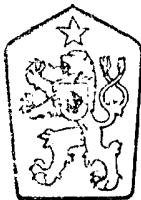


ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

250016
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
B 03 D 1/02

[22] Prihlášené 24 09 85
[21] (PV 6792-85)

[40] Zverejnené 18 09 86

[45] Vydané 15 05 88

[75]
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV, NOVÁKY,
RENDKO TIBOR ing., KAVALA MIROSLAV ing. CSc., PRIEVIDZA,
ŠNYTA BOHUMÍR ing., TOBIČÍK JIŘÍ ing., OSTRAVA,
LICHVÁR MILAN ing. CSc., AMBROŽ FRANTIŠEK ing.,
MICHALOVCE

[54] Flotačné činidlo a/alebo komponent

1

2

Flotačné činidlo a/alebo komponent flo-
tačného činidla na báze kyslíkatých orga-
nických zlúčenín, ktoré tvoria aspoň jeden
z troch vedľajších produktov z výroby cyk-
lohexanónu oxidáciou cyklohexánu. Tak po-
zostáva z 20 až 100 hmot. častí pôvodného
neupraveného vedľajšieho produktu — des-
tilačného zvyšku zo stupňa oddeľovania
zvyškového cyklohexanolu oxidačnej zmesi
cyklohexanol — cyklohexanón a/alebo 50 až
100 hmot. častí organického zvyšku z va-
ráka hydrolyzačnej kolóny po oddelení čas-
ti vody a 5 až 50 hmot. častí predného alko-
holickeho vedľajšieho produktu izolovaného
z rektifikácie prevážne cyklohexanol — cyk-
lohexanónovej zmesi.

Flotačné činidlo alebo komponent flo-
tačného činidla je vhodný na flotáciu uhlia,
rudných i ďalších nerudných surovín.

Vynález sa týka flotačného činidla a/alebo komponentu flotačného činidla, či flotačných činidiel na báze definovaných vedľajších kyslíkatých organických produktov z veľkotonážnej petrochemickej výroby, spočívajúcej na oxidačnom procese.

Je známe, že v praxi flotácie dôležitým faktorom určujúcim výsledky procesu sú flotačné činidlá. Charakteristickou zvláštnosťou základných činidiel, ktoré sa využívajú pri flotácii v malých množstvách, je selektivita ich účinku na medzifázové povrchy: kvapalina—tuhá látka (voda—minerál) a kvapalina—plyn (voda—vzduch). Tak sa flotačné činidlá podľa ich základného určenia spravidla rozdeľujú na tri veľké skupiny:

1. zberače alebo kolektory;
2. penotvorné činidlá alebo speňovače a
3. regulátory alebo modifikátory.

Zberače tvoria obvykle organické látky, ktoré sa adsorbujú prednostne na medzifázovom povrchu kvapalina—tuhá látka, t. j. na povrchu minerálnych častíc drte. Zberače spôsobujú hydrofobizáciu minerálneho povrchu, teda zníženie zmáčiteľnosti povrchu minerálov, čo v konečnom dôsledku zľahčuje k nemu adíciu bubliniek šzduchu. Pritom molekuly typického zberača pozostávajú z dvoch častí, polárnej a nepolárnej.

Polárna časť atakuje minerál, umožňuje viazanie, resp. adsorpciu molekuly zberača na povrchu minerálu. Nepolárnu časť obvykle predstavuje uhľovodíkový reťazec rôznej dĺžky, orientovaný k vode, pričom len veľmi slabo „reaguje“ s molekulami vody, čo zabezpečuje hydrofóbnosť minerálneho povrchu.

Typické zberače pozostávajú najčastejšie (Tuturina V. V., Slavnin G. P.: *Organičeskaja chimija a flotoreagenty. Gosudarstvennoe naučno-issledovatel'skoe izdatel'stvo literatury po gornomu delu, Moskva /1962/*) z olejov a ropných frakcií, alifatických kyselín, zlúčenín, obsahujúcich v polárnej časti molekuly dvojjväzbovú síru, sulfoskupinu, ďalej dusík a fosfor. Pritom každý typ zberača nachádza osobitne účinné použitie pri flotácii určitých minerálov.

Penotvorné činidlá tvoria obyčajne heteropolárne látky, ktoré sa najčastejšie adsorbujú na medzifázovom povrchu kvapalina—plyn a zabezpečujú potrebnú disperznosť bubliniek vzduchu a stálosť peny. Avšak prebytok speňovača silno znižuje stálosť peny.

Potom regulátory sú dôležité zvlášť pri selektívnej flotácii, ktoré napr. u jedného minerálu zvyšujú zmáčanie, u iných naopak, znižujú. Obvykle sú to elektrolyty, ktoré menia fyzikálno-chemický stav a vlastnosti zberačov ako aj stav povrchu minerálnych častíc.

Tak z flotačných činidiel — k typickým zberačom patria butylxantogenát, amyloxan-

togenát; k speňovačom krezoly, xylenoly, fenol a alkoholy a k regulátorom uhličitan sodný, oxid vápenatý ap. (Glebockij V. A., Klassen V. I., Plaskin I. N.: *Flotacija. Gostop- techizdat, 1961*).

Mnohé látky majú viacfunkčný účinok. Tak laurylsíran sodný používaný pri flotácii nesulfidických minerálov má penotvorný, zberací a zmáčací účinok; nafténové kyseliny, používané obvykle pri flotácii draselných solí, barytu a magnezitu majú penotvorný a zberací účinok. Navyše uvedeníých účinkov, podľa potreby sa od flotačného činidla požaduje ešte depresačný, aktivačný, peptizačný, flokulačný a emulgačný účinok.

Tak na účely flotácie sa ako flotačné činidlá alebo komponenty flotačných činidiel používajú alkylsulfáty, alkylsulfonáty, alkylarylsulfonáty, vyššie mastné alkoholy, fenoly, karboxylové kyseliny, amíny, soli kyseliny xantogénovej, merkaptány, dialkylditiofosfáty (Abramov A. A., Leonov S. B., Sorokin M. M.: *Chimija flotacionnych sistem. Izdatel'stvo Nedra, Moskva (1982)*; Dudenkov S. V. (red.): *Osnovy teorii i praktika primeneniija flotacionnych reagentov. Izdatel'stvo Nedra, Moskva /1969/*). Avšak mnohé z dosiaľ používaných flotačných činidiel sa technicky máročne vyrábajú, prípadne sú toxické, takže silno znečisťujú odpadné flotačné vody.

Je preto snaha využiť na flotáciu rúd i nerudných surovín, ako uhlia ap. čo najlacnejšie produkty. K takým patria vysokovrúce podiely z výroby butanolov a 2-etylhexanolu oxosyntézou, ďalej vedľajšie produkty z výroby alkylpolyglykoléterov oxyetyláciou alkoholov v zmesi s minerálnym olejom, ako aj polyetylénglykoly a polypropylénglykoly z výroby etylénglykolu a propylénglykolu (čs. autorské osvedčenie č. 205 769 a číslo 203 716). Ich zdroje sú však limitované, a tak je snaha nájsť ďalšie technicko-ekonomicky dostupné flotačné činidlá.

K takým patrí podľa tohto vynálezu flotačné činidlo a/alebo komponent flotačného činidla, či činidiel na báze kyslíkatých organických zlúčenín, ktoré pozostáva z 20 až 100 hmot. častí pôvodného neupraveného vedľajšieho produktu z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu, ako destilačný zvyšok zo stupňa oddelovania zvyškového cyklohexanolu oxidačnej zmesi cyklohexanol—cyklohexanón o hustote pri 20 °C v rozsahu 960 až 980 kg . m⁻³, číslo kyslosti 0,3 až 3 mg KOH/g, bromovom čísle 180 až 280 g Br/100 g, obsahu hydroxylových skupín 2,0 až 10 % hmot. a obsahu karbonylových skupín 3,5 až 14 % hmot. a/alebo 50 až 100 hmot. častí organického zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny po oddelení častí vody o hustote pri 20 °C 1 010 až 1 115 kg . m⁻³, čísle kyslosti 150 až 290 mg KOH/g, čísle zmydelnenia 250 až 480 mg KOH/g, bromovom čísle 18 až 55 g Br/100 g, obsahu

hydroxylových skupín 3,5 až 7,5 % hmot. a 5 až 50 hmot. častí predného alkoholického vedľajšieho produktu izolovaného z rektifikácie prevažne cyklohexanol—cyklohexanónovej zmesi, charakterizovaného číslom kyslosti 0,01 až 5 mg KOH/g, číslom zmydelnenia 10 až 60 mg KOH/g, brómovým číslom 8 až 38 mg KOH/g, hydroxylových skupín 8 až 22 % hmot. a karbonylových skupín 2 až 8 % hmot.

Výhodou flotačného činidla a/alebo komponentu flotačného činidla, či zmesi viacerých činidiel podľa tohto vynálezu je technická dostupnosť, lebo ide spravidla o samostatné prúdy vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu katalytickou oxidáciou cyklohexánu, dobrá flotačná účinnosť a hygienická nezávadnosť alebo len nízka toxicita. Pretože ide prakticky o tri samostatné prúdy nízko technicko-ekonomicky zhodnocovaných vedľajších produktov, lišiacich sa zreteľne svojím technickým zložením, ale aj rôznou účinnosťou na flotáciu rúd, uhlia i ďalších nerudných surovín, vhodnou kombináciou sa dá využiť vysoká selektivita a účinnosť pre tú — ktorú flotovanú sústavu nerastov.

Tak ide o predný alkoholický vedľajší produkt, izolovaný z rektifikácie [z kolóny FK-102] prevažne cyklohexanol—cyklohexanónovej zmesi. Hustota tejto bezfarebnej kvapaliny pri teplote 20 °C býva v rozsahu 840 až 865 kg . m⁻³ a v rozsahu 92 až 142 °C/101 kPa vydestiluje 95 %; číslo kyslosti 0,01 až 5 mg KOH/g; číslo zmydelnenia 10 až 60 mg KOH/g; brómové číslo 8 až 38 mg KOH/g; hydroxylové skupiny 8 až 22 % hmot.; karbonylové skupiny 2 až 8 % hmot.; obsahujú obvykle 48 až 53 % amylalkoholu; 8 až 10 % n-butanolu; 5 až 7 % izobutanolu; 1 až 2 % sek.-butylalkoholu; 3 až 5 % izoamylalkoholu; 18 až 20 % cyklohexanónu; 8 až 10 % cyklopentanolu, okolo 5 % cyklopentanónu a okolo 2 % vody.

Prímеси cyklohexánu, cyklohexénu a cyklohexanolu tvoria okolo 1 %. Ďalej destilačný zvyšok zo stupňa oddeľovania zvyškového cyklohexanolu oxidačnej zmesi cyklohexanol—cyklohexanón (ťažké podiely z kolóny FK-105), ktoré majú pri 20 °C hustotu v rozsahu 960 až 980 kg . m⁻³ a v rozsahu 150 až 263 °C/101 kPa vydestiluje 95 %; číslo kyslosti 0,3 až 3 mg KOH/g; brómové číslo 180 až 280 g Br/100 g; obsah hydroxylových skupín 2 až 10 % hmot.; karbonylových skupín 3,5 až 14 % hmot.

Napokon, organický zvyšok z varáka hydrolyzačnej kolóny po oddelení spravidla podstatnej časti vody (napr. kolónou D 110), ktorý má hustotu pri teplote 20 °C 1 010 až 1 115 kg . m⁻³; obsah vody 4 až 10 % hmot.; číslo kyslosti 150 až 290 mg KOH/g; číslo zmydelnenia 250 až 480 mg KOH/g; brómové číslo 18 až 55 g Br/100 g; obsah hydroxylových skupín 3,5 až 7,5 % hmot. Pozostáva zo zmesi monokarboxylových a dikarboxy-

lových kyselín hydroxy- a ketokyselín, ich cyklohexylesterov.

Ďalej sú prítomné laktóny v monomérskej forme, ale aj diméry a polyméry. Identifikovali sa monokarboxylové skupiny (kyselina maslová, kaprónová, valerová), ďalej dikarboxylové kyseliny (jantárová, glutárová, adipová) a hydroxykyseliny (delta-hydroxymaslová kyselina, delta-hydroxyvalerová kyselina; ε-hydroxykaprónová kyselina). Potom estery uvedených a ďalších kyselín (valeran cyklohexylnatý, kaprónan cyklohexylnatý; glutaran dicyklohexylnatý, adipan cyklohexylnatý). Okrem toho obsahujú prímеси zlúčenín kobaltu, železa, niklu, titánu a zinku.

Flotačné činidlo podľa tohto vynálezu sa môže kombinovať aj so známymi flotačnými činidlami, či komponentami flotačných činidiel. Podrobnejšia charakteristika ako aj ďalšie výhody flotačného činidla a/alebo komponentu flotačného činidla podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov.

Pr í k l a d 1

Ako flotačné činidlo na flotáciu uhoľného kalu so zrnitosťou 0,1 až 0,5 mm v laboratórnom flotátore typu Denver o objeme 2,7 l sa použije zmes vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu, pričom túto zmes tvorí 75 % hmot. organického zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny po oddelení časti vody, inak určené na zúžitkovanie spaľovaním a 25 % hmot. alkoholického vedľajšieho produktu — predného podielu z rektifikácie oxidačnej zmesi [v podstate okolo 60 % cyklohexanolu a okolo 30 % cyklohexanónu] z rektifikačnej kolóny (FK-102).

Organický zvyšok z varáka hydrolyzačnej kolóny po oddelení časti vody má túto charakteristiku:

žltohnedá až tmavohnedá kvapalina;

dynamická viskozita pri 20 °C = 268,9 mPa . s;

hustota pri 20 °C = 1 106 kg . m⁻³;

obsah vody = 6,9 % hmot.;

číslo kyslosti = 256,3 mg KOH . g⁻¹;

číslo zmydelnenia = 412,8 mg KOH . g⁻¹;

brómové číslo = 23,1 g Br/100 g;

obsah hydroxylových skupín = 4,7 % hmot.

Predmetný alkoholický vedľajší produkt z kolóny (FK-102) má túto charakteristiku:

bezfarebná až slabožltá kvapalina, ktorej 95 % obj. vydestiluje pri teplote 92 až 142 stupňov C;

hustota pri 20 °C = 855 kg . m⁻³;
 kinematická viskozita pri 20 °C = 3,86 mm² . s⁻¹;
 obsah vody = 3,6 % hmot.;
 číslo kyslosti = 0,95 mg KOH/g⁻¹;
 číslo zmydelnenia = 21,00 mg KOH . g⁻¹;
 brómové číslo = 27,8 g Br/100 g;
 OH = 14,3 % hmot.;
 CHO = 4,50 % hmot.;
 mól. hmotnosť = 109,4 g . mól⁻¹;
 z identifikovaných komponentov obsahuje
 51,9 % n-amylného alkoholu;
 3,7 % izoamylalkoholu;
 5,6 % izobutanolu;
 9,7 % n-butanolu;
 19,7 % zmesi cyklohexanónu so 4-metyl-1-pentanolom;
 1,1 % sek.-butylalkoholu a 0,2 % izopropylalkoholu.

Kvalitatívne zistená je prítomnosť ešte cyklopentanolu, cyklopentanónu, cyklohexánu, cyklohexénu a cyklohexanolu.

Skúšky flotácie sa uskutočňujú pri dávkovaní flotačného činidla v množstve 1,3 kg na 1 t sušiny. Flotačná účinnosť hodnotená podľa obsahu popola v koncentráte u postupnej a aj prečistenej flotácie sa tiež porovnáva s flotačnou účinnosťou komerčného, dosiaľ úspešne používaného flotačného

činidla FNX. Dosiagnuté výsledky tiež s flotačným činidlom špecifikovaným v tomto príklade, ako aj v príkladoch 2 a 3 sú uvedené v tabuľke 1.

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že účinnosť tohto flotačného činidla je podobne vysoká, ako aj s komerčným flotačným činidlom FNX.

Príklad 2

Podobným postupom ako v príklade 1 sa skúša ako flotačné činidlo pôvodný neupravený vedľajší produkt z výroby cyklohexanónu — po oddelení cyklohexanónu a zvyškového cyklohexanolu, destilačný zvyšok z kolóny (FK-105), ktorý má túto charakteristiku:

tmavohnedá až hnedočierna kvapalina;
 frakcia o t. v. 150 až 263 °C/kPa tvorí 95 %;
 hustota pri 20 °C = 970 kg . m⁻³;
 kinematická viskozita pri 20 °C = 12,1 mm² . s⁻¹;
 priemerná mól. hmotnosť = 173,5 g . mól⁻¹;
 voda = 0,01 % hmot.;
 číslo kyslosti = 0,9 mg KOH/g;
 číslo zmydelnenia = 43,2 mg KOH/g;
 OH = 4,51 % hmot.;
 CHO = 8,28 % hmot.

Dosiagnutý priaznivý výsledok je v tabuľke 1; flotačné činidlo svojou účinnosťou je porovnateľné s kvalitným komerčným flotačným činidlom FNX.

Tabuľka 1

Vplyv flotačných činidiel na dosiahnutie popolnosti koncentrátov uhoľného kalu

Flotačné činidlo	Obsah popola v koncentráte (% hmot.)	
	flotácia postupná	flotácia prečistená
Flotačné činidlo FNX	6,7	10,7
Flotačné činidlo podľa príkladu 1	6,7	10,6
Flotačné činidlo podľa príkladu 2	6,9	10,3
Flotačné činidlo podľa príkladu 3	9,7	10,7

Príklad 3

Na úpravu uhlia flotáciou sa použije flo-
tačné činidlo, pripravené zmiešaním 80 %
hmot. organického zvyšku z varáka hydroly-
začnej kolóny po oddelení časti vody cha-
rakterizovaného v príklade 1 a 20 % hmot.
destilačného zvyšku z kolóny (FK-105), cha-
rakterizovaného v príklade 2.

Dosiahnutý výsledok flotácie je uvedený
v tabuľke 1. Popolnatosť koncentrátu je
takmer rovnaká ako u nového flo-
tačného činidla, tak aj činidla FNX.

Príklad 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 2,
len k flo-
tačnému činidlu — charakterizova-
nému v príklade 2 sa pridá ešte 20 % hmot.
predného alkoholického vedľajšieho produk-
tu (z kolóny FK-102) charakterizovaného v
príklade 1.

Obsah popola v koncentráte flotácie po-
stupnej 6,6 % hmot. a flotácie prečistenej
10,6 % hmot.

PREDMET VYNÁLEZU

Flotačné činidlo a/alebo komponent flo-
tačného činidla, či činidiel na báze kyslíka-
tých organických zlúčenín, vyznačené tým,
že pozostáva z 20 až 100 hmot. častí pôvod-
ného neupraveného vedľajšieho produktu z
výrobne cyklohexanónu oxidáciou cyklohe-
xánu ako destilačného zvyšku zo stupňa od-
deľovania zvyškového cyklohexanolu oxidač-
nej zmesi cyklohexanol—cyklohexanón o
hustote pri 20 °C v rozsahu 960 až 980 kg.
.m⁻³, číslu kyslosti 0,3 až 3 mg KOH/g, bró-
movom čísle 180 až 280 g Br/100 g, obsahu
hydroxylových skupín 2,0 až 10 % hmot. a
obsahu karbonylových skupín 3,5 až 14 %
hmot. a/alebo 50 až 100 hmot. častí orga-

nického zvyšku z varáka hydrolyzačnej ko-
lóny po oddelení časti vody o hustote pri
20 °C 1 010 až 1 115 kg.m⁻³, číslu kyslosti
150 až 290 mg KOH/g, číslu zmydelnenia
250 až 480 mg KOH/g, brómovom čísle 18
až 55 g Br/100 g, obsahu hydroxylových sku-
pín 3,5 až 7,5 % hmot. a 5 až 50 hmot. častí
predného alkoholického vedľajšieho produk-
tu izolovaného z rektifikácie prevažne cyk-
lohexanol—cyklohexanónovej zmesi, charak-
terizovaného číslom kyslosti 0,01 až 5 mg
KOH/g, číslom zmydelnenia 10 až 60 mg
KOH/g, brómovým číslom 8 až 38 mg KOH/g,
hydroxylových skupín 8 až 22 % hmot. a
karbonylových skupín 2 až 8 % hmot.