

几种植物油脂酸化油的组成及其浮选性能

罗惠华¹,李成秀²,汤家焰¹,王亚运¹,陈炳炎²

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074;

2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所,四川 成都 610041)

摘要:为了研究棉油、大豆油、蓖麻油、玉米油等几种植物酸化油在温度 20℃ 下的浮选性能,采用气相色谱法分析了其脂肪酸的组成,通过浮选试验评价了其性能。结果表明,这几种植物酸化油中,含有脂肪酸的组成不同,大豆与玉米酸化油的不饱和脂肪酸亚油酸、亚麻酸含量较高,而棉油酸化油主要含有油酸与亚油酸、无亚麻酸,蓖麻油主要是羟基油酸。不同植物酸化油捕收剂的浮选性能不同,它们的浮选性能低于油酸。这几种植物酸化油捕收能力是棉油酸化油>大豆酸化油>蓖麻酸化油>玉米酸化油;而大豆酸化油与玉米酸化油捕收剂的选择性相当,但高于棉籽油酸化油和蓖麻油酸化油。因此,作为捕收剂应选用不饱和脂肪酸特别是亚油酸和亚麻酸的含量高的酸化油,有利于胶磷矿的浮选。

关键词:酸化油;胶磷矿;浮选性能

中图分类号:TD923.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.12.006

0 引言

各种常见的植物油(棉籽油、玉米油、大豆油、菜籽油、米糠油等)碱炼之后,产生大量下脚料皂脚,经硫酸等强酸酸化后得到的脂肪酸和中性油脂的混合物称为酸化油,酸化油的主要成分是脂肪酸和少量的脂肪酸甘油酯。一般酸化油中游离脂肪酸为 60%~70%(质量分数),中性油脂为 30%~40%(质量分数)^[1],目前,植物酸化油主要用于生产工业油酸、硬脂酸以及其下游产品一二聚酸等化工产品。油酸和硬脂酸在化工、轻工、建材等方面都有广泛的应用,市场需求较大^[2]。另外,植物酸化油也可用于生产脂肪酸甲酯、生物柴油等。无论是生产油酸还是硬脂酸都必须先对植物酸化油进行水解,使中性油脂水解成游离脂肪酸,然后蒸馏得到混合脂肪酸,再进一步加工成最终产品,开发利用酸化油的这种工艺较复杂,生产成本较高。随着大量中、低品位磷矿浮选的发展,需要大量的阴离子型捕收剂—脂肪酸(皂)捕收剂,因此,在磷矿的浮选中将此类型的酸化油直接作为磷矿捕收剂来利用。笔者针对几种植物酸化油进行了组成分析,皂化后作为磷矿常温浮选捕收剂,研究了浮选性能,试验结果表明,这几种植物酸化油捕收剂的浮选性能不同,通过改性、

改型之后可以作为磷矿常温浮选药剂。

1 试验的植物酸化油与矿样

1.1 植物脂肪酸酸化油

试验所采用的植物酸化油:蓖麻油酸化油脂肪酸、大豆酸化油脂肪酸、玉米酸化油脂肪酸、棉油酸化油脂肪酸等。

1.2 试验的矿样

试样取自贵州瓮福磷矿,其主要矿物为磷灰石、白云石、石英(玉髓)、水云母、少量硫化物,还有方解石、褐铁矿、炭质等碎屑矿物。

矿石的主要结构有胶状结构和泥晶结构、龟裂结构、微晶结构、细晶结构、自形晶结构、毡状结构、团粒状结构以及胶结结构等。矿石中绝大部分磷灰石呈胶体状隐晶质或泥晶,与胶体水云母、玉髓、白云石等,混杂组成形态各不相同的团粒状集合体。

该矿石主要的构造有块状构造、团块状构造、条带状构造—似层状构造、网脉状构造、浸染状构造以及显微条纹状构造等。

磷灰石:深褐—黑褐色为主,矿石中磷灰石绝大多数呈胶态隐晶质—泥晶状,偶见生成自形粒度达 0.05 mm 的自形磷灰石。产出形式主要有:呈椭球状、扁豆状、透镜状、条带状、枕状胶状磷灰石

收稿日期:2012-11-19

基金项目:中国地质调查局地质大调查项目(1212011120321)

作者简介:罗惠华(1968-),男,湖北武汉人,教授,研究方向:选矿理论、工艺及浮选药剂。

集合体,集合体中杂质碳酸盐矿物、石英(玉髓)、水云母含量微.由于混有微量炭质或有机质,集合体常呈灰黑色或褐色.呈不规则状产出的胶状磷灰石,以胶结物形式产出.

白云石:**a.** 结晶白云石,它形粒状,晶粒粒度多数 0.05~0.25 mm,分布于白云石—磷灰石条带或含磷白云石条纹中,或以磷灰石团粒胶结物形式产出,这是矿石中白云石的最主要产出形式.**b.** 以 5 μm 左右微晶集合体生成白云石团粒或以白云石为核心的团粒.**c.** 作为杂质矿物,白云石呈微晶状星散嵌布于磷灰石团粒中.团粒杂质白云石多为 4~7 μm .

白云石集合体大约一半左右属于中细粒(0.1~0.3 mm),有可能在较粗磨矿粒度条件下单体解离,另外一半左右呈数微米至数十微米的微细晶粒浸染于磷灰石集合体粒间或其中,需深度细磨才有可能单体解离.

矿石中的硅以石英(或玉髓、水云母粘土)形式存在.以石英形式赋存的二氧化硅,由于矿物集合体主要分布于 0.04~0.15 mm,在较粗磨矿粒

度条件下,有可能获得单体解离;以水云母形式存在的硅,在水云母局部富集的区域可以单体解离,但是和微细磷灰石混杂的,无法在常规磨矿情况下解离.矿石中磷灰石绝大多数呈胶态隐晶质—泥晶状,局部重结晶.呈椭球状、扁豆状、透镜状、条带状的胶态磷灰石集合体粒径较粗,回收较易,呈微细粒状集合体的磷灰石回收较困难.整体来说,矿石中呈椭球状存在的隐晶磷灰石含量较高,在较粗粒度(0.074 mm 左右)下即可回收大部分磷.矿物化学组成见表 1.

表 1 矿物主要化学成份分析

Table 1 The principal component analysis of the mineral

成分	P ₂ O ₅	F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₂
w/%	22.70	1.68	0.188	5.414	5.35	16.54	3.95

2 试验结果与分析

2.1 植物酸化油组成分析

对上述的几种植物酸化油采用 GC102AF 气相色谱仪进行分析,分析方法为归一法,分析结果见表 2.

表 2 植物脂肪酸酸化油脂肪酸组成

Table 2 The fat component analysis of acidic oil

	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C _{20:0}	C _{14:0}	C _{6:12}
蓖麻油	18.502 4	8.355 1	38.696	1.684 6	8.672 1	5.179 2	13.782 8	5.089
玉米油	18.386 9	1.450 1	29.185 4	48.205 4	2.690 9	/	/	/
大豆油	22.676	4.064 1	25.244 1	41.911 1	5.943 9	/	/	/
棉油	13.167 6	1.997 1	28.855 3	55.98	/	/	/	/

从分析结果可以看出,亚油酸的含量棉油酸化油最高达到 55%,其次为玉米油酸化油,再次为大豆油酸化油,最低位蓖麻油酸化油.蓖麻油酸化油主要组成为羟基油酸,其他几种植物油酸化油的油酸含量相当.亚麻酸的含量都较低,棉油酸化油中无亚麻酸.蓖麻油酸化油含有硬脂酸较高,其次是大豆油酸化油,其他两种植物油酸化油所含的硬脂酸含量不到 2%.

将上述植物油酸化皂化后作为捕收剂,研究其浮选性能.称取 100 g 的酸化油加热至 70~80 $^{\circ}\text{C}$,另称取 20 g 的氢氧化钠加入 80 mL 的水加热溶解,趁热将氢氧化钠水溶液倒入加热的酸化油中,加热搅拌,充分皂化.冷却后,称取 20 g 的皂化后的样品,配制成 2% 的水溶液作为捕收剂利用.

2.2 植物酸化油浮选性能研究

取矿石 1 kg 磨至一定的细度,分成每份约 167 g 供浮选用,采用 XFD3—63 型 0.5 L 单槽浮

选机进行试验.浮选温度(20 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$,采用如图 1 所示的流程进行浮选,通过一次一因素试验法确定了磨矿细度为—0.074 mm79.8%,药剂用量,碳酸钠 5.0 kg/t,水玻璃 2.0 kg/t.

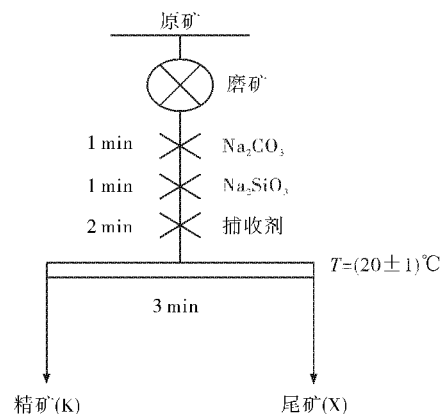


图 1 浮选的工艺流程图

Fig. 1 The flow chart of flotation processing

在上述条件下,采用正浮选一次粗选如图 1,同时也进行了分析纯油酸的对比浮选试验,试验的结果见表 3;在不同用量下的试验结果见图 2. 蓖麻油酸化油、大豆酸化油、玉米酸化油、棉油酸化油的不同用量浮选试验研究,为了对比,

表 3 植物油酸化油浮选结果
Table 3 The flotation results of the acidic oil

药剂名称	药剂用量/(kg/t)	精矿产率 $\gamma/\%$	精矿品位 $\beta/\%$	尾矿品位 $\theta/\%$	回收率 $\epsilon/\%$	选矿效率 $E/\%$
棉油酸化油	1.8	63.06	21.89	24.95	59.96	-3.10
	2.0	60.99	21.70	25.09	55.82	-5.17
	2.2	62.95	21.81	25.08	59.64	-3.31
	2.4	71.70	22.87	23.41	71.23	-0.47
蓖麻酸化油	1.8	56.99	20.84	27.23	50.35	-6.64
	2.0	63.95	22.01	26.39	59.67	-4.28
	2.2	65.09	22.09	26.38	60.95	-4.14
	2.4	73.35	23.07	25.01	71.73	-1.62
大豆酸化油	1.8	59.28	21.62	25.99	54.77	-4.51
	2.0	58.26	22.12	25.19	55.07	-3.19
	2.2	68.99	23.38	23.44	68.93	-0.06
	2.4	66.51	23.14	23.91	65.77	-0.74
玉米酸化油	1.8	61.36	23.37	24.84	59.90	-1.46
	2.0	57.93	22.7	25.65	54.93	-3.00
	2.2	56.36	22.58	25.7	53.16	-3.20
	2.4	61.65	23.5	24.65	60.52	-1.13
油酸	1.8	76.49	24.42	20.96	79.11	2.62
	2.0	77.69	24.46	20.64	80.49	2.80
	2.2	78.05	24.56	20.24	81.19	3.14
	2.4	83.08	24.67	18.43	86.81	3.73

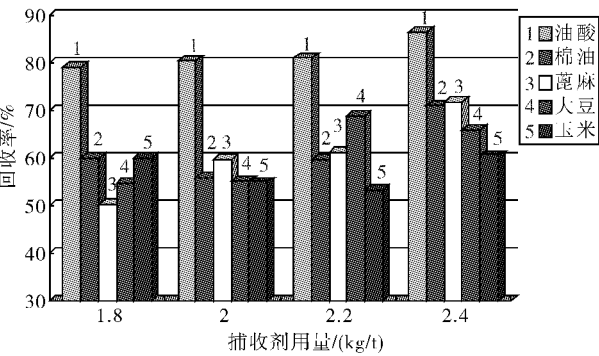


图 2 不同用量下酸化油试验结果对比
Fig. 2 The compare of flotation results of the acidic oil

从试验结果看,总体都是随着捕收剂用量增加,精矿品位、回收率选矿效率都呈增加.但选矿效率基本都为负值,尾矿品位高于原矿品位,说明此类植物酸化油捕收剂的捕收能力和选择性较差,再者,这种类型的磷矿中白云石的含量高,而白云石的可浮性比磷矿物较好,浮选速度高于磷矿物,开始浮选时主要是白云石优先吸附浮出,大

部分磷矿物未被浮出,致使尾矿品位较高,因此,在浮选温度 20℃左右,捕收剂的用量低于 2.0 kg/t,精矿的回收率低于 60%,尾矿品位偏高,选矿效率为负值.捕收剂的用量为 2.2 kg/t 时,大豆酸化油捕收剂的捕收剂能力高于其他几种酸化油捕收剂,当捕收剂的用量达到 2.4 kg/t 时,棉油酸化油与蓖麻酸化油表现出较强的捕收能力.整体而言,上述植物酸化油捕收能力低于油酸.主要是由于酸化油所含的脂肪酸量低,同时有一部分油脂与不皂化物,导致捕收能力低于油酸.从上述试验结果,可以看出捕收能力棉油酸化油>大豆酸化油脂肪酸>蓖麻酸化油脂肪酸>玉米酸化油脂肪酸.而选择性表现出大豆酸化油脂肪酸与玉米酸化油脂肪酸相当,但是优于棉籽油和蓖麻油.主要是由于大豆与玉米酸化油的不饱和脂肪酸亚麻酸含量高,而棉油脂肪酸主要含有油酸与亚油酸,无亚麻酸,蓖麻油主要是羟基油酸,有关文献表明,亚麻酸含量高有利于提高选择性,但是捕收剂

的捕收能力较差^[3-5]。为了提高酸化油的磷矿浮选效果,必须通过脂肪酸结构的修饰改性、改型以及添加少量的表面活性剂增效酸化油的浮选性能。

3 结 语

通过分析蓖麻油酸化油脂肪酸、大豆酸化油脂肪酸、玉米酸化油脂肪酸、棉油酸化油脂肪酸的脂肪酸的组成不同,棉油酸化油的亚油酸的含量高,其次为玉米油酸化油,再次为大豆油酸化油,最低为蓖麻油酸化油。蓖麻油酸化油主要组成为羟基油酸,其他几种植物油酸化油的油酸含量相当。三种植物油酸化油的亚麻酸的含量都较低,棉油酸化油中无亚麻酸。蓖麻油酸化油含有硬脂酸较高,其次是大豆油酸化油,其他两种植物油酸化油所含的硬脂酸含量较低。植物酸化油的浮选性能低于油酸,对磷矿浮选捕收能力而言棉油酸化油>大豆酸化油脂肪酸>蓖麻酸化油脂肪酸>玉米酸化油脂肪酸。而选择性表现出大豆酸化油脂

肪酸与玉米酸化油脂肪酸相当,但是优于棉籽油和蓖麻油。因此,应选用不饱和脂肪酸特别是亚油酸和亚麻酸的含量高酸化油作为捕收剂,利于胶磷矿的浮选。但是以此酸化油作为磷矿浮选捕收剂,必须通过脂肪酸结构的修饰改性、改型以及添加少量的表面活性剂增效酸化油的浮选性能。

参考文献:

- [1] 陈权,唐书泽,汪勇.大豆酸化油常压水解制备混合脂肪酸的研究[J].中国油脂,2006,31(10):43-46.
- [2] 朱培基.工业硬脂酸、油酸、芥酸及其衍生物原料、用途、市场状况[J].粮食与油脂,1997(3):27-31.
- [3] 钟康年,罗惠华,姚杨.捕收剂的亚油酸/油酸比值对磷矿浮选的影响[J].化工矿物与加工,2003(11):1-3.
- [4] 张泾生,阙焯兰.矿用药剂[M].北京:冶金工业出版社,2008.
- [5] 彭儒,罗廉明.磷矿选矿[M].武汉:武汉测绘科技大学出版社,1992.

Composition and flotation performance of plant acidic oil

LUO Hui-hua¹, LI Cheng-xiu², TANG Jia-yan¹, WANG Ya-yun¹, CHEN Bing-yan²

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: The froth flotation tests were conducted to study the flotation performance of acidified vegetable oil such as cottonseed acidic oil, soybean acidic oil, castor acidic oil and corn acidic oil, at the 20 °C. And its fatty acid composition was determined by gas chromatography. The results show that the composition of fatty acid in this several acidified vegetable oil is different, soybean acidic oil and corn acidic oil rich in unsaturated fatty acids with high linoleic acid and linolenic acid contents, while cottonseed acidic oil mainly contains oleic acid and linoleic acid, no linolenic acid and castor oil main ingredients for hydroxyl acid. The floatability of this several acidified vegetable oil is also different which is weaker than oleic acid. In unit of acidified vegetable oil, the collection capacity of cottonseed acidic oil is better than soybean acidic oil, castor acidic oil and corn acidic oil, while the selective of soybean acidic oil which is equal to corn acidic oil is better than cottonseed acidic oil and castor acidic oil. So, it is better for the flotation of collophanite as the plant acidic oil with higher content of unsaturated fatty acids especially containing linoleic acid and linolenic acid selected as collector.

Key words: acidic oil; collophanite; flotation performance

本文编辑:龚晓宁