



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 259 156 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 / 249 299 2

(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, DD

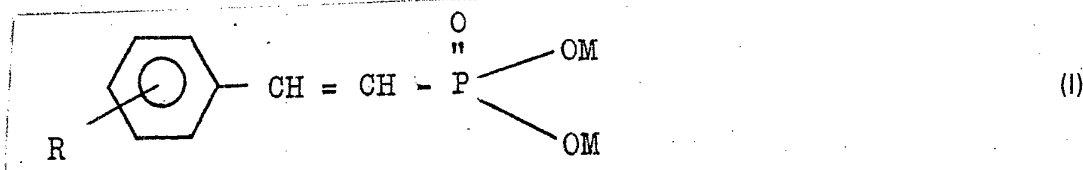
(54) Mittel zur Flotation oxidischer Erze, insbesondere oxidischer Zinnerze

(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, und einen Stabilisator, wie tert-Butylbrenzkatechin, 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)



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 Alkyl-, Alkenylrest oder Phosphonoalkenylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und
 M Wasserstoff bzw. ein einwertiges oder mehrwertiges Kation bedeuten,
 und einen Stabilisator, wie tert-Butylbrenzkatechin, neben üblichen regelnden und/oder
 schäumenden Reagenzien und/oder Emulgatoren enthalten.
2. Mittel nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß neben den Monophosphonsäuren noch
 Diphosphonsäuren enthalten sind.
3. Mittel nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das neben den Phosphonsäuren
 enthaltende Stabilisierungsmittel in Mengen bis 1% enthalten ist.
4. Mittel nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Phosphonsäuren als freie Säure oder
 als neutrale bzw. saure Salze einsetzt.
5. Mittel nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Phosphonsäure als Lösung bzw.
 unverdünnt einsetzt.
6. Mittel nach Punkt 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Phosphonsäuren mit anteiligen
 Aktivsubstanzgehalten einsetzt.
7. Mittel nach Punkt 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Phosphonsäuren zusammen mit
 anderen Flotationsreagenzien und Zusatzstoffen einsetzt.
8. Mittel nach Punkt 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Phosphonsäuren nach chemischer
 und/oder physikalischer Vorbehandlung einsetzt.
9. Verwendung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) nach Punkt 1 bis 8, **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 Werkstoff 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, Sulfocarbonensäuren, 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. Alenylphosphonsäure
 Oxyalkylphosphonsäure
 Ester der Phosphonobernsteinsäure
 1-Oxyoctyliden-1,1-diphosphonsäure
 1-Aminoalkyliden-1,1-diphosphonsäure
 N-Alkyl-Imino-di(methylenphosphonsäure)
 1-Alkoxy-Alkyliden-1,1-diphosphonsäure
 2-Chlor-2-phenylethylphosphonsäure
 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.

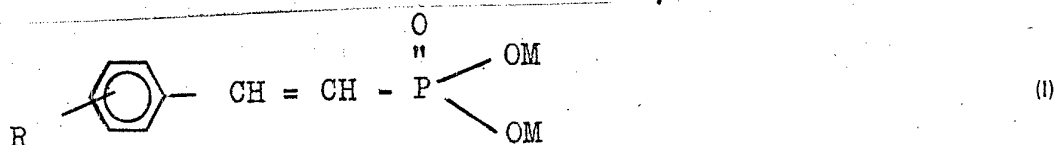
Nachteile der bekannten Flotationsverfahren mit 2-Phenylethenylphosphonsäure sind sowohl ökonomischer als auch verfahrenstechnischer Art. Neben dem Sammler werden zusätzlich beträchtliche Mengen an Schäumer benötigt. Auf Grund der begrenzten Löslichkeit der 2-Phenylethenylphosphonsäure in Wasser sind große Volumina an Flotationslösung herzustellen und der Flotation zuzuführen. Trotz des Einsatzes F-Mineral-drückender Reagenzien beim Flotationsprozeß ist bei der Verhüttung des Konzentrats eine gewisse Umweltbelastung durch F-haltige Abgase nicht zu vermeiden.

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 Schäumereagens und zu geringeren Umweltbelastungen führt und eine Anhebung des flotierbaren Korngrößenbereiches 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 Alkyl-, Alkenylrest oder Phosphonoalkenylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und

M Wasserstoff bzw. ein einwertiges oder mehrwertiges Kation bedeuten, und einen Stabilisator, wie tert.-Butylbrenzkatechin, 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 Alkyl- bzw. Alkenylstyren mit PCl_5 und nachfolgende Hydrolyse erhalten und mit einem Stabilisator, z. B. tert.-Butylbrenzkatechin versetzt. 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 Aktivsubstanzgehalt 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 Flotation ein effektiverer Reagenzieneinsatz ermöglicht und die bei der Verwendung von 2-Phenylethenylphosphonsäure auftretenden Mängel beseitigt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonsäuren erweisen sich gegenüber der 2-Phenylethenylphosphonsäure als wirksamer, was durch niedrigere Reagensdosierungen zum Ausdruck kommt. Außerdem wirken sie selektiver, wodurch im Konzentrat geringere Mengen an F-tragenden Mineralen enthalten sind, die zu niedrigeren Al_2O_3 -Gehalten bzw. F-Gehalten führen.

Mit der Erfindung sind eine Reihe von Vorteilen verbunden. Die erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonsäuren zeigen alle eine starke Flotationswirksamkeit, gekennzeichnet durch niedrige Reagensdosierungen mit hohen Ausbringenskennziffern und hoher Flotationsgeschwindigkeit. Der Schäumerbedarf ist geringer.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonsäuren liegen sowohl als viskose Flüssigkeiten bzw. in kristalliner Form, abhängig von der jeweiligen chemischen Zusammensetzung, vor.

Insbesondere die in flüssiger Form vorliegenden erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonsäuren sind mit Wasser begrenzt mischbar. Sie können als unverdünntes Öl bzw. als Lösung für die Flotation dosiert 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

Als Mittel dient eine Mischung von Mono- und Diphosphonsäuren, die aus Divinylbenzen nach dem genannten Verfahren gewonnen und durch einen Stabilisator z. B. tert.-Butylbrenzkatechin stabilisiert wird. Das als viskose Flüssigkeit vorliegende Reagens wird durch Verdünnen mit Wasser und kurzzeitiges Rühren in eine konzentrierte Sammlerlösung überführt.

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 konzentrierten wäßrigen Lösung dosiert. Die Flotationszeit beträgt 10 min, wobei der Hauptanteil des ausgebrachten Wertstoffes bereits nach 3 min flотиert ist. Als Schäumer dient Octandiol, die Schäumermenge beträgt weniger als 1/3 der für 2-Phenylethenylphosphonsäure notwendigen Menge.

Versuchsergebnisse

Sammler Menge g/t	Aufgabe Gehalt % Sn	Konzentrat Gehalt % Sn	Anreich.- Verh. f. Sn	Ausbringen % Sn	Gehalt % Al_2O_3	Berge Gehalt % Sn
50	0,26	1,66	6,4	84	9	0,05
100	0,27	1,70	6,3	84	9	0,05
200	0,26	1,52	5,8	87	10,5	0,04

zum Vergleich 2-Phenylethenylphosphonsäure

50	0,25	2,18	8,7	75	—	0,07
100	0,26	1,94	7,5	79	13,5	0,06
200	0,27	2,01	7,4	84	13,5	0,05

Die ermittelten Kennziffern beziehen sich auf die Grundflotation. Die niedrigeren Al_2O_3 -Gehalte der erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonsäure weisen auf eine hohe Selektivität hin.