-etyloheptyloamina, 2-butyloheksyloamina. Okazało się, że 2-etyloheksyloamina działa szczególnie dobrze jako kolektor. Ponieważ prócz tego otrzymuje się ją w prosty sposób, na przykład przez kondensację aldoową aldehydu masłowego z równoczesnym odszczepieniem wody, uwodornienie powstającego 2-etyloheksenal do 2-etyloheksenu i uwodornienie tego aldehydu w obecności amoniaku, co jest pod względem technicznym interesujące. Z powodu swej łatwej dostępności i znakomitej aktywności do zastosowania w sposobie niniejszym nadają się prócz tego szczególnie takie rozgałęzione alifatyczne pierwszorzędowe aminy, które są otrzymywane w znany sposób z olefinowych niższych polimerów propylenu i/lub izobutyleny, jak dwupropylen, trójpropylen, czteropropy-

len, pentapropylen, dwuizobutylen, trójizobutylen i czteroizobutylen, na przykład drogą tak zwanej oksosyntezy, która polega na reakcji z tlenkiem węgla i wodorem w obecności katalizatora, a następnie powstałą grupę hydroksylową zastępuje się grupą aminową. Otrzymywane na tej drodze aminy zawierają o jeden atom węgla więcej niż stosowane jako materiał wyjściowy polimery olefinowe. Wymienione niższe polimery olefinowe stanowią zwykle skomplikowane mieszaniny izomerów, przy czym niektóre z nich nie zostały jeszcze całkowicie rozłożone na swe części składowe. Wiadomo jednak, że w tych mieszaninach, zawarte są głównie takie związki, które posiadają wielką liczbę krótkich bocznych łańcuchów alkilowych. Tak w trójizobutylenie zostały stwierdzone następujące związki: 2,2,4,6,6-pięciometylohepten-3; 2,4,4,6,6-pentametylohepten-2; 2,4,4,6,6-pięciometylohepten-1 i 2-[2',2'-dwumetylopropylo]-4,4-dwumetylopenten-1. Jako przykłady amin, które powstają z takich olefinowych polimerów można wymienić: 3-metyloheksyloamina, 3,4-dwumetylopentyloamina, 2,2-dwumetylopentyloamina, 2,2,3-trójmetylobutyloamina, 2,2,4,4 - czterometylopentyloamina, 2,2,5-trójmetyloheksyloamina, 3,3,5-trójmetyloheksyloamina, 2, 4, 5, 5, 7 - pięciometaloookyloamina, 2,3,5,7-czterometalononyloamina, 3,5,6-trójmetylo-4-etyloookyloamina, 2,5,7,9-czterometylodecyloamina, 2,4,6-trójmetylo-2-(2',2'-dwumetylopropylo)-heptyloamina. Aminy wymienionego rodzaju mogą być wprawdzie wydzielone i stosowane same przez się w niniejszej metodzie. Ponieważ rozdzielanie powstającej z reguły przy otrzymywaniu, mieszaniny izomerycznej nastręcza poważne trudności, mieszaninę amin stosuje się zasadniczo w takiej postaci w jakiej otrzymuje się ją z syntezy. Technicznymi mieszaninami pierwszorzędowych rozgałęzionych amin, które okazują się szczególnie przydatne, są na przykład nonyloamina z dwuizobutylenem, decyloamina z trójpropylem i tridecyloamina z trójizobutylenem lub z czteropropylem. W metodzie według niniejszego wynalazku mogą być stosowane również takie rozgałęzione aminy alifatyczne, które zawierają wiązania podwójne.

Górną granicę wielkości cząsteczki rozgałęzionych amin, powyżej której nie nadają się one jako kolektor, nie można określić bez zastrzeżeń, ponieważ aktywność kolektora nie jest prostą funkcją długości łańcucha. Uzyskanie danych ogólnie przyjętych jest przede wszystkim dlatego niemożliwe, że selektywność kolektora zależy nie tylko od jego struktury, lecz również w bardzo znacznym stopniu od składu rozdzielanej mieszaniny substancji. Do wydzielenia galmanu, w szczególności z jego „wspólnoty” z dolomitem i wapieniem dolomitowym, do czego szczególnie nadaje się niniejszy sposób, przydatne są rozgałęzione alifatyczne pierwszorzędowe aminy, które zawierają do 20 atomów węgla; szczególnie odpowiednie do tego są rozgałęzione aminy o 8 do 15 atomów węgla w cząsteczce. Również przy rozwiązywaniu innych problemów, związanych z rozdzielaniem aminy te oddają z reguły cenne usługi, chociaż inne mieszaniny można w pełni często rozdzielać za pomocą rozga-

łęzionych amin, zawierających więcej niż 20, na przykład do 30 atomów węgla.

W sposobie według niniejszego wynalazku można stosować rozgałęzione pierwszorzędowe aminy albo jako wolne zasady albo w postaci ich rozpuszczalnych w wodzie lub oleju soli, na przykład mrówczanów, octanów lub chlorków. Rozpuszczalne w wodzie sole dodaje się najlepiej w postaci wodnego roztworu do zawiesiny flotacyjnej. Sole rozpuszczalne w olejach oraz wolne aminy stosuje się albo rozpuszczone w rozpuszczalnikach organicznych, przede wszystkim takich, które mieszają się z wodą albo dyspergują się w wodzie. W wielu przypadkach szczególnie korzystne jest zastosowanie emulgatora. Działanie kolektora przez to znacznie wzrasta i to nawet wtedy, gdy kolektor jest rozpuszczalny w wodzie. Jako emulgator, zależnie od wartości pH, przy której przeprowadza się flotację, w rachubę wchodzi substancje anionoaktywne lub kationoaktywne; emulgatory niejonowe jak produkty przyłączenia tlenków alkali do długolancuchowych alkoholi tłuszczowych, amin parafinowych, kwasów tłuszczowych i amidów kwasów tłuszczowych, na przykład związki addycyjne o więcej niż 5 atomach węgla, przede wszystkim nadają się związki zawierające 20 do 25 moli tlenu etylenu na 1 mol alkoholu oktadecylowego lub alkoholu z oleju wielorybiego, ponieważ ich aktywność jest zależna od stężenia jonów wodorowych. Szczególnie odpowiednie są ilości emulgatora 3 do 15%, licząc na substancję aktywną.

Oprócz wymienionych substancji aktywnych do kąpieli flotacyjnej mogą być dodawane inne zwykłe środki, na przykład inne kolektory jak aminy o prostym łańcuchu węglowym, środki pieniące, środki utrwalające określone stężenie jonów wodorowych, a w szczególności dodatki regulujące.

Nowy sposób w stosunku do dotychczas stosowanych sposobów, w których używano aminy o prostym łańcuchu węglowym, otrzymane z naturalnych tłuszczów, posiada szereg nieprzewidywanych korzyści. Alifatyczne aminy pierwszorzędowe o rozgałęzionym łańcuchu, dają się łatwo przekształcać w stężone wodne emulsje, które na zimno dają się upłynniać i rozcieńczać. Również sole tych amin dobrze rozpuszczają się w zimnej wodzie. Dzięki temu gotowe do użycia roztwory i emulsje mogą być dodawane w najprostszym sposobie w zakładzie flotacyjnym. Dzięki temu mamy odtąd do dyspozycji kolektory również do flotacji minerałów tlenkowych, które są tak samo proste w użyciu jak ksantogeniany w flotacji siarczkowej. Prócz tego nowy sposób jest tak samo skuteczny jak będące dotychczas w użyciu. Osiąga się przy tym znacznie mniejsze straty w odpadach miedzionych materiałów i przez to wyższą wydajność ogólną przy często mniejszym zużyciu kolektora.

W poniżej przytoczonych przykładach wykonania sposobu według wynalazku, jako materiał doświadczalny stosuje się marokańskie rudy galmanu. Miele się je do wielkości ziarna poniżej 0,25 mm i poddaje się odszlamowaniu przez flotację. Do kąpieli flotacyjnej dodaje się jednorazowo 400 g stałej substancji w litrze cieczy. Przed wstępnym

oczyszczeniem i oczyszczaniem końcowym dodaje się siarczek sodowy, aż ciecz flotacyjna osiągnie pH 10. Przykład I i II zawierają dane z prób porównawczych A i B, w których były stosowane jako znane kolektory sole amin parafinowych.

Przykład I. A. Jako kolektor stosowano octan 2-etyloheksyloaminy zawierający 60% substancji aktywnej.

Dodatek kolektora w oczyszczaniu wstępnym: 580 g/t
 Dodatek kolektora w oczyszczaniu końcowym: 70 g/t
 Czas trwania flotacji w oczyszczaniu wstępnym: 8 minut
 Czas trwania flotacji w oczyszczaniu końcowym: 5 minut

Zużycie kolektora w g/t surowej rudy	Produkty	Procenty wagowe	Zawartość metalu % Zn	Wydajność metalu na Zn w %
650	Licząc na substancję aktywną Koncentrat galmanu	18,1	37,2	78,7
	Produkt pośredni	10,9	12,1	15,1
	Odpady	71,0	0,75	6,2
	Wynik flotacji	100,0	8,6	100,0

B. W obróbce wstępnej takiej samej rudy za pomocą aminy otrzymanej z tłuszczu kokosowego (78% substancji aktywnej) jako kolektora osiąga się znacznie gorsze wyniki.

Dodatek kolektora w oczyszczaniu wstępnym: 390 g/t
 Dodatek kolektora w oczyszczaniu końcowym: 45 g/t
 Czas trwania flotacji w oczyszczaniu wstępnym: 12,5 min.
 Czas trwania flotacji w oczyszczaniu końcowym: 7 min.

Zużycie kolektora w g/t surowej rudy	Produkty	Procenty wagowe	Zawartość metalu % Zn	Wydajność metalu na Zn w %
435	Licząc na substancję aktywną Koncentrat galmanu	16,6	36,2	69,8
	Produkty pośrednie	18,5	19,2	21,9
	Odpady	64,9	1,1	8,3
	Wydajność flotacji	100,0	8,6	100,0

Przykład II. A. Jako kolektor stosuje się octan rozgałęzionej trójdecyloaminy (60% substancji aktywnej).

Dodatek kolektora w oczyszczaniu wstępnym: 550 g/t
 Dodatek kolektora w oczyszczaniu końcowym: 50 g/t
 Czas trwania flotacji w oczyszczaniu wstępnym: 16 minut
 Czas trwania flotacji w oczyszczaniu końcowym: 10 minut

Zużycie kolektora w g/t surowej rudy	Produkty	Procenty wagowe	Zawartość metalu % Zn	Wydajność metalu na Zn w %
600	Licząc na substancję aktywną Koncentrat galmanu	21,8	36,9	84,7
	Produkty pośrednie	7,7	11,9	9,8
	Odpady	70,5	0,75	5,5
	Wydajność flotacji	100,0	9,5	100,0

B. Przy zastosowaniu octanu stearyloaminy (82% substancji aktywnej) jako kolektora ruda wzbogaca się tylko z wielką trudnością.

Dodatek kolektora w oczyszczaniu wstępnym: 620 g/t
 Dodatek kolektora w oczyszczaniu końcowym: 130 g/t
 Czas trwania flotacji w oczyszczaniu wstępnym: 12 minut
 Czas trwania flotacji w oczyszczaniu końcowym: 7 minut

Zużycie kolektora w g/t surowej rudy	Produkty	Procenty wagowe	Zawartość metalu % Zn	Wydajność metalu na Zn w %
750	Licząc na substancję aktywną Koncentrat galmanu	18,9	39,4	80,0
	Produkty pośrednie	3,8	8,8	3,4
	Odpady	77,3	2,0	16,6
	Wynik flotacji	100,0	9,4	100,0

Przykład III. Jako kolektor stosuje się mieszaninę mrówczanu 2-etyloheksyloaminy i 2-etyloheksyloaminy w stosunku wagowym 7:3 (60% substancji aktywnej) z 10% dodatkiem, licząc na substancję aktywną oksoetylowanego alkoholu tłuszczowego jako emulgatora.

Dodatek kolektora w oczyszczaniu wstępnym: 450 g/t
 Dodatek kolektora w oczyszczaniu końcowym: 100 g/t
 Czas trwania flotacji w oczyszczaniu wstępnym: 8 minut
 Czas trwania flotacji w oczyszczaniu końcowym: 12 minut

Zużycie kolektora w g/t surowej rudy	Produkty	Procenty wagowe	Zawartość metalu % Zn	Wydajność metalu na Zn w %
550	Licząc na substancję aktywną Koncentrat galmanu	23,0	38,2	88,7
	Produkty pośrednie	7,5	8,2	6,4
	Odpady	69,5	0,70	4,9
	Wydajność flotacji	100,0	9,0	100,0

Przykład IV. Stosuje się kolektor podany w przykładzie III.

Dodatek kolektora w oczyszczaniu wstępnym:	400 g/t	
Dodatek kolektora w oczyszczaniu końcowym:	100 g/t	5
Czas trwania flotacji w oczyszczaniu wstępnym:	7 minut	
Czas trwania flotacji w oczyszczaniu końcowym:	9 minut	10

Zużycie kolektora w g/t surowej rudy	Produkty	Procenty wagowe	Zawartość metalu % Zn	Wydajność metalu na Zn w %	
Licząc na substancję aktywną	Koncentrat galmanu	18,0	39,3	76,7	94,2
500	300	Produkty pośrednie	8,9	18,3	
		Odpady	73,1	0,75	
		Wydajność flotacji	100,0	9,2	100,0

Przykład V. Jako kolektor stosuje się mieszaninę octanu rozgałęzionej decyloaminy i rozgałęzionej decyloaminy w stosunku wagowym 4:6 (60% substancji aktywnej) z 7% dodatkiem, licząc na substancję aktywną, oksyetylowanego alkoholu tłuszczowego jako emulgatora.

Dodatek kolektora w oczyszczaniu wstępnym:	330 g/t	
Dodatek kolektora w oczyszczaniu końcowym:	— g/t	
Czas trwania flotacji w oczyszczaniu wstępnym:	12 minut	35
Czas trwania flotacji w oczyszczaniu końcowym:	5 minut	

Zużycie kolektora w g/t surowej rudy	Produkty	Procenty wagowe	Zawartość metalu % Zn	Wydajność metalu na Zn w %	
Licząc na substancję aktywną	Koncentrat galmanu	18,2	36,8	72,2	96,3
330	200	Produkty pośrednie	14,3	15,5	
		Odpady	67,5	0,50	
		Wydajność flotacji	100,0	9,3	100,0

Przykład VI. Jako kolektor stosuje się mieszaninę chlorowodorku rozgałęzionej trójdecyloaminy i rozgałęzionej trójdecyloaminy w stosunku wagowym 9:1 (76% substancji aktywnej).

Dodatek kolektora w oczyszczaniu wstępnym:	540 g/t	
Dodatek kolektora w oczyszczaniu końcowym:	— g/t	
Czas trwania flotacji w oczyszczaniu wstępnym:	12 minut	
Czas trwania flotacji w oczyszczaniu końcowym:	8 minut	

Zużycie kolektora w g/t surowej rudy	Produkty	Procenty wagowe	Zawartość metalu % Zn	Wydajność metalu na Zn w %	
Licząc na substancję aktywną	Koncentrat galmanu	22,7	36,5	85,1	95,2
540	410	Produkty pośrednie	10,3	9,5	
		Odpady	67,0	0,70	
		Wydajność flotacji	100,0	9,7	100,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób flotacji minerałów tlenkowych, za pomocą amin alifatycznych jako kolektora, znamienny tym, że jako kolektor stosuje się alifatyczne pierwszorzędowe aminy o rozgałęzionym łańcuchu, zawierające co najmniej 6 atomów węgla i/lub albo ich sole rozpuszczalne w wodzie lub oleju same lub ze zwykłymi dodatkami kąpieli flotacyjnej jak emulgatory, środki dyspergujące, pieniące lub regulatory.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako kolektor stosuje się 2-etyloheksyloaminę lub jej sole.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako kolektor stosuje się takie pierwszorzędowe aminy lub ich sole, które są otrzymywane z niższych polimerów propylenu i/lub izobutyleny.