



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105418673 B

(45)授权公告日 2017.07.07

(21)申请号 201510831745.7

B03D 103/02(2006.01)

(22)申请日 2015.11.25

审查员 夏家栋

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105418673 A

(43)申请公布日 2016.03.23

(73)专利权人 昆明冶金研究院

地址 650031 云南省昆明市圆通北路86号

(72)发明人 梁溢强 漆静 王祖旭 唐鑫

(74)专利代理机构 昆明知道专利事务所(特殊
普通合伙企业) 53116

代理人 谢乔良 王远同

(51)Int.Cl.

C07F 9/11(2006.01)

B03D 1/002(2006.01)

B03D 101/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种氧化锌高效捕收剂的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氧化锌矿物高效捕收剂的制备方法,包括如下步骤:A:原料混合:在反应罐中预热恒温在45~55℃,加三甲基氯硅烷和C12-C14醇,搅拌,在90min逐渐加入三氯氧磷至完全溶解,其中三甲基氯硅烷、C12-C14醇:三氯氧磷=1:1~5:1~5,B:酯化反应:控制反应时间为1~2小时,反应温度在60~80℃,通氮气鼓泡保护;C:水解:待B步骤酯化反应结束,反应液冷却至45~55℃后加入25~30%双氧水,投料比为1~3:1,反应温度60~80℃,反应3~5小时,反应结束,得到白色蜡状的C12-C14醇硅烷磷酸酯;D:中和:待C步骤水解反应结束,添加碳酸钠进行中和,使产品pH在7左右。本发明可以有效的从硅酸盐矿物中选择性的捕收异极矿等氧化锌矿物。

1. 一种氧化锌捕收剂的制备方法, 其特征在于包括以下步骤: 原料混合、酯化、水解和中和, 具体为:

A、原料混合: 预热反应罐, 使之恒温在45~55℃, 加入三甲基氯硅烷和C12-C14醇, 搅拌, 在90min内逐渐加入三氯氧磷至完全溶解, 其中三甲基氯硅烷:C12-C14醇:三氯氧磷=1:1~5:1~5;

B、酯化: 通入氮气进行鼓泡保护, 控制反应温度在60~80℃, 控制反应时间为1~2小时;

C、水解: 待B步骤酯化反应结束, 反应液冷却至45~55℃后加入25~30%双氧水, 投料比为1~3:1, 升温至60~80℃, 反应3~5小时, 反应结束, 得到白色蜡状的C12-C14醇硅烷磷酸酯;

D、中和: 待C步骤水解反应结束, 添加碳酸钠进行中和, 使产品pH在7左右。

2. 根据权利要求1所述氧化锌捕收剂的制备方法, 其特征在于所述的C12-C14醇硅烷磷酸酯含有单双酯, 单双酯比例在4:1~3:2之间。

3. 根据权利要求1所述氧化锌捕收剂的制备方法, 其特征在于所述的C12-C14醇硅烷磷酸酯为双亲化合物, 同时具备亲水基和疏水基。

4. 根据权利要求1所述氧化锌捕收剂的制备方法, 其特征在于所述的C12-C14醇硅烷磷酸酯含有硅烷磷酸酯基团。

5. 根据权利要求1所述氧化锌捕收剂的制备方法, 其特征在于所述的C12-C14醇硅烷磷酸酯表面张力在70~90dyn/cm。

www.patviewer.com

一种氧化锌高效捕收剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工合成技术领域,具体涉及一种氧化锌高效捕收剂的制备方法。

背景技术

[0002] 铅锌矿是一种重要的有色金属矿产资源,按2010年的矿山实际开采量与采矿回收率计算,我国硫化铅锌储量静态保证年限只有9年到14年,远低于世界平均水平。可以预见,不久的将来,矿山原料不足将成为制约我国铅锌工业持续发展的关键性因素。我国现有相当储量的低品位难选氧化铅锌矿石由于选矿技术的限制未能够得到充分利用。大部分的铅锌氧化铅锌矿石所含矿物种类多,矿石结构复杂,伴生组分很不稳定,嵌布粒度不均匀,并含有大量的粘土和褐铁矿,可溶性盐含量较高,泥化严重,因此,氧化铅锌矿特别是氧化锌矿的浮选回收效果还不能令人满意,造成我国有大量的氧化铅锌资源还未能等到大规模的采用。国内氧化锌矿的平均选别指标均低于国外,大大限制了氧化铅锌矿石的开发利用。故低品位难选氧化铅锌的开发利用对于保障我国铅锌资源供给和促进经济的发展具有重要的意义。为了回收异极矿为代表的氧化锌矿物,必须研发出一种高效、环保、低廉的选矿捕收剂。因此,开发适合于我国低品位氧化铅锌矿的高效捕收剂具有重要意义。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种氧化锌高效捕收剂的制备方法。

[0004] 本发明的目的是这样实现的,包括原料混合、酯化、水解和中和,具体包括如下步骤:

[0005] A、原料混合:预热反应罐,使之恒温在45~55℃,加三甲基氯硅烷和C12-C14醇,搅拌,在90min逐渐加入三氯氧磷至完全溶解,其中三甲基氯硅烷、C12-C14醇:三氯氧磷=1:1~5:1~5;

[0006] B、酯化:通入氮气进行鼓泡保护,控制反应温度在60~80℃,控制反应时间为1~2小时;

[0007] C、水解:待B步骤酯化反应结束,反应液冷却至45~55℃后加入25~30%双氧水,投料比为1~3:1,升温至60~80℃,反应3~5小时,反应结束,得到白色蜡状的C12-C14醇硅烷磷酸酯;

[0008] D、中和:待C步骤水解反应结束,添加碳酸钠进行中和,使产品pH在7左右。

[0009] 本发明中,C12-C14醇硅烷磷酸酯中同时含有单双酯和硅烷磷酸酯基团,表面张力较低,具有很好的水溶性,较低刺激性,对异极矿为代表的氧化锌矿物具有良好的选择性,浮选效果显著。

[0010] 本发明的优点是:

[0011] 1、制备方法简捷、可以取代传统的脂肪酸类捕收剂,毒性低,刺激性低,水溶性较好,使用方便,基团选择性好,能有效提高氧化锌的回收率;

[0012] 2、生产使用后降解性好,在尾矿库堆存一定时间自然降解,环境友好;

[0013] 3、成本低廉,易于工业规模投产;

[0014] 4、生产过程不产生三废,不产生二次污染,对环境友好。

具体实施方式

[0015] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但不得以任何方式对本发明加以限制,基于本发明教导所作的任何变更或改进,均属于本发明的保护范围。

[0016] 本发明包括原料混合、酯化、水解和中合,包括如下步骤:

[0017] A、原料混合:预热反应罐,使之恒温在45~55℃,加三甲基氯硅烷和C12-C14醇,搅拌,在90min逐渐加入三氯氧磷至完全溶解,其中三甲基氯硅烷、C12-C14醇:三氯氧磷=1:1~5:1~5;

[0018] B:酯化:通入氮气进行鼓泡保护,控制反应温度在60~80℃,控制反应时间为1~2小时;

[0019] C:水解:待B步骤酯化反应结束,反应液冷却至45~55℃后加入25~30%双氧水,投料比为1~3:1,升温至60℃,反应3~5小时,反应结束,得到白色蜡状的C12-C14醇硅烷磷酸酯;

[0020] D:中和:待C步骤水解反应结束,添加碳酸钠进行中和,使产品pH在7左右。

[0021] 所述的C12-C14醇硅烷磷酸酯含有单双酯,单双酯比例在4:1~3:2之间。

[0022] 所述的C12-C14醇磷酸酯钠为双亲化合物,同时具备亲水基和疏水基。

[0023] 所述的C12-C14醇硅烷磷酸酯含有硅烷磷酸酯基团。

[0024] 所述的C12-C14醇硅烷磷酸酯表面张力在70~90dyn/cm。

[0025] 实施例1

[0026] 原料:三甲基氯硅烷,上海东土化工进出口有限公司,含量≥99%;

[0027] 月桂醇:上海智合贸易有限公司,含量≥99%;

[0028] 三氯氧磷:上海汇凯化学科技有限公司,含量≥99%;

[0029] 氮气:昆明宏发得利气体有限公司;

[0030] 双氧水:济南汇丰达化工有限公司,含量27.5%;

[0031] 重量配比:三甲基氯硅烷:月桂醇=1:3

[0032] 三甲基氯硅烷:三氯氧磷=1:2

[0033] 用量:三甲基氯硅烷100kg (含量99% w/w,折纯99kg)

[0034] 月桂醇300kg (含量99%w/w,折纯297kg)

[0035] 三氯氧磷200kg (含量99%w/w,折纯198kg)

[0036] 双氧水200kg (含量30%w/w,折纯60kg)

[0037] 操作:

[0038] 第一步原料混合:预热反应罐,使之恒温在50℃,加三甲基氯硅烷和月桂醇,搅拌,在90min逐渐加入三氯氧磷至完全溶解,其中三甲基氯硅烷、月桂醇:三氯氧磷=1:3:2;

[0039] 第二步酯化:通入氮气进行鼓泡保护,控制反应温度在60℃,控制反应时间为1小时;

[0040] 第三步水解:待上步骤酯化反应结束,反应液冷却至45℃后加入27.5%双氧水,投料比为3:1,升温至60℃,反应3小时,反应结束,得到白色蜡状的月桂醇硅烷磷酸酯;

[0041] 第四步中和:待上步骤水解反应结束,添加碳酸钠进行中和,使产品pH在7左右。产品转化率85%,单双酯比例4:1,表面张力为82.5dyn/cm。

[0042] 产品应用结果:在本地某厂作氧化锌捕收剂使用,测定浮选效果:

[0043] 以成品有效固含量计算,配成(w/w)水溶液,取白色蜡状固体,配制成1%浓度的液体,加入量500g/t,加入至硫化好的矿浆中,搅拌2min,充气浮选6min,其泡沫产品锌回收率在63%,优于目前脂肪酸产品(脂肪酸产品500g/t原矿,回收率在35%左右)。

[0044] 实施例2

[0045] 原料:三甲基氯硅烷,上海东土化工进出口有限公司,含量 $\geq 99\%$;

[0046] 1-十三醇:上海麦格林生化科技有限公司,含量 $\geq 99\%$;

[0047] 三氯氧磷:上海汇凯化学科技有限公司,含量 $\geq 99\%$;

[0048] 氮气:昆明宏发得利气体有限公司;

[0049] 双氧水:济南汇丰达化工有限公司,含量27.5%;

[0050] 重量配比:三甲基氯硅烷:1-十三醇=1:3

[0051] 三甲基氯硅烷:三氯氧磷=1:2

[0052] 用量:三甲基氯硅烷100kg(含量99% w/w,折纯99kg)

[0053] 1-十三醇300kg(含量99%w/w,折纯397kg)

[0054] 三氯氧磷200kg(含量99%w/w,折纯198kg)

[0055] 双氧水200kg(含量30%w/w,折纯60kg)

[0056] 操作:

[0057] 第一步原料混合:预热反应罐,使之恒温在50℃,加三甲基氯硅烷和1-十三醇,搅拌,在90min逐渐加入三氯氧磷至完全溶解,其中三甲基氯硅烷、1-十三醇:三氯氧磷=1:3:2;

[0058] 第二步酯化:通入氮气进行鼓泡保护,控制反应温度在60℃,控制反应时间为1小时;

[0059] 第三步水解:待上步骤酯化反应结束,反应液冷却至45℃后加入27.5%双氧水,投料比为3:1,升温至60℃,反应3小时,反应结束,得到白色蜡状的十三醇硅烷磷酸酯;

[0060] 第四步中和:待上步骤水解反应结束,添加碳酸钠进行中和,使产品pH在7左右。产品转化率74.31%,单双酯比例3:2,表面张力为85.3dyn/cm。

[0061] 产品应用结果:在本地某厂作氧化锌捕收剂使用,测定浮选效果:

[0062] 以成品有效固含量计算,配成(w/w)水溶液,取白色蜡状固体,配制成1%浓度的液体,加入量500g/t,加入至硫化好的矿浆中,搅拌2min,充气浮选6min,其泡沫产品锌回收率在67%,优于目前脂肪酸产品(脂肪酸产品500g/t原矿,回收率在35%左右)。

[0063] 实施例3

[0064] 原料:三甲基氯硅烷,上海东土化工进出口有限公司,含量 $\geq 99\%$;

[0065] 月桂醇:上海智合贸易有限公司,含量 $\geq 99\%$;

[0066] 三氯氧磷:上海汇凯化学科技有限公司,含量 $\geq 99\%$;

[0067] 氮气:昆明宏发得利气体有限公司;

[0068] 双氧水:济南汇丰达化工有限公司,含量27.5%;

[0069] 重量配比:三甲基氯硅烷:月桂醇=1:4

[0070] 三甲基氯硅烷:三氯氧磷=1:2

[0071] 用量:三甲基氯硅烷100kg (含量99% w/w,折纯99kg)

[0072] 月桂醇400kg (含量99%w/w,折纯396kg)

[0073] 三氯氧磷200kg (含量99%w/w,折纯198kg)

[0074] 双氧水350kg (含量30%w/w,折纯105kg)

[0075] 操作:

[0076] 第一步原料混合:预热反应罐,使之恒温在50℃,加三甲基氯硅烷和月桂醇,搅拌,在90min逐渐加入三氯氧磷至完全溶解,其中三甲基氯硅烷、月桂醇:三氯氧磷=1:4:2;

[0077] 第二步酯化:通入氮气进行鼓泡保护,控制反应温度在60℃,控制反应时间为1.5小时;

[0078] 第三步水解:待上步骤酯化反应结束,反应液冷却至45℃后加入27.5%双氧水,投料比为2:1,升温至60℃,反应4小时,反应结束,得到白色蜡状的月桂醇硅烷磷酸酯;

[0079] 第四步中和:待上步骤水解反应结束,添加碳酸钠进行中和,使产品pH在7左右。产品转化率86%,单双酯比例3:1,表面张力为75.6dyn/cm。

[0080] 产品应用结果:在本地某厂作氧化锌捕收剂使用,测定浮选效果:

[0081] 以成品有效固含量计算,配成(w/w)水溶液,取白色蜡状固体,配制成1%浓度的液体,加入量500g/t,加入至硫化好的矿浆中,搅拌2min,充气浮选6min,其泡沫产品锌回收率在60%,优于目前脂肪酸产品(脂肪酸产品500g/t原矿,回收率在35%左右)。

[0082] 实施例4

[0083] 原料:三甲基氯硅烷,上海东土化工进出口有限公司,含量≥99%;

[0084] 月桂醇:上海智合贸易有限公司,含量≥99%;

[0085] 三氯氧磷:上海汇凯化学科技有限公司,含量≥99%;

[0086] 氮气:昆明宏发得利气体有限公司;

[0087] 双氧水:济南汇丰达化工有限公司,含量27.5%;

[0088] 重量配比:三甲基氯硅烷:月桂醇=1:5

[0089] 三甲基氯硅烷:三氯氧磷=1:3

[0090] 用量:三甲基氯硅烷100kg (含量99% w/w,折纯99kg)

[0091] 月桂醇500kg (含量99%w/w,折纯495kg)

[0092] 三氯氧磷300kg (含量99%w/w,折纯297kg)

[0093] 双氧水300kg (含量30%w/w,折纯90kg)

[0094] 操作:

[0095] 第一步原料混合:预热反应罐,使之恒温在50℃,加三甲基氯硅烷和月桂醇,搅拌,在90min逐渐加入三氯氧磷至完全溶解,其中三甲基氯硅烷、月桂醇:三氯氧磷=1:5:3;

[0096] 第二步酯化:通入氮气进行鼓泡保护,控制反应温度在60℃,控制反应时间为2小时;

[0097] 第三步水解:待上步骤酯化反应结束,反应液冷却至45℃后加入27.5%双氧水,投料比为3:1,升温至60℃,反应5小时,反应结束,得到白色蜡状的月桂醇硅烷磷酸酯;

[0098] 第四步中和:待上步骤水解反应结束,添加碳酸钠进行中和,使产品pH在7左右。产品转化率82%,单双酯比例2.5:1,表面张力为78dyn/cm。

[0099] 产品应用结果:在本地某厂作氧化锌捕收剂使用,测定浮选效果:

[0100] 以成品有效固含量计算,配成(w/w)水溶液,取白色蜡状固体,配制成1%浓度的液体,加入量500g/t,加入至硫化好的矿浆中,搅拌2min,充气浮选6min,其泡沫产品锌回收率在58%,优于目前脂肪酸产品(脂肪酸产品500g/t原矿,回收率在35%左右)。其余同实施例1。

[0101] 实施例5

[0102] 原料:三甲基氯硅烷,上海东土化工进出口有限公司,含量 $\geq 99\%$;

[0103] 十四醇:广州市昱妍化工科技有限公司,含量 $\geq 99\%$;

[0104] 三氯氧磷:上海汇凯化学科技有限公司,含量 $\geq 99\%$;

[0105] 氮气:昆明宏发得利气体有限公司;

[0106] 双氧水:济南汇丰达化工有限公司,含量27.5%;

[0107] 重量配比:三甲基氯硅烷:十四醇=1:4

[0108] 三甲基氯硅烷:三氯氧磷=1:2

[0109] 用量:三甲基氯硅烷100kg(含量99% w/w,折纯99kg)

[0110] 月桂醇400kg(含量99%w/w,折纯396kg)

[0111] 三氯氧磷200kg(含量99%w/w,折纯197kg)

[0112] 双氧水210kg(含量30%w/w,折纯63kg)

[0113] 操作:

[0114] 第一步原料混合:预热反应罐,使之恒温在50℃,加三甲基氯硅烷和十四醇,搅拌,在90min逐渐加入三氯氧磷至完全溶解,其中三甲基氯硅烷、十四醇:三氯氧磷=1:4:2;

[0115] 第二步酯化:通入氮气进行鼓泡保护,控制反应温度在60℃,控制反应时间为2小时;

[0116] 第三步水解:待上步骤酯化反应结束,反应液冷却至45℃后加入27.5%双氧水,投料比为3:1,升温至60℃,反应5小时,反应结束,得到白色蜡状的十四醇硅烷磷酸酯;

[0117] 第四步中和:待上步骤水解反应结束,添加碳酸钠进行中和,使产品pH在7左右。产品转化率80%,单双酯比例2:1,表面张力为88.2dyn/cm。

[0118] 产品应用结果:在本地某厂作氧化锌捕收剂使用,测定浮选效果:

[0119] 以成品有效固含量计算,配成(w/w)水溶液,取白色蜡状固体,配制成1%浓度的液体,加入量500g/t,加入至硫化好的矿浆中,搅拌2min,充气浮选6min,其泡沫产品锌回收率在70%,优于目前脂肪酸产品(脂肪酸产品500g/t原矿,回收率在35%左右)。

[0120] 实施例6

[0121] 原料:三甲基氯硅烷,上海东土化工进出口有限公司,含量 $\geq 99\%$;

[0122] 十四醇:广州市昱妍化工科技有限公司,含量 $\geq 99\%$;

[0123] 三氯氧磷:上海汇凯化学科技有限公司,含量 $\geq 90\%$;

[0124] 氮气:昆明宏发得利气体有限公司;

[0125] 双氧水:济南汇丰达化工有限公司,含量27.5%;

[0126] 重量配比:三甲基氯硅烷:十四醇=1:3

[0127] 三甲基氯硅烷:三氯氧磷=1:2

[0128] 用量:三甲基氯硅烷100kg(含量99% w/w,折纯99kg)

[0129] 月桂醇300kg(含量99%w/w,折纯297kg)

[0130] 三氯氧磷200kg (含量99%w/w,折纯197kg)

[0131] 双氧水200kg (含量30%w/w,折纯60kg)

[0132] 操作:

[0133] 第一步原料混合:预热反应罐,使之恒温在50℃,加三甲基氯硅烷和十四醇,搅拌,在90min逐渐加入三氯氧磷至完全溶解,其中三甲基氯硅烷、十四醇:三氯氧磷=1:3:2;

[0134] 第二步酯化:通入氮气进行鼓泡保护,控制反应温度在60℃,控制反应时间为1.5小时;

[0135] 第三步水解:待上步骤酯化反应结束,反应液冷却至45℃后加入27.5%双氧水,投料比为3:1,升温至60℃,反应4小时,反应结束,得到白色蜡状的十四醇硅烷磷酸酯;

[0136] 第四步中和:待上步骤水解反应结束,添加碳酸钠进行中和,使产品pH在7左右。产品转化率83%,单双酯比例2.5:1,表面张力为87.4dyn/cm。

[0137] 产品应用结果:在本地某厂作氧化锌捕收剂使用,测定浮选效果:

[0138] 以成品有效固含量计算,配成(w/w)水溶液,取白色蜡状固体,配制成1%浓度的液体,加入量500g/t,加入至硫化好的矿浆中,搅拌2min,充气浮选6min,其泡沫产品锌回收率在65%,优于目前脂肪酸产品(脂肪酸产品500g/t原矿,回收率在35%左右)。