

《煤矿矿井水深度回用系统反渗透阻垢剂性能评价试验方法》标准编制说明

一、工作简况

1. 任务来源

2. 起草单位、参编单位

起草单位：国能朗新明环保科技有限公司；

参编单位：金瓷科技实业发展有限公司；

3. 主要起草人

洪宇、马琴、沈彦芹

二、制定（修订）标准的必要性和意义

生态环境部、国家发改委、国家能源局联合印发的《关于进一步加强煤炭资源开发环境影响评价管理的通知》，调整了矿井水管理思路，明确提出“矿井水应优先用于项目建设及生产，并鼓励多途径利用多余矿井水。而且随着煤炭工业的发展矿井水的排放量还将不断增多。长期以来，由于技术所限和认识不足，矿井水被当做水害加以预防和治理，矿井水被白白排掉而未加以综合利用和保护。据统计平均每开采 1t 原煤需排放 2t 矿井水，不仅严重污染了水资源，而且造成了工业和生活用水短缺。我国煤炭又大多分布在西部缺水地区，而该地区的矿井水属于高硬度、高碱度、高含盐量的水质，目前综合利用甚至是零排放都选择膜法进行脱盐处理，脱盐应用中，膜表面的矿物结垢是一个高度技术性的问题，添加反渗透阻垢剂是防止膜结垢，提高系统利用率最有效的方法。

目前行业内甚至国家没有一部对反渗透阻垢剂使用性能以及反渗透阻垢剂阻垢分散性能的综合评价试验方法标准，因此制定一部对反渗透阻垢剂使用性能以及反渗透阻垢剂阻垢分散性能评价试验方法标准具有重大的意义。不但能提高药剂生产企业产品质量而且能指导现场根据不同水质选择不同的反渗透阻垢剂，提高反渗透系统综合利用率。可降低企业生产成本，提高经济效益。

三、主要起草过程

该项目自 2023 年 1 月启动，于 2023 年 6 月完成国内外已发布的相关产品标准的收集；

于 2023 年 7 月至 2023 年 12 月内制定国家能源集团煤矿矿井水深度回用系统用反渗透阻垢剂质量评定标准理化性能测定试验方法、产品性能评定试验方法；

于 2024 年 1 月至 4 月完成技术标准的编制以及专家评审工作；

于 2024 年 5 月至 6 月完成项目结题验收工作。

四、制定（修订）标准的原则和依据

1. 编制原则

本标准按照国家标准 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》的规定要求编写。

2. 制定依据

针对目前行业内甚至国家没有一部对反渗透阻垢剂使用性能以及反渗透阻垢剂阻垢分散性能的综合评价试验方法标准的现状，因此制定该标准。

在结合反渗透阻垢现状和现场实际，参照国家能源局下发的《火电厂用反渗透阻垢剂性能评价试验导则》（DL/T1261-2013）、国家市场监督管理总局和国家标准化委员会联合发布的《反渗透海水淡化阻垢剂阻垢性能试验 周期浓缩循环法》（GB/T 39221-2020）、中华人民共和国工业和信息化部发布的《水处理剂阻垢性能的测定 鼓泡法》（HG/T 2024-2009）和中华人民共和国国家发展和改革委员会发布的《冷却水动态模拟试验方法》（HG/T 2160-2008）。

五、与现行有关法律、法规和标准的关系

（1）《火电厂用反渗透阻垢剂性能评价试验导则》（DL/T1261-2013）：由国家能源局于 2013-11-28 发布且于 2014-04-01 实施；

（2）《反渗透海水淡化阻垢剂阻垢性能试验 周期浓缩循环法》（GB/T 39221-2020）：由国家市场监督管理总局和国家标准化委员会联合发布，于 2021-05-01 开始实施；

（3）《水处理剂阻垢性能的测定 鼓泡法》（HG/T 2024-2009）：由中华人民共和国工业和信息化部于 2009 年发布，2010 年实施；

（4）《冷却水动态模拟试验方法》（HG/T 2160-2008）：由中华人民共和国国家发展和改革委员会于 2008 年发布和实施。

本标准参考《火电厂用反渗透阻垢剂性能评价试验导则》（DL/T1261-2013）、《反渗透海水淡化阻垢剂阻垢性能试验 周期浓缩循环法》（GB/T 39221-2020）对给定的反渗透阻垢剂产品质量测定要求进行完善，依据《水处理剂阻垢性能的测定 鼓泡法》（HG/T 2024-2009）和《冷却水动态模拟试验方法》（HG/T 2160-2008）试验方法要求进行质量性能判定。

六、标准主要内容说明

本标准适用于煤矿矿井水深度回用系统中反渗透阻垢剂在静态试验条件下的阻碳酸钙、阻硫酸钙、阻磷酸钙、阻硅垢、分散氧化铁、生物可降解性以及动态模拟试验条件下的阻垢率的测定和评价，并对反渗透阻垢剂的关键指标要求、产品采购质量要求、性能验证方法、产品包装、产品运输、贮存进行约定说明。另外，本标准对反渗透阻垢剂浓缩液和标准液提出理化性能以及评价的试验方法，尤其是对浓缩液进行了限制，不再简单的从理化性质上来判定浓缩液和标准液，而是从浓缩液的浓缩倍数、阻垢性能做出限制判定。

1. 静态试验

(1) 阻 CaCO_3 垢性能的评定

采用静态浓缩法测定其阻 CaCO_3 性能，具体步骤：以现场原水或配置水为实验水，加入选定的阻垢剂，于 80°C 恒温水浴内蒸发浓缩到 4 倍，取样分析水中剩余钙离子的浓度。同时做空白试验。阻垢率按 (1) 式计算：

$$\text{阻垢率} = [(C_2 - C_0) / (C_1 - C_0)] \times 100\% \quad (1)$$

式中， C_2 为加入阻垢剂后钙离子稳定浓度 mg/L ； C_0 为空白试验中钙离子的浓度 mg/L ； C_1 为原水中钙离子含量 mg/L 。阻垢率越大，阻垢性能越好。

(2) 阻 CaSO_4 垢性能的评定

采用静态非浓缩实验法，以分析纯无水氯化钙和硫酸钠为试剂，用去离子水配制成实验水样， Ca^{2+} (以 CaCO_3 计) 为 6800mg/L ， SO_4^{2-} (以 Na_2SO_4 计) 为 7100mg/L ， pH 为 6.5，加入选定的阻垢剂，于 80°C 恒温水浴内，时间 16h，取样分析剩余钙离子的浓度，同时做空白试验。阻垢率按 (2) 式计算：

$$\text{阻垢率} = [(C_2 - C_0) / (C_1 - C_0)] \times 100\% \quad (2)$$

式中， C_2 为加入阻垢剂时加热后溶液中的钙离子含量 mg/L ； C_0 为不加阻垢剂时加热后溶液中钙离子含量 mg/L ； C_1 为不加阻垢剂和不加热时实验的钙离子含量 mg/L 。阻垢率越大，阻垢性能越好。

(3) 分散氧化铁性能的评定

以分析纯无水氯化钙和硫酸亚铁铵为试剂，用去离子水配制成以下实验水样。 Ca^{2+} (以 CaCO_3 计) 为 150mg/L ， Fe^{2+} 为 10mg/L ，溶液 pH 为 9 (用四硼酸钠调节)，经强烈搅拌 15min 后，于 50°C 的恒温水浴中放置 5h，冷却至室温后取上层溶液，用分光光度计在 450nm 下测定其透光率 T ，透光率越小分散效果越好 (以蒸馏水作参比，其透光率为 100%)。

(4) 生物降解性的评定

采用微生物摇床实验法进行生物降解性的测试，具体步骤为：在锥形瓶中加入选定的阻垢剂 (浓度为 20mg/L) 的营养液 500mL，加入接种物 1.0mL，在 20°C 的室温环境下，置于摇床上震荡，在实验开始的第 1d、7d、14d、21d、28d 分别测定样品的 COD。样品的降解率按 (3) 式计算

$$\text{降解率} = [1 - (C_t - C_{bt}) / (C_0 - C_{b0})] \times 100\% \quad (3)$$

式中， C_0 为含有受试物的接种反应液中实测的 COD 初始浓度平均值 mg/L ； C_t 为时刻含有受试物的接种反应液中实测的 COD 浓度平均值 mg/L ； C_{bt} 为 t 时刻空白对照中实测的 COD 浓度平均值 mg/L ； C_{b0} 为空白对照中实测的 COD 初始浓度平均值 mg/L 。

2. 动态试验

(1) 试验方法

在一套小型的反渗透装置中，在相同的试验环境条件下，取现场反渗透进水或者配置成接近现场反渗透进水水质以“周期性浓缩的全循环模式”运行来评价阻垢剂性能。

试验装置如图 1 所示，采用连续式-分段式 (浓水分段) RO 装置，原水泵将

配置的原水（现场反渗透进水）从原水罐中抽至保安过滤器，以去除大于 5 μ m 的颗粒，再由高压泵进入膜元件，再循环至原水罐。原水罐体积为 500L，设定装置系统固有回收率为 75%。

在原水罐中配置原水后（现场反渗透进水），先以全循环模式运行 1 小时后，排出部分产水，使原水中各离子相应提高，进入第二个循环周期，再以全循环运行 1 小时，再进入下一个循环周期，不断重复这种循环，直至出现结垢。

为了研究 RO 装置中浓水侧的结垢速率，每一周期开始前及结束后，取样测定原水罐及 RO 装置中浓水侧中的 Ca^{2+} 、 Cl^- 的浓度及 pH。

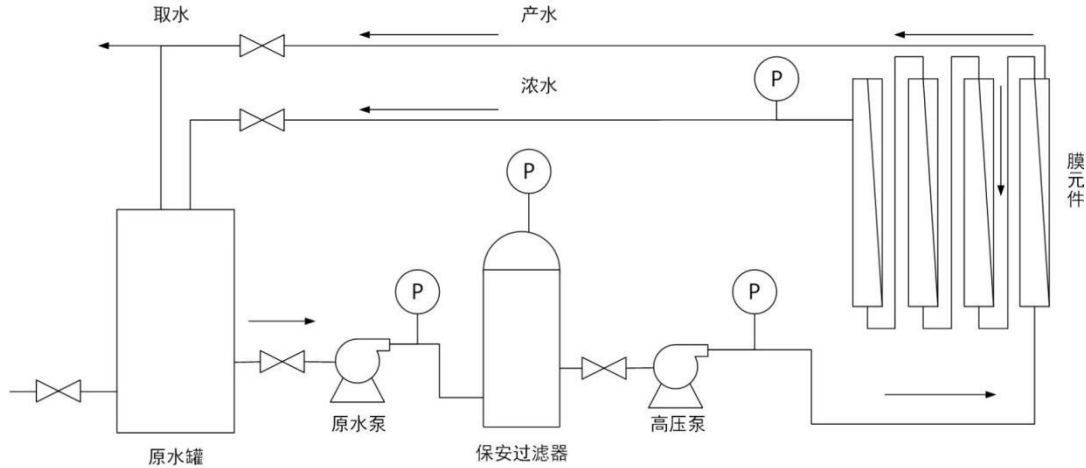


图 1. 试验装置组成图

（2）试验数据处理

回收率计算按照公式（1）计算：

$$y = \frac{Q_{P,i}}{Q_{F,i}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：y —— 系统回收率，%；

$Q_{P,i}$ —— 第 i 循环周期内系统产水流量，单位为升每分（L/min）；

$Q_{F,i}$ —— 第 i 循环周期内系统进水流量，单位为升每分（L/min）。

氯离子和钙离子浓缩倍数分别按照公式（2）和公式（3）计算：

$$K_{Cl,i} = \frac{C_{Cl,i}}{C_{Cl,0}} \quad (2)$$

$$K_{Ca,i} = \frac{C_{Ca,i}}{C_{Ca,0}} \quad (3)$$

式中： $K_{Cl,i}$ —— 第 i 循环周期氯离子浓缩倍数；

$K_{Ca,i}$ —— 第 i 循环周期钙离子浓缩倍数；

$C_{Cl,0}$ —— 进水原水罐初始给水中氯离子的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

$C_{Cl,i}$ —— 第 i 循环周期原水罐的给水中的氯离子的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

$C_{Ca,0}$ —— 进水原水罐初始给水中钙离子的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

$C_{Ca,i}$ —— 第 i 循环周期原水罐的给水中的钙离子的浓度，单位为毫克每

升 (mg/L)。

3. 反渗透阻垢剂关键指标要求

(1) pH 测定

称量 1.00g 反渗透阻垢剂，全部转移到 100mL 容量瓶中，用试剂水稀释至刻度，摇匀。将试样溶液倒入 50mL 烧杯中，置于电磁搅拌器上，将电机浸入被测试液中，开动搅拌器搅拌。在已校准的酸度计上读取 pH 值。

指标名称	单位	指标	使用范围
pH(1%水溶液)	/	3.0±1.5	煤矿矿井水及其他行业反渗透系统

(2) 密度测定

将反渗透阻垢剂注入清洁、干燥的量筒中，不得有气泡，将量筒置于 20℃ 的恒温水浴中，待温度恒定后，将清洁干燥的密度计缓缓地放入试样中，其下端应离筒底 2cm 以上，不能与筒壁接触，密度计的上端露在外面的部分所沾液体不超过 2-3 分度，待密度计在试样中稳定后，读出密度计弯月面下缘的刻度（标有读弯月面上缘刻度的密度计除外），即为 20℃ 时的试样密度。

指标名称	单位	指标	使用范围
密度（20℃）	g/cm ³	≥1.15	煤矿矿井水及其他行业反渗透系统

(3) 固含量测定

称取约 0.8g 反渗透阻垢剂，精确到 0.0001g，置于已恒重的称量瓶中，小心摇动，使阻垢缓蚀剂自然流动，于瓶底形成一层均匀的薄膜。放入干燥箱中，逐渐升温至 (120±2)℃，干燥 6 小时，取出放入干燥器中，冷却至室温，称量。固含量 X₁ (%) 按式 (1) 计算：

$$X_1 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \tag{1}$$

式中：m₁—称量瓶的质量，g；
m₂—干燥后试样与称量瓶的质量，g；
m—试样的质量，g。

指标名称	单位	指标
		煤矿矿井水及其他行业反渗透系统
固含量	%	≥32.0

(4) 正磷酸盐（以 PO₄³⁻计）含量测定

试液 A 制备：称量约 2.0g（精确至 0.0002g）反渗透阻垢剂，用水溶解后移至 500mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。
试液 B 制备：吸取试液 A 10.00mL 于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

工作曲线绘制：取 7 个 50mL 容量瓶依次加入 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00mL 磷酸盐标准溶液，各加入 20mL 水、5mL 钼酸铵溶液、3mL 抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。于 25℃~30℃ 下放置 10min，用 1cm 比色皿在 710nm 波长处，以试剂空白为参比，测量其吸光度，以磷酸盐的质量（mg）为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

总磷酸盐测定步骤：吸取 5.00mL 试液 B 于 50mL 锥形瓶中，加入 1mL 硫酸溶液、5mL 过硫酸铵溶液，在沸水浴中加热，保持 30min，取下冷却至室温，然后全部移至 50mL 容量瓶中，加入 5mL 钼酸铵溶液、3mL 抗坏血酸溶液。用水稀释至刻度，摇匀，在 25℃~30℃ 下放置 10min。使用分光光度计，用 1cm 比色皿，在 710nm 波长处，以试剂空白为参比，测定其吸光度。

正磷酸盐测定步骤：吸取 10.00mL 试液 A 于 50mL 容量瓶中，加入 20mL 水、5mL 钼酸铵溶液、3mL 抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。在 25℃~30℃ 下放置 10min。使用分光光度计，用 1cm 比色皿，在 710nm 波长处，以试剂空白为参比，测定其吸光度。

总磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）含量 X_2 （%）按式（2）计算：

$$X_2 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times \frac{10}{500} \times \frac{5}{500}} \times 100 = \frac{500m_1}{m} \quad (2)$$

式中： m_1 —从绘制的工作曲线查得试液中总磷酸盐的量，mg；

m —试样的质量，g。

正磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）含量 X_3 （%）按式（3）计算：

$$X_3 = \frac{m_2 \times 10^{-3}}{m \times \frac{10}{500}} \times 100 = \frac{5m_2}{m} \quad (3)$$

式中： m_2 —从绘制的工作曲线查得试液中正磷酸盐的量，mg；

m —试样的质量，g。

指标名称	单位	指标	使用范围
正磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）含量	%	≤ 0.5	煤矿矿井水及其他行业反渗透系统
注：磷酸盐含量大于 6.8% 为含磷阻垢剂；磷酸盐含量为 2.0%~6.8% 为低磷阻垢剂；磷酸盐含量小于 2.0% 为无磷阻垢剂，需要时可参照 GB/T 20778 为反渗透阻垢剂的生物降解性进行分析。			

（5） 亚磷酸盐（以 PO_3^{3-} 计）含量测定

称量 (2.5 ± 0.1) g 反渗透阻垢剂（精确至 0.0002g）于 250mL 碘量瓶中，加水约 20mL、12mL 五硼酸铵饱和溶液、15.00mL 碘溶液，立即盖好瓶塞，水封。于暗处放置 10min~15min，然后加入 15mL 硫酸溶液，以硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色时，加入 1mL 淀粉溶液，继续滴定至蓝色消失即为终点。

以 20mL 水代替溶液，加入相同体积的所有试剂，按相同步骤进行空白试验。

亚磷酸盐（以 PO_3^{3-} 计）含量 X_4 （%）按式（4）计算：

$$X_4 = \frac{(V_0 - V) \times c \times 0.03948}{m} \times 100 = \frac{(V_0 - V) \times c \times 3.948}{m} \quad (4)$$

式中： V_0 —空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

V —滴定试液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL；

c —硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，mol/L；

0.03948 —与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$]相当的以克表示的亚磷酸盐的质量；

m —试样的质量，g。

指标名称	单位	指标	使用范围
亚磷酸盐（以 PO_3^{3-} 计）含量	%	≤ 1.0	煤矿矿井水及其他行业反渗透系统
注：磷酸盐含量大于 6.8% 为含磷阻垢剂；磷酸盐含量为 2.0%~6.8% 为低磷阻垢剂；磷酸盐含量小于 2.0% 为无磷阻垢剂，需要时可参照 GB/T 20778 为反渗透阻垢剂的生物降解性进行分析。			

(6) 磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）含量测定

磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）含量 X_5 (%) 按式 (5) 计算：

$$X_5 = X_2 - X_3 - 1.203X_4 \tag{5}$$

式中： X_4 —测得试液中亚磷酸盐的含量，%；

1.203—由亚磷酸盐换算成磷酸盐的系数。

指标名称	单位	指标	使用范围
磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）含量	%	≤ 20.0	煤矿矿井水及其他行业反渗透系统
注：磷酸盐含量大于 6.8% 为含磷阻垢剂；磷酸盐含量为 2.0%~6.8% 为低磷阻垢剂；磷酸盐含量小于 2.0% 为无磷阻垢剂，需要时可参照 GB/T 20778 为反渗透阻垢剂的生物降解性进行分析。			

(7) 外观

外观应为无色、淡黄色或棕色透明均一液体，无沉淀物。

4. 产品采购质量要求

测定反渗透系统进水水质，依据实际水质情况进行配方筛选和产品生产。进水水质应符合下表的要求。

浊度 NTU	SDI (15min)	余氯 mg/L	总铁 mg/L	pH
<1	<3	<0.1	<0.1	3-9

其中固含量的质量分数、总磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）含量的质量分数、唑类（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ 计）含量的质量分数、密度（20℃）、pH 值（10g/L）的判定以上述 3 中的（1）到（6）为判定依据。

(1) 反渗透阻垢剂（酸性）

酸性反渗透阻垢剂所用原水通常来自地下水、自来水、井水等，对于碳酸钙垢的沉积抑制效果明显。具体如下：

①以膦酸基为主

若供应商的配方中以膦酸盐为主，那么需给定膦酸盐的配比，用户测定产品中 PO_4^{3-} 、 PO_3^{3-} 含量。如果产品中 Na^+ 超出给定的 Na^+ 含量时，则说明无机膦酸盐

已大部分水解,药效失效,产品不合格。如果检测出 $\text{Cl}^- > 0.1\text{mg/L}$ 、 $\text{SO}_4^{2-} > 0.2\text{mg/L}$ 或检测出产品中乙酸、柠檬酸含量超出给定值时,则判定该产品不符合质量要求,属于不合格产品,按退货处理。

②以羧酸基为主

若供应商的配方中以羧酸化合物为主,那么需给定羧酸化合物的配比,用户测定产品中 $-\text{COO}^-$ 含量,如果 $-\text{COO}^-$ 含量低于给定值或产品中检测出 $\text{Cl}^- > 0.1\text{mg/L}$ 、 $\text{SO}_4^{2-} > 0.2\text{mg/L}$ 或 Na^+ 、乙酸和柠檬酸含量超出给定的含量时,则判定该产品不符合质量要求,属于不合格产品,按退货处理。

(2) 反渗透阻垢剂(碱性)

碱性反渗透阻垢剂所用原水通常来自地表水、海水淡化、河水、湖水等。供应商应提供配方中的主要成分,若产品检测出 Na^+ 、 K^+ 含量超出给定的含量时,则判定该产品不符合质量要求,属于不合格产品,按退货处理。

5. 性能验证方法

反渗透阻垢剂性能验证试验包括静态模拟试验和动态模拟试验,其中静态模拟试验参考 HG/T 2024-2009《水处理剂阻垢性能的测定 鼓泡法》,动态模拟试验参考 HG/T 2160-2008《冷却水动态模拟试验方法》对其进行性能验证评定。要求供应商必须对反渗透系统进水水质全部取样进行水质全分析,在静态模拟试验和动态模拟试验过程中全程有视频录像。

6. 产品包装

产品包装按照用户要求一般采用塑料包装桶包装,包装桶中应有产品名称、生产单位、净重、生产日期、产品质量执行标准、产品使用安全注意事项,严禁包装桶出现破损、鼓包等影响贮存的问题。

7. 产品运输

按照常规运输方式进行运输。

8. 贮存

产品应在阴凉、通风的地方贮存,夏季应注意避免暴晒,冬季应避免结冰。

9. 取样要求

用随机数表法确定取样的单元数。用玻璃管插入桶中深度 $1/3$ 或 $1/2$ 处取出试样,每桶取出的样品不得小于 50mL ,每批总抽样量不得小于 1000mL ,混合后分别装入两个清洁、干燥的玻璃或塑料瓶中,一瓶封存,注明产品名称、生产单位、取样时间,另一瓶供验收使用。

七、分歧意见的处理过程、依据和结果

无

八、采用国际标准或国外先进标准情况

国家能源局于 2013-11-28 发布且于 2014-04-01 实施的国内电力行业 DL/T1261-2013《火电厂用反渗透阻垢剂性能评价试验导则》中给出了反渗透阻垢剂性能评价试验方法，主要给出了阻碳酸钙的测定方法，其中包括 pH 值法和电导率法。通过测定溶液中 pH 和电导率值来判断配置水中碳酸钙析出的终点，从而计算碳酸钙的过饱和度。

国家市场监督管理总局和国家标准化管理委员会联合发布的 GB/T 39221-2020《反渗透海水淡化阻垢剂阻垢性能试验 周期浓缩循环法》于 2021-05-01 开始实施，该标准对海水淡化系统反渗透阻垢剂给了性能试验方法，方法采用的是周期浓缩循环法。

中华人民共和国工业和信息化部于 2009 年发布，2010 年实施的 HG/T 2024-2009《水处理剂阻垢性能的测定 鼓泡法》描述了利用鼓泡法测定水处理剂抑制碳酸钙垢析出的阻垢性能试验方法。

中华人民共和国国家发展和改革委员会于 2008 年发布和实施的 HG/T 2160-2008《冷却水动态模拟试验方法》规定了动态模拟试验的适用范围、技术要求和试验方法等。

九、贯彻标准的措施建议

无

十、其他应予说明的事项

无