



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106830378 B

(45) 授权公告日 2020.11.10

(21) 申请号 201710099236.9

G01N 31/16 (2006.01)

(22) 申请日 2017.02.23

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103086524 A, 2013.05.08

申请公布号 CN 106830378 A

CN 105776591 A, 2016.07.20

CN 103708632 A, 2014.04.09

(43) 申请公布日 2017.06.13

CN 104261577 A, 2015.01.07

(73) 专利权人 山东化友水处理技术有限公司

CN 102680350 A, 2012.09.19

地址 250400 山东省济南市平阴县工业园区东区

武振峰.XY-1型缓蚀阻垢剂对工业水的缓蚀阻垢试验.《氯碱工业》.2005,(第2期),摘要,第1-4节.

(72) 发明人 段丽菊 张庆龙 要晓丽

审查员 马小玲

(74) 专利代理机构 济南诚智商标专利事务有限公司 37105

代理人 侯德玉

(51) Int.Cl.

C02F 5/14 (2006.01)

C02F 5/12 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

一种灰水阻垢剂的制备和筛选测试方法

(57) 摘要

本发明公开了一种灰水阻垢剂的制备和筛选测试方法,所述灰水阻垢剂,由下述重量百分比的原料配置而成:羟基乙叉二膦酸2%-10%,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸10%-15%,马来酸-丙烯酸共聚物20%-30%,水解聚马来酸酐10%-20%,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物5%-10%,膦酰基羧酸共聚物5%-15%,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物5%-10%,余量为纯净水。本发明制备的灰水阻垢剂具有耐钙性、耐pH性、耐高温性,具有很好的缓蚀阻垢性能,阻垢和防垢效果好,适用于灰水高温、高碱、高pH值的水质特性,特别适用于电厂除灰系统;本发明所筛选测试的灰水阻垢剂达到了预期的缓蚀阻垢效果,提高了水力除灰工作效率。

1. 一种灰水阻垢剂的制备方法,其特征是:所述灰水阻垢剂由下述重量百分比的原料配置而成:羟基乙叉二膦酸2%-10%,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸10%-15%,马来酸-丙烯酸共聚物20%-30%,水解聚马来酸酐10%-20%,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物5%-10%,膦酰基羧酸共聚物5%-15%,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物5%-10%,余量为纯净水;

所述羟基乙叉二膦酸和2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸活性物含量均为50%;

所述马来酸-丙烯酸共聚物,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物固体含量均为30%;

所述水解聚马来酸酐固体含量为40%;

主要包括下述步骤:

A、在反应釜中按照上述重量百分比配比加入羟基乙叉二膦酸,开启搅拌机边搅拌边加入上述重量百分比配比的2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物和丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物,余量用纯净水补齐;

B、在反应釜中将上述羟基乙叉二膦酸,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物和纯净水搅拌均匀后灌装塑料桶备用。

2. 如权利要求1所述一种灰水阻垢剂的制备方法制备的灰水阻垢剂的筛选测试方法,其特征是:包括如下步骤:

(1)灰水阻垢剂耐温性处理试验:将至少5种灰水阻垢剂的每种灰水阻垢剂100-120ml分别分成相等的两份;将至少5种灰水阻垢剂的一份50-60ml分别对应倒入至少5个水热釜中,将装有灰水阻垢剂50-60ml的至少5个水热釜依次放入温度为200-300℃烘箱中,装有灰水阻垢剂50-60ml的至少5个水热釜在该烘箱设定的同一温度加热30min,冷却;将至少5种灰水阻垢剂的另一份50-60ml备用分别待做灰水常温不加热阻垢率实验;

(2)阻垢率试液的制备:向至少5个500ml容量瓶中分别加入200-250ml三级分析用纯水;用滴定管分别再向所述至少5个500ml容量瓶中加入氯化钙标准溶液,使钙离子的量为115-125mg;再向所述至少5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)加热冷却后的至少5个灰水阻垢剂50ppm-100ppm;再向所述至少5个500ml容量瓶中分别加入硼砂缓冲溶液20-25ml,用滴定管再分别向所述至少5个500ml容量瓶中加入碳酸氢钠标准溶液,使得所述至少5个500ml容量瓶中碳酸氢根离子的量分别为355-370mg;

(3)空白试液的制备:除不加灰水阻垢剂药剂外,步骤同(2);

(4)阻垢率试验:将步骤(2)制成的至少5个500ml容量瓶中的阻垢率试液和步骤(3)制成的空白试液分别对应倒入至少5个阻垢率试液锥形瓶内和一个空白试液锥形瓶内,将分别装有阻垢率试液和空白试液的至少5个阻垢率试液锥形瓶和一个空白试液锥形瓶分别放置于79-81℃恒温水浴锅中,放置10h;冷却后将至少5个阻垢率试液锥形瓶中的阻垢率试液和一个空白试液锥形瓶中的空白试液分别用中速定量滤纸过滤得到阻垢率试液滤液和空白试液滤液备用;分别移取所述阻垢率试液滤液20-25ml置于至少5个250ml锥形瓶中,移取所述空白试液滤液20-25ml置于1个250ml空白试液锥形瓶中,再分别依次向装有阻垢率试液滤液的至少5个250ml锥形瓶和1个250ml空白试液滤液锥形瓶中内加入50-80ml三级用分

析纯水、3-5ml浓度为200g/L的氢氧化钾溶液和0.1g钙羧酸指示剂,用EDTA标液分别滴定到由紫红色变为亮蓝色即为终点;

(5) 药剂筛选:根据水处理剂阻垢性能数学模型分别计算至少5种灰水阻垢剂在同一加热温度下阻垢率数据,比较至少5种灰水阻垢剂在同一加热温度下阻垢率高低,并筛选出阻垢率高的一个灰水阻垢剂;

所述至少5种灰水阻垢剂的另一份50-60ml分别做灰水常温不加热阻垢率实验的步骤同上述步骤(2)、(3)、(4);并根据水处理剂阻垢性能数学模型分别计算该至少5种灰水阻垢剂在常温不加热状态下的阻垢率数据;

所述水处理剂阻垢性能数学模型为:

以百分率表示的水处理剂阻垢性能按以下式(1)计算

$$\eta = (\rho_4 - \rho_3) / (0.240 - \rho_3) \times 100\% \quad \text{式(1)}$$

式(1)中 $\rho_4$ 为加入水处理药剂的试液试验后的 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的数值,单位为毫克每毫升;

$\rho_3$ 为未加入水处理药剂的试液试验后的 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的数值,单位为毫克每毫升;

0.240为试验前配制好的试液中 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的数值,单位为毫克每毫升;

$\text{Ca}^{2+}$ 的含量以质量浓度 $\rho$ 计,数值以mg/ml表示,按式(2)计算;

$$\rho = V_1 c M / V \quad \text{式(2)}$$

式(2)中 $V_1$ 为滴定中消耗EDTA标液的体积,单位为毫升;

$c$ 为EDTA标液的实际浓度准确数值,单位为摩尔每升;

$V$ 为所取氯化钙标液体积的数值,单位为毫升;

$M$ 为 $\text{Ca}^{2+}$ 摩尔质量的数值,单位为克每摩尔, $M=40.08$ ;

所述氯化钙标液配制方法如下:称取16.7g无水氯化钙溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;

所述碳酸氢钠标液配制方法如下:称取25.2g碳酸氢钠溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;所述碳酸氢钠标准溶液即为1ml含18.3mg  $\text{HCO}_3^-$ 的碳酸氢钠溶液;

所述硼砂缓冲溶液配制方法如下:称取3.8g十水四硼酸钠溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;

所述硼砂缓冲溶液pH为8.8-9.2,浓度为0.01mol/L;

所述氯化钙标液标定方法如下:移取3-5ml氯化钙标液置于250ml锥形瓶中,依次加入50-80ml三级用分析纯水、3-5ml氢氧化钾溶液和0.1g钙羧酸指示剂,用EDTA标液滴定到由紫红色变为亮蓝色即为终点;

所述碳酸氢钠标液标定方法如下:移取3-5ml碳酸氢钠标液置于250ml锥形瓶中,依次加入50-80ml三级用分析纯水、滴加3-5滴溴甲酚绿-甲基红指示液,用盐酸标准滴定溶液滴定由浅蓝色变为紫色即为终点。

## 一种灰水阻垢剂的制备和筛选测试方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于一种阻垢剂的制备和筛选测试方法,特别是属于一种灰水阻垢剂的制备和筛选测试方法。

### 背景技术

[0002] 目前,中国的电力仍旧是以燃煤为主的发电结构,因此粉煤灰的处理问题很突出,主要有两种处理方式,一是采取干除灰,在缺水地区应用较多;二是采用水力除灰方式排至储灰场存放。利用水力除灰系统将灰和渣送到灰场是比较经济的方法,这也是目前中国主要的一种除灰方式。但是在采用水力除灰时,由于灰水中含有的结垢因子 $\text{Ca}^{2+}$ 与水中 $\text{CO}_3^{2-}$ 作用产生 $\text{CaCO}_3$ 沉积在冲灰管内壁上,随着运行时间的增加,冲灰管内壁结垢将越来越严重,如不进行处理,轻则减少排灰量,增加输灰电耗,严重时可能造成排灰困难,直接威胁电力生产的正常进行。冲灰管内壁防垢有多种措施,如炉烟处理、加酸调pH法、高频电场法、管材法、投加阻垢剂等,随着技术进步和生产实际的迫切要求,冲灰管防垢技术有了较大的发展,投加阻垢剂法是目前普遍使用的方法。但是由于灰水的特殊水质要求,灰水的 $\text{Ca}^{2+}$ 离子和pH值都较一般的工业用水高得多,实际使用过程中灰水系统的压力为4.0~8.0MPa,灰水温度一般为150~300℃,而灰水阻垢剂的耐钙性、耐pH性、耐高温性都有一定的限制,部分灰水阻垢剂在灰水实际高pH、不同高温使用条件下阻垢率就会出现降低的问题。如何制备一种灰水阻垢剂并快速、简单的在实际灰水温度成垢条件下筛选测试出阻垢性能好的灰水阻垢剂配方,使所投加的灰水阻垢剂达到预期的缓蚀阻垢效果,避免所投加的灰水阻垢剂在实际灰水温度成垢条件下出现阻垢率降低而影响水力除灰的现象是需要解决的问题。

### 发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种灰水阻垢剂的制备方法。本发明制备的灰水阻垢剂能具有耐钙性、耐pH性、耐高温性,同时能具有很好的缓蚀阻垢性能,特别能适用于电厂除灰系统。本发明所要解决的另一个技术问题是:提供该种灰水阻垢剂的筛选测试方法,使用该灰水阻垢剂的筛选测试方法不仅能快速、简单的模拟在灰水温度实际成垢条件下筛选测试出阻垢性能好的灰水阻垢剂,使所投加的灰水阻垢剂能达到预期的缓蚀阻垢效果;还能避免所投加的灰水阻垢剂在灰水温度实际成垢条件下出现阻垢率降低而影响水力除灰效果的现象发生,能提高水力除灰工作效率。

[0004] 本发明解决上述技术问题的技术方案是:

[0005] 一种灰水阻垢剂的制备方法,其特征是:所述灰水阻垢剂由下述重量百分比的原料配置而成:羟基乙叉二膦酸2%-10%,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸10%-15%,马来酸-丙烯酸共聚物20%-30%,水解聚马来酸酐10%-20%,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物5%-10%,膦酰基羧酸共聚物5%-15%,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物5%-10%,余量为纯净水;

[0006] 所述羟基乙叉二膦酸和2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸活性物含量均为50%;

[0007] 所述马来酸-丙烯酸共聚物,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物固体含量均为30%;

[0008] 所述水解聚马来酸酐固体含量为40%;

[0009] 主要包括下述步骤:

[0010] A、在反应釜中按照上述重量百分比配比加入羟基乙叉二膦酸,开启搅拌机边搅拌边加入上述重量百分比配比的2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物和丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物,余量用纯净水补齐;

[0011] B、在反应釜中将上述羟基乙叉二膦酸,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物和纯净水搅拌均匀后灌装塑料桶备用。

[0012] 一种灰水阻垢剂的筛选测试方法,其特征是:包括如下步骤:

[0013] (1)灰水阻垢剂耐温性处理试验:将至少5种灰水阻垢剂的每种灰水阻垢剂100-120ml分别分成相等的两份;将至少5种灰水阻垢剂的一份50-60ml分别对应倒入至少5个水热釜中,将装有灰水阻垢剂50-60ml的至少5个水热釜依次放入温度为200-300℃烘箱中,装有灰水阻垢剂50-60ml的至少5个水热釜在该烘箱设定的同一温度加热30min,冷却;将至少5种灰水阻垢剂的另一份50-60ml备用分别待做灰水常温不加热阻垢率实验;

[0014] (2)阻垢率试液的制备:向至少5个500ml容量瓶中分别加入200-250ml三级分析用纯水;用滴定管分别再向所述至少5个500ml容量瓶中加入氯化钙标准溶液,使钙离子的量为115-125mg;再向所述至少5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)加热冷却后的至少5个灰水阻垢剂50ppm-100ppm;再向所述至少5个500ml容量瓶中分别加入硼砂缓冲溶液20-25ml,用滴定管再分别向所述至少5个500ml容量瓶中加入碳酸氢钠标准溶液,使得所述至少5个500ml容量瓶中碳酸氢根离子的量分别为355-370mg;

[0015] (3)空白试液的制备:除不加灰水阻垢剂外,步骤同(2);

[0016] (4)阻垢率试验:将步骤(2)制成的至少5个500ml容量瓶中的阻垢率试液和步骤(3)制成的空白试液分别对应倒入至少5个阻垢率试液锥形瓶内和一个空白试液锥形瓶内,将分别装有阻垢率试液和空白试液的至少5个阻垢率试液锥形瓶和一个空白试液锥形瓶分别放置于79-81℃恒温水浴锅中,放置10h;冷却后将至少5个阻垢率试液锥形瓶中的阻垢率试液和一个空白试液锥形瓶中的空白试液分别用中速定量滤纸过滤得到阻垢率试液滤液和空白试液滤液备用;分别移取所述阻垢率试液滤液20-25ml置于至少5个250ml锥形瓶中,移取所述空白试液滤液20-25ml置于1个250ml空白试液锥形瓶中,再分别依次向装有阻垢率试液滤液的至少5个250ml锥形瓶和1个250ml空白试液滤液锥形瓶中加入50-80ml三级用分析纯水、3-5ml浓度为200g/L的氢氧化钾溶液和0.1g钙羧酸指示剂,用EDTA标液分别滴定到由紫红色变为亮蓝色即为终点;

[0017] (5)药剂筛选:根据水处理剂阻垢性能数学模型分别计算至少5种灰水阻垢剂在同一加热温度下阻垢率数据,比较至少5种灰水阻垢剂在同一加热温度下阻垢率高低,并筛选出阻垢率高的一个灰水阻垢剂;

[0018] 所述水处理剂阻垢性能数学模型为:

[0019] 以百分率表示的水处理剂阻垢性能按以下式(1)计算

- [0020]  $\eta = (\rho_4 - \rho_3) / (0.240 - \rho_3) \times 100\%$  ... 式 (1)
- [0021] 式 (1) 中  $\rho_4$ —加入水处理药剂的试液试验后的钙 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 浓度的数值, 单位为毫克每毫升, mg/ml;
- [0022]  $\rho_3$ —未加入水处理药剂的试液试验后的钙 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 浓度的数值, 单位为毫克每毫升, mg/ml;
- [0023] 0.240—试验前配制好的试液中钙 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 浓度的数值, 单位为毫克每毫升, mg/ml;
- [0024] 钙离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 的含量以质量浓度  $\rho$  计, 数值以 mg/ml 表示, 按式 (2) 计算;
- [0025]  $\rho = V_1 c M / V$  ... 式 (2)
- [0026] 式 (2) 中  $V_1$ —滴定中消耗 EDTA 标液的体积, 单位为毫升 (ml);
- [0027]  $c$ —EDTA 标液的实际浓度准确数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);
- [0028]  $V$ —所取氯化钙标液体积的数值, 单位为毫升 (ml);
- [0029]  $M$ —钙 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol), ( $M=40.08$ );
- [0030] 所述至少 5 种灰水阻垢剂的另一份 50–60ml 分别做灰水常温不加热阻垢率实验的步骤同上述步骤 (2)、(3)、(4); 并根据水处理剂阻垢性能数学模型分别计算该至少 5 种灰水阻垢剂在常温不加热状态下的阻垢率数据;
- [0031] 所述氯化钙标液配制方法如下: 称取 16.7g 无水氯化钙溶于水中并定容到 1000ml 容量瓶中;
- [0032] 所述碳酸氢钠标液配制方法如下: 称取 25.2g 碳酸氢钠溶于水中并定容到 1000ml 容量瓶中; 所述碳酸氢钠标准溶液即为 1ml 含 18.3mg  $\text{HCO}_3^-$  的碳酸氢钠溶液;
- [0033] 所述硼砂缓冲溶液配制方法如下: 称取 3.8g 十水四硼酸钠溶于水中并定容到 1000ml 容量瓶中;
- [0034] 所述氯化钙标液标定方法如下: 移取 3–5ml 氯化钙标液置于 250ml 锥形瓶中, 依次加入 50–80ml 三级用分析纯水、3–5ml 氢氧化钾溶液和 0.1g 钙羧酸指示剂, 用 EDTA 标液滴定到由紫红色变为亮蓝色即为终点;
- [0035] 所述碳酸氢钠标液标定方法如下: 移取 3–5ml 碳酸氢钠标液置于 250ml 锥形瓶中, 依次加入 50–80ml 三级用分析纯水、滴加 3–5 滴溴甲酚绿–甲基红指示液, 用盐酸标准滴定溶液滴定由浅蓝色变为紫色即为终点;
- [0036] 所述硼砂缓冲溶液 pH 为 8.8–9.2, 浓度为 0.01mol/L。
- [0037] 发明人认为:
- [0038] 羟基乙叉二膦酸 (HEDP):
- [0039] 羟基乙叉二膦酸是一种有机磷系列的阻垢缓蚀剂, 具有良好的阻垢缓蚀性能, 由于 C–P 键很牢固, 有较高的化学稳定性和热稳定性, 在高温、高 pH 值条件下也难水解; 耐酸碱性、耐氯氧化性能较其它有机磷酸好。HEDP 中的膦酸根对  $\text{Ca}^{2+}$  具有很强的螯合能力, 同时对硅垢的抑制能力也很好, 因而 HEDP 具较好的阻垢效果并具明显的溶限效应, 当和 2–膦酸丁烷–1, 2, 4–三羧酸, 马来酸–丙烯酸共聚物, 水解聚马来酸酐, 丙烯酸–丙烯酸羟丙酯共聚物, 膦酰基羧酸共聚物, 丙烯酸–2–丙烯酰胺–2–甲基丙磺酸共聚物复配使用时, 表现出理想的阻垢效果并具明显的溶限协同效应; 由于含 (–OH) 基团, 与 POCA 复配使用可以增强其磷酸钙垢阻垢效果。
- [0040] 2–膦酸丁烷–1, 2, 4–三羧酸 (PBTCA):

[0041] PBTCA是一种有机膦酸,分子中含有一个膦酸基,还含有三个羧基,是一种高效阻垢剂,即使在很苛刻的条件下也能发挥很强的阻垢作用;在高温、高硬度、高碱度情况下,阻垢性能优于其他有机膦酸盐,阻碳酸钙垢的效果十分优良,尤其是在使用剂量低的情况下,是低分子阻垢剂中效果最好的,并且具有一定的缓蚀性能。且含磷量低,与HEDP复配使用可以有效的降低磷含量,适应目前环保要求的低磷阻垢剂配方,并且能减少阻垢剂的用量降低成本。

[0042] 马来酸-丙烯酸共聚物(MA/AA):

[0043] 是一种低分子量的聚电解质,含有羧酸基弱酸性基团,对碳酸盐垢的抑制作用很强,热稳定性高,可在300℃高温等恶劣条件下使用,与2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸复配具有良好的相容性和协同增效作用,在高温、高硬度、高碱度情况下,阻垢性能增强;同时对包括磷酸盐在内的水垢的生成具有良好的抑制作用;还与有机膦酸盐HEDP等复配使用。

[0044] 水解聚马来酸酐(HPMA):

[0045] HPMA是一种低分子量聚电解质,化学稳定性及热稳定性高。在高温和高pH下有明显的溶限效应。在300℃以下对碳酸盐仍具有良好的阻垢分散效果,阻垢时间可达100h。主要起作用的是-COOH基团,它对 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等离子具有较强的螯合能力,不仅有分散和凝聚作用,还能在无机垢结晶过程中能够干扰晶格的正常排列,从而达到阻垢和防垢的目的。与2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸、马来酸-丙烯酸共聚物复配在高温和高pH下有明显的溶限效应及阻垢和防垢效果增强。

[0046] 丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物:

[0047] 丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物含有-COOH和-OH,羧酸基属弱酸性基团,对碳酸盐垢的抑制作用很强。羟基作为亲水基团对抑制磷酸盐垢有一定功效。且在较高温和碱性条件下仍具有良好的阻垢分散作用,与HPMA共用阻垢和防垢协同效应增强。

[0048] 膦酰基羧酸共聚物(POCA):

[0049] POCA结构中含有膦酰基,具有缓蚀性能,含有羧基、酯基和磺酸基,具有阻垢分散性能;由于多种官能团的有机结合,使得膦酰基羧基共聚物既具有优异的阻垢性能,又具有良好的分散氧化铁颗粒和稳定金属离子性能;同时还兼有较好的缓蚀性能,呈现出多功能的特点。对循环冷却水中的碳酸钙、磷酸钙垢有很好的分散性能,并且对硫酸钡和硫酸锶及硅垢的沉积有良好的抑制作用。POCA和有机膦酸(如HEDP、PBTCA)共聚物(如HPMA、MA/AA)复配具有阻垢分散性能增效作用。

[0050] 丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物:

[0051] 丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物具有在碱性水溶液中分散铁、锌氢氧化物和碳酸钙、磷酸钙的优良性能,具有磺酸基团,为强酸性基团,能提高聚合物抗阳离子沉淀的能力,稳定锌盐,抑制磷酸盐形成以及对氧化铁有良好的分散能力。适用于高温、高碱、高钙型的灰水水质,且与2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物复配有良好的协同效应。

[0052] 本发明将有机磷酸系列阻垢剂HEDP、PBTCA和聚羧酸型聚合物阻垢剂HPMA、POCA、丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物等复配使用,有机磷酸系列的阻垢剂和聚羧酸系列阻垢剂复配使用,由于磷酸系列阻垢剂稳定性强,而聚羧酸型阻垢剂因其结构中具有羧基、羟基、磺酸基等官能团,具有很好的水溶性,能与水中金属离子(如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等)形成稳定的水溶性

配合物,对钙垢、硅垢等具有较好的分散性能,复配之后有很好的协同效应,对钙垢、硅垢的分散性能增强。另外灰水阻垢剂由于灰水特殊的水质要求阻垢剂耐高温,本发明选用的聚合物适用于高温条件下的阻垢和防垢。

[0053] 本发明有益效果是:本发明制备的灰水阻垢剂均为液体产品复配而成,制备工序简单易生产,不需要加热处理;且本发明特别针对灰水高温、高碱、高pH值的水质特性而筛选配方,以阻碳酸钙垢为主、硫酸钙、磷酸钙等为辅;本发明制备的灰水阻垢剂具有耐钙性、耐pH性、耐高温性,同时具有很好的缓蚀阻垢性能,阻垢和防垢效果好,特别适用于电厂除灰系统。同时本发明设置了灰水阻垢剂耐温性试验,并取得了不同灰水阻垢剂在模拟不同灰水温度成垢条件下的阻垢率的数据,还取得了灰水阻垢剂在不加热灰水温度成垢条件下的阻垢率的数据;本发明可以快速、简单的通过列表进行数据比较筛选出适应不同灰水温度成垢条件的阻垢性能好的灰水阻垢剂;本发明的灰水阻垢剂筛选测试方法更贴近实际的不同灰水温度成垢使用条件,本发明的灰水阻垢剂筛选测试方法所筛选测试的灰水阻垢剂达到了预期的缓蚀阻垢效果;避免了所投加的灰水阻垢剂在灰水温度实际成垢条件下出现阻垢率降低而影响水力除灰效果现象的发生,提高了水力除灰工作效率。

## 具体实施方式

[0054] 下面通过具体实施例对本发明作进一步的详细描述。

### [0055] 实施例1

[0056] 一种灰水阻垢剂的制备方法,其特征是:所述灰水阻垢剂由下述重量百分比的原料配置而成:羟基乙叉二膦酸2%,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸14%,马来酸-丙烯酸共聚物28%,水解聚马来酸酐16%,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物5%,膦酰基羧酸共聚物9%,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物7%,余量为纯净水;

[0057] 所述羟基乙叉二膦酸和2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸活性物含量均为50%;

[0058] 所述马来酸-丙烯酸共聚物,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物固体含量均为30%;

[0059] 所述水解聚马来酸酐固体含量为40%;

[0060] 主要包括下述步骤:

[0061] A、在反应釜中按照上述重量百分比配比加入羟基乙叉二膦酸,开启搅拌机边搅拌边加入上述重量百分比配比的2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物和丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物,余量用纯净水补齐;

[0062] B、在反应釜中将上述羟基乙叉二膦酸,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物和纯净水搅拌均匀后灌装塑料桶备用。

[0063] 一种灰水阻垢剂的筛选测试方法,其特征是:包括如下步骤:

[0064] (1)灰水阻垢剂耐温性处理试验:将上述一种灰水阻垢剂的制备方法制备的5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂的每种灰水阻垢剂100ml分别分成相等的两份;将5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂的一份50ml分别对应倒入5个的水热釜中,将装有灰水阻垢剂50ml的5个水热釜依次放入温度为200℃

烘箱中进行加热30min,冷却;将5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂的另一份50ml备用分别待做灰水常温不加热阻垢率实验;

[0065] (2)阻垢率试液的制备:向5个500ml容量瓶中分别加入200ml三级分析用纯水;用滴定管分别再向所述5个500ml容量瓶中加入氯化钙标准溶液,使钙离子的量为115mg;再向所述5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)加热冷却后的5个灰水阻垢剂50ppm;再向所述5个500ml容量瓶中分别加入硼砂缓冲溶液20ml,用滴定管再分别向所述5个500ml容量瓶中加入碳酸氢钠标准溶液,使得所述5个500ml容量瓶中碳酸氢根离子的量分别为355mg;

[0066] (3)空白试液的制备:除不加灰水阻垢剂外,步骤同(2);

[0067] (4)阻垢率试验:将步骤(2)制成的5个500ml容量瓶中的阻垢率试液和步骤(3)制成的空白试液分别对应倒入5个阻垢率试液锥形瓶内和一个空白试液锥形瓶内,将分别装有阻垢率试液和空白试液的5个阻垢率试液锥形瓶和一个空白试液锥形瓶分别放置于79℃恒温水浴锅中,放置10h;冷却后将5个阻垢率试液锥形瓶中的阻垢率试液和一个空白试液锥形瓶中的空白试液分别用中速定量滤纸过滤得到阻垢率试液滤液和空白试液滤液备用;分别移取所述阻垢率试液滤液20ml置于5个250ml锥形瓶中,移取所述空白试液滤液20ml置于1个250ml空白试液锥形瓶中,再分别依次向装有阻垢率试液滤液的5个250ml锥形瓶和1个250ml空白试液滤液锥形瓶中内加入50ml三级用分析纯水、3ml浓度为200g/L的氢氧化钾溶液和0.1g钙羧酸指示剂,用EDTA标液分别滴定到由紫红色变为亮蓝色即为终点;

[0068] (5)药剂筛选:根据水处理剂阻垢性能数学模型即

[0069] 以百分率表示的水处理剂阻垢性能按以下式(1)计算

[0070]  $\eta = (\rho_4 - \rho_3) / (0.240 - \rho_3) \times 100\% \dots \text{式(1)}$

[0071] 式(1)中 $\rho_4$ -加入水处理药剂的试液试验后的钙( $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的数值,单位为毫克每毫升,mg/ml;

[0072]  $\rho_3$ -未加入水处理药剂的试液试验后的钙( $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的数值,单位为毫克每毫升,mg/ml;

[0073] 0.240-试验前配制好的试液中钙( $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的数值,单位为毫克每毫升,mg/ml;

[0074] 钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )的含量以质量浓度 $\rho$ 计,数值以mg/ml表示,按式(2)计算;

[0075]  $\rho = V_1 c M / V \dots \text{式(2)}$

[0076] 式(2)中 $V_1$ -滴定中消耗EDTA标液的体积,单位为毫升(ml);

[0077]  $c$ -EDTA标液的实际浓度准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

[0078]  $V$ -所取氯化钙标液体积的数值,单位为毫升(ml);

[0079]  $M$ -钙( $\text{Ca}^{2+}$ )摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol), ( $M=40.08$ )

[0080] 分别计算5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂在同一200℃加热温度下阻垢率数据,比较5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂在同一200℃加热温度下阻垢率高低,并筛选出阻垢率高的一个灰水阻垢剂;

[0081] 所述至少5种灰水阻垢剂的另一份50-60ml分别做灰水常温不加热阻垢率实验的步骤同上述步骤(2)、(3)、(4),并将步骤(2)中的内容:再向所述5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)加热冷却后的5个灰水阻垢剂50ppm;更换为:再向所述5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)分别待做灰水常温阻垢率实验的5个灰水阻垢剂50ppm;并根据水处理剂阻垢性能数学模型分别计算该至少5种灰水阻垢剂在常温不加热状态下的阻垢率数

据;

[0082] 所述氯化钙标液配制方法如下:称取16.7g无水氯化钙溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;

[0083] 所述碳酸氢钠标液配制方法如下:称取25.2g碳酸氢钠溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;所述碳酸氢钠标准溶液即为1ml含18.3mg  $\text{HCO}_3^-$ 的碳酸氢钠溶液;

[0084] 所述硼砂缓冲溶液配制方法如下:称取3.8g十水四硼酸钠溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;

[0085] 所述氯化钙标液标定方法如下:移取3ml氯化钙标液置于250ml锥形瓶中,依次加入50ml三级用分析纯水、3ml氢氧化钾溶液和0.1g钙羧酸指示剂,用EDTA标液滴定到由紫红色变为亮蓝色即为终点;

[0086] 所述碳酸氢钠标液标定方法如下:移取3ml碳酸氢钠标液置于250ml锥形瓶中,依次加入50ml三级用分析纯水、滴加3滴溴甲酚绿-甲基红指示液,用盐酸标准滴定溶液滴定由浅蓝色变为紫色即为终点;

[0087] 所述硼砂缓冲溶液pH为8.8,浓度为0.01mol/L。

[0088] 实施例2

[0089] 一种灰水阻垢剂的制备方法,其特征是:所述灰水阻垢剂由下述重量百分比的原料配置而成:羟基乙叉二膦酸4%,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸10%,马来酸-丙烯酸共聚物30%,水解聚马来酸酐14%,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物8%,膦酰基羧酸共聚物6%,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物10%,余量为纯净水;

[0090] 所述羟基乙叉二膦酸和2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸活性物含量均为50%;

[0091] 所述马来酸-丙烯酸共聚物,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物固体含量均为30%;

[0092] 所述水解聚马来酸酐固体含量为40%;

[0093] 主要包括下述步骤:

[0094] A、在反应釜中按照上述的重量百分比配比加入羟基乙叉二膦酸,开启搅拌机边搅拌边加入上述的重量百分比配比的2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物和丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物,余量用纯净水补齐;

[0095] B、在反应釜中将上述羟基乙叉二膦酸,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物和纯净水搅拌均匀后灌装塑料桶备用。

[0096] 一种灰水阻垢剂的筛选测试方法,其特征是:包括如下步骤:

[0097] (1)灰水阻垢剂耐温性处理试验:将上述一种灰水阻垢剂的制备方法制备的5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂的每种灰水阻垢剂110ml分别分成相等的两份;将5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂的一份55ml分别对应倒入5个的水热釜中,将装有灰水阻垢剂55ml的5个水热釜依次放入温度为230℃烘箱中进行加热30min,冷却;将5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂的另一份55ml备用分别待做灰水常温不加热阻垢率实验;

[0098] (2)阻垢率试液的制备:向5个500ml容量瓶中分别加入225ml三级分析用纯水;用

滴定管分别再向所述5个500ml容量瓶中加入氯化钙标准溶液,使钙离子的量为120mg;再向所述5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)加热冷却后的5个灰水阻垢剂75ppm;再向所述5个500ml容量瓶中分别加入硼砂缓冲溶液25ml,用滴定管再分别向所述5个500ml容量瓶中加入碳酸氢钠标准溶液,使得所述5个500ml容量瓶中碳酸氢根离子的量分别为360mg;

[0099] (3)空白试液的制备:除不加灰水阻垢剂药剂外,步骤同(2);

[0100] (4)阻垢率试验:将步骤(2)制成的5个500ml容量瓶中的阻垢率试液和步骤(3)制成的空白试液分别对应倒入5个阻垢率试液锥形瓶内和一个空白试液锥形瓶内,将分别装有阻垢率试液和空白试液的5个阻垢率试液锥形瓶和一个空白试液锥形瓶分别放置于80℃恒温水浴锅中,放置10h;冷却后将5个阻垢率试液锥形瓶中的阻垢率试液和一个空白试液锥形瓶中的空白试液分别用中速定量滤纸过滤得到阻垢率试液滤液和空白试液滤液备用;分别移取所述阻垢率试液滤液25ml置于5个250ml锥形瓶中,移取所述空白试液滤液25ml置于1个250ml空白试液锥形瓶中,再分别依次向装有阻垢率试液滤液的5个250ml锥形瓶和1个250ml空白试液滤液锥形瓶中内加入60ml三级用分析纯水、4ml浓度为200g/L的氢氧化钾溶液和0.1g钙羧酸指示剂,用EDTA标液分别滴定到由紫红色变为亮蓝色即为终点;

[0101] (5)药剂筛选:根据水处理剂阻垢性能数学模型即

[0102] 以百分率表示的水处理剂阻垢性能按以下式(1)计算

[0103]  $\eta = (\rho_4 - \rho_3) / (0.240 - \rho_3) \times 100\% \dots$  式(1)

[0104] 式(1)中 $\rho_4$ -加入水处理药剂的试液试验后的钙( $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的数值,单位为毫克每毫升,mg/ml;

[0105]  $\rho_3$ -未加入水处理药剂的试液试验后的钙( $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的数值,单位为毫克每毫升,mg/ml;

[0106] 0.240-试验前配制好的试液中钙( $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的数值,单位为毫克每毫升,mg/ml;

[0107] 钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )的含量以质量浓度 $\rho$ 计,数值以mg/ml表示,按式(2)计算;

[0108]  $\rho = V_1 c M / V \dots$  式(2)

[0109] 式(2)中 $V_1$ -滴定中消耗EDTA标液的体积,单位为毫升(ml);

[0110]  $c$ -EDTA标液的实际浓度准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

[0111]  $V$ -所取氯化钙标液体积的数值,单位为毫升(ml);

[0112]  $M$ -钙( $\text{Ca}^{2+}$ )摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol),( $M=40.08$ )

[0113] 分别计算5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂在同一230℃加热温度下阻垢率数据,比较5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂在同一230℃加热温度下阻垢率高低,并筛选出阻垢率高的一个灰水阻垢剂;

[0114] 所述至少5种灰水阻垢剂的另一份55ml分别做灰水常温不加热阻垢率实验的步骤同上述步骤(2)、(3)、(4),并将步骤(2)中的内容:再向所述5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)加热冷却后的5个灰水阻垢剂75ppm;更换为:再向所述5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)分别待做灰水常温阻垢率实验的5个灰水阻垢剂75ppm;并根据水处理剂阻垢性能数学模型分别计算该至少5种灰水阻垢剂在常温不加热状态下的阻垢率数据;

[0115] 所述氯化钙标液配制方法如下:称取16.7g无水氯化钙溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;

[0116] 所述碳酸氢钠标液配制方法如下:称取25.2g碳酸氢钠溶于水中并定容到1000ml

容量瓶中;所述碳酸氢钠标准溶液即为1ml含18.3mg  $\text{HCO}_3^-$ 的碳酸氢钠溶液;

[0117] 所述硼砂缓冲溶液配制方法如下:称取3.8g十水四硼酸钠溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;

[0118] 所述氯化钙标液标定方法如下:移取4ml氯化钙标液置于250ml锥形瓶中,依次加入60ml三级用分析纯水、4ml氢氧化钾溶液和0.1g钙羧酸指示剂,用EDTA标液滴定到由紫红色变为亮蓝色即为终点;

[0119] 所述碳酸氢钠标液标定方法如下:移取4ml碳酸氢钠标液置于250ml锥形瓶中,依次加入60ml三级用分析纯水、滴加4滴溴甲酚绿-甲基红指示液,用盐酸标准滴定溶液滴定由浅蓝色变为紫色即为终点;

[0120] 所述硼砂缓冲溶液pH为9.0,浓度为0.01mol/L。

[0121] 实施例3

[0122] 一种灰水阻垢剂的制备方法,其特征是:所述灰水阻垢剂由下述重量百分比的原料配置而成:羟基乙叉二膦酸6%,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸15%,马来酸-丙烯酸共聚物20%,水解聚马来酸酐20%,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物7%,膦酰基羧酸共聚物7%,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物6%,余量为纯净水;

[0123] 所述羟基乙叉二膦酸和2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸活性物含量均为50%;

[0124] 所述马来酸-丙烯酸共聚物,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物固体含量均为30%;

[0125] 所述水解聚马来酸酐固体含量为40%;

[0126] 主要包括下述步骤:

[0127] A、在反应釜中按照上述的重量百分比配比加入羟基乙叉二膦酸,开启搅拌机边搅拌边加入上述的重量百分比配比的2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物和丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物,余量用纯净水补齐;

[0128] B、在反应釜中将上述羟基乙叉二膦酸,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物和纯净水搅拌均匀后灌装塑料桶备用。

[0129] 一种灰水阻垢剂的筛选测试方法,其特征是:包括如下步骤:

[0130] (1)灰水阻垢剂耐温性处理试验:将上述一种灰水阻垢剂的制备方法制备的5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂的每种灰水阻垢剂110ml分别分成相等的两份;将5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂的一份55ml分别对应倒入5个的水热釜中,将装有灰水阻垢剂55ml的5个水热釜依次放入温度为260℃烘箱中进行加热30min,冷却;将5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂的另一份55ml备用分别待做灰水常温不加热阻垢率实验;

[0131] (2)阻垢率试液的制备:向5个500ml容量瓶中分别加入225ml三级分析用纯水;用滴定管分别再向所述5个500ml容量瓶中加入氯化钙标准溶液,使钙离子的量为120mg;再向所述5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)加热冷却后的5个灰水阻垢剂90ppm;再向所述5个500ml容量瓶中分别加入硼砂缓冲溶液25ml,用滴定管再分别向所述5个500ml容量瓶中加入碳酸氢钠标准溶液,使得所述5个500ml容量瓶中碳酸氢根离子的量分别为365mg;

[0132] (3)空白试液的制备:除不加灰水阻垢剂药剂外,步骤同(2);

[0133] (4)阻垢率试验:将步骤(2)制成的5个500ml容量瓶中的阻垢率试液和步骤(3)制成的空白试液分别对应倒入5个阻垢率试液锥形瓶内和一个空白试液锥形瓶内,将分别装有阻垢率试液和空白试液的5个阻垢率试液锥形瓶和一个空白试液锥形瓶分别放置于80℃恒温水浴锅中,放置10h;冷却后将5个阻垢率试液锥形瓶中的阻垢率试液和一个空白试液锥形瓶中的空白试液分别用中速定量滤纸过滤得到阻垢率试液滤液和空白试液滤液备用;分别移取所述阻垢率试液滤液25ml置于5个250ml锥形瓶中,移取所述空白试液滤液25ml置于1个250ml空白试液锥形瓶中,再分别依次向装有阻垢率试液滤液的5个250ml锥形瓶和1个250ml空白试液滤液锥形瓶中内加入70ml三级用分析纯水、5ml浓度为200g/L的氢氧化钾溶液和0.1g钙羧酸指示剂,用EDTA标液分别滴定到由紫红色变为亮蓝色即为终点;

[0134] (5)药剂筛选:根据水处理剂阻垢性能数学模型即

[0135] 以百分率表示的水处理剂阻垢性能按以下式(1)计算

[0136]  $\eta = (\rho_4 - \rho_3) / (0.240 - \rho_3) \times 100\% \dots \text{式(1)}$

[0137] 式(1)中 $\rho_4$ -加入水处理药剂的试液试验后的钙( $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的数值,单位为毫克每毫升,mg/ml;

[0138]  $\rho_3$ -未加入水处理药剂的试液试验后的钙( $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的数值,单位为毫克每毫升,mg/ml;

[0139] 0.240-试验前配制好的试液中钙( $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的数值,单位为毫克每毫升,mg/ml;

[0140] 钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )的含量以质量浓度 $\rho$ 计,数值以mg/ml表示,按式(2)计算;

[0141]  $\rho = V_1 c M / V \dots \text{式(2)}$

[0142] 式(2)中 $V_1$ -滴定中消耗EDTA标液的体积,单位为毫升(ml);

[0143]  $c$ -EDTA标液的实际浓度准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

[0144]  $V$ -所取氯化钙标液体积的数值,单位为毫升(ml);

[0145]  $M$ -钙( $\text{Ca}^{2+}$ )摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol),( $M=40.08$ )

[0146] 分别计算5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂在同一260℃加热温度下阻垢率数据,比较5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂在同一260℃加热温度下阻垢率高低,并筛选出阻垢率高的一个灰水阻垢剂;

[0147] 所述至少5种灰水阻垢剂的另一份55ml分别做灰水常温不加热阻垢率实验的步骤同上述步骤(2)、(3)、(4),并将步骤(2)中的内容:再向所述5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)加热冷却后的5个灰水阻垢剂90ppm;更换为:再向所述5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)分别待做灰水常温阻垢率实验的5个灰水阻垢剂90ppm;并根据水处理剂阻垢性能数学模型分别计算该至少5种灰水阻垢剂在常温不加热状态下的阻垢率数据;

[0148] 所述氯化钙标液配制方法如下:称取16.7g无水氯化钙溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;

[0149] 所述碳酸氢钠标液配制方法如下:称取25.2g碳酸氢钠溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;所述碳酸氢钠标准溶液即为1ml含18.3mg  $\text{HCO}_3^-$ 的碳酸氢钠溶液;

[0150] 所述硼砂缓冲溶液配制方法如下:称取3.8g十水四硼酸钠溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;

[0151] 所述氯化钙标液标定方法如下:移取5ml氯化钙标液置于250ml锥形瓶中,依次加

入70ml三级用分析纯水、5ml氢氧化钾溶液和0.1g钙羧酸指示剂,用EDTA标液滴定到由紫红色变为亮蓝色即为终点;

[0152] 所述碳酸氢钠标液标定方法如下:移取5ml碳酸氢钠标液置于250ml锥形瓶中,依次加入70ml三级用分析纯水、滴加5滴溴甲酚绿-甲基红指示液,用盐酸标准滴定溶液滴定由浅蓝色变为紫色即为终点;

[0153] 所述硼砂缓冲溶液pH为9.1,浓度为0.01mol/L。

[0154] 实施例4

[0155] 一种灰水阻垢剂的制备方法,其特征是:所述灰水阻垢剂由下述重量百分比的原料配置而成:羟基乙叉二膦酸10%,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸12%,马来酸-丙烯酸共聚物24%,水解聚马来酸酐12%,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物6%,膦酰基羧酸共聚物10%,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物5%,余量为纯净水;

[0156] 所述羟基乙叉二膦酸和2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸活性物含量均为50%;

[0157] 所述马来酸-丙烯酸共聚物,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物固体含量均为30%;

[0158] 所述水解聚马来酸酐固体含量为40%;

[0159] 主要包括下述步骤:

[0160] A、在反应釜中按照上述的重量百分比配比加入羟基乙叉二膦酸,开启搅拌机边搅拌边加入上述的重量百分比配比的2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物和丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物,余量用纯净水补齐;

[0161] B、在反应釜中将上述羟基乙叉二膦酸,2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸,马来酸-丙烯酸共聚物,水解聚马来酸酐,丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物,膦酰基羧酸共聚物,丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物和纯净水搅拌均匀后灌装塑料桶备用。

[0162] 一种灰水阻垢剂的筛选测试方法,其特征是:包括如下步骤:

[0163] (1)灰水阻垢剂耐温性处理试验:将上述一种灰水阻垢剂的制备方法制备的5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂的每种灰水阻垢剂120ml分别分成相等的两份;将5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂的一份60ml分别对应倒入5个的水热釜中,将装有灰水阻垢剂60ml的5个水热釜依次放入温度为300℃烘箱中进行加热30min,冷却;将5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂的另一份60ml备用分别待做灰水常温不加热阻垢率实验;

[0164] (2)阻垢率试液的制备:向5个500ml容量瓶中分别加入250ml三级分析用纯水;用滴定管分别再向所述5个500ml容量瓶中加入氯化钙标准溶液,使钙离子的量为125mg;再向所述5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)加热冷却后的5个灰水阻垢剂100ppm;再向所述5个500ml容量瓶中分别加入硼砂缓冲溶液25ml,用滴定管再分别向所述5个500ml容量瓶中加入碳酸氢钠标准溶液,使得所述5个500ml容量瓶中碳酸氢根离子的量分别为370mg;

[0165] (3)空白试液的制备:除不加灰水阻垢剂药剂外,步骤同(2);

[0166] (4)阻垢率试验:将步骤(2)制成的5个500ml容量瓶中的阻垢率试液和步骤(3)制成的空白试液分别对应倒入5个阻垢率试液锥形瓶内和一个空白试液锥形瓶内,将分别装有阻垢率试液和空白试液的5个阻垢率试液锥形瓶和一个空白试液锥形瓶分别放置于81℃

恒温水浴锅中,放置10h;冷却后将5个阻垢率试液锥形瓶中的阻垢率试液和一个空白试液锥形瓶中的空白试液分别用中速定量滤纸过滤得到阻垢率试液滤液和空白试液滤液备用;分别移取所述阻垢率试液滤液25ml置于5个250ml锥形瓶中,移取所述空白试液滤液25ml置于1个250ml空白试液锥形瓶中,再分别依次向装有限阻垢率试液滤液的5个250ml锥形瓶和1个250ml空白试液滤液锥形瓶中内加入80ml三级用分析纯水、5ml浓度为200g/L的氢氧化钾溶液和0.1g钙羧酸指示剂,用EDTA标液分别滴定到由紫红色变为亮蓝色即为终点;

[0167] (5) 药剂筛选:根据水处理剂阻垢性能数学模型即

[0168] 以百分率表示的水处理剂阻垢性能按以下式(1)计算

[0169]  $\eta = (\rho_4 - \rho_3) / (0.240 - \rho_3) \times 100\% \dots$  式(1)

[0170] 式(1)中 $\rho_4$ -加入水处理药剂的试液试验后的钙( $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的数值,单位为毫克每毫升,mg/ml;

[0171]  $\rho_3$ -未加入水处理药剂的试液试验后的钙( $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的数值,单位为毫克每毫升,mg/ml;

[0172] 0.240-试验前配制好的试液中钙( $\text{Ca}^{2+}$ )浓度的数值,单位为毫克每毫升,mg/ml;

[0173] 钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )的含量以质量浓度 $\rho$ 计,数值以mg/ml表示,按式(2)计算;

[0174]  $\rho = V_1 c M / V \dots$  式(2)

[0175] 式(2)中 $V_1$ -滴定中消耗EDTA标液的体积,单位为毫升(ml);

[0176]  $c$ -EDTA标液的实际浓度准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

[0177]  $V$ -所取氯化钙标液体积的数值,单位为毫升(ml);

[0178]  $M$ -钙( $\text{Ca}^{2+}$ )摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol),( $M=40.08$ )

[0179] 分别计算5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂在同一300℃加热温度下阻垢率数据,比较5种GN-2124、GN-2125、GN-2126、GN-2127、GN-2128灰水阻垢剂在同一300℃加热温度下阻垢率高低,并筛选出阻垢率高的一个灰水阻垢剂;

[0180] 所述至少5种灰水阻垢剂的另一份60ml分别做灰水常温不加热阻垢率实验的步骤同上述步骤(2)、(3)、(4),并将步骤(2)中的内容:再向所述5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)加热冷却后的5个灰水阻垢剂100ppm;更换为:再向所述5个500ml容量瓶中依次相对应加入步骤(1)分别待做灰水常温阻垢率实验的5个灰水阻垢剂100ppm;并根据水处理剂阻垢性能数学模型分别计算该至少5种灰水阻垢剂在常温不加热状态下阻垢率数据;

[0181] 所述氯化钙标液配制方法如下:称取16.7g无水氯化钙溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;

[0182] 所述碳酸氢钠标液配制方法如下:称取25.2g碳酸氢钠溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;所述碳酸氢钠标准溶液即为1ml含18.3mg  $\text{HCO}_3^-$ 的碳酸氢钠溶液;

[0183] 所述硼砂缓冲溶液配制方法如下:称取3.8g十水四硼酸钠溶于水中并定容到1000ml容量瓶中;

[0184] 所述氯化钙标液标定方法如下:移取5ml氯化钙标液置于250ml锥形瓶中,依次加入80ml三级用分析纯水、5ml氢氧化钾溶液和0.1g钙羧酸指示剂,用EDTA标液滴定到由紫红色变为亮蓝色即为终点;

[0185] 所述碳酸氢钠标液标定方法如下:移取5ml碳酸氢钠标液置于250ml锥形瓶中,依次加入80ml三级用分析纯水、滴加5滴溴甲酚绿-甲基红指示液,用盐酸标准滴定溶液滴定

由浅蓝色变为紫色即为终点；

[0186] 所述硼砂缓冲溶液pH为9.2,浓度为0.01mol/L。

[0187] 本表是上述4个实施例所计算出的5种灰水阻垢剂阻垢率试验数据

[0188]

| 类别<br>药剂           | 移取体<br>积 | 滴定体积 | 滴定液浓度   | 钙离子浓度        | 阻垢率 % |
|--------------------|----------|------|---------|--------------|-------|
| GN-2124<br>常温不加热   | 25       | 6.97 | 0.02051 | 0.229184975  | 93.23 |
| GN-2125<br>常温不加热   | 25       | 7.08 | 0.02051 | 0.232801955  | 95.49 |
| GN-2126<br>常温不加热   | 25       | 7.01 | 0.02051 | 0.23050024   | 94.05 |
| GN-2127<br>常温不加热   | 25       | 7.11 | 0.02051 | 0.233788404  | 96.11 |
| GN-2128<br>常温不加热   | 25       | 6.90 | 0.02051 | 0.2268832161 | 91.79 |
| 空白试液               | 25       | 2.44 | 0.02051 | 0.080231182  |       |
| GN-2124<br>200℃加热后 | 25       | 6.84 | 0.02051 | 0.224910363  | 89.35 |
| GN-2125<br>200℃加热后 | 25       | 6.94 | 0.02051 | 0.228198526  | 91.67 |
| GN-2126<br>200℃加热后 | 25       | 6.79 | 0.02051 | 0.223266281  | 89.53 |
| GN-2127<br>200℃加热后 | 25       | 7.09 | 0.02051 | 0.233130771  | 95.70 |

[0189]

|                    |    |      |         |             |       |
|--------------------|----|------|---------|-------------|-------|
| GN-2128<br>200℃加热后 | 25 | 6.74 | 0.02051 | 0.2216222   | 88.50 |
| 空白试液               | 25 | 2.44 | 0.02051 | 0.080231182 |       |
| GN-2124<br>230℃加热后 | 25 | 6.79 | 0.02051 | 0.223266281 | 88.19 |
| GN-2125<br>230℃加热后 | 25 | 6.86 | 0.02051 | 0.225567996 | 89.81 |
| GN-2126<br>230℃加热后 | 25 | 6.68 | 0.02051 | 0.219649302 | 87.26 |
| GN-2127<br>230℃加热后 | 25 | 7.05 | 0.02051 | 0.231815506 | 94.88 |
| GN-2128<br>230℃加热后 | 25 | 6.69 | 0.02051 | 0.219978118 | 87.47 |
| 空白试液               | 25 | 2.44 | 0.02051 | 0.080231182 |       |
| GN-2124<br>260℃加热后 | 25 | 6.65 | 0.02051 | 0.218662853 | 84.94 |
| GN-2125<br>260℃加热后 | 25 | 6.79 | 0.02051 | 0.223266281 | 88.19 |
| GN-2126<br>260℃加热后 | 25 | 6.55 | 0.02051 | 0.21537469  | 84.59 |
| GN-2127<br>260℃加热后 | 25 | 6.95 | 0.02051 | 0.228527342 | 92.82 |
| GN-2128<br>260℃加热后 | 25 | 6.58 | 0.02051 | 0.216361139 | 85.20 |
| 空白试液               | 25 | 2.44 | 0.02051 | 0.080231182 |       |
| GN-2124<br>300℃加热后 | 25 | 6.56 | 0.02051 | 0.215703506 | 82.85 |
| GN-2125<br>300℃加热后 | 25 | 6.72 | 0.02051 | 0.220964567 | 86.56 |
| GN-2126<br>300℃加热后 | 25 | 6.50 | 0.02051 | 0.213730608 | 83.56 |

|        |                    |    |      |         |             |       |
|--------|--------------------|----|------|---------|-------------|-------|
| [0190] | GN-2127<br>300℃加热后 | 25 | 6.95 | 0.02051 | 0.228527342 | 92.82 |
|        | GN-2128<br>300℃加热后 | 25 | 6.56 | 0.02051 | 0.215703506 | 84.79 |

[0191] 通过上述的说明内容,本领域技术人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改都在本发明的保护范围之内。本发明的未尽事宜,属于本领域技术人员的公知常识。