



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109675724 A

(43)申请公布日 2019.04.26

(21)申请号 201811489640.8

(22)申请日 2018.12.06

(71)申请人 中化地质矿山总局地质研究院
地址 100101 北京市朝阳区小营路19号财
富嘉园B座5层

(72)发明人 丁晓姜 吴艳妮 权越胜

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限
公司 11002

代理人 王文君 陈征

(51) Int. Cl.

B03D 1/018(2006.01)

B03D 101/02(2006.01)

B03D 103/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

一种磷块岩反浮选捕收剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种磷块岩反浮选捕收剂及其制备方法,所述磷块岩反浮选捕收剂按重量份计,包括如下组分:毛椰子油皂55~65份、C₇~C₉的低分子脂肪酸类25~35份、脂肪酸甲酯磺酸钠5~15份、烃基油0~5份。本发明所述的磷块岩反浮选捕收剂反浮选分选效果显著,能够有效去除碳酸盐脉石矿物,保证磷精矿质量;泡沫流动性强,后续处理方便;药剂运输、使用便捷,不会对环境造成污染。

1. 一种磷块岩反浮选捕收剂,其特征在于,按重量份计,包括如下组分:

毛椰子油皂	55~65 份
C ₇ ~C ₉ 的低分子脂肪酸类	25~35 份
脂肪酸甲酯磺酸钠	5~15 份
烃基油	0~5 份。

2. 根据权利要求1所述的磷块岩反浮选捕收剂,其特征在于,所述毛椰子油皂中脂肪酸含量不低于50%,不皂化物不高于15%。

3. 根据权利要求1或2所述的磷块岩反浮选捕收剂,其特征在于,所述毛椰子油皂采用如下方式制得:在50重量份的椰子油中,加入12重量份的片碱和30重量份的水,在85~95℃的温度下,进行皂化6~8小时,制得椰子油皂。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的磷块岩反浮选捕收剂,其特征在于,所述低分子脂肪酸类中脂肪酸含量不低于50%。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的磷块岩反浮选捕收剂,其特征在于,所述脂肪酸甲酯磺酸钠的重量占所述磷块岩反浮选捕收剂的9~11%。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的磷块岩反浮选捕收剂,其特征在于,所述烃基油选自柴油或煤油中的一种或两种。

7. 根据权利要求1~6任一项所述的磷块岩反浮选捕收剂,其特征在于,所述烃基油的重量占所述磷块岩反浮选捕收剂的3~5%。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的磷块岩反浮选捕收剂,其特征在于,按重量份计,包括如下组分:

毛椰子油皂	55~60 份
C ₇ ~C ₉ 的低分子脂肪酸类	25~30 份
脂肪酸甲酯磺酸钠	9~11 份
烃基油	3~5 份。

9. 权利要求1~8任一项所述磷块岩反浮选捕收剂的制备方法,其特征在于,在毛椰子油皂中加入C₇~C₉的低分子脂肪酸类、脂肪酸甲酯磺酸钠和烃基油,混合均匀即可。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,具体为:

1) 在50重量份的椰子油中,加入12重量份的片碱和30重量份的水,在85~95℃的温度下,进行皂化6~8小时,制得椰子油皂;

2) 调整温度至60~70℃,在所述椰子油皂中加入低分子脂肪酸类、脂肪酸甲酯磺酸钠,混合均匀后,再调整温度至40~50℃,加入烃基油,混合均匀即可。

一种磷块岩反浮选捕收剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及反浮选技术,具体涉及一种磷块岩反浮选捕收剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 我国的磷块岩资源丰富比较丰富,约占全国磷资源的70%。其中,钙质磷块岩选矿时,多采用反浮选工艺进行选别。因此,所选用的反浮选捕收剂应当具备良好的选择性和针对性。具有此类性能的反浮选捕收剂能有效去除脉石碳酸盐矿物,并且同时要满足环保要求,便于使用。

[0003] 现有的反浮选捕收剂多数不具备良好的选择性,且在部分矿山矿石上使用会出现浮选泡沫较为粘稠,不易消泡等现象,生产使用不便。为了提高选矿技术,提高资源回收率,提升经济效益,需要更为优异的反浮选捕收剂。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于,提供一种磷块岩反浮选捕收剂,按重量份计,包括如下组分:

毛椰子油皂	55~60 份
C ₇ ~C ₉ 的低分子脂肪酸类	25~35 份
脂肪酸甲酯磺酸盐钠	5~15 份
烃基油	0~5 份。

[0006] 本发明所述磷块岩反浮选捕收剂以毛椰子油皂为主体成分,有效的引入了活性因子脂肪酸甲酯磺酸钠,以及改性剂C₇~C₉的低分子脂肪酸和烃基油,多种组分相互作用,协同配伍。其中,活性因子脂肪酸甲酯磺酸钠的引入增强了反浮选分选效果,并且使反浮选捕收剂具有一定的生物降解性能,增强了环保效果。改性剂C₇~C₉的低分子脂肪酸类和烃基油的引入,增强了药剂的选择性,改善了浮选泡沫现象;在此基础上,各种组分相互配伍,增强了药剂选择性,解决了浮选泡沫粘稠,不易消泡状态等问题。

[0007] 本发明所述磷块岩反浮选捕收剂能够有效去除碳酸盐脉石,降镁提磷效果显著。且采用的组分(药剂成分)都无毒害,并且具有一定的生物降解性能。

[0008] 本发明为了进一步使其效果突出,优化其组分和配比。

[0009] 其中,所述毛椰子油皂中脂肪酸含量不低于50%,不皂化物不高于15%。

[0010] 所述毛椰子油皂采用如下方式获得:在50重量份的椰子油中,加入12重量份的片碱(氢氧化钠)和30重量份的水,在85~95℃的温度下,进行皂化6~8小时,制得椰子油皂。

[0011] 其中,皂化过程中,前期的温度略高、后期的温度略低。

[0012] 其中,所述C₇~C₉的低分子脂肪酸类中脂肪酸含量(质量百分比)不低于50%;

[0013] 其中,所述烃基油为柴油和煤油;优选为柴油。

[0014] 本发明优选的,所述脂肪酸甲酯磺酸钠的重量占所述磷块岩反浮选捕收剂的9%~11%。

[0015] 本发明优选的,所述烃基油的重量占所述磷块岩反浮选捕收剂的3%~5%。

[0016] 本发明提供一种优化方案,所述磷块岩反浮选捕收剂按重量份计,包括如下组分:

	毛椰子油皂	55~60 份
	C ₇ ~C ₉ 的低分子脂肪酸类	25~30 份
[0017]	脂肪酸甲酯磺酸钠	9~11 份
	柴油	3~5 份。

[0018] 本发明的又一目的在于,提供所述磷块岩反浮选捕收剂的制备方法,具体为:在毛椰子油皂中加入C₇~C₉的低分子脂肪酸类、脂肪酸甲酯磺酸盐和烃基油,混合均匀即可。

[0019] 在实际应用中,以椰子油为原料,先制得毛椰子油皂,然后再制备所述磷块岩反浮选捕收剂,具体采用如下方式制得:

[0020] 1) 在50重量份的椰子油中,加入12重量份的片碱和30重量份的水,在85~95℃的温度下,进行皂化6~8小时,制得椰子油皂;

[0021] 2) 调整温度至60~70℃,在所述椰子油皂中加入低分子脂肪酸类、脂肪酸甲酯磺酸钠,混合均匀后,再调整温度至40~50℃,加入烃基油,混合均匀即可。

[0022] 所述磷块岩反浮选捕收剂采用不高于80℃热水配制成溶液。常规使用方式,即配制成水溶液使用。在加入调整剂搅拌后,直接加入该捕收剂即可,适当搅拌后即可开始浮选。使用量根据矿石类别不同,加入量也会有所区别。

[0023] 本发明所述磷块岩反浮选捕收剂的反浮选分选效果显著,能够有效去除碳酸盐脉石矿物,保证磷精矿质量;泡沫流动性强,后续处理方便;药剂运输、使用便捷,不会对环境造成污染。

具体实施方式

[0024] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0025] 实施例1

[0026] 本实施例提供一种磷块岩反浮选捕收剂,按重量份计,由如下组分组成:

	毛椰子油皂	55 份
	C ₇ ~C ₉ 的低分子脂肪酸类	26 份
[0027]	脂肪酸甲酯磺酸钠	10 份
	柴油	4份。

[0028] 实施例2

[0029] 本实施例提供一种磷块岩反浮选捕收剂,按重量份计,由如下组分组成:

	毛椰子油皂	60 份
	C ₇ ~C ₉ 的低分子脂肪酸类	30 份
[0030]	脂肪酸甲酯磺酸钠	10 份
	柴油	5份。

[0031] 实施例3

[0032] 本实施例提供一种磷块岩反浮选捕收剂,按重量份计,由如下组分组成:

毛椰子油皂	59 份
C ₇ ~C ₉ 的低分子脂肪酸类	27 份
[0033] 脂肪酸甲酯磺酸钠	9.5 份
柴油	3.6份。

[0034] 实施例4

[0035] 本实施例提供一种磷块岩反浮选捕收剂,按重量份计,由如下组分组成:

[0036] 毛椰子油皂	59份
[0037] C ₇ ~C ₉ 的低分子脂肪酸类	27份
[0038] 脂肪酸甲酯磺酸钠	9.5份。

[0039] 对比例1

[0040] 本对比例提供一种磷块岩反浮选捕收剂,按重量份计,由如下组分组成:

[0041] 毛椰子油	55份
[0042] 片碱	15份。
[0043] 水	30份

[0044] 其中,毛椰子油、片碱和水进行皂化,获得毛椰子油皂。

[0045] 对比例2

[0046] 本对比例提供一种磷块岩反浮选捕收剂,按重量份计,由如下组分组成:

毛椰子油	50 份
片碱	14 份
[0047] 水	26 份
脂肪酸甲酯磺酸钠	10 份

[0048] 其中,毛椰子油、片碱和水进行皂化,获得毛椰子油皂。

[0049] 对比例3

[0050] 本对比例提供一种磷块岩反浮选捕收剂,按重量份计,由如下组分组成:

毛椰子油	32 份
片碱	9 份
[0051] 水	16 份
C ₇ ~C ₉ 的低分子脂肪酸类	33 份
脂肪酸甲酯磺酸钠	10份。

[0052] 其中,毛椰子油、片碱和水进行皂化,获得毛椰子油皂。

[0053] 实验例1

[0054] 将实施例1~4、对比例1~3所述的磷块岩反浮选捕收剂以及脂肪酸皂进行实验对

比,对比验证矿样取自湖北省南漳磷矿、黑良山磷矿、花果树磷矿,四川省雷波县卡哈洛磷矿、牛牛寨磷矿、小沟磷矿。实验室开路流程为三次粗选(或二次粗选一次精选)二次扫选(或一次扫选),浮选温度为常温13℃~20℃验证试验,试验结果见表1~表7。

[0055] 表1湖北省南漳高品位磷矿对比试验结果

[0056]

捕收剂名称 /用量 (g/t)	产品名称	产率 (%)		品位 (%)				回收率 (%)			
		部分	累积	P ₂ O ₅		MgO		P ₂ O ₅		MgO	
				部分	累积	部分	累积	部分	累积	部分	累积
脂肪酸皂 /1800	精矿	49.58		33.84		0.98		69.50		7.83	
	尾矿 1	3.21	52.39	25.92	33.35	4.16	1.17	3.48	72.98	2.17	10.00
	尾矿 2	13.65	66.04	18.60	30.30	8.66	2.72	10.60	83.58	19.21	29.21
	尾矿 3	33.96	100.00	11.58	23.94	12.93	6.15	16.42	100.00	70.79	100.00
	原矿	100.00		23.94		6.15		100.00		100.00	
对比 例 2 /1760	精矿	54.06		34.15		0.69		75.44		6.24	
	尾矿 1	3.62	57.68	26.66	33.68	3.75	0.88	3.94	79.38	2.27	8.51
	尾矿 2	11.78	69.46	19.03	31.20	8.57	2.19	9.16	88.54	16.90	15.41
	尾矿 3	30.54	100.00	9.18	24.47	14.59	5.97	11.46	100.00	74.59	100.00
	原矿	100.00		24.47		5.97		100.00		100.00	
实施 例 1 /1320	精矿	60.46		35.12		0.79		84.63		7.47	
	尾矿 1	2.56	63.02	22.92	34.63	6.11	1.01	2.33	86.96	2.45	9.92
	尾矿 2	8.13	71.15	12.99	32.15	12.60	2.33	4.21	91.17	16.03	25.95
	尾矿 3	28.85	100.00	7.68	25.09	16.40	6.39	8.83	100.00	74.05	100.00
	原矿	100.00		25.09		6.39		100.00		100.00	

[0057] 磨矿细度为-200目含量70%,浮选流程为三段粗选,采用硫酸抑制剂,用量为15800g/t。脂肪酸皂捕收剂浮选现象较好,对比例2捕收剂选矿指标较脂肪酸皂好,但泡沫太多,而且不易消。实施例1捕收剂泡沫现象和选矿指标均优越对比例2。

[0058] 表2湖北省南漳低品位磷矿对比试验结果

[0059]

捕收剂名称 /用量 (g/t)	产品名称	产 率 (%)		品 位 (%)				回收率 (%)			
				P ₂ O ₅		MgO		P ₂ O ₅		MgO	
		部分	累积	部分	累积	部分	累积	部分	累积	部分	累积
脂肪 酸皂 /1800	精矿	55.73	63.10	31.78	29.76	2.39	3.45	83.76	88.80	15.72	25.67
	精选尾矿	7.37		14.50		11.44		4.05		9.95	
	中矿 1	4.73	32.17	25.60	3.60	3.95	19.00	5.73	5.47	2.21	72.12
	中矿 2	2.64		14.38		10.90		1.80		3.40	
	尾矿	29.53		2.63		19.72		3.67		68.72	
	原矿	100.00		21.15		8.47		100.00		100.00	
实施 例 1 /1320	精矿	51.97	54.00	33.10	32.57	1.31	1.59	82.84	84.70	7.98	10.03
	精选尾矿	2.03		19.03		8.61		1.86		2.05	
	中矿 1	8.17	37.83	24.51	3.11	5.12	19.20	9.64	5.66	4.90	85.07
	中矿 2	7.00		7.81		15.70		2.63		12.87	
	尾矿	30.83		2.04		19.99		3.03		72.20	
	原矿	100.00		20.77		8.54		100.00		100.00	

[0060] 磨矿细度-200目70%，浮选流程为二粗一精二扫，采用硫酸抑制剂，用量为17800g/t；实施例1捕收剂较脂肪酸皂选择性好，精矿质量较高；浮选泡沫现象很好，易于控制；选矿药剂用量少，可以降低选矿成本。

[0061] 表3湖北省宜昌黑良山磷矿对比试验结果

[0062]

捕收剂名称 /用量(g/t) /磨矿细度 (-200 目%)	产 品 名 称	产 率 (%)		品 位 (%)				回 收 率 (%)			
				P ₂ O ₅		MgO		P ₂ O ₅		MgO	
		部分	累积	部分	累积	部分	累积	部分	累积	部分	累积
脂肪酸皂 /800 /80	精 矿	68.27		29.10		0.52		82.68		9.69	
	尾 矿	31.73		13.12		10.43		17.32		90.31	
	原 矿	100.00		24.03		3.66		100.00		100.00	
实施例 1 /960 /80	精 矿	66.12		30.50		0.45		82.13		7.90	
	扫选精矿	14.71	31.73	20.96	12.96	2.88	10.24	13.75	17.87	11.24	92.10
	尾 矿	19.17		5.28		15.89		4.12		80.86	
	原 矿	100.00		24.56		3.77		100.00		100.00	
脂肪酸皂 /800 /64	精 矿	71.20		29.67		0.70		85.93		13.35	
	尾 矿	28.80		12.01		11.23		14.07		86.65	
	原 矿	100.00		24.58		3.73		100.00		100.00	
实施例 1 /960 /64	精 矿	67.22	70.29	30.45	30.20	0.45	0.50	83.09	86.17	8.25	9.62
	精选尾矿	3.07		24.68		1.62		3.08		1.37	
	扫选精矿	13.14	29.71	20.73	11.47	3.97	11.13	11.06	13.83	14.27	90.38
	尾 矿	16.57		4.12		16.80		2.77		76.11	
	原 矿	100.00		24.63		3.66		100.00		100.00	

[0063] 磨矿细度-200目含量80%或64%，混合酸抑制剂，用量为15400g/t。脂肪酸皂捕收剂浮选流程为二次粗选，实施例1捕收剂浮选流程为二次粗选一次精选一次扫选。实施例1选择性优于脂肪酸皂，精矿质量和回收率均较高。

[0064] 表4四川省雷波县卡哈洛磷矿对比试验结果

[0065]

捕收剂名称 /用量 (g/t)	产品名称	产 率 (%)		品 位 (%)				回收率 (%)			
				P ₂ O ₅		MgO		P ₂ O ₅		MgO	
		部分	累积	部分	累积	部分	累积	部分	累积	部分	累积
对比例 1 /760	精矿	62.30	63.66	33.45	33.26	1.17	1.26	82.49	83.83	12.96	14.28
	精选尾矿	1.36		24.78		5.47		1.34		1.32	
	中矿 1	7.59	29.52	3.05	8.87	4.11					
	中矿 2	3.79	28.75	23.40	6.42	6.10	15.96	3.51	7.30	4.11	81.61
	尾矿	24.96		3.84		17.46		3.79		77.50	
	原矿	100.00	25.26	5.62	100.00	100.00					
对比例 2 /860	精矿	59.07	60.48	35.02	34.75	0.71	0.81	80.49	81.79	7.26	8.56
	精选尾矿	1.41		23.63		5.35		1.30		1.30	
	中矿 1	10.63	28.19	3.81	11.66	7.02					
	中矿 2	4.81	28.89	17.89	5.83	9.09	16.86	3.34	6.55	7.58	84.42
	尾矿	24.08		3.42		18.41		3.21		76.84	
	原矿	100.00	25.77	5.77	100.00	100.00					
实施例 1 /870	精矿	59.39	60.71	35.81	35.59	0.54	0.63	81.91	83.22	5.54	6.59
	精选尾矿	1.32		25.85		4.62		1.31		1.05	
	中矿 1	9.29	27.86	3.71	9.97	5.95					
	中矿 2	4.49	30.00	18.67	5.90	8.69	16.90	3.23	6.81	6.73	87.46
	尾矿	25.51		3.65		18.35		3.58		80.73	
	原矿	100.00	25.97	5.80	100.00	100.00					

[0066] 磨矿细度-200目含量92%，浮选流程为二粗一精二扫，混合酸抑制剂，用量为18000g/t。对比例1精矿MgO含量较高，泡沫丰富；对比例2、实施例1选矿指标均较好；比较而言实施例1泡沫现象更好，MgO脱除更显著，选矿指标也更优异。

[0067] 表5湖北省花果树磷矿重介质粗精矿对比试验结果

[0068]

捕收剂名称/用量(g/t)/磨矿细度(-200目%)	产品名称	产率(%)		品位(%)				回收率(%)			
		部分	累积	P ₂ O ₅		MgO		P ₂ O ₅		MgO	
				部分	累积	部分	累积	部分	累积	部分	累积
脂肪酸皂/600/60	精矿	72.15	73.32	33.93	33.62	0.66	0.82	89.69	90.31	10.61	13.44
	精选尾矿	1.17		14.67		10.85		0.63		2.83	
	中矿 1	5.64	21.04	30.63	4.34	1.28	18.11	6.33	3.35	1.61	84.95
	中矿 2	1.65		22.66		5.94		1.37		2.18	
	尾矿	19.39		2.78		19.15		1.98		82.77	
	原矿	100.00		27.29		4.49		100.00		100.00	
脂肪酸皂/600/73	精矿	69.10	70.71	33.97	33.51	0.57	0.81	86.72	87.53	8.54	12.46
	精选尾矿	1.61		13.62		11.23		0.81		3.92	
	中矿 1	6.96	5.05	32.32	5.05	0.76	17.85	8.31	4.16	1.15	86.39
	中矿 2	2.21		27.36		3.41		2.23		1.63	
	尾矿	20.12		2.60		19.44		1.93		84.76	
	原矿	100.00		27.07		4.61		100.00		100.00	
实施例 1/690/60	精矿	72.22	74.08	34.43	34.07	0.50	0.69	91.44	92.82	7.56	10.64
	精选尾矿	1.86		20.20		7.88		1.38		3.08	
	中矿 1	7.59	18.33	19.61	2.54	8.35	19.83	5.47	1.71	13.27	76.09
	中矿 2	3.39		7.13		16.22		0.89		11.51	
	尾矿	14.94		1.49		20.65		0.82		64.58	
	原矿	100.00		27.19		4.78		100.00		100.00	
实施例 1/900/73	精矿	70.62	76.49	34.68	34.11	0.43	0.72	89.52	91.63	6.44	11.18
	精选尾矿	2.87		20.13		7.80		2.11		4.74	

[0069]

中矿 1	6.43		26.05		4.70		6.12		6.39	
中矿 2	2.35	20.08	12.88	3.06	12.11	19.39	1.11	2.25	6.04	82.43
尾矿	17.73		1.76		20.35		1.14		79.39	
原矿	100.00		27.36		4.72		100.00		100.00	

[0070] 磨矿细度分别为-200目含量60%和73%，浮选流程为一粗一精一扫，混合酸抑制剂，用量为19600g/t；实施例1捕收剂较脂肪酸皂选择性好，精矿质量和回收率较高；价格较

便宜,选矿药剂成本不会增加。

[0071] 表6某磷矿试验结果

[0072]

捕收剂 (用量 kg/t)	产 品 名 称	产 率 (%)	品 位 (%)		回收率 (P ₂ O ₅ %)
			P ₂ O ₅	MgO	
对比例 3 (0.46+0.12)	精 矿	76.46	31.26	1.81	90.97
	中 矿	1.80	17.15		1.18
	尾 矿	21.74	9.49		7.85
	原 矿	100.00	26.27		100.00
实施例 3 (0.6+0.2)	精 矿	76.29	31.95	1.76	90.52
	中 矿	3.39	17.86		2.25
	尾 矿	20.32	9.58		7.23
	原 矿	100.00	26.93		100.00
其他某厂药剂 (1.8+0.3)	精 矿	76.30	31.56	2.14	89.27
	中 矿	4.18	20.65		3.20
	尾 矿	19.52	10.41		7.53
	原 矿	100.00	26.98		100.00

[0073] 从试验结果可以看出,在获得相同精矿产率时,实施例3和对比例3捕收剂药用量均比某厂药用量少得多(约为某厂药用量的30-40%);且在相同精矿产率时,精矿品位相差不大。从实验现象看,某厂药矿化不好,泡沫丰富,浮选终点不明显,泡沫产品消泡较慢;实施例3捕收剂矿化较好,泡沫丰富,泡沫浓度较大,浮选速度较快,浮选终点明显,其中对比例3泡沫产品消泡较慢,实施例3泡沫产品消泡快些(摇盆后只有一层薄泡)。

[0074] 表7宜昌某磷矿试验结果

[0075]

药剂种类 (用量 kg/t)		产 品 名 称	产 率 (%)	品 位 (%)		回收率 (P ₂ O ₅ %)
酸	捕收剂			P ₂ O ₅	MgO	
磷酸 (粗选: 7.2; 扫选: 0.6)	现场 (1.2)	精 矿	70.64	29.86	1.41	86.13
		中 矿	9.57	23.31		9.11
		尾 矿	19.79	5.89		4.76
		原 矿	100.00	24.49		100.00
	实施例 4 (0.6)	精 矿	71.29	30.96	0.72	89.64
		中 矿	6.38	23.23		6.02
		尾 矿	22.33	4.79		4.34
		原 矿	100.00	24.62		100.00

[0076] 试验结果表明,实施例4提供的捕收剂选矿指标优于现场(市售)捕收剂,尤其是除镁效果更显著,精矿中MgO含量低。并且药剂用量也显著低于现场捕收剂。

[0077] 虽然,上文中已经用一般性说明、具体实施方式及试验,对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的