

改性废机油常温浮选磷灰石矿的试验研究

汪国辉, 刘文刚, 李维超, 刘文宝, 李振

东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819

中图分类号: TD923¹.1; TD971¹.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)02-0040-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.02.006

摘要 为减轻废机油对环境的污染,以废机油为基础,经氧化改性制得新型捕收剂,并考察了其在低品位磷灰石矿浮选中的应用情况。以重铬酸钾为氧化剂,在通气量为 0.15 m³/h、氧化时间为 24 h、氧化温度为 110 °C、重铬酸钾用量为废机油质量的 0.2% 时,获得最佳的氧化效果。红外光谱和气质联用分析结果表明,经氧化改性后,废机油中的 C=C 双键部分被氧化为羟基和羧基等官能团,属于脂肪酸类捕收剂。实际矿石分选结果表明,针对 P₂O₅ 品位为 1.72% 的某磷灰石矿,在矿浆温度为 15 °C 的条件下,当水玻璃用量 2 000 g/t、改性废机油捕收剂用量 400 g/t 时取得较好的分选效果,经一次粗选可获得精矿 P₂O₅ 品位为 26.01%、精矿回收率为 95.12% 的磷灰石精矿,并且在 15~40 °C 温度范围内,浮选效果基本一致。经氧化改性的废机油可作为磷灰石潜在的浮选捕收剂。

关键词 废机油; 氧化改性; 捕收剂; 磷灰石; 浮选

前言

废机油一般是指机油在使用中混入了水分、灰尘、其他杂油和机件磨损产生的金属粉末等杂质,导致颜色变黑,黏度增大,或因机油发生变质,生成了有机酸、胶质和沥青状物质。我国每年产生约 3 000 万 t 的废机油并急需处理,常用的废机油处理方法主要有 3 类:直接当作燃料使用、作为防水材料、废机油再生处理^[1-2]。这 3 类方法行之有效,但仍不能完全消化每年不断淘汰产生如此庞大的废机油^[3-4]。有研究表明,废机油可以作为效果较好的煤泥浮选捕收剂^[5]。作为浮选捕收剂是废机油资源化再利用的一种新途径,同时能够减轻废机油对环境的污染^[6-7]。

废机油含有多类氧化有机物、烷烃和芳烃,但含氧化有机物的含量较低,因此可以通过可控的氧化方法将废机油氧化改性以提高含羧基有机物的含量^[8-9]。而近年来,随着磷矿资源的不断开采,高品质磷矿资源日渐枯竭,中低品位磷矿的利用日趋增加^[10]。浮选法是现阶段磷矿最主要的选别方法之一,浮选成功的关键很大程度上取决于浮选药剂的选择。目前,脂肪酸和烷基胺是常用的磷矿捕收剂^[11]。因此,可考虑将氧化改性的废机油作为磷矿物磷灰石的浮选捕收剂。

本研究利用不同氧化剂对废机油进行氧化,通过纯矿物和实际矿石分选试验,探讨了氧化后的废机油作为捕收剂在磷灰石矿浮选中的应用情况。经氧化改性后获得的捕收剂可成功应用于磷灰石矿的浮选过程中,且在低温条件下也具有良好的浮选指标。本研究为实现废机油的循环利用提供了一种解决办法。

1 试验

1.1 试验原料

制备磷灰石纯矿物的矿样取自莫桑比克,经手选后用颚式破碎机破碎,然后用陶瓷球磨机磨碎并经标准筛筛至-0.074 mm,筛下样品用去离子水浸泡 3 次,去除表面的杂质,自然风干即得到磷灰石纯矿物。经 XRD 分析,该磷灰石矿属于氟磷灰石,多元素分析结果见表 1,分析结果表明磷灰石纯矿物中磷灰石的质量分数达 90% 以上,符合纯矿物试验要求。

表 1 磷灰石纯矿物化学多元素分析
Table 1 Chemical multielement analysis of apatite pure mineral

成分	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	F
含量/%	38.41	1.08	0.04	0.23	54.31	0.13	3.25	2.55

收稿日期: 2022-05-30

作者简介: 汪国辉,男,本科生,主要从事浮选药剂开发与应用的研究, E-mail: 3415466618@qq.com。

通信作者: 刘文刚,男,山东潍坊人,教授,博士生导师,主要研究方向为选矿药剂的研发及矿物加工过程中的环境保护, E-mail: liuwengang@mail.neu.edu.cn。

实际磷灰石矿样来源于辽宁朝阳某磷灰石矿选矿厂球磨机给料。多元素分析结果见表 2, 该矿样中 P_2O_5 品位仅为 1.72%, 而 SiO_2 质量分数则达到了 47.47%, MgO 质量分数为 4.76%, 属于低品位磷灰石矿。经 XRD 分析, 实际磷灰石矿样的主要脉石矿物为石英、长石(钠长石、钙长石、中长石、透长石等)、透辉石、铁辉石等。

表 2 磷灰石实际矿样化学多元素分析

Table 2 Chemical multielement analysis of apatite actual mineral

成分	P_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
含量/%	1.72	47.47	7.68	14.03	7.19	4.76	3.25	2.08	0.26

废机油(牌号 5W30)取自汽车修理厂, 动力黏度(25 °C)为 116.75 mPa·s; pH 调整剂为分析纯碳酸钠, 抑制剂为水玻璃, 起泡剂为 2#油; 氧化剂选择高锰酸钾、重铬酸钾、双氧水和次氯酸钠, 其中高锰酸钾、重铬酸钾均为分析纯, 双氧水质量浓度为 30%, 次氯酸钠中活性氯含量 $\geq 5.5\%$ 。

1.2 试验方法

废机油采用如下步骤进行氧化改性试验: 使用 200 目过滤网将废机油进行过滤除去固体杂质, 然后取 5 g 过滤后的废机油倒入 50 mL 三口烧瓶中并加热, 待上升到一定温度后, 向其中加入配制的氧化剂水溶液(氧化剂用量为废机油质量的 0.1%~0.3%), 随后通过增氧泵以一定的气体流量向其中通入空气, 反应一定时间后, 称取 1 g 反应后的液体到 500 mL 的烧杯中, 加入 200 mL 去离子水, 并向其中加入 10% 的氢氧化钠溶液 0.4 g, 在 60 °C 温度下加热皂化 0.5 h 后, 待液体冷却后, 将其配成 4 g/L 的乳浊液待用。

纯矿物浮选试验在 XFG 型 30 mL 挂槽式浮选机中进行。取 5.0 g 磷灰石纯矿物和 30 mL 蒸馏水加入到浮选槽中, 搅拌速度控制在 1260 r/min; 加水调浆 1 min 后依次加入 pH 调整剂、抑制剂、捕收剂、起泡剂, 每加入一种药剂后均搅拌 2 min; 浮选 7 min 后将获得的泡沫产品烘干、计量, 计算回收率。浮选试验流程如图 1 所示。

实际矿石分选试验在 0.75 L XFD 单槽浮选机中进行。称取 200 g 矿样放入球磨机并加入 86 mL 自来

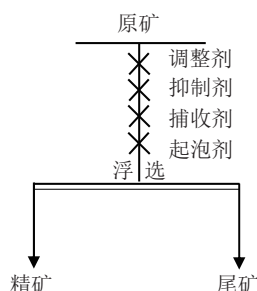


图 1 浮选流程

Fig. 1 Flotation diagram

水磨至 -0.074 mm 占 53.88%, 然后将矿浆倒入 0.75 L XFD 单槽浮选机中, 在矿浆质量浓度 26.6% 的条件下进行单因素浮选试验, 流程与纯矿物浮选相同。将所得精矿及尾矿分别烘干、计量、化验, 根据化验结果计算回收率。

2 试验结果与讨论

2.1 废机油改性条件优化

将配制的乳浊液捕收剂用于磷灰石纯矿物浮选试验, 改性的最优条件由一次浮选的产品指标即精矿 P_2O_5 的回收率来确定。在药剂用量分别为捕收剂 400 g/t 和 2#油 50 g/t 的条件下, 分别考察了氧化剂种类、通气量、氧化时间、氧化温度、氧化剂用量对精矿 P_2O_5 回收率的影响, 结果如图 2 所示。

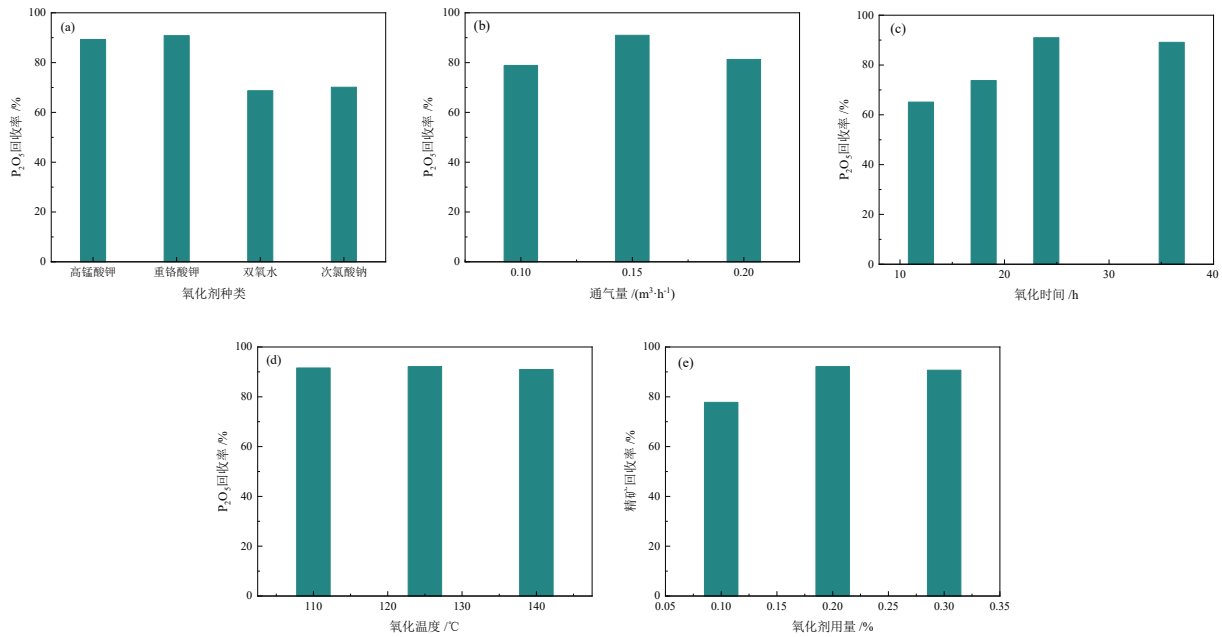
在氧化剂用量为废机油质量的 0.2%、通气量为 0.15 m³/h、氧化时间为 24 h、氧化温度为 110 °C 时, 氧化剂种类对精矿 P_2O_5 回收率的影响见图 2(a)。从图中可以看出, 高锰酸钾和重铬酸钾氧化的废机油均对磷灰石具有很好的捕收效果, 而次氯酸钠和双氧水的效果较差。当氧化剂为重铬酸钾时, 精矿回收率达到最大值, 为 90.83%。

当氧化剂重铬酸钾用量为废机油质量的 0.2%、氧化时间为 24 h、氧化温度为 110 °C 条件下, 通气量对精矿 P_2O_5 回收率的影响见图 2(b)。从图中可以看出, 在通气量为 0.1 m³/h 时, 精矿回收率达到 78.87%, 通气量为 0.15 m³/h 精矿回收率达到最大值 90.96%, 之后继续增大充气量, 精矿回收率降低, 所以最佳通气量为 0.15 m³/h。

当氧化剂重铬酸钾用量为废机油质量的 0.2%、通气量为 0.15 m³/h、氧化温度为 110 °C 条件下, 氧化时间对精矿 P_2O_5 回收率的影响见图 2(c)。从图中可以看出, 精矿回收率随着氧化时间的延长而增大, 在氧化时间为 24 h 时, 精矿 P_2O_5 回收率达到最大值, 为 90.96%, 所以选择氧化时间为 24 h。

当氧化剂重铬酸钾用量为废机油质量的 0.2%、通气量为 0.15 m³/h、氧化时间为 24 h 条件下, 氧化温度对精矿 P_2O_5 回收率的影响见图 2(d)。从图中可以看出, 反应温度从 110 °C 增加到 140 °C, 精矿回收率均在 90% 以上, 因此综合考虑成本和回收率, 最终选择氧化温度为 110 °C。

当通气量为 0.15 m³/h、氧化时间为 24 h、氧化温度为 110 °C 时, 氧化剂重铬酸钾用量对精矿 P_2O_5 回收率的影响见图 2(e)。从图中可以看出, 精矿回收率随着氧化剂用量的增加而增大, 在重铬酸钾用量为废机油质量的 0.2% 时, 精矿 P_2O_5 回收率达到最大值, 为 92.14%; 继续增加重铬酸钾的用量, 精矿回收率略微降低, 所以最佳氧化剂用量为废机油质量的 0.2%。



(a) 氧化剂种类; (b) 通气量; (c) 氧化时间; (d) 氧化温度; (e) 氧化剂用量

图 2 不同氧化条件对 P₂O₅ 回收率的影响

Fig. 2 Effect of oxidation conditions on P₂O₅ recovery

通过单因素变量试验,以一次浮选产品的精矿 P₂O₅ 回收率为指标最终确定废机油氧化改性的最优条件为:氧化剂为重铬酸钾,通气量为 0.15 m³/h,氧化时间为 24 h,氧化温度为 110 °C,重铬酸钾用量为废机油质量的 0.2%。

2.2 废机油氧化改性捕收剂的表征

红外光谱分析是定性分析物质的主要方法之一。该方法可以提供物质的官能团信息,根据这些信息可确定物质的分子结构^[12]。废机油改性前后红外光谱如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,氧化改性后的废机油中,出现了一个新的特征峰 1 653 cm⁻¹,对应 -COO- 的特征峰^[13];同时也可以观察到,氧化前后在 1 699 cm⁻¹ 处的 C=C

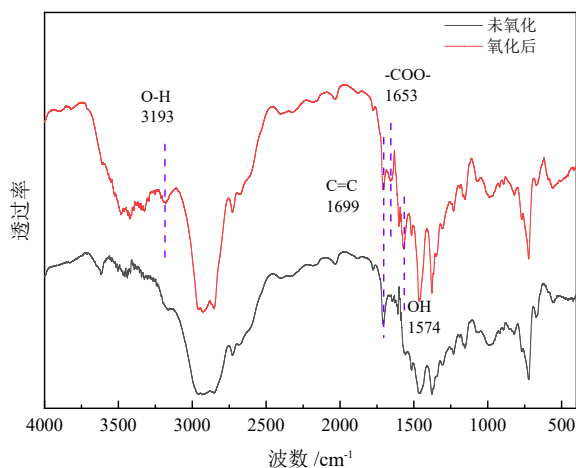


图 3 废机油氧化前后的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of spent oil before and after oxidation

特征峰强度变低,而 1 574 cm⁻¹ 处的 -OH 特征峰强度变强。废机油氧化前后的红外光谱分析结果说明 C=C 双键部分被氧化为羟基和羧基。

为了进一步分析废机油经氧化后的结构变化,采用气相色谱-质谱连用(GC-MS)表征手段研究了废机油氧化后的产物,分析结果如图 4 所示。

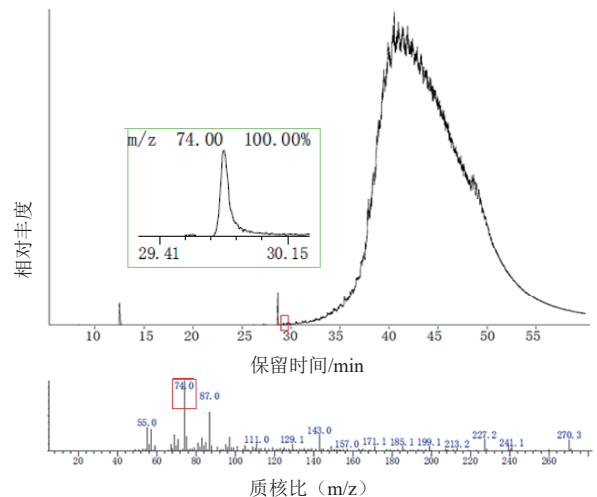


图 4 废机油氧化后的气质联用分析谱图

Fig. 4 GC-MS Spectrogram of Waste Engine Oil after Oxidation

从图 4 可以看出,在保留时间为 29.85 min 时出现的峰与十六烷酸甲酯的出峰位置相对应,同时十六烷酸甲酯的定量离子的质谱出峰位置为 74 m·z⁻¹,而氧化改性后的废机油质谱图中在 74 m·z⁻¹ 处也出现了特征峰,所以改性后的废机油中存在十六烷酸甲酯。结合红外分析结果,这可能是因为机油中的 C=C 双键

部分被氧化为羟基和羧基生成了羧酸和醇类物质, 而羧酸和醇进一步反应生成了酯。酯化反应是可逆反应, 酯在水中容易水解成羧酸和醇, 因此氧化改性阶段生成的酯对后续浮选的影响较小。根据以上分析可知, 氧化改性后得到的废机油类捕收剂中含有羟基、羧基等官能团, 为脂肪酸类捕收剂。

2.3 实际矿石分选研究

2.3.1 pH 调整剂用量对分选效果的影响

固定条件: 水玻璃用量 2 000 g/t、捕收剂用量为 400 g/t、起泡剂 2#油用量为 50 g/t、矿浆温度为 15 °C, 碳酸钠用量对磷灰石浮选效果的影响见图 5。

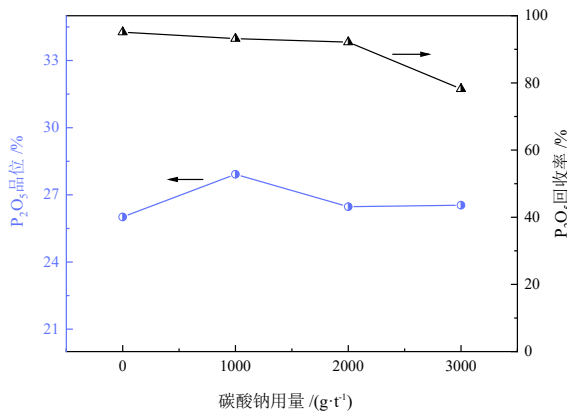


图 5 碳酸钠用量对精矿指标的影响
Fig. 5 Effect of sodium carbonate dosage on concentrate index

从图 5 中可以看出, 随着碳酸钠用量的增加, 精矿 P₂O₅ 品位呈先上升后下降的趋势, 但波动不大; 而回收率则呈现下降趋势。综合考虑, 在碳酸钠用量为 0 g/t 时取得最好的分选效果, 此时精矿中 P₂O₅ 的品位为 26.01%, 精矿回收率为 95.12%。

2.3.2 抑制剂量对分选效果的影响

图 6 所示为固定捕收剂用量为 400 g/t、起泡剂 2#油用量为 50 g/t、矿浆温度为 15 °C, 水玻璃用量对磷灰石浮选效果的影响。

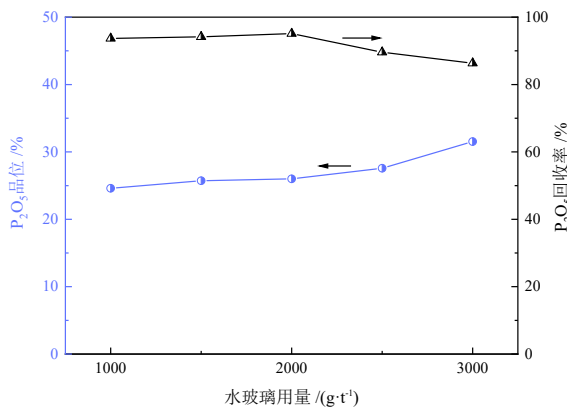


图 6 水玻璃用量对精矿指标的影响
Fig. 6 Effect of sodium silicate dosage on concentrate index

从图 6 中可以看出, 在水玻璃用量小于 2 000 g/t 时, 随着水玻璃用量的增加, 精矿回收率不断增加; 当水玻璃用量大于 2 000 g/t 时, 精矿回收率则明显降低。在整个水玻璃用量范围内, 精矿中 P₂O₅ 的品位略微增加。因此, 当水玻璃用量为 2 000 g/t 时, 对该磷灰石矿取得最佳分选效果, 此时精矿中 P₂O₅ 的品位为 26.01%, 精矿回收率为 95.12%。

2.3.3 捕收剂用量对分选效果的影响

图 7 为固定水玻璃用量为 2 000 g/t、起泡剂 2#油用量为 50 g/t、矿浆温度为 15 °C, 捕收剂用量对磷灰石浮选效果的影响。

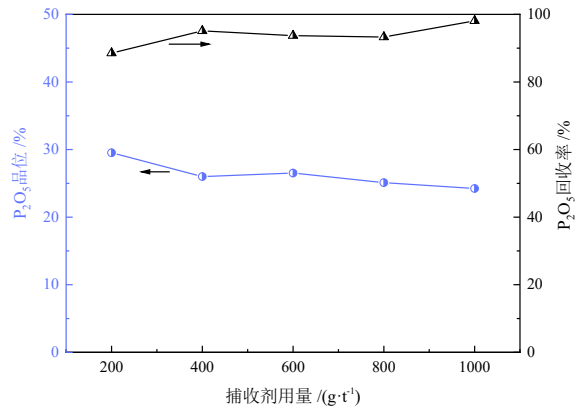


图 7 捕收剂用量对精矿指标的影响
Fig. 7 Effect of collector dosage on concentrate index

从图 7 中可以看出, 随着捕收剂用量的增加, 精矿中 P₂O₅ 品位逐渐降低(由 29.52% 降至 24.23%), 而精矿回收率则逐渐增高(由 88.56% 增至 98.09%)。捕收剂用量为 400 g/t 时, 回收率较高, 且精矿 P₂O₅ 品位也较高。综合考虑, 在捕收剂用量为 400 g/t 时取得最好的分选效果, 此时精矿中 P₂O₅ 品位为 26.01%, 精矿回收率为 95.12%。

2.3.4 矿浆温度对分选效果的影响

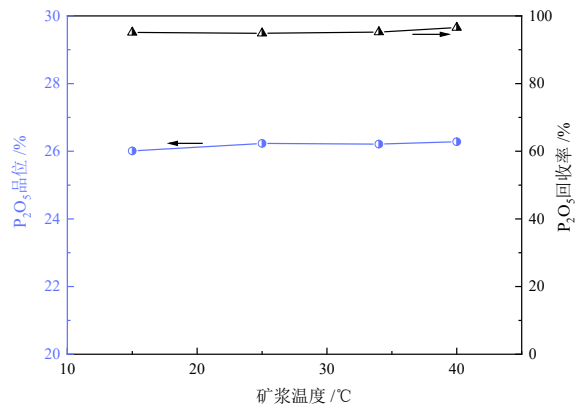


图 8 矿浆温度对精矿指标的影响
Fig. 8 Effect of pulp temperature on concentrate index

图 8 为固定水玻璃用量为 2 000 g/t、捕收剂用量为 400 g/t、起泡剂 2#油用量为 50 g/t, 矿浆温度对磷灰石浮选效果的影响。

从图 8 中可以看出, 随着矿浆温度的升高, 精矿 P_2O_5 品位变化不是很明显, 回收率也基本保持稳定, 这表明该捕收剂在使用过程中对温度不是很敏感, 可在室温下完成浮选过程。这与朱顺伟等^[14]利用改性脂肪酸阴离子捕收剂对赤铁矿进行正浮选的结果相一致, 在低温条件下也具有较好的浮选指标, 表明该药剂耐低温性能好。

3 结论

(1) 选择重铬酸钾为废机油的氧化剂, 在通气量为 $0.15 \text{ m}^3/\text{h}$ 、氧化时间为 24 h、氧化温度为 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 、重铬酸钾用量为废机油质量的 0.2% 时, 获得最佳的氧化效果。在常温下、当水玻璃用量 2 000 g/t、经重铬酸钾氧化改性后获得的捕收剂用量 400 g/t 时取得较好的分选效果, 经一次粗选可获得 P_2O_5 品位为 26.01%、回收率为 95.12% 的磷灰石精矿。

(2) 红外光谱和气质联用分析结果表明, 氧化改性后得到的废机油类捕收剂中含有羟基、羧基等官能团, 为脂肪酸类捕收剂。

(3) 本研究为实现废机油的循环利用提供了一种解决办法。

参考文献:

- [1] 冀伟昌, 段海霞, 王发, 等. 废机油酸洗剂和再生工艺研究[J]. 资源节约与环保, 2021(1): 5-6.
JI W C, DUAN H X, WANG F, et al. Study on oleic acid lotion and regeneration process of waste machine oil[J]. Resource Conservation and Environmental Protection, 2021(1): 5-6.
- [2] 王兴涛, 秦涛, 刘军海. 废润滑油回收工艺研究进展[J]. 内蒙古环境科学, 2009, 21(5): 77-80.
WANG X T, QIN T, LIU J H. Research progress of waste lubricating oil recovery process[J]. Inner Mongolia Environmental Science, 2009, 21(5): 77-80.
- [3] 常剑, 樊保龙, 余德运, 等. 废机油在现场混装乳化炸药中的资源化应用研究[J]. 爆破器材, 2022, 51(1): 40-45.
CHANG J, FAN B L, YU D Y, et al. Research on resource application of waste oil in field mixed emulsion explosive[J]. Blasting Equipment, 2022, 51(1): 40-45.
- [4] 吴文静. 工厂废机油回收的新方法[J]. 宁波大学学报(理工版), 2004(2): 223-226.
WU W J. New method of waste oil recovery in factory[J]. Journal of Ningbo University (Science & Technology Edition), 2004(2): 223-226.
- [5] 廖寅飞, 杨哲, 刘泽晨, 等. 一种废机油类的低阶煤捕收剂的氧化改良方法: CN113546598A [P]. 2021-10-26.
LIAO Y F, YANG Z, LIU Z C, et al. An improved oxidation method of low rank coal collector of waste oil: CN113546598A [P]. 2021-10-26.
- [6] 马云飞, 刘大学, 许玮珑, 等. 交通运输业废机油再生现状与关键技术研究[J]. 中国资源综合利用, 2010, 28(11): 25-29.
MA Y F, LIU D X, XU W L, et al. Research on current situation and key technologies of waste oil regeneration in transportation industry[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2010, 28(11): 25-29.
- [7] 白雪松, 于殿名. 国内外润滑油基础油市场供求情况及需求预测[J]. 化工技术经济, 2007(1): 28-34.
BAI X S, YU D M. Market supply and demand situation and demand forecast of lubricating oil base oil at home and abroad[J]. Chemical Technology & Economics, 2007(1): 28-34.
- [8] 张琳. 模拟放射性废机油的电化学高级氧化处理研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019.
ZHANG L. Electrochemical advanced oxidation treatment of simulated radioactive waste oil [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2019.
- [9] 张康. 废机油的直接资源化利用及改性分级利用研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
ZHANG K. Research on direct resource utilization and modified grading utilization of waste oil [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [10] 吴彩斌, 段希祥. 我国磷矿石的处理工艺研究[J]. 云南冶金, 2000(4): 19-22.
WU C B, DUAN X X. Study on the treatment technology of phosphate ore in China[J]. Yunnan Metallurgy, 2000(4): 19-22.
- [11] 潘志权, 沈博玮. 基于脂肪酸的磷矿捕收剂的研制与应用进展[J]. 武汉工程大学学报, 2016, 38(1): 1-9.
PAN Z Q, SHEN B W. Development and application of phosphate ore collector based on fatty acid[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2016, 38(1): 1-9.
- [12] MARIEVL L, SIGNOLLE J P, AMIEL C, et al. Discrimination, classification, identification of microorganisms using FTIR spectroscopy and chemometrics[J]. Vibrational Spectroscopy, 2001, 26(2): 151-159.
- [13] 葛英勇, 张元龙, 李洪强, 等. 深度氧化脂肪酸MG-2浮选胶磷矿的性能及机理[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(6): 111-115.
GE Y Y, ZHANG Y L, LI H Q, et al. Performance and mechanism of colophane flotation by deep oxidation fatty acid MG-2[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 33(6): 111-115.
- [14] 朱顺伟, 李孝龙, 李永利, 等. 新型捕收剂在尾矿中赤铁矿回收的应用试验[J]. 烧结球团, 2022, 47(4): 71-76.
ZHU S W, LI X L, LI Y L, et al. Application test of new collector in hematite recovery from tailings[J]. Journal of Sinter Pellets, 2022, 47(4): 71-76.

Experimental Study on Flotation of Apatite Ore with Modified Waste Engine Oil at Room Temperature

WANG Guohui, LIU Wengang, LI Weichao, LIU Wenbao, LI Zhen

School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China

Abstract: In order to reduce the environmental pollution caused by waste engine oil, a novel collector was prepared based on waste engine oil by oxidation modification, and its application in flotation of low-grade apatite ore was investigated. The best oxidation effect was obtained at the aeration rate of 0.15 m³/h, the oxidation time of 24 h, the oxidation temperature of 110 °C, and the potassium dichromate of 0.2%. The analysis results of IR and GC-MS showed that the C=C double bond in the waste engine oil was oxidized into hydroxyl and carboxyl groups after oxidation modification, which belonged to fatty acid collectors. The results showed that a good separation effect was obtained for the actual ore at the sodium silicate of 2000 g/t, the modified waste engine oil collector of 400 g/t, and the pulp temperature of 15 °C. Apatite concentrates with P₂O₅ grade of 26.01% and recovery of 95.12% was obtained by one-step roughing, and the flotation effect was basically the same in the temperature range of 15–40 °C. Oxidation modified waste engine oil would be used as a potential flotation collector for apatite.

Keywords: waste engine oil; oxidation modification; collector; apatite; flotation

引用格式: 汪国辉, 刘文刚, 李维超, 刘文宝, 李振. 改性废机油常温浮选磷灰石矿的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(2): 40–45.

WANG Guohui, LIU Wengang, LI Weichao, LIU Wenbao, LI Zhen. Experimental study on flotation of apatite ore with modified waste engine oil at room temperature[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(2): 40–45.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn