ICS73.040

D27

**DB14**

**山西省地方标准**

DB 14/T XXXX----XXXX

废油脂转化生物浮选剂技术规程

Technical specification for waste oil and fat tobio-floatation agent

(征求意见稿）

XXXX-XX-XX发布 XXXX-XX-XX实施

山西省市场监督管理局 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 2

4原材料要求 2

5半成品技术要求 2

6成品技术要求 3

7生产工艺安全要求 4

8质量控制规则 4

9标志、包装、运输和贮存 6

附录A（资料性附录）废油脂转化生物浮选剂 酸值的测定 7

附录B（资料性附录）浮选剂组分含量百分数的的测定 10

# 前言

本文件按照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。

本文件由山西省工业和信息化厅提出并监督实施。

本文件由山西省煤化工标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：太原纽普瑞科技有限公司、太原理工大学、山西焦煤集团能源集团股份有限公司、北京启迪德清生物能源科技有限公司。

本文件主要起草人：张继龙、高建川、张治军、朱罗乐、赵志仝、付思美、周小雯、徐丽红。

废油脂转化生物浮选剂技术规程

1范围

本文件规定了废油脂转化生物浮选剂的原材料要求、半成品技术要求、成品技术要求、生产工艺安全要求及质量控制规则等。

本文件适用于煤泥洗选生产过程中所用的浮选剂的生产和质量控制。

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 261闪点的测定 宾斯基-马丁闭口杯法

GB/T 264石油产品酸值测定法

GB/T 265石油产品运动粘度测定法

GB/T 311工业甲醇

GB/T 394.1工业酒精

GB/T 510石油产品凝点测定法

GB/T 1250极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1884石油产品密度测定

GB/T 4745 选煤实验室单元浮选试验方法

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB 5009.229食品安全国家标准中酸价的测定

GB 5009.236动植物油脂水分及挥发物的测定

GB/T 5096石油产品铜片腐蚀试验法

GB/T 5532动植物油脂 碘值的测定

GB/T 6678 化工产品采样通则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 8170 数值修约规则

AOCS Official Method Cd 3d-63 Acid Value

NB/T 13007-2016生物柴油原料 废弃油脂

SH/T 0653-1998 石油蜡正构烷烃和非正构烷烃碳数分布测定法（气相色谱法）

SH/T 0796 B-100生物柴油脂肪酸甲酯中游离甘油和总甘油含量测定法（气相色谱法）

3术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1生物浮选剂：bio-floatation agent

浮选剂是在进行浮选作业时投加的一种具有改变矿物颗粒物表面性质的功能，使得空气微泡易与被浮选物亲和，实现被浮选物与水的分离药剂。生物浮选剂无刺激气味，主要成分为C4～C25的高级醇类、酯类、烃类以及少量的醛类等多种属浮选有效成分的有机化合物。

3.2固相酸催化剂：Solid phase acid catalyst

催化剂与反应物分子之间通过给出的质子或接受的电子对作用，形成活泼的正碳离子中间化合物（活化的主要方式），继而分解为产物的催化过程。主要成分包括氧化锆、氧化硅、氧化铝和氧化镁等一种或几种组分组成的固体成型材料。具有抗腐蚀性、使用安全并可重复使用性，是无机酸催化剂的安全替代品。

4原材料要求

4.1废油脂：应符合NB/T13007的相应要求，质量控制指标及方法见表1。

表1 废油脂质量控制指标及方法

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 项目 | 指标 | 试验方法 |
| 酸值 | ≤120（以KOH计）mg/kg  | NB/T13007 |
| 碘值 | ≥20（以KOH计）g/100g |
| 皂化值 | ≥185（以KOH计）mg/kg |

4.2工业醇类：应符合GB 338、GB/T6820等的相应要求，质量控制指标及方法见表2。

表2 工业用醇类质量控制指标及方法

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 项目 | 指标 | 试验方法 |
| 工业用甲醇 | 工业用乙醇 | GB 338GB/T6820 |
| 色度 | ≤10（铂-钴色号） | ≤10（铂-钴色号） |
| 水分 | ≤0.2% | ≤5% |

4.3固相酸催化剂：应符合GB/T36203的相应要求。

5半成品技术要求

5.1半成品生产工艺及关键控制点

废油脂转化生物浮选剂酯化和酯交换反应醇油摩尔比20：1，反应温度140℃，压力小于0.2MPa，反应液相空速1.5ｈ-1连续反应或间歇反应2～24小时；待酯化反应完全后，取样测试成分计算原料投入与产出的转化率，将上层的粗生物浮选剂分离出来；粗生物浮选剂置于精馏罐。

醇油摩尔比、反应温度、反应液相空速、压力为半成品生产工艺关键控制点。

5.2质量控制指标及方法应符合表3要求。

表3 半成品质量控制指标及方法

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 项目 | 指标 | 试验方法 |
| 一等品 | 合格品 |
| 闭口闪点℃ ≥ | 100.0 | 93.0 | GB/T 261 |
| 酸值mgKOH/g  | 实测值 | 实测值 | 附录A |
| 碘值g/100g ≥  | 20.0 | 8.00 | GB/T 5532 |
| 组分含量百分数 % | 100 | 100 | 附录B |
| 脂肪酸甲酯 % | 实测值 | 实测值 |
| 1,3丙二醇丁基醚 % | 实测值 | 实测值 |
| 烃类油（C11～C15） % | 实测值 | 实测值 |
| 邻苯二甲酸二烷基酯 % | 实测值 | 实测值 |
| 甘油单脂肪酸酯 % | 实测值 | 实测值 |
| 甘油二脂肪酸酯 % | 实测值 | 实测值 |
| 甘油三脂肪酸酯 % | 实测值 | 实测值 |

6成品技术要求

6.1成品生产工艺及关键控制点

粗生物浮选剂精制工艺先是高温闪蒸掉低碳醇，温度控制在70～230℃，时间7小时，真空度控制在-0.09MPa左右，随着温度的升高，通过减压精馏分别制得轻生物浮选剂、重生物浮选剂。采用一定的配制技术使生物浮选剂能达到符合浮选要求的浮选剂。

温度、反应时间、真空度、配制为生产工艺关键控制点。

6.2成品质量控制指标及方法

废油脂转化生物浮选剂成品指标及方法应符合表4要求

表4 废油脂转化生物浮选剂成品质量控制指标及方法

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 项目 | 指标 | 试验方法 |
| 一等品 | 合格品 |  |
| 外观  | 本品应为淡黄色至黄色澄清油状液体。 | 本品应为淡黄色至黄色澄清油状液体。 | 目测 |
| 密度g/cm3 ≤ | 0.890 | 0.900 | GB/T 1884 |
| 运动粘度 mm2/s 40℃ | 2.0～6.0 | 1.5～6.5 | GB/T 265 |
| 凝点℃ ≤ | 0.0 | 10.0 | GB/T 510 |
| 闭口闪点℃ ≥ | 100.0 | 93.0 | GB/T 261 |
| 铜片腐蚀（50℃，3h）/级 不大于 | 1 | 1b  | GB/T5096 |
| 酸值mgKOH/g  | 实测值 | 实测值  | 附录A |
| 碘g/100g ≥  | 20.0 | 8.00 | GB/T 5532 |
| 组分含量百分数 % | 100 | 100 | 附录B |
| 脂肪酸甲酯 % | 实测值 | 实测值 |
| 1,3丙二醇丁基醚 % | 实测值 | 实测值 |
| 烃类油（C11～C15） % | 实测值 | 实测值 |
| 邻苯二甲酸二烷基酯 % | 实测值 | 实测值 |
| 甘油单脂肪酸酯 % | 实测值 | 实测值 |
| 甘油二脂肪酸酯 % | 实测值 | 实测值 |
| 甘油三脂肪酸酯 % | 实测值 | 实测值 |

7生产工艺安全要求

7.1废油脂、醇类、浮选剂均为可燃物品，应密闭储存，禁止明火。工作场所必须配备消防设施.

7.2搬运过程不得乱撞乱摔，防止泄漏等事故发生。

7.3注意压力容器的安全操作，防止超压甚至泄漏等安全隐患发生。

7.4安全培训考核合格后，方可上岗操作。

8质量控制规则

8.1检验分类

废油脂转化生物浮选剂产品检验分为型式检验和出厂检验。

8.1.1型式检验

分别对生物浮选剂各产品的物理化学性能指标按规定的内容和外观、净包装量进行型式检验。通常有下列情况之一时，一般应进行型式检验，也可根据产品实际情况进行型式检验：

a)新产品或老产品转厂生产的试制定型检验；

b)正式生产后，如材料、配方、工艺等有较大的改变或设备改造可能影响产品质量及性能时；

c)正式生产时，定期或积累一定产量后，应周期性进行一次检验；

d)产品长期停产后，恢复生产时；

e)本次出厂检验结果与上一次型式检验有较大差异时；

f)国家市场监督机构提出进行型式检验要求时。

8.1.2出厂检验

产品交货前应进行出厂检验，以判断提交的产品是否符合规定的质量要求。

出厂检验由厂质量部门执行，并出具质量合格证明文件。必要时订购方可派代表参与。

出厂检验是对产品部分质量特性的检验，依据本规程的技术项目依序检验。

出厂检验项目包括产品的外观、密度、运动粘度、闭口闪点、酸值、碘值、组分含量百分率等技术性能及技术指标的要求。

出厂检验应逐批检验，可以是所有的出厂检验项目都执行100%检验，如受设备和生产工艺影响较大的质量特性、对于达到预定要求至关重要的性能、基本的安全试验项目；也可以是其中一部分项目采取100%检验，而另一部分影响不太重要的项目采取抽样检验。

8.2产品组批和抽样规则

8.2.1组批

产品按批交付和抽样验收，由一次交付的同一类型、同一规格、同一批号的产品组成一批交付。

产品应由生产厂的质量检验部门进行检验，生产厂应保证每一批出厂的产品都符合本文件要求。

每一批出厂的产品都应附有一定格式的质量证明书。内容包括:生产厂名称、产品名称、批号、生产日期、产品质量等级和本产品标准编号。

用槽车装的产品，以每一槽车为一批，用采样器在上、中、下三层采取平均样品，桶装生物浮选剂按每一成品贮罐为一批,采样数量按GB/T 6678中表1的要求进行，采样方法按GB/T 6680中第4、6、7条进行。

生产和使用单位在对产品进行控制分析时，如果有项指标不符合本文件要求时，槽车装产品应重新采取二倍的样品，桶装产品应重新从二倍数的包装中采样进行控制分析。所得结果有一项指标不符合本文件要求，则整批产品为不合格。

使用单位有权凭质量证明书或相关合同验收，按照本文件规定内容对所收到的产品的质量进行复验。必要时收货方可按下述抽样规定在一个月内验收或仲裁。

当供需双方对产品质量发生争议时，应由双方协商解决，或者按照《全国产品质量仲裁检验暂行办法》的规定进行仲裁。

8.2.2抽样

采样频次和采样时间按GB/T 6678和GB/T 6680采样。

采样方法：

原材料采样方法：采样位点应在原料库。采样按GB/T 4756和GB/T 6680进行。

半成品采样方法：采样位点应在待检区。采样按GB/T 4756进行。

成品采样方法：采样点位点应在成品库。出厂检验所采样品总量不得少于所有检测项目检验量的3倍，即1.5L,将样品充分混匀后，分装于两个清洁干燥、带有塞盖的透明瓶中，粘上标签并注明生产厂名称、产品名称、批号、采样日期和采样者，一瓶作为质量控制分析，一瓶密封保留一个月以备查验，并留样500mL。

型式检验的样本应从生产并经出厂检验合格的某个批或若干批中，按简单随机抽样法抽取。

收货方验收、仲裁检验所需的样品，应根据产品批量大小确定样本大小，交收双方会同在交货地点从交付批中随机抽取样本包装

8.3判定规则

判定分析数据是否符合文件规定的质量控制指标，按GB1250修约值比较法进行，修约按GB8170进行。

检验结果如有一项不合格，可重新采样，对不合格项进行复检，复检结果仍不合格，则判定该批结果不合格。

如用户对单元浮选试验有要求时，按GB4757方法进行测试，指标由供需双方协商确定。

交收双方因检验结果不同，如不能达成协议时，可商请仲裁检验，以仲裁结果为最后依据。

9标志、包装、运输和贮存

9.1 在生物浮选剂产品包装容器上，应涂刷牢固的标志，其内容包括产品名称、本标准编号、质量等级、商标、生产厂名称、批号、净重量和GB 191中图4、图6 “怕晒”“怕雨”标志。

9.2 生物浮选剂应用清洁的槽车及牢固的铁桶包装，每桶净重量180kg。

9.3装卸及运输时应防止猛烈撞击。

9.4 生物浮选剂产品应贮存在阴凉，干燥的仓库内，防止暴晒和雨淋，避免与明火接触。

附录A

（资料性附录）

废油脂转化生物浮选剂 酸值的测定

A.1方法原理

用有机溶剂将油脂试样溶解成样品溶液，再用氢氧化钾乙醇标准滴定液中和滴定样品溶液中的游离脂肪酸，以指示相应的颜色变化或突跃点。

A.2试剂和溶液

A.2.1异丙醇（分析纯）

A.2.2石油醚（60～90℃）（分析纯）

A.2.3石油醚（60～90℃）－异丙醇混合溶液（1：1）

量取250ml石油醚（60～90℃）放入500mL量筒中，再加入250mL异丙醇，混合均匀，即为稀释液。

A.2.4乙醇（95%以上）

A.2.5氢氧化钾

A.2.6氢氧化钾乙醇标准滴定液（0.1mol/L）

准确量取7mL氢氧化钾饱和溶液的上层清液，置于1000mL棕色容量瓶中，用乙醇（95%以上）稀释至刻度，摇匀。密闭避光放置2～4天至溶液清亮后用塑料管虹吸上层清液至另一聚乙烯容器中（避光保存或用深色聚乙烯容器）。临用取清液按GB601进行标定。

A.2.7酚酞指示剂（10g/L）

称取1 g酚酞，溶于乙醇（95%），用乙醇（95%）稀释至100 mL。

A.2.8碱性兰6B指示剂

称取2 g碱性兰6B，加入乙醇（95%）稀释至100 mL。

A.3操作步骤

A.3.1手工滴定

A.3.1.1仪器和设备 使用10 mL微量滴定管；最小刻度为0.05 mL。

A.3.1.2试样称量

根据制备试样的颜色和估计的酸值，按表6规定称量试样。

表6 试样酸值称量估值表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 估计的酸值mg/g | 试样的最小称量g | 使用滴定液的浓度mol/L | 试样称重的精确度g |
| 0～1 | 20 | 0.1 | 0.05 |
| 1～4 | 10 | 0.1 | 0.02 |
| 4～15 | 2.5 | 0.1 | 0.01 |
| 15～75 | 0.5～3.0 | 0.1或0.5 | 0.001 |
| ＞75 | 0.2～1.0 | 0.5 | 0.001 |

试样称样量和滴定液浓度应使滴定液用量在0.2 ml～10 ml之间（扣除空白后）。若检测后发现样品的实际称样量与该样品酸值所对应的应有称样量不符，应按上表要求调整称样量后重新检测。

A.3.1.3试样测试

取一个干净的250 mL锥形瓶，按照要求称取制备的油脂试样，加入石油醚（60～90℃）-异丙醇混合液（1：1）50 mL和 2～3滴酚酞指示剂，摇匀，用氢氧化钾乙醇标准滴定液滴定，当试样溶液初现微红色，且15 s内无明显褪色时，为滴定终点，记录滴定所消耗的标准滴定溶液的毫升数，同时作空白校正。对于深色泽的油脂样品可用碱性兰6B指示剂取代酚酞指示剂，滴定终点为由蓝色变为红色。

滴定液应临用现标。

A.3.2电位滴定法

A.3.2.1仪器和设备 全自动电位滴定仪及非水酸碱电极。

A.3.2.2试样称量

根据制备试样的颜色和估计的酸值，按A.3.1.2表6规定称量试样。试样称样量和滴定液浓度应使滴定液用量在0.2 mL～10 mL之间（扣除空白后）。若检测后发现样品的实际称样量与该样品酸价所对应的应有称样量不符，应按上表要求调整称样量后重新检测。

A.3.2.3试样测试

将石油醚（60～90℃）-异丙醇混合液（1：1）置于密闭的稀释液瓶中，先把试验杯中加入50 mL稀释液，按照要求称取制备的油脂试样，通过注样孔称入试样，启动搅拌，并用标准滴定液单元滴定，当试样溶液到达等当点时，仪器自动停止滴定，即为滴定终点，设置好的仪器程序会自动计算出酸值，生成报告。同时作空白校正。

滴定液应临用现标。

A.4结果计算

酸值按照式（1）要求进行计算：

X=

（V-V0）×c×56.1

m

------------（1）

式中：

X ----酸值，单位为毫克KOH每克（mgKOH/g）；

V ----试样控制所消耗的标准滴定液的体积，单位为毫升（mL）；

V0 ----相应的空白测定所消耗的标准滴定液的体积，单位为毫升（mL）；

c ----标准滴定溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

56.1----氢氧化钾的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

m ----油脂样品的称样量，单位为克（g）。

取其算术平均值为控制结果。

酸值≤1 mg/g 时，计算结果保留2位小数；

1 mg/g＜酸值≤100 mg/g时，计算结果保留1位小数；

酸值≥100 mg/g时，计算结果保留至整数位。

A.5允许差

当酸值＜1 mg/g时，两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值15%；

当酸值≥1 mg/g时，两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值12%。

附录B

（资料性附录）

浮选剂组分含量百分数的测定

B.1方法原理

生物浮选剂是由饱和及不饱和脂肪类混合物组成的酯类、脂肪类与烃、醇类配制成的。利用气相色谱法使待测组分在流动相和[固定相](https://wenwen.sogou.com/s/?w=%E5%9B%BA%E5%AE%9A%E7%9B%B8&ch=ww.xqy.chain" \t "_blank)之间可以瞬间地达到平衡，根据分配系数、吸附力等亲和力的不同来进行各组分的分离。使用氢火焰离子检测器（FID）利用温度阶梯差使碳数少的先出峰，碳数多的后出峰；当碳数相同时，饱和的先出峰，不饱和的后出峰。气相色谱法是分析速度快和分离效率高的分离分析方法。配合高灵敏、高选择性检测器，使得它又具有[分析灵敏度](https://wenwen.sogou.com/s/?w=%E5%88%86%E6%9E%90%E7%81%B5%E6%95%8F%E5%BA%A6&ch=ww.xqy.chain" \t "_blank)高、应用范围广等优点。

用外标法-标准曲线法各组分含量百分率可以精准计算，从而反应生物浮选剂的质量指标，以利于控制产品质量。

B.2仪器和设备

气相色谱仪 配有氢火焰离子检测器（FID）。采用固定相（5%-苯基）-二甲基聚硅氧烷制成的DB-5ht毛细管柱色谱柱（15 m×0.25 mm×0.25 *μ*m），具有-60～400℃高温上限；载气为高纯氮气（纯度O2≤3 ppm）；恒流模式：载气流速为1.0～1.2 mL/min,氢气流速为30～40 mL/min空气流速为300～400 mL/min；尾吹+载气30 mL/min；气化室温度：380℃；检测器（FID）温度：380℃；进样方式：分流进样（分流比50：1）；柱温采用程序升温程序：初温30℃，第一阶段以5℃/min升温速率升至70℃；第二阶段以8℃/min升温速率升至190℃；第三阶段以15℃/min升温速率升至380℃；恒温5 min。

B.3试剂和溶液

色谱用标准物质为1,3丙二醇丁基醚、烃类油（C11～C15)、邻苯二甲酸二烷基酯、脂肪酸甲酯、甘油单脂肪酸酯、甘油二脂肪酸酯、甘油三脂肪酸酯。样品浓度：0.025～0.035 g/mL（精确至0.0001 g）溶剂为吡啶；进样量：2 *μ*L。

B.4操作步骤

B.4.1酯类标准储备液（5.0 mg/mL）

准确称取1,3丙二醇丁基醚、烃类油（C11～C15)、邻苯二甲酸二烷基酯、脂肪酸甲酯、甘油单脂肪酸酯、甘油二脂肪酸酯、甘油三脂肪酸酯各0.2500 g（精确至0.0001 g）于50 mL的容量瓶中，加入吡啶溶解并定容至刻度，置4℃左右冰箱保存1个月。

B.4.2酯类标准工作液

分别准确吸取酯类标准储备液各1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL于10 mL的容量瓶中，加入吡啶溶解并定容至刻度；此即为0.5 mg/mL、1.0 mg/mL、1.5 mg/mL、2.5 mg/mL的标准工作液。取1.5 mL移至色谱配套样品瓶中，放置于采样盘上指定位置。临用现配。

B.4.3试样溶液的配制

准确称取样品0.025 g～0.035 g（精确至0.0001 g）于10 mL的容量瓶中，加入吡啶稀释至刻度,振荡摇匀，取1.5 mL移至色谱配套样品瓶中，放置于采样盘上指定位置。

B.4.4标准曲线的制作

将2 *μ*L的试样溶液注入气相色谱仪中，测定相应的不同浓度标准物质的峰面积，以标准工作液的浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

B.4.5试样溶液的测试

将2 *μ*L的试样溶液注入气相色谱仪中，以保留时间定位，得到相应的峰面积，根据标准曲线得到待测液中组分百分数。

B.4.6结果计算

单个组分峰面积之和与总峰面积之比的百分数即为含量百分数。试样中各组分含量百分数应分别报告，计算结果保留至小数点后二位小数。