

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90104611.6

C23F 11/14

C23F 11/18

C02F 5/12 C02F 5/08

[45]授权公告日 1997 年 10 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1036285C

[22]申请日 90.7.14 [24]颁证日 97.8.16

[21]申请号 90104611.6

[30]优先权

[32]89.7.14 [33]JP[31]183296 / 1989

[32]89.7.21 [33]JP[31]189060 / 89

[73]专利权人 株式会社片山化学工业研究所

地址 日本大阪

[72]发明人 片山荣 金田贞兴

丸龟和雄 浅井洋志

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 孙令华

[56]参考文献

CHA372282 1963.11.30

EPA0056180 1982. 7.21 B01D53 / 34

FRA2358473 1978. 2.10 C23F11 / 14

GBA762228 1956.11.25

USA3095862 1963. 1. 2 C23F011 / 00

USA3907612

USA4512552 1985. 4.23 C23F11 / 18

USA4717495 1988. 1. 5 C23F11 / 08

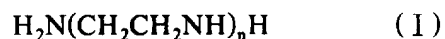
审查员 陈玉娥

权利要求书 2 页 说明书 39 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 用于纯水锅炉的水处理剂以及水处理方法

[57]摘要

用于锅炉的水处理剂，其中含有作为活性组分的能在水中放出脂族羟基羧酸离子的化合物以及下列通式 I 的聚胺或其酸加成盐：



(式中 n 为 2~5 的整数)。纯水或软水锅炉的水处理方法，该方法是使用上述活性组分来防止纯水或软水锅炉的水系统中的铁的腐蚀。

权 利 要 求 书

1.一种用于纯水锅炉抗蚀处理的水处理剂，其中包括作为活性组分的可以在水中释放出脂族羟基羧酸离子的化合物和下列通式 I 的聚胺或其酸加成盐



其中能释放出脂族羟基羧酸离子的化合物和通式 I 的聚胺的摩尔比是 12: 1 ~ 1: 10。

2.权利要求 1 的水处理剂，其中在水中可以释放出脂族羟基羧酸离子的化合物是柠檬酸、葡糖酸、苹果酸、甘露糖酸，以及它们的钠、钾或铵盐，以及葡糖酸- δ -内酯中的至少一种。

3.权利要求 1 的水处理剂，其中通式 I 的聚胺或其酸加成盐是二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺和其无机酸盐中的至少一种。

4.权利要求 1 的水处理剂，其中的能释放出脂族羟基羧酸离子的化合物和通式 (I) 的聚胺都是以其盐的形式存在的。

5.权利要求 1 的水处理剂，其中进一步含有水溶性分散剂。

6.权利要求 1 的水处理剂，其中还含有 $\text{C}_2 - 8$ 单胺。

7.一种纯水锅炉的水处理方法，该方法包括向纯水锅炉的水系统中各加入 0.2~50ppm 的一种能在水中释放出脂族羟基羧酸离子的化合物以及一种下列通式 I 的聚胺或其酸加成盐：



式中 n 为 2 ~ 5 的整数，两者的摩尔比为 12: 1 至 1: 10，

从而在所述纯水锅炉的水系统中防止铁的腐蚀。

说 明 书

用于纯水锅炉的水处理剂以及水处理方法

本发明涉及用于锅炉的水处理剂以及水处理方法。更具体地说，本发明涉及用于纯水或软水锅炉的水处理剂以及水处理方法，该处理剂能防止纯水或软水锅炉的水系统中的铁金属的腐蚀，尤其是点腐蚀。

目前常用的锅炉有使用生水（工业水，井水等）的生水锅炉，软水锅炉和纯水锅炉。在大多数情况下，锅炉水的温度为 110°C 至锅炉承受压力的临界温度。

在这些锅炉中，有一种称之为纯水锅炉的锅炉设备，这种锅炉设备使用已基本除去离子组分〔如碱金属离子，碱土金属离子（硬性组分），硫酸根离子，氯离子等〕的水（电导率为 $1.0\mu\text{S}/\text{cm}$ 或更低）如纯水，离子交换水等作为锅炉水。

但是，在这种纯水锅炉中，由于空气中所含的二氧化碳，在锅炉水中不可避免地存在碳酸根离子，而由于碳酸根离子和溶解氧的存在，则水系统中的铁类金属会腐蚀，尤其是容易发生导致危险事故的点腐蚀。

另一方面，软水锅炉使用已基本除去硬性杂质（ $1\text{mg}/\text{l}$ 或更低）但含阴离子组分（如硫酸根离子、氯离子等）的软水。软水中阴离子组分和溶解氧的存在会引起系统中铁类金属的腐蚀，尤其是容易引起导致危险事故的点腐蚀。

因此，这类纯水锅炉和软水锅炉通常要采用防止铁类金属腐蚀，特别是点腐蚀的方法，在该方法中，要将纯水或软水通过脱气器，然

后用加入到水中的氧净化剂（如亚硫酸盐、酰肼等）脱氧，再往脱氧水中加入磷酸盐防腐剂，必要时可往水中加入碱以调节 pH 值到 10 至 12（脱氧 / 碱处理法）。

但是，上述方法需要较麻烦的脱氧处理且防止铁类金属腐蚀的作用不足。

为此，本申请的发明人提出了一种不需脱氧处理就能防止或控制纯水锅炉的水系统中的铁类金属腐蚀的方法，在该方法中往纯水中加入挥发性胺和脂族羟基羧酸，如乳酸、柠檬酸、苹果酸等（日本专利公开 NO.58—96881）。

发明人还提出了下列不需进行脱氧就能防止或抑制纯水锅炉的水系统中的铁类金属腐蚀的抗蚀剂。

一种含有下列有效组分的四组分抗蚀剂：（a）至少一种选自钼酸及其碱金属盐、钙酸及其碱金属盐和亚硝酸及其碱金属盐的化合物，（b）一种脂族羟基羧酸及其碱金属盐，（c）在水中容易释放出金属离子的化合物和（d）分子量为 500 至 100000 且溶于水的烯烃化合物的聚合物或共聚物（日本专利公报 NO.62—57715：USP4, 512, 552）；和

一种含有上述四种组分和一种具有 2 至 8 个碳原子的单胺的五组分防腐剂。

但是，近年来，提供纯水、离子交换水、软水等等的水净化装置的能力、离子交换树脂的能力、软水剂的能力等与其所要维持的水量相比不足以满足锅炉蒸发和转换负载增加的需要。

结果，诸如碱金属离子、硫酸根、氯离子等之类的离子杂质被带入纯水锅炉的水系统中以致于纯水锅炉所用的水的电导率超过 $1\mu\text{S}$

/cm。另外,用在软水锅炉的水中硬性组分的含量表示的软水锅炉在循环下的水硬度常常增至 20mg/l (硬性泄漏)。

再者,由于受水净化装置、软水剂或离子交换树脂的能力的限制,在水中还常常含有硅酸根组分或铁组分。

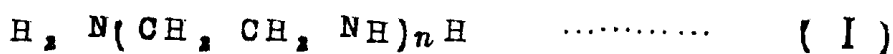
当在混有所述的各种杂质组分的纯水锅炉的水系统中采用日本专利公开 No. 58—96881 所公开的方法时,防腐作用容易退化。当纯水锅炉所用的水的电导率超过 $1.0 \mu S / cm$, 而铁组分的含量超过 $0.1 mg / l$ 时,这种现象更显著。

另一方面,当将日本专利公报 No. 62—27157 或 62—57715 所公开的抗蚀剂加入到混有硬性组分的软水锅炉的水系统中时,由于铁类金属的表面附着锅垢,不能均匀地形成黑防腐膜。因此,对铁类金属的防腐作用有时不足,当硬性组分的含量超过 $2.0 mg / l$ 时,这种现象更显著。

虽然下述通式 (I) 所示的且用于本发明的聚胺作为用于锅炉的水处理剂是已知的 (日本专利公告 No. 50—35691), 但本发明中这类聚胺与其它化合物组合使用以及其作用是未知的。

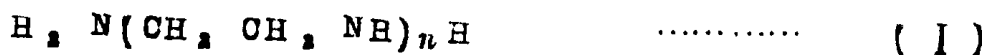
从解决上述问题的角度出发,本发明已完成。本发明的目的是提供水处理剂和水处理方法,它不需进行脱氧就能确保防止水系统中的铁类金属腐蚀。

本发明提供了一种用于锅炉的水处理剂,该处理剂含用作有效组分的能在水中释放出脂族羟基羧酸离子的化合物和下列通式 (I) 所示的聚胺及其酸加成盐,



式中 n 为 2 至 5 的整数。

本发明还提供了一种用于纯水锅炉的水处理方法，其特征在于往纯水锅炉的水系统中加入 (a) 能在水中释放出脂族羟基羧酸离子的化合物和 (b) 下列通式 (I) 所示的聚胺或其酸加成盐，

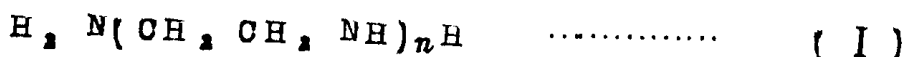


(式中 n 为 2 至 5 的整数) 各组分的量为 0.2 至 50 g/l，从而防止纯水锅炉的水系统中的铁类金属腐蚀。

本发明还提供了一种用于软水锅炉的水处理方法，其特征在于往软水锅炉的水系统中加入下列组分

(a) 50 至 5000 mg/l 的能在水中释放出脂族羟基羧酸离子的化合物，

(b) 20 至 5000 mg/l 的由下列通式 (I) 表示的聚胺或其酸加成盐，



式中 n 为 2 至 5 的整数，

(c) 1 至 100 mg/l 的至少一种选自钼酸、钨酸、亚硝酸和它们的碱金属盐的化合物，和

(d) 一种能释放出锆、锡、锰或镍离子的重金属化合物，其金属离子的含量为 0.5 至 100 mg/l，从而防止软水锅炉的水系统中的铁类金属腐蚀。

本发明已获得下列结果：(1) 当往纯水锅炉的水系统中加入特定量的上述二组分 (a) 和 (b) 时，在锅炉水系统的亚铁金属的表面形成牢固的、致密的和抗蚀的由 Fe_3O_4 组成的黑膜，(2) 上述黑膜不需使用氧净化剂即可防蚀，(3) 在含杂质组分的锅炉水系统中也能获得上述结果 (1) 和 (2)。

图1为用本发明的水处理方法形成的防腐膜的X射线衍射图，

图2为用X射线微量分析仪获得的相同膜的图，

图3为评估本发明的水处理方法所用的测试装置的排列示意图，

在本发明中，术语“纯水锅炉的水系统”是指纯水锅炉中盛放和循环所供给的锅炉水的装置系统。

锅炉水是指供给纯水锅炉所用的水，主要包括纯水、离子交换水和其浓缩水。锅炉水还包括含上述杂质组分的水，例如，电导率不超过 $1.0 \mu S/cm$ 且含浓度不超过 $0.1 mg/l$ 的铁组分的水。当锅炉水中混有所述的杂质组分时，本发明特别有效。

可用于本发明且能释放出脂族羟基羧酸离子的化合物的例子有乳酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、甘露糖酸、葡萄糖酸和葡萄糖酸- δ -内酯。在水系统中通过水解能转化成脂族羟基羧酸的内酯也可使用。因为脂族羟基羧酸的盐（例如钠、钾或铵盐等）的使用会增加锅炉水中的杂质阳离子并降低脂族羟基羧酸离子的功能，所以除下述情况外，盐类通常不适合用于纯水系统。

可用于本发明的通式(I)所示的聚胺及其酸加成盐的例子有二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基亚胺、五亚乙基六胺以及其盐酸盐、硝酸盐、硫酸盐等。从防止增加锅炉水中杂质阴离子和防止降低聚胺的功能的角度出发，通常不适合使用这种以酸加成盐的形式存在的聚胺。

任何一种脂族羟基羧酸和任何一种聚胺均可以其盐的形式使用。

在本发明中，将 0.2 ppm 至 50 ppm 的能在水中释放出脂族羟基羧酸基团的化合物（下文称为“组分(a)”）加入纯水锅炉的水系统中，再往水系统中加入 0.2 ppm 至 50 ppm 用通式(I)

表示的聚胺。单位“ $e.p.m$ ”是指毫克当量/升。如果上述组分中任一组分的量低于 $0.2\ e.p.m$ ，则不能获得预计的防腐蚀作用，但若超过 $50\ e.p.m$ ，则防腐作用的改进不能与量的增加成比例。

但是，当使用含碱金属离子和硫酸根或氯离子的纯水锅炉水时，若碱金属离子和硫酸根离子或氯离子不平衡（包括其中任一种离子基本为零的情况），则组分（ a ）或组分（ b ）的功能则因在平衡状态有过量离子存在而减弱。例如，若碱金属离子过量，则组分（ a ）在水中转化成与过量当量相应量的脂族羟基羧酸的碱金属盐，导致抗腐蚀作用降低。若硫酸根离子或氯离子过量，则组分（ b ）转化成与过量当量的聚胺的酸加成盐，导致抗蚀作用降低。

因此，在这种情况下，宜增加组分（ a ）或（ b ）的量，加入量应与过量的碱金属离子或过量的硫酸根离子或氯离子的当量相当。

在本发明中，加入到纯水锅炉的水系统中的组分（ a ）与（ b ）的摩尔比宜为 $12:1$ 至 $1:10$ ，较好的为 $6:1$ 至 $1:5$ 。从防腐蚀角度出发，组分（ b ）与组分（ a ）的 $e.p.m$ 比宜不小于1。

另一方面，在含有硅酸盐杂质组分的纯水锅炉的水系统中，可部分或全部使用脂族羟基羧酸的钠盐或钾盐作为组分（ a ）。在这种情况下，因为脂族羟基羧酸盐中的钠或钾易与硅酸盐组分化合，形成一种硅酸盐，水系统呈现出与加入脂族羟基羧酸基本上相同的状态。由于形成的硅酸盐具有高的溶解度，从而可防止硅垢，因此，这是优选的方式。

当组分（ a ）和（ b ）以上述有效用量加入到纯水锅炉的水系统中时，能在水系统的铁类金属的表面形成牢固的防腐|蚀膜。已证

实，该膜由四氧化三铁组成，且该膜极其致密，没有缺陷部分并具有均匀厚度。

人们还证实，四氧化三铁的膜能到达基材（铁材料）的表面层。因为所述的膜不夹带有机化合物（如用作组分（*b*）的聚胺），因此以为组分（*a*）具有某些催化作用。该膜不受存在于锅炉水中的杂质组分和碳酸根离子（具有产生腐蚀和加速腐蚀的作用）以及溶解氧的影响且具有防腐作用。因此，该膜的优点在于不必加入迄今仍作为主要组分的氧净化剂。

虽然组分（*a*）和（*b*）可同时或分别加入，但宜先制成含二种组分的制剂，然后再使用。从制剂的施工性能和保存性的角度考虑，含二种组分的制剂最好是液态制剂。在这种情况下，制剂通常是以将有效组分溶于水中所获得的溶液的形式使用。虽然制剂（水性处理剂）中组分（*a*）与组分（*b*）的摩尔比要根据上述处理方法来适当地确定，但其摩尔比通常为 12 : 1 至 1 : 10，较好为 6 : 1 至 1 : 5。从防腐的角度出发，组分（*b*）与组分（*a*）的 ρ_m 比不小于 1。

另一方面，在软水锅炉的水系统中，除上述组分（*a*）和（*b*）外，还使用下列组分：

（*c*）至少一种选自钼酸、钨酸、硝酸和它们的碱金属盐的化合物，和

（*d*）一种能在水中释放出锆、锡、锰或镍离子的重金属化合物。

这些组分的使用形成了牢固的防腐膜，且防腐处理不受沾污的硬性组分和溶解氧影响。

术语“软水锅炉的水系统”是指软水锅炉中盛放和循环所供给的锅炉水的装置系统。

锅炉水是指供给软水锅炉所用的水，主要包括软水和其浓缩水。但是，如上所述，锅炉水还包括含泄漏硬性杂质的水，例如，含硬性组分总量高达约 20 至 400 mg/l 的水。在硬度泄漏的情况下本发明特别有效。

组分 (c) 中的碱金属盐包括碱金属（如钠、钾等）盐和铵盐。

组分 (c) 是钼酸、钨酸、亚硝酸或它们的碱金属盐。这些化合物在用作氧化防腐蚀组分时是相互类似的。可使用这些化合物中的至少一种。

上述组分 (d) 是能在水中释放出锆、锡、锰或镍离子的重金属化合物。这类重金属化合物的例子有氯化钠，氯氧化物，硝酸盐或硫酸盐等，如氯化锆、硫酸锆、硝酸锆、二氯氧化锆、硝酸氧锆、硫酸氧锆、氯化亚锡、氯化锡、硫酸亚锡、氯化锰、硫酸锰、氯化镍、硫酸镍、硝酸镍等。

加入到软水锅炉水中的上述组分 (a) 至 (d) 的量如下：组分 (c) 为 1 至 100 mg/l ，较好为 2.5 至 100 mg/l ；组分 (a) 为 50 至 5000 mg/l ，较好为 100 至 5000 mg/l ；组分 (d) 为 0.5 至 100 mg/l ，较好为 1 至 100 mg/l ；组分 (b) 为 20 至 5000 mg/l ，较好为 50 至 5000 mg/l 。但组分 (d) 的量以金属离子计。

如果至少一种组分的加入量低于最低量，则即使其它组分的含量为有效量，也不能获得良好的防腐效果。防腐效果随着添加量的增加而得到改善。但从经济的角度出发，各种组分的添加量必须大于最大

值这种情况十分罕见。

虽然组分 (a) 至 (d) 可同时或分别加入，但宜先制成含四种组分的制剂，然后再加入。

在制剂 (软水锅炉所用的水处理剂) 中各组分的化合比宜与上述添加比率相对应。若组分 (a) 至 (d) 的总量为 100 份 (重量)，则各组分的优选含量如下：组分 (c) 为 0.01 至 58.7 份 (重量)，组分 (a) 为 0.95 至 99.6 份 (重量)，组分 (d) 为 0.005 至 58.5 份 (重量) (以金属离子计)，组分 (b) 为 0.38 至 99.0 份 (重量)。

从制剂的施工性能和保存性观点来看，本发明用于软水锅炉的四组分水处理剂宜为溶液。在这种情况下，制备溶液的方法宜为：先将组分 (a) 溶于作为溶剂的水性介质 (如水)、含水的溶剂混合物和亲水有机溶剂中，加入组分 (d)，同时充分搅拌得到的混合物，加入组分 (b) 并充分搅拌得到的混合物，再加入组分 (c)，然后充分搅拌得到的混合物，从而形成溶液。

在溶液中组分 (a) 至 (d) 的总浓度宜为 10 至 70% (重量)。从形成更牢固的保腐膜的角度出发，组分 (a) 与 (b) 的摩尔比宜为 6 : 1 至 1 : 10。

当进行本发明用于纯水锅炉或软水锅炉的处理方法时，除抑制必要组分的作用的添加剂外，各种添加剂可与上述必要组分组合使用。添加剂可预先混在制剂中。可与必要组分组合使用的添加剂的例子有水溶性分散剂、pH 调节剂和其它防腐组分。

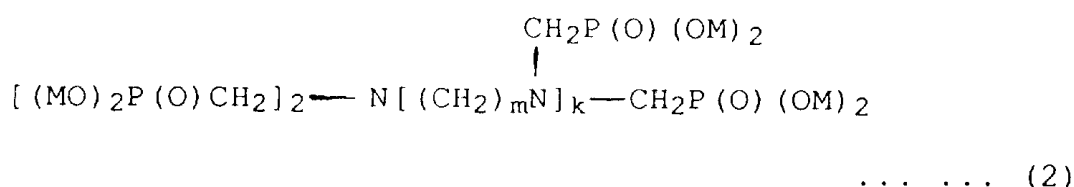
水溶性分散剂的例子有诸如丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸之类的单体的均聚物，至少二种上述单体的共聚物，与其它分别具有其它烯

属双键的化合物的共聚物（该共聚物可与任一种单体共聚且含20%（摩尔）或更多的单体组分），含至少两种均聚物和共聚物的混合聚合物。水溶性分散剂包括分子量为500至100000的水溶性聚合物。

可用的水溶性分散剂的其它例子有下列化合物：

下列通式所示的磷酸衍生物：

通式（2）



（式中K为0、1或2，m为2至6的整数，M为氢、钠或钾，可相同或不同）。

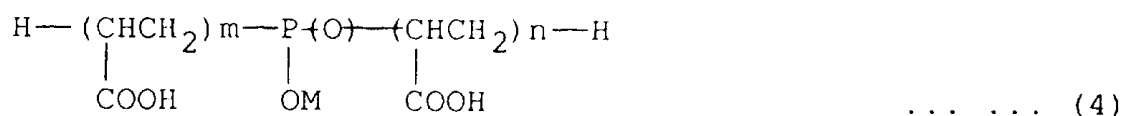
通式（3）



（式中X为OH或NH，M为氢、钠或钾，可相同或不同）；

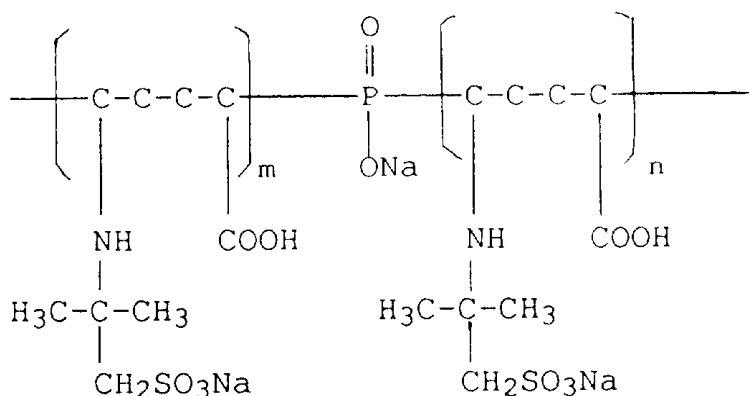
下列通式所示的双（多—2—羧乙基）磷酸：

通式（4）



〔式中 M 为氢、钠或钾， m 和 n 各为正整数且 $m + n = 4$ 至 20 〕，

下列通式所示的氨基取代的膦酸



($m + n = 16$)

可用于本发明的 pH 调节剂的例子的有碱金属氢氧化物，如氢氧化钠、氢氧化钾等以及氨，这些化合物都能将 pH 值调节到碱性，以及盐酸、硫酸、硝酸，这些化合物都能将 pH 值调节到酸性。可根据要加入 pH 调节剂的纯水锅炉或软水锅炉所要求的最佳 pH 值加入任一种 pH 调节剂。当水系统中存在铜或一种铝族金属时，不应加入氨。通常不应加入硝酸和盐酸。

其它可用于本发明的优选抗蚀组分的例子有单胺，如丙胺、丁胺吗啉、环己胺、乙醇胺、丙醇胺、氨甲基丙醇等，所有这些化合物作为冷凝系统所用的抗蚀剂通常是已知的，且含 2 至 8 个碳原子。在本发明的优选方案中，所用的抗蚀剂不直接与本发明的抗蚀膜有关且根据锅炉装置的蒸汽冷凝系统的抗蚀性来选择。当抗蚀剂与组分 (a) 或 (c) 形成一种盐时，该抗蚀剂可以盐的形式加入。

下面将参照实施例对本发明作详细的描述。

纯水锅炉

测试实施例 1

使用高压釜来检测处理剂在纯水锅炉中的作用。将预定量的处理剂加入 500 ml 纯水中，然后将得到的混合物加入高压釜中。然后将软钢试件（商品名 SPCC， $30 \times 50 \times 1 \text{ mm}$ ）连接在搅拌杆上，而该搅拌杆与发电机锁联以致于试件可转动，并将得到的搅拌装置浸没在高压釜所含的测试溶液中。

高压釜关闭后，在旋转下进行 72 小时实验，此时搅拌杆上的试样的转速为 100 rpm（每分钟 100 转），高压釜的压力即饱和蒸汽压为 100 kg/cm²，且水温为 310°。实验后，使试样从高压釜中排出，观察其表面。将试样浸在盐酸溶液中洗涤，以便根据 JISK 0100 方法测量其腐蚀速度，即每天每 dm² (mdd) 的腐蚀量。但是，在本发明的实施例中，同时使用了 (a) 和 (b)，这是因为试样上形成的薄膜没有除去，因而在盐酸洗液中浸渍试样所需的时间是通常时间的 4 倍（1 分钟）。因此，在该组合系统中，腐蚀速度的确定可通过将试样浸渍在盐酸洗液中 1 分钟来进行。得到的结果列于表 I 中。实验用水可以通过将氯化钠加入电导率为 1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 或更低的纯水中来制备，这样水的电导率增至 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ （氯化钠的浓度为约 95 mg/l）。实验前的实验用水的氧容量为 9.0 mg/l。

当能够在水中产生羧酸根的化合物单独用在实验中或者实验水的 pH 为 9.0 或更小时，其中要加入处理剂的实验水的 pH 是通过向其中加入氢氧化钠而调节到 9.0，然后再将该水用于实验。加入氯化钠是以这样的假设为基础的，即阳离子和阴离子发生漏失，这些阳离子和阴离子的摩尔浓度相等。所以没有必要使用表 I 中的组分 (a) 和 (b) 来进行中和，加入的各组分的数量也列于表 I 中。

表 1
实验结果

实 施 例	实 验 号	进行实验的试剂(epm)	腐蚀速度 (mdd)	点腐蚀数 (个/dm ²)	是否存在抗腐蚀 膜
	1	柠檬酸 (0.3) + 二亚乙基三胺 (0.3)	0.2	0	有
	2	柠檬酸 (1.2) + 二亚乙基三胺 (0.2)	0.1 或更少	0	有
	3	柠檬酸 (0.5) + 二亚乙基三胺 (0.5)	0.1 或更少	0	有
	4	柠檬酸 (0.2) + 二亚乙基三胺 (1.0)	0.1 或更少	0	有
	5	柠檬酸 (1.0) + 二亚乙基三胺 (1.0)	0.1 或更少	0	有
	6	葡糖酸 (1.0) + 二亚乙基三胺 (1.0)	0.1 或更少	0	有
	7	苹果酸 (1.0) + 二亚乙基三胺 (1.0)	0.1 或更少	0	有
	8	酒石酸 (1.0) + 二亚乙基三胺 (1.0)	0.1 或更少	0	有
	9	葡糖酸- δ -内酯 (1.0) + 二亚乙基三胺(1.0)	0.1 或更少	0	有
	10	柠檬酸 (1.0) + 三亚乙基四胺 (1.0)	0.1 或更少	0	有
	11	柠檬酸 (1.0) + 四亚乙基五胺 (1.0)	0.1 或更少	0	有

表 1 (续)

	实 验 号	进行实验的试剂(epm)	腐蚀速度 (mdd)	点腐蚀数 (个/dm ²)	是否存在抗腐蚀 膜
	12	柠檬酸 (1.0) + 五亚乙基六胺 (1.0)	0.1 或更少	0	有
	13	柠檬酸二亚乙基三胺加成 盐 (2.0)	0.1 或更少	0	有
比 较 例	14	柠檬酸 (2.0)	7.6	很多 ^{*3}	无 ^{*1}
	15	葡萄糖酸 (3.0)	5.1	很多 ^{*3}	无 ^{*1}
	16	二亚乙基三胺 (2.0)	7.7	很多 ^{*3}	无 ^{*1}
	17	三亚乙基四胺 (2.0)	7.5	很多 ^{*3}	无 ^{*1}
	18	四亚乙基五胺 (2.0)	7.3	很多 ^{*3}	无 ^{*1}
	19	五亚乙基六胺 (2.0)	7.3	很多 ^{*3}	无 ^{*1}
	20	柠檬酸 (0.1) + 二亚乙基三胺 (2.0)	3.5	7	无 ^{*1}
	21	柠檬酸 (2.0) + 二亚乙基三胺 (0.1)	4.1	12	无 ^{*1}
	22	柠檬酸 (1.0) + 乙二胺 (1.0)	8.5	15	无 ^{*1}
	23	柠檬酸 (2.0) + 乙二胺 (2.0)	5.7	8	无 ^{*1}
	24	葡萄糖酸 (1.0) + 吗啉 (1.0)	1.2	2	无 ^{*1}

表 1 (续)

实 验 号	进行实验的试剂(epm)	腐蚀速度 (mdd)	点腐蚀数 (个/dm ²)	是否存在抗腐蚀膜
25	葡萄糖酸 (1.0) + 环己胺 (1.0)	1.9	5	无* ¹
26	葡萄糖酸 (1.0) + 三乙醇胺 (1.0)	12.5	很多	无* ¹
27	磷酸三钠 (1.0) + 氯化胍 (1.0) + 环己胺 (1.0)	2.7	0	有* ²

1) * 虽然试样的表面变黑, 但却发生了蚀斑, 不能说形成了抗蚀膜。

2) * 试样的表面变兰。

3) * 锈斑数目栏中的“很多”是指 30 个 / dm^2 或更多。

讨论

当将本发明的实施例【实验 6】中形成的膜进行 X—射线衍射分析时, 可以得到图 1 所示的 X—射线衍射谱。在 ASTM 卡上对谱图的研究证实了四氧化三铁, 但没有观测到其他氧化铁的存在。因此可以说膜是由四氧化三铁组成的。

当用电子显微镜观察膜的表面和断面, 可以看出薄膜是厚度均一的密集构造, 没有任何缺陷。

当用 X—射线微分析仪测量膜的断面时, 可以看出四氧化三铁如图 2 所示直达基材的表层。在图中, a 表示可以开始观察到 Fe 的表面, b 代表基材 ($\alpha-Fe$) 的表面, c 代表开始观察不到氧的表面。这表明在基材 ($\alpha-Fe$) 表面上形成的四氧化三铁层 (厚度:

$0.3\mu m$) 处于表面 a 和 b 之间, 转化为四氧化三铁的基材表面层 ($0.6\mu m$) 处于表面 b 和 c 之间。总之, 四氧化三铁层处于表面 a 和 c 之间 (厚度: $0.9\mu m$)。

其上形成薄膜的试样通过使用反射 IR 光谱仪来测定其 IR 吸收。结果没有观察到有机物质, 从而确认既没有聚亚烷基聚胺也没有脂族羟基羧酸存在于薄膜中。

实施例 1

在某一工厂有一个纯水锅炉 (压力: $25 Kg/cm^2$, 蒸发损失: $23 T/H$, 持水数量: $20 m^3$) 通常使用磷酸三钠, 水合肼

和环己胺作为水处理剂。由于阴离子和阳离子泄漏，锅炉的进料水的电导率为 $2 \sim 6 \mu S / cm$ (平均 $5.1 \mu S / cm$)，铁含量为 $0.02 \sim 0.3 mg / l$ (平均: $0.15 mg / l$)。

当检查锅炉的内部状况时，在作为传递表面的水管部分和作为锅炉的非热传递表面的锅炉的多处观察到点腐蚀的发生。在任一个点腐蚀部分的上面部分都观察到了氧化铁的粘附。在每一个局部粘有氧化铁的点腐蚀部分的下部分也观察到进一步的腐蚀(局部腐蚀)。既没有发生点腐蚀也没有发生局部腐蚀的其他部分的整个表面呈现棕色。收集锅炉中的包括腐蚀物的沉积物，并且用荧光X—射线分析仪分析沉积物的组成元素。结果观察到作为主要组分的铁组分(氧化铁)以及钙、镁、硅和磷组分。我们认为这是由于这些组分的泄漏并在向锅炉中加水时被带入锅炉而造成的。

下列试剂作为锅炉水处理剂，以相对于加入水的数量来说 $5 g / T$ 的数量加入。该锅炉在没有其他试剂例如氧清剂等加入的情况下操作。

试验试剂

	重量比 (%)
水	50.0
柠檬酸单水合物	30.0
二亚乙基三胺	20.0

锅炉在通常条件下操作。锅炉开始操作前，将5个软钢试样(商品名: SP00, $30 \times 50 \times 1 mm$)放置在锅炉中的各个位置，并开始操作锅炉。由于锅炉水的放气率是约2%，所以锅炉水的浓度增

长是约50倍。这样含在锅炉水中的实验试剂的柠檬酸和二亚乙基三胺的浓度分别是约1.07 ϵ p m和约1.46 ϵ p m。剩余在锅炉水中的组分的浓度比中和在锅炉操作过程（实验过程）中包括阴离子和阳离子的泄漏组分所需当量至少多0.5 ϵ p m。

锅炉每天操作24小时，实验期为132天。实验完成后，打开锅炉并检查。结果在实验前确认的氧化铁的沉积被去除了，而且发生点腐蚀或局部腐蚀的区域上的氧化铁粘附也被去除了。在任何情况下，在腐蚀区域都形成了一层被认为是磁铁矿的黑色薄膜，而且没有发现进一步腐蚀的现象。在任何其他区域，既没有发现腐蚀的发生也没有发现沉积物。

将在实验前放入锅炉的试件取出，并观察其表面。根据J I S K 0100方法测定每个试件的腐蚀速度（m d d）。结果列于表2中，实验中锅炉供水的质量列于表3，锅炉水的质量列于表4

表 2
实验结果

试件号	mdd	点腐蚀数 (个/dm ²)	抗蚀膜存在与否
1	0.1 或更少	0	存在
2	0.1 或更少	0	存在
3	0.1 或更少	0	存在
4	0.1 或更少	0	存在
5	0.1 或更少	0	存在

表 3

锅炉供水的质量

	平均值	最大值	最小值
pH	9.1	9.4	8.9
电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	5.2	5.9	2.6
总计铁 (mg/l)	0.10	0.16	0.07

表 4

锅炉供水的质量

	平均值	最大值	最小值
pH	10.2	10.3	9.7
电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	270	340	216
总计铁 (mg/l)	5.5	8.3	1.1

软水锅炉

本发明将在下面参照制剂实施例和软水锅炉实施例来进行说明。
制剂的组成以重量百分数表示，不足100%的部分是水。

制剂 (1)

钼酸钠二水合物： 1. 0

葡萄糖 (50%)： 50. 0 (作为50%葡萄糖)

氯化亚锡二水合物： 1. 0

二亚乙基三胺 17.0

葡萄糖、氯化亚锡二水合物、钼酸钠二水合物和二亚乙基三胺按此顺序并按上述比例加入水中并使其溶于其中以形成一种液剂。

制剂 (2)

钼酸钠二水合物： 1. 0

葡萄糖— δ —内酯： 25. 0

氯化亚锡二水合物： 1. 0

二亚乙基三胺： 17. 0

将葡萄糖— δ —内酯溶在水中，然后将氯化亚锡二水合物、钼酸钠二水合物和二亚乙基三胺按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中，得到一种液剂。

制剂 (3)

钼酸钠二水合物： 0. 5

苹果酸： 15. 0

氯化亚锡二水合物： 0. 5

二亚乙基三胺： 30. 0

将苹果酸溶在水中，然后将氯化亚锡二水合物、钼酸钠二水合物和二亚乙基三胺按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中，得到一种液剂。

制剂 (4)

钼酸钠二水合物：	0 . 7
柠檬酸单水合物：	2 0 . 0
氯化亚锡二水合物：	0 . 7
二亚乙基三胺：	3 0 . 0

将柠檬酸单水合物溶在水中，然后将氯化亚锡二水合物、钼酸钠二水合物和二亚乙基三胺按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中，得到一种液剂。

制剂 (5)

钼酸钠二水合物：	0 . 7
柠檬酸单水合物：	2 0 . 0
氯化亚锡二水合物：	0 . 7
三亚乙基四胺：	3 0 . 0

将柠檬酸单水合物溶在水中，然后将氯化亚锡二水合物、钼酸钠二水合物和三亚乙基四胺按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中，得到一种液剂。

制剂 (6)

钼酸钠二水合物：	0 . 7
柠檬酸单水合物：	2 0 . 0
氯化亚锡二水合物：	0 . 7
四亚乙基五胺：	3 0 . 0

将柠檬酸单水合物溶在水中，然后将氯化亚锡二水合物、钼酸钠二水合物和四亚乙基五胺按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中，得到一种液剂。

制剂 (7)

钼酸钠二水合物： 0. 7

柠檬酸单水合物： 2 0. 0

氯化亚锡二水合物： 0. 7

五亚乙基六胺： 3 0. 0

将柠檬酸单水合物溶在水中，然后将氯化亚锡二水合物、钼酸钠二水合物和五亚乙基六胺按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中，得到一种液剂。

制剂 (8)

钨酸钠二水合物 0. 7

柠檬酸单水合物： 2 0. 0

氯化亚锡二水合物： 0. 7

四亚乙基五胺： 3 0. 0

将柠檬酸单水合物溶在水中，然后将氯化亚锡二水合物、钨酸钠二水合物和四亚乙基五胺按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中，得到一种液剂。

制剂 (9)

钨酸钠二水合物： 0. 7

柠檬酸单水合物： 2 0. 0

硫酸亚锡： 0. 7

四亚乙基亚胺： 3 0. 0

将柠檬酸单水合物溶在水中，然后将硫酸亚锡、钨酸钠二水合物和四亚乙基五胺按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在水中，得到一种液剂。

制剂 (10)

钨酸钠二水合物 0.7

柠檬酸单水合物: 20.0

硫酸锆四水合物: 0.7

四亚乙基五胺: 30.0

将柠檬酸单水合物溶在水中，然后将硫酸锆四水合物、钨酸钠二水合物和四亚乙基五胺按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中，得到一种液剂。

制剂 (11)

钨酸钠二水合物: 0.7

柠檬酸单水合物: 20.0

硫酸锰七水合物: 0.7

四亚乙基五胺: 30.0

将柠檬酸单水合物溶在水中，然后将硫酸锰七水合物、钨酸钠二水合物和四亚乙基五胺按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中，得到一种液剂。

制剂 (12)

钨酸钠二水合物: 0.7

柠檬酸单水合物 20.0

硫酸镍七水合物: 0.7

四亚乙基五胺: 30.0

将柠檬酸单水合物溶在水中，然后将硫酸镍七水合物、钼酸钠二水合物和四亚乙基五胺按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中，得到一种液剂。

制剂 (1 3)

亚硫酸钠:	0. 7
柠檬酸单水合物:	2 0. 0
氯化亚锡二水合物:	0. 7
四亚乙基五胺:	3 0. 0

将柠檬酸单水合物溶在水中，然后将氯化亚锡二水合物、亚硫酸钠和四亚乙基五胺按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中，得到一种液剂。

制剂 (1 4)

钼酸钠二水合物:	0. 7
柠檬酸单水合物:	2 0. 0
氯化亚锡二水合物:	0. 7
三亚乙基四胺:	3 0. 0

聚丙烯酸钠 (分子量约为 8 0 0 0) : 2. 0

将柠檬酸单水合物溶在水中，然后将氯化亚锡二水合物、钼酸钠二水合物、三亚乙基四胺及聚丙烯酸钠按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中，得到一种液剂。

制剂 (1 5)

钼酸钠二水合物:	0. 7
柠檬酸单水合物:	2 0. 0
氯化亚锡二水合物:	0. 7

三亚乙基四胺: 30.0

丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物(分子量约为

8000, 摩尔比 1 : 1): 2.0

将柠檬酸单水合物溶在水中, 然后将氯化亚锡二水合物、钼酸钠二水合物和三亚乙基四胺丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中, 得到一种液剂。

制剂 (16)

钼酸钠二水合物: 0.7

柠檬酸单水合物: 20.0

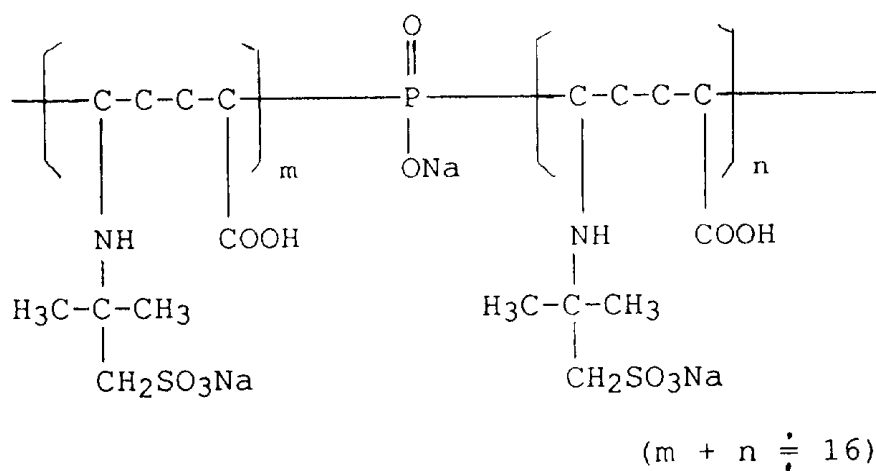
氯化亚锡二水合物: 0.7

三亚乙基四胺: 30.0

次磷酸 1 * : 2.0

将柠檬酸单水合物溶在水中, 然后将氯化亚锡二水合物、钼酸钠二水合物和三亚乙基四胺次磷酸按此顺序以及上述比例加入得到的溶液并使其溶解在其中, 得到一种液剂。

1 * : 次磷酸有下列结构:



(1) 对比制剂实施例 (17) — (19)

制剂 (17)

葡萄糖酸钠:	20
氢氧化钠:	1
氯化亚锡二水合物:	1
钼酸钠二水合物:	1
聚丙烯酸钠:	2

将葡萄糖酸钠溶在水中，然后将氢氧化钠、氯化亚锡二水合物、钼酸钠二水合物和聚丙烯酸钠（分子量约为 8000）按此顺序和上述比例加入到得到的溶液中形成一种液剂。

制剂 (18)

葡萄糖酸钠:	20
氢氧化钠:	1
氯化亚锡二水合物:	1
钼酸钠二水合物:	1
吗啉:	10

聚丙烯酸钠（分子量约为 8000）: 2

将葡萄糖酸钠溶解在水中，然后将氢氧化钠、氯化亚锡二水合物、钼酸钠二水合物、吗啉和聚丙烯酸钠（分子量约为 8000）按此顺序和上述比例加入到所得溶液中形成一种液剂。

制剂 (19)

焦磷酸钾:	12
氢氧化钠:	5
水合肼 (80%):	50

聚丙烯酸钠 (分子量约为8000): 5

将吡咯啉钾溶在水中, 然后将氢氧化钠、水合肼 (80%) 以及聚丙烯酸钠 (分子量约为8000) 以此顺序和上述比例加入到所得溶液中制得一种液剂。

试验实施例 (确认在传热铁表面上的防锈效果以及在“硬性”物泄漏过程中防止向该表面粘附污垢的效果)

用图3中的实验装置进行实验。在图中, 1是指硬水软化剂, 2、8是换热器, 3是下泄管, 4是罐底, 5是热传递试管, 6是蒸发管, 7是蒸汽库, 9是供水管。

用实验用水加入供水槽9, 然后向水中加入预定量的试剂。用泵将水送入试验锅炉内。锅炉中的水通过图3所示的传热试管 (加热部分) 加热蒸发, 并放出锅炉系统之外, 由此锅炉水被浓缩。

实验用水的形成

将240 l 大阪市的自来水加入560升如图3所示通过用软化剂去除大阪自来水的硬组分而得到的水中形成试验用水。水的质量分析列于表5。

表5 实验水的质量

项目	平均
pH	7.3
电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	254
P-碱性 (mg/l) 1*	0
M-碱性 (mg/l) 1*	56

总硬度 (mg/l) 1 *	5 6
氯离子 (mg/l)	1 6
硫酸根离子 (mg/l)	26
二氧化硅 (mg/l)	7 . 7

1 * : 以 0 . 0 0 计算的数值。

实验条件

实验时间: 7 小时 / 天 (包括 1 小时升温 and 1 小时降温) $\times 20$
天 = 140 小时。

在预定实验压力 10 Kg/cm^2 下的时间: 5 小时 $\times 20 =$
100 小时。

实验压力: 10 Kg/cm^2

试管材料: STPG 38

热传递载荷 (传热表面的蒸发速度):

1 号传热管: 约 $170 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{h}$, 高载荷

2 号传热管: 约 $80 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{h}$, 高载荷

3 号传热管: 约 $170 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{h}$, 高载荷

(一般的锅炉的热表面的蒸发速度为 $60 \sim 100 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{h}$, 但在最近几年某此锅炉的蒸发速率超过 $100 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{h}$)

热传递管的面积: 0.026 m^2 (1 和 3 号传热管)

持水数量: 10 l

蒸发: 约 7 Kg/h

排放速率: 约 5 % (间隙)

实验水质：软化大阪水 70 % + 大阪水 30 %

硬组分：全部硬组分为约 16 mg/l

(在硬物质泄漏过程中的数值通常为 $2 \sim 4 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$)

试验结果的确认

实验结束后，取出高载荷传热管，检查污垢的沉积 (mg)，点腐蚀的数目 (个/ dm^2) 以及是否存在薄膜。结果列于表 6 中。

注) 实验 1 ~ 19 表明了分别采用制剂 (1) ~ (19) 的实验结果。制剂 (1) ~ (16) 和 (19) 被加入以便使其后锅炉水的浓度变成 1000 mg/l ，加入制剂 (17) 和 18) 以使浓度变为 2000 mg/l 。

表中的所有加入数量都分别用锅炉水中的浓度表示。

1) * 污垢的粘附指数是使用粘附在高载荷热传递管 No 1 和 3 上的钙的平均重量通过下列方程式而计算出的。

污垢粘附指数—

$$\left(\frac{\text{在使用试剂过程中粘附在高载荷热传递部分的钙的重量} (\text{mg})}{\text{在使用试剂 No. 36 过程中粘附在高载荷热传递部分的钙的重量} (\text{mg})} \right) \times 100$$

实验 36 的试剂是本发明人的特开昭 62—2715 公开的试剂。它是先有技术中最好的试剂。这里该试剂作为对比试剂来进一步

说明本发明的效果。硬组分的沉积通过将每一个传递部分（试验管）用30%的硝酸洗涤，然后再将洗液用原子吸收光谱仪分析的方法来测量的。

* 2) 用于分析的标准如下：

5...点腐蚀的数目是0（个/ dm^2 ），出现抗蚀膜，污垢的粘附指数是20或更小。通常认为这种试剂最好。

4...点腐蚀的数目是0（个/ dm^2 ），出现抗蚀膜，污垢粘附指数是21~35。这种试剂是可用的。

3...点腐蚀的数目是0（个/ dm^2 ），出现抗蚀膜，污垢粘附指数是36~50。这种试剂是可用的。

2...点腐蚀的数目是1~10（个/ dm^2 ），没有抗蚀膜，污垢粘附指数是51或更大。这种试剂是不可用的。

1...点腐蚀的数目是1~10（个/ dm^2 ），没有抗蚀膜，污垢粘附指数是101或更大。或者点腐蚀的数目是11或更大（个/ dm^2 ），没有抗蚀膜，污垢粘附指数是51或更大。这种试剂是不可用的。

表 6
实验结果

实 验 号	组 分 (mg/l)				分 散 剂	制 剂 号	加入的活性 组分量 (mg/l)	污垢粘附 指数 *1	点腐蚀数 (个/ dm ²)	膜存在 与否	综合分析 *2	
	(c)	(a)	(d) 以金属计	(b)								
实 例	1	铜酸钠 (8.5)	葡萄糖酸 (250)	氯化亚锡 二水合物 (5.3)	二亚乙 基三胺 (170)	-	(1)	443.8	24	0	是	4
	2	铜酸钠 (8.5)	葡萄糖酸 - δ - 内 酯(250)	氯化亚锡 二水合物 (5.3)	二亚乙 基三胺 (170)	-	(2)	443.8	11	0	是	5
	3	铜酸钠 (4.3)	苹果酸 (150)	氯化亚锡 二水合物 (2.6)	二亚乙 基三胺 (300)	-	(3)	457.0	12	0	是	5
	4	铜酸钠 (6.0)	柠檬酸 (182.8)	氯化亚锡 二水合物 (3.7)	二亚乙 基三胺 (300)	-	(4)	492.5	10.2	0	是	5
	5	铜酸钠 (6.0)	柠檬酸 (182.8)	氯化亚锡 二水合物 (3.7)	三亚乙 基四胺 (300)	-	(5)	492.5	9.5	0	是	5
	6	铜酸钠 (6.0)	柠檬酸 (182.8)	氯化亚锡 二水合物 (3.7)	四亚乙 基五胺 (300)	-	(6)	492.5	8.4	0	是	5
	7	铜酸钠 (6.0)	柠檬酸 (182.8)	氯化亚锡 二水合物 (3.7)	五亚乙 基六胺 (300)	-	(7)	492.5	6.2	0	是	5

表 6 (续)

实 验 号	组 分 (mg/l)				分 散 剂	制 剂 号	加入的活性 组分量 (mg/l)	污垢粘附 指数 *1	点腐蚀数 (个/ dm ²)	膜存在 与否	综合分析 *2
	(c)	(a)	(d) 以金属计	(b)							
实 施 例	8	钨酸钠 (6.2)	柠檬酸 (182.8)	氯化亚锡 二水合物 (3.7)	四亚乙 基五胺 (300)	-	(8) 492.7	7.5	0	是	4
	9	钨酸钠 (6.2)	柠檬酸 (182.8)	硫酸亚锡 (3.9)	四亚乙 基五胺 (300)	-	(9) 492.9	8.0	0	是	5
	10	钼酸钠 (6.2)	柠檬酸 (182.8)	硫酸钴· 4H ₂ O (2.3)	四亚乙 基五胺 (300)	-	(10) 491.1	7.7	0	是	5
	11	钼酸钠 (6.0)	柠檬酸 (182.8)	硫酸锰· 7H ₂ O (1.4)	四亚乙 基五胺 (300)	-	(11) 490.2	7.5	0	是	5
	12	钼酸钠 (6.0)	柠檬酸 (182.8)	硫酸镍· 7H ₂ O (1.5)	四亚乙 基五胺 (300)	-	(12) 493.5	8.1	0	是	5
	13	硝酸钠 (7.0)	柠檬酸 (182.8)	氯化亚锡 二水合物 (3.7)	四亚乙 基五胺 (300)	-	(13) 493.5	8.3	0	是	5

表 6 (续)

实 验 号	组 分 (mg/l)				分 散 剂	制 剂 号	加 入 的 活 性 组 分 量 (mg/l)	污 垢 粘 附 指 数 *1	点 腐 蚀 数 (个/ dm ²)	展 存 在 与 否	综 合 分 析 *2
	(c)	(a)	(d) 以金属计	(b)							
14	钼酸钠 (6.0)	柠檬酸 (182.8)	氯化亚锡 二水合物 (3.7)	三亚乙 基四胺 (300)	聚丙烯 酸钠* ³ (20.0)	(14)	512.5	3.5	0	是	5
15	钼酸钠 (6.0)	柠檬酸 (182.8)	氯化亚锡 二水合物 (3.7)	三亚乙 基四胺 (300)	丙烯酸 甲基丙 烯酸类 聚合物* ⁴ (20.0)	(15)	512.5	4.5	0	是	5
16	钼酸钠 (6.0)	柠檬酸 (182.8)	氯化亚锡 二水合物 (3.7)	三亚乙 基四胺 (300)	次磷酸 (20.0)	(16)	512.5	2.9	0	是	5
17						(17)	467.6	71	10或更少	否	2
18						(18)	567.6	65	10或更少	否	2
19						(19)	426.0	186	10或更少	否	1

*³ 分子量: 约 8000

*⁴ 分子量: 约 8000, 反应摩尔比 1:1

表 6 (续)

	实 验 号	组 分 (mg/l)				分 散 剂	污 垢 粘 附 指 数 * ¹	点 腐 蚀 数 (个/dm ²)	膜 存 在 与 否	综 合 分 析 * ²
		(c)	(a)	(d) 以金属计	(b)					
实 施 例	20	钼酸钠 (2.5)	柠檬酸 (100)	氯化亚锡 二水合物 (1.0)	二亚乙 基三胺 (50)	-	45.1	0	是	3
	21	钼酸钠 (5.0)	柠檬酸 (200)	氯化亚锡 二水合物 (2.0)	二亚乙 基三胺 (100)	-	27.2	0	是	4
	22	钼酸钠 (10.0)	柠檬酸 (300)	氯化亚锡 二水合物 (5.0)	二亚乙 基三胺 (100)	-	21.7	0	是	4
	23	钼酸钠 (10.0)	柠檬酸 (200)	氯化亚锡 二水合物 (5.0)	二亚乙 基三胺 (200)	-	13.5	0	是	5
	24	钼酸钠 (5.0)	柠檬酸 (150)	氯化亚锡 二水合物 (5.0)	二亚乙 基三胺 (250)	-	11.0	0	是	5
	25	钼酸钠 (20.0)	柠檬酸 (200)	氯化亚锡 二水合物 (1.0)	二亚乙 基三胺 (200)	-	13.5	0	是	5
	26	钼酸钠 (5.0)	柠檬酸 (200)	氯化亚锡 二水合物 (10.0)	二亚乙 基三胺 (200)	-	13.5	0	是	5

表 6 (续)

	实 验 号	组 分 (mg/l)				分 散 剂	污 垢 粘 附 指 数 * ¹	点 腐 蚀 数 (个/dm ²)	膜 存 在 与 否	综 合 分 析 * ²
		(c)	(a)	(d) 以金属计	(b)					
对 比 实 施 例	27	钼酸钠 (10)	—	氯化亚锡 二水合物 (4.0)	二亚乙 基三胺 (450)	—	153	11 或更多	否	1
	28	钼酸钠 (10)	葡萄糖酸 (130)	—	二亚乙 基三胺 (360)	—	25.2	10 或更少	否	2
	29	钼酸钠 (10)	葡萄糖酸 (450)	氯化亚锡 二水合物 (40)	—	—	167	11 或更多	否	1

表 6 (续)

	实 验 号	组 分 (ml/l)				其 分 组 分 (mg/l)	其 他 组 分 (mg/l)	污 垢 粘 附 指 数 * ¹	点 腐 蚀 数 (个 / cm ²)	膜 存 在 与 否	综 合 分 析 * ²
		(c)	(a)	(d) 以金属计	(b)						
对 比 实 施 例	30	—	柠檬酸 (130)	氯化亚锡 二水合物 (10)	二亚乙 基三胺 (360)	—	—	24.5	10 或更少	否	2
	31	钼酸钠二 水合物 (0.5)	柠檬酸 (300)	氯化亚锡 二水合物 (5)	二亚乙 基三胺 (200)	—	—	20.1	10 或更少	否	2
	32	钼酸钠二 水合物 (10)	柠檬酸 (30)	氯化亚锡 二水合物 (5)	二亚乙 基三胺 (450)	—	—	52.5	10 或更少	否	1
	33	钼酸钠二 水合物 (10)	柠檬酸 (300)	氯化亚锡 二水合物 (0.3)	二亚乙 基三胺 (200)	—	—	21.0	10 或更少	否	2
	34	钼酸钠二 水合物 (10)	柠檬酸 (450)	氯化亚锡 二水合物 (5)	二亚乙 基三胺 (10)	—	—	51.6	10 或更少	否	1
	35	钼酸钠二 水合物 (17.0)	柠檬酸 (400)	氯化亚锡 二水合物 (11)	吗啉 (100)	聚丙烯酸 钠* ³ (40)	次磷酸* ⁵ (25)	20.7	10 或更少	否	2
	36	钼酸钠二 水合物 (10.0)	柠檬酸 (300)	氯化亚锡 二水合物 (5)	吗啉 (200)	聚丙烯酸 钠* ³ (20)	—	100	10 或更少	否	1

*⁵ 与制剂 No.16 中使用的次磷酸相同。

分析

当对在本发明的实施例（实验 N o 6）中形成的膜进行 X—射线衍射分析时，可以得到与图 1 中所示相同的衍射图谱。通过在 ASTM 卡上的谱的研究可以发现四氧化三铁，但没有发现其他氧化铁。这证明膜的组成是四氧化三铁。

当用电子显微镜观察膜的表面和截面，发现膜非常致密，没有缺陷并且有均一的厚度。

当用 X 射线微分析仪测量膜的断面时，可以看出四氧化三铁以与图 2 相同的方式达到基材的表层。

另外，当将其上形成有膜的试件用反射 IR 仪进行 IR 吸收检查时，没有发现有机物的存在。可以确认膜既不含有聚亚烷基多胺也不含有脂族羟基羧酸。

如上所述，本发明可以防止纯水和软水锅炉的水系统中铁的腐蚀特别是可以防止点腐蚀，或者显著地抑制这种腐蚀，而不需进行脱氧处理。甚至在杂质组分或硬组分与锅炉水混合（泄漏）的情况下，本发明也具有良好的效果。

因此，本发明对于控制纯水锅炉或软水锅炉的操作是非常有用的。

图 . 1

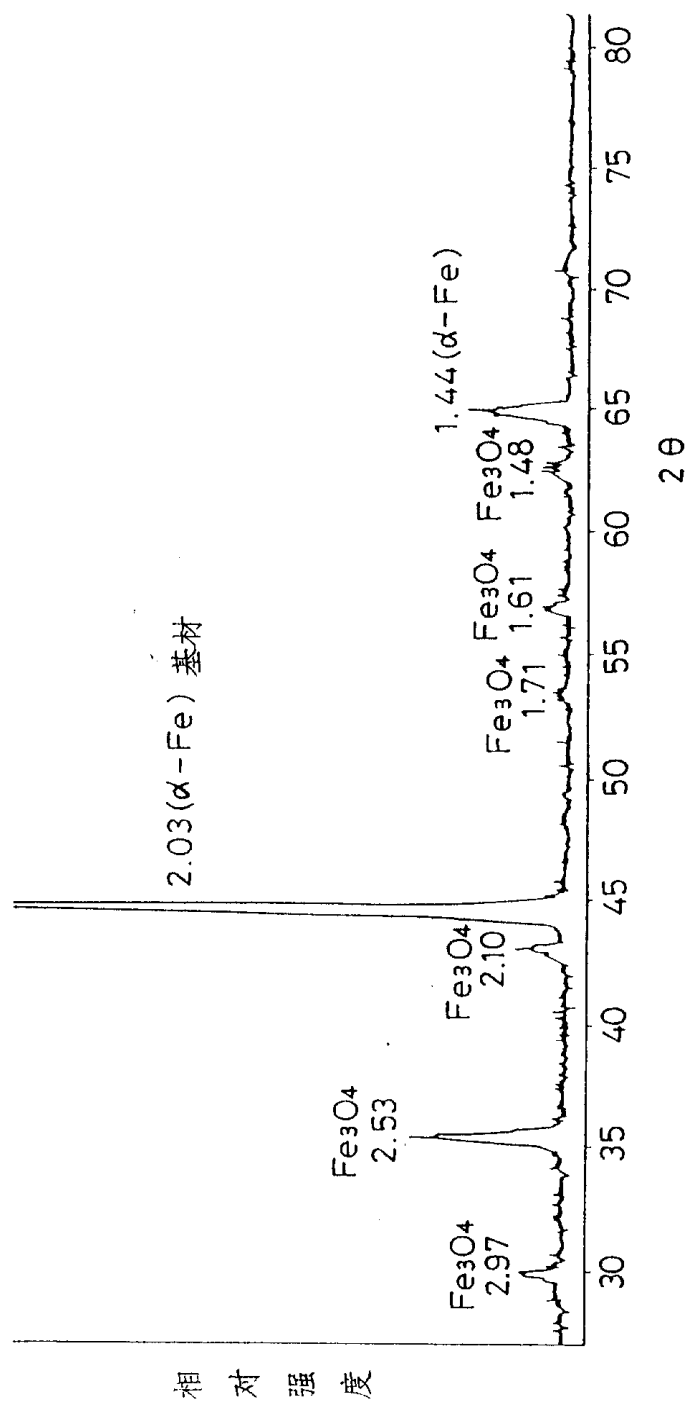


图 . 2

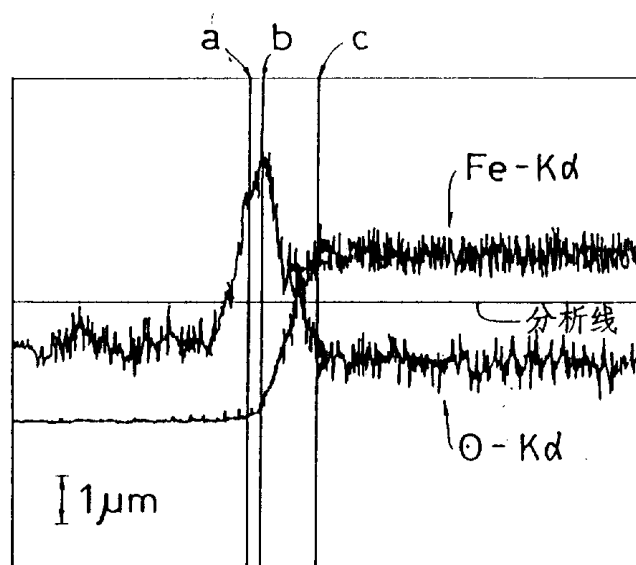


图 . 3

