

胶磷矿选矿中不同植物脂肪酸的常温浮选性能

罗惠华¹, 汤家焰¹, 李成秀², 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:为了研究不同植物脂肪酸组成对胶磷矿常温浮选的影响, 选取了棉油、豆油、米糠油、棕榈酸、硬脂酸等几种植物脂肪酸, 采用气相色谱法分析了其脂肪酸的成分, 利用浮选试验评价了其性能。试验结果表明, 这几种植物油含有脂肪酸的成分不同, 浮选性能也不同。常温下的浮选性能依次为: 碘值 135 棉油脂肪酸 > 碘值 110 豆油脂肪酸 > 碘值 95 米糠油脂肪酸 > 碘值 120 棉油脂肪酸; 浮选时, 棕榈油脂肪酸与硬脂酸完全没有泡沫。植物脂肪酸捕收剂中的亚油酸/油酸比值对选别指标的影响为: 比值越大, 浮选效果越好。温度较低时, 应选用不饱和脂肪酸特别是亚油酸和亚麻酸的含量高脂肪酸作为捕收剂。

关键词:胶磷矿; 植物脂肪酸; 浮选性能; 亚油酸/油酸比值

中图分类号:TD923

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.01.004

0 引 言

目前磷矿的浮选多采用脂肪酸类阴离子型捕收剂^[1], 而这类药剂在 20~25 ℃ 常温下溶解度较小, 分散性差, 在正浮选过程中需要加温矿浆, 从而增加了能耗, 提高了选矿成本。近年来, 采用表面活性剂作为脂肪酸及其皂类捕收剂的增效剂作了许多研究^[2~4], 或者对脂肪酸及其皂类捕收剂进行结构修饰改性^[5], 目的在于提高此类捕收剂低温下的分散性和水溶性, 改善其捕收性能。不论是添加表面活性增效脂肪酸捕收剂, 还是对脂肪酸捕收剂进行结构修饰改性、改型, 关键是在于选取适宜的脂肪酸原料。由于脂肪酸捕收剂的来源各不相同, 以及它们在碳链长度, 以及双键、叁键数目也各不相同, 因此用于磷矿浮选的选矿效果也就不同^[6], 如果了解脂肪酸的组成, 也就对它们的浮选效果可以作出合理的评价和解释, 同时为进一步增效、改性脂肪酸捕收剂提供了依据。本文研究了棉油、豆油、米糠油等脂肪酸组成以及 20 ℃ 常温下它们对胶磷矿浮选产生的影响, 为以后胶磷矿浮选筛选合适的脂肪酸捕收剂原料提供技术支撑。

1 试验的工业脂肪酸与矿样

1.1 试验脂肪酸

试验所采用的棉油脂肪酸碘值分别为 135 和

120 分别简称为碘值 135 棉油脂肪酸和碘值 120 棉油脂肪酸, 豆油脂肪酸的碘值为 110 也称作碘值 110 豆油脂肪酸、米糠油脂肪酸的碘值为 95 将其称作碘值 95 米糠油脂肪酸、分析纯油酸其碘值为 95、棕榈酸、硬脂酸。

1.2 试验的矿样

试验的矿样来自贵州瓮福磷矿, 主要矿物为碳磷灰石、白云石、石英(玉髓)、水云母、少量硫化物, 方解石、褐铁矿、炭质等碎屑矿物。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 不同脂肪酸组成分析

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。

从表 2 分析结果可以看出, 亚油酸在碘值 135 棉油中含量最高, 其次为碘值 110 豆油, 碘值 120 棉油, 最低的是米糠油脂肪酸。碘值 120 棉油中的油酸含量较分析纯油酸低, 其次是米糠油, 再次为碘值 135 棉油, 最低的是碘值 110 豆油。在米糠油

收稿日期: 2012-12-11

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。

脂肪酸和碘值 110 豆油脂肪酸含有较高的软脂酸, 棕榈油含有大量的软脂酸, 其他的脂肪酸含量少, 植物硬脂酸含有硬脂酸最高.

表 2 不同脂肪酸的含碳链组成气相色谱分析结果
Table 2 The fat component analysis of plant fatty acid %

脂肪酸名称	C ₆₋₁₄	C ₁₆	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C ₂₀
碘值 110 豆油脂肪酸	0.27	17.68	2.48	24.88	49.03	5.05	0.61
碘值 120 棉油脂肪酸	0.10	7.67	1.36	49.27	35.88	5.47	0.24
碘值 135 棉油脂肪酸	0.15	8.45	3.55	27.92	57.32	2.61	/
米糠油脂肪酸	0.92	23.16	1.93	39.87	30.69	0.86	2.57
棕榈酸脂肪酸		≥95					
植物硬脂酸		≥90					
分析纯油酸			≥90				

分别称取 100 g 的上述脂肪酸并加热至 70~80 ℃, 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 70~80 ℃脂肪酸中, 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 不同脂肪酸浮选性能研究

取矿石 1 kg 磨至一定的细度(−0.074 mm 79.83%), 分成每份约 167 g 供浮选用, 采用 XFD3-63 型 0.5L 单槽浮选机进行试验. 浮选温度(20±1)℃, 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碳酸钠、水玻璃药剂用量分别为 5.0 kg/t, 2.0 kg/t.

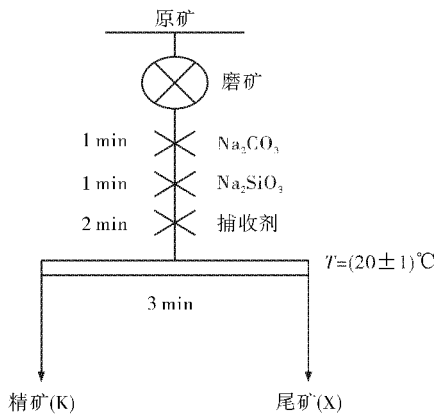


图 1 不同药剂浮选原则工艺流程图

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), 进行碘值 110 豆油脂肪酸、棕榈油脂肪酸、碘值 120 棉油脂肪酸、碘值 135 棉油脂肪酸、碘值 95 米糠油脂肪酸、硬脂肪酸等几种植物脂肪酸不同用量浮选试验研究, 为了对比, 同时也进行了分析纯油酸的对比浮选试验, 试验结果见表 3.

表 3 不同植物脂肪酸浮选对比试验结果
Table 3 The flotation results of plant fatty acid

药剂名称	药剂用量 kg/t	产率 γ/%	精矿品位 β/%	回收率 ε/%	选矿效率 E/%
分析纯油酸	1.8	76.49	24.42	79.11	2.62
	2.0	77.69	24.46	80.49	2.80
	2.2	78.05	24.56	81.19	3.14
	2.4	83.08	24.67	86.81	3.73
碘值 135 棉油脂肪酸	1.8	80.56	23.8	81.87	1.31
	2.0	82.14	24.01	84.52	2.38
	2.2	84.45	24.29	87.59	3.14
	2.4	87.00	24.18	89.82	2.82
碘值 110 豆油脂肪酸	1.8	56.18	22.94	55.48	−0.70
	2.0	60.1	22.72	58.78	−1.32
	2.2	64.51	23.32	64.76	0.25
	2.4	74.24	24.02	76.76	2.52
碘值 95 米糠油脂肪酸	1.8	37.02	19.58	31.08	−5.94
	2.0	57.97	23.00	57.17	−0.80
	2.2	58.53	23.17	58.15	−0.38
	2.4	73.17	23.91	75.02	1.85
碘值 120 棉油脂肪酸	1.8	49.07	21.25	44.47	−4.46
	2.0	51.27	20.99	45.89	−5.38
	2.2	57.51	22.59	55.39	−2.12
	2.4	59.42	23.1	58.53	−0.89

从表 3 的试验结果来看, 随着脂肪酸捕收剂用量从 1.8 kg/t 增加到 2.4 kg/t 时, 不同植物脂肪酸浮选胶磷矿的精矿品位、回收率以及选矿效率都呈增加的趋势. 只有碘值 135 棉油脂肪酸的回收率在相同用量时高于分析油酸, 但是选矿效率却比油酸低; 说明碘值 135 棉油脂肪酸的捕收

能力优于分析油酸,选择性低于油酸;其他的植物油脂脂肪酸的回收率都较低,只有碘值 110 豆油脂脂肪酸的用量达到 2.2 kg/t 以上时,回收率才达到 64%以上,选矿效率为正值,碘值 95 米糠油脂脂肪酸的用量较大达到 2.4 kg/t 时,回收率仅为 75.02%,选矿效率也只有 1.85%,其他的选矿效率为负值,说明精矿的品位低于原矿的品位,也就是捕收剂的选择性较差. 利用棕榈油脂脂肪酸与硬脂酸作为捕收剂时进行浮选,没有泡沫产生,因此用作磷矿常温浮选的脂肪酸捕收剂对碳链有一定的要求,脂肪酸的碳链数低于 16 和碳链数高于 18 的饱和脂肪酸不能用于磷矿常温浮选.

图 2 表明了不同植物脂肪酸捕收剂的不同用量与回收率的关系,碘值 135 棉油的回收率>分析油酸>碘值 110 豆油>碘值 95 米糠油>碘值 120 棉油脂脂肪酸. 因此碘值 135 棉油脂脂肪酸在此类捕收剂中有较好的浮选性能.

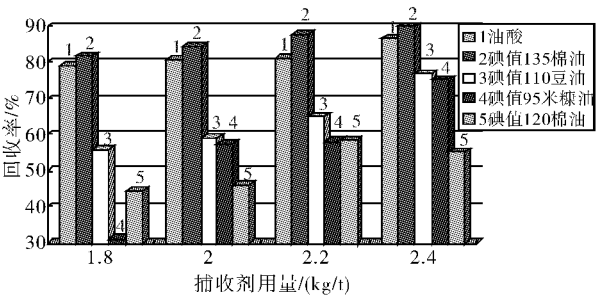


图 2 不同植物脂肪酸捕收剂的不同用量与回收率的关系

Fig. 2 The compare of flotation results of plant fatty acid

2.3 不同脂肪酸浮选效果分析

为了进一步说明上述植物脂肪酸的组成对浮选结果的影响,对不同植物脂肪酸浮选效果进行了分析如表 4,表 4 中列出了捕收剂平均用量为 2.10 kg/t 试验数据的平均结果;将脂肪酸浮选所得的回收率与分析纯油酸的回收率的比值称为相对回收率,与各种脂肪酸中亚油酸与脂肪酸中油酸的比值称为相对含量也列入表 4 不同植物脂肪酸浮选效果分析.

从表 4 可以看出,亚油酸/油酸比值(相对含量)较高时,相对回收率也较高,此研究结果与文献[6]研究的结论一致. 将表 2、表 3 以及表 4 的数据对照分析,可以知道,在碘值 135 棉油脂脂肪酸中,亚油酸的含量达到 57%以上,不饱和脂肪酸油酸、亚油酸以及亚麻酸的总含量为 87.85%,且亚油酸与油酸的比值高达 2.05,胶磷矿常温浮选时回收率最高,甚至比分析纯油酸高 4.05%. 因此,在胶磷矿浮选中,采用直链脂肪酸作为捕收剂时,

不饱和 18 碳链的脂肪酸含量多且脂肪酸中亚油酸/油酸比值也要高,同时也应含有适量的其他碳链脂肪酸,但是碳链低于 16 以及高于 18 以上饱和脂肪酸的量不宜过多,否则,在磷矿低温浮选,会导致浮选效果差.

表 4 不同植物脂肪酸浮选效果分析

Table 4 The flotation results of plant fatty acid

药剂名称	相对含量	精矿品位 β/%	回收率 ε/%	相对回收率	选矿效率 E/%
碘值 135 棉油脂脂肪酸	2.05	24.07	85.95	1.05	2.41
碘值 110 豆油脂脂肪酸	1.97	23.25	63.95	0.78	0.19
碘值 95 米糠油脂脂肪酸	0.77	22.42	55.36	0.68	-1.32
碘值 120 棉油脂脂肪酸	0.73	21.98	51.07	0.62	-3.21
分析纯油酸		24.53	81.90	1.00	3.07

3 结 语

a. 各种油脂脂肪酸由于来源不同,使得碳链长度的分布、双键、叁键的数量也各不相同. 气相色谱分析结果表明:亚油酸在碘值 135 棉油含量最高,其次为碘值 110 豆油,碘值 120 棉油,最低的是碘值 95 米糠油脂脂肪酸. 碘值 120 棉油中的油酸含量较分析纯油酸低,其次是碘值 95 米糠油,再次为碘值 135 棉油,最低的是碘值 110 豆油. 在碘值 95 米糠油脂脂肪酸和碘值 110 豆油脂脂肪酸含有较高的软脂酸. 以 18 碳直链脂肪酸为主的阴离子型捕收剂低温浮选性能可以用亚油酸/油酸含量之比来判断和预测,该值越大,选矿性能越好.

b. 作为磷矿浮选的捕收剂原料时,碳链长度和双键、叁键的多少对浮选效果有较大影响,碳链低于 16 或高于 18 的饱和脂肪酸含量越多、双键的相对含量越少,浮选性能越差. 因此选择脂肪酸类捕收剂时,应选用不饱和脂肪酸含量高并且含有适量的其他碳链脂肪酸的混合脂肪酸.

c. 常温下,浮选性能依次为:碘值 135 棉油脂脂肪酸>碘值 110 豆油脂脂肪酸>碘值 95 米糠油脂脂肪酸>碘值 120 棉油脂脂肪酸. 浮选时,棕榈油脂脂肪酸与硬脂酸完全没有泡沫. 碘值 135 的棉油脂脂肪酸在此类捕收剂中有较好的浮选性能,可以作为原料进一步研制出新型高效的低温浮选捕收剂.

致谢

本论文的研究工作获得了中国地质调查局的资助,在本课题组成员的共同努力下完成的.衷心感谢武汉工程大学和中国地质科学院矿产综合利用研究所的该项目组全体成员,感谢中国地质调查局的大力资助以及武汉工程大学环境与城市建学院的支持.

参考文献:

[1] 彭儒,罗廉明.磷矿选矿[M].武汉:武汉测绘科学出版社,1992,47-61.

- [2] 周强,卢寿慈.表面活性剂在浮选中的复配增效作用[J].金属矿山,1993(8):28-31.
- [3] 李冬莲,卢寿慈.磷灰石浮选增效剂作用机理研究[J].国外金属矿选矿,1999(8):19-21.
- [4] 罗惠华,钟康年,魏以和.增效作用对磷灰石浮选的影响[J].化工矿物与加工,2000(5):8-10.
- [5] 骆兆军,钱鑫,王文潜.磷矿捕收剂的发展动向[J].云南冶金,1999,28(2):15-17.
- [6] 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.

Flotation performance of plant fatty acid on collophanite at normal temperature

LUO Hui-hua¹, TANG Jia-yan¹, LI Cheng-xiu², 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: Cottonseed fatty acid, soy fatty acid, rice bran fatty acid, palm oil fatty acid and stearic acid were selected to study how the composition of plant fatty acid effected froth flotation of collophanite at normal temperature. The froth flotation tests were conducted to research the flotation performance of plant fatty acid and its fatty acid composition was determined by gas chromatography. The results show that the composition of fatty acid and flotation performance of these several plant fatty acids are different. The floatability in unit of different vegetable fatty acid at normal temperature is iodine value 135 cottonseed fatty acid > iodine value 110 soy fatty acid > rice bran fatty acid > iodine value 120 cottonseed fatty acid. Palm oil fatty acid and stearic acid do not cause foaming in flotation process. The effect of L/O ratio in unit of different plant fatty acid on the ore dressing indexes is better for the flotation of collophanite when plant fatty acid with higher L/O ratio. So, unsaturated fatty acids especially containing linoleic acid and linolenic acid should be selected as collector when flotation temperature is relatively low.

Key words: collophanite; fatty acid; flotation performance; ratio of linoleic/oleic

本文编辑:龚晓宁