



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59632

Patent dodatkowy
do patentu 50666

Zgłoszono: 21.VIII.1968 (P 128 715)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.V.1970

KL 1 c, 11

MPK B 03 d 1/06

UKP

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Mirosław Tadeusz Oktawiec, mgr Tadeusz Liniewiecki

Właściciel patentu: Kombinat Górniczo-Hutniczy „Orzeł Biały” Przedsiębiorstwo Państwowe, Brzeziny Śląskie (Polska)

Sposób wytwarzania zbieraczy flotacyjnych

1

Przedmiotem patentu głównego nr 50666 jest sposób wytwarzania zbieraczy flotacyjnych typu ksantogenianów o właściwościach pianotwórczych z mieszanin wyższych syntetycznych alkoholi alifatycznych.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania zbieraczy flotacyjnych typu ksantogenianów z olei (alkoholi) fuzlowych uzyskiwanych przeważnie jako produkt uboczny w procesie fermentacji alkoholowej.

Dotychczas znany sposób otrzymywania krystalicznych ksantogenianów, pochodnych alkoholi alifatycznych polega na tym, że ług sodowy lub potasowy po rozdrobnieniu na proszek o granulacji do 1 mm dodaje się stopniowo do wybranego alkoholu alifatycznego od etylowego do heksylowego w ilości stechiometrycznej lub z niewielkim nadmiarem. Ług sodowy lub potasowy dodaje się do mieszalnika w którym znajduje się stechiometrycznie odmierzona ilość alkoholu alifatycznego. Można także użyć alkoholu w nadmiarze do 50% wagowych. Następnie po otrzymaniu jednorodnego alkoholanu dodaje się do niego stechiometryczną ilość dwusiarczku węgla w takim tempie, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekraczała 35°C, stosując jednocześnie chłodzenie reaktora płaszczem wodnym. Po dodaniu całej ilości dwusiarczku węgla kontynuuje się mieszanie do chwili, gdy temperatura masy reakcyjnej zacznie opadać, co świad-

2

czy o ukończeniu reakcji. W efekcie otrzymuje się produkt barwy jasnożółtej o wyglądzie lekko wilgotnawej mączki krystalicznej, który zawiera około 84% wagowych ksantogenianu, ale przy użyciu jako składników wyjściowych alkoholu etylowego i ługu sodowego. W produkcie gotowym poza ksantogenianem resztę stanowi woda krystaliczna i niewielka ilość zanieczyszczeń. W przypadku ksantogenianów potasowych woda krystalizacyjna jest niezwiązana i należy ją usunąć.

Niedogodnością tego sposobu jest konieczność stosowania do wytwarzania krystalicznych ksantogenianów czystych alkoholi alifatycznych pierwszo- lub drugorzędowych. Poza tym syntetyczne alkohole amyłowe i inne zawierają dość znaczną ilość alkoholi trzeciorzędowych, co wymaga stosowania tych alkoholi w znacznym nadmiarze, po czym nieprzereagowane alkohole odzyskuje się z uzyskanego ksantogenianu. Pomimo tego w produkcie gotowym występuje znaczna ilość wolnego dwusiarczku węgla.

Dotychczas stosowany sposób wytwarzania zbieraczy flotacyjnych o właściwościach pianotwórczych według patentu głównego nr 50666 polega na tym, że do mieszaniny wyższych alkoholi alifatycznych zawierającej od 5—25% wagowych innych składników jak ketony, estry i wyższe etery, będącej produktem surowym, ubocznym lub odpadowym przy uwodornieniu

kwasów tłuszczowych, produkcji butadienu i syntezie okso dodaje się w mieszalniku — reaktorze sproszkowany wodorotlenek sodowy lub potasowy. Po wymieszaniu obydwu składników rozpoczyna się dodawać dwusiarczku węgla w ilości około 1½ litra na minutę. Proporcje poszczególnych składników ustala się w oparciu o liczbę hydroksylową (LOH) mieszaniny alkoholi. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się, stosując ewentualnie chłodzenie reaktora wodą w granicach od 40–42°C. W pół godziny po ukończeniu dozowania dwusiarczku węgla dodaje się jeszcze sproszkowanego ługu sodowego i alkoholu etylowego, po czym kontynuuje się mieszanie masy reakcyjnej przez dalszą godzinę. Dodawanie pod koniec reakcji wodorotlenku sodowego i alkoholu etylowego ma na celu związanie nieprzereagowanego dwusiarczku węgla.

W wyniku reakcji trwającej około 4 godziny otrzymuje się gotowy zbieracz flotacyjny, będący złożoną mieszaniną ksantogenianów pochodnych alkoholi pierwszo- i drugorzędowych o 4 do 9 atomach węgla w łańcuchu alkilowym oraz niereagujących w danych warunkach składników surowca jak ketonów, alkoholi trzeciorzędowych, estrów, wyższych eterów posiadających właściwości pianotwórcze. Produkt uzyskany tym sposobem posiada konsystencję ciastowatą i jest gotowym zbieraczem flotacyjnym, noszącym handlową nazwę — aliksant.

Niedogodnością sposobu wytwarzania zbieraczy flotacyjnych według patentu głównego jest przeważnie nadmierna ilość w uzyskanym produkcie — aliksancie — niezwiązanego dwusiarczku węgla. Jest to bardzo niekorzystne ze względu na toksyczne i wybuchowe własności tego związku. Wynika ta niedogodność z tego, że skład chemiczny używanych mieszanin alkoholi alifatycznych jako surowca do produkcji aliksantów zmienia się w szerokich granicach i utrzymanie jednolitej jakości produktu jak wykazała praktyka jest bardzo trudne. Poza tym przyczyną występowania w aliksantach wolnego dwusiarczku węgla jest fakt, że skład wsadu do produkcji aliksantów ustala się w oparciu o liczbę hydroksylową mieszaniny alkoholi alifatycznych. Liczba hydroksylowa uwzględnia w jednakowej mierze reagujące z dwusiarczkiem węgla alkohole pierwszo- i dwurzędowe i niereagujące alkohole trzeciorzędowe. Zawartość alkoholi trzeciorzędowych w mieszaninie alkoholi alifatycznych jest zmienna i przeważnie nieznaną przez co stosuje się do produkcji aliksantów nadmiar dwusiarczku węgla. Duże znaczenie ma również konsystencja aliksantów i obecność w nich związków będących dobrymi rozpuszczalnikami dwusiarczku węgla, które utrudniają reakcje alkoholi alifatycznych po zmieszaniu z ługiem (alkoholanów), z dwusiarczkiem węgla oraz wyparowanie i usunięcie dwusiarczku węgla podczas odwietrzania gotowego produktu — aliksantu.

Pomimo wymienionych niedogodności w sposobie produkcji aliksantów te zbieracze flota-

cyjne są skutecznymi zbieraczami dla blendy cynkowej i minerałów miedzi natomiast zawadzą w przypadku flotacji galeny.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności przy produkcji zbieraczy flotacyjnych.

Zadanie wytyczone w celu zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że reakcji z ługiem sodowym lub potasowym i dwusiarczkiem węgla poddaje się oleje (alkohole) fuzlowe uzyskiwane przeważnie jako produkt uboczny w procesie fermentacji alkoholowej a najkorzystniej posiarzynowe oleje fuzlowe stanowiące produkt odpadowy przy produkcji celulozy. Jak wykazują przeprowadzone analizy chemiczne oleje fuzlowe zawierają głównie alkohol izoamylowy, izobutyłowy, etylowy i izopropylowy, przy czym żaden z alkoholi nie jest alkoholem trzeciorzędowym. Do oleju fuzlowego w mieszalniku — reaktorze dodaje się ługu sodowego lub potasowego, po czym po dokładnym wymieszaniu obu składników dodaje się dwusiarczek węgla z małym niedomiarem z szybkością około 2 litrów na minutę. W czasie dodawania dwusiarczku węgla chłodzi się mieszalnik — reaktor np. płaszczem wodnym z taką intensywnością, aby temperatura masy reakcyjnej nie przekroczyła od 25 do 30°C. Po dodaniu całej ilości dwusiarczku węgla kontynuuje się mieszanie składników przez około 3 godzin utrzymując początkowo temperaturę od 35 do 40°C a następnie poniżej tej granicy.

Zastosowanie sposobu wytwarzania zbieraczy flotacyjnych według wynalazku w sposób nieoczekiwany umożliwia otrzymanie produktu zawierającego bardzo małą ilość wolnego dwusiarczku węgla, przy zastosowaniu posiarzynowego oleju fuzlowego, dotychczas w zasadzie celowo niezagospodarowanego z powodu zawartości w nim związków siarkowych. Skład chemiczny olei fuzlowych daje się łatwo oznaczyć ilościową metodą chromatografii gazowo-cieczowej i tym samym możliwe jest dokładne przygotowanie składów wsadu do produkcji. Znaczne obniżenie zawartości wolnego dwusiarczku węgla w gotowym produkcie osiąga się wtedy jeśli dwusiarczek węgla używa się z małym niedomiarem, reakcje syntezy prowadzi się w stosunkowo niskich temperaturach z jednoczesnym skróceniem czasu dozowania dwusiarczku węgla i przedłużeniem czasu mieszania masy reakcyjnej po dodaniu ostatniej porcji dwusiarczku węgla. Jak wykazują analizy otrzymanego sposobem według wynalazku zbieracza flotacyjnego zawiera on więcej związków flotacyjnie aktywnych aniżeli aliksanty, zawierające więcej niezwiązanego dwusiarczku węgla.

Przemysłowe próby flotacji rud cynkowo-olowiowych wykazują, że stosując nowy zbieracz do flotacji galeny w miejsce nawet krystalicznego ksantogenianu amylowego można osiągnąć wzrost odzysku ołowiu z rudy o około 3% bez pogorszenia innych wskaźników technologicznych

Poza tym zbieracz flotacyjny otrzymany sposobem według wynalazku jest kilkakrotnie tańszy od ksantogenianu amylowego.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na podstawie jego przykładu wykonania.

Przykład: Do 80 kg alkoholi fuzlowych posulfitowych zawierających około 56% alkoholu izoamylowego, 20% alkoholu izobutyloвого, 20% łącznie alkoholi etylowego i izopropylowego oraz 4% innych składników dodaje się 40 kg ługu sodowego. Po dokładnym wymieszaniu składników w ciągu około 1/2 godziny w reaktorze zaopatrzone w płaszcz wodny dodaje się 59 litrów (74 kg) dwusiarczku węgla z szybkością około 2 litrów na minutę. W czasie dodawania dwusiarczku węgla reguluje się tak intensywność chłodzenia aby temperatura masy reakcyjnej wynosiła od 25 do 30°C. Po dodaniu całej ilości dwusiarczku węgla kontynuuje się mieszanie przez około 3 godziny. Intensywność chłodzenia reguluje się w tym stadium reakcji tak aby temperatura masy podniosła się początkowo od 35 do 40°C a następnie powoli opadała.

W efekcie reakcji otrzymuje się około 194 kg mieszanego zbieracza ksantogenionowego zawierającego około 84% wagowych substancji aktywnej i tylko bardzo małe ilości wolnego dwusiarczku węgla.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania zbieraczy flotacyjnych według patentu nr 50666 zgodnie z którym w mieszalniku-reaktorze do wyższych alkoholi alifatycznych w postaci sproszkowanej dodaje się ług sodowy lub potasowy a po dokładnym wymieszaniu obydwu składników dodaje się dwusiareczek węgla i przeprowadza się reakcję tworzenia ksantogenianów, **znamienny tym**, że reakcji z ługami i dwusiarczku węgla poddaje się oleje (alkohole) fuzlowe uzyskane przeważnie jako produkt uboczny w procesie fermentacji alkoholowej a najkorzystniej posiarczynowe oleje fuzlowe stanowiące produkt odpadowy przy produkcji celulozy, przy czym po wymieszaniu olei fuzlowych z ługiem, dwusiareczek węgla dodaje się z małym niedomiarem do tej mieszaniny w stosunku do alkoholi z szybkością około 2 litrów na minutę przy zachowaniu temperatury masy reakcyjnej w wysokości od 25 do 30°C a po dodaniu całej ilości dwusiarczku węgla kontynuuje się mieszanie przez około 3 godziny utrzymując początkowo temperaturę od 35 do 40°C a następnie poniżej tej granicy.

Dokonano jednej poprawki

