

Über einige Zusammenhänge zwischen der Kettenlänge von n-Alkylaminen und deren Flotationswirkung auf Kalirohsalze des Hartsalztyps

Von E. LEIBNITZ, W. HAGER und L. CLAUSS

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über systematische Flotationsversuche mit einem bestimmten Hartsalztyp berichtet. Die Untersuchungen erstrecken sich auf einen Temperaturbereich von 18° bis 35 °C.

1. Einleitung

Über die Flotation von Kalirohsalzen ist schon mehrfach berichtet worden¹⁻⁶). Gegenüber anderen Flotationsverfahren muß nicht nur auf die Wasserlöslichkeit der Rohgesteine Rücksicht genommen werden. Vielmehr bestehen auch Grenzbedingungen für die möglichen Arbeitstemperaturen dadurch, daß die Rohgesteine mit den als flüssigen Medien anzuwendenden Salzlösungen durch Bildung neuer Bodenkörper Veränderungen erfahren können, die eine Flotation unmöglich machen. Weiterhin bedingt die hohe Ionenkonzentration in den möglichen Flotationslaugen, daß die anzuwendenden Schäumer und Sammler auch unter solchen Bedingungen hinreichend wirksam bleiben.

Bisher haben sich für diesen Zweck nur die höheren aliphatischen Amine als geeignet erwiesen. Über die hierbei zugrunde liegende Theorie sind auch schon unterschiedliche Meinungen veröffentlicht worden. Sie

¹) TAGGERT, Handbook of Mineral Dressing, New York 1953, S.79/80; WITHE u. AREND, Potash Production at Carlsbad, Chem. Engng. Prog. **46**, 523-530 (1950); WITHE u. AREND, Potash Mining and refining, Chem. Trade Journ. Chem. Eng. **127**, 1473 (1950).

²) Concentration of the Potash Ores of Carlsbad. Rep. Invests. 3271 US Bureau of Mines (1953).

³) KRELLER, Kali verwandt. Salze. Erdöl **33**, 35-37, 46-47, 53-57 (1939).

⁴) P. J. PROBRAJENSKI, Mining and Concentration J., Leningrad **1**, 29-30 (1932); A. S. KUSIN, J. angew. Chem. (russ.) **9**, 818-833 (1936).

⁵) US Dep. Interior Bur. Mines Rep. Invest 3300, C (1937), 1996.

⁶) PREHN, Bergbautechnik **6**, 663 (1956).

nehmen sowohl auf die Struktur des Salzes als auch auf die der Amine bezug⁷⁻¹⁰).

2. Ziel der Arbeit

In der Praxis ist die Anwendung der Flotation auf Kalirohsalze unter anderem auch davon abhängig, daß die Amine mit einer einfachen Technologie preiswert hergestellt werden können. Hierzu bietet sich stets am ehesten die Synthese über Fettsäuren und Fettalkohole an, die zu sehr unterschiedlichen Amingemischen führt, je nachdem, ob das Ausgangsmaterial natürliche oder synthetische Fettsäuren sind. Im letzteren Falle sind in den erhaltenen Amingehalten auch die mit einer ungeraden Kohlenstoffzahl mit annähernd der gleichen Molzahl vertreten wie die geradzahligen.

Die ersten praktischen Versuche zur Verwendung von n-Alkylaminen, die aus Fettsäuren aus der Paraffinoxidation hergestellt wurden, zeigten eine Reihe von Erscheinungen, die aus den oben zitierten theoretischen Vorstellungen her nicht gedeutet werden konnten.

Nachfolgend wird über systematische Versuche berichtet, die unsere Kenntnis über die Schäumer- und Sammlerwirkung der n-Alkylamine in Abhängigkeit von den Arbeitstemperaturen und der Kettenlänge der Amine erweitern sollen.

3. Versuchsmethodik

Um praktischen Bedingungen der Rohsalzaufbereitung nahezukommen, wurde Hartsalz des VEB Kaliwerkes Roßleben verwendet, dessen Zusammensetzung in folgenden Grenzen schwankte:

K ₂ O	15,1 bis 17,8%
Ca ⁺⁺	0,8 bis 2,5%
Mg ⁺⁺	1,5 bis 4,5%
SO ₄ ⁻⁻⁻	17,0 bis 20,0%
Cl ⁻	36,5 bis 38,8%
Unlöslich	1,5 bis 2,5%

In den Laugen wurden die gleichen Ionen quantitativ ermittelt, um die Veränderung der Laugen kennenzulernen. Die K₂O-Bestimmung erfolgte nach RÖSSELER¹¹) (maximaler Fehler $\pm 0,6\%$), in den Flotationsrück-

⁷) R. BACHMANN, *Erzmetall*, 8, Beiheft, 109–116 (1955).

⁸) D. W. FUERSTENAU u. M. C. FUERSTENAU, *Mining Engineering* 8 (1956); **3**, 302 bis 307.

⁹) GAUDIN, *The Third Sir Julius Wernher Memorial Lecture of the Institution of Mining and Metallurgy*, 22. 9. 1952.

¹⁰) A. SINGEWALD, *Z. analyt. Chem.* **164**, 219 (1958).

¹¹) RÖSSELER, *Kernenergie*, **3**, 388–390 (1960).

ständen mit weniger als 5% K_2O mit Kalignost. Mg^{++} und Ca^{++} wurden komplexometrisch, Cl^- und SO_4^{--} mit bekannten Methoden titrimetrisch ermittelt.

Die verwendeten Amine wurden nach Labormethoden aus besonders gereinigten Fettsäuren bzw. Fettalkoholen synthetisiert. Parallelversuche wurden mit Aminen durchgeführt, die mit 95 bis 98proz. Reinheit aus technischen Aminfraktionen C_{16} bis C_{18} bzw. C_{10} bis C_{12} durch Reinigung über eine Silicagelsäule und fraktionierte Destillation gewonnen wurden. Der für die Flotationswirkung wichtige Mahlgrad des Salzes wurde, dem Verwachsungsgrad des Roßlebener Salzes angepaßt, auf folgende Kornverteilung eingestellt:

Korngröße	%
0,4 bis 1,0 mm	5 bis 10
0,2 bis 0,4 mm	10 bis 15
0,1 bis 0,2 mm	30 bis 40
unter 0,1 mm	35 bis 40.

Die Flotationsversuche wurden in einer etwa 3 Liter fassenden Laborzelle durchgeführt. Zu jedem Flotationsversuch wurden 1000 g Salz mit 1200 cm^3 gesättigter Salzlauge angerührt, wobei jeweils 80 ml dest. Wasser zum Konzentrationsausgleich zugegeben wurden. Bereits 2 Minuten nach Beginn des Aufschlämmens beginnt der Zusatz der Aminhydrochloridlösung (20 ml) zur Salztrübe, die nun noch 1 Minute durchgerührt wird. Die anschließende Flotationszeit betrug konstant 5 Minuten. Es wurden jeweils 3 Parallelversuche durchgeführt, wobei die Schwankungen in der K_2O -Ausbeute nur $-2,0\%$ betragen.

Als Flotationstemperaturen wurden 18° , 24° , 30° und $35^\circ C$ gewählt, wobei jeweils im Thermostaten gearbeitet wurde. Die Konzentration der Aminhydrochloridlösung betrug stets 5 g/1000 ml.

4. Das Flotationsverhalten der Amine

4.1. Zusammenhänge zwischen Kettenlänge, Temperatur und Schaumbildung

Es ist bekannt, daß unter den besonderen Bedingungen der Kalisalzflotation die verschiedenen Aufgaben des Schäumens und Sammelns nicht von chemisch stark verschiedenen Stoffen übernommen werden können. Jedoch ist auch schon bekannt, daß sich die Kettenlänge der verschiedenen möglichen n-Alkylamine deutlich auf eine bevorzugte Wirkung als Schäumer oder als Sammler auswirkt. Wir fanden im wesentlichen die nachfolgenden Zusammenhänge:

In den Abb. 1—4 sind die Flotationsisothermen für die verschiedenen Kettenlängen der Amine wiedergegeben, wobei als Ordinate immer der K_2O -Gehalt gewählt wurde, der sowohl für das Konzentrat als auch als Ausbeute auf das Rohsalz bezogen eingezeichnet wurde. Die beiden Angaben sind also ausreichend, um auch für jeden Meßpunkt die Gewichtsmenge an Konzentrat und Salz angeben zu können.

Zunächst fällt auf, daß alle Kurven symbat verlaufen und bei den Aminen C_{12} und C_{13} ein deutliches Minimum durchlaufen. Bei Gehalten des Konzentrates von 25 bis 35%

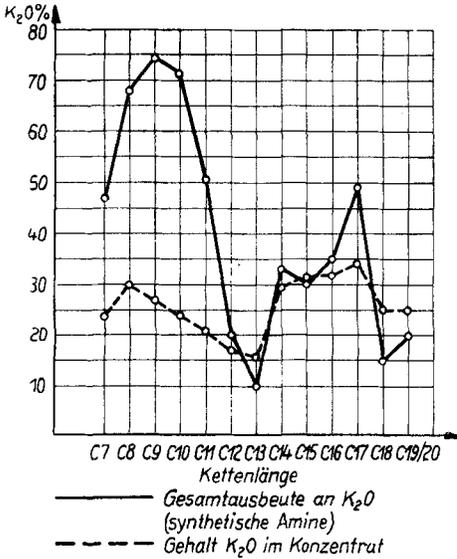


Abb. 1. Flotationsisotherme 18 °C. Salz: Roßlebener Hartsalz ~16% K_2O

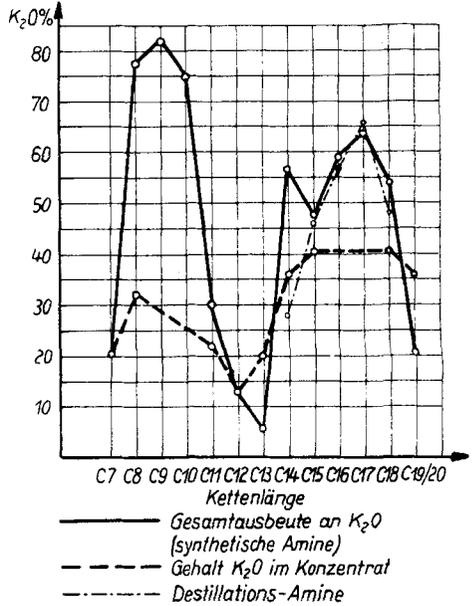


Abb. 2. Flotationsisotherme 24 °C. Salz: Roßlebener Hartsalz ~16% K_2O

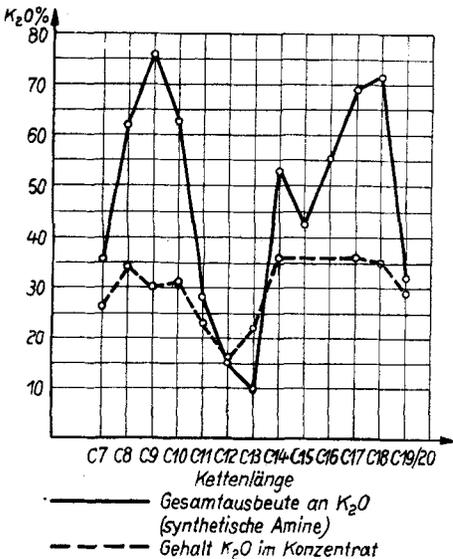


Abb. 3. Flotationsisotherme 28—30°C. Salz: Roßlebener Hartsalz ~16% K_2O

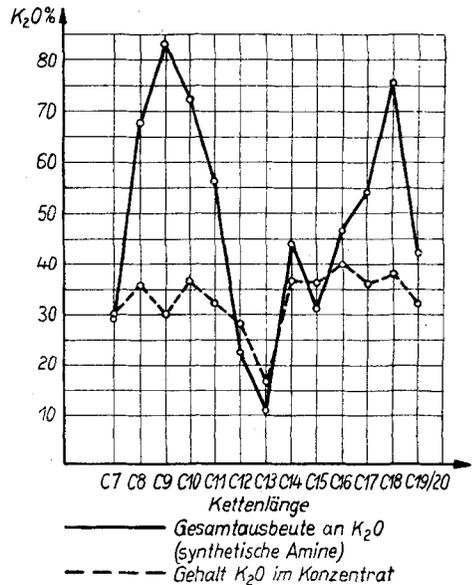


Abb. 4. Flotationsisotherme 34—35°C. Salz: Roßlebener Hartsalz ~16% K_2O

K₂O durchläuft dabei die Ausbeutekurve zwischen C₇ und C₁₃ ein eindeutiges Maximum bei C₉. Dieses Maximum tritt bei allen untersuchten Temperaturen deutlich hervor.

Dieses Verhalten geht offenbar auf die bevorzugte Wirksamkeit dieser Amine, insbesondere des C₉-Amins als Schäumer zurück. Die C₈- und C₉-Amine zeigen nicht nur eine bei allen Temperaturen fast gleichförmige, sondern auch eine sehr lockere und trotzdem geschlossene Schaumdecke, die zu ihrer Ausbildung nur etwa 2 bis 3 Min. braucht. Das C₁₀-Amin zeigt schon einen deutlichen Wirksamkeitsabfall, indem nicht nur die volle Zeitspanne von 5 Min. benötigt wird, sondern auch am Ende noch immer feine Salzteilchen ausgetragen werden. Das C₁₁-Amin erweist sich in seiner Wirksamkeit stark temperaturabhängig, wobei im betrachteten Temperaturbereich ein deutliches Minimum durchlaufen wird.

Jedoch zeigt sich, daß die bemerkenswert guten Gesamtausbeuten an K₂O in diesem Gebiet nur zu Konzentraten führen, die unter 35% K₂O enthalten bzw. diese nur bei angehobenen Temperaturen erreichen.

4.2. Die höheren Amine als Sammler

Die Abbildungen zeigen weiterhin, daß die Amine oberhalb C₁₅ noch einmal einen analogen Kurvenzug ergeben, mit einem Maximum bei C₁₇ bis C₁₈, das sich dieses Mal aber deutlich erst bei höheren Temperaturen ausbildet und seine Spitze mit zunehmender Temperatur zu längeren Aminen verschiebt.

Hier treten die Eigenschaften der Amine als Sammler deutlich in Erscheinung. Beispielsweise flotiert bei 30 °C das Amin C₁₇ schon in 1 bis 2 Min. die gesamte K₂O-Menge heraus.

Besonders deutlich zeigt sich der Einfluß der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen unter 24 °C ist ihre Wirksamkeit ungenügend. Es bildet sich keine geschlossene Schaumdecke. Nach Ablauf von 5 Min. wird noch immer K₂O ausgetragen. Von 24 °C an kommt dann aber die Wirksamkeit der höheren Amine deutlich zum Vorschein, wobei eine Steigerung der Temperatur um 10 °C eine Verschiebung des Wirksamkeitsmaximums um etwa 1 C-Atom ergibt. Bemerkenswert ist auch der bei den höheren Temperaturen in diesem Bereich der Flotation deutlich angehobene K₂O-Gehalt der Konzentrate.

Ungeklärt ist die sehr deutliche Wirksamkeitslücke von etwa C₁₃ bis etwa C₁₅. Die Theorie gibt hierfür keine Erklärung. Etwaige Verunreinigungen oder Strukturfehler der verwendeten Amine scheiden als Ursache aus, da die synthetisch gewonnenen Amine auch durch IR-Spektren als die gesuchten Individuen identifiziert werden konnten.

4.3. Flotation mit Amingemischen

Nicht nur dieses Verhalten, sondern auch Mitteilungen aus dem Schrifttum¹²⁾ legten nahe, weitere Versuche mit Gemischen zu machen, insbesondere, da diesen zugeschrieben wird, von der jeweiligen Arbeitstemperatur unabhängige Flotationseigenschaften zu haben.

Wir haben bei den gleichen Testtemperaturen Flotationsversuche mit den dimeren Gemischen C₁₅/C₁₇, C₁₆/C₁₈, C₁₇/C₁₈ im Verhältnis 1:1, sowie mit den trimeren Gemischen C₁₄/C₁₅/C₁₆, C₁₅/C₁₆/C₁₇, C₁₆/C₁₇/C₁₈, C₁₇/C₁₈/C_{19/20}, sowie den nur geradzahligem C₁₄/C₁₆/C₁₈ und nur ungeradzahligem C₁₅/C₁₇/C_{19/20} und C₁₆/C₁₈/C_{19/20} auch im Verhältnis 1:1:1 durchgeführt. Die Amine mit 19 und 20 C-Atomen konnten wir nicht hinreichend sicher trennen, sondern nur jeweils angemessen anreichern.

¹²⁾ DBP. 941609.

Um bewußt die Schäumer- und Sammlereigenschaften zu koppeln, wurden weiterhin Mischungen C_9/C_{17} , C_9/C_{18} , C_{10}/C_{17} und C_{10}/C_{18} , wieder im Verhältnis 1:1, untersucht.

Dabei konnten wir die sowohl für dimere als auch besonders für trimere Gemische von BACHMANN beschriebene Temperaturabhängigkeit der Flotationswirkung an den hier benutzten Hartsalzen nicht auffinden. Die Ergebnisse dieses Teiles der Untersuchungen lassen sich sehr leicht dahingehend zusammenfassen, daß in den Gemischen die besondere Wirksamkeit der C_8 - bis C_{10} -Amine einerseits und die von C_{16} bis C_{18} andererseits bei den für diese beiden Gruppen geeigneten Temperaturen deutlich so hervortrat, wie dies die Ergebnisse mit den reinen Komponenten erwarten ließen. Man kann fast von additiven Eigenschaften der Amine sprechen, was so weit geht, daß Zumischungen anderer Amine zu dem optimal wirksamen C_9 -Amin unterhalb 24°C und C_{17} -Amin oberhalb 24°C als Verdüner anzusehen sind.

Dagegen konnten einige Beobachtungen über das Verhalten der Gemische aus geradzahigen und benachbarten ungeradzahigen Aminen im Zusammenhang mit der Flotationstemperatur gemacht werden, die erwähnenswert erscheinen:

Bei 24 bis 30°C flotiert das Gemisch C_{17}/C_{18} bedeutend besser als jede der beiden Komponenten. Bei 18 bis 24°C flotiert dagegen ein Gemisch C_{15}/C_{17} besser als ein Gemisch C_{18}/C_{16} . Dieser Effekt verwischt sich bei höheren Temperaturen. Oberhalb 24°C flotieren alle dimeren Gemische besser als die trimeren.

5. Allgemeine Ergebnisse

Wir glauben nicht, daß diese Ergebnisse sehr weitreichende, allgemeingültige Schlüsse zulassen. Sicher spielt die Anwesenheit von Schlämmen, Fremdsalzen und Verwachsungsgrad eine von Fall zu Fall besonders zu untersuchende Rolle.

Nur soviel dürfte allgemeinere Bedeutung haben:

Bei Temperaturen oberhalb 25°C sind die langkettigen Amine eindeutig wirksamer, wobei mit zunehmender Temperatur eine wachsende Kettenlänge anzustreben ist. Die hier besonders in Erscheinung tretenden Sammlereigenschaften sind aber an die angehobene Temperatur gebunden und werden unterhalb derselben nicht wirksam. Für die geeignete Auswahl der jeweiligen Flotationsamine ist also die jeweils gewählte Flotationstemperatur vorzugsweise ausschlaggebend.

6. Zusammenfassung

Es wird über Flotationsversuche mit synthetischen aliphatischen Aminen und deren Gemischen an einem bestimmten Hartsalztyp berichtet. Es wurde gefunden:

1. Die Eigenschaften der Alkylamine als Flotationsmittel für Hartsalze verändern sich gleichförmig längs des Parameters Kettenlänge. Ungeradzahige Amine können ebenso eingesetzt werden wie geradzahige.

2. Optimale Flotation konnte im Temperaturbereich 24 bis 30°C erzielt werden, indem die Amine C_{17} und C_{18} besonders wirksam sind.

3. Es besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen Flotations-temperatur und Kettenlänge des Amins dahingehend, daß mit steigender Temperatur die Wirksamkeit der Amine mit fallender Kettenlänge sinkt.

4. Im Bereich C_{11} und C_{15} durchschreitet die Wirksamkeit der Amine bei allen Temperaturen ein Minimum, das so deutlich ist, daß man insbesondere die Amine C_{11} bis C_{13} als für die Salzflotation ungeeignet aussondern kann.

5. In Amingemischen spiegeln sich die Eigenschaften der Komponenten im wesentlichen additiv wider.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und med. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. August 1960.