

ICS 73.040
CCS B1110

T/GRM

中关村绿色矿山产业联盟团体标准

T/GRM XX—XXXX

苯磺酸危废衍生物选矿药剂评价规范

Evaluation Specification for Mineral Processing Reagents Derived from Benzene Sulfonic Acid Hazardous Waste Derivatives

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX发布

XXXX-XX-XX实施

中关村绿色矿山产业联盟 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 评价指标	2
5 测试方法	3
6 验收规则	4
7 安全与环保	5
附录 A	7
附录 B	9
附录 C	错误！未定义书签。

前　　言

本标准按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本标准由中关村绿色矿山产业联盟提出并归口。

本标准起草单位：马鞍山市华清环保工程有限公司、西安建筑科技大学、安徽华维检测技术有限公司、安徽超越环保科技股份有限公司、武汉理工大学、湖北博金选矿药剂有限公司、安徽超越环保科技股份有限公司、包头市钢兴实业（集团）金鑫选矿材料有限公司。

本标准主要起草人：蒋龙飞、肖巍、杨思源、张震翼、熊新宇、熊天庆、张诗萍、梁志美、熊新宇、刘瑞、蒋龙进，高德才。

苯磺酸危废衍生物选矿药剂评价规范

1 范围

本文件规定了苯磺酸危废衍生物选矿药剂评价的测试指标、测试方法、验收规则和安全与环保等。

本文件适用于以苯磺酸危废为原料生产的，用于赤铁矿、白钨矿、萤石等氧化矿浮选的捕收剂、抑制剂及复合药剂的测试。不适用于煤用浮选药剂及其他非氧化矿浮选药剂测试。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 4472 化工产品密度、相对密度测定通则
- GB/T 5549 表面活性剂 用拉起液膜法测定表面张力
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 9724 化学试剂 pH值测定通则
- GB/T 15893.2 工业循环冷却水中阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法
- GB/T 21845 化学品 水溶解度试验
- GB/T 21846 工业用化工产品 固体可燃性的确定
- GB/T 27861 化学品 鱼类急性毒性试验
- HJ/T 79 化学品 生物降解性 快速生物降解性通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

苯磺酸危废衍生物选矿药剂 benzenesulfonic acid waste-based mineral processing reagents 以苯磺酸危废为主要原料（属于HW34类，苯磺酸酸渣（900-349-34）），通过复配、改性等工艺制成的，用于矿物浮选过程的捕收剂、抑制剂、起泡剂及其复合药剂等。

3.2

接触角 contact angle

在固、液、气三相交界处，气-液界面和固-液界面之间的夹角（ θ ），用于表征药剂对矿物表面的润湿性能。

3.3

吸附量 adsorption capacity

在特定条件下，单位质量的矿物表面吸附的药剂量，以毫克/克（mg/g）表示。

3.4

选择性指数 selectivity index

目的矿物与主要脉石矿物回收率之比的比值，用于定量评价药剂的选择性分离能力。

3.5

EC50 值 median effective concentration

引起50%受试生物产生特定效应的测试物质浓度，用于评价药剂的急性毒性。

3.6

生物降解率 biodegradation rate

在特定条件下，化学品被微生物分解转化为CO₂、H₂O和无机物的百分比。

4 评价指标

4.1 理化性能

理化性能应符合表1的规定：

表 1 理化性能表

理化性质	要求范围	测试方法
密度（20℃）	1.05~1.15 g/cm ³	GB/T 4472
pH 值（1%水溶液）	6.0~8.5	GB/T 9724
表面张力（0.1%水溶液，25℃）	≤35 mN/m	GB/T 5549
水溶性	去离子水中应完全溶解，无可见浮油或沉淀	目视法
粘度（25℃）	≤200 mPa · s	旋转粘度计法

4.2 浮选效能

浮选效能应符合表2的规定：

表 2 浮选效能表

浮选效能指标	要求范围	测试方法
接触角	≥80°（针对目标矿物）	GB/T 4472
吸附量	≥5 mg/g（针对目标矿物）	GB/T 9724
选择性指数	≥2.5（目的矿物与主要脉石矿物之比）	GB/T 5549
浮选回收率	较传统药剂提高≥2%	目视法

4.3 环保性能

环保性能应符合表3的规定：

表 3 环保性能表

环保性能	要求范围	测试方法
生物降解性（28天）	≥60%	HJ/T 79

急性毒性 (EC50, 鱼类 96h)	$\geq 100 \text{ mg/L}$	GB/T 9724
重金属含量	$\text{Pb} \leq 10 \text{ mg/kg}, \text{As} \leq 5 \text{ mg/kg}, \text{Cd} \leq 1 \text{ mg/kg}$	ICP-MS
粘度 (25°C)	$\leq 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$	旋转粘度计法

5 测试方法

5.1 理化性能

5.1.1 密度测试应符合下列规定:

- a) 仪器: 精度0.001 g/cm³的密度计;
- b) 步骤: 应按GB/T 4472的规定执行;
- c) 温度控制: 20±0.1°C;
- d) 平行测定: 3次, 取平均值。

5.1.2 pH值测试应符合下列规定:

- a) 仪器: 精度0.01的校准后的pH计;
- b) 溶液配制: 1.0g样品+99mL去离子水;
- c) 温度: 25±1°C;
- d) 校准: 使用pH=4.00、6.86、9.18标准缓冲溶液。

5.1.3 表面张力测试应符合下列规定:

- a) 仪器: 全自动表面张力仪;
- b) 方法: 拉起液膜法;
- c) 温度: 25±0.5°C;
- d) 溶液浓度: 0.1%;
- e) 平行测定: 5次, 取平均值。

5.1.4 水溶性测试应符合下列规定:

- a) 仪器: 100mL具塞量筒;
- b) 步骤: 1.0g样品+99mL去离子水, 摆匀, 静置1h;
- c) 判定: 无浮油、无沉淀、无分层为合格。

5.2 浮选效能

5.2.1 接触角测试应符合下列规定:

- a) 仪器: 接触角测量仪;
- b) 样品制备: 表面粗糙度Ra≤0.1 μm的矿物单晶或压片;
- c) 测试液体: 0.1%药剂溶液;
- d) 环境条件: 25±1°C, 相对湿度50±5%;
- e) 数据采集: 5个不同位置, 取平均值。

5.2.2 吸附量测试应符合下列规定:

- a) 仪器: 紫外可见分光光度计, 恒温振荡器;
- b) 矿物: -200目目标矿物;
- c) 条件: 固液比1:50, pH=7.0, 25°C, 振荡速度150r/min;
- d) 分析波长: 根据最大吸收峰确定;
- e) 按下式计算:

$$Q = (C_0 - C_e) \times V/m$$

其中，

- a) Q — 表示吸附量, mg/g;
- b) C_0 — 表示初始药剂的浓度, mg/L;
- c) C_e — 表示吸附平衡后残留药剂的浓度, mg/L;
- d) m — 表示加入矿物的质量, g。

5.2.3 浮选测试应符合下列规定:

- a) 设备: 应使用实验室用挂槽式浮选机;
- b) 矿样: 目的矿物+脉石矿物等人工混合矿;
- c) 流程: 调浆→加药→浮选→产品处理;
- d) 试验应在下列条件下进行:
 - 1) 矿浆浓度: $30 \pm 2\%$;
 - 2) pH值: 根据矿石性质确定;
 - 3) 浮选时间: 5min;
 - 4) 充气量: $0.15m^3/(m^2 \cdot min)$ 。

5.3 环保性能

5.3.1 生物降解性测试应符合下列规定:

- a) 方法: 改进的OECD 301D方法;
- b) 接种物: 30mg/L的活性污泥;
- c) 温度: $22 \pm 2^\circ C$;
- d) 持续时间: 28天;
- e) 分析指标: DOC去除率。

5.3.2 急性毒性测试应符合下列规定:

- a) 测试生物: 体长2-3cm、健康活泼的斑马鱼;
- b) 试验容器: 10L玻璃缸;
- c) 水质: 曝气去氯自来水;
- d) 温度: $25 \pm 1^\circ C$;
- e) 光照: 12h光照/12h黑暗;
- f) 观察指标: 死亡率、异常行为。

6 验收规则

6.1 组批与抽样

6.1.1 组批:

同一原料、同一工艺、同一生产线连续生产的产品应为一批。每批不超过20吨。

6.1.2 抽样方法应符合下列规定:

- a) 抽样方法应按GB/T 6678和GB/T 6680的规定执行。
- b) 抽样件数: $\sqrt{n+1}$ (n 为总包装数);
- c) 抽样量: 每件应取500g, 总样量不应小于2kg;
- d) 样品处理: 四分法缩分至检验需要量。

6.2 检验分类

6.2.1 出厂检验应符合下列规定:

- a) 检验项目: 密度、pH值、水溶性、表面张力;

- b) 频次：每批一次；
- c) 地点：生产企业质检部门。

6.2.2 型式检验应符合下列规定：

- a) 检验条件：新产品投产、工艺重大变更、定期监督、质量仲裁；
- b) 检验项目：第4章全部指标；
- c) 频次：每半年至少一次。

6.3 判定规则

6.3.1 单项目判定应符合下列规定：

- a) 达标：测试值在规定范围内；
- b) 不达标：测试值超出规定范围。

6.3.2 综合判定应符合下列规定：

- a) 合格：所有检验项目达标；
- b) 不合格：任一项目不达标。

6.3.3 复检应符合下列规定：

- a) 对出厂检验不合格的项目，可从同一批产品的保留样中加倍取样进行复检。若复检结果均符合要求，则判定该批产品合格；若复检结果仍不符合要求，则判定该批产品不合格。型式检验不合格不进行复检；
- b) 复检结果为最终结果。

7 安全与环保

7.1 测试实验室安全

7.1.1 基础设施应包括下列内容：

- a) 通风系统：全面通风+局部排风，风速不应小于0.5m/s；
- b) 应急设施：洗眼器、淋浴器、急救箱；
- c) 消防设施：灭火器、消防砂、灭火毯；
- d) 安全标识：警告、禁止、指令标志。

7.1.2 个人防护应包括下列内容：

- a) 眼部防护：化学防护眼镜；
- b) 手部防护：丁腈橡胶手套；
- c) 身体防护：防化服、围裙；
- d) 呼吸防护：根据需要配备防毒面具。

7.1.3 操作规程应符合下列规定：

- a) 严禁单独操作。应遵循标准操作规程的规定。
- b) 及时记录实验过程；
- c) 异常情况立即报告。

7.2 废弃物处理

7.2.1 废水处理应符合下列规定：

- a) 分类收集：高浓度废水与低浓度废水应分类收集；
- b) 预处理：中和、氧化、吸附；
- c) 排放标准：符合GB 8978的规定。

7.2.2 固体废物处理应符合下列规定：

- a) 危险废物：委托有资质单位处理；
- b) 一般废物：分类回收；
- c) 实验动物：人道主义处置。

7.2.3 废气处理应采取下列措施：

- a) 活性炭吸附；
- b) 喷淋吸收；
- c) 废气排放应满足国家及地方大气污染物排放标准的要求。

7.3 质量记录

7.3.1 记录应包括下列内容：

- a) 样品信息；
- b) 测试条件；
- c) 原始数据；
- d) 计算结果；
- e) 审核记录。

7.3.2 保存应符合下列规定：

- a) 保存期限：至少5年；
- b) 保存方式：电子+纸质；
- c) 保密要求：商业机密保护。

附录 A

(规范性)

浮选性能测试方法

A. 1 测试准备

A. 1.1 矿样制备应符合下列规定:

- a) 破碎: 颚式破碎机→对辊破碎机;
- b) 磨矿: 陶瓷球磨机, 磨矿浓度50%;
- c) 筛分: -200目 ($74 \mu\text{m}$) $\geq 85\%$;
- d) 储存: 密封防潮, 保存期 ≤ 30 天。

A. 1.2 试剂配制应符合下列规定:

- a) pH调整剂: NaOH (1mol/L)、HCl (1mol/L);
- b) 抑制剂: 模数2.4的水玻璃、淀粉;
- c) 实验用水: 电导率不大于 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水。

A. 2 测试程序

A. 2.1 调浆应符合下列规定:

- a) 矿浆浓度: $30 \pm 2\%$;
- b) 搅拌速度: 1990rpm;
- c) 调浆时间: 2min。

A. 2.2 加药顺序应符合下列规定:

- a) pH调整剂 (搅拌1min);
- b) 抑制剂 (搅拌2min);
- c) 捕收剂 (搅拌3min)。

A. 2.3 浮选操作应符合下列规定:

- a) 充气量: $0.15\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$;
- b) 刮泡速度: 20rpm;
- c) 浮选时间: 5min。

A. 3 产品处理

A. 3.1 过滤应符合下列规定:

- 真空过滤装置:
- a) 滤纸: 定量滤纸;
 - b) 洗涤: 蒸馏水洗涤3次。

A. 3.2 干燥应符合下列规定:

- a) 温度: $105 \pm 5^\circ\text{C}$;
- b) 时间: 4h;
- c) 设备: 电热鼓风干燥箱。

A. 3.3 称重应符合下列规定:

- a) 天平精度: 0.0001g;
- b) 环境条件: 室温, 干燥器冷却。

A. 3.4 化验应符合下列规定:

- a) 方法: XRF或化学分析法;
- b) 精度: 相对误差≤2%。

附录 B

(规范性)

生物降解性测试

B. 1 测试系统

B. 1. 1 测试瓶应符合下列规定:

- a) 材质: 硼硅酸盐玻璃;
- b) 容积: 2L;
- c) 数量: 至少3个平行。

B. 1. 2 接种物应符合下列规定:

- a) 来源: 城市污水处理厂;
- b) 预处理: 曝气、沉降、洗涤;
- c) 浓度: 30mg SS/L。

B. 2 分析测试

B. 2. 1 DOC测定应符合下列规定:

- a) 仪器: TOC分析仪;
- b) 采样: 0天、7天、14天、21天、28天;
- c) 过滤: 0.45 μm膜过滤。

B. 2. 2 质量控制:

- a) 空白对照: 仅接种物;
- b) 参比物: 苯胺酸钠;
- c) 回收率: 85~115%。

B. 3 计算公式:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\%$$

B-1

式中: C₀ 表示初始DOC浓度; C_t 表示t时刻DOC浓度。

B. 3. 2 有效性应符合下列规定:

- a) 参比物降解率≥60%;
- b) 空白变化≤10%;
- c) 平行样偏差≤20%。

附录 C

(规范性)

苯磺酸危废衍生物选矿药剂测试报告

报告编号: _____

样品编号: _____

一、样品信息

1. 样品名称: _____
2. 生产批号: _____
3. 生产日期: _____
4. 送检单位: _____
5. 采样日期: _____

二、检测条件

1. 实验室温度: ____ °C
2. 实验室湿度: ____ %
3. 主要仪器及编号: _____

检测依据: 本标准全文

三、测试结果

理化性能指标

测试项目	测试要求	测试结果	单项判定
密度(20℃)	1.05~1.15 g/cm ³	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格
pH 值(1%)	6.0~8.5	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格
表面张力	≤35 mN/m	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格
水溶性	全溶	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格
粘度(25℃)	≤200 mPa·s	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格

浮选效能指标

测试项目	测试要求	测试结果	单项判定
接触角	≥80°	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格
吸附量	≥5 mg/g	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格
选择性指数	≥2.5	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格
回收率提升	≥5%	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格

环保性能指标

检测项目	标准要求	检测结果	单项判定
生物降解率	≥60%	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格
EC50 值	≥100 mg/L	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格
铅含量	≤10 mg/kg	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格
砷含量	≤5 mg/kg	_____	<input type="checkbox"/> 合格 <input type="checkbox"/> 不合格

四、测试结论

本批次样品： 合格 不合格

五、备注

1. 本报告仅对来样负责；
2. 报告涂改无效；
3. 未经同意不得部分复制。

六、签字

测试人员： _____ 日期： _____

审核人员： _____ 日期： _____

批准人员： _____ 日期： _____

(加盖检测专用章)