

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复配与改性工 艺技术要求

Technical Requirements for the Formulation and Modification Process of Mineral  
Processing Reagents Derived from Benzene Sulfonic Acid Hazardous Waste

（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 原料要求 ..... 2

5 复配工艺规程 ..... 2

5 改性工艺规程 ..... 3

7 产物性能要求 ..... 4

8 安全与环保要求 ..... 4

9 检验规则 ..... 5

附录 A ..... 6

附录 B ..... 7

附录 C ..... 8

## 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、熊天庆、熊新宇、张诗萍、蒋龙飞、熊新宇、刘瑞、蒋龙进，高德才。

# 苯磺酸危废衍生物选矿药剂复配与改性工艺技术要求

## 1 范围

本文件规定了苯磺酸危废衍生物选矿药剂复配与改性工艺的原料、复配工艺、改性工艺、产物性能、安全与环保和检测规则等。

本文件适用于以苯磺酸危废衍生物为原料，经过复配、改性工艺制备的，用于赤铁矿、白钨矿、萤石等氧化矿浮选的捕收剂和复合药剂。

## 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；凡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 6678 化工产品采样总则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 33097 工业用化工产品 固体可燃物测定方法

AQ/T 3034 化工过程安全管理导则

HJ 1091 环境标志产品技术要求 水性涂料

## 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 benzenesulfonic acid waste**

在化工、制药等生产过程中产生的，以苯磺酸及其衍生物为主要成分，具有强腐蚀性，可能含有重金属等杂质的危险废物（属于HW34类，苯磺酸酸渣（900-349-34））。

### 3.2

**复配 compounding**

将苯磺酸、脂肪酸、羟肟酸、非极性油、表面活性剂等两种及以上的原料通过皂化、乳化、均质等物理化学处理方法，制备成均一、稳定、溶解度高的产品过程。

### 3.3

**改性 modification**

通过酯化、接枝、氧化等化学反应，改变苯磺酸分子结构，增强表面活性、选择性或环保性能的过程。

### 3.4

**HLB 值 hydrophilic-lipophilic balance**

表征表面活性剂分子中亲水基和亲油基平衡关系的亲水亲油平衡值。

### 3.5

**接枝率 grafting rate**

在接枝改性反应中，接枝到主分子链上的单体质量总投料单体质量的百分比。

### 3.6

#### 选择性指数 selective index

在浮选分离中，用于表征捕收剂对目的矿物与脉石矿物分离效率的量化指标，按公式(2)计算。

## 4 原料要求

### 4.1 苯磺酸危废

苯磺酸危废应为经预处理和提纯后的原料，外观宜为棕色至深棕色液体或固体，纯度不应小于85%，重金属（以Pb计）含量不应大于10 mg/kg，砷（As）含量不应大于5 mg/kg。

### 4.2 复配辅料

4.2.1 油酸、塔尔油等脂肪酸碘值（ $\text{gI}_2 / 100\text{g}$ ）应符合产品标准的规定，酸值（ $\text{mgKOH/g}$ ）不应小于180。

4.2.2 非极性油可采用煤油、柴油或植物油等，含水率不应大于1.0%。

4.2.3 氢氧化钠、氢氧化钾等碱剂纯度不应小于96%。

### 4.3 改性剂

4.3.1 环氧乙烷、高级脂肪醇等酯化剂纯度不应小于98%。

4.3.2 丙烯酸、苯乙烯等接枝单体，使用前应去除阻聚剂。

4.3.3 浓硫酸、对甲苯磺酸等催化剂用量不应大于0.5%（质量分数）。

## 5 复配工艺规程

### 5.1 一般规定

5.1.1 生产前应检查反应釜、均质机、输送泵等设备是否清洁、完好，温度、压力、转速等仪表是否在校准有效期内

5.1.2 复配生产应在密闭或半密闭的设备中进行，车间应具备良好的通风设施。

5.1.3 操作人员应熟悉物料的化学品安全技术说明书（MSDS），并应佩戴护目镜、耐化学品手套、防酸碱服等个人防护装备。

### 5.2 皂化工艺

5.2.1 配料应按设计配方准确称量油酸等脂肪酸和氢氧化钠等碱剂。摩尔比宜为脂肪酸：碱剂 = 1：1.05 ~ 1.10。

5.2.2 皂化反应应按下列步骤执行：

- 将脂肪酸投入皂化反应釜，按照（50-100）r/min开启搅拌并升温至  $70^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。
- 将预先配制好的浓度为20%-30%的碱剂溶液，通过计量泵缓慢、均匀加入反应釜中，控制加入速率避免局部过碱或溢釜。加入时间不应少于30分钟。
- 加料完毕后，将温度升至  $85^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ ，提高搅拌速率至（150-200）r/min，反应1.5 ~ 2.5小时。

5.2.3 反应终点可通过下列任一方法判定：

- pH值法：取1g左右的样品用去离子水稀释10倍，测定pH值，应为8.5 ~ 9.5并保持稳定。
- 酸值滴定法：反应物酸值降至不大于5 mgKOH/g 时视为反应完全。

5.2.4 皂化反应可得到透明或半透明的粘稠皂基，备用。

### 5.3 混合与乳化

5.3.1 预混合时，应将皂基、浓度 30%–40% 的苯磺酸钠水溶液、煤油等非极性油按质量比，皂基：苯磺酸钠溶液：非极性油 = 35：50：15 依次加入乳化反应釜。

5.3.2 乳化操作应按下列步骤执行：

a) 开启搅拌（100–200）r/min 和加热系统，将混合物料升温至  $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，在此温度下搅拌混合 30 分钟，使其初步均质。

b) 启动高速剪切机，缓慢提升转速至（5000 ~ 8000）r/min，进行高强度剪切乳化。高强度剪切时间应至少持续 30 ~ 45 分钟。

c) 乳化过程中应控制温度恒定，温度应小于  $75^{\circ}\text{C}$ 。

5.3.3 质量控制点应为，取样使用激光粒度仪检测乳液粒径，D90 不应大于  $10\ \mu\text{m}$ 。

### 5.4 均质工艺

均质工艺应按下列步骤执行：

a) 将经高速剪切的乳液转移至高压均质机进料罐。

b) 开启均质机，在 25 ~ 50 MPa 的工作压力下进行均质。

c) 物料循环通过均质机头 2 ~ 3 次。

d) 均质后的乳液应流动性良好，外观均一，呈乳白色或淡棕色，无肉眼可见颗粒或浮油。

### 5.5 稳定性与溶解度控制

5.5.1 水溶性测试时，应取 1 份产品与 99 份  $25^{\circ}\text{C}$  常温去离子水混合，用机械搅拌以 500 r/min 搅拌 5 分钟，溶液应均匀，允许有乳光，但不得出现明显浮油、沉淀或絮凝物。

5.5.2 离心稳定性测试时，应取 50 mL 样品置于离心管中，以 3000 r/min 离心 15 分钟，油相或沉淀等析出物体积不应超过总体积的 5%。

5.5.3 储存稳定性测试时，产品应在密封包装下，于  $-5^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  的环境中原位放置 90 天后，应无分层、析出、霉变或显著变稠现象。出现轻微分层，轻微搅拌后应能恢复均一。

## 6 改性工艺规程

### 6.1 酯化改性

6.1.1 投料时，应将计量的苯磺酸，用量为苯磺酸质量的 0.3%~0.5% 浓硫酸等催化剂加入耐酸反应釜。

6.1.2 反应应按下列步骤执行：

a) 开启搅拌和升温系统，将物料加热至  $65^{\circ}\text{C} \sim 75^{\circ}\text{C}$ 。

b) 通入氮气置换釜内空气，并保持微正压的氮气保护。

c) 通过气体分布器缓慢通入环氧乙烷等气态酯化剂，控制通气速率使反应温度稳定在目标范围，压力不应超过 0.15 MPa。环氧乙烷与苯磺酸的摩尔比应控制在 1.6：1 ~ 1.8：1。

d) 通料结束后，在此温度下继续保温反应 2 ~ 3 小时。

6.1.3 终点判断时，应通过测定反应体系的酸值变化判断，当酸值下降率达到理论值的 95% 以上或酸值稳定不变时，应视为反应终点。

6.1.4 反应结束后，应将体系冷却至  $40^{\circ}\text{C}$  以下，加入适量碱液中和残余的催化剂和酸，调节 pH 至 6~8。

### 6.2 接枝改性

6.2.1 预处理时，应将苯磺酸盐样品制成薄膜或粉末状，置于等离子体处理舱的样品台上。

6.2.2 等离子体处理应按下列步骤执行：

- a) 将处理舱真空度抽至  $10 \sim 50$  Pa。
- b) 通入丙烯酸等活性单体蒸气。
- c) 开启等离子体发生器，设置功率为  $250 \text{ W} \pm 50 \text{ W}$ ，处理时间为  $8 \pm 2$  分钟。

6.2.3 处理结束后，应用适量乙醇索氏提取 24 小时，去除样品表面生成的均聚物。应在  $50^\circ\text{C}$  下真空干燥至恒重。

6.2.4 接枝率应按下式计算。接枝率不应小于 15%

$$G = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中，G 表示接枝率； $W_0$  和  $W_g$  分别为处理前后样品的质量。

### 6.3 氧化改性

氧化改性应按下列步骤执行：

- a) 将苯磺酸钠配制成30%的水溶液，加入反应釜，用稀碱液调节pH至  $10.0 \sim 10.5$ 。
- b) 升温至  $55^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ，在搅拌下缓慢滴加计量的投加量为苯磺酸质量的1.0%~1.5%的30%双氧水等氧化剂，控制滴加速率以维持反应温度平稳。
- c) 滴加完毕后，在此温度下继续反应  $4 \sim 6$  小时。
- d) 反应结束后，冷却至室温，取样检测磺酸基转化率。

## 7 产物性能要求

### 7.1 理化指标

- 7.1.1  $20^\circ\text{C}$  的密度宜为  $(1.08 \sim 1.12) \text{ g/cm}^3$ 。测定方法应按 GB/T 4472 的规定执行。
- 7.1.2 1%水溶液的 pH 值宜为  $7.0 \sim 8.5$ 。测定方法应按 GB/T 9724 的规定执行。
- 7.1.3 0.1%水溶液， $25^\circ\text{C}$  的表面张力不应大于  $32 \text{ mN/m}$ 。测定方法应按 GB/T 5549 圆环法的规定执行。
- 7.1.4 1%水溶液使用帆布沉降法测试的润湿性不应大于 60 秒。

### 7.2 浮选性能（测试方法见附录 B）

- 7.2.1 浮选性能的测试方法见附录 B。
- 7.2.2 赤铁矿的接触角不应小于  $85^\circ$ 。
- 7.2.3 赤铁矿的吸附量不应小于  $5.5 \text{ mg/g}$ 。
- 7.2.4 赤铁矿等目标矿种与石英等主要脉石，在最佳浮选条件下，选择性指数（SI）应按下式计算，并不应小于 2.8。

$$SI = \frac{R_1/(100-R_1)}{R_2/(100-R_2)} \quad (2)$$

式中， $R_1$  和  $R_2$  分别为目的矿物和脉石矿物的回收率。

### 7.3 环保指标

- 7.3.1 28 天的生物降解性不应小于 65%。测定方法应按 HJ/T 79 的规定执行。
- 7.3.2  $EC_{50}$ ，鱼类 96h 的急性毒性不应小于  $100 \text{ mg/L}$ 。测定方法应按 GB/T 27861 的规定执行。

## 8 安全与环保要求

### 8.1 过程安全控制

- 8.1.1 涉及酯化、氧化等化学反应的设备，应配备防爆片/安全阀，管或夹套备有冷冻水等紧急冷却系

统、紧急泄压和终止投料装置。

8.1.2 电机、电器、仪表应符合 Ex d IIBT4 防爆等级要求。

8.1.3 反应釜、储罐应设置液位、温度、压力超限报警和联锁停机。

8.1.4 操作安全应符合下列规定：

- a) 操作环氧乙烷等易燃易爆、高毒性物料时，系统应检漏，并使用负压操作或充氮保护。
- b) 开启反应釜人孔或进行采样时，应确认内部温度已降至40℃以下，压力已归零。
- c) 车间内VOCs无组织排放浓度不得超过 8 mg/m<sup>3</sup>，关键区域应安装可燃/有毒气体检测报警仪。

8.1.5 进入生产区域应穿戴安全帽、防护眼镜、耐化学品手套和防静电工作服。接触酸、碱或高温物料时，应增加佩戴防酸碱面罩和隔热手套。

## 8.2 环境保护

8.2.1 工艺废气应集中收集，宜采用 “冷凝回收 + 碱液喷淋吸收” 组合工艺处理，处理后废气非甲烷总烃排放浓度不应超过 60 mg/m<sup>3</sup>。

8.2.2 设备清洗废水、地面冲洗水、实验室废水应分类收集于专用容器，送入厂区污水处理站进行 “中和+Fenton 氧化+生化” 预处理，处理后的废水应达到《污水综合排放标准》（GB 8978）或园区污水处理厂纳管标准后方可排入园区污水管网。

8.2.3 浓硫酸等废催化剂、实验废物属于危险废物，应分类存放于危废暂存间，应委托有资质单位处置。一般包装材料应交由符合要求的回收单位处理。

8.2.4 高速剪切机、均质机、大型风机等应设置隔声罩或置于隔声房内，厂界噪声昼间不应超过 65 dB(A)。

## 9 检验规则

### 9.1 检测方法

检测方法按附录 B 的规定执行。

### 9.2 验收规则

9.2.1 产品应逐批检验，每批不应超过 20 吨。

9.2.2 所有检验项目均符合第 7 章规定时，应判定合格。有一项指标不合格，允许加倍抽样复检。复检结果仍不合格，应判定不合格。



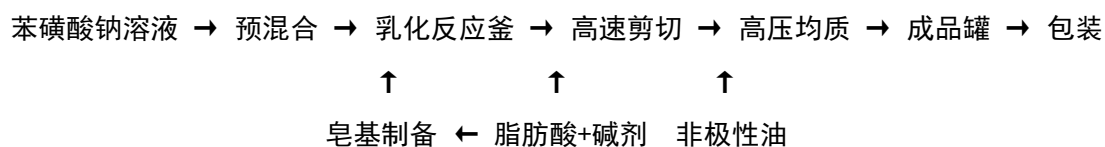
## 附录 A

(规范性)

## 典型复配/改性工艺流程图

## A.1 复配工艺流程

复配工艺应按下列流程顺序执行：



说明：

皂化反应釜：用于脂肪酸与碱剂的皂化反应，生成皂基。

乳化反应釜：将皂基、苯磺酸钠溶液、非极性油进行预混合和初步乳化。

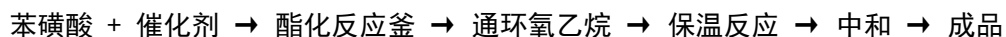
高速剪切机：对乳液进行高强度剪切，降低粒径。

高压均质机：进一步均质化，确保乳液稳定性。

## A.2 改性工艺流程

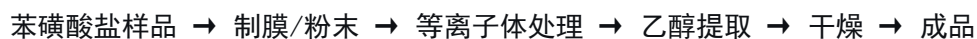
## A.2.1 酯化改性：

酯化改性应按下列流程顺序执行：



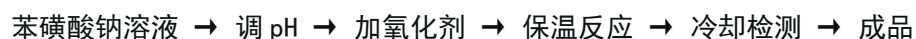
## A.2.2 接枝改性（低温等离子体法）：

接枝改性应按下列流程顺序执行：



## A.2.3 氧化改性：

氧化改性应按下列流程顺序执行：



## 附 录 B

## (规范)

## 浮选性能测试方法

## B.1 接触角测定（悬滴法）

接触角测定（悬滴法）应按下列步骤执行：

- a) 样品制备：将赤铁矿纯矿物磨至0.074 mm以下粒级含量不低于95%，压片制成光滑平面。
- b) 药剂处理：将矿物片浸入1‰的药剂溶液中浸泡10分钟，取出用去离子水轻轻冲洗，自然风干。
- c) 测试：使用接触角测量仪，采用悬滴法测定去离子水在矿物表面的接触角，取5个点平均值。

## B.2 吸附量测试（紫外分光光度法）

吸附量测试（紫外分光光度法）应按下列步骤执行：

- a) 标准曲线绘制：配制系列浓度的药剂标准溶液，在最大吸收波长下测定吸光度，绘制标准曲线。
- b) 吸附实验：取 $2.00 \pm 0.05$ g赤铁矿粉末与药剂溶液在恒温振荡器中反应30分钟，离心取上清液。
- c) 测定：测定上清液吸光度，吸附量应按下列公式计算：

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

式中Q：吸附量（mg/g）， $C_0$ ：初始浓度（mg/L）， $C_e$ ：平衡浓度（mg/L），V：溶液体积（L），m：矿物质量（g）。

## B.3 选择性指数（SI）计算

SI应按下列公式计算：

$$SI = \frac{R_1 / (100 - R_1)}{R_2 / (100 - R_2)}$$

式中： $R_1$ ：目的矿物回收率（%）； $R_2$ ：脉石矿物回收率（%）

## B.4 小型浮选试验流程

小型浮选试验流程应按下列步骤执行：

- a) 矿样准备：将赤铁矿与石英按7:3混合，磨至0.074 mm以下粒径占90%。
- b) 浮选条件：矿浆浓度30%，pH=7，药剂用量200 g/t，浮选时间5分钟。
- c) 计算回收率：分别计算精矿和尾矿中目的矿物与脉石矿物的回收率。

## 附 录 C

(资料性)

## 安全操作与应急处理指南

## C.1 危险化学品泄漏应急处理

危险化学品泄漏应急处理应符合下列规定：

- a) 酸/碱泄漏：立即用沙土或惰性吸附材料覆盖，收集后中和处理，用水冲洗现场。
- b) 有机溶剂泄漏：切断火源，使用防爆工具收集，通风稀释。
- c) 环氧乙烷泄漏：立即撤离人员，佩戴正压式空气呼吸器进行堵漏，使用雾状水稀释。

## C.2 火灾应急处置

火灾应急处理应符合下列规定：

- a) 电气设备火灾：切断电源，使用CO<sub>2</sub> 或干粉灭火器。
- b) 可燃液体火灾：使用泡沫灭火器或干沙覆盖。
- c) 人员疏散：立即启动应急警报，沿指定路线疏散至集合点。

## C.3 人员灼伤急救

人员灼伤急救应符合下列规定：

- a) 酸/碱灼伤：立即用大量清水冲洗至少15分钟，必要时送医。
- b) 热液/蒸汽烫伤：冷却伤处，避免弄破水泡，用干净纱布覆盖后送医。
- c) 眼部溅入：立即用洗眼器冲洗至少15分钟，迅速就医。

## C.4 应急联系与报告

事故应记录并报告企业安全管理部门，并按照《生产安全事故报告和调查处理条例》要求，向属地应急管理部门报告。

---