

УДК 544.77.052.5.

РОЗРОБКА СПОСОБІВ І ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ФЛОТО-РЕАГЕНТІВ О-ІЗОПРОПІЛ-N-МЕТИЛ-ТІОКАРБАМАТУ (ІТК), АЛІЛОВОГО ЕТЕРУ БУТИЛ-КСАНТОГЕНОВОЇ КИСЛОТИ (АБ-1), S-ЕТИЛТІУРОНІЙ ГІДРОХЛОРИДУ (ЕТХ)

Цмур Ю.Ю., Іваник В.І.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. О. Фединця 53

Відомо, що флотація є найбільш поширеним сучасним способом розділення і збагачення поліметалічних руд. Флотаційне збагачення ґрунтується на різному відношенні поверхні мінералів до води. При флотації, з метою збагачення корисних викопних, водну суспензію роздрібної руди (пульпу) обробляють флотореагентами (збирачі або колектори), які сприяють вибірково зв'язуванню частинок одного з мінералів з бульбашками повітря, завдяки утворенню на поверхні частинок гідрофобної плівки. Ці частинки прилипають до пухирців повітря, яке проходить через суспензію, виносяться ними на верх (флотують). Для підвищення ефективності флотації, прилипання до пухирців повітря і виносу одного із частинок мінералів (концентрату) і відокремлення їх від інших частинок мінералів, вводять реагенти депресанти або подавлювачі, які збільшують змочуваність (гідрофільність) цих частинок водою. Відокремлення піни (концентрату) від пульпи, що залишилась (хвостів) досягається розділення компонентів руди [1-4].

Розробка способів і технологій виробництва нових і відомих флотореагентів являє наукову і практичну цінність. Поміж багатьох флотореагентів розповсюдженні карбамати, тіокарбамати, ксантогенати. Такі флотореагенти особливо ефективні для розділення сульфідних руд кольорових металів. Так, наприклад, із мідної руди, яка містить 1,5-1,7% Cu отримують концентрат, який містить 35% Cu, з вилученням 93% Cu [1,2,]. Із мідно-молібденової руди, яка містить біля 0,7% Cu і 0,05-0,06% Mo отримують мідний концентрат, який містить 25% Cu, з вилученням 80% Cu і молібденовий концентрат з вмісністю 50% Mo з вилученням його зв'язаного 70% [1,2,4].

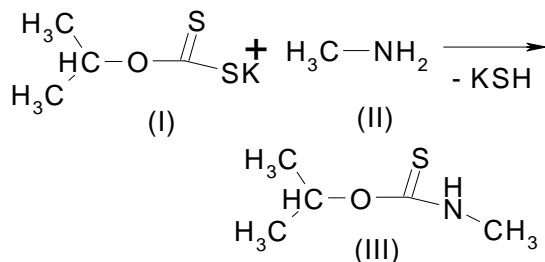
Метою запропонованої роботи було, на основі патентних відомостей і даних лабораторії поверхнево-активних речовин (ПАР) Державного науково-дослідного інституту кольорових металів м. Москви "ГИНЦВЕТМЕТ" (зав. лаб., д.х.н. Гурвич С.М., він же "Замовник") розробити способи одержання і технологію виробництва перспективних флотореагентів: О-ізопропіл-N-метилтіокарбамату (ІТК), алілового етеру бутилксантогенової кислоти (АБ-1), S-етилтіуроній хлориду (ЕТХ). Нами уточнені способи одержання і розроблені оптимальні умови виробництва вище приведених флотореагентів, вплив матеріалу реактору (скляного, металевого) на якість та вихід цільових продуктів, з одного боку, впливу агресивності реакційного середовища на матеріал реактору, з іншого. Нароблені дослідні взірці (по 10-20 кг) в скляній і металевій апаратурі і направлені "Замовнику". За відомостями "ГИНЦВЕТМЕТу" наші розробки запроваджені на збагачувальній фабриці Уралу (СРСР).

Експериментальна частина

Синтез і розробка оптимального технологічного режиму одержання флотореагентів ІТК, АБ-1, ЕТХ проведено в укрупнених (5-10 л) скляних і металевих (автоклавах) реакторах. Вихідні речовини і матеріали використані технічні, перспективні для запровадження їх на виробництві ІТК, АБ, ЕТХ. Вони можуть бути використані при флотації мідно-цинцово-піритних і мідно-молібденових руд та цементної міді.

О-ізопропіл-N-метилтіокарбамат (ІТК) (III) (схема1).

Схема 1:



В тритубову колбу (10 л), із зворотнім холодильником, мішалкою, термометром, поміщають 2,80 кг 96%-го ізопропілксантогенату калію (I) (схема1), 2,10 кг води, 2,80 кг 25%-го водного розчину метиламіну (II). Реакційну суміш витримують 25-30 годин до зникнення твердої фази реагенту I. Далі реакційну суміш при перемішуванні нагрівають на водяній бані (50-60°C) 18-24 години до зупинення збільшення верхнього маслянистого шару. Реакційну суміш охолоджують для розділення шарів. Вихід верхнього шару ІТК-сирця (III) (схема 1) 1,65 кг (87%, рахуючи на ксантогенат I), з якого відмивали водою (2×500 мл) метиламін. Такий розчин (2,8-6,1%-метиламіну) використовують для повторних синтезів. Технічний ІТК-сирець, який містить основного продукту 97%, це жовта масляниста рідина зі специфічним запахом:

$n_d^{20} = 1,4944$; $d_4^{20} = 1,013$. Після висушування ІТК CaCl_2 : $T_{\text{кип}} = 114-115^\circ\text{C}$ (25 мм. рт.ст.); $107-108^\circ\text{C}$ (15 мм рт.ст.);

$n_d^{20} = 1,5080 - 1,5100$; $d_4^{20} = 1,035 - 1,004$.

Літературні дані [2]: $T_{\text{кип}} = 114-115^\circ\text{C}$ (25 мм. рт.ст.); $n_d^{20} = 1,5130$; $d_4^{20} = 1,0330$.

Вихід технічного ІТК (III) 82-90%.

О-ізопропіл-N-метилтіокарбамат (ІТК) (III) (схема1). „Залізний варіант”.

ІТК одержували за методикою попереднього синтезу за винятком того, що використовували реактор з нержавіючої сталі. В циліндричний реактор (500 мл), із зворотнім холодильником, ефективно діючою мішалкою, термометром поміщали 128 г 96%-го о-ізопропілксантогенату калію (I) (схема 1), 105 г води, 140 г 25 % -го водного розчину

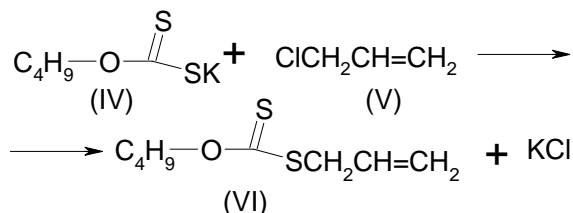
метиламіну (II). Вихід технічного ІТК 80 г (84%), коричнева рухома рідина зі специфічним запахом., яка містить основного продукту не менше 96%.

$n_d^{20} = 1,4943$; $d_4^{20} = 1,026$. Після висушування CaCl_2 : $T_{\text{кип}}$ (ІТК) = $114-115^\circ\text{C}$ (25 мм. рт.ст.); $n_d^{20} = 1,5103$; $d_4^{20} = 1,0380$.

Залізний матеріал сталюого реактору не впливає на якість ІТК, але стінки його внутрі почорніли.

Аліловий естер бутилксантогенової кислоти (АБ-1) (VI) (схема2). АБ-1 одержували взаємодією бутилксантогенату калію (IV) (схема 2) з алілом хлористим (V):

Схема 2:



В тритубову колбу (5 л) із зворотнім холодильником, мішалкою, термометром, крапельною лійкою поміщали 1,00 кг 91%-го бутилового ксантогенату калію (IV) в 1,200 л сухого ацетону. При перемішуванні поступово додавали 410 мл алілу хлористого (V) з такою швидкістю, щоби температура в реакційній суміші, була не вище 45°C ($40-45^\circ\text{C}$). Після додавання V, 2 години перемішування, відфільтрували KCl, промивали 500 мл ацетону. Із фільтрату відгоняли ацетон, одержали 882 г (88%) технічного АБ-1. Вихід 80-90% (рахуючи на IV), зі вмістом не менше 97% основного VI. $T_{\text{кип}} = 83-85^\circ\text{C}$ (2 мм рт.ст.); $T_{\text{кип}} = 131-135^\circ\text{C}$ (18 мм рт.ст.).

$n_d^{20} = 1,5343 - 1,5379$; $d_4^{20} = 1,0371 - 1,0417$.

Аліловий естер бутилксантогенової кислоти (АБ-1) (схема 2). „Залізний варіант”.

АБ-1 одержували за методикою попереднього синтезу за винятком того, що використовували реактор з нержавіючої сталі. В циліндричний реактор (500 мл) поміщали 100 г 91% -го IV в 120 мл ацетону. Одержано

85 г (86%) технічного АБ-1, вміст продукту VI не менше 98%. $T_{\text{кип}} = 89-91^{\circ}\text{C}$ (3 мм рт.ст.).

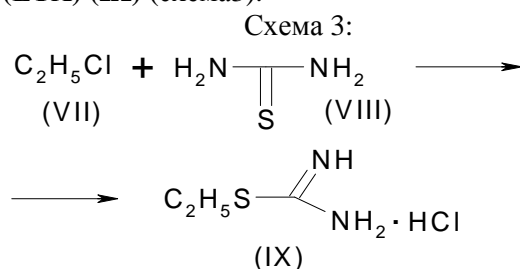
$$n_d^{20} = 1,5375; d_4^{20} = 1,0410.$$

Вихід технічного АБ-1 складає 80-90%.

Стальний матеріал реактору не впливає на якість цільового продукту АБ-1, а також на внутрішні стінки реактору. Літературні відомості [2]: $T_{\text{кип}} = 131-133^{\circ}\text{C}$:

$$n_d^{20} = 1,5350; d_4^{20} = 1,0380.$$

S-ЕТИЛТІОІЗОТИУРОНІЙ ГІДРОХЛОРИД (ЕТХ) (IX) (схема 3).



Приводимо по одному із серії дослідів синтезу ЕТХ (IX) в скляній ампулі й автоклаві.

В ампулу із молібденового скла поміщали 7,6г (0,10 моль) тіомочевини («ч») (VIII, схема 3), 30 мл етанолу і 8,0 г (0,12 моль) охолодженого рідкого фармакологічного етилу хлористого VII. Ампулу нагрівали до $100-110^{\circ}\text{C}$ (гліцерінова баня) протягом 6-8 годин. Ампулу охолоджену відкривали, відгоняли розчинник і надлишок VII. Залишок – вазеліноподібна маса при стоянні закристалізувалась. Температура кристалізації ЕТХ $32-36^{\circ}\text{C}$, вихід 95-96%, рахуючи на VIII.

В автоклав (3л) із нержавіючої сталі, охолоджений до $-5-10^{\circ}\text{C}$ поміщали 228,40 г (3 моль) тіомочевини VIII, 750 мл етанолу, 228,00 (3,48 моль) VII, охолодженого до $-5-10^{\circ}\text{C}$. Автоклав нагрівали (гліцерінова баня) в межах $112-118^{\circ}\text{C}$ протягом 10 годин. Після охолодження автоклаву, вміст його складав 1140-1125 мл рідини жовто-зеленої та незначної кількості (біля 3 г) білого залишку (по всій імовірності продуктів перетворення тіомочевини при нагріванні). З реакційної суміші під вакуумом (15-20 мм рт.ст.) відгоняли розчинник і надлишок VII. Після охолодження, ЕТХ (IX) кристалізується у вигляді голчастих білих кристалів. Температура кристалізації $95-98^{\circ}\text{C}$. Вихід 92-95%. Важливо, щоб при відгонці розчинника з рідкої фази реакційної суміші, температура нагрівання була не вище 40°C . В іншому разі ЕТХ важко кристалізується та одержується темного кольору.

Знайдено, %: N 19,55; Cl 26,04;
 $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_2\text{SCI}$

Розраховано, %: N 19,91; Cl 26,37.

Література

1. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1967. – С. 455-460.
2. Пат. № 4518482 США. Ore Flotatin with combined collectors // Bresson Clarence R., Kimble Kenneth B. Phillips Petroleum Co. US Appl. 621337. Заявлено 15.06.84.; Опубл. 21.05.85.
3. А.С. 1318524 СССР. Способ обогащения калийных руд // Титков С.Н., Родченко Л.Е., Шевченко Е.В. Заявлено 27.06.85. № 3916672/23-26; Опубл. Б.И. № 23- 1987.
4. Цмур Ю.Ю., Иваник В.И. Разработка способов получения и наработка опытных партий флотореагентов ИТК, АБ-! и ЭТХ. (заключительный отчет). // № государственной регистрации 01.71.0026286. – Ужгород, 1971. – 14 с.

ELABORATION OF METHODS AND TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF FLOTOREAQGENTS O-IZOPROPIL-N-METHYLTHIOCARBAMATE, ETHER ALLYLIQUE BUTYLXANTHONENATE, S-ETHYLTHIOURE-GIDROCHLORIDE

Tsmour Yu.Yu., Ivanik V.I.

Elaborated methods and technology of production floadoreagents o-izopropil-N-methylthiocarbamate, ether allyliques butylxanthohenate, S-ethylthioure gidrochloride.