

氯代脂肪酸季戊四醇单酯浮选剂的合成与应用

黄齐茂¹, 向平¹, 罗惠华², 彭琨¹, 潘志权¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院 省部共建绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 菜籽油下脚料经皂化、酸化、氯化、酯化等单元反应, 制得一种新型氯代脂肪酸季戊四醇单酯, 对云南某中低品位磷矿的粗选实验表明, 该非离子型磷矿浮选捕收剂具有较好的起泡性和选择性; 通过与氯代脂肪酸钠进行复配, 改善了该捕收剂在常温下的水溶性, 提高了其吸附固着能力及浮选回收率。

关键词: 中低品位磷矿; 浮选; 捕收剂; 合成; 应用

中图分类号: TD923

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)06-0049-03

Synthesis of chlorinated fatty acid pentaerythritol monoester and its application as a flotation collector

HUANG Qi-mao¹, XIANG Ping¹, LUO Hui-hua², PENG Kun¹, PAN Zhi-quan¹

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A new floatation collector, chlorinated fatty acid pentaerythritol monoester, is prepared by steps of saponification, acidification, chlorination and esterification with the plant oil residue as raw material. This non-ionic collector is obviously selective and frothy to some low-grade phosphate rock from Yunnan Province through roughing floatation experiments, and after it is mixed with chlorinated fatty sodium, the mixture shows improved solubility, absorbability and selectivity at normal temperature.

Key words: low-grade phosphorite ores; floatation; collector; synthesis; application

我国磷矿资源具有富矿少、贫矿多、易选矿少、难选矿多的特点^[1]。中低品位磷矿的浮选多采用脂肪酸类捕收剂^[2], 常见脂肪酸浮选捕收剂的缺点是选择性差^[3], 常温浮选指标低, 尤其是浮选中低品味磷矿时, 加温增加大量能耗, 而导致磷精矿价格不具备竞争力^[4-5]。衍生化以改善浮选捕收剂选择性及水溶性是磷矿浮选的一个重要进步^[6], 其主要趋向是研制或选用多官能团化合物, 当分子中含有 2 个以上极性基团时, 浮选效果往往比经典的阴阳离子捕收剂好^[7]。笔者以菜籽油下脚料为基本原料, 通过化学修饰改性制备出了一种含多个羟基的改性脂肪酸类非离子型捕收剂, 并使用改性脂肪酸皂复配, 对云南某中低品位磷矿进行了粗选实验。

1 实验部分

1.1 主要实验原料

菜籽油下脚料为工业品; 烧碱、浓硫酸、季戊四

醇、Tween-80、十二烷基苯磺酸钠 (SDS)、二氯亚砷、甲苯 (经无水处理), 均为化学纯; 液氯来自葛店化工集团。

1.2 捕收剂的制备

捕收剂制备简图如图 1。

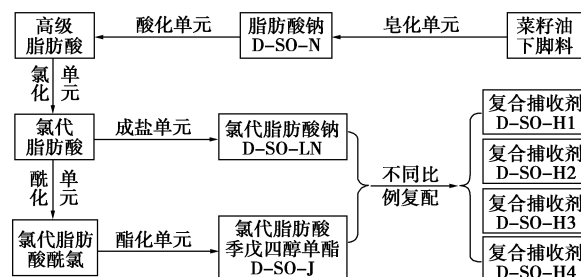


图 1 浮选捕收剂的制备流程

合成捕收剂 D-SO-N、D-SO-LN: ① (皂化单元) 菜籽油或其下脚料在 90℃ 左右与烧碱作用, 得到浅黄色悬浊液, 盐析, 抽滤得到浅黄色颗粒状物质即为

收稿日期: 2009-03-07

基金项目: 湖北省自然科学基金重大项目 (2008CDA03); 国家支撑计划项目 (2008646)

作者简介: 黄齐茂 (1974-), 男, 博士, 副教授, 主要从事浮选药剂合成与应用研究, 027-63565829, huangqim@163.com; 潘志权 (1958-), 男, 博士, 教授, 主要从事磷矿资源综合利用研究, 通讯联系人, 027-87194980, zhiqpan@163.com。

脂肪酸钠,经处理后得捕收剂 D-SO-N;②(酸化单元)将脂肪酸钠在 80~100℃下用一定浓度的硫酸溶液酸化,再用适量热水洗涤 3~4 次后,得深棕色油状物即为高级脂肪酸;③(氯代单元)将所得脂肪酸置于三口烧瓶中,加入催化量五氧化二磷(或二氯亚砷),120℃下通入氯气进行氯代反应,通过转子流量计控制氯气流量至反应结束得黑色黏稠膏状物氯代脂肪酸;加入一定量烧碱,反应完全后,分离、干燥得氯代脂肪酸钠,经处理后得捕收剂 D-SO-LN。

合成捕收剂 D-SO-J:①(酰化单元)氯代脂肪酸产物在机械搅拌下,减压抽除少量水及过剩的氯气(抽气过程中缓慢升温至 130℃),直至停止搅拌时无气泡逸出。冷却至 60℃,在剧烈搅拌下,用恒压漏斗缓慢滴加二氯亚砷至酰化反应完全,得脂肪酸酰氯;②(酯化单元)将一定量脂肪酸酰氯抽除少量气体杂质后,用恒压漏斗缓慢滴加等摩尔季戊四醇的甲苯溶液,120℃保持机械搅拌至尾气装置无酸性气体逸出。反应结束后减压蒸馏回收甲苯,用合适溶剂洗涤、分离出目标产物,干燥得到深棕色粘稠膏状物即为氯代脂肪酸季戊四醇单酯,经处理后得捕收剂 D-SO-J。

配制复合捕收剂:将氯代脂肪酸季戊四醇单酯与氯代脂肪酸钠按不同质量比(2:8、3:7、4:6、5:5)进行混合,经进一步处理(按质量分数,每 100 份的复合捕收剂中加入 5 份的 Tween-80 以及 2 份的十二烷基苯磺酸钠,然后稀释为质量分数 10% 的水溶

液)后分别得到相应的 4 种复合捕收剂,依次为 D-SO-H1、D-SO-H2、D-SO-H3、D-SO-H4。

1.3 浮选实验

本实验中所用矿样采自云南某矿,属中低品位硅钙质胶磷矿,颗粒细小,有用矿物和脉石矿物嵌布紧密,属较难选别矿种。原矿化学组成分析见表 1。矿石经破碎、筛分、缩分、分包,再经湿磨、分样,每个实验点原矿量为 200 g(93% 过 200 目筛)。调整剂碳酸钠、硅酸钠、六偏磷酸钠均为工业纯,用量(折合每吨原矿)分别为 7.0、4.0、0.1 kg。捕收剂分别使用 D-SO-N、D-SO-LN、D-SO-J、D-SO-H1、D-SO-H2、D-SO-H3、D-SO-H4。

表 1 原矿化学多元素分析结果

分析项目	P ₂ O ₅	MgO	CaO	酸不溶物	F
质量分数/%	20.78	1.45	30.39	38.60	1.68
分析项目	SiO ₂	CO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	烧失量
质量分数/%	36.53	2.74	1.77	1.50	4.34

2 结果与讨论

2.1 捕收剂的对比实验

分别使用不同浮选捕收剂,在常温(25℃)条件下进行了该中低品位难选磷矿一次粗选实验,结果列于表 2。不同捕收剂对该中低品位难选磷矿的常温浮选效果差别较大:D-SO-N 为脂肪酸钠,其起泡效果差,对该难选磷矿的有效矿物选择性、吸附固着

(上接第 48 页)

特性黏数反而下降,且共聚物的分子质量分布均比端羟基聚乳酸的分子质量分布宽。

3 结语

笔者合成了聚 L-乳酸与丁腈橡胶的嵌段共聚物。随着乳酸链段含量的增加,乳酸-丁腈橡胶共聚物的分子质量逐渐升高,但当乳酸链段与丁腈橡胶链段质量比达到 90/10 时,共聚物的分子质量反而下降。共聚物的分子质量分布比端羟基聚 L-乳酸宽。随着端羟基聚 L-乳酸含量的增加,乳酸-丁腈橡胶共聚物中柔性链段的玻璃化转变温度逐渐增加,刚性链段的玻璃化转变温度逐渐减小,乳酸-丁腈橡胶共聚物的熔点也呈现逐渐减小的趋势。而乳酸-丁腈橡胶共聚物的热失重是分两步进行的,乳酸链段的分解温度为 207~217℃,丁腈橡胶链段的分解温度为 403~409℃。

参考文献

- [1] Chen G P, Ushida T, Ateishi T. Preparation of poly(L-lactic acid) and poly(DL-lactic-co-glycolic acid) foams by use of ice microparticulates [J]. *Biomaterials*, 2001, 22: 2563 - 2567.
- [2] 张钦, 赵裕蓉. 可完全生物降解塑料 [J]. *化工新型材料*, 1999, (6): 3 - 6.
- [3] Masahiko Okada. Chemical syntheses of biodegradable polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(1): 87 - 133.
- [4] Teng C Q, Kai Y, Ping J, et al. Synthesis and characterization of poly(L-lactic acid)-poly(epsilon-caprolactone) multiblock copolymers by melt polycondensation [J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2004, 42(20): 5045 - 5053.
- [5] Hiljanenvainio M, Hiltunen K, Seppala J V, et al. Impact modification of lactic acid based poly(ester-urethanes) by blending [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 63(10): 1335 - 1343.
- [6] 梁宝峡, 刘朋生, 彭志平, 等. 端羟基聚乳酸改性 HTPB/液化 MDI 型聚氨酯的研究 [J]. *弹性体*, 2004, 14(3): 10 - 13.
- [7] 杨凯, 季平, 滕翠青, 等. 熔融缩聚法制备聚乳酸及其聚己内酯多元醇扩链研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(2): 128 - 131. ■

表2 粗选对比实验结果

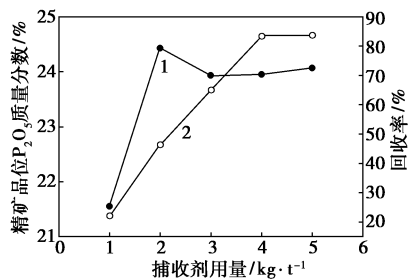
	D-SO-N	D-SO-LN	D-SO-J	D-SO-H1	D-SO-H2	D-SO-H3	D-SO-H4
精矿品位(P_2O_5)/%	22.93	22.37	26.83	24.58	24.81	24.01	24.63
精矿产率/%	21.24	74.30	41.43	66.83	61.70	60.57	53.75
精矿回收率/%	23.96	80.63	54.53	80.26	74.62	69.76	64.20

能力都较弱,所得精矿品位低、回收率低;经 α 位Cl修饰改性后所得的D-SO-LN为氯代脂肪酸钠,在水溶液中难于形成胶团,故具有很好的分散性,起泡效果好,吸附固着能力强,但其对该难选磷矿的有效矿物的选择性较差,所得精矿品位偏低;而D-SO-J为氯代脂肪酸季戊四醇单酯,有很好的起泡性能,且对该难选磷矿中有效矿物的选择性相对较好,常温一次粗选所得精矿品位较高,但回收率偏低,选矿综合效率不高。

将氯代脂肪酸钠和氯代脂肪酸季戊四醇单酯2种捕收剂复配得到的一系列复合捕收剂D-SO-H1、D-SO-H2、D-SO-H3、D-SO-H4的选矿综合效率较好,常温一次粗选所得精矿品位可提高4个百分点以上,相对传统浮选捕收剂的常温一次粗选回收率也有很大提高,而不同的配比对浮选综合效率也有较大的影响,其中复合捕收剂D-SO-H1的选矿效率最高。非离子型药剂氯代脂肪酸季戊四醇单酯的存在一定程度上屏蔽了水相中氯代脂肪酸根离子间的静电斥力,使得皂化物乳化效果较好,促进了脂肪酸皂类在磷灰石表面的化学吸附,同时也相应减少了脂肪酸皂类在其他矿物表面上的吸附量,从而增强了脂肪酸类捕收剂的选择性。

2.2 捕收剂用量的确定

以D-SO-H1为捕收剂,对该中低品位难选磷矿进行常温一次粗选单因素对比实验,仅改变捕收剂的用量,常温一次粗选结果见图2。随着捕收剂用量增大,浮选所得精矿的品位先大幅上升再下降,然后基本保持平稳;而回收率一直增加。这是因为浮选药剂的量过大使得浮选过程中杂质的上浮量



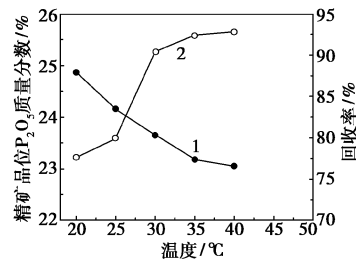
1—精矿品位;2—回收率

图2 捕收剂用量对浮选结果的影响

增大,选择性下降,导致挟带现象严重,从而降低了精矿品位,最终导致回收率的降低。

2.3 温度对浮选实验的影响

对该中低品位难选磷矿进行一次粗选单因素对比实验,仍以D-SO-H1为捕收剂,仅改变浮选温度,一次粗选对比实验结果见图3。随着温度从20℃升高到40℃,浮选回收率明显上升,但所得精矿的品位下降。因为加温浮选时,药剂的水溶性大大增强,产生过量的泡沫,在结合有用矿物的同时将脉石矿物上浮,挟带严重,反而使选择性降低,故最终选矿效率有所下降。在20~25℃条件下,使用复合捕收剂D-SO-H1经一次粗选所得精矿品位可提高4个百分点以上,回收率达80%左右,用于磷矿浮选无需加热矿浆。但其闭路浮选工艺及常温浮选综合效率的提高有待进一步研究。



1—精矿品位;2—回收率

图3 不同温度对浮选结果的影响

3 结语

利用菜籽油下脚料,进行回收利用,得到了一种新型磷矿浮选复合捕收剂,原料易得、价格低廉、合成路线简单,降低了选矿成本,易实现工业化。所制备的复合捕收剂在常温的条件下就有较好的水溶性、起泡性、捕收性和选择性,应用于浮选工业可以节省能耗,降低成本。

参考文献

- [1] 余永富,葛英勇,潘昌林.磷矿选矿进展及存在的问题[J].矿冶工程,2008,28(1):26-28.
- [2] 李成吾,李勇,左继成,等.磷矿捕收剂研究进展[J].有色矿冶,2007,23(2):26-28.

磁共振谱仪;紫外光谱在日本日立的 U-3010 型紫外可见分光光度计上进行;用日立 F-4500 型荧光光度计进行荧光分析;热分析采用德国 NETZSCH 公司的 STA449C 型综合热分析仪。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

4.0 代产物的红外表征如图 1 所示。其中 $3\ 062$ 、 $3\ 028\ \text{cm}^{-1}$ 处为苯环上的 C—H 伸缩振动, $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ 与 $2\ 843\ \text{cm}^{-1}$ 处为亚甲基的非对称和对称伸缩振动谱带, $2\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C=N 的振动谱带, $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ 处为酰胺基的谱带特征峰, $1\ 600$ 、 $1\ 580$ 、 $1\ 550$ 、 $1\ 493$ 、 $1\ 451\ \text{cm}^{-1}$ 处为苯环上 C=C 的骨架伸缩振动, $1\ 221\ \text{cm}^{-1}$ 处为叔胺的 C—N 伸缩振动谱带, 755 、 $694\ \text{cm}^{-1}$ 处为苯环上 H 的振动特征峰。另外, $1\ 199\ \text{cm}^{-1}$ 处伯胺的 C—N 伸缩振动谱带消失, $3\ 353$ 、 $3\ 288\ \text{cm}^{-1}$ 两处伯胺基的 N—H 伸缩振动谱带也消失了, 说明 4.0 代的聚酰胺树状大分子的伯胺基和苯甲醛的醛基基团发生了反应。

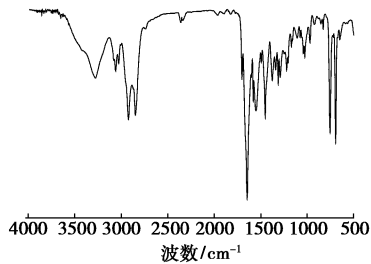
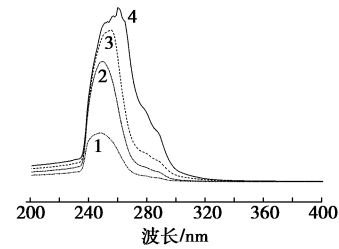


图 1 4.0 代树状大分子的红外光谱

2.2 紫外光谱分析

图 2 是各代树状大分子的三氯甲烷溶液在浓度为 $0.02\ \text{mmol/L}$ 时的紫外可见吸收光谱图。随着树状大分子代数的增加, 其最大吸收波长向长波方向移动, 发生了红移, 随着树状大分子代数的增加, 其在最大吸收波长处的吸收强度增加, 但其增加的幅度越来越小。这可能与树状大分子的特殊分子结构有关。因为当树状大分子的代数低时(小于 3.0 代), 其分子结构是呈现疏松的状态; 而当树状大分子的分子代数高时(大于 3.0 代), 其分子代数是呈现紧密的球形结构^[9], 正是由于树状大分子这种独

特的分子结构产生了上述的现象。

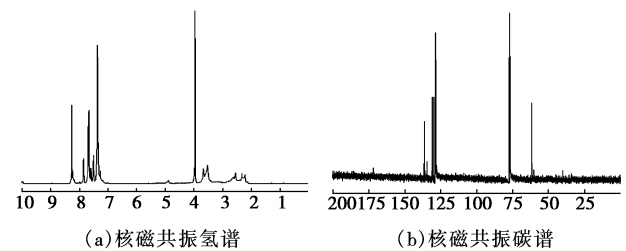


谱线标号即为大分子代数

图 2 树状大分子的紫外可见光谱

2.3 核磁共振分析

对 4.0 代产物进行核磁共振表征, 结果如图 3 所示。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : $8.22 \sim 8.26$, —CONH—; $7.32 \sim 7.86$, 苯环上各种 H; 3.95 , —NCH—; $3.63 \sim 3.68$, —NHCH₂CH₂—; $3.49 \sim 3.53$, —NCH₂CH₂CO—; $2.21 \sim 2.63$, —NCH₂CH₂N—。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ : 172.7 , —CONH—; $127.5 \sim 136.4$, 苯环上 C; $76.8 \sim 77.4$, —CHN—; $60.3 \sim 61.5$, —CH₂NCH—的亚甲基; $50.4 \sim 51.5$, —CH₂N—; 40.2 , —NHCH₂—; 34.0 , —CH₂CONH—的亚甲基。



(a)核磁共振氢谱 (b)核磁共振碳谱

图 3 4.0 代树状大分子的核磁共振谱

2.4 荧光光谱分析

室温下测试 1.0 代到 4.0 代的树状大分子的荧光光谱, 激发和发射狭缝都为 $10\ \text{nm}$, 激发波长为 $350\ \text{nm}$ 。图 4 是摩尔浓度为 $2 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ 不同代数树状大分子 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ (体积比 4:1) 溶液的荧光光谱。在相同浓度下, 随着分子代数的增加, 荧光峰的相对强度增加明显。一是因为树状大分子代数低(小于 3.0 代)时, 分子呈相对疏松的结构, 分子链间的自由运动空间较大, 构型不很稳定, 随着分子代数的增加, 分子结构变的更加紧密, 趋向于一个较为“坚硬”的球体, 使得分子的刚性增加, 所以荧光强度

(上接第 51 页)

- [3] 纪丽凡. 新浦磷矿浮选药剂及常温浮选研究[J]. 化工矿物与加工, 2000(7): 9-11.
- [4] 张新辉, 施惠生, 刘鑫. 常温磷矿捕收剂的应用研究[J]. 武汉工程大学学报, 2007, 29(3): 43-45.

- [5] 张央, 李冬莲. 一种磷矿低温浮选捕收剂[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(2): 51-53.
- [6] 史继斌, 许瑞波, 王明艳, 等. 一种脂肪酸类复合捕收剂的合成及应用研究[J]. 广东有色金属学报, 2005, 15(4): 1-3.
- [7] 张月. 几种新型脂肪酸类捕收剂改性药剂介绍[J]. 盐湖研究, 2007, 15(2): 34-37. ■