

中华人民共和国能源行业标准

NB/TXXXX—20XX

有机硅热载体质量与安全技术条件

The silicone-based heat transfer fluid quality and its technical safety requirements

(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

国家能源局发布

目 录

前言.....	II
1 范围.....	
2 规范性引用文件.....	
3 术语和定义.....	
4 一般要求.....	
5 有机硅热载体产品要求.....	
6 在用有机硅热载体要求.....	
附录 A（规范性附录） 有机硅热载体产品热稳定性试验及在用有机硅热载体 T 单元含量的测定	

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国锅炉压力容器标准化技术委员会（SAC/TC 262）提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件为首次发布。

有机硅热载体质量与安全技术条件

1 范围

本文件规定了有机硅热载体的质量、使用安全技术要求和检测方法。

本文件适用于应用在太阳能光热发电、有机热载体锅炉和其他换热设备中的有机硅热载体，不适用仅以冷冻和低温冷却为目的的有机硅热载体。

本文件涉及的有机硅热载体及其使用在未遵守安全规范的情况下，可能存在某些危险性，本文件无意对与此有关的所有安全问题提出建议。因此，用户除使用本文件之外还应建立相应的安全和防护措施并确定适用的管理制度。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 265 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法

GB/T 3535 石油产品倾点测定法（GB/T 3535-2006，ISO 3016-1994，MOD）

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 4945 石油产品和润滑剂酸值和碱值测定法(颜色指示剂法)

GB/T 5096 石油产品铜片腐蚀试验法

GB/T 11133 石油产品、润滑油和添加剂中水含量的测定 卡尔费休库仑滴定法

GB/T 11140 石油产品硫含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法

GB/T 16483 化学品安全技术说明书 内容和项目顺序

GB/T 17040 石油和石油产品硫含量的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法

SH/T 0642 液体石油和石油化工产品自燃点测定法

GB 23971 有机热载体

GB/T 24747 有机热载体安全技术条件

NB/SH/T 0164 石油及相关产品包装、贮运及交货验收规则

SH/T0604 原油和石油产品密度测定法（U 型振动管法）

NB/SH/T 0956 透明和不透明液体运动黏度的测定 折管式自动黏度计法

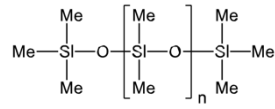
GB/T 261 闪点的测定 宾斯基-马丁闭口杯法

GB/T40323 《纺织染整助剂产品中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)和十二甲基环六硅氧烷(D6)的测定》

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

有机硅热载体 **thesilicone-based heat transfer fluid**

以聚二甲基硅氧烷（ $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ ）为主要成分的具有特殊高热稳定性并作为传热介质使用的有机硅聚合物。

3.2

未使用有机热载体 **unused silicone-based heat transfer fluids**

未曾使用，且尚未注入传热系统使用的有机硅热载体。

3.3

在用有机硅热载体 **silicone-based heat transfer fluids in use**

已在传热系统中投入使用的有机硅热载体。

注：加热系统中使用的有机硅热载体，在持续高温下运行发生线性硅氧烷和环状硅氧烷之间的平衡反应，在此状态下，流体的物理性质和化学成分保持相对稳定。

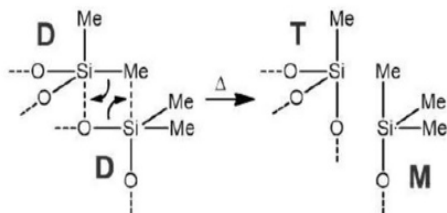
3.4

D 单元、M 单元和 T 单元 **M-units、D-units and T-units**

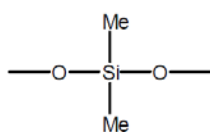
D 单元（ $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ ）是双官能团二甲基硅氧烷（主链）。

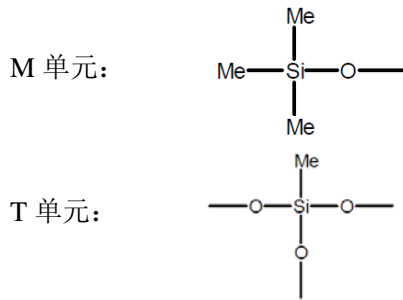
M 单元（ $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ ）是单官能团三甲基硅氧烷（封端）。

T 单元（ $\text{MeSiO}_{3/2}$ ）是三官能团甲基硅氧烷（支链）。



D 单元:





3.5

有机硅热载体 T 单元含量 **T-unit content of the silicone-based heat transfer fluid**

在用有机硅热载体发生歧化反应产生 T 单元的摩尔百分比。T 单元含量是评价有机硅热载体热稳定性及在用有机硅热载体劣化程度的主要指标。

3.6

热稳定性 **thermal stability**

有机硅热载体在高温环境下抵抗化学劣化的能力，通过 T 单元含量进行评价。

3.7

最高允许使用温度 **maximum permitted bulk temperature**

通过本文件附录 A 热稳定性试验，有机硅热载体测得的 T 单元摩尔百分比不超过 1% 条件下的试验温度。

3.8

最高工作温度 **maximum working temperature**

在实际传热系统运行时，加热系统出口处测得的在用有机硅热载体平均主流体温度为工作温度；加热系统出口处最高允许达到的有机硅热载体主流体温度为最高工作温度。

3.9

最高允许液膜温度 **maximum permitted film temperature**

传热系统运行时，有机硅热载体与加热系统受热面接触的交界层温度称为液膜温度；交界层允许的最高温度称为最高允许液膜温度。

3.10

闭式传热系统 **closed heating system**

膨胀罐与大气隔离的有机硅热载体传热系统。

4 一般要求

- 4.1 有机硅热载体产品应符合本文件的要求。有机硅热载体供应商应提供以下产品质量证明资料：
- 由生产商出具的该批次产品出厂质量检验报告；如由供应商提供其复印件，该报告的真实性应由供应商确认；
 - 具有经实验室资质认定的第三方检测机构按本文件规定的检测方法测定并出具的该产品质量试验报告；
 - 符合 GB/T 16483 要求的化学品安全技术说明书。（MSDS 化学品安全技术说明书）
- 4.2 有机硅热载体的最高工作温度应低于其最高允许使用温度 10℃。
- 4.3 有机硅热载体最高允许液膜温度是传热系统内任何一处都不应超过的温度，加热设备的计算最高液膜温度不得高于有机硅热载体的最高允许液膜温度。
- 4.4 有机硅热载体应在隔绝空气的闭式传热系统中使用。
- 4.5 在食品或药品生产过程中间接加热使用的有机硅热载体，还应满足国家有关食品及药品安全标准的要求。

5 有机硅热载体的质量要求和检测方法

5.1 质量指标和检测方法

有机硅热载体是在高热条件下使用的传热介质，为了保证太阳能光热发电、有机热载体锅炉和其他换热设备的安全运行，有机硅热载体的生产商应严格执行有机硅热载体的相关要求。

有机硅热载体质量要求和检测方法见表 1。

表 1 有机硅热载体要求和检测方法

项目	质量指标	检测方法
外观	清澈透明、无悬浮物	目测
密度/（25℃, kg/m ³ ）	报告 ^a	SH/T0604
自燃点/℃	报告 ^a	SH/T0642
倾点/℃ 不高于	-40	GB/T 3535
闪点（闭口）/℃ 不低于	120	GB/T 261
运动黏度（25℃, mm ² /s）不大于	40	GB/T 265 ^b 、 NB/SH/T 0956
水分/（mg/kg）不大于	300	GB/T 11133
硫含量/（mg/kg）不大于	10	GB/T 11140 GB/T 17040 ^b
氯含量/（mg/kg）不大于	10	GB 23971附录A
酸值/（mgKOH/g）不大于	0.02	GB/T 4945 ^b GB/T 24747附录A
铜片腐蚀（100℃, 3h）/级 不大于	1a	GB/T 5096
环体含量（D4、D5、D6） ^d /（mg/L） 不大于	990	GB/T40323
硅羟基含量 ^d /（mg/L）不大于	500	红外光谱
热稳定性 ^e	测试温度（℃）	最高允许使用温度
	测试时间（小时）	0 1500
	外观	透明、无悬浮物和沉淀物
	T单元含量（摩尔百分含量）不大于	未检出 1
		附录A

^a 所有“报告”项目，有生产商或经销商向用户提供，以供选择。

^b 测定结果有争议时，运动粘度以 GB/T 265 为仲裁方法、硫含量测定以 GB/T 17040 为仲裁方法、酸值测定以 GB/T 4945 为仲裁方法。

^c 对应用于太阳能光热发电系统的有机硅热载体，供应商需提供模拟测试数据，以确保有机硅热载体的安全性。

^d 对应用于太阳能光热发电系统的有机硅热载体，应提供环体含量、硅羟基含量。

5.2 出厂检测

5.2.1 有机硅热载体出厂检测分为批次检测和周期检测，其检测项目和检测频次见表 2。每组批生产的有机热硅载体应经生产单位进行出厂检测并出具检测报告。出厂检测报告包括批次检测项目和周期检测结果。

表 2 检测项目和检测频次

出厂检测	检测项目	检测频次
批次检测	外观、运动黏度（25℃）、酸值、闪点（闭口）、水分	每批次检测
周期检测	密度、倾点、自燃点、氯含量、铜片腐蚀、硫含量	每年检测一次
	热稳定性	每 5 年检测一次

5.2.2 在原材料、生产工艺不变的条件下，产品每生产一罐或一釜为一个组批（对于连续化生产工艺，一次生成的一定数量为一个组批）。每组批的批次检测报告日期应与该组批的生产日期和组批编号相对应。

5.2.3 产品检测的取样按 GB/T 4756 进行，取 500mL 作为检测和留样用。

5.2.4 出厂检测结果全部符合本文件表 1 规定的技术要求时，判定本批次产品合格。出厂产品应附有质量合格证。

5.2.5 如出厂检测结果中有不符合本文件表 1 规定时，应按 GB/T 4756 的规定重新抽取双倍量样品进行复检。复检结果如仍有一项及以上不符合本文件表 1 规定时，则判定该批次产品为不合格。

5.3 物性参数

生产商或供应商应提供有机硅热载体在使用温度范围内的运动黏度、密度、比热容、导热系数、蒸气压、气化潜热、热焓、最高允许使用温度等与加热系统设计有关的物性参数。

5.4 标志、包装、运输、贮存

5.4.1 有机硅热载体产品的标志、包装、运输、贮存及交货验收按 SH/T 0164 执行。

5.4.2 有机硅热载体在储存和运输过程中应保持容器密封，且应在阴凉干燥处储存，一般储存温度不超过 50℃。

6 在用有机硅热载体要求和检测方法

6.1 在用有机硅热载体质量指标和检测方法

在用有机硅热载体的质量指标和检测方法见表 3。

表 3 在用有机硅热载体质量指标和检测方法

项目	允许使用质量指标	检测方法

外观		无悬浮物和沉淀物	目测
闪点（闭口）/℃	不小于	50	GB/T 261
运动黏度(25℃)/(mm ² /s)	不大于	未使用有机硅热载体运动黏度×110%	GB/T 265
酸值/[mg/g（以 KOH 计）]	不大于	0.2	GB/T 24747 附录 A
水分/（mg/kg）	不大于	300	GB/T 11133
T 单元含量（%）	不大于	10	附录 A

6.2 判定与处置

检测结果全部符合表 3 “允许使用质量指标”，判定该在用有机硅热载体质量处于正常状况，可以继续使用。

6.3 检验周期

6.3.1 未使用有机硅热载体注入系统并完成系统调试后应在 3~6 个月内进行首次检验；在用有机硅热载体按表 3（不含 T 单元含量）每年至少应取样检测一次。T 单元含量每二年检测一次，当在用有机硅热载体运动黏度达到未使用有机硅热载体运动黏度的 90%时，应每年至少检测一次。

6.3.2 有以下情况之一，应根据需要随时取样，并按表 3 项目进行检验：

- a) 系统发生偶然事故，可能对在用有机硅热载体产生了危害；
- b) 系统中排放出的在用有机硅热载体再次注入系统前；
- c) 系统中添加未使用的有机硅热载体产品后 3~6 个月内；
- d) 更改工作模式后（如连续运行改为间断运行、提高运行温度等）3 个月内。
- e) 系统中更换的未使用的有机硅热载体产品，参照 6.3.1 执行。

6.4 取样

6.4.1 在用有机硅热载体的取样应在传热系统主循环回路内通过非水冷却的取样器进行，所取样品温度应不高于 40℃，取得的样品应为代表该系统当前在用有机硅热载体质量状况的均匀样品。取样量应能满足复验留样的要求。复验留样的保留时间不应少于 40 天。

6.4.2 取样操作者应使用正确的个人防护装备，取样容器应洁净干燥。

6.4.3 取样后的样品瓶应保持密封并贴上标签，标签上应注明以下信息：

- a) 使用单位名称；
- b) 有机硅热载体生产厂家及牌号；
- c) 系统中的有机硅热载体使用年数；
- d) 工作温度；
- e) 系统中有机硅热载体用量；
- f) 主要用途；
- g) 取样人员、日期。

6.5 更换与废弃

6.5.1 更换或者补充的有机硅热载体应符合表 1 要求。

6.5.2 有机硅热载体在灌装、排空或装卸时应采取防静电措施。

6.5.3 更换排出的报废有机硅热载体应按照国家安全环保部门有关处理废弃石油及化工产品的法律规定处理。

7 安全

7.1 生产商或供应商应提供符合 GB/T 16483 规定的化学品安全技术说明书。

7.2 生产商或供应商应提供有机硅热载体使用过程中涉及安全方面的使用指南。

附录 A
(规范性附录)
有机硅热载体 T 单元含量的测定 核磁共振硅谱法

警示——本文件的使用可能涉及某些有危险性的材料、操作和设备，但并未对与此有关的所有安全问题都提出建议。用户在使用本文件之前有责任制定相应的安全和保护措施，并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本文件规定了核磁共振硅谱法测定有机硅热载体 T 单元含量的试验方法。有机硅热载体是由 M 单元和 D 单元组成的聚二甲基硅氧烷混合物，在 425℃ 的热应力的作用下主要会发生以下两大反应：1) 平衡反应：线性硅氧烷和环状硅氧烷之间发生平衡反应；2) 歧化反应：两个 D 单元发生歧化反应后形成支链 T 单元和封端 M 单元。

本文件适用于有机硅热载体新油和在用有机硅热载体 T 单元含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6680 液体化工产品采样通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

有机硅热载体 the silicone-based heat transfer fluid

以聚二甲基硅氧烷为主要成份的具有特殊高热稳定性,并作为传热介质使用的有机硅聚合物。

3.2

在用有机硅热载体 silicone-based heat transfer fluids in use

已在传热系统中投用的有机硅热载体。

3.3

M 单元、D 单元和 T 单元 M-units、D-units and T-units

M 单元 ($\text{Me}_3\text{SiO}1/2$) 是有机硅热载体在高温加热后，发生歧化反应时分解产生的封端上的单官能团三甲基硅氧基；

D 单元 ($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$) 是有机硅热载体中主链上的双官能团二甲基硅氧基;

T 单元 ($\text{MeSiO}_3/2$) 是有机硅热载体在高温加热后, 发生歧化反应时分解产生的支链上的三官能团甲基硅氧基。

3.4

有机硅热载体 T 单元含量 T-unit content of the silicone-based heat transfer fluid

在用有机硅热载体发生歧化反应时产生 T 单元的摩尔百分含量。

注: T 单元含量是评价有机硅热载体热稳定性及评价在用有机硅热载体劣化程度的最主要指标。

4 方法概要

有机硅热载体在工作环境中受到热应力, T 单元的含量会随工作时间增加而变大, 导致有机硅热载体粘度上升。有机硅热载体需要保持在低粘度范围才能达到最佳的工作状态, 因此需要定期对 T 单元的含量进行监测。核磁共振硅谱是分析有机硅热载体中 T 单元含量最直接的方法。

将配置好的 $\text{Cr}(\text{acac})_3 / \text{CD}_2\text{Cl}_2$ 溶液放置核磁管中, 取适量的有机硅热载体样品溶于核磁管中的 $\text{Cr}(\text{acac})_3 / \text{CD}_2\text{Cl}_2$ 溶液。将核磁管放置核磁共振谱仪的探头中, 在标准规定的核磁共振波谱工作条件下进行反门控去耦的单脉冲序列试验分析, 测定有机硅热载体样品的核磁共振硅谱。对核磁共振谱图上的每个信号进行积分, 分别计算出 M、D 和 T 单元的积分面积。用每个单元的积分面积除以三个单元的总值, 可以分别确定有机硅热载体中 M、D 和 T 单元含量 (摩尔百分数)。根据计算出的 T 单元含量, 可进一步计算出 T 单元的年增长率。

5 仪器和设备

高分辨核磁共振波谱仪系统至少应满足下列需求:

——磁场强度: 不低于 9.379 T (^1H 共振频率 ≥ 400 MHz)

——探头: 宽频探头。

定深量筒和转子: 用于将核磁管放入核磁谱仪中合适位置的装置。

核磁管: 推荐使用长度为 7 mm、直径为 5mm 的核磁管。

核磁共振谱仪工作站: 可获得采集核磁共振波图谱。推荐采用核磁谱仪配套的数据软件进行数据分析, 也可以通过导出原始数据进行试验曲线的建立。

移液枪: 1000 μL 。

天平: 感量 0.0001 g。

容量瓶: 体积 10 mL。

6 试剂及材料

除非另有规定, 本方法使用的试剂均为分析纯, 允许使用其他更高纯度的试剂。

四甲基硅烷(TMS): 核磁参比物质, 用于化学位移的定标。纯度大于 99.0%。

二氯甲烷-d₂。

警示——有毒，若摄取或通过皮肤吸收将对人体产生伤害。

乙酰丙酮铬(Cr(acac)₃): 纯度不低于 99.8%。

7 试验步骤

7.1 样品准备

7.1.1 用天平(5.6)称取乙酰丙酮铬(6.4)并加入至容量瓶(5.7)中,然后再加入二氯甲烷-d₂(6.3)并混合均匀,配置成 0.036 mol/L 的 Cr(acac)₃/CD₂Cl₂ 溶液。

7.1.2 用天平(5.6)称取 150 mg 样品并加入至核磁管中,然后再用移液枪(5.5)加入 0.7 mL 的 Cr(acac)₃/CD₂Cl₂ 溶液。

7.1.3 在配置好样品的核磁管中加入 6 mg 的 TMS,用于化学位移定标。将核磁管密封后混合均匀,表面擦拭干净。

7.1.4 将装好样品的核磁管套上转子,放入定深量筒中调节好转子的位置。

7.2 仪器准备

一般情况下,核磁共振谱仪连续运转时,分析试样前不需其它准备工作。如果仪器刚启动,则需采用校准标样按仪器说明书检查仪器状态,以确保仪器稳定。

7.3 测定 90 度脉冲宽度

将装有四甲基硅烷标样的核磁管放入核磁共振谱仪探头中,选择反门控去耦激发角度为 90 度的单脉冲序列进行 ²⁹Si 核磁试验,给定激发功率,在完成锁场、调谐和匀场后,利用四甲基硅烷标样测出 ²⁹Si 核的液体 90 度激发脉冲宽度。

7.4 样品的 NMR 分析

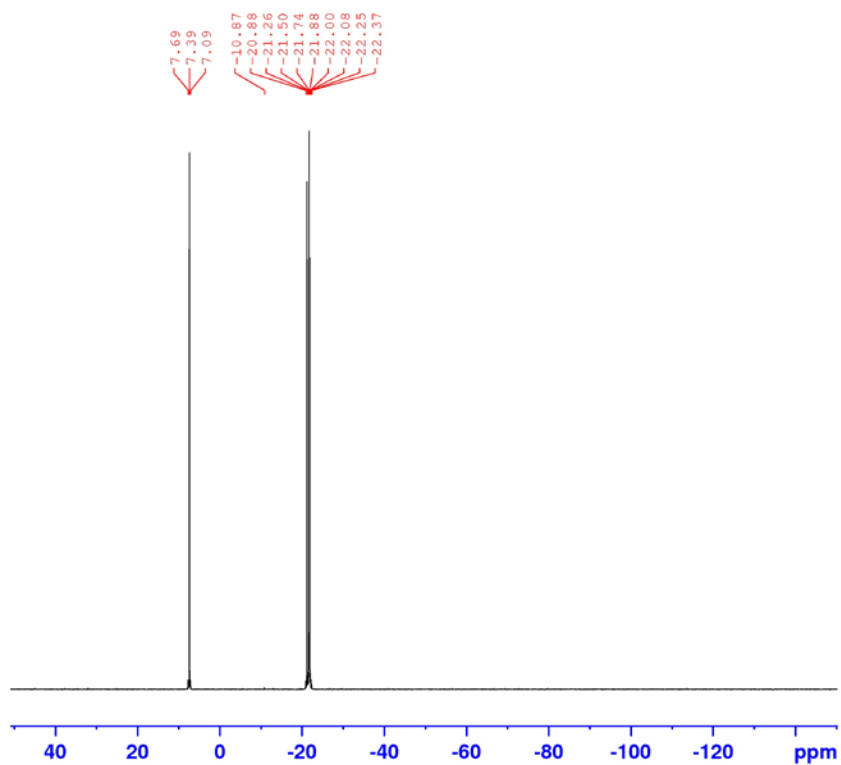
7.4.1 将装有待测样品的核磁管放入核磁谱仪探头中,选择反门控去耦激发角度为 90 度的单脉冲序列进行 ²⁹Si NMR 试验。在完成锁场、调谐和匀场后进行数据试采集和处理。根据初步分析谱图来优化试验参数(谱宽、中心频率、恢复时间、采样时间、采样次数)。典型高分辨核磁共振硅谱的仪器参数及试验条件如表 1 所示,根据优化好的试验参数完成正式的数据采集。

7.4.2 将采集的 NMR 数据通过傅里叶变换处理获得核磁共振谱图,其中处理参数增宽因子推荐设置 0.3-5 Hz。为了得到准确的分析结果,建议谱图的信噪比大于 1000:1。将 TMS 信号峰的化学位移定标为 0。

7.4.3 典型的有机硅热载体新油的 ²⁹Si NMR 谱图如图 1 所示。典型的在用有机硅热载体样品的 ²⁹Si NMR 谱图如图 2 所示。

表 1 典型高分辨核磁共振硅谱的仪器参数及试验条件

项目	典型条件
磁场	磁场强度 11.74 T, ^1H 共振频率为 500 MHz, ^{29}Si 共振频率为 99.31 MHz
探头尺寸	5 mm 宽频探头
试验温度	室温
^{29}Si 化学位移定标	四甲基硅烷, 信号的化学位移设为 0。采用内标法。
试验脉冲序列	反门控去耦激发角度为 90 度的单脉冲序列
增益	自动接收增益
采样点数	72000
循环延迟时间	≥ 15 s
中心频率	-50
谱宽	≥ 200
扫描次数	≥ 3000

图 1 有机硅热载体新油的 ^{29}Si NMR 谱图

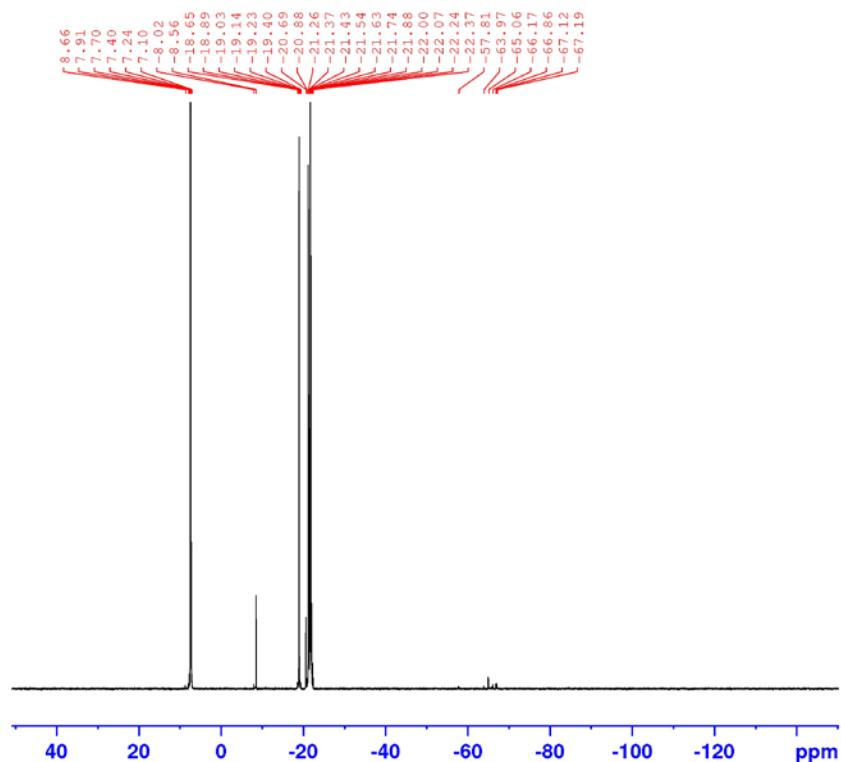


图 2 在用有机硅热载体样品的 ^{29}Si NMR 谱图

8 数据分析

对有机硅热载体样品的 ^{29}Si NMR 谱图进行信号归属分析。将化学位移+12 至+5 区域内的信号归属为 M 单元；化学位移从-6 至-24 区域内的信号归属为 D 单元；化学位移从-40 至-68 区域内的信号归属为 T 单元。

对 ^{29}Si NMR 谱图上的所有信号进行小范围区域内积分。在对 T 单元的信号进行积分时，尽可能采用小范围区域内的单个信号积分。

将 ^{29}Si NMR 谱图上的所有信号进行小范围区域内积分。根据核磁共振信号强度与 ^{29}Si 原子核数量成正比的关系，将 M 单元、D 单元、T 单元三个位移区域内的积分各自分别相加，得到各单元积分之和 ΣI_M 、 ΣI_D 、 ΣI_T ，然后再将这三个值相加得到被测有机硅热载体三个单元的总值 ΣI_{all} ，用每个单元位移区域的积分之和除以三个单元的总值，可以分别得到每个单元所占的摩尔百分含量。

$$\Sigma I_{\text{all}} = \Sigma I_M + \Sigma I_D + \Sigma I_T \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{\Sigma I_i}{\Sigma I_{\text{all}}} * 100 = i\% (i = M, D, T) \dots \dots \dots (2)$$

在计算 T 单元在某一年的增长率时，用当年测得的 T 单元摩尔百分数($i_{T,Y}\%$)减去上一年测得的 T 单元摩尔百分数($i_{T,L,Y}\%$)。

9 精密度

对 5 个样品试验结果的统计处理得到标准差 0.036，以标准差的 2.8 倍（95%显著性水平）估计重复性，即同一操作者，使用相同仪器，对同一试样重复测定的两个 T 单元含量之差不应大于 0.1%。

10 试验报告

在用有机硅热载体 T 单元含量测定报告至少应包含以下内容：

- a) 在用有机硅热载体使用单位名称；
- b) 有机硅热载体使用系统（太阳能光热发电系统或有机热载体锅炉传热系统）；
- c) 实际最高工作温度；
- d) 有机硅热载体运行时间（准确至月）；
- e) ^{29}Si 核磁共振谱图（标示出化学位移及对应的积分面积）；
- f) T 单元含量及年增长率评定结论；
- g) 试验单位（或实验室名称）；
- h) 试验日期。