

ICS 71. 100. 40
G 77

Q/SH

中国石油化工集团公司企业标准

Q/SH 0374—2010

水处理剂 复合阻垢缓蚀剂技术要求

2010-06-28 发布

2010-09-01 实施

中国石油化工集团公司 发 布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由中国石油化工股份有限公司科技开发部提出并归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院。

本标准主要起草人：张建枚、樊大勇、白桦、于丽华、马焕平、董丽艳。

水处理剂 复合阻垢缓蚀剂技术要求

1 范围

本标准规定了水处理剂复合阻垢缓蚀剂的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存、安全。

本标准适用于以有机膦酸类、聚羧酸盐类、共聚物类、噻唑类、锌盐、钼酸盐、钨酸盐、无机磷酸盐类、木质素类、单宁类、腐植酸类中的两种或两种以上为主，混合而成的阻垢缓蚀剂。该产品主要用于减缓或抑制水处理换热设备的腐蚀和结垢。

本标准适用于水处理剂复合阻垢缓蚀剂的准入、采购、质量监督检验、入库验收和性能评价。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 191 包装储运图示标志（GB/T 191-2008, ISO 780-1997, MOD）

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备（GB/T 602-2002, ISO 6353-1:1982, NEQ）

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备（GB/T 603-2002, ISO 6353-1:1982, NEQ）

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法（GB/T 6682-2008, ISO 3696:1987, MOD）

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 18175 水处理剂缓蚀性能的测定 旋转挂片法

GB/T 22592 水处理剂 pH值测定方法通则

GB/T 22594-2008 水处理剂 密度测定方法通则

HG/T 2431-1993 阻垢缓蚀剂 III

HG/T 3519 工业循环冷却水中苯并三氮唑测定方法

HG/T 3534-2003 工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中酸不溶物、磷、铁、铝、钙、镁、锌、铜含量测定方法

3 产品分类

该产品分成三类。

I类：不含磷酸盐/膦酸盐的无磷复合阻垢缓蚀剂。

II类：低含量磷酸盐/膦酸盐的低磷复合阻垢缓蚀剂。

III类：普通含磷酸盐/膦酸盐的常规复合阻垢缓蚀剂。

注：确定分类以通常复合阻垢缓蚀剂使用的商品浓度 40~100mg/L 范围内，以 60mg/L 为基准，计算引入循环水系统中的磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）， $0 < \sim \leq 3.0\text{mg/L}$ 为低磷阻垢缓蚀剂； $> 3.0\text{mg/L}$ 为常规复合阻垢缓

蚀剂。

4 要求

水处理剂复合阻垢缓蚀剂的技术要求应符合表1的规定，性能要求应符合表2的规定。

表 1 复合阻垢缓蚀剂的技术要求

项 目		指 标		
		I 类	II 类	III类
外观		均匀液体，无沉淀		
总磷（以PO ₄ ³⁻ 计）的质量分数/%		<0.5	0.5～<5.0	5.0～12.5
磷酸盐（以PO ₄ ³⁻ 计）的质量分数/%		—	0.5～<5.0	5.0～10.0 ^a
亚磷酸（以PO ₃ ³⁻ 计）的质量分数/%	≤	—	0.30	0.50
非挥发性固体的质量分数/%	≥	25.0	28.0	
唑类 ^b （以BTA计）的质量分数/%	≥	0.80		
锌盐（以Zn ²⁺ 计）的质量分数/%		按技术合同确定		
pH（10g/L水溶液）		按技术合同确定		1.5～4.5
密度（20℃）/（g/cm ³ ）	≥	1.15		
^a 对于以无机磷酸盐和共聚物为主的复合阻垢缓蚀剂，此指标下限不做要求。				
^b 此指标为循环水系统有铜设备的要求，若无铜设备可不作要求。				

表 2 复合阻垢缓蚀剂的性能要求

项 目	指 标 ^a
平均腐蚀速率/（mm/a）	≤ 0.040
阻碳酸钙垢率 ^b / %（百分率）	≥ 60.0（配制水）；90.0（现场水）
^a 使用阻垢分散剂与缓蚀剂分别投加的水处理方案且在供应商推荐使用的商品浓度下试验，应达到表2中规定的性能指标要求。调整水处理方案、更换药剂配方和供应商时应试验表2中全部项目指标要求，稳定运行情况下各企业可以根据实际需要抽检。旁路试管监测数据为水处理方案优劣的验证结果。	
^b 此指标针对结垢型水质，以现场工业补充用水为试验用水，以供应商提供的复合阻垢缓蚀剂为主剂的水处理方案且在推荐使用的商品浓度下进行的阻碳酸钙垢试验。	

5 试验方法

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682 所规定的三级水。
除非另有说明，在分析中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂和制品，均按GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 规定制备。

安全提示：本标准所使用的强酸、强碱具有腐蚀性，使用时应注意。溅到身上时，用大量水冲洗，避免吸入或接触皮肤。

5.1 外观的测定

目测。

5.2 总磷含量、磷酸盐含量的测定

按HG/T 2431-1993中4.1规定进行。

5.3 亚磷酸含量的测定

按附录A的规定进行。

5.4 非挥发性固体含量的测定

按HG/T 2431-1993中4.4规定进行。

5.5 唑类含量的测定

按HG/T 3519 规定的方法进行。

5.6 锌盐含量的测定

按HG/T 3534-2003中8.2规定的方法进行，取样量为2.50g，精确到0.0002g。

5.7 pH值的测定

按GB/T 22592 规定的方法进行。

5.8 密度的测定

按GB/T 22594-2008中第3章规定的方法进行。

5.9 平均腐蚀速率的测定

按GB/T 18175 规定的方法进行。试验条件采用：试验温度（45±1）℃，试片旋转速度75r/min，试验时间72h。以供应商提供的复合阻垢缓蚀剂为主剂的水处理方案且在推荐使用的商品浓度下进行试验。

5.10 阻碳酸钙垢率的测定

按附录B的规定进行。

6 检验规则

6.1 检验分类和检验项目

水处理剂复合阻垢缓蚀剂产品的检验分为准入、入库、抽查和仲裁检验四类。

- a) 准入检验项目为表1和表2中规定的所有项目和动态模拟评价数据；
- b) 入库检验项目为外观、总磷含量、亚磷酸含量、非挥发性固体含量、锌盐含量；
- c) 抽查检验项目为pH、密度、唑类、膦酸盐、阻碳酸钙垢率；
- d) 仲裁检验项目为平均腐蚀速率。

6.2 每批入厂的产品应附产品检验报告单和产品合格证，由质量检验部门按本标准要求进行检查。

6.3 产品按批进行检验，以出厂的批为单位组批。

6.4 按GB/T 6678第7.6条的规定确定采样单元数。

采样时先充分搅匀，用玻璃或聚乙烯塑料取样管插入桶深三分之二处采样，总量不少于1000mL，充分混匀，分装于两个清洁、干燥的塑料瓶中，密封，瓶上贴标签，注明：生产厂家、产品名称、批号、采样日期和地点、采样者姓名。一瓶供检验用，另一瓶保存三个月备查。

6.5 按GB/T 8170 中修约值比较法进行判定。

6.6 检验结果如有一项指标不符合本标准的要求时，应重新自两倍量的包装单元中采样进行检查，核验结果有一项指标不符合本标准的要求时，整批产品不合格。

6.7 当供需双方因产品质量发生异议时，可按照《中华人民共和国产品质量法》的规定办理。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 水处理剂复合阻垢缓蚀剂的包装桶上应涂刷牢固、清晰的标志，内容包括：生产厂名、产品名称、商标、批号或生产日期、净质量、产品质量符合本标准的证明及标准命名和本标准编号、厂址及GB/T 191规定的“向上”和“怕热”标志。

7.2 每批入厂的水处理剂复合阻垢缓蚀剂应附有质量合格证，内容包括：生产厂名、产品名称、质量数据、商标、批号或生产日期、净重、产品质量符合本标准的证明及标准命名及本标准编号。

7.3 水处理剂复合阻垢缓蚀剂采用聚乙烯塑料桶包装，每桶净重25kg、200kg、250kg或1000kg。

7.4 运输时严防曝晒，贮存在阴凉、通风干燥的库房里。避免与强碱并贮混运。

7.5 水处理剂 复合阻垢缓蚀剂的贮存期为十个月。

8 安全

水处理剂复合阻垢缓蚀剂对皮肤和眼睛具有一定的腐蚀性和刺激性，操作人员进行作业时，应戴防护手套和眼镜，避免与皮肤直接接触。

附录 A (规范性附录)

亚磷酸含量的测定 碘量法

A.1 范围

本附录规定了水处理剂 复合阻垢缓蚀剂中亚磷酸含量测定的试验方法。

本方法适用于水处理剂 复合阻垢缓蚀剂中亚磷酸含量的测定。

A.2 方法提要

在pH 7.0~7.5条件下,亚磷酸被碘氧化成正磷酸,用硫代硫酸钠滴定过量的碘,从而测出亚磷酸含量。

A.3 试剂和材料

A.3.1 五硼酸铵 ($\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): 饱和溶液 (25℃)。

A.3.2 碘标准溶液: $c(1/2\text{I}_2)$ 约 0.1mol/L。

A.3.3 硫酸溶液: 1+3。

A.3.4 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 约 0.1mol/L。

A.3.5 淀粉指示液: 5g/L。

A.3.6 氢氧化钠溶液: 约1.0mol/L。

A.4 分析步骤

称取试样2.5g,精确到0.0002g,置于250mL碘量瓶中,加50.0mL水,加入6.0mL (6mL为一般加入量或参见附录C) 氢氧化钠溶液,然后加入25.0mL五硼酸铵饱和溶液。用移液管加入25.00mL碘溶液,立即盖好瓶塞,水封。于(25±2)℃下(可用恒温水浴控制)暗处放置15min,加入15mL硫酸溶液,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色时,加入3mL淀粉指示液,继续滴定至蓝色消失即为终点。同时做空白试验。

A.5 结果计算

亚磷酸(以 PO_3^{3-} 计)含量以质量分数 w_1 计,数值以%表示。按式(A.1)计算:

$$w_1 = \frac{(V_0/1000 - V_1/1000)cM/2}{m} \times 100 \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

V_0 —空白试验时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 —测定试样时消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c —硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M —亚磷酸根的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=78.96$);

m —试料的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后三位。

A.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于0.08%。

附录 B
（规范性附录）
阻碳酸钙垢率的测定

B.1 范围

本附录规定了水处理剂复合阻垢缓蚀剂中阻碳酸钙垢率测定的试验方法。

本方法适用于水处理剂复合阻垢缓蚀剂中阻碳酸钙垢率的测定。

B.2 方法提要

以含有一定量碳酸氢根和钙离子的试验用水和复合阻垢缓蚀剂制备成试液。在加热条件下，促使碳酸氢钙加速分解为碳酸钙沉淀。达到稳定后测定试液中的钙离子浓度。钙离子浓度愈大，则该复合阻垢缓蚀剂的阻垢性能愈好。

B.3 试剂和材料

B.3.1 无水氯化钙。

B.3.2 碳酸氢钠。

B.3.3 钙盐贮备液：配制成含无水氯化钙115.52g/L的水溶液。该溶液钙离子（以 CaCO_3 计）质量浓度为100mg/mL。若实测值与规定值之差不在规定浓度值的 $\pm 5\%$ 范围内，应做相应调整。

B.3.4 碳酸盐贮备液：配制成含碳酸氢钠84.36g/L的水溶液。该溶液碳酸氢根（以 CaCO_3 计）质量浓度为100mg/mL。

B.3.5 试验药剂溶液：称取复合阻垢缓蚀剂原液5.00g，精确到0.0002g，定容到500mL容量瓶中，摇匀，备用。此复合阻垢缓蚀剂商品浓度为10.0mg/mL。

B.4 试验用水

B.4.1 配制水：配制成含钙离子（以 CaCO_3 计）质量浓度约为300mg/L，碳酸氢根（以 CaCO_3 计）质量浓度约为600mg/L的水质。

B.4.2 现场水：现场水可直接取工业补充用水，也可配制成与工业补充水各指标相近的水，还可以根据现场需要用工业补充水或配制的工业补充水补加必要的离子来达到循环水正常运行时达到的浓缩倍数相近的水质。

B.5 仪器和设备

B.5.1 恒温水浴：温度可控制在 $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

B.5.2 ACS型电子称：最大称量15kg，感量0.5g

B.5.3 烧杯：1000mL。

B.6 试样溶液的制备**B.6.1 配制水**

B.6.1.1 一次性配水的方法：在50L的容器中，先加10L蒸馏水，然后加90.0mL钙贮备液，搅拌均匀，在搅拌下，再加剩下的蒸馏水到30L，静置稳定2h。若钙离子（以 CaCO_3 计）质量浓度实测值与规定值之差不在规定浓度值的 $\pm 2\%$ 范围内，应做相应调整。

B.6.1.2 在1000mL烧杯中加入约500g一次性配水，用移液管加入4.0mL~10.0mL试验药剂溶液，搅拌均匀。在搅拌下用吸量管缓慢加入6.0mL的碳酸盐贮备液（边加边搅拌），然后用一次性配水补充到1000g。同时做空白试验。

注：为了尽量减少系统误差，推荐每次试验采用一次性配水的方法，然后分装到各个烧杯中进行评定试验。。

B.6.2 现场水

在1000mL烧杯中先加入约500g现场工业补充水，用移液管加入4.0mL~10.0mL试验药剂溶液，搅拌均匀。然后用现场工业补充水补充到1000g，搅拌均匀。同时做空白试验。

B.7 分析步骤

B.7.1 配制水

把配好试样溶液的 1000mL 烧杯放入温度已经升到 50℃ 的恒温水浴中，当温度升到 (80 ± 1)℃，开始计时，敞开恒温浓缩 2 倍。当烧杯中剩余的试样溶液为 505g~510g 时，把烧杯取出，放入凉水中冷却到室温。冷却后用双层定量滤纸干过滤，取滤液 50mL 按 GB/T 16632 规定方法测定 Ca^{2+} 含量，并测定滤液的 pH 值。同时做空白试验。

B.7.2 现场水

把 1000mL 配好试样溶液的烧杯放入温度已经升到 50℃ 的恒温水浴中，当温度升到 (80 ± 1)℃，开始计时，敞开恒温浓缩（浓缩倍数按实际运行要求确定）。当烧杯中剩余的试样溶液比试验终点时多 5g~10g 时，把烧杯取出，放入凉水中冷却到室温。冷却后用双层定量滤纸干过滤，取滤液 50mL 按 GB/T 16632 规定方法测定 Ca^{2+} 含量，并测定滤液的 pH 值。同时做空白试验。

B.8 结果计算

以百分率表示的阻碳酸钙垢率以 η 计，数值以%表示。按式 (B.1) 计算：

$$\eta = \frac{V_2 - V_0}{K \times V_1 - V_0} \times 100 \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

V_2 —加入试样的试液试验后测定钙离子所消耗EDTA标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

V_1 —试验前试验用水中测定钙离子所消耗EDTA标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

V_0 —未加试样的空白试液试验后测定钙离子所消耗EDTA标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)。

K —浓缩倍数。

计算结果表示到小数点后一位。

B.9 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 2%。

附录 C
(资料性附录)

复合阻垢缓蚀剂pH与氢氧化钠溶液的加入量关系

附录A在测定亚磷酸盐含量部分给出的加入氢氧化钠溶液的量是依据复合阻垢缓蚀剂的pH (10g/L水溶液), 一般情况下的加入量。下的氢氧化钠溶液的加入量关系列于表C. 1中。

表 C. 1 复合阻垢缓蚀剂pH与氢氧化钠溶液的加入量关系

复合阻垢缓蚀剂 pH (10g/L 水溶液)	氢氧化钠溶液加入量, mL
1. 65~1. 85	10. 0~8. 0
1. 85~2. 05	8. 0~6. 0
2. 05~2. 55*	6. 0~4. 0
2. 55~2. 95	4. 0~1. 0
2. 95~4. 50	1. 0~0. 0
注*: 复合阻垢缓蚀剂的 pH (10g/L 水溶液) 在 2. 55 和 2. 05 时分别各加入 6. 0mL、4. 0mL 氢氧化钠溶液, 然后加 25. 00mL 碘标液后, 溶液 pH 分别约为 7. 45、7. 25 和 7. 25, 7. 05	

如遇到复合阻垢缓蚀剂 pH (10g/L 水溶液) 不在上述范围的, 可通过用 1. 0mol/L 氢氧化钠溶液或 1. 0mol/L 盐酸溶液调节 pH=6. 8~7. 2 后再进行测定。