

几种新型脂肪酸类捕收剂改性药剂介绍

张 月

(青海省化工设计研究院, 青海 西宁 810008)

摘要:介绍了几种脂肪酸类矿物捕收剂改性产物,它们分别以油酸和松香酸作为出发原料。改性产物浮选性能、药剂用量、水溶解度都得到改善,并与原酸进行了比较。

关键词:脂肪酸;捕收剂;油酸;松香酸;氯羟基代油酸单乙醇酰胺;氯羟基代油酸双乙醇酰胺;氯羟基代油酸-N-位吗啉乙酰胺;氯羟基代松香酸单乙醇酰胺

中图分类号:TQ028.94

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2007)02-0034-04

0 引言

脂肪酸类化合物作为阴离子捕收剂,长期以来广泛用于氧化矿类的浮选,其可浮选矿物有:所有的氧化矿如赤铁矿、钛铁矿、硫酸盐矿、碳酸盐矿、磷酸盐矿以及萤石等;在溶液中呈阳离子状态具有金属键的矿物,包括所有的硫化矿以及金、铜等天然金属;具有分子共价键的矿物或有机物,包括石墨、煤、硫磺、辉钼矿、滑石等。在矿物浮选、钢铁等工业中具有重要的应用。但其缺点也很明显,主要是对矿物的选择性差,药剂消耗大;在水中溶解分散不好,不耐硬水,以致需要加温浮选;应用时同时需要选择脉石矿物抑制剂等。需要对其进行加工以改进其浮选性能,通常采用两种方法:一种是引入高极性的基团或引入不饱和键,以改善溶解性能,提高抗低温的能力;另一种是引入有选择性作用的基团,提高选择性,得到一系列 α 位取代产物,但其性能没有得到根本改变,并在实际应用时产生新的问题,需要作进一步探索。

本文所介绍的方法借助于羧基的缩合能力与胺基酸进行合并反应,得到几种性能优良的新型药剂。

1 通常改性药剂及浮选性能

酯肪酸药剂的改性一般采用 α 位置上引入第二极性基,以期提高溶解分散性能,达到改善药剂浮选性能的目的。

以十六烷基羧酸为原料,进行下述反应:



得到的氯代脂肪酸,可直接用作捕收剂,也可进一步反应, $-\text{Cl}$ 被 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等取代,所得大部分产物酸性得到提高,活性加强,如表1所示,并在一定程度上改善了浮选性能,如表2所示。

除 $-\text{SO}_3\text{H}$ 外,其它取代基羧酸的解离常数增大,并与第二基团亲电能力顺序一致。

收稿日期:2006-07-26

作者简介:张月(1968-),工程师,现从事矿物浮选药剂应用研究。

表1 α 位置取代十六烷酸的解离常数Table 1 Disassociation constants of α -substituted hexadecanoic acid

酸名称	$K_{a1}(\text{COOH})$	$\text{p}K_{a1}(\text{COOH})$	$K_{a2}(\text{第二基团})$	$\text{p}K_{a2}(\text{第二基团})$
磺基羧酸	7.08×10^{-6}	6.0	3.78×10^{-3}	—
羧酸	1.75×10^{-5}	4.75	—	—
羟基羧酸	1.48×10^{-4}	3.83	—	—
巯基羧酸	2.1×10^{-4}	3.68	4.0×10^{-11}	10.40
溴代羧酸	1.26×10^{-3}	2.90	—	—
氯代羧酸	1.4×10^{-3}	2.86	—	—
胺基羧酸	4.47×10^{-3}	2.35	—	9.78

表2 棕榈酸(十六烷酸)及各种取代羧酸的浮选性能

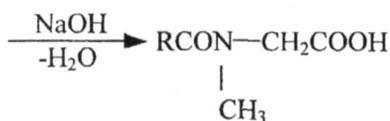
Table 2 Flotation properties of palmitic acid (hexadecanoic acid) and the substituted carboxylic acid

矿物	棕榈酸盐	溴代棕榈酸盐	巯基棕榈酸盐	磺基棕榈酸盐	羟基棕榈酸盐	氯代棕榈酸盐
	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
黑钨矿	40.0	25.0	25.0	150.0	900	20
锡石	2 000	400.0	150.0	不浮	2 000	250
方解石	5 000	150.0	50.0	2 500	浮选差	250
重晶石				50.0		
赤铁矿	5.0	5~10	5~10	120~150	700	20

上述浮选结果表明,强亲电基团的引入,在许多情况下能够改善药剂的性能。显然,以脂肪酸为出发原料,进行深入研究,可合成水溶性、高选择性的捕收剂。

2 几种基于脂肪酸改性的捕收剂结构及浮选特性介绍

在以上现象的基础上,考虑到脂肪酸与胺基酸的缩合反应



在缩合产物中,由原酸和胺基形成酰胺基,该基团对化学与浮选性能有影响并克服了易析出的困难,该产物作为捕收剂时其活性比原酸高。其关键在于,改变了分子疏水部分的化学结构,区截了羧基,引入了亲水性基团。

综合以上因素并应用下述方法,可得到理想的目标产物:

①合并反应比取代反应容易实现,并利用原酸上的不饱和键引入杂原子;

②同时引入两个不同的原子或基团比相同的要有效,可利用氯羟基取代反应同时引入氯根与羟基,这样,由于引入了卤素提高了酸的化学活性并由于引入了羟基增大了亲水性;

③区截较高级脂肪酸引入醇基的可能性在于醇胺的酰胺化反应

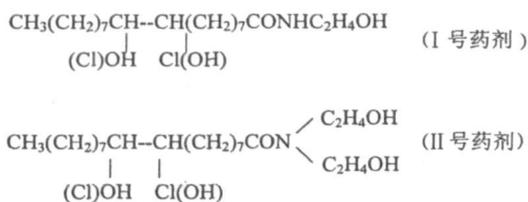


该反应使酸-阴离子表面活性剂变为烷酰胺-非离子表面活性剂。

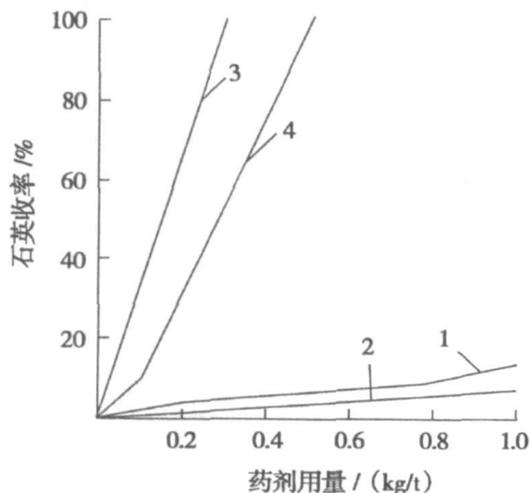
俄罗斯科学家 Komley, A.M. (1) 等对这些现象进行了深入的研究,合成了新的非离子型表面活性剂——烷基醇酰胺。这类捕收剂是水溶性的、浮选矿物时无需活化,不易析出。

2.1 基于油酸的缩合产物

油酸首先在其烃基上的双键用氯根与羟基取代,然后与胺基醇-单乙醇胺或双乙醇胺反应,分别得到氯羟基代油酸单乙醇酰胺(Ⅰ),氯羟基代油酸双乙醇酰胺(Ⅱ)分子式如下:



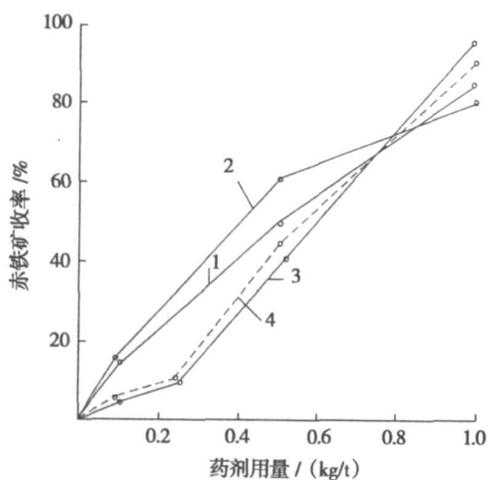
将新获得的药剂 I 号与 II 号、油酸与氯羟基油酸分别应用于浮选石英岩与赤铁矿, 浮选结果见图 1、图 2。



注: 1. 油酸; 2. 氯羟基代油酸; 3. I 号药剂; 4. II 号药剂。

图 1 石英收率与药剂用量的关系

Fig. 1 Relationship of quartz recovery and agent usage



注: 1. 油酸; 2. 氯羟基代油酸; 3. I 号药剂;
4. II 号药剂。

图 2 赤铁矿收率与药剂用量的关系

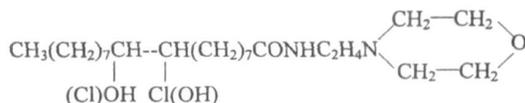
Fig. 2 Relationship of hematite recovery and agent usage

如图 1、图 2 所示, 结果是令人惊喜的, 新

合成的药剂 I、II 号出现了捕获结构, 在无活化剂的中性介质中捕获石英的消耗量是 0.25~0.50 kg/t, 而单独的油酸或氯代油酸则不浮选石英。

从浮选赤铁矿可看出, 新合成药剂的捕获能力比原酸强得多, 1 kg/t 的药剂用量能将赤铁矿完全浮选。

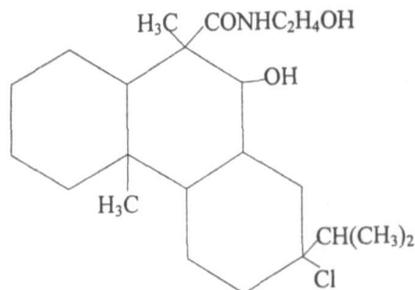
药剂分子的非给电子对原子数增大时, 能增强捕获能力, 可在 I 号药剂上引入吗啉环, 得到药剂氯羟基代油酸-N 位吗啉乙酰胺 (III), 分子式为



用 I 号药剂浮选菱镁矿时, 需要碱改性剂, 而 III 号药剂无需采用改性剂就能得到很理想的浮选效果。

2.2 基于松香酸的缩合产物

松香酸上引入氯根与氢氧根, 并用单乙醇胺引入酰胺, 得到药剂氯羟基代松香酸单乙醇酰胺 (IV), 分子式为



它可用于浮选菱镁矿、石膏、萤石, 与松香酸相比, 用量小, 收率高。特别推荐作为菱镁矿的捕获剂, 能满足耐火材料工业对菱镁矿原料的要求, 药剂用量在 0.5~1.0 kg/t 的范围内 (对不同矿种), 大大少于脂肪酸混合物的用量。

2.3 新合成药剂的理化性能

经光谱方法、电化学方法查明, 上述药剂量是非电离的, 但存在具有化学活性的官能团。

溶解度, 上述新药剂全是水溶性的, 溶解度为 5% 时仍是透明的。温度上升时, 溶解度下降, 这说明了它们的非离子化性质。II 号药剂

的混浊点在 57~58 °C 间, 的混浊点在 42~44 °C 间。

表面张力, 在质量百分数为 0.02%~0.05%、pH 值 6~7 时, II 号药剂为 52×10^{-5} N/cm, IV 号药剂为 57×10^{-5} N/cm。

起泡能力, 查明这些药剂具有起泡能力, 浓度越高起泡能力越强。

3 结 语

脂肪酸类捕收剂是重要的氧化矿物捕收

剂。本文所介绍的几种捕收剂是它们的改性产物, 对某些矿物表现了很好的捕获性能, 其所采用的合成思路在药剂选矿工业中对新捕获剂的合成具有实际意义。

参考文献:

- [1] Komley, A. M., Zakharova, L. N., Vershinin, E. A. · Synthesis and properties of new flotation reagents [J]. Obogashch. Rud., 1976, 25(6), 29-33.

Introduction of New Flotation Collectors Modified with Fatty Acid

ZHANG Yue

(*Qinghai Research and Design Institute of Chemical Engineering, Xining 810008, China*)

Abstract: Kinds of flotation collectors modified with fatty acid using oleic oil and rosin acid as raw materials were introduced. The flotation abilities, solubilities and agent usages of the modified products were greatly improved comparing with the raw acid.

Key words: Fatty acid; Collector; Oleic oil; Rosin acid; Oleic acid chlorohydrin monoethanolamide; Oleic acid chlorohydrin diethanolamide; Oleylamidoethylmorpholine chlorohydrin; Rosin acid chlorohydrin monoethanolamide