



(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90100215.4**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **B03D 1/008, B03D 1/01**

(22) Anmeldetag: **05.01.90**

(30) Priorität: **13.01.89 DE 3900827**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**18.07.90 Patentblatt 90/29**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB SE**

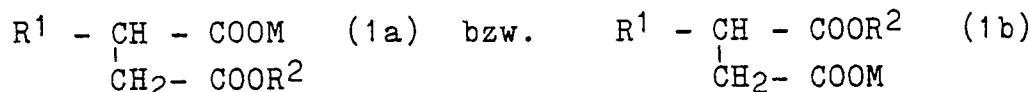
(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Postfach 80 03 20**

**D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

(72) Erfinder: **Morawietz, Hans-Joachim, Dr.**  
**Kuckucks weg 2**  
**D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)**  
Erfinder: **Ritschel, Werner, Dr.**  
**Kohlweg 11**  
**D-6240 Königstein/Taunus(DE)**  
Erfinder: **Bauer, Kurt**  
**Dessauer Weg 13**  
**D-6092 Kelsterbach(DE)**

(54) **Verfahren zur selektiven Flotation von Phosphormineralien.**

(57) Verfahren zur selektiven Flotation von Phosphormineralien, Verfahren zur selektiven Flotation von Phosphatmineralien, wobei man der Flotationstrübe als Sammler eine Verbindung der Formeln 1a bzw. 1b



worin R<sup>1</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyl, R<sup>2</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und M Wasserstoff, Ammonium, Triethanolammonium, ein Alkalimetallatom oder ein Erdalkalimetallatom bedeuten, zugibt.

## Verfahren zur selektiven Flotation von Phosphormineralen

Diese Erfindung bezieht sich auf die Abtrennung von Phosphormineralen wie Apatit, Phosphorit, Francolith usw. mittels Flotation aus Roherzen oder Vorkonzentraten mit Hilfe von anionischen Oxhydrolsammichern, die aus der Gruppe der Alkenylbernsteinsäure-monoalkylester stammen.

Nach Winnacker und Kühler: Chemische Technologie, Band 4 (Metalle), 4. Auflage, Carl Hanser Verlag

- 5 München Wien, 1986, Seite 66 sind Sammler organisch-chemische Verbindungen, die neben einem oder mehreren apolaren Kohlenwasserstoffresten eine oder mehrere chemisch aktive polare Gruppen tragen, die in der Lage sind, an aktiven Zentren des Minerals zu adsorbieren und es dadurch zu hydrophobieren.

Wie bekannt ist, ist die Flotation (Schaumschwimmaufbereitung) ein weitverbreitetes Sortierverfahren für mineralische Rohstoffe, bei dem ein oder mehrere wertvolle Minerale von den wertlosen getrennt werden.

- 10 Die Vorbereitung des mineralischen Rohstoffes zur Flotation erfolgt durch trockene, vorzugsweise jedoch nasse Vermahlung des vorzerkleinerten Erzes auf eine geeignete Korngröße, die sich einerseits nach dem Verwachsungsgrad, das heißt nach der Größe der Einzelkörner in einem Mineralverbund, und andererseits auch nach der noch zu flotierenden maximalen Korngröße richtet, die je nach Mineral sehr verschieden sein kann. Auch der verwendete Flotationsmaschinentyp beeinflußt die noch zu flotierende maximale Korngröße.
- 15 Es ist zwar nicht die Regel, aber häufig, daß die gut kristallisierten magmatischen Phosphaterze eine größere Aufmahlung (zum Beispiel < 0,25 mm) erlauben als diejenigen marin-sedimentären Ursprungs (zum Beispiel < 0,15 mm).

Weitere Schritte der Vorbereitung eines Phosphaterzes zur Flotation können in einer Vorabscheidung wertlosen Materials einerseits zum Beispiel durch eine Schwertrübescheidung (Abtrennung relativ grober

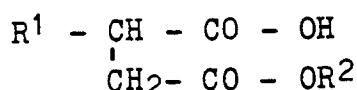
- 20 Bestandteile), andererseits durch eine Entschlämmung (Abtrennung feinstkörniger Schlämme) bestehen. Auch die Entfernung magnetischer Minerale, die fast immer in Phosphaterzen magmatischen Ursprungs anwesend sind, mit Hilfe der Magnetscheidung kommt als Voranreicherungsmethode in Betracht. Die Erfindung beschränkt sich jedoch nicht auf Flotationsprozesse, denen irgendeine Vorkonzentration voraufgegangen ist.

- 25 Bezuglich der im Schaum zu gewinnenden Minerale unterscheidet man zwei Verfahrensweisen. Bei der direkten Flotation werden das oder die wertvollen Minerale im Schaum, der auf der Oberfläche der Flotationstrübe erzeugt wird, gesammelt, was eine vorhergehende Hydrophobierung ihrer Oberflächen mit Hilfe eines oder mehrerer Sammler bedingt. In den Flotationsabgängen befinden sich dann die wertlosen Minerale. Bei der umgekehrten Flotation werden die wertlosen Minerale durch Sammler hydrophobiert, 30 während die Flotationsabgänge das eigentliche Wertkonzentrat bilden. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die direkte Flotation der Phosphormineralen, die aber auch einer vorausgehenden umgekehrten Flotationsstufe folgen kann, die zum Beispiel in einer Flotation silicatischer Minerale mittels kationischer Sammler besteht.

- 35 Als Sammler für Phosphormineralen sind eine große Anzahl von anionischen und amphoteren chemischen Verbindungen bekannt, zu denen zum Beispiel ungesättigte Fettsäuren (Öl-, Linol-, Linolensäure) und deren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumseifen, Mono- und Dialkylphosphate, Alkansulfocarbonsäuren, Alkylarylsulfonate,

- 40 Acylaminocarbonsäuren und Alkylaminocarbonsäuren gehören. Weiterhin sind Sammler bekannt, die Addukte der Sulfbernsteinsäure sind (siehe zum Beispiel US-Pat. Nrs. 4,207,178; 4,192,739; 4,158,623; 4,139,481 und SU-Pat. Nr. 1,113,317). Viele dieser chemischen Verbindungsklassen haftet jedoch eine mangelhafte Selektivität an, die die Erzeugung verkaufsfähiger Phosphatkonzentrate nicht gestattet bzw. den Einsatz größerer Mengen an regelnden Reagenzien, speziell an Drückern für die Gangartminerale erforderlich macht.

- 45 In dem UdSSR Urheberschein 1 084 076 werden Sammler für Phosphormineralen, speziell Apatit, vom Typ der Alkyl- und Alkenylbernsteinsäure-monoalkylester mit der allgemeinen Formel



50

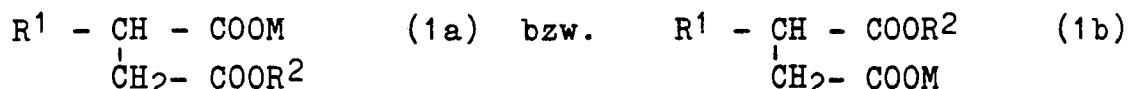
beschrieben, in der  $R_1 = R_2 = C_7-C_{16}$ -Alkyl bzw. -Alkenyl bedeuten. Diese Sammler werden als besonders selektiv bezeichnet. In den in diesem Urheberschein als Beispiele angeführten Flotationsversuchen mit carbonatischesilicatischen Apatit-Erzen, wurden Alkenylbernsteinsäure-monoalkylester mit  $R_1 = C_8-C_{10}$ -Alkenyl und  $R_2 = C_7-C_{12}$ -Alkyl bzw.  $R_2 = C_{10}-C_{16}$ -Alkyl verwendet.

5 In einer weiteren Veröffentlichung von W.A. Iwanowa und I.B. Bredermann: "Alkyl(Alkenyl)-bernsteinsäurealkylmonoester - effektiver Sammler für die Apatitflotation" (aus dem Buch: A.M. Golman und I.L. Dimitrijewa (Herausgeber): Flotationsreagenzien, Verlag "Nauka", Moskau, 1986; siehe auch Chem. Abstr. 106 (14): 104652n) wird R<sup>1</sup> aus der oben genannten Formel ebenfalls auf C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl- bzw. C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylreste und die zur Veresterung verwendeten primären Alkohole auf solche mit R<sup>2</sup> = C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Resten beschränkt.

10 In vielen Laborflotationsversuchen mit verschiedenen carbonatisch-silicatischen Phosphaterzen wurde nun gefunden, daß man nicht nur die Aktivität, sondern auch die Selektivität der Alkenylbernsteinsäure-monoalkylester sehr deutlich steigern kann, wenn zur Veresterung der Alkenylbernsteinsäure bzw. des Alkenylbernsteinsäureanhydrids möglichst kurzkettige Alkohole, d.h. Methanol, Ethanol, Propanol und Iso-propanol, Butanol, Isobutanol und sekundäres Butanol verwendet und wenn als Basisprodukte der Alkenyl-bernsteinsäureanhydride Olefine aus dem Bereich von n- oder iso-C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> eingesetzt werden.

15 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur selektiven Flotation von Phosphormineralen, bei dem man der Flotationstrübe als Sammler eine Verbindung der Formeln 1a bzw. 1b

15



20

worin R<sup>1</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyl, R<sup>2</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und M Wasserstoff, Ammonium, Triethanolammonium, ein Alkalimetall-oder ein Erdalkalimetallatom bedeuten, zugibt.

25 Die Herstellung dieser Alkenylbernsteinsäure-monoalkylester erfolgt in bekannter Weise durch Reaktion von Alkenylbernsteinsäureanhydriden mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen im Molverhältnis 1:1. Zur vollständigen Umsetzung erhitzt man entweder 5 Stunden lang auf ca. 80 - 120 °C oder man setzt katalytische Mengen des entsprechenden Alkoholats zu. In diesem Fall ist die Reaktion nach einer Stunde beendet.

30 Die oben genannten Alkenylbernsteinsäure-monoalkylester eignen sich zur Flotation aller Phosphormineralen, wie Apatit, Phosphorit oder Francolith aus Roherzen oder Vorkonzentraten mit carbonatischer und/oder silicatischer Gangart sowohl aus Erzen magmatischer als auch sedimentärer oder metamorphoser Genese. Diese Alkenylbernsteinsäure-monoalkylester werden der Flotationstrübe zugegeben und zwar in Mengen vorzugsweise von 20 bis 2000, insbesondere von 50 bis 200 g pro Tonne zu flotierendes Roherz oder Vorkonzentrat. Die Zugabe dieses Sammlers kann stufenweise in mehreren Portionen oder in einer einzigen geschehen.

35 Es ist bekannt, die Flotationseigenschaften anionischer Oxhydrilsammler durch Sekundärsammler bzw. Co-adsorbentien im positiven Sinne zu modifizieren. Dies bezieht sich meistens nicht so sehr auf die Selektivität des Primärsammlers als vielmehr auf dessen Aktivität, d.h. auf dessen Einsatzmenge, und auf die Regulierung der Schaumentwicklung. Auch für die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkenylbernsteinsäure-monoalkylester kommt die Kombination mit Sekundärsammlern in Betracht. Zu 40 derartigen allgemein bekannten Substanzen zählen beispielsweise destillierte oder rohe, vorzugsweise ungesättigte Fettsäurefraktionen. Auch nichtionische Substanzen kommen in Betracht, vorzugsweise solche, die wasserunlöslich sind und polaren Charakter besitzen. Geeignete Verbindungen sind zum Beispiel Alkohole mit n- oder iso-Alkylketten, Alkylenoxidaddukte von Alkoholen, Alkylphenolen und Fettsäuren, Fettsäure-alkanolamide, Sorbitan-fettsäureester, Polyalkylenglykole, Alkyl- bzw. Alkenylglycoside, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe usw. Falls solche Hilfsreagenzien zur Flotation Verwendung finden, kann das Verhältnis von Primärsammler zum Sekundärsammler/Co-adsorbens in weiten Grenzen, beispielsweise von 10 - 90 Gew.-% für die Alkenylbernsteinsäure-monoalkylester und von 90 - 10 Gew.-% für die Sekundärsammler und Co-adsorbentien, schwanken. Üblicherweise ist die Wirksubstanzmenge des Primärsammlers größer als die der Hilfsreagenzien, was aber umgekehrte Verhältnisse nicht ausschließt.

50 In den meisten Fällen hydrophobieren die Alkenylbernsteinsäure-monoalkylester so selektiv die Phosphormineralen, daß die im Erz anwesenden übrigen Minerale hydrophil bleiben, also nicht im Schaum auf der Oberfläche der Flotationstrübe gesammelt werden. Es ist jedoch, abhängig vom Mineralbestand des jeweiligen Erzes, nicht auszuschließen, daß zur Verbesserung des Trennungserfolges ein oder mehrere Drücker für die Gangartminerale eingesetzt werden müssen. Geeignete anorganisch- oder organisch-chemische Drücker sind z.B. Natron-Wasserglas, Fluorwasserstoffsäure (HF), Natriumfluorid (NaF), Natriumsilicofluorid (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), Hexameta- oder Tripolyphosphate, Ligninsulfonate sowie hydrophile, relativ niedrigmolekulare Polysaccharide wie Stärke (Mais-, Reis-, Kartoffelstärke, alkalisch aufgeschlossen), Carboxymethylstärke, Carboxymethylcellulose, Sulfomethylcellulose, Gummi arabicum, Guar gums, substituier-

te Guarderivate (z.B. Carboxymethyl-, Hydroxypropyl- und Carboxymethyl-hydroxypropyl-guars), Tannine, Alginat, Phenolpolymere (z.B. Resol, Novolak), Phenol-Formaldehyd-Copolymere, Polyacrylate, Polyacrylamide usw.

Als Flotationsschäumer bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kommen, sofern erforderlich, alle hierfür 5 bekannten Produkte in Frage, wie beispielsweise Terpenalkohole (Pine Oils), Alkylpolyalkylenglykolether oder Polyalkylenglykole.

Bei der Schaumflotation von Phosphaterzen spielt auch der pH-Wert der Flotationstrübe eine Rolle. Üblicherweise liegt er zwischen 7 und 11, wobei bei Apatit-Erzen vorzugsweise bei höheren pH-Werten von 9 bis 11 und bei Phosphorit-Erzen vorzugsweise bei niedrigeren pH-Werten von 7 bis 9 gearbeitet wird. Der 10 optimale pH-Wert der Flotationstrübe, der für den Flotationserfolg entscheidend sein kann, ist von Erz zu Erz verschieden und muß durch Labor- und Betriebsversuche bestimmt werden. Zur Regulierung des pH-Wertes können Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), Ätznatron ( $\text{NaOH}$ ) oder Ätzkali ( $\text{KOH}$ ) verwendet werden.

In den folgenden Beispielen wird die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Sammler durch Vergleich 15 mit den Sammlern die in der SU-Patentschrift 1 084 076 beschrieben sind, demonstriert. Folgende Produkte wurden verwendet.

Vergleichsprodukte gemäß SU-Patent 1 084 076:

20 Sammler V1 :  $\text{iC}_9\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-C}_{8-10}\text{-ester Na-Salz}$   
 Sammler V2 :  $\text{iC}_9\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-C}_{12}\text{-ester Na-Salz}$   
 Sammler V3 :  $\text{nC}_{12}\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-C}_{12-18}\text{-ester Na-Salz}$

Produkte gemäß vorliegender Erfindung:

25 Sammler H4 :  $\text{nC}_{12}\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-iC}_3\text{H}_7\text{-ester Na-Salz}$   
 Sammler H5 :  $\text{C}_{14-16}\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-iC}_3\text{H}_7\text{-ester Na-Salz}$   
 Sammler H6 :  $\text{C}_{16-18}\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-CH}_3\text{-ester Na-Salz}$   
 Sammler H7 :  $\text{-C}_{16-18}\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-iC}_3\text{H}_7\text{-ester Na-Salz}$   
 30 Sammler H8 :  $\text{C}_{16-18}\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-iC}_4\text{H}_9\text{-ester Na-Salz}$   
 Sammler H9 :  $\text{C}_{18}\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-CH}_3\text{-ester Na-Salz}$   
 Sammler H10:  $\text{C}_{18}\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-C}_2\text{H}_5\text{-ester Na-Salz}$   
 Sammler H11:  $\text{C}_{18}\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-iC}_3\text{H}_7\text{-ester Na-Salz}$   
 Sammler H12:  $\text{C}_{18}\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-iC}_4\text{H}_9\text{-ester Na-Salz}$   
 35 Sammler H13:  $\text{C}_{18}\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-nC}_{12}\text{-ester Na-Salz}$   
 Sammler H14:  $\text{C}_{16-18}\text{-Alkenylbernsteinsäure-mono-C}_2\text{H}_5\text{-ester Na-Salz}$   
 Sammler H15: Natriumsalz einer Mischung aus  
 40 30 Gew.-% Sammler H5  
 70 Gew.-% destillierte Tallölfettsäure mit ca. 50 % Ölsäure, ca. 37 % Linolsäure und ca. 1 % Harzsäuren  
 45 Sammler H16: Natriumsalz einer Mischung aus  
 Gew.-% Sammler H14  
 Gew.-% Sammler D18  
 Sammler H17: Natriumsalz einer Mischung aus  
 30 Gew.-% Sammler H5  
 70 Gew.-% destillierte Tallölfettsäure (wie im Sammler H15 enthalten)

Andere anionische Oxhydrilsammler zum Vergleich:

Sammler D18: Tallölfettsäure, nicht destilliert, mit ca. 47 % Fettsäuren und ca. 37 % Harzsäuren;  
 50 verseift mit NaOH  
 Bei allen folgenden Beispielen wurden jeweils ca. 400 g natürlicher Phosphaterze mit einer Labor-  
 Flotationsmaschine Typ D-12 der Fa. Denver Equipment, USA mit Flotationszellen von 2,5 l (Rougher) und  
 1,0 l Volumen (Cleaner) flotiert.  
 Die für die Versuche eingesetzten natürlichen Phosphaterze lassen sich wie folgt charakterisieren.  
 55 Erztyp A :  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt ca. 12,8 %, entsprechend ca. 30 Masse-% Apatit; Gangartminerale: Titanit,  
 Titanomagnetit, Feldspat, Feldspatoide (i.w. Nephelin), Pyroxene (i.w. Aegirin) und Glimmer; Vermahlung auf  
 80 Masse-% < 110  $\mu\text{m}$ .  
 Erztyp B :  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt ca. 15,3 %, entsprechend ca. 36 Masse-% Apatit; Gangartminerale und

Vermahlung wie beim Erztyp A.

Erztyp C :  $P_2O_5$ -Gehalt ca. 9,0 %, entsprechend ca. 21 Masse-% Apatit; Gangartminerale: Carbonatminerale (i.w. Calcit, etwas Dolomit), Olivin (i.w. Forsterit), Glimmer (i.w. Phlogopit); Magnetit, der durch Magnetscheidung vor der Flotation weitgehend entfernt wurde; Vermahlung auf 80 Masse-% < 135  $\mu$ m.

5 Erztyp D :  $P_2O_5$ -Gehalt ca. 5,7 %, entsprechend ca. 13,5 Masse-% Apatit; Gangartminerale: Carbonatminerale (i.w. Calcit, wenig Dolomit), Pyroxene (z.B. Augit), Glimmer (i.w. Phlogopit), Titanomagnetit; Magnetit, der durch Magnetscheidung vor der Flotation abgetrennt wurde; Vermahlung auf 80 Masse-% < 270  $\mu$ m.

10

### Beispiel 1

Für die Flotationsversuche wurde der Erztyp A (mittl.  $P_2O_5$ -Gehalt 12,8 %) verwendet, naß vermahlt auf 80 Gew.-% kleiner als 0,110 mm. Der Mahlung und der Flotation wurde ein Wasser mit einer 15 Gesamtsalinität von 690 mg/l zugegeben, dessen Gehalt an gelösten Salzen qualitativ und quantitativ so zusammengesetzt war, wie er im Wasser eines industriellen Flotationsbetriebs entsteht. Jeder Flotationsversuch bestand aus folgenden Stufen:

Konditionierung der Flotationstrübe mit 150 g/t Natron-Wasserglas als Dispergator für eine Dauer von 3 Minuten; Konditionierung der Flotationstrübe mit dem Sammler, dessen Zugabemenge variiert wurde (s. 20 Ergebnisse) für eine Dauer von 3 Minuten;

Rougherflotation für eine Dauer von 2 Minuten; dreimalige Nachreinigung (Cleanerflotation) des in der Rougherflotation erhaltenen Schaumprodukts (Rougher-Konzentrat), Flotationsdauer jeweils 2 Minuten.

In den Tabellen bedeuten C = Konzentrat (Concentrate); F = Aufgabe (Feed); M1, M2 und M3 = Mittelprodukte (Middlings) T = Abgänge (Tailings)

25 Im Beispiel 1 werden folgende Flotationssammler miteinander verglichen:  
die erfindungsgemäßen Sammler H9, H10, H11, H12 und H13 basieren alle auf einem  $C_{18}$ -Olefin; als Vergleichssubstanz diente der Sammler V<sub>3</sub> (gemäß SU-Patent 1 084 076).

Die Einzelergebnisse der Flotationsversuche sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Da die  $P_2O_5$ -Gehalte der Endkonzentrate bei Verwendung oben genannter Sammler in einem engen Bereich liegen, nämlich 30 zwischen 38,3 und 39,2 % (Mittelwert 39,0 %), können die  $P_2O_5$ -Ausbringenswerte direkt miteinander verglichen werden.

Die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Sammler ist eindeutig, weil von den Alkenylbernsteinsäuremonoalkylestern mit kurzen Estergruppen R<sup>2</sup> Einsatzmengen benötigt werden, die nur etwa 1/5 derjenigen der Vergleichssubstanzen mit längeren Estergruppen R<sup>2</sup> (Sammler V<sub>3</sub> und H13) betragen.

35

### Beispiel 2

Für dieses Beispiel wurde der Erztyp A (mittlerer  $P_2O_5$ -Gehalt 12,7 %) sowie die Sammler H5, H6, H7 40 und H8 eingesetzt. Vorbereitung und Durchführung der Flotationsversuche entsprachen denen des Beispiels 1. Die Einzelergebnisse sind in Tabelle 2 verzeichnet.

Auch in diesem Beispiel liegen die  $P_2O_5$ -Gehalte der Endkonzentrate (38,5 bis 39,3 %; Mittelwert 39,0 %) so eng beieinander, daß ein direkter Vergleich der Aktivität der einzelnen Sammler möglich ist. Auch hier wird die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Substanzen mit kurzen Esterketten R<sup>2</sup> demonstriert. Im 45 Vergleich zum besten Sammler H6 wird vom Vergleichssammler V<sub>3</sub> mindestens die fünffache Menge benötigt, um dasselbe  $P_2O_5$ -Ausbringen zu erzielen.

50

Beispiel 3

Für die Flotationsversuche wurde der Erztyp B genommen, der in mineralogischer Hinsicht dem Erztyp A ähnlich, aber etwas reicher an Apatit ist (mittlerer  $P_2O_5$ -Gehalt 15,3 %). Die Vorbereitung dieses Erzes zur Flotation und die Versuchsdurchführung entsprachen denjenigen des Beispiels 1. Es wurde der erfindungsgemäße Sammler H7 den drei Vergleichsprodukten V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> und V<sub>3</sub> gegenübergestellt. Die 55 Einzelergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

Auch bei der Flotation dieses Erzes zeigt sich die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Sammlers H7. Wie die  $P_2O_5$ -Gehalte (s. Tabelle 3) ausweisen, ist aber auch die Selektivität des Sammlers H7, d.h. die erzielbare Apatitanreicherung im Endkonzentrat in Abhängigkeit vom Apatitausbringen besser als die der

Vergleichssammler. Es ist anzunehmen, daß zumindest für den Vergleichssammler V1 eine zusätzliche vierte Reinigungsstufe erforderlich wäre, um die gleiche Konzentratqualität zu erhalten, was zusätzliche Aufwendungen für Flotationsmaschinen und Energieverbrauch bedeuten würde.

5

#### Beispiel 4

Zweck der Flotationsversuche dieses Beispiels ist die Demonstration der Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Sammler mit verschiedenen hohen Salzgehalten der Flotationstrübe.

- 10 Der Erztyp B und seine Vorbereitung zur Flotation entsprechen denen des Beispiels 5. Im Gegensatz zum Beispiel 5 wurde jedoch die Gesamtsalinität der flüssigen Phase von 690 auf 1600 mg/l erhöht, die sich im Betrieb bei einer 100 %igen Rezirkulation des Brauchwassers ohne Frischwasserzufuhr einstellen würde. Zur Annäherung an die Betriebsverhältnisse wurden außerdem zwei Flotationsversuche zu einem sogenannten "closed circuit-test" dadurch zusammengefaßt, daß die Mittelprodukte des ersten Versuchs in 15 den zweiten einbezogen wurden, d.h. das Mittelprodukt 1 des ersten Versuchs wurde der Flotationsaufgabe des zweiten Versuchs, das Mittelprodukt 2 der Aufgabe der ersten Nachreinigung des zweiten Versuchs zugeschlagen usw.

Weiterhin wurde nach der Rougherflotation noch eine Scavengerflotationsstufe mit nochmaliger Sammlerzugabe (30 g/t) durchgeführt.

- 20 Wie aus der nachstehenden Zusammenfassung der Versuchsergebnisse hervorgeht, tritt bei Einsatz des erfindungsgemäßen Sammlers H14 und bei sonst gleichen Versuchsbedingungen keine wesentliche Beeinträchtigung des Flotationserfolgs ein.

25	Gesamtsalinität				
	690 mg/l		1600 mg/l		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalt (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ausbringen (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalt (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ausbringen (%)	
30	Sammler H14 2x(90 + 30 g/t)	39,9	69,0	39,9	67,5
	Sammler H14 2x(110 + 30 g/t)	39,9	79,1	40,0	77,0

- 35 Die Aktivität und Selektivität der erfindungsgemäßen Sammler bleibt also auch bei sehr hohen Salzgehalten der Flotationstrübe erhalten. Eine vollkommene Rezirkulation des Brauchwassers ist daher ohne Gefahr für den Flotationserfolg möglich, was für den Schutz der Umwelt von Bedeutung ist.

40

Für die Flotationsversuche dieses Beispiels wurde der Erztyp C (mittlerer P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt ca. 9,0 %) eingesetzt, der vor allem durch hohe Gehalte an Calcit und Forsterit gekennzeichnet ist. Pyroxene, Phlogopit und Dolomit sind in geringen Mengen vertreten. Die Anwesenheit von Mineralen in diesem Erztyp, die sehr ähnliche Flotationseigenschaften wie der Apatit aufweisen, führt zwangsläufig zu einer 45 Verminderung der Selektivität, ganz unabhängig von der Art des verwendeten Sammlers. Der Magnetitanteil wurde mittels Magnetscheidung vor der Flotation weitgehend entfernt. Die Mahlung des Erzes auf 80 Masse-% < 135 µm fand mit entsalztem Wasser statt, das auch im weiteren Flotationsverlauf verwendet wurde. Eine Entschlämmung der Flotationsaufgabe erfolgte nicht. Der pH-Wert der Flotationstrübe wurde mittels Soda (ca. 150 g/t; Konditionierungsdauer 1 Minute) auf ca. 10,5 - 10,7 eingereguliert. Natronwasserglas (ca. 700 g/t; Konditionierungsdauer 3 Minuten) diente als Dispergator und Drücker. Anschließend wurde der Sammler zugegeben; Konditionierungsdauer 3 Minuten. Wie schon bei den vorausgegangenen Beispielen wurde das Rougherkonzentrat ohne weitere Reagenzienzugabe dreimal nachgereinigt, so daß neben dem Endkonzentrat und den Bergen noch drei Mittelprodukte anfielen.

- 55 Die Einzelergebnisse der Flotationsversuche sind in Tabelle 4 verzeichnet. Bei der Flotation dieses Erztyps tritt die hohe Aktivität d.h. die relativ niedrigen Zugabemengen (g/t) des erfindungsgemäßen Sammlers H7 im Vergleich zu einem Sammler mit einer längeren Esterkette R2, nämlich V3, ebenfalls deutlich hervor.

Zwar ist die Selektivität des Vergleichssammlers V3 d.h. die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalte in Abhängigkeit von den

zugehörigen  $P_2O_5$ -Ausbringenswerten dem erfindungsgemäßen Sammler H7 anfangs ebenbürtig; sie nimmt dann aber sehr schnell ab, schneller jedenfalls als die des Sammlers H7, der letztlich nicht nur aktiver, sondern eben auch selektiver reagiert.

In die Tabelle 4 wurden auch die beiden Sammlermischungen H15 und H16 aufgenommen, bei denen es sich um Kombinationen von erfindungsgemäßen Alkenylbernsteinsäure-monoalkylestern mit ungesättigten Fettsäurefraktionen technischer Qualität (z.B. Sammler D18) handelt. Wie zu sehen ist, kann die Flotationsaktivität der erfindungsgemäßen Sammler durch Zumischung geeigneter Fettsäuren gesteigert werden, wobei sogar ein synergistischer Effekt auftritt, da die Ausbringenswerte der Sammlermischungen (H15, H16) über denen der Einzelkomponenten (H7, D18) liegen. Bei der Selektivität stellen sich für die Sammlermischungen H15 und H16 Mittelwerte zwischen den Einzelkomponenten H7 und D18 ein, d.h. diese Mischungen sind nicht ganz so selektiv wie die erfindungsgemäßen Alkenylbernsteinsäure-monoalkylester, aber immer noch eindeutig selektiver als der Vergleichssammler V3. Durch Verschiebung des Mischungsverhältnisses von erfindungsgemäßen Sammlern zu Sekundärsammlern zugunsten der Primarsammler lässt sich die Selektivität verbessern. Eine Steigerung der Selektivität um zwei Punkte ist zum Beispiel auch durch Zumischung von 10 % eines Fettsäure-oxalkylats, d.h. eines anionischen Co-adsorbens, wie im Sammler H17 enthalten, möglich.

### Beispiel 6

Die Flotationsversuche wurden mit den Erztyp D durchgeführt, der einerseits einen vergleichsweise niedrigen Apatit-Gehalt (5,7 %  $P_2O_5$  entsprechend ca. 13,5 Masse-% Apatit) und andererseits einen sehr hohen Calcit-Gehalt von ca. 80 % aufweist. Außerdem war die Vermahlung des Erzes relativ grob:  $D_{80} =$  ca. 0,27 mm. Die Flotation erfolgte mit entsalztem Wasser. Zuerst wurden der Flotationstrübe 500 g/t Stärke, die mit NaOH aufgeschlossen worden war, zugegeben (Konditionierungsdauer 7 Minuten), wodurch sich der pH-Wert der Flotationstrübe auf ca. 10,5 einstellte. Durch teilweises Drücken des Calcits unterstützt die Stärke die Selektivität des Flotationsablaufs. Anschließend erfolgte die Konditionierung der Trübe mit dem jeweiligen Sammler (Dauer 3 Minuten), dessen Zugabemenge variiert wurde (s. Tabelle 5). Die Flotation lief dann wie üblich ab: Ausschäumen eines Vorkonzentrats (Flotationsdauer 2,5 Minuten), wobei die endgültigen Berge in der Flotationszelle verblieben; dreimalige Nachreinigung des Vorkonzentrats (Flotationsdauer jeweils 2 Minuten), wobei das Endkonzentrat und drei Mittelprodukte anfielen. Die Einzelergebnisse sind der Tabelle 5 zu entnehmen. Es werden die erfindungsgemäßen Sammler H6, H7, H8, H9, H10 und H14 den Vergleichssammlern V1 und V2 gegenübergestellt. Auch bei diesem Erztyp - unter sonst gleichen Flotationsbedingungen - demonstrieren die erfindungsgemäßen Sammler ihre Überlegenheit sowohl bezüglich der Aktivität als auch der Selektivität. Bei einer Zugabemenge von 200 g/t werden mit dem Vergleichssammler V1 nur 31,9 %  $P_2O_5$  ausgebracht (Anreicherung auf 17,2 %  $P_2O_5$ ), mit dem erfindungsgemäßen Sammlern erreicht man dagegen nicht nur  $P_2O_5$ -Ausbringenswerte zwischen 63,9 und 77,1 %, sondern auch Anreicherungen auf zwischen 30,6 und 34,6 %  $P_2O_5$ . Besonders augenfällig sind die hohen Einsatzmengen des Vergleichssammlers V2: mit 1500 g/t wird ein  $P_2O_5$ -Ausbringen von nur 57,2 % erzielt. Von dem relativ schwächsten Sammler H8 werden dagegen für etwa dasselbe  $P_2O_5$ -Ausbringen (59,5 %) nur 300 g/t benötigt. Die Selektivität der beiden Sammler ist dabei etwa gleich: V1 33,5 und H8 32,2 %  $P_2O_5$  im Endkonzentrat.

45

50

55

EP 0 378 128 A2

Tabelle 1

Erztyp A																		
5	Sammler		Masseausbringen %					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalte %					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ausbringen %					
	Type	g/t	C	M3	M2	M1	T	F	C	M3	M2	M1	T	C	M3	M2	M1	T
10	V3	200	12,0	2,6	4,3	10,7	70,4	12,5	39,1	36,3	34,6	24,1	4,0	37,5	7,7	11,8	20,5	22,5
		350	19,7	1,8	3,5	8,4	66,6	12,6	39,1	36,7	32,4	21,1	2,0	61,1	5,4	9,0	14,0	10,5
		500	22,7	1,5	3,1	9,6	63,1	12,5	39,1	35,4	30,2	13,4	1,4	70,9	4,1	7,6	10,3	7,1
15	H9	70	14,2	3,4	4,3	9,2	68,9	13,0	39,1	37,4	36,3	25,3	3,3	42,5	9,8	12,2	18,0	17,5
		90	22,3	2,8	3,0	7,7	64,2	13,2	39,2	37,8	32,3	16,8	1,7	66,4	8,2	7,3	9,8	8,3
	H10	110	26,2	1,8	2,5	6,4	63,1	13,0	39,2	35,9	26,6	10,7	1,1	79,3	4,9	5,2	5,3	5,3
		90	20,1	2,9	3,4	8,2	65,4	12,7	38,9	37,7	33,9	16,9	1,9	61,5	8,7	9,1	10,9	9,8
20	H11	110	24,5	2,3	2,7	6,8	63,7	12,7	38,3	36,8	30,5	11,9	1,3	73,8	6,8	6,5	6,4	6,5
		130	26,4	1,6	2,1	6,9	63,0	12,7	38,8	35,8	26,8	9,5	1,1	80,4	4,5	4,5	5,2	5,4
	H12	110	15,0	3,5	5,0	10,1	66,4	12,9	39,0	38,2	35,6	22,3	2,5	45,4	10,4	13,9	17,4	12,9
		130	19,2	3,0	3,9	8,0	65,9	12,7	39,2	38,0	34,8	19,8	1,7	59,2	8,9	10,7	12,4	8,8
		150	21,2	2,5	3,5	8,5	64,3	12,6	39,0	37,1	32,9	16,7	1,3	65,5	7,4	9,2	11,3	6,6
25	H13	150	11,0	3,3	5,1	10,5	70,1	12,4	39,2	37,6	35,9	24,5	3,5	34,7	10,0	14,9	20,7	19,7
		200	16,4	3,4	4,3	9,9	66,0	12,7	38,7	37,7	35,2	20,4	2,3	49,9	10,2	12,0	15,9	12,0
		250	19,6	3,2	4,2	9,2	63,8	12,6	38,5	37,5	30,7	16,4	1,6	60,1	9,5	10,3	12,0	8,1
	H13	350	22,3	2,3	3,6	8,7	63,1	13,0	38,9	35,7	29,7	16,7	1,5	67,0	6,3	8,2	11,2	7,3
		500	24,3	2,2	3,8	9,6	60,1	12,8	38,6	32,8	25,5	11,7	1,0	73,2	5,7	7,7	8,7	4,7

25

Tabelle 2

Erztyp A																		
30	Sammler		Masseausbringen %					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalt %					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ausbringen %					
	Type	g/t	C	M3	M2	M1	T	F	C	M3	M2	M1	T	C	M3	M2	M1	T
35	V3	200	12,0	2,6	4,3	10,7	70,4	12,5	39,1	36,3	34,6	24,1	4,0	37,5	7,7	11,8	20,5	22,5
		350	19,7	1,8	3,5	8,4	66,6	12,6	39,1	36,7	32,4	21,1	2,0	61,1	5,4	9,0	14,0	10,5
		500	22,7	1,5	3,1	9,6	63,1	12,5	39,1	35,4	30,2	13,4	1,4	70,9	4,1	7,6	10,3	7,1
40	H6	50	10,4	3,0	4,5	10,6	71,5	12,7	39,2	38,5	35,5	25,2	4,5	32,2	9,0	12,6	20,9	25,3
		70	21,7	2,8	3,2	8,0	64,3	13,1	39,3	37,9	33,3	16,4	1,7	65,3	8,1	8,1	10,1	8,4
	H7	90	25,9	2,0	2,2	6,5	63,4	12,7	38,9	35,7	27,5	10,3	1,0	79,4	5,5	4,8	5,3	5,0
		70	18,6	3,9	3,6	8,7	65,2	12,7	39,1	38,2	33,9	17,9	1,8	57,3	11,6	9,7	12,2	9,2
45	H8	90	24,4	2,3	2,6	7,1	63,6	12,7	39,1	36,7	30,3	12,5	1,0	75,1	6,6	6,3	7,0	5,0
		110	28,0	1,4	2,0	7,4	61,2	12,8	38,5	34,6	24,2	7,8	0,8	84,2	3,7	3,8	4,5	3,8
		150	16,8	3,4	4,8	9,6	65,4	12,7	39,2	38,2	35,0	20,9	1,8	51,6	10,2	13,2	15,8	9,2
	H5	200	21,5	2,5	3,6	7,8	64,6	12,5	38,9	37,5	32,9	15,6	1,2	67,0	7,4	9,6	9,8	6,2
		250	24,8	2,1	2,7	7,8	62,6	12,4	38,6	35,1	28,3	10,8	0,8	77,0	6,1	6,1	6,8	4,0
		90	9,3	6,6	9,0	12,9	62,2	13,0	38,7	38,7	35,5	20,9	1,6	27,6	19,6	24,4	20,7	7,7
		110	21,4	3,6	4,7	10,5	59,8	13,4	38,8	36,4	30,0	17,9	0,8	62,0	9,8	10,5	14,1	3,6

50

55

Tabelle 3

Erztyp B																		
5	Sammler		Masseausbringen %					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalte %					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ausbringen %					
	Type	g/t	C	M3	M2	M1	T	F	C	M3	M2	M1	T	C	M3	M2	M1	T
10	V1	200	3,8	7,4	12,1	20,1	56,6	15,2	39,0	36,7	34,4	25,7	3,0	9,6	17,8	27,5	34,0	11,1
		300	13,8	6,8	12,1	16,0	51,3	15,4	38,7	35,7	30,5	18,9	1,8	34,6	15,8	23,9	19,7	6,0
		400	19,5	6,4	9,9	14,6	49,6	15,4	38,4	33,5	27,9	16,1	1,4	48,5	14,0	17,8	15,2	4,5
	V2	750	15,7	6,2	9,0	15,0	54,1	15,5	39,6	37,7	32,6	20,0	1,8	40,2	15,2	18,9	19,4	6,3
		1000	21,9	5,2	7,5	13,3	52,1	15,3	39,5	36,2	29,7	14,9	1,0	56,8	12,2	14,6	13,0	3,4
		1250	25,8	3,9	5,9	10,1	54,3	15,2	39,3	35,8	30,0	15,2	0,7	66,6	9,2	11,6	10,1	2,5
15	V3	300	14,1	4,7	6,1	11,5	63,6	15,1	39,7	39,0	35,4	25,7	4,0	37,1	12,2	14,3	19,6	16,8
		400	20,7	4,3	5,4	11,5	58,1	15,2	39,6	36,7	31,1	18,9	2,7	53,9	10,4	11,1	14,3	10,3
		400	23,2	3,5	5,4	11,0	56,8	15,1	39,4	34,0	30,9	17,1	2,1	60,8	7,8	11,0	12,5	7,9
	H7	70	14,6	4,9	8,1	11,8	57,6	15,2	39,7	37,4	32,2	19,8	3,5	38,1	12,1	17,2	19,3	13,3
		90	23,2	4,1	6,5	13,0	53,2	15,4	39,6	36,0	28,6	13,9	2,0	59,6	9,6	12,1	11,8	6,9
		110	27,9	3,5	5,0	11,7	51,9	15,3	39,5	34,8	25,1	9,4	1,4	71,9	8,0	8,2	7,2	4,7

20

Tabelle 4

Erztyp C																		
25	Sammler		Masseausbringen %					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalte %					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ausbringen %					
	Type	g/t	C	M3	M2	M1	T	F	C	M3	M2	M1	T	C	M3	M2	M1	T
30	V3	500	11,2	2,7	6,4	15,5	64,2	9,0	38,1	26,4	18,1	7,7	2,6	47,5	7,9	12,8	13,3	18,5
		700	13,2	4,2	9,6	18,1	54,9	8,9	36,2	21,0	11,4	5,0	2,2	54,0	10,0	12,2	10,2	13,6
		900	17,8	7,1	13,4	21,5	40,2	9,0	31,1	12,0	7,7	4,1	1,8	61,4	9,4	11,4	9,8	8,0
	H7	100	7,5	6,8	11,9	13,5	60,3	9,1	38,0	32,0	15,1	7,0	2,2	31,3	23,9	19,8	10,4	14,6
		125	17,5	5,4	6,9	10,5	59,7	9,1	34,2	14,5	9,4	6,1	1,7	65,9	8,6	7,2	7,1	11,2
		150	19,8	5,7	7,5	12,4	54,6	8,7	32,0	11,7	6,4	4,0	1,3	73,0	7,7	5,5	5,7	8,1
35	H15	60	7,5	9,4	10,7	13,3	59,1	8,9	35,9	25,2	13,5	6,9	2,5	30,4	26,7	16,1	10,2	16,6
		80	19,1	10,0	9,9	13,4	47,6	8,8	29,4	11,6	6,4	4,4	1,7	63,7	13,2	7,2	6,7	9,2
		100	29,9	8,9	9,5	12,4	39,3	8,9	22,8	6,6	4,9	3,6	1,4	76,9	6,6	5,3	5,0	6,2
	H16	80	9,2	8,0	8,9	13,6	60,3	9,3	33,4	21,5	14,0	9,2	3,3	33,0	18,6	13,4	13,5	21,5
		100	17,2	7,8	9,7	13,5	51,8	9,3	29,3	13,6	9,4	7,6	2,4	54,4	11,3	9,8	11,1	13,4
		120	26,8	8,2	9,4	13,6	42,0	9,1	24,1	9,5	5,5	4,3	1,9	70,7	8,5	5,7	6,4	8,7
40	H17	100	24,4	9,9	9,6	11,9	44,2	8,8	27,5	7,7	4,5	3,2	1,2	76,2	8,6	4,9	4,3	6,0
		100	14,9	7,8	7,9	12,6	56,8	9,0	25,0	16,8	11,9	8,4	3,5	41,3	14,5	10,4	11,7	22,1
	D18	125	21,0	8,7	8,5	14,9	46,9	9,0	22,0	12,8	9,5	7,2	3,0	51,1	12,4	9,0	11,9	15,6
		150	27,7	8,7	9,3	15,1	39,2	8,9	19,0	10,1	8,8	5,9	2,6	59,4	9,9	9,2	10,0	11,5

50

55

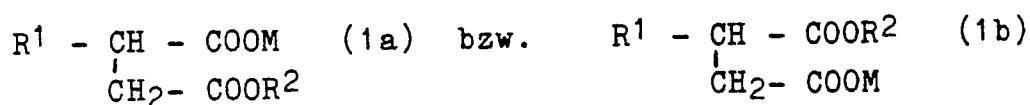
Tabelle 5

Erztyp D																		
5	Sammler		Masseeausbringen %					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalte %					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ausbringen %					
	Type	g/t	C	M3	M2	M1	T	F	C	M3	M2	M1	T	C	M3	M2	M1	T
10	V1	150	4,0	5,2	6,3	9,5	75,0	5,9	21,9	14,9	12,1	10,4	3,3	15,0	13,3	12,9	16,7	42,1
		175	8,8	4,8	6,1	9,2	71,1	5,8	17,8	11,8	10,4	10,5	2,9	27,1	9,8	10,9	16,7	35,5
		200	10,9	5,0	6,3	9,1	68,7	5,9	17,2	10,9	10,7	9,7	2,8	31,9	9,3	11,3	14,9	32,6
15	V2	1000	4,0	3,4	6,5	14,4	71,7	5,5	36,2	21,0	13,1	8,3	1,8	26,3	13,3	15,3	21,7	23,4
		1250	7,3	4,3	7,2	14,8	66,4	5,7	35,9	18,3	9,2	5,4	1,3	45,5	13,9	11,5	14,0	15,1
		1500	9,5	4,8	8,7	14,7	62,3	5,6	33,5	12,7	6,8	3,7	1,0	57,2	11,1	10,7	9,8	11,2
20	H6	150	9,5	2,0	3,8	7,9	76,8	5,6	35,7	12,0	7,5	5,9	1,6	60,3	4,2	5,2	8,4	21,9
		200	13,6	2,6	4,7	9,2	69,9	5,6	31,7	5,9	4,3	3,2	0,9	77,1	2,7	3,6	5,3	11,3
		250	17,1	3,6	6,0	10,7	62,6	5,7	27,7	3,4	2,9	2,0	0,7	83,3	2,2	3,0	3,8	7,7
25	H14	150	7,8	2,0	3,7	7,5	79,0	5,6	36,4	16,3	9,6	7,3	2,0	50,3	5,6	6,4	9,7	28,0
		200	12,1	2,4	4,4	9,1	72,0	5,7	33,3	8,5	5,9	4,1	1,1	71,3	3,5	4,6	6,6	14,0
		250	16,0	3,3	5,1	10,4	65,2	5,8	29,5	4,3	3,5	2,6	0,8	80,9	2,4	3,1	4,6	9,0
30	H7	150	8,7	2,2	3,9	7,8	77,4	5,6	34,8	13,8	9,1	6,4	1,8	54,2	5,5	6,4	8,9	25,0
		200	13,2	2,9	4,8	7,8	71,3	5,7	30,6	7,3	6,1	4,0	1,2	70,7	3,7	5,2	5,4	15,0
		250	18,5	3,7	5,2	8,0	64,6	5,7	24,6	4,6	3,2	2,6	0,9	80,1	3,0	2,9	3,7	10,3
35	H8	300	10,4	3,4	5,3	9,2	71,7	5,6	32,2	13,7	7,7	5,0	1,3	59,5	8,4	7,3	8,2	16,6
		350	12,4	3,7	5,9	9,7	68,3	5,7	30,8	10,4	6,4	3,8	1,1	66,9	6,8	6,6	6,5	13,2
		400	15,9	4,6	7,1	12,0	60,4	5,8	27,7	6,4	4,0	2,4	0,9	75,7	5,0	4,9	5,0	9,4
40	H9	150	10,5	1,5	3,2	6,8	78,0	5,9	34,5	13,4	10,0	8,0	1,5	61,9	3,5	5,5	9,2	19,9
		200	11,7	2,0	4,0	8,0	74,3	5,5	34,1	5,7	4,9	3,8	1,2	72,6	2,1	3,5	5,6	16,2
		250	14,6	2,8	5,2	10,8	66,6	5,6	30,3	5,7	3,9	2,6	0,8	79,0	2,9	3,6	5,0	9,5
45	H10	150	6,2	1,7	3,3	6,5	82,3	5,5	35,8	13,8	9,5	7,1	2,8	40,2	4,2	5,6	8,4	41,6
		200	10,4	2,0	3,8	7,7	76,1	5,6	34,6	10,6	7,5	5,0	1,5	63,9	3,7	5,1	6,9	20,4
		250	13,3	2,6	5,2	10,0	68,9	5,5	31,6	6,7	4,4	2,9	0,9	76,2	3,2	4,2	5,2	11,2

35

**Ansprüche**

1. Verfahren zur selektiven Flotation von Phosphormineralen aus Erzen von magmatischen, sedimentären oder metamorphen Lagerstätten, dadurch gekennzeichnet, daß man der Flotationstrübe als Sammler eine Verbindung der Formeln 1a bzw. 1b



45

worin R<sup>1</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyl, R<sup>2</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und M Wasserstoff, Ammonium, Triethanolammonium, ein Alkalimetallatom oder ein Erdalkalimetallatom bedeuten, zugibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formeln 1a bzw. 1b zugibt, worin R<sup>1</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl und R<sup>2</sup> verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphorminerale aus solchen Erzen oder Vorkonzentraten flotiert, die carbonatische und/oder silicatische Minerale als Gangartskomponenten enthalten.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotationstrübe einen pH-Wert von 7 bis 11 hat.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen den Formeln 1a bzw. 1b zusammen mit anderen Sammlern einsetzt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Formeln 1a bzw. 1b zusammen mit nicht-ionischen Co-adsorbentien einsetzt.
- 5 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Formeln 1a bzw. 1b zusammen mit üblichen Flotationsschäumern einsetzt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Formeln 1a bzw. 1b zusammen mit üblichen Drückern für die Gangartminerale einsetzt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man der 10 Flotationstrübe die Verbindung der Formeln 1a bzw. 1b in einer Menge von 20 bis 2000 g pro Tonne Erz zugibt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man der Flotationstrübe die Verbindung der Formeln 1a bzw. 1b in einer Menge von 50 bis 200 g pro Tonne Erz zugibt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55