



中华人民共和国国家标准

GB/T 34355—2017

蒸汽和热水锅炉化学清洗规则

Steam and hot water boiler chemical cleaning regulation

2017-10-14 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 基本要求	2
5 技术要求	2
6 工业锅炉清洗及其质量要求	4
7 电站锅炉清洗及其质量要求	5
8 安全要求	10
9 清洗废液排放及处理	11
附录 A (规范性附录) 管样的割取和沉积物(垢)量的测定	12
附录 B (规范性附录) 金属腐蚀速率和缓蚀剂缓蚀效率测定	14
附录 C (资料性附录) 常用清洗药剂的质量标准及其用量计算	17
附录 D (资料性附录) 酸洗液加热方法	20
附录 E (规范性附录) 工业锅炉化学清洗工艺及其要求	23
附录 F (资料性附录) 锅炉清洗中的化学分析方法	26
附录 G (资料性附录) 结垢物类型的鉴别	42
附录 H (资料性附录) 电站锅炉化学清洗介质的选用	43
附录 I (规范性附录) 电站锅炉清洗工艺及其控制	46
附录 J (规范性附录) 残余垢量与清洗除垢率的测定	53



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准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。

本标准起草单位:中国锅炉水处理协会、西安热工研究院有限公司、宁波市特种设备检验研究院、兰州格瑞缓蚀技术研究所、广东电网有限责任公司电力科学研究院、山东省特种设备检验研究院淄博分院、江苏省特种设备安全监督检验研究院盐城分院、广州特种承压设备检测研究院、新疆维吾尔自治区特种设备检验研究院、河南省锅炉压力容器安全检测研究院、北京市丰台区特种设备检测所、华电电力科学研究院东北分院、南京工业大学。

本标准主要起草人:王骄凌、曹杰玉、周英、金栋、姜少华、刘世念、姚建涛、张文辉、徐志俊、赵军明、毛丽燕、卢丽芳、杨荣和、何凤元、杨文忠。

蒸汽和热水锅炉化学清洗规则

1 范围

本标准规定了锅炉清洗单位和人员、清洗方案和清洗介质、化学清洗中金属腐蚀的防止与控制、清洗工艺技术、清洗过程的化学监督、清洗质量、清洗安全保障及废液排放处理等要求。

本标准适用于固定式蒸汽锅炉和热水锅炉(以下简称锅炉)在非运行状态下对水汽空间进行的化学清洗。

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 4334 金属和合金的腐蚀 不锈钢晶间腐蚀试验方法

GB 8978 污水综合排放标准

GB/T 15970.5 金属和合金的腐蚀 应力腐蚀试验 第5部分:C型环试样的制备和应用

GB 50273 锅炉安装工程施工及验收规范

DL/T 523 化学清洗缓蚀剂应用性能评价指标及试验方法

DL/T 1151(所有部分) 火力发电厂垢和腐蚀产物分析方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

锅炉化学清洗 boiler chemical cleaning

采用化学药剂除去锅炉水汽系统中的各种沉积物,清洁金属表面、形成耐蚀防腐保护膜清洗方法。

3.2

清洗系统 cleaning system

由被清洗的设备与临时系统(配药箱、临时清洗管道、阀门、加热装置、温度测量装置、压力测量装置、监视管及清洗泵等)组成的系统。

3.3

清洗工艺参数 cleaning process parameters

清洗过程中需控制的清洗液浓度、温度、pH值、流速及清洗时间等参数。

3.4

清洗剂 cleaning agent

用于锅炉清洗的清洗药剂,通常指盐酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、羟基乙酸、甲酸、硝酸、氢氟酸等。

3.5

缓蚀剂 corrosion inhibitor

清洗时加入很少的量就能显著降低清洗液对金属的腐蚀速率,且不降低清洗效果的一类药剂。

3.6

清洗助剂 cleaning auxiliary agents

为提高清洗效果,或抑制清洗中某些有害物质而在清洗液中添加的辅助药剂(如表面活性剂、消泡剂、助溶剂、还原剂、掩蔽剂等)。

3.7

清洗液 cleaning solution

将清洗剂、缓蚀剂、清洗助剂等清洗介质按清洗方案要求配制成一定浓度后,进入清洗系统的清洗溶液。其中酸性清洗液称为酸洗液。

3.8

监视管 monitoring tube

在清洗过程中为检查清洗效果而在清洗系统中设置的管样。监视管应在被清洗设备中垢量最大的换热管处割取。

4 基本要求

4.1 清洗单位

4.1.1 清洗单位应具备与其承担的化学清洗业务相适应的清洗能力和成熟的清洗技术,建立健全质量安全保证体系,配备专业清洗技术人员、设备、仪器仪表等。

4.1.2 清洗工作实施前,清洗单位应组织参与清洗的人员进行技术和安全教育培训,使其熟悉清洗方案和清洗系统,掌握安全操作程序和应急处理方法。

4.1.3 清洗单位应对其清洗质量负责。清洗前应做好垢样分析、清洗小型试验、缓蚀剂缓蚀性能试验、清洗药剂检测、腐蚀指示片称重及悬挂;清洗过程中应定时进行检查、监测,及时做好操作步骤、清洗工艺参数控制、化学监督分析、腐蚀指示片放取时间及称量等各项记录。

4.1.4 清洗结束后,应按本标准清洗质量的要求进行检查、评定,出具清洗竣工报告,并将清洗过程的各项记录、方案、报告等相关资料存档,清洗系统中悬挂的腐蚀指示片应妥善保存两年以上。

4.2 清洗人员

4.2.1 从事锅炉清洗的人员应通过专业技能和安全教育培训,掌握锅炉清洗工艺和有关清洗安全操作与防护知识,并考核合格,持证上岗操作。

4.2.2 清洗人员在清洗过程中应遵守使用单位和清洗单位安全管理制度和规程,严格执行清洗安全操作程序,保障人身和设备安全。

5 技术要求

5.1 清洗前准备

5.1.1 查阅锅炉相关资料,了解锅炉的结构、材质,并且对锅炉内外部进行全面检查,如果有泄漏或者堵塞等缺陷,应预先处理。

5.1.2 清洗前应在锅炉受热面取有代表性的结垢样品进行分析,确定结垢类型,并且进行溶垢试验。对于额定工作压力大于或者等于 3.8 MPa 的锅炉还应在受热部位割管,进行沉积物量测定及成分定量分析,并且进行模拟清洗小型试验。管样的割取和沉积物(垢)量的测定应按照附录 A,垢的采集和分析方法应按照 DL/T 1151(所有部分)进行。

5.1.3 根据锅炉实际情况、结垢程度及清洗小型试验结果,选择适宜的清洗剂、缓蚀剂和清洗助剂等,

设计合理的清洗系统,制定清洗方案。

5.1.4 确认化学监督所需试剂溶液准确有效,试剂种类和数量满足化学监督需求,仪器仪表校验合格。

5.1.5 根据清洗方案确定的清洗剂及其浓度、助剂种类和用量、清洗范围、系统容积等,准备化学清洗药品,并对其质量和数量复验无误。

5.1.6 根据锅炉清洗范围内材质种类,准备腐蚀指示片,具体要求及指示片的制作应按照附录 B。

5.2 清洗方案

5.2.1 锅炉清洗前应根据锅炉的实际情况,由专业清洗技术人员制定清洗方案,并经过相关负责人审核、批准,清洗时应严格执行清洗方案。

5.2.2 清洗方案至少应包括以下内容:

- a) 锅炉使用单位名称、锅炉型号、锅炉使用登记证号、投运年限以及上次清洗时间等;
- b) 锅炉设备状况,包括是否存在缺陷以及采取的措施;
- c) 近期的锅炉定期检验报告的结论及其意见;
- d) 锅炉结垢或者锈蚀的状况,包括结垢物的分布、厚度或者沉积物量,结垢物成分分析结果;
- e) 清洗范围及被清洗设备的容积和主要部件的材质;
- f) 根据小型试验确定的清洗介质、清洗工艺及其控制参数;
- g) 清洗系统图(包括循环系统、半开半闭式系统和开式系统);
- h) 腐蚀指示片在清洗系统中悬挂位置与数量;
- i) 清洗所需要采取的节流、隔离、保护等措施;
- j) 清洗过程中应监测和记录的项目及控制要求等;
- k) 清洗废液的排放处理;
- l) 安全要求、事故预防措施及应急处置预案;
- m) 具有确保整个清洗过程中水、汽、电、通讯、照明等均充足、可靠使用的措施;
- n) 清洗后锅炉各部位残留沉积物清理;
- o) 清洗质量验收等。

5.3 清洗液

5.3.1 清洗剂的选择。应根据垢的成分,锅炉设备的结构、材质,药剂的毒性和环境保护的要求等因素进行综合考虑,一般应根据清洗小型试验的除垢效果选用,常用清洗剂的质量标准及用量计算可参照附录 C。

5.3.2 缓蚀剂的选择。应根据清洗剂的种类,清洗液的浓度、温度、流速,锅炉材质等因素综合考虑,并尽量选择气味小、无毒害、性能稳定、水溶性及均匀性好的缓蚀剂。清洗前应对所用缓蚀剂进行缓蚀效率试验,确保缓蚀效率达到 98% 以上,并且腐蚀速率符合 6.5 和 7.11 的要求,不发生氢脆、点蚀及其他局部腐蚀。缓蚀效率的测定可按附录 B 进行,用于电站锅炉化学清洗的缓蚀剂还应按 DL/T 523 进行测试,其各项性能指标应符合 DL/T 523 的要求。

5.3.3 清洗助剂的选择。清洗中如果添加清洗助剂,应当预先测定所加助剂对缓蚀剂缓蚀效率的影响,确保加入助剂后金属的腐蚀速率符合 6.5 和 7.11 的要求,且不产生不良影响。

5.3.4 用于清洗的化学药剂应有产品合格证,采购后应进行抽样检测,确认其质量符合要求。

5.3.5 一般情况下不得利用回收的清洗液清洗锅炉,特殊情况下利用回收的清洗液清洗锅炉,其清洗液中总铁离子含量不得超过 250 mg/L。利用化工副产物的清洗剂清洗锅炉,应预先对该清洗液进行金属腐蚀速率测定,如果其中含有容易引起金属腐蚀或者其他危害锅炉、影响安全的杂质,不得用于锅炉清洗。电站锅炉任何情况下不应利用回收的清洗液或化工副产物进行清洗。

5.4 清洗系统

5.4.1 清洗系统应根据锅炉结构、清洗介质和清洗方式、结垢物的分布状况、锅炉房条件和环境以及清洗范围等具体情况进行设计和安装。

5.4.2 清洗系统的设置应符合以下要求：

- a) 清洗箱应有足够的容积和强度；
- b) 清洗泵宜选用耐腐蚀泵，并且满足循环清洗所要求的流速和扬程，同时现场还应设有备用泵；
- c) 清洗泵入口或者清洗箱出口应装设滤网，滤网孔径应当小于 5 mm，并且有足够的流通截面；
- d) 清洗系统的临时管路应有足够的流通截面积以保证清洗液流量，同时各回路的流速应均匀，并且避免回路之间产生短路；
- e) 锅炉顶部及封闭式清洗箱顶部应装设排气管并且引至安全地点，排气管应有足够的流通截面；
- f) 清洗系统内的阀门应灵活、严密，不含铜部件。锅炉清洗时不清洗过热器的，过热器内应充满加氨调节 $\text{pH} > 10.5$ 的除盐水，其他不参与清洗的系统、设备、仪表及部件等都应可靠隔离或者保护；
- g) 清洗系统临时连接管道应采用耐压耐温的管子连接。临时系统连接后应进行高于清洗压力 0.1 MPa~0.2 MPa 的水压试验，不得有泄漏，防止清洗过程中清洗液泄漏伤人。小型工业锅炉采用打开上人孔进酸洗液的，可不作压力试验，但应保证临时连接管线严密不泄漏。

5.4.3 清洗液配制和加热装置应操作方便、安全可靠。

5.5 金属腐蚀的防止与控制

5.5.1 清洗时应在清洗系统中悬挂金属腐蚀指示片，测定金属腐蚀速率和腐蚀总量。

5.5.2 清洗时应加入合适的缓蚀剂，其浓度和使用方法应根据产品说明和试验结果确定，未加缓蚀剂的酸洗液不得进入清洗系统。

5.5.3 控制酸洗液中游离的 Fe^{3+} 浓度，工业锅炉 Fe^{3+} 浓度不宜超过 750 mg/L，电站锅炉 Fe^{3+} 浓度不宜超过 300 mg/L；若 Fe^{3+} 浓度接近控制值时，应加入合适的还原剂。

5.5.4 酸洗液最高浓度的控制应确保金属腐蚀速率不受明显影响，严禁向锅炉内直接注入浓酸。

5.5.5 酸洗时，锅炉炉管内酸洗液流速应保证腐蚀速率符合 6.5 和 7.11 的要求；用无机酸清洗时清洗流速宜维持在 0.2 m/s~0.5 m/s，不得大于 1 m/s。

5.5.6 酸洗时，酸洗液加温的最高温度控制应保证缓蚀剂的缓蚀效率和金属腐蚀速率符合 6.5 和 7.11 的规定。除了用 EDTA 清洗外，一般不得采用炉膛点火方式加热酸洗液。酸洗液加热时应尽量使整个清洗系统的温度均匀，避免局部温度过高，酸洗液加热方法可参照附录 D。

5.5.7 酸洗时间从系统进酸洗液起到开始排酸，一般不宜超过 10 h。对于结垢特别严重和难溶结垢物，在缓蚀剂性能稳定，并且严格监督的情况下，可以适当延长酸洗时间，但酸洗后金属腐蚀指示片的腐蚀量不得超过 80 g/m²。

5.5.8 当垢样中含铜时，应采取合适的防止镀铜措施。

5.5.9 酸洗后水冲洗时间宜控制在 4 h 内。超过时间，应采取相应的防锈蚀措施或增加漂洗工艺。

5.5.10 锅炉化学清洗后，工业锅炉应尽快投入运行，电站锅炉应 20 天内投入运行，否则应采取相应的保护措施。

6 工业锅炉清洗及其质量要求

6.1 基本要求

额定工作压力 3.8 MPa 以下的工业锅炉的化学清洗按本章要求进行，额定工作压力 3.8 MPa 及以

上的锅炉按第7章要求进行。

新建锅炉的清洗按照 E.1 的规定进行,运行锅炉化学清洗按以下规定进行。

6.2 清洗条件及范围

锅炉结垢或者锈蚀达到以下程度时应及时进行除垢或者除锈清洗,清洗范围一般为锅炉本体:

- a) 锅炉受热面被结垢物覆盖 80% 以上,并且结垢物平均厚度达到 1 mm 以上;
- b) 锅炉受热面有严重的锈蚀。

6.3 清洗工艺

锅炉化学清洗工艺步骤一般包括:清洗前水冲洗、碱洗(煮)、碱洗后水冲洗、酸洗、酸洗后水冲洗及清渣、漂洗、钝化等。根据不同的垢型、炉型及结垢程度,可以选择其中合适的工艺步骤,具体清洗工艺见附录 E。

6.4 清洗过程监测

清洗过程中应及时按以下要求进行化学监督,同时监测清洗液的温度和流速,并予以记录:

- a) 碱洗(煮):每 4 h(接近终点时每 1 h)测定碱洗液的 pH 值、总碱度和 PO_4^{3-} 浓度;
- b) 酸洗:开始时每 30 min(酸洗中间阶段每 1 h)测定酸洗液中的酸浓度、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 浓度。接近终点时,应缩短测定间隔时间;
- c) 水顶酸及中和水冲洗:后阶段每 15 min 测定出口水的 pH 值;
- d) 钝化:每 3 h~4 h 测定钝化液的 pH 值和钝化液的浓度。

检测方法参照附录 F。



6.5 清洗质量要求

6.5.1 运行锅炉清洗质量应符合以下要求:

- a) 清洗以碳酸盐或者氧化铁为主的结垢物,除垢面积应达到原结垢物覆盖面积的 90% 以上,清洗硅酸盐或者硫酸盐为主的结垢物,除垢面积应达到原结垢物覆盖面积的 70% 以上(结垢物类型的鉴别参照附录 G),必要时可以通过割管检查除垢效果;
- b) 用腐蚀指示片测定的金属腐蚀速率应小于 $6 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,腐蚀总量应不大于 $80 \text{ g}/\text{m}^2$;
- c) 金属表面形成钝化保护膜,不出现明显的二次浮锈,并且无点蚀。

6.5.2 清洗单位应采取有效措施,清除锅内酸洗后已松动或者脱落的残留垢渣,疏通受热面管子。对于清洗前已经堵塞的管子,清洗后仍然无法疏通畅流的,应由具有相应资格的单位修理更换,确保所有的受热面管子畅通无阻。

7 电站锅炉清洗及其质量要求

7.1 清洗条件及范围

7.1.1 新建锅炉的清洗条件及范围如下:

- a) 额定压力为 9.8 MPa 及以上的锅炉,在投产前应进行酸洗;压力在 9.8 MPa 以下的锅炉,当垢量小于 $150 \text{ g}/\text{m}^2$ 时,可不进行酸洗,但应进行碱洗或碱煮;
- b) 再热器一般不进行化学清洗。出口压力为 17.4 MPa 及以上机组的锅炉,再热器可根据情况进行化学清洗,但应有消除立式管内的气塞和防止腐蚀产物在管内沉积的措施,应保持管内清洗流速在 0.2 m/s 以上;

- c) 过热器垢量或腐蚀产物量大于 100 g/m²时,可选用化学清洗,但应有防止立式管产生气塞和腐蚀产物在管内沉积的措施,并应进行应力腐蚀试验和晶间腐蚀试验,清洗液不应造成金属应力腐蚀和晶间腐蚀;
- d) 机组容量为 200 MW 及以上新建机组的凝结水及高压给水系统,垢量小于 150 g/m²时,可采用流速大于 0.5 m/s 的水冲洗;垢量大于 150 g/m²时,应进行化学清洗。机组容量为 600 MW 及以上机组的凝结水及给水管道系统至少应进行碱洗,凝汽器、低压加热器和高压加热器的汽侧及其疏水系统也应进行碱洗或水冲洗。

7.1.2 运行锅炉的清洗条件及范围如下:

- a) 在大修时或大修前的最后一次检修应割取水冷壁管,测定垢量,当水冷壁管内的垢量达到表 1 规定的范围时,应安排化学清洗;运行期间若水质和锅炉出现过异常情况,经过技术分析可安排清洗;
- b) 以重油和天然气为燃料的锅炉和液态排渣炉,应按表 1 中的规定提高一级参数锅炉的垢量确定化学清洗,一般只需清洗锅炉本体。蒸汽通流部分的化学清洗,应按实际情况决定。一旦发生因结垢而导致水冷壁管爆管或蠕胀时,应立即进行清洗;
- c) 当锅炉清洗间隔年限达到表 1 规定的条件时,可酌情安排化学清洗;
- d) 当过热器、再热器垢量超过 400 g/m²,或者发生氧化皮脱落造成爆管事故时,可进行酸洗。但应采取防止晶间腐蚀、应力腐蚀和沉积物堵管的技术措施。

表 1 确定需要化学清洗的条件

炉型	锅筒锅炉				直流炉
	<5.9	5.9~12.6	12.7~15.6	>15.6	
主蒸汽压力 MPa	<5.9	5.9~12.6	12.7~15.6	>15.6	—
垢量 g/m ²	>600	>400	>300	>250	>200
清洗间隔年限 a	10~15	7~12	5~10	5~10	5~10

表中的垢量是指在水冷壁管垢量最大处、向火侧 180°部位割管取样测量的垢量,割管和测定方法见附录 A。

7.2 清洗介质的选用

7.2.1 化学清洗介质的选择,应根据垢的成分,锅炉设备的结构、材质等,通过试验确定,并在保证清洗及缓蚀效果的前提下,综合考虑其经济性、安全性及环保要求等因素。常规清洗介质的选择可参见附录 H。

7.2.2 复配药剂应通过技术鉴定,并经第三方检测部门检测验证,其验证内容包括质量检定、对不同类型垢的清洗效果检定;用于清洗奥氏体钢材质的,还应进行 Cl⁻ 和 F⁻ 离子含量及应力腐蚀和晶间腐蚀检验。生产厂家应给出复配药剂的质量标准、检测方法、使用条件(温度、浓度、流速、清洗方式等)、适用材质、可清洗垢的种类、适用锅炉的类型、禁用条件、注意事项等。

7.2.3 清洗液的最大浓度应由试验确定,并应选择合适的酸洗缓蚀剂,确保其对被清洗设备的腐蚀速率和腐蚀量不超过本标准的规定。

7.3 清洗流速

清洗液的流速应控制在该缓蚀剂所允许的范围內。浸泡清洗时,为提高清洗效果,宜在锅炉底部通



入氮气鼓泡,增加扰动。

7.4 清洗液温度

7.4.1 无机酸的清洗温度应控制在 45 °C~95 °C。其中:盐酸的清洗温度宜控制在 50 °C~60 °C;氢氟酸开路清洗和硫酸的清洗温度宜控制在 45 °C~55 °C;氨基磺酸的清洗温度宜控制在 50 °C~60 °C。

7.4.2 柠檬酸、羟基乙酸及其混合酸的清洗温度控制在 85 °C~95 °C。

7.4.3 采用 EDTA 清洗时,运行锅炉宜控制在 120 °C~140 °C。基建锅炉也可控制在 85 °C~95 °C。

7.5 清洗助剂

7.5.1 当清洗液中 Fe^{3+} 含量过高时应及时向清洗液中添加还原剂,控制清洗液中 Fe^{3+} 浓度小于 300 mg/L。

7.5.2 当垢中含铜量大于 5%时,应按附录 I 的规定采取防止金属表面镀铜的措施。

7.5.3 清洗奥氏体钢时,选用的清洗介质、缓蚀剂和其他清洗助剂,其 Cl^- 、 F^- 等杂质含量应小于 0.005%,同时还应进行应力腐蚀和晶间腐蚀试验,清洗条件下不应使金属发生应力腐蚀和晶间腐蚀,试验方法见 GB/T 4334 和 GB/T 15970.5。

7.6 清洗系统的设计和安装

7.6.1 清洗系统的设计

7.6.1.1 化学清洗系统应根据锅炉设备结构、热力系统、清洗介质、清洗方式、水垢的分布状况、锅炉房空间和环境及清洗范围等具体情况进行设计,采用循环清洗的汽包锅炉,清洗系统应能进行正反向循环。

7.6.1.2 水、汽源应充足,电源应安全可靠。

7.6.1.3 清洗回路的划分,应力求流速均匀,防止各回路间的短路。清洗系统应尽量简化,便于操作,并能合理、有效地处理清洗废液。

7.6.1.4 宜选用耐蚀泵作为清洗泵,并安装备用泵。用普通清水泵作清洗泵时,泵壳及叶轮应涂防腐涂料,并确保轴封严密,应采用浸油石墨、柔性石墨,或聚四氟乙烯等材料的盘根。

7.6.1.5 被清洗设备和临时系统接口处,应避免死区,并尽量减少接口的数量。

7.6.1.6 除 EDTA 清洗外,不宜采用炉膛点火方式加热,以防明火而引发的氢气爆炸和产生局部过热腐蚀,宜采用表面式或混合式加热器加热清洗液。

7.6.1.7 应保证水冲洗时的流速明显高于酸洗流速。直流炉可采用清洗泵、给水前置泵或凝结水泵进行水冲洗。

7.6.1.8 应避免将炉前系统的脏物带入锅炉本体和过热器。

7.6.2 清洗系统的安装

7.6.2.1 安装临时系统时,应及时清除系统管路(包括锅筒)内的砂石、焊渣和其他杂物。水平铺设的临时管道,朝排水方向的倾斜度不得小于 3/1 000。应按正式管道相应压力的质量要求,检查临时管道的焊接质量。焊接部位应易于观察,焊口不宜靠近重要设备。焊接操作人员应持有特种设备作业人员证,且具备相应的合格焊接项目。

7.6.2.2 对直流炉或亚临界及以上锅炉的化学清洗,其清洗临时系统的焊接应先用氩弧焊打底再进行焊接,以防酸洗剥离下来的焊渣进入锅炉。

7.6.2.3 阀门本身不应带有铜部件,安装前宜研磨密封面,更换法兰填料,并进行水压试验。所有阀门压力等级应高于清洗泵相应的压力。阀门及法兰填料,应采用耐酸、碱的防腐蚀材料。

7.6.2.4 清洗箱的标高及液位应能满足清洗泵的吸入高度,以防泵抽空。清洗泵入口侧(或酸箱出口)应装设孔径小于 5 mm 的滤网,其有效通流截面应大于入口管截面积的 3 倍;为避免该滤网堵塞,清洗箱内宜加装 1 m² 以上的大滤网。安装清洗泵进、出口管道时,应考虑热膨胀补偿措施,避免水泵推力过大烧毁轴承,并应按照清洗泵轴瓦使用要求采取冷却、密封措施。

7.6.2.5 化学清洗时,应在锅筒上设临时液位计及液位监视和报警信号,并在水位监视点、加药点及清洗泵等处装设对讲通讯设备。临时液位计汽侧应与锅筒的汽侧相连,不宜直通大气,以防喷酸和出现假液位。

7.6.2.6 应根据循环流速的要求,在锅筒下降管口,安装临时节流孔板,并焊接固定装置,防止被水流冲刷。应将锅筒内事故放水管临时加高至比锅筒最高清洗水位高 100 mm 或者封闭。

7.6.2.7 锅炉顶部应设有排氢管,其高度应高出锅筒顶 2 m 以上,并应有足够的通流截面(宜在 DN80~DN150 的范围内)。

7.6.2.8 临时系统中安装的温度、压力、流量表计及分析仪表,应经校验合格后方可使用。不耐蚀的表计,应采取隔绝清洗液的措施。

7.6.2.9 清洗系统中应设置监视管。监视管段应选用垢量最大的水冷壁管,其长度为 350 mm~400 mm,两端焊有法兰盘,应控制监视管流速与锅炉水冷壁管流速基本一致,运行锅炉宜在炉墙水冷壁管处设监视管装置。

7.6.2.10 临时设置的清洗箱、溶药箱不宜布置在电缆沟附近。清洗现场应有良好的照明和通讯设施,道路应平整、畅通,通道上的临时管道如影响通行,应设临时便桥。

7.6.2.11 对于悬吊式锅炉,在水冷壁下联箱或集中降水管底部手孔处连接的临时管,要考虑锅炉清洗时受热向下膨胀量,要有缓冲膨胀的措施。在靠近临时接口或临时接口的母管上宜加装隔离门,以便进行临时系统的水压试验和酸洗事故中的抢修工作。

7.6.2.12 临时系统安装完毕后,清洗泵、加药泵及其他转动机械应试运转无异常。

7.6.2.13 不参加化学清洗的设备、系统应与化学清洗系统可靠地隔离,主要有:

- a) 拆除锅筒内不宜清洗的装置和清洗回路中的标准流量孔板元件;
- b) 水位计及所有仪表、取样、加药等管道均应与清洗液隔离;
- c) 锅筒内孔眼朝上的排管其下端要有排水孔,防止积酸;
- d) 过热器若不参加清洗应采取保护措施(如充满保护液)。

7.7 加酸方式

7.7.1 清洗回路充满水后,在循环状态下,加入缓蚀剂及其他助剂,当加入量和水温达到要求后,用浓酸泵或酸喷射器向清洗箱或回路内加入浓酸,边循环,边配酸。

7.7.2 固态酸配制时应控制加药点和加药速度,避免因加药位置不当(不利于循环)或加药速度过快导致固态药剂在箱底沉积;此外,加药口应设置过滤装置防止包装材料进入清洗箱。在清洗箱内配成一定浓度的溶液后,再用清洗泵将其送入清洗系统。

7.7.3 采用开路酸洗时,将浓酸和缓蚀剂按预定比例用浓酸泵打入正在运转的给水泵出口或清洗泵出口。

7.8 清洗前准备

7.8.1 清洗前机组热力系统应已安装或检修完毕,并经水压试验合格。

7.8.2 完成清洗系统安装,并按附录 I 的要求完成清洗前的准备工作。

7.9 清洗工艺

7.9.1 一般清洗工艺步骤为:水冲洗(包括冷态和热态)→碱洗→碱洗后水冲洗→酸洗→酸洗后水冲洗→

漂洗和钝化,其中碱洗和碱洗后水冲洗可根据实际情况确定是否进行。

7.9.2 清洗工艺参数控制和操作要求见附录 I。

7.10 清洗过程监督

7.10.1 清洗时应分别在监视管、锅筒或清洗箱内悬挂腐蚀指示片,每个部位腐蚀指示片应不少于 3 片。

7.10.2 清洗过程中应监督加药、化验,控制各清洗阶段介质的浓度、温度、流量、压力等重要清洗参数。监测点布置、取样及化验分析项目如下:

- a) 取样和监测点通常宜设在清洗系统的进口、出口和排放管,必要时可在系统其他部位设置监测点;
- b) 锅炉清洗过程中的监测项目及终点要求见表 2,化学监督的检测方法参见附录 F。

表 2 电站锅炉化学清洗的监测项目

工艺过程	取样点	测试		终点要求	说明	
		项目	时间间隔			
碱洗 碱煮	锅筒锅炉盐段和 净段,直流炉 出入口	碱度 温度	2 h	酚酞碱度基本稳定; 碱洗结束换水后水样碱度和 正常炉水碱度相近	结束时留样测定碱度、二 氧化硅和悬浮物含量	
碱洗后水冲洗	清洗系统出入口	pH 值 (25 ℃)	15 min	pH<9.0	30 min 取一次平均样	
配 酸	循环酸洗	系统出入口	酸浓度	20 min~ 30 min	出入口酸浓度均匀一致,并达 到方案要求的浓度	浸泡、循环酸洗
	开式酸洗			3 min	入口 HF:1.0%~1.5% 出口 HF:0.5%~1.0%	直流炉开式酸洗
酸洗期间	系统出入口	酸浓度 含铁量 温度	30 min	酸浓度平衡,Fe ³⁺ 出现铁离子 峰值后,Fe ²⁺ 铁量趋于平稳	锅筒锅炉循环酸洗结束 时留样测定沉积物含量 和总铁的平均值	
			20 min	HF 浓度为 0.5%~1.0%,出 入口含铁量几乎相等	直流炉开式酸洗	
			30 min	酸浓度、Fe ³⁺ 、Fe ²⁺ 趋于平衡	浸泡酸洗	
酸洗后水冲洗	清洗系统 出口	pH 值 (25 ℃) 电导率 含铁量	15 min	pH 值为 4.0~4.5 电导率≤50 μS/cm Fe<50 mg/L	接近终点时	
稀柠檬酸漂洗	清洗系统 出口	C ₆ H ₈ O ₇ pH 值 (25 ℃) 含铁量 温度	30 min	C ₆ H ₈ O ₇ <0.2% pH 值为 3.5~4.0 全 Fe<300 mg/L	结束时留样测定悬浮物 含量	
钝化	清洗系统出口	浓度 pH 值 (25 ℃) 温度	1 h	按钝化工艺的要求进行测试	结束时留样测定悬浮物 含量	

7.10.3 根据化验数据和监视管内表面的除垢情况判断清洗终点。监视管段在预计清洗时间结束前取下,检查管内是否已清洗干净。若管段仍有污垢,应把监视管段放回系统继续清洗,直至监视管段全部清洗干净。若监视管段已清洗干净,仍需继续循环清洗 1 h 方可结束清洗。

7.11 清洗质量要求

电站锅炉化学清洗质量应符合以下要求:

- a) 被清洗的金属表面应清洁,基本上无残留氧化物和焊渣,无明显金属粗晶析出的过洗现象,不应有镀铜现象;
- b) 用腐蚀指示片测量的金属腐蚀速率的平均值应小于 $6 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,且腐蚀总量不大于 $80 \text{ g}/\text{m}^2$;
- c) 运行炉的除垢率不小于 90%;
- d) 基建炉基本无残余垢量;
- e) 固定设备上的阀门、仪表等不能受到腐蚀损伤;
- f) 被清洗的表面应形成良好的钝化保护膜。

清洗除垢率与残余垢量的测定见附录 J。

7.12 清洗后的检查与系统恢复和保养

7.12.1 清洗后锅炉内部检查和系统恢复按照以下要求进行:

- a) 清洗后,应打开锅筒和下联箱的人孔或手孔、直流炉的启动分离器和联箱手孔等,进行内部检查并且彻底清除沉渣;
- b) 对水冷壁、省煤器进行割管检查,判断清洗效果,方法见附录 J。割管部位:对于运行炉,应在酸洗前垢量最高的部位割取管样;对于新建炉,应在清洗流速最低处割取管样;
- c) 检查完毕后,将锅筒内和系统中拆下的装置和部件全部恢复,并撤掉堵头、隔板、节流装置等,使系统恢复清洗前状态。

7.12.2 锅炉清洗后应尽快投入运行,如在 20 天内不能投入运行,应进行防腐保护,方法见附录 I。

8 安全要求

8.1 清洗单位应根据具体情况制定清洗安全管理制度,有关清洗人员应掌握安全操作规程,了解所使用的各种清洗剂的特性、急救方法和自身防护措施。

8.2 使用有危害的化学药品时,应按照相关安全要求进行操作,并穿戴必要的防护用品,做好人员保护工作。

8.3 清洗前安全检查应符合下列要求:

- a) 与清洗无关的仪表与管道等已安全隔离;
- b) 对影响安全的扶梯、孔洞、沟盖板、脚手架等,已做好妥善处理;
- c) 清洗现场配备有足够可靠的消防设备、安全灯、照明、劳动防护用品、受伤处理的常规和急救药品,并且设置“严禁明火”等安全警示标志;
- d) 酸泵、取样点、监视管等附近设有用胶皮软管连接的清水水源及中和药剂,以备泄漏时冲洗、中和;
- e) 清洗系统所有的连接部位安全可靠,阀门、法兰和清洗泵密封严密,清洗现场备有耐腐蚀的用于包扎管道、阀门的材料,以便漏酸时紧急处理。

8.4 搬运浓酸、浓碱时,应使用专用工具,禁止肩扛、手抱等可能危及人身安全的方式。接触苛性碱或者酸的人员和检修人员,应穿戴专用的防护用品。在配制清洗液时应戴好防护眼镜或者防护面具,使用氢氟酸时应佩戴防毒面具。

9 清洗废液排放及处理

清洗方案中应详细制定清洗废液的处理方法。清洗废液应经过处理,符合 GB 8978 的规定后才能排放。严禁排放未经处理的酸、碱清洗液,也不得采用渗坑、渗井和漫流等方式排放废液。清洗废液一般应就地处理达标排放,需要外运时应交付给具有合格污水处理资质的企业,并提供处理报告。



附 录 A
(规范性附录)

管样的割取和沉积物(垢)量的测定

A.1 管样的割取

A.1.1 水冷壁割管按以下要求进行:

- a) 水冷壁管至少割取两根,有双面水冷壁的锅炉,还应增割两根。一般在热负荷最高部位或水循环不良处(如特殊部位的弯管、冷灰斗处的弯(斜)管)割取,选取垢量最大的作为清洗监视管;
- b) 如发生爆管,应对爆管及邻近管进行割管检查。如果发现炉管外观变色、胀粗、鼓包或有局部火焰冲刷减薄等情况时,要增加对异常管段的割管检查;
- c) 管样割取长度,锯割时至少 0.5 m,火焰切割时至少 1 m。火焰切割带鳍片的水冷壁时,为了防止切割热量影响管内壁垢的组分,鳍片的长度应保留 3 mm 以上。

A.1.2 省煤器割管按以下要求进行:

- a) 省煤器管至少割取两根,其中一根为监视管段。应割取易发生腐蚀的部位管段(如入口段的水平管或易被飞灰磨蚀的管);
- b) 管样割取长度,锯割时至少 0.5 m,火焰切割时至少 1 m。

A.1.3 过热器、再热器割管按以下要求进行:

- a) 根据需要割取 1 根~2 根过热器、再热器管,并按以下顺序选择割管部位:首先选择曾经发生爆管及附近部位,其次选择管径发生胀粗或管壁颜色有明显变化的部位,最后选择烟温高的部位;
- b) 管样割取长度,锯割时至少 0.5 m,火焰切割时至少 1 m。

A.1.4 割管的标识、加工及管样制取割管按以下要求进行:

- a) 割取的管样应避免强烈振动和碰撞,割下的管样不可溅上水,要及时标明管样的详细位置、割管时间,并在一端标记向火侧和背火侧分界线;
- b) 测量沉积物(垢量)的管段要先去除热影响区,然后将外壁车薄至约 2 mm,再依据管径大小截割长约 40 mm~50 mm 的管段(适于分析天平承载称量)。车床加工时不能用冷却液,车速不宜过快,进刀量要小,并要做好方位、流向标志(外壁车光后,按夹管一端的标志在车光的外壁补做标志并画出分段切割线)。截取后的管段要修去毛刺(注意不要使管内垢层损坏),按背火侧、向火侧剖成两半,进行沉积物测量;
- c) 测量管样内表面积:可用平整的硫酸纸紧贴管内壁按压并沿边划线,然后把硫酸纸展平后,测量其边长,计算管样内表面积。

A.2 沉积物(垢)量的测定

A.2.1 酸洗法

A.2.1.1 试验方法

适用于水冷壁管、省煤器管和低温过热器管等容易清洗的管样中沉积物(垢)的测定,方法如下:

- a) 按 A.1.4 对管样进行加工处理并测量管样内表面积后,放入干燥器中干燥 24 h 以上进行称

量。记录管样原始称量,同时按附录 B 的要求准备并称量金属腐蚀指示片。

- b) 配制加有 0.2%~0.5%缓蚀剂的 5%~6% HCl 清洗溶液,加热至 50℃~60℃,将称量后的管样浸入该清洗溶液中,同时悬挂一块金属腐蚀指示片;保持清洗温度,用塑料棒轻轻搅动清洗液,直至管样内表面的垢均已清洗干净为止,记录酸洗所用时间。
- c) 取出管样和指示片,用二级水冲洗后再在无水乙醇中荡涤取出,用滤纸擦净其表面,再用热风吹干,放入干燥器内干燥 1 h 后称量,记录管样和指示片称重量。
- d) 若管样酸洗后表面有镀铜,应将管样在称量后再放入 1%~2%氨水与 0.3%过硫酸铵混合溶液中浸泡清洗,除去镀铜,然后按上述 c) 步骤处理并称量。

A.2.1.2 计算

A.2.1.2.1 管样在酸洗试验中的腐蚀量计算:

- a) 按附录 B 中式(B.1)计算出金属腐蚀指示片的腐蚀速率 v_z ;
- b) 按式(A.1)计算管样在酸洗中的腐蚀量:

$$G_F = S \cdot v_z \cdot t \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

G_F ——管样腐蚀量,单位为克(g);

S ——管样内外总表面积,单位为平方米(m^2);

v_z ——腐蚀指示片测得的腐蚀速率,单位为克每平方米小时[$g/(m^2 \cdot h)$];

t ——管样与酸接触时间,单位为小时(h)。

A.2.1.2.2 管样的沉积物(垢)量按式(A.2)计算:

$$G = \frac{m_1 - m_2 - G_F}{S_N} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

G ——管样中沉积物(垢)量,单位为克每平方米(g/m^2);

m_1 ——管样初始称重量,单位为克(g);

m_2 ——管样经酸洗后称重量,单位为克(g);

S_N ——管样内表面积,单位为平方米(m^2),对于内螺纹管,按光管面积乘以 1.06 系数计算。

A.2.1.2.3 管样中的垢铜量按式(A.3)计算:

$$G_T = \frac{m_2 - m_3}{S_N} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

G_T ——管样中的垢铜量,单位为克每平方米(g/m^2);

m_3 ——管样经氨洗后称重量,单位为克(g)。

A.2.2 轧管法

适用于对高温过热器管和再热器管中高温氧化皮的沉积物测定,方法如下:

- a) 按 A.1.4 对管样进行加工处理后,放入干燥器中干燥 24 h 以上进行称量,并测量管样内表面积。
- b) 将该管样置于台虎钳上挤压,当内部垢层全部脱落后,再次称量管样,其差值为剥离的垢量,除以内表面积后即管样的沉积物量,单位为克每平方米(g/m^2)。

附录 B
(规范性附录)

金属腐蚀速率和缓蚀剂缓蚀效率测定

B.1 仪器、药品与金属腐蚀指示片

B.1.1 仪器、药品

仪器、药品包括：

- a) 烧杯, 500 mL;
- b) 水砂纸;
- c) 恒温水浴锅;
- d) 量筒, 100 mL~200 mL;
- e) 游标卡尺;
- f) 分析天平(感量为 0.1 mg);
- g) 温度计, 0 °C~100 °C;
- h) 丙酮;
- i) 无水乙醇;
- j) 7%酸洗溶液, 经过相应的标准溶液标定, 其浓度误差不超过±0.1%。

B.1.2 金属腐蚀指示片

B.1.2.1 金属腐蚀指示片(以下简称指示片)的材质应与被清洗的锅炉受压部件材质相同或者相近, 当被清洗的受压部件由不同材质制作, 而且对腐蚀敏感性有明显差异时, 选用腐蚀敏感性较强的材质或者分别选用各受压部件的材质制成的指示片。

B.1.2.2 指示片的制作应按以下要求进行：

- a) 制作指示片的材料, 不能有夹渣、气孔、裂纹等缺陷。取材时将钢材的压延面作为平面, 由整块钢板或者备用水冷壁管气割下坯料, 用刨床刨去四周的热影响区并刨平; 经过铣、钻等工序加工成如图 B.1 所示尺寸(电站锅炉用水冷壁管制作的可以按实际管材尺寸制作), 再用磨床磨至表面粗糙度为 $Ra0.4 \mu\text{m}$ 。
- b) 试样机械加工过程中应有冷却措施, 制作过程中严禁敲打撞击。试样加工完后应对表面进行仔细检查, 不能有划痕、凹坑、锈斑。
- c) 指示片一端用 5 号以下钢字打上钢印编号, 打印深度以酸洗后不致消失为宜。用砂纸打磨指示片表面和悬挂孔, 除去棱边和挂孔处的毛刺。

单位为毫米

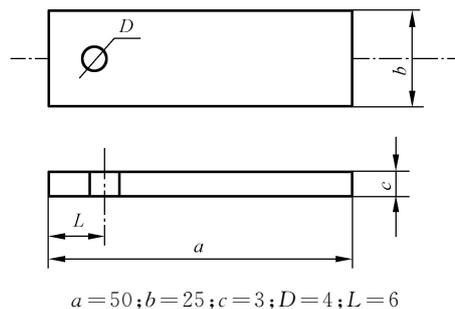


图 B.1 试片加工尺寸及钻孔位置

B.1.2.3 指示片制作后按以下要求处理:

- a) 用丙酮洗去指示片表面油污,再置于洁净的无水乙醇中浸泡 2 min,取出后擦干,置于干燥器内待用。若指示片暂时不用,可将指示片干燥后,浸泡在机油中或者置于干燥器或者真空器皿内保存。
- b) 使用前需将指示片用水砂纸在平面玻璃板上前后方向研磨至光洁,用清水冲洗干净(注意擦洗指示片挂孔内污物)后擦干,立即用丙酮或者无水乙醇浸泡 2 min,取出后擦干,置于干燥器内干燥 2 h 后称量,精确至 0.1 mg。
- c) 用游标卡尺准确测量指示片表面尺寸,精确至 0.1 mm;计算总表面积。

B.2 缓蚀剂的缓蚀效率测定

B.2.1 量取准确配制的 7% 酸洗溶液 400 mL,注入 500 mL 烧杯中,加入一定量的缓蚀剂并且搅拌均匀,在水浴锅上保持恒温(55±1)℃,将三个已经称重的指示片分别用尼龙线串过指示片挂孔,等距离地悬挂于烧杯中,指示片应当全部浸入酸洗液中,并且与液面保持 20 mm~25 mm。盖上表面皿,恒温下浸泡 3 h 取出(计时准确至分钟),立即用清水冲洗后放入用氨水调 pH 为 9~10 的二级水中浸泡 1 min~2 min,然后取出擦干,再放入无水乙醇中浸泡 1 min~2 min 后取出擦干,放入干燥器中,2 h 后称量。

B.2.2 另取同样浓度的酸洗溶液,除了不加缓蚀剂外,其他条件相同的情况下,以另一组相同指示片按上述步骤作空白试验。

B.2.3 按式(B.1)计算腐蚀速率(v),按式(B.2)计算缓蚀效率(η)。应当分别计算三片指示片的腐蚀速率,取其中两个数值相近的平均值计算其缓蚀效率。

$$v = \frac{\Delta w}{S \cdot t} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

$$\eta = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

- v —— 腐蚀速率,单位为克每平方米小时[g/(m²·h)];
- Δw —— 指示片在酸洗溶液浸泡前与浸泡后的质量(称量)之差,单位为克(g);
- S —— 指示片总表面积,单位为平方米(m²);
- t —— 指示片在酸洗溶液中浸泡的时间,单位为小时(h);
- η —— 缓蚀效率,%;
- v_0 —— 指示片在无缓蚀剂的酸洗溶液中的腐蚀速率,单位为克每平方米小时[g/(m²·h)];
- v_1 —— 指示片在有缓蚀剂的酸洗溶液中的腐蚀速率,单位为克每平方米小时[g/(m²·h)]。

B.3 清洗助剂与酸液中杂质对金属腐蚀影响的测定

酸洗时若需要加入某些助剂,或者利用某些化工厂副产物的酸液清洗锅炉,都应当预先对其进行金属腐蚀速率测定。测定方法与 B.2 要求的缓蚀效率测定方法基本相同,只是酸洗溶液中加入相应的助剂,或者用副产物的酸液配制 7% 酸洗液,并且将指示片在相应的酸洗溶液中恒温浸泡 3 h 以上。酸洗后除了计算腐蚀速率和缓蚀效率,并且与常规测定结果作对比外,还应当仔细观察指示片表面是否有点蚀或者其他腐蚀迹象,判断其中是否有影响缓蚀剂缓蚀效果或者容易引起金属腐蚀的物质存在。

B.4 锅炉酸洗时金属腐蚀速率和腐蚀量的测定**B.4.1 指示片的悬挂**

指示片应当用耐酸碱腐蚀的非金属材料按照以下要求可靠地悬挂于清洗系统内,并且分别记录各

指示片接触酸洗液的时间。

- a) 锅筒内的指示片在进酸洗液之前挂入；
- b) 清洗箱内指示片在酸洗液配制完毕时挂入；
- c) 设有监视管的，指示片与监视管同时投入酸洗循环系统。

B.4.2 酸洗后指示片的处理

酸洗结束时取出指示片，立即用清水淋洗后放入用氨水调 pH 为 9~10 的二级水中浸泡 1 min~2 min，取出后快速擦干，再放入无水乙醇中，浸泡 1 min~2 min 后取出擦干，放入盛有干燥剂的干燥瓶中，干燥 2 h 后称量。如果现场没有无水乙醇，应当将指示片保存于干燥瓶内，12 h 后称量。

B.4.3 金属腐蚀速率和腐蚀量的计算

B.4.3.1 腐蚀速率按式(B.1)计算，其中 t 分别按照各指示片与酸洗液实际接触的时间计算，直流锅炉如果采用开式清洗的， t 为清洗系统开始加酸起到停止加酸止的时间。

B.4.3.2 按式(B.3)计算腐蚀量 W 。

$$W = \frac{m_0 - m_1}{S} \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：

- W —— 腐蚀量，单位为克每平方米(g/m²)；
- m_0 —— 指示片试验前质量，单位为克(g)；
- m_1 —— 指示片试验后质量，单位为克(g)；
- S —— 指示片表面积，单位为平方米(m²)。



附录 C

(资料性附录)

常用清洗药剂的质量标准及其用量计算

C.1 常用清洗药剂质量

清洗药剂的质量及其测定应符合表 C.1 给出的标准要求。

表 C.1 常用清洗药剂质量标准

清洗药剂分类	标准号	标准名称
碱洗(煮)、钝化药剂	GB/T 209	工业用氢氧化钠
	GB/T 210.1	工业碳酸钠及其试验方法 第 1 部分:工业碳酸钠
	GB/T 1606	工业碳酸氢钠
	GB/T 9983	工业三聚磷酸钠
	HG/T 2517	工业磷酸三钠
	HG/T 2519	工业六聚偏磷酸钠
	HG/T 2965	工业磷酸氢二钠
酸洗药剂	GB/T 320	工业用合成盐酸
	GB/T 337.1	工业硝酸 浓硝酸
	GB/T 534	工业硫酸
	GB/T 1401	化学试剂 乙二胺四乙酸二钠
	GB/T 2091	工业磷酸
	GB/T 2093	工业用甲酸
	GB/T 7744	工业氢氟酸
	GB/T 8269	柠檬酸
	HG/T 2527	工业氨基磺酸
清洗助剂	GB/T 631	化学试剂 氨水
	GB/T 1616	工业过氧化氢
	GB 8273	食品添加剂 D-异抗坏血酸钠
	GB/T 8447	工业直链烷基苯磺酸
	HG/T 2526	工业氯化亚锡
	HG/T 3259	工业水合肼
	HG/T 3266	工业用硫脲

C.2 常用清洗剂的选用

C.2.1 碱洗剂

碱洗剂常用于新建锅炉煮炉清洗、锅炉酸洗工艺中的碱洗或者使硬垢转型的碱煮以及小型锅炉的碱煮除垢等。常用碱洗剂选用如下：

- a) 新建锅炉进行碱煮或者酸洗前的碱洗时，碱洗液一般由氢氧化钠和磷酸三钠，或者磷酸三钠和磷酸氢二钠以及湿润剂等助剂组成，高压锅炉或者含奥氏体钢材料的锅炉，不宜采用氢氧化钠作为主碱洗剂；
- b) 运行锅炉清除硫酸盐垢和硅酸盐垢时，酸洗前需要进行碱煮转型，碱煮液一般由磷酸三钠和碳酸钠，或者磷酸三钠和氢氧化钠以及表面活性剂等助剂组成。

C.2.2 酸洗剂

对不同的结垢物和金属材料，应选用合适的酸洗剂和助溶剂，一般选择如下：

- a) 碳酸盐结垢物，采用盐酸清洗；
- b) 硅酸盐结垢物，可以在盐酸中添加氟化物（例如氢氟酸、氟化钠、氟化氢铵等）清洗；
- c) 硫酸盐结垢物或者硫酸盐与硅酸盐混合结垢物，应当预先碱煮转型，然后用盐酸或者盐酸添加氟化物清洗；
- d) 氧化铁垢，可以在盐酸中添加氟化物或者采用硝酸清洗；
- e) 垢样中含铜时，清洗液中应添加防止镀铜的助剂，一般可以选用盐酸加硫脲和氟化物等助剂，或者酸洗后用氨水加过硫酸铵清洗除铜；
- f) 含奥氏体钢材料的锅炉，禁止使用盐酸清洗，这类锅炉及高参数的锅炉通常选用柠檬酸、EDTA、甲酸、乙酸、羟基乙酸等有机酸作清洗剂，同时选用的缓蚀剂和助剂等不宜含卤族元素。

C.3 主要清洗药品的用量计算

C.3.1 一般清洗药剂用量计算

一般清洗药剂（包括：碱洗、碱煮、酸洗、漂洗及钝化等）用药量可按式（C.1）计算：

$$m = \frac{k \cdot C_x \cdot W}{\epsilon} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

- m ——清洗药剂所需用量，单位为吨(t)；
- k ——药剂富裕系数，一般取 1.1~1.2；
- C_x ——需要配制的清洗液（或漂洗液、钝化液）质量百分数浓度，%；
- W ——清洗系统需要配制的清洗液（或漂洗液、钝化液）总量，单位为吨(t)；
- ϵ ——所购清洗药剂的纯度，%。

C.3.2 电站锅炉酸洗剂用量计算

C.3.2.1 盐酸、硝酸除垢所需浓酸量可按式（C.2）计算：

$$m_{酸} = \frac{k \cdot G \cdot S \cdot 10^{-6} + \alpha \cdot V}{C_{液}} \dots\dots\dots (C.2)$$

式中：

$m_{\text{酸}}$ ——需要的浓酸量，单位为吨(t)；

k ——清洗系数，清洗碳酸钙为主结垢物时，采用盐酸为 0.73、硝酸为 1.26，清洗氧化铁垢(Fe_3O_4)时，采用盐酸为 1.26、硝酸为 2.17；

G ——被清洗的沉积物(垢)量，单位为克每平方米(g/m^2)；

S ——被清洗的面积，单位为平方米(m^2)；

α ——清洗后酸洗液中残余酸浓度，一般为 1%~2%；

V ——清洗系统的酸洗液总量(近似为系统总体积)，单位为立方米(m^3)；

$C_{\text{浓}}$ ——工业浓酸的质量分数浓度，%。

C.3.2.2 柠檬酸、EDTA 清洗药剂用量可按式(C.3)计算：

$$m_{\text{Y}} = (k \cdot G \cdot S \cdot 10^{-6} + \alpha \cdot V) \times 1.1 \quad \dots\dots\dots (\text{C.3})$$

式中：

m_{Y} ——以 100%纯度计的有机酸用量，单位为吨(t)；

k ——清洗系数(清洗 1 g Fe_3O_4 所需有机酸克数，用 EDTA 清洗时为 3.8，用柠檬酸清洗时为 3.5)；

G ——被清洗的沉积物(垢)量，单位为克每平方米(g/m^2)；

S ——被清洗的面积，单位为平方米(m^2)；

α ——清洗后残余 EDTA 浓度，一般以 1.5%为宜；

V ——清洗系统的酸洗液总量(近似为总体积)，单位为立方米(m^3)；

1.1——药剂富裕系数。

C.3.3 缓蚀剂用量

缓蚀剂用量可按式(C.4)计算：

$$m_{\text{缓}} = V \cdot c \quad \dots\dots\dots (\text{C.4})$$

式中：

$m_{\text{缓}}$ ——缓蚀剂用量，单位为千克(kg)；

V ——酸洗液体积，单位为立方米(m^3)；

c ——酸洗液中缓蚀剂浓度，单位为千克每立方米(kg/m^3)。

附 录 D
(资料性附录)
酸洗液加热方法

D.1 工业锅炉酸洗液加热方法

D.1.1 炉内加热法

先将锅炉水位上到锅筒低水位处,在投酸前采用炉膛点火的方法将锅内的水加热到预定的温度,然后彻底熄灭炉火,封闭炉门及尾部烟道等出口。再将部分热水退到清洗箱,并且根据加酸量适当排掉一部分,以便配酸后酸洗液的液位维持在锅筒中间水位。确定清洗系统内水温稳定均匀后,便可以配制酸洗液。当清洗箱容积小于锅炉水容量时,可以边循环边向清洗箱加酸。

D.1.2 炉外加热法

将蒸汽加热管或者电加热器管置于清洗箱内,边循环边将清洗系统内的水加热到预定的温度,然后停止加热,配制清洗液。在酸洗过程中,如果需要加热保温,应注意避免酸洗液局部过热,禁止用蒸汽直接向锅内酸洗液加热。

D.2 电站锅炉酸洗液加热方法

D.2.1 电站锅炉酸洗液一般采用炉外加热法。将蒸汽加热管置于清洗箱内、或者将表面式加热器、混合式加热器置于清洗泵出入口管道处,边循环边加热清洗液,直到达到工艺要求。

D.2.2 EDTA 高温清洗可以采用炉内点火的加热方式。

D.3 蒸汽加热热源的计算

D.3.1 介质吸热量 Q_1 可按式(D.1)计算:

$$Q_1 = V \cdot \Delta t \cdot c_1 \cdot \rho \quad \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

- Q_1 ——介质的吸热量,单位为焦(J);
- V ——清洗系统的容积,单位为立方米(m^3);
- Δt ——被加热液体最终温度与初始温度之差,单位为开尔文(K);
- c_1 ——水的比热容,单位为焦每千克开尔文[J/(kg·K)];
- ρ ——水的密度,取值 $1\,000\text{ kg}/m^3$ 。

D.3.2 金属吸热量 Q_2 按式(D.2)计算:

$$Q_2 = G \cdot \Delta t \cdot c_2 \quad \dots\dots\dots (D.2)$$

式中:

- Q_2 ——金属吸热量,单位为焦(J);
- G ——金属总质量,单位为千克(kg);
- Δt ——被加热液体最终温度与初始温度之差,单位为开尔文(K);
- c_2 ——金属比热容,取值 0.502×10^3 [J/(kg·K)]。

D.3.3 系统散热量 Q_3 按式(D.3)计算:

$$Q_3 = D \cdot \Delta t \cdot c_1 \quad \dots\dots\dots (D.3)$$

式中:

Q_3 ——系统散热量,单位为焦每小时(J/h);

D ——1 h 清洗液循环量,单位为千克每小时(kg/h);

Δt ——被加热液体最终温度与初始温度之差,单位为开尔文(K);

c_1 ——水的比热容,单位为焦每千克开尔文[J/(kg·K)]。

D.3.4 系统散热所需补充汽量 D_n 按式(D.4)计算:

$$D_n = \frac{Q_3}{i'' - i_H} \quad \dots\dots\dots (D.4)$$

式中:

D_n ——系统散热所需补充汽量,单位为千克每小时(kg/h);

Q_3 ——系统散热量,单位为焦每小时(J/h);

i'' ——加热蒸汽比焓,单位为焦每千克(J/kg);

i_H ——饱和水的比焓,单位为焦每千克(J/kg)。

D.3.5 表面式加热器传热面积 F 按式(D.5)计算:(为便于制作,可做成排管式“储液器”型表面式加热器,放置于清洗箱内)

$$F = \frac{Q_3}{k \cdot \Delta T_{cp}} \quad \dots\dots\dots (D.5)$$

式中:

F ——表面式加热器传热面积,单位为平方米(m^2);

Q_3 ——系统散热量,单位为焦每小时(J/h);

k ——放热系数,单位为瓦每平方米开尔文[W/($m^2 \cdot K$)],可按表 D.1 选取;

ΔT_{cp} ——加热工质与被加热介质的平均温差,单位为开尔文(K)。

表 D.1 表面式加热器放热系数(k)

热媒性质	放热系数 k , 1.16 W/($m^2 \cdot K$)
蒸汽(低压)	500~600
热水	280~300

D.4 加热蒸汽管及混合式加热器的选择

D.4.1 加热蒸汽耗量 G 按式(D.6)计算:

$$G = \frac{Q_3}{i_0 - i_k} \quad \dots\dots\dots (D.6)$$

式中:

G ——汽耗量,单位为千克每小时(kg/h);

Q_3 ——系统散热量,单位为焦每小时(J/h);

i_0 ——加热蒸汽初焓,单位为焦每千克(J/kg);

i_k ——加热蒸汽终焓,单位为焦每千克(J/kg)。

D.4.2 加热蒸汽管内径 d 按式(D.7)计算:

$$d \geq \sqrt{\frac{4Gv_0}{3600\pi v}} \dots\dots\dots (D.7)$$

式中：

d ——加热蒸汽管的内径,单位为米(m)；

G ——加热蒸汽的蒸汽量,单位为千克每小时(kg/h)；

v_0 ——加热蒸汽比容,单位为立方米每千克(m^3/kg)；

v ——管内蒸汽流速,单位为米每秒(m/s),一般可选取 20 m/s~30 m/s。

D.4.3 混合式加热器的要求：

- a) 蒸汽宜直接从钢管上的孔眼喷出,并与清洗液混合,进行加热。其孔眼直径为 $\phi 5$ mm,小孔开孔数为 100 个~120 个,孔眼总截面积应为进汽管截面积的 2 倍~3 倍。
- b) 混合式加热器宜安装在循环泵出口总管上,设计压力为 1.57 MPa,设计温度为 320 $^{\circ}C$,加热器构造见图 D.1。

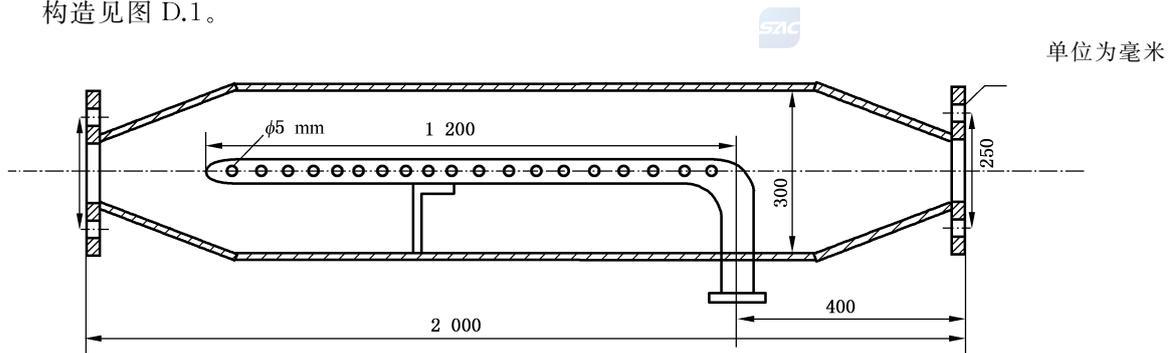


图 D.1 混合式加热器示意图

附 录 E
(规范性附录)

工业锅炉化学清洗工艺及其要求

E.1 煮炉清洗

E.1.1 新建锅炉应按照 GB 50273 的规定进行煮炉清洗。

E.1.2 煮炉药剂及加药量按照锅炉技术文件的规定,当无规定时,可以根据锅内锈污程度按表 E.1 选用。

表 E.1 煮炉加药量(kg/m³锅水)

药品名称	油污、锈蚀较少	油污、锈蚀较多
氢氧化钠(NaOH) 或者碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	2~3 3~4.5	3~4 4.5~6
磷酸三钠(Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O) (相当于 PO ₄ ³⁻ 浓度 mg/L)	2~3 (500~750)	3~5 (750~1 250)
药品按 100% 的纯度计算。磷酸三钠与氢氧化钠或者碳酸钠同时使用。无磷酸三钠时,可用碳酸钠代替,用量为磷酸三钠的 1.5 倍。胀接锅炉不能用氢氧化钠煮炉。		

E.1.3 药品应完全溶解并稀释成一定浓度后方可加入锅内,配制和向锅内加入药液时应注意安全。

E.1.4 煮炉时,锅炉水位宜保持在水位表的最高可见水位,但不得使药液进入过热器。

E.1.5 煮炉时间根据锅炉内壁锈污程度确定,一般为 48 h~72 h。升温升压的速率及保持压力的时间按照锅炉使用说明和操作规程进行,一般开始 3 h~5 h 需缓慢升压至 0.2 MPa~0.3 MPa,并对人孔、手孔等处的螺丝进行热态下检查紧固;然后继续升压至额定工作压力的 50%,煮炉 20 h~42 h,再升压至额定工作压力约 75%,继续煮炉 24 h。如在较低的压力下煮炉,则应适当延长煮炉时间。煮炉过程中,需要由底部排污 2 次~3 次。

E.1.6 煮炉期间,定期对锅水取样分析(分析方法参见附录 F),当锅水碱度小于 45 mmol/L 或者 PO₄³⁻ 浓度小于 500 mg/L 时,应适当补加药剂。当锅水中 PO₄³⁻ 浓度平稳后,可结束煮炉。

E.1.7 煮炉结束后,交替进行排污、上水,直到锅水 pH 值<9、温度降至 70 °C 以下,然后排尽锅水。打开人孔、手孔,冲洗锅内各部位,清除锅筒、水冷壁、集箱或 U 型下脚圈中的附着物和沉积物,确认水冷壁管和排污阀无堵塞。

E.1.8 煮炉后应进行清洗质量检查,锅内被清洗的金属表面应清洁,无油污和锈斑,并且形成黑色或者亮蓝色的钝化膜。

E.1.9 移装或停止运行一年以上需要恢复运行的锅炉,应根据锅内锈污程度适当增加用药量煮炉;若锈蚀严重或结有 1 mm 以上水垢的,则应当进行酸洗。

E.2 除垢清洗

E.2.1 基本要求

锅炉化学清洗除垢工艺包括:清洗前锅内检查清理、碱煮转型、水冲洗、酸洗、酸洗后水冲洗、漂洗及

钝化等。其中碱煮转型根据垢型确定是否进行,采用带压钝化或额定蒸发量 2 t/h 以下的蒸汽锅炉和额定功率 4.2 MW 以下的水热水锅炉可以免做漂洗。

E.2.2 锅内堆积物的清除

化学清洗前,应预先清除锅内堆积的沉渣和污物。如果有堵塞的管子应预先进行疏通。

E.2.3 碱煮转型

对于以硫酸盐、硅酸盐为主或者以硫酸盐和硅酸盐混合的结垢物,应先进行碱煮转型,方法参照如下:

- 根据结垢物的厚度和成分以及锅炉的水容量,配制碳酸钠和磷酸三钠混合溶液加入锅内,使锅水中药剂浓度均匀, Na_2CO_3 达到 0.3%~0.6%, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 达到 0.5%~1.0%(相当于 PO_4^{3-} 浓度 1 250 mg/L~2 500 mg/L);
- 锅炉缓慢升压,一般在 5 h 内使锅炉压力升至工作压力的 50%,并维持 36 h~48 h。结垢严重的应适当延长碱煮转型时间;
- 煮炉期间,应定期取样分析。当锅水总碱度小于 45 mmol/L, PO_4^{3-} 浓度小于 1 000 mg/L 时,适当补加碳酸钠和磷酸三钠;
- 碱煮转型结束后,放尽碱液,用水冲洗至出口水 pH 值小于 9。

E.2.4 酸洗液配制

酸洗液应配成一定浓度,并且在缓蚀剂循环均匀后才能打进锅内。当采用盐酸或者硝酸清洗时,其浓度宜控制在 4%~8%;清洗含硅酸盐水垢的需添加氟化物助剂(氢氟酸或者氟化钠等),其浓度宜为 0.5%~1.0%。配制方法如下:

- 将清洗系统的配药用水加热至预定温度后停止加热,待系统内水温稳定均匀后,加入缓蚀剂进行系统循环,至均匀后用酸泵或者酸喷射器向清洗箱内逐渐加入浓酸,边循环,边加酸至预定浓度,氟化物、渗透剂、还原剂等清洗助剂根据需要加入,所有的药剂都应在清洗箱内溶解后再进入清洗循环系统;
- 对于容量较小的锅炉,可以直接在清洗箱内将清洗液配成预定浓度,然后用清洗泵送入排空的锅炉内,进行循环清洗。

E.2.5 酸洗过程的控制

一般锅炉酸洗应采用循环清洗,酸洗过程中应按清洗方案控制酸洗液的温度和流速,并定时取样监测清洗液的酸浓度及 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 含量,当 Fe^{3+} 含量接近 500 mg/L 时,应及时加入还原剂。

E.2.6 酸洗终点判断

工业锅炉清洗,从注酸到排酸的整个酸洗时间一般为 8 h~10 h,不超过 12 h。当接近预定酸洗时间时,应当根据以下分析结果判断酸洗终点,停止酸洗:

- 酸洗液浓度趋于稳定,相隔 30 min,两次分析结果酸洗液浓度的绝对差值小于 0.2%;
- 清洗碳酸盐为主的结垢物,清洗液中不再有气泡产生;
- 清洗液中铁离子浓度基本趋于平衡。

E.2.7 水顶酸与清渣冲洗

酸洗结束后,不宜直接排空酸洗液,可采用边排酸边上水的方法将锅内的酸洗液用清水快速冲洗置换出来(注意排酸速率应不大于上水速率);水冲洗至排出液的 pH 值大于 4 为止。如果垢渣量较多,钝

化前需要清渣,可以在水冲洗后期用适量稀碱液中和冲洗至排出液的 pH 值大于 7.5,然后打开所有检查孔进行清渣。

E.2.8 漂洗和钝化

酸洗后宜进行漂洗,然后钝化。漂洗宜采用浓度为 0.1%~0.3%的柠檬酸溶液,加 0.1%缓蚀剂,加氨水调整 pH 值至 3.5~4.0 后进行漂洗,漂洗溶液温度宜维持在 75℃~90℃,循环 2 h 左右。如果不漂洗而直接钝化,宜采用下述方法带压钝化:

- a) 水冲洗或者清渣后,在系统循环下,加入 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,使其浓度达到 1%~2%,同时加入氢氧化钠调整 pH 值至 11~12,当锅内钝化液浓度均匀后停止循环;
- b) 锅炉点火,缓慢升压至工作压力以下,保持压力钝化 16 h 以上。如果漂洗后钝化,将钝化液加热并且维持在 80℃~95℃,钝化 10 h 以上。

E.2.9 残垢清理

锅炉钝化后应打开所有的人孔和手孔,用人工彻底清理锅内已松动的残垢和沉渣,并且用压力射流水枪、疏管机等冲洗工具逐根冲洗或者疏通炉管,使受热面的管子畅流无阻,防止残留垢渣脱落后造成堵管。

E.2.10 清洗后保养

锅炉化学清洗后应立即投入运行,否则应采取停炉保护的防锈蚀措施。

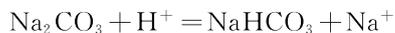
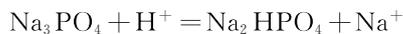


附 录 F
(资料性附录)
锅炉清洗中的化学分析方法

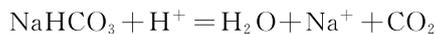
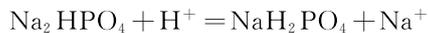
F.1 碱洗(煮)液和磷酸盐钝化液的测定**F.1.1 碱度的测定****F.1.1.1 基本原理**

由氢氧化钠与磷酸三钠、碳酸钠与磷酸三钠或者磷酸三钠和磷酸氢二钠等配制成的碱洗(煮)液和钝化液,当用酸标准溶液滴定时的步骤及其反应如下:

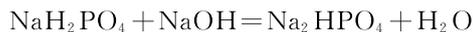
- a) 加酚酞指示剂;



- b) 再加甲基橙指示剂;



- c) 然后用碱标准溶液反滴定。



根据不同的滴定终点所消耗的标准溶液量可以分别计算其含量。

F.1.1.2 试剂

试剂包括:

- a) 0.100 mol/L(1/2H₂SO₄)标准溶液;
- b) 0.100 mol/L(NaOH)标准溶液;
- c) 1%酚酞指示剂(以乙醇为溶剂);
- d) 0.1%甲基橙指示剂。

F.1.1.3 测定方法

用移液管准确吸取已经过滤的碱洗液 20 mL 于锥形瓶中,用二级水稀释至 100 mL,加入 1 滴~2 滴酚酞指示剂,用 0.100 mol/L(1/2H₂SO₄)标准溶液滴定至红色恰好消失,记下硫酸消耗量 V₁,再加入 2 滴~3 滴甲基橙指示剂,继续用硫酸标准液滴定至橙红色,记下消耗量 V₂(不包括 V₁)。如果碱洗液或者钝化液由碳酸钠和磷酸三钠组成,则再将上述溶液在电炉上加热煮沸约 2 min,去除 CO₂后迅速冷却,再用 0.100 mol/L NaOH 标准溶液反滴定至黄色,记下 NaOH 消耗量 V₃。

F.1.1.4 计算

计算方法如下:

- a) 总碱度(JD)_总,按式(F.1)计算;

$$(\text{JD})_{\text{总}} = \frac{0.1(V_1 + V_2)}{V_{\text{碱}}} \times 1\,000(\text{mmol/L}) \quad \dots\dots\dots(\text{F.1})$$

b) 当碱洗液或者钝化液为氢氧化钠和磷酸三钠时,按式(F.2)、式(F.3)计算;

$$\text{NaOH} = \frac{0.1(V_1 - V_2) \times 40}{V_{\text{碱}} \times 1\,000} \times 100 \quad (\%) \quad \dots\dots\dots(\text{F.2})$$

$$\text{Na}_3\text{PO}_4 = \frac{0.1V_2 \times 164}{V_{\text{碱}} \times 1\,000} \times 100 \quad (\%) \quad \dots\dots\dots(\text{F.3})$$

c) 当碱洗液或者钝化液为磷酸三钠和碳酸钠时,按式(F.4)、式(F.5)计算;

$$\text{Na}_3\text{PO}_4 = \frac{0.1V_3 \times 164}{V_{\text{碱}} \times 1\,000} \times 100 \quad (\%) \quad \dots\dots\dots(\text{F.4})$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0.1(V_2 - V_3) \times 106}{V_{\text{碱}} \times 1\,000} \times 100 \quad (\%) \quad \dots\dots\dots(\text{F.5})$$

d) 当碱洗液或者钝化液为磷酸三钠和磷酸氢二钠时,按式(F.6)、式(F.7)计算。

$$\text{Na}_3\text{PO}_4 = \frac{0.1V_1 \times 164}{V_{\text{碱}} \times 1\,000} \times 100 \quad (\%) \quad \dots\dots\dots(\text{F.6})$$

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \frac{0.1(V_2 - V_1) \times 142}{V_{\text{碱}} \times 1\,000} \times 100 \quad (\%) \quad \dots\dots\dots(\text{F.7})$$

式中:

0.1 —— $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ 或者 $c(\text{NaOH})$ 标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——加入酚酞指示剂时所消耗的酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——再加入甲基橙指示剂后所消耗的酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_{\text{碱}}$ ——所取碱洗液或者钝化液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——反滴定时所消耗的 NaOH 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

40 ——NaOH 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

164 —— Na_3PO_4 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

106 —— Na_2CO_3 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

142 —— Na_2HPO_4 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

F.1.2 磷酸根(PO_4^{3-})浓度的测定(磷钼蓝目视比色法)

F.1.2.1 基本原理

在 0.6 mol/L(H^+)的酸度下,磷酸盐与钼酸铵生成磷钼黄,用氯化亚锡还原成磷钼蓝后,与同时配制的标准色进行比色测定。

F.1.2.2 试剂及配制

试剂及配制按下列步骤进行:

a) 磷酸盐标准溶液(1 mL 含 1 mg PO_4^{3-}),称取在 105 °C 干燥过的优级纯磷酸二氢钾(KH_2PO_4) 1.433 g,溶于少量除盐水中,然后准确稀释至 1 000 mL;

b) 磷酸盐工作溶液(1 mL 含 0.1 mg PO_4^{3-}),取上述标准溶液,用除盐水准确稀释 10 倍;

c) 钼酸铵-硫酸混合溶液,于 600 mL 蒸馏水中徐徐加入 167 mL 浓硫酸(密度 1.84 g/cm³),摇匀后冷却至室温。称取 20 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,研细后溶于上述硫酸溶液中,用蒸馏水稀释至 1 000 mL;

d) 1%氯化亚锡甘油溶液,称取 1.5 g 分析纯氯化亚锡于烧杯中,加 20 mL 浓盐酸溶解,再加 80 mL 纯甘油(丙三醇),搅匀后将此溶液转入塑料壶中密封备用。此溶液容易受空气氧化而失效,需及时更换。

F.1.2.3 测定方法

用移液管吸取磷酸盐工作溶液(1 mL 含 0.1 mg PO_4^{3-})0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL,2.00 mL,2.50 mL 分别注入一组 25 mL 比色管中;用另一支移液管准确吸取 1 mL~5 mL 被测溶液至 100 mL 容量瓶,稀释至刻度后摇匀,然后吸取该溶液 5.00 mL 注入一支比色管中。在上述所有比色管中加蒸馏水稀释至约 20 mL,再往各比色管中加入 2.5 mL 钼酸铵-硫酸混合溶液,并且用蒸馏水稀释至刻度,最后在每支比色管中各加入 5 滴氯化亚锡甘油溶液,摇匀,2 min 后进行比色。

F.1.2.4 计算

磷酸根浓度按式(F.8)计算。

$$\text{PO}_4^{3-} = \frac{0.1V_{\text{标}}}{V_{\text{碱}} \times \frac{5}{100}} \times 1\,000 = 2\,000 \frac{V_{\text{标}}}{V_{\text{碱}}} \quad (\text{mg/L}) \quad \dots\dots\dots (\text{F.8})$$

式中:

- $V_{\text{标}}$ ——与被测溶液颜色相当的标准色中加入的磷酸盐工作溶液体积,单位为毫升(mL);
- $V_{\text{碱}}$ ——所取碱洗液或者钝化液的体积,单位为毫升(mL)。

F.1.3 硅含量的测定(氢氟酸转化分光光度法)

F.1.3.1 试剂

试剂包括:

- a) 10%钼酸铵溶液;
- b) 10%草酸溶液;
- c) 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸溶液(简称 1-2-4 酸)还原剂,称取 0.75 g 1-2-4 酸 $[\text{H}_2\text{NC}_{10}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}]$ 和 3.5 g 无水亚硫酸钠(Na_2SO_3)溶于约 100 mL 二级水中。称取 45 g 亚硫酸氢钠(NaHSO_3)溶于约 300 mL 二级水中,将两种溶液混合后再稀释至 500 mL;
- d) 二氧化硅标准工作溶液(SiO_2 0.05 mg/mL):取一定体积 0.1 mg/mL SiO_2 标准贮备液,用二级水准确稀释 1 倍;
- e) 盐酸溶液 1+1;
- f) 氢氟酸溶液(1+7);
- g) 3 mol/L 三氯化铝溶液:称取三氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)724 g 溶于 800 mL 二级水中,并稀释到 1 L;
- h) 三氯甲烷。

上述所有试剂应存贮于塑料瓶中。

F.1.3.2 仪器

仪器包括:

- a) 紫外-可见分光光度计;
- b) 比色皿:10 mm;
- c) 多孔水浴锅;
- d) 0 mL~5 mL 塑料移液管;
- e) 150 mL~200 mL 密封塑料杯。

F.1.3.3 测定步骤

F.1.3.3.1 工作曲线的绘制

按表 F.1 取二氧化硅标准溶液(0.05 mg/mL SiO_2)注入一组塑料杯中,用二级水稀释至 50 mL。



分别加 3 mol/L 三氯化铝溶液 3.0 mL, 摇匀, 用塑料移液管准确加氢氟酸溶液(1+7)1 mL, 摇匀, 放置 5 min。加 1 mL 盐酸溶液(1+1), 摇匀, 试液温度控制在(27±5)℃下加 10% 钼酸铵溶液 2 mL, 摇匀, 放置 5 min。加 10% 草酸溶液 2 mL, 摇匀, 放置 1 min。再加 1-2-4 酸还原剂 2 mL, 摇匀, 放置 8 min。在分光光度计上用 660 nm 波长, 10 mm 比色皿, 以 II 级试剂水做参比, 测定吸光值, 并以吸光值为纵坐标, SiO₂ 含量为横坐标绘制工作曲线。

表 F.1 硅标准液的配制

SiO ₂ 标准工作溶液体积 mL	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
加二级水体积 mL	50.0	49.0	48.0	47.0	46.0	45.0
SiO ₂ 浓度 mg/L	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

F.1.3.3.2 水样的测定

取经过定量滤纸过滤后的碱洗清液 100 mL 于 200 mL 分液漏斗内, 加(1+1)盐酸调整 pH 值至 1.0, 加 40 mL 三氯甲烷, 振荡 2 min~3 min, 澄清 5 min 至三氯甲烷和水分层, 弃去三氯甲烷。

吸取一定体积分离后的试样于塑料瓶中, 用二级水稀释到 50 mL, 摇匀。加 1 mL(1+1)盐酸, 摇匀, 用塑料移液管准确加入 1 mL 氢氟酸溶液(1+7), 摇匀, 盖好瓶盖(不要过紧)置于沸水浴锅中, 加热 15 min。

从水浴锅取出塑料瓶, 加入 3 mol/L 三氯化铝 3.0 mL, 摇匀后置于冷水中冷却, 当水样温度冷却至(25±5)℃时, 加 10% 钼酸铵溶液 2 mL, 摇匀, 放置 5 min。加 10% 草酸溶液 2 mL, 摇匀, 放置 1 min。再加 1-2-4 酸还原剂 2 mL, 摇匀, 放置 8 min。用二级水做参比, 在 660 nm 处, 用 10 mm 比色皿测定水样的吸光度, 从工作曲线上查出相应的二氧化硅含量 a , 硅含量按式(F.9)进行计算。

$$C_{\text{SiO}_2} = \frac{50}{V} \times a \quad \dots\dots\dots (F.9)$$

式中:

C_{SiO_2} ——经碱洗的碱洗液中二氧化硅含量, 单位为毫克每升(mg/L);

a ——从工作曲线上查出的二氧化硅含量, 单位为毫克每升(mg/L);

V ——碱洗液测试体积, 单位为毫升(mL)。

F.1.4 悬浮物的测定

F.1.4.1 将定量滤纸放在称量瓶内, 置于 105℃烘箱内烘 2 h(烘时应将称量瓶盖打开), 然后将称量瓶盖盖好, 取出置于干燥器内冷却至室温后称量, 重复至恒重。

F.1.4.2 取 500 mL~1 000 mL 经充分摇匀的碱洗液, 用上述已称量的定量滤纸过滤碱洗液, 过滤后用二级水洗涤几次, 将滤纸连同滤渣一同移入已称重的称量瓶内, 于 105℃~110℃烘箱内干燥 2 h, 取出置于干燥器内冷却后称量。悬浮物含量按式(F.10)计算。

$$C_x = \frac{G_1 - G_2}{V} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (F.10)$$

式中:

C_x ——经碱洗的碱洗液中沉淀物含量, 单位为毫克每升(mg/L);

G_1 ——烘干后悬浮物、滤纸及称量瓶称重量, 单位为克(g);

G_2 ——空白滤纸及称量瓶称重量,单位为克(g);

V ——碱洗液测试体积,单位为毫升(mL)。

F.2 酸洗液(漂洗液)浓度的测定

F.2.1 盐酸、硝酸、磷酸等酸浓度的测定

F.2.1.1 浓酸纯度测定

F.2.1.1.1 试剂

试剂包括:

a) 0.1%甲基橙指示剂;

b) 0.1 mol/L(NaOH)标准溶液:称取 4 g NaOH 用煮沸后冷却的二级水溶解并稀释至 1 L,然后用 0.100 0 mol/L($1/2H_2SO_4$)硫酸标准溶液标定。

F.2.1.1.2 测定方法

准确吸取 1.00 mL 浓酸至 50 mL 容量瓶中,稀释至刻度,混匀后用移液管吸取该稀释液 10.00 mL 于锥形瓶中,加入 90 mL 二级水及 2 滴~3 滴甲基橙指示剂,用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定至终点(橙黄色),记下 NaOH 标准溶液消耗量。浓酸纯度可按式(F.11)计算。

$$C_{\text{液H}^+} = \frac{cVM}{1 \times \frac{10}{50} \times 1000\rho} \times 100 = \frac{0.5cVM}{\rho} \dots\dots\dots(F.11)$$

式中:

$C_{\text{液H}^+}$ ——浓酸的纯度,%;

c ——NaOH 标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定时 NaOH 标准溶液的消耗量,单位为毫升(mL);

M ——酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)(HCl 为 36.5 g/mol, HNO_3 为 63 g/mol, H_3PO_4 为 98 g/mol);

ρ ——浓酸的密度,市售工业盐酸约为 1.15 g/cm³,硝酸约为 1.4 g/cm³。

F.2.1.2 酸洗液浓度测定

F.2.1.2.1 基本原理

用溴甲酚绿-甲基红作指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液由酒红色转为绿色为终点(变色时 pH=5.1),根据氢氧化钠标准溶液的消耗量计算酸浓度。

注:当结垢物中不含氧化铁垢时,也可以采用甲基橙为指示剂,滴定至溶液由橙红色转为橙黄色为终点。但如果结垢物中含有氧化铁垢,测定中 Fe^{3+} 容易发生水解反应,产生棕红色 $Fe(OH)_3$ 沉淀,影响终点观察;若加柠檬酸铵掩蔽 Fe^{3+} ,也容易因柠檬酸铵与氢氧化钠反应而造成测定误差,因此应采用溴甲酚绿-甲基红混合指示剂。

F.2.1.2.2 试剂

试剂包括:

a) 溴甲酚绿-甲基红混合指示剂,称取 0.2 g 溴甲酚绿和 0.04 g 甲基红溶于 100 mL 乙醇中;

b) 0.1 mol/L(NaOH)标准溶液。

F.2.1.2.3 测定方法

准确吸取酸洗液 1.00 mL(浓度较低时取 2.00 mL)于 250 mL 锥形瓶中,加二级水至 100 mL,加溴

甲酚绿-甲基红指示剂 3 滴~4 滴,然后用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定至绿色为终点,记下 NaOH 消耗量 V 。酸洗液中酸浓度 $[H^+]$ 以质量百分浓度计,按式(F.12)计算。

$$C_{H^+} = \frac{c \cdot V \cdot M}{V_{\text{酸}} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (F.12)$$

式中:

- C_{H^+} ——酸洗液的酸浓度, %;
- c ——NaOH 标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V ——滴定时 NaOH 标准溶液的消耗量,单位为毫升(mL);
- M ——酸洗液中酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol),当酸洗液为盐酸时 $M=36.5$ g/mol;当酸洗液为硝酸时, $M=63$ g/mol;当酸洗液为磷酸时, $M=98$ g/mol;
- $V_{\text{酸}}$ ——酸洗液测定时吸取体积,单位为毫升(mL)。

F.2.2 氢氟酸浓度的测定

F.2.2.1 试剂

试剂包括:

- a) 1% 酚酞乙醇溶液;
- b) 混合指示剂:甲基红-亚甲基蓝指示剂,准确称取 0.125 g 甲基红和 0.085 g 亚甲基蓝,在研钵中研磨均匀后,溶于 100 mL 95% 乙醇溶液中;
- c) 1 mol/L NaOH 标准溶液、0.1 mol/L NaOH 标准溶液;
- d) 饱和氯化钾溶液。

F.2.2.2 浓氢氟酸浓度测定

在塑料器皿中准确称入 1 g~2 g 氢氟酸(为防止浓 HF 挥发,可先在塑料器皿内加入少量二级水与器皿一起称重)。将称量后的氢氟酸移入锥形瓶中,淋洗塑料器皿也并入锥形瓶中,使体积稀释至约 70 mL,加入 3.0 mL 饱和氯化钾溶液,2 滴酚酞乙醇溶液(或混合指示剂)用 1 mol/L NaOH 滴定至微红色 15 s 不消失(用混合指示剂作指示剂时,紫色消失即为终点)。浓氢氟酸浓度以质量百分浓度表示按式(F.13)计算:

$$C_{\text{浓HF}} = \frac{c \times V \times 20}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (F.13)$$

式中:

- $C_{\text{浓HF}}$ ——浓氢氟酸浓度, %;
- c ——NaOH 标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V ——滴定时 NaOH 标准溶液消耗体积,单位为毫升(mL);
- 20 ——HF 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- m ——浓氢氟酸称重量,单位为克(g)。

F.2.2.3 氢氟酸清洗液浓度测定

准确吸取 HF 酸洗液 1 mL~2 mL 至锥形瓶中,用二级水稀释至 100 mL,加入 15 mL 饱和氯化钾溶液,加入 2 滴混合指示剂,用 0.1 mol/L NaOH 滴定至紫色消失呈亮绿色即为终点。以质量百分数表示的氢氟酸浓度按式(F.14)计算。

$$C_{\text{稀HF}} = \frac{c \times V \times 20}{V_{\text{酸}} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (F.14)$$

式中：

$C_{\text{稀HF}}$ ——氢氟酸清洗液浓度，%；

$V_{\text{酸}}$ ——酸洗液测定时吸取体积，单位为毫升(mL)。

F.2.3 柠檬酸清洗液(漂洗液)浓度测定

F.2.3.1 基本原理

游离柠檬酸浓度的测定，用 NaOH 标准溶液进行中和滴定，加入一定量高氯酸镁可以减少试样中游离铁离子的影响。由于酸洗或漂洗时，配制的柠檬酸溶液需用氨水调节 pH 值至 3.5~4，因此实际上溶液中有部分形成了柠檬酸铵，使中和滴定的酸度要比实际的柠檬酸浓度小，所以测定结果应予以修正。修正系数 α 与溶液 pH 值有关，酸洗前需预先测定柠檬酸在不同 pH 值时的修正系数 $F\alpha$ ，并制作 pH- $F\alpha$ 关系表。

F.2.3.2 试剂

试剂包括：

- a) 0.100 0 mol/L NaOH 标准溶液；
- b) 5% $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 高氯酸镁溶液；
- c) 溴百里酚蓝指示剂，称取 0.1 g 溴百里酚蓝，溶于 50 mL 95% 乙醇溶液中，稀释至 100 mL。

F.2.3.3 pH- $F\alpha$ 表的制作

pH- $F\alpha$ 表的制作按下列步骤进行：

- a) 准确称取 3.281 2 g 优级纯柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，溶解于 96.7 g 二级水中，配制成 3.0% 浓度的柠檬酸溶液；
- b) 分别取 3.0% 浓度的柠檬酸溶液 2.00 mL 至一组锥形杯中，各加适量水，再依次加入不同量的氨水，用二级水稀释至 100 mL，配制成一系类柠檬酸浓度相同但 pH 值不同的柠檬酸铵溶液，测定并记录 pH 值；
- c) 在上述系列柠檬酸铵溶液中各加入 5 mL 高氯酸镁溶液和 2 滴溴百里酚兰指示剂，分别用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定至溶液呈浅绿为止(pH 为 6~7.6)，记录 NaOH 标准溶液消耗体积；
- d) 按式(F.15)计算 $F\alpha$ 值，不同的 pH 值对应不同的 $F\alpha$ 值，制成 pH- $F\alpha$ 表。表 F.2 是部分 pH 与 $F\alpha$ 对应值，也可按上述方法制作完整 pH 值范围的 pH- $F\alpha$ 表。

$$F\alpha = \frac{3}{V} \dots\dots\dots(\text{F.15})$$

式中：

$F\alpha$ ——柠檬酸在不同 pH 值时的修正系数 $F\alpha$ ；

3 ——3% 柠檬酸浓度；

V ——滴定时消耗 0.1 mol/L NaOH 标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

表 F.2 不同 pH 时柠檬酸的 $F\alpha$ 值(pH- $F\alpha$ 表)

pH	$F\alpha$	pH	$F\alpha$
2.0	0.28	2.3	0.29
2.1	0.29	2.4	0.30
2.2	0.29	2.5	0.30

表 F.2 (续)

pH	F α	pH	F α
2.6	0.31	3.6	0.40
2.7	0.32	3.7	0.41
2.8	0.32	3.8	0.42
2.9	0.33	3.9	0.43
3.0	0.34	4.0	0.45
3.1	0.35	4.1	0.46
3.2	0.36	4.2	0.47
3.3	0.37	4.3	0.48
3.4	0.38	4.4	0.49
3.5	0.39	4.5	0.50

F.2.3.4 清洗液(漂洗液)中游离柠檬酸浓度测定

取柠檬酸清洗液 2.00 mL,用二级水稀释至 100 mL,用酸度计精确测定并记录试样的 pH 值。然后加入 5 mL 高氯酸镁溶液和 2 滴溴百里酚兰指示剂,用 0.1 mol/L NaOH 滴定至溶液呈浅绿色为止,记下消耗 NaOH 消耗体积,以质量百分数表示的柠檬酸浓度按式(F.16)计算:

$$C_{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} = F\alpha \times V \quad \dots\dots\dots(\text{F.16})$$

式中:

$C_{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}$ ——柠檬酸质量百分浓度, %;

F α ——根据 pH 值从 pH- F α 表中查得;

V ——消耗 0.1 mol/L NaOH 标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

F.2.3.5 注意事项

由于 F α 值是依据 0.100 0 mol/L NaOH 标准溶液滴定结果制作的,实际清洗测定时,如果 NaOH 标准溶液浓度不是 0.100 0 mol/L,则柠檬酸浓度应按式(F.17)计算:

$$C_{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} = \frac{F\alpha \times V \times c}{0.1} \quad \dots\dots\dots(\text{F.17})$$

式中:

c ——NaOH 标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

F.2.4 EDTA 清洗液的测定

F.2.4.1 清洗液中游离 EDTA 浓度的测定

F.2.4.1.1 试剂包括:

- $c(\text{Zn}^{2+})0.05$ mol/L 锌标准溶液:精确称取经 800 °C 灼烧至恒重的基准氧化锌 2.034 5 g,用少许二级水湿润,加 1+1 盐酸至氧化锌溶解,移入 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀;
- 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH \approx 6):称取 50 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),溶于水,加入 2.85 mL 乙酸(冰醋酸),稀释至 500 mL;
- 二甲酚橙指示剂:称取 0.2 g 二甲酚橙,溶于水,稀释至 100 mL,存于滴瓶中(可稳定 3 个月);

- d) 1+4 HCl 溶液；
- e) 1+4 氨水溶液。

F.2.4.1.2 测定按下列步骤进行：

准确量取 1 mL 经过滤的 EDTA 清洗液于 250 mL 锥形瓶中，加 100 mL 二级水，再加 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，检查被测液的 pH，如果 pH 值不在 5~6 范围内，用 1+4 盐酸或 1+4 的氨水调节至该范围，加 10 滴二甲酚橙指示剂，充分振荡，此时溶液应为亮黄色，然后用 $c(\text{Zn}^{2+})0.05 \text{ mol/L}$ 锌标准溶液进行滴定，溶液呈红色或紫红色为终点，记下消耗的锌标准溶液体积数。以质量百分数表示的游离 EDTA 浓度按式(F.18)计算：

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{V \times c \times 292}{V_{\text{EDTA}} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(\text{F.18})$$

式中：

- C_{EDTA} ——以质量百分数表示的清洗液中游离 EDTA 浓度，%；
- V ——滴定时消耗的锌标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- c ——锌标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- V_{EDTA} ——测定所取 EDTA 清洗液的体积，单位为毫升(mL)；
- 292 ——EDTA(乙二胺四乙酸)的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

F.2.4.2 清洗液中 EDTA 总浓度的测定(EDTA 清洗液配制结束时测定)

F.2.4.2.1 测定清洗液中 EDTA 总浓度是为了确定实际配制的 EDTA 清洗液浓度，因此测定时需先将已与 EDTA 络合的总铁离子彻底分离。

F.2.4.2.2 试剂包括：

- a) 10 mol/L NaOH 溶液；
- b) 1+1 HCl；
- c) pH 值=10±0.1 氨-氯化铵缓冲溶液；
- d) 铬黑 T 指示剂，5%乙醇溶液；
- e) $c(\text{Zn}^{2+})0.05 \text{ mol/L}$ 锌标准溶液。

F.2.4.2.3 测定按下列步骤进行：

- a) 准确量取 2 mL EDTA 清洗液于 250 mL 锥形瓶，加 60 mL 二级水，用 10 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 13.0~13.5，加热煮沸，析出铁化合物沉淀。用中速滤纸过滤，再用水清洗沉淀和滤纸 2 遍~3 遍，弃去沉淀，滤液用 1+1 HCl 溶液调节至 pH 值至 3 以下，再用 10 mol/L NaOH 溶液调节并保持滤液 pH 值为 13.0~13.5，重复沉淀和过滤操作 2 次~3 次，直到滤液澄清透明为止。
- b) 滤液用 1+1 HCl 溶液调节 pH 值至 10.0 左右，加 5 mL~10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液，加 3 滴~6 滴铬黑 T 指示剂，用 Zn^{2+} 标准溶液滴定至刚好呈红色，记录 Zn^{2+} 标准溶液的体积。以质量百分数表示的清洗液 EDTA 总浓度按式(F.19)计算。

$$c_{\text{总EDTA}} = \frac{V \times c \times 292}{V_{\text{EDTA}} \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(\text{F.19})$$

式中：

- $C_{\text{总EDTA}}$ ——清洗液中 EDTA 总浓度，%。

F.3 酸洗液中 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的测定

F.3.1 盐酸、硝酸、磷酸等酸洗液中铁含量测定

F.3.1.1 基本原理

在酸性条件下，磺基水杨酸指示剂与 Fe^{3+} 生成紫红色络合物，滴定时 EDTA 标准溶液与 Fe^{3+} 生成

无色络合物。由于 EDTA 络合能力强于磺基水杨酸,因此滴定至溶液中紫红色消失即为终点到达。再用过硫酸铵将溶液中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,溶液又呈紫红色,继续用 EDTA 滴定至紫红色消失。根据 EDTA 标准溶液二次消耗量,分别计算酸洗液中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的量。

F.3.1.2 试剂

试剂包括:

- 10% 磺基水杨酸指示剂;
- 10% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 过硫酸铵溶液;
- 0.05 mol/L EDTA 标准溶液;
- 1+1 氨水;
- 1+4 盐酸。

F.3.1.3 测定方法

准确量取 2 mL~10 mL 经滤纸过滤后的酸洗液于 250 mL 锥形瓶中,用二级水稀释至 100 mL,加入 1 mL 10% 磺基水杨酸作指示剂,用 0.05 mol/L EDTA 标准溶液滴定至紫红色消失,记录所消耗的 EDTA 体积 V_1 ,再加入 0.5 g~1 g 过硫酸铵晶体或 5 mL 10% 过硫酸铵溶液,加热至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $70\text{ }^\circ\text{C}$,继续用 0.05 mol/L EDTA 标准溶液滴定至紫红色消失(滴定快到终点时,静置 2 min,观察颜色变化,如果仍显紫红色则继续滴定),记录消耗的 EDTA 体积 V_2 (不包括 V_1)。酸洗液中三价和二价铁离子浓度分别按式(F.20)和式(F.21)计算:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{c \times V_1 \times 56}{V_{\text{酸}}} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(\text{F.20})$$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{c \times V_2 \times 56}{V_{\text{酸}}} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(\text{F.21})$$

式中:

- $C_{\text{Fe}^{3+}}$ ——清洗液中 Fe^{3+} 的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- $C_{\text{Fe}^{2+}}$ ——清洗液中 Fe^{2+} 的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- c ——EDTA 标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 ——滴定 Fe^{3+} 时(第一次)所消耗的 EDTA 标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——滴定 Fe^{2+} 时(第二次)所消耗的 EDTA 标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- $V_{\text{酸}}$ ——所取酸洗液(或漂洗液)体积,单位为毫升(mL);
- 56 ——Fe 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

F.3.2 氢氟酸清洗液中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的测定

F.3.2.1 试剂包括:

- 10% 磺基水杨酸钠;
- 25% AlCl_3 溶液;
- 5 mol/L($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$)硫酸溶液;
- 0.05 mol/L EDTA 标准溶液;
- 10% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 过硫酸铵溶液。

F.3.2.2 测定按下列步骤进行:

在 250 mL 锥形瓶中,先加入 100 mL 二级水,再准确加入 2 mL~5 mL 酸洗液,加入 2 mL 25% AlCl_3 ,摇匀后用 1+1 氨水和 5 mol/L($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$)调节 pH 值至 2.0 左右,加热至 $30\text{ }^\circ\text{C}$,加入 5 mL 10% 磺基水杨酸钠,用 0.05 mol/L EDTA 标准溶液滴定至紫色消失,记录 EDTA 消耗量 V_1 (mL),再加

10%过硫酸铵,加热至 70 °C,继续用 0.05 mol/L EDTA 滴定至黄色,记录 EDTA 消耗量为 V_2 (不包括 V_1)。

氢氟酸清洗液中三价和二价铁离子浓度分别按式(F.20)和式(F.21)计算。

F.3.3 柠檬酸清洗液中铁浓度的测定

F.3.3.1 试剂包括:

- a) 0.5 mol/L(1/2H₂SO₄)硫酸溶液;
- b) 0.05 mol/L EDTA 标准溶液;
- c) 40%KCNS 硫氰酸钾溶液;
- d) 10%(NH₄)₂S₂O₈过硫酸铵溶液。

F.3.3.2 测定按下列步骤进行:

准确量取 2 mL~5 mL 清洗液于 250 mL 锥形瓶中,加入 4 mL 0.5 mol/L(1/2H₂SO₄)硫酸溶液,用二级水稀释至 100 mL,加入 5 mL 40% KCNS 溶液,用 0.05 mol/L EDTA 标准溶液滴定至红色消失,记下 EDTA 溶液的消耗量 V_1 ,再加入 3 mL 10%(NH₄)₂S₂O₈溶液,加热至 60 °C~70 °C,继续用 0.05 mol/L EDTA 标准溶液滴至红色消失,记下 EDTA 溶液的消耗量为 V_2 (不包括 V_1)。H₃C₆H₅O₇ 不干扰铁的测定,若溶液中铁含量较高,在接近终点时溶液呈橙色,终点不明显可酌情用二级水稀释。

柠檬酸清洗液中三价和二价铁离子浓度分别按式(F.20)和式(F.21)计算。

F.3.4 EDTA 清洗液中全铁离子含量的测定

F.3.4.1 试剂包括:

- a) 10% NaOH;
- b) 分析纯过氧化氢(H₂O₂);
- c) 25%(NH₄)₂S₂O₈过硫酸铵溶液;
- d) 1+1 HCl;
- e) 10%磺基水杨酸钠溶液;
- f) 0.05 mol/L EDTA 标准溶液。

F.3.4.2 测定按下列步骤进行:

准确吸取 EDTA 清洗液 1 mL~5 mL (视清洗液中铁的总含量而定)注入 100 mL 烧杯中,加 30 mL 热除盐水和 25%过硫酸铵 5 mL~25 mL (以 1 mL 样品加入 5 mL 为基准),再加 15 mL 10% NaOH,加热至沸腾后,逐滴加入 2 mL H₂O₂,稍冷后用定量滤纸倾泻法过滤,并用少量除盐水淋洗烧杯,洗液也一并过滤,过滤后再用少量除盐水淋洗沉淀 2 次~3 次。然后用热的 1+1 HCl 溶解沉淀,并用热除盐水和盐酸交替洗至滤纸完全无黄色,将此溶解液接至 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度后,倒入 250 mL 锥形瓶中,用 1+1 氨水和 1+4 盐酸调节 pH=2~3,加入 1 mL 10%磺基水杨酸钠作指示剂,以 0.05 mol/L EDTA 标准溶液滴定至紫红色消失,记录所消耗的 EDTA 溶液体积 V 。EDTA 清洗液中全铁离子含量按式(F.22)计算。

$$C_{Fe} = \frac{c \times V \times 56 \times 100}{V_{酸} \times 1000} \dots\dots\dots (F.22)$$

式中:

- C_{Fe} ——清洗液中全铁离子含量,单位为毫克每升(mg/L);
- c ——EDTA 标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V ——滴定时 EDTA 标准溶液消耗的体积,单位为毫升(mL);
- $V_{酸}$ ——吸取的 EDTA 清洗液体积,单位为毫升(mL)。

F.4 酸洗液或氨洗液中铜离子浓度的测定

F.4.1 试剂包括：

- a) 氯化铵(分析纯)；
- b) 紫尿酸铵指示剂；
- c) 0.01 mol/L EDTA 标准溶液；
- d) 1+1 氨水；
- e) 1+4 HCl。

F.4.2 测定按下列步骤进行：

测定酸洗液或氨洗液中溶解的铜,需用定性滤纸过滤酸洗液,除去固体杂质后,再测定。以紫尿酸铵为指示剂进行络合滴定。取 10 mL~15 mL 试样经中速定性滤纸过滤,滤液放入 250 mL 锥形瓶中,用二级水稀释至 100 mL,加入少量氯化铵(约 0.5 g),溶解后用 1+1 氨水或 1+4 HCl 调节 pH 值至 7~8,加入 0.4 g 紫尿酸铵指示剂,用 0.01 mol/L EDTA 标准溶液滴定至玫瑰紫色,记录所消耗的 EDTA 溶液体积 V 。以质量百分数表示的酸洗液或氨洗液中铜离子含量按式(F.23)计算。

$$C_{\text{Cu}} = \frac{c \times V \times 63.54 \times 100}{V_{\text{洗}} \times 1\,000} \dots\dots\dots(\text{F.23})$$

式中：

- C_{Cu} ——酸洗液或氨洗液中铜离子含量, %；
 c ——EDTA 标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L)；
 V ——滴定时 EDTA 标准溶液消耗的体积,单位为毫升(mL)；
 $V_{\text{洗}}$ ——量取酸洗液或氨洗液的体积,单位为毫升(mL)；
 63.54 ——铜的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

F.5 酸洗液中硅化合物的测定

按 F.1.3 规定的方法进行。

F.6 酸洗液中悬浮物含量的测定

按 F.1.4 规定的方法进行。

F.7 氨洗液的浓度测定



F.7.1 试剂包括：

- a) 0.1%甲基橙指示剂；
- b) $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)0.5$ mol/L 硫酸标准溶液。

F.7.2 测定按下列步骤进行：

取氨洗液 10 mL 于 250 mL 锥形瓶中,用二级水稀释至 100 mL,加入 2 滴甲基橙指示剂,用 0.5 mol/L($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$)硫酸标准溶液滴定至溶液呈橙色为止。以质量百分数表示的氨水溶液浓度按式(F.24)计算。

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{c \times V \times 17 \times 100}{V_{\text{氨}} \times 1\,000} \dots\dots\dots(\text{F.24})$$

式中：

C_{NH_3} ——氨洗液中氨的浓度，%；

c —— $[1/2\text{H}_2(\text{SO}_4)_2]$ 硫酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V ——消耗硫酸标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V_{\text{氨}}$ ——量取氨洗液的体积，单位为毫升(mL)；

17 ——氨(NH_3)的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

F.8 氨基磺酸含量的测定

参照 HG/T 2527 中的测定方法。

F.9 亚硝酸钠(NaNO_2)浓度的测定

F.9.1 试剂包括：

- a) 1+3 H_2SO_4 。
- b) 草酸钠(基准物)。
- c) 0.1 mol/L $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 硫酸亚铁铵标准溶液，配制方法见 F.11.1.1e)。
- d) 0.05 mol/L $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 硫酸亚铁铵标准溶液，用 0.1 mol/L $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 硫酸亚铁铵标准溶液准确稀释 1 倍。
- e) 0.1 mol/L(1/5 KMnO_4)高锰酸钾标准溶液，配制方法：
 - 1) 称取 3.3 g 高锰酸钾溶于 1 050 mL 的二级水中，缓慢煮沸 15 min~20 min，冷却后在暗处密封保存两周，以 G_1 玻璃过滤器过滤，滤液储于具有磨口塞的棕色瓶中。
 - 2) 用草酸钠基准物质标定，称取经 105 °C~110 °C 烘至恒重的基准草酸钠 0.2 g(准确至 0.2 mg)，溶于 100 mL 二级水中，加 8 mL 浓硫酸，用 50 mL 滴定管以待标定的高锰酸钾溶液滴定，近终点时，加热至 65 °C，继续滴定溶液至微红色并保持 30s，同时做空白试验。高锰酸钾标准溶液浓度按式(F.25)计算。

$$c = \frac{m \times 1\,000}{(a - b) \times 67} \dots\dots\dots(\text{F.25})$$

式中：

c ——1/5 KMnO_4 高锰酸钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m ——基准草酸钠的称量，单位为克(g)；

a ——标定时消耗的高锰酸钾的体积，单位为毫升(mL)；

b ——空白试验时高锰酸钾消耗的体积，单位为毫升(mL)；

67 ——草酸钠(1/2 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

- f) 0.05 mol/L(1/5 KMnO_4)高锰酸钾标准溶液，用 0.1 mol/L(1/5 KMnO_4)高锰酸钾标准溶液准确稀释 1 倍。

F.9.2 亚硝酸钠钝化液浓度的测定按下列步骤进行：

在 300 mL 锥形瓶中加入 100 mL 二级水，加 10 mL 1+3 H_2SO_4 ，立即用 0.05 mol/L(1/5 KMnO_4)标准溶液滴定至粉红色，稳定 2 min(此 KMnO_4 不计量)，再准确加入 15.00 mL 0.05 mol/L(1/5 KMnO_4)标准溶液，用移液管加入 5.00 mL 钝化液(加入时移液管应插入液面下，再缓慢搅拌均匀)。待 5 min 后再加入 10 mL 0.05 mol/L $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 硫酸亚铁铵标准溶液，静置 5 min 后，再用 0.05 mol/L (1/5 KMnO_4)高锰酸钾标准溶液滴定过量的 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ ，至溶液呈粉红色，并保持 30 s 不褪色，记录高锰酸钾标准溶液消耗体积。以质量百分数表示的 NaNO_2 浓度按式(F.26)

计算:

$$C_{\text{NaNO}_2} = \frac{[(15 + V)c_1 - 10c_2] \times 34.5 \times 100}{V_{\text{钝}} \times 1\,000} \dots\dots\dots (\text{F.26})$$

式中:

- C_{NaNO_2} ——亚硝酸钠浓度, %;
- V ——滴定时消耗的高锰酸钾标准溶液体积, 单位为毫升(mL);
- c_1 ——1/5KMnO₄高锰酸钾标准溶液浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
- c_2 ——(NH₄)₂Fe(SO₄)₂硫酸亚铁铵标准溶液浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
- 34.5 ——1/2NaNO₂亚硝酸钠的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol);
- $V_{\text{钝}}$ ——测定钝化液时取样体积, 单位为毫升(mL)。

F.10 联氨浓度的测定

F.10.1 试剂包括:

- 0.1 mol/L Na₂S₂O₃硫代硫酸钠标准溶液;
- 0.05 mol/L(1/2I₂)碘标准溶液;
- 1%淀粉指示剂;
- 2 mol/L NaOH 溶液;
- 1 mol/L 1/2H₂SO₄溶液。

F.10.2 测定按下列步骤进行:

取两个 250 mL 具磨口塞的锥形瓶, 其中一个瓶中加入待测试样 10 mL, 并用二级水稀释至 100 mL, 另一个瓶中加入二级水 100 mL, 各加入 2 mol/L NaOH 溶液 2 mL, 用滴定管精确加入 0.05 mol/L (1/2I₂)碘标准溶液 10.00 mL, 充分混匀, 置于暗处 3 min; 再分别加入 1 mol/L(1/2H₂SO₄)硫酸溶液 5 mL, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定过剩的碘, 滴定至溶液呈浅黄色(接近终点)时加入 1 mL 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色消失, 记录硫代硫酸钠标准溶液的消耗量。联氨浓度按式(F.27)计算。

$$C_{\text{N}_2\text{H}_4} = \frac{(b - a) \times c \times 8 \times 1\,000}{V_{\text{N}_2\text{H}_4}} \dots\dots\dots (\text{F.27})$$

式中:

- $C_{\text{N}_2\text{H}_4}$ ——联氨浓度, 单位为毫克每升(mg/L);
- b ——滴定二级水空白时硫代硫酸钠标准溶液消耗的体积, 单位为毫升(mL);
- a ——滴定待测试样时硫代硫酸钠标准溶液消耗的体积, 单位为毫升(mL);
- c ——硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
- 8 ——1/4N₂H₄的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol);
- $V_{\text{N}_2\text{H}_4}$ ——所取试样的体积数, 单位为毫升(mL)。

F.11 清洗废液的测定

F.11.1 化学需氧量重铬酸钾法(COD_{Cr})

F.11.1.1 试剂包括:

- 硫酸-硫酸银溶液: 于 2 500 mL 浓硫酸中加入 25 g 硫酸银。放置 1 天~2 天, 不时摇动使其溶解(如无 2 500 mL 容器, 可在 500 mL 浓硫酸中加入 5 g 硫酸银);
- 硫酸汞: 结晶或粉末;
- 0.250 0 mol/L(1/6K₂Cr₂O₇)重铬酸钾标准溶液: 称取预先在 120 °C 烘干 2 h 的基准或优级纯

重铬酸钾 12.258 g 溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶,稀释至标线,摇匀;

- d) 试亚铁灵指示液:称取 1.485 g 邻菲罗啉,0.695 g 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,稀释至 100 mL,贮于棕色瓶内;
- e) 0.1 mol/L $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 硫酸亚铁铵标准溶液,配制方法:
 - 1) 称取 39.5 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中,边搅拌边缓慢加入 20 mL 浓硫酸,冷却后移入 1 000 mL 的容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。临用前,用重铬酸钾标准溶液标定;
 - 2) 标定:准确吸取 10.00 mL 0.250 0 mol/L($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)重铬酸钾标准溶液于 500 mL 锥形瓶中,加水稀释至 110 mL 左右,缓慢加入 30 mL 浓硫酸,混匀。冷却后,加入 3 滴试亚铁灵指示液(约 0.15 mL),用待标定的硫酸亚铁铵标准溶液滴定,溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点。 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液按式(F.28)计算。

$$c = \frac{0.25 \times 10.0}{V} \dots\dots\dots(\text{F.28})$$

式中:

- c ——硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 0.25 ——($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)重铬酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

F.11.1.2 测定按下列步骤进行:

- a) 取 20.00 mL 混合均匀的水样(或适量水样稀释至 20.00 mL)置于 250 mL 磨口的回流锥形瓶中,准确加入 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液及数粒小玻璃珠或沸石,连接磨口回流冷凝管,从冷凝管上口慢慢地加入 30 mL 硫酸-硫酸银溶液,轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀,加热回流 2 h(自开始沸腾时计时);
- 注 1: 对于化学需氧量高的废水样,可先取上述操作所需体积 1/10 的废水样和试剂,于 15 mm×150 mm 硬质玻璃试管中,摇匀,加热后观察是否变成绿色。如溶液显绿色,适当减少废水取样量,直至溶液不变绿色为止,从而确定废水水样分析时应取用的体积。稀释时,所取废水水样量不得少于 5 mL,如果化学需氧量很高,则废水样应多次稀释。
- 注 2: 废水中氯离子含量超过 30 mg/L 时,应先把 0.4 g 硫酸汞加入回流锥形瓶中,再加 20.00 mL 废水(或适量废水稀释至 20.00 mL)、摇匀。以下操作同上。
- b) 冷却后,用 90 mL 水冲洗冷凝管壁,取下锥形瓶。溶液总体积不得少于 140 mL,否则,因酸度太大,滴定终点不明显;
- c) 溶液再度冷却后,加 3 滴试亚铁灵指示液,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点,记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量;
- d) 测定水样的同时,以 20.00 mL 重蒸馏水,按同样操作步骤作空白试验。记录滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量。化学需氧量按式(F.29)计算。

$$\text{COD}_{\text{Cr}} = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 8 \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots(\text{F.29})$$

式中:

- COD_{Cr} ——以 O 表示的 COD_{Cr} 含量,单位为毫克每升(mg/L);
- V_0 ——滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的消耗体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的消耗体积,单位为毫升(mL);
- c —— $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 硫酸亚铁铵标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V ——水样的体积,单位为毫升(mL);
- 8 ——氧($1/2\text{O}$)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

F.11.2 酸洗废液中氯化物的测定

参照 GB/T 7484 中的规定进行。

F.11.3 电导率的测定

参照 GB/T 6908 的规定进行。

F.11.4 pH 值的测定

参照 GB/T 6904 的规定进行。

F.11.5 悬浮物测定

参照 GB/T 14415 的规定进行。

附 录 G
(资料性附录)
结垢物类型的鉴别

结垢物类型的鉴别可按表 G.1 的方法进行：

表 G.1 结垢物类型的鉴别

结垢物类型	颜色	鉴别方法
碳酸盐 为主的结垢物	灰白色 或者白色	在 5%~8% 盐酸溶液中,大部分可以溶解,同时会产生大量气泡,反应结束后,溶液中酸不溶物较少
氧化铁 为主的结垢物	棕褐色	常温下,在稀盐酸中溶解缓慢,溶液呈黄绿色;加氢氟酸或者在硝酸中能够较快地溶解分散,溶液呈黄色
硅酸盐 为主的结垢物	灰白色 或者灰色	常温下,在盐酸溶液中基本不溶解,加热后垢的其他成分部分缓慢溶解,有透明状砂粒沉淀物;加入 1% HF 或者 NaF 可以溶解或大部分溶解分散
硫酸盐 为主的结垢物	黄白色 或者白色	常温下,在盐酸溶液中很少产生气泡,加热后溶解很少;加入 10% 氯化钡溶液后,有大量白色沉淀生成

附录 H (资料性附录)

电站锅炉化学清洗介质的选用

H.1 选用原则

H.1.1 化学清洗介质及参数的选择,应根据垢的成分,锅炉设备的结构、材质等,通过试验确定。选择的清洗介质在保证清洗及缓蚀效果的前提下,应综合考虑其经济性、安全性及环保要求等因素。

H.1.2 用于化学清洗的药剂应有产品合格证,并通过有关药剂的质量检验。

H.2 清洗介质的选择

清洗介质的适用性及其选择见表 H.1。

表 H.1 清洗介质的选择

序号	清洗工艺名称	清洗介质	添加药品及条件 ^a	适用于清洗垢的种类	适用炉型及金属材料	优缺点
1	盐酸清洗 ^b	HCl 4%~7%	缓蚀剂 0.3%~0.4%	CaCO ₃ >3% Fe ₃ O ₄ >40% SiO ₂ <5%	锅筒锅炉 碳钢	清洗效果好,价格便宜,货源广,废液易于处理;垢剥离量大,易产生堵塞;不能用于奥氏体钢和高合金钢
2	盐酸清洗 清除硅酸盐垢 ^b	HCl 4%~7%	缓蚀剂 0.3%~0.4% 0.5%氟化物	Fe ₃ O ₄ >40% SiO ₂ >5%	锅筒锅炉 碳钢	对含硅酸盐的氧化铁垢清洗效果好,价格便宜,货源广
3	盐酸清洗 清除碳酸盐垢、硫酸盐垢和硅酸盐硬垢 ^b	HCl 4%~7%	清洗前宜用 Na ₃ PO ₄ 、NaOH 碱煮,酸洗液中加入缓蚀剂 0.3%~0.4%、NH ₄ HF ₂ 0.2% 或 NaF 0.4% 及 (NH ₂) ₂ CS 0.5% (无 CuO 不加)	CaCO ₃ >3% CaSO ₄ >3% Fe ₃ O ₄ >40% SiO ₂ >20% CuO<5%	锅筒锅炉 碳钢及低合金钢	对坚硬的硅酸盐、氧化铁垢 (CuO 含量小于 5%) 有足够的清洗能力,价格便宜,货源广,清洗工艺简单,易于掌握,废液较易处理
4	盐酸清洗, 硫脲一步除铜 ^b	HCl 4%~7%	缓蚀剂 0.3%~0.4%、NH ₄ HF ₂ 0.2% 或 NaF 0.4% 及 0.5%~0.8% (NH ₂) ₂ CS,应加还原剂,保证 Fe ³⁺ <300 mg/L	Fe ₃ O ₄ >40% CuO<5%	锅筒锅炉 碳钢及低合金钢	适用于 CuO 含量小于 5% 的氧化铁垢的清洗。工艺简单,效果好
5	氨洗除铜	NH ₃ ·H ₂ O 1.3%~1.5%	盐酸清洗后用 NH ₃ ·H ₂ O 1.3%~1.5% 及 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 0.5% 清洗除铜	Fe ₃ O ₄ >40% CuO>5%	碳钢 低合金钢	适用于 CuO 含量大于 5% 的氧化铁垢的清洗。清洗后除铜效果好,无镀铜现象,但工艺步骤多

表 H.1 (续)

序号	清洗工艺名称	清洗介质	添加药品及条件 ^a	适用于清洗垢的种类	适用炉型及金属材料	优缺点
6	柠檬酸清洗	$C_6H_8O_7$ 2%~8%	缓蚀剂 0.3%~0.4%, 在 $C_6H_8O_7$ 中添加氨水调 pH 值至 3.5~4.0, 温度 85℃~95℃, 流速大于 0.3 m/s, 时间 ≤24 h	$Fe_3O_4 > 40\%$	锅筒锅炉 直流炉 过热器 奥氏体钢	清洗系统简单, 不需对阀门采取防护措施, 危险性较小。酸洗液中铁含量过高和溶液 pH 值小于 3.5, 易产生柠檬酸铁沉淀, 会影响酸洗效果, 该介质不宜用于清洗钙镁垢和硅垢
7	高温 EDTA 清洗	EDTA 铵盐	缓蚀剂 0.3%~0.5%, EDTA 铵盐浓度 4%~10%, 温度为 120℃~140℃, pH 值为 8.5~9.5	$CaCO_3 < 3\%$ $Fe_3O_4 > 40\%$ $CuO < 5\%$ $SiO_2 < 3\%$	锅筒锅炉 直流炉 奥氏体钢	清洗系统简单, 时间短, 清洗水量少, 废液可回收; 清洗钙镁盐垢 pH 值不宜太低; 该工艺不宜用于铜、硅垢大于 5% 的锅炉; 辅助系统复杂, 配药、回收工作量大
8	低温 EDTA 清洗 ^c	EDTA 铵盐	缓蚀剂 0.3%~0.5%, 开始 pH 值 4.5~5.5, EDTA 铵盐浓度 3%~8%, 温度 85℃~95℃	$CaCO_3 < 3\%$ $Fe_3O_4 > 40\%$ $CuO < 5\%$ $SiO_2 < 3\%$	锅筒锅炉 直流炉 奥氏体钢	适用于基建炉清洗。 清洗系统简单, 时间短, 清洗水量少, 废液可回收。 该工艺不宜用于清洗钙镁盐垢和铜、硅垢大于 5% 的锅炉。 辅助系统复杂, 配药、回收工作量大
9	氢氟酸开路清洗或半开半闭清洗	HF 1%~1.5%	缓蚀剂 0.3%, 流速 ≥ 0.15 m/s	$Fe_3O_4 > 40\%$ $SiO_2 > 20\%$	直流炉 不适于奥氏体钢	对氧化铁垢溶解能力强, 反应速度快, 清洗时间短。但酸液烟雾大, 有强刺激性。废液处理较麻烦, 应具备有专门的技术和设施
10	硫酸清洗	H_2SO_4 3%~9%	缓蚀剂 0.3%~0.4%; NH_4HF_2 0.3%~0.4%, 温度 45℃~55℃, 时间 8 h, 流速 0.2 m/s~0.5 m/s	$Fe_3O_4 > 40\%$	炉本体和炉前系统	采用此介质可扩大清洗范围, 清洗流速要求大于 0.2 m/s, 但对结大量钙镁垢的锅炉不适用
11	羟基乙酸、羟基乙酸+甲酸或柠檬酸清洗	羟基乙酸 2%~4%、 羟基乙酸 2%~4%+ 甲酸或柠檬酸 1%~2%	缓蚀剂 0.2%~0.4%, 温度为 85℃~95℃, 流速为 0.3 m/s~0.6 m/s, 时间 ≤24 h	$Fe_3O_4 > 40\%$ $CaCO_3 > 3\%$ $CaSO_4 > 3\%$ $Ca_3(PO_4)_2 > 3\%$ $MgCO_3 > 3\%$ $Mg(OH)_2 > 3\%$ $SiO_2 < 5\%$	奥氏体钢, 含铬材料的锅炉及过热器再热器	羟基乙酸是腐蚀性低、不易燃, 无臭, 毒性小, 生物分解性强, 水溶性高, 几乎不挥发的有机物。清洗时不会产生有机酸铁的沉淀, 废液易于处理。因此, 用途广泛, 使用操作方便。当锈垢占比重大时, 混酸清洗效果会更佳。注意甲酸有强刺激性

表 H.1 (续)

序号	清洗工艺名称	清洗介质	添加药品及条件 ^a	适用于清洗垢的种类	适用炉型及金属材料	优缺点
12	氨基磺酸清洗	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 5%~10%	缓蚀剂 0.2%~0.4%，温度为 50~60 °C	$\text{CaSO}_4 > 3\%$ $\text{CaCO}_3 > 3\%$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > 3\%$ $\text{MgCO}_3 > 3\%$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 > 40\%$	碳钢、不锈钢 (非敏化状态)	氨基磺酸具有不挥发、无臭味和对人体毒性小,对金属腐蚀量小、运输、存放方便的特点。对 Ca、Mg 垢溶解速度快,对铁的化合物作用慢,可添加一些助剂,从而有效地溶解铁垢
^a 根据锅炉炉型、材质和垢的成分选择合适的清洗介质和清洗方式。除氢氟酸宜采用半开半闭式、开式清洗和浸泡加鼓泡法清洗,其他几种清洗介质均宜采用循环清洗。 ^b 清洗时盐酸与金属接触的时间不宜超过 10 h。 ^c 对于压力不大于 15.6 MPa 的锅炉,可使用 EDTA 钠盐进行清洗。						

附 录 I
(规范性附录)
电站锅炉清洗工艺及其控制

I.1 清洗准备

清洗前应作好以下各项准备工作：

- a) 贮、供水量应能满足化学清洗和冲洗用水需要，一般清洗所需用水量按表 I.1；
- b) 废液处理的设施应安装完毕，并能有效地处理废液；
- c) 化学清洗的药品应经纯度检验确证无误，并按技术方案的要求备足和检查各种药品及化验仪器、腐蚀指示片、监视管(垢量最大的管段)等符合要求；
- d) 完成锅炉保温，清洗前封闭炉膛及尾部烟道，确保清洗过程中能够维持锅炉清洗液的温度；
- e) 应将清洗系统图挂于清洗现场。系统中阀门应按图纸编号挂牌。管道设备应标明清洗液流动方向，并经专人核对无误。

表 I.1 化学清洗用水量表

清洗过程	用水量为清洗系统水容积的倍数	
	锅筒锅炉	直流炉
碱洗及随后的水冲洗	3~5	6~9
酸洗及随后的水冲洗	3~3.5	3~4
钝化用水	1~2	1~2
总用水量	7~10.5	10~15

I.2 清洗工艺的确定

一般完整的清洗工艺步骤为：水冲洗(包括冷态和热态)→碱洗(碱煮)→碱洗后水冲洗→酸洗→酸洗后水冲洗→(必要时氨洗除铜)→漂洗→钝化，具体清洗工艺的实施按以下要求确定：

- a) 被清洗设备和管路中若无坚硬的 CaSO_4 垢、硅垢($\text{SiO}_2 < 5\%$)，且采用含有除硅的清洗介质时，可省去碱煮工艺；
- b) 新建炉清洗前，应检查锅筒内壁，当涂有油脂和不耐温的防腐漆时，碱洗工艺不宜省略；
- c) 酸洗后，被清洗的金属表面未暴露在空气中，且冲洗时间不超过 2 h，无二次锈蚀时，可省去漂洗工艺；
- d) 冲洗结束后应立即建立循环，并使系统中的介质及金属表面由弱酸性状态转为 pH 值 9~10，转换应在 30 min 之内完成。此时观察监视管段内的金属腐蚀指示片应为银灰色，确认冲洗过程中无二次锈蚀，即可直接添加钝化剂进行钝化；
- e) 酸洗结束前仔细观察监视管及金属腐蚀指示片，如果发现有镀铜现象，应在酸洗后增加氨洗除铜的清洗工艺。

I.3 清洗工艺控制

I.3.1 系统水冲洗:

- a) 对新建炉,在化学清洗前应进行水冲洗。正式冲洗系统之前,应先将临时管路冲洗干净。正式冲洗系统时,应按照从小管径管道向大管径管道的方向冲洗;
- b) 对于无奥氏体钢的设备,可用过滤后的澄清水或工业水进行分段冲洗,冲洗流速宜为 0.5 m/s~1.5 m/s。冲洗终点以出水达到透明无杂物为准;
- c) 有奥氏体钢部件的设备,冲洗用除盐水的电导率应小于 0.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- d) 升温试验:水冲洗合格后,系统充满水,循环,投加热,进行升温试验。测量升温速率、检查隔离阀门应无内漏、系统应无短路。

I.3.2 碱洗或碱煮的工艺控制:

- a) 碱洗、碱煮时药液的浓度、温度、清洗时间等控制参数见表 I.2。

表 I.2 碱洗、碱煮的控制参数

序号	清洗阶段		清洗剂浓度/%	控制温度及压力	碱洗时间/h	污脏程度及碱洗目的
1	碱洗	3.8 MPa~5.8 MPa	NaOH 0.5~0.8 Na ₂ HPO ₄ 0.2~0.5	90 °C~95 °C	8~24	清洗油污、浮污或水渣
		5.9 MPa~9.8 MPa	Na ₃ PO ₄ 0.2~0.5 Na ₂ HPO ₄ 0.1~0.2 湿润剂 0.05	90 °C~95 °C	8~24	
2	碱煮	3.8 MPa~5.8 MPa	Na ₃ PO ₄ 0.2~0.5 Na ₂ HPO ₄ 0.1~0.2 湿润剂 0.05	0.1 MPa~0.8 MPa 1 MPa~1.5 MPa 2 MPa~2.5 MPa	8~10	清洗较严重的油垢或水渣
		3.8 MPa~5.8 MPa	Na ₂ CO ₃ 0.3~0.6 Na ₃ PO ₄ 0.5~1.0	升至被清洗设备额定压力的 30%~40%	≥ 72	对含 CaSO ₄ + CaSiO ₃ > 10% 的水垢碱煮转型,起松动水垢作用
		3.8 MPa~9.8 MPa	Na ₂ CO ₃ 0.3~0.6 Na ₃ PO ₄ 0.5~1.0 Na ₂ SO ₃ 0.013	升压至 1.0 MPa~3.0 MPa	24~48	

- b) 新建炉仅实施碱煮清洗的,碱煮炉步骤为:

- 1) 使用质量合格的碱洗药剂,按表 I.2 配制碱煮溶液,注入锅内至锅筒中间水位;
- 2) 锅炉点火升压至 0.1 MPa 后关闭空气门,在 0.4 MPa 压力下拧紧人孔门螺栓;升压到 0.8 MPa,保持 8 h~10 h,然后对各下联箱进行排污,截止门全开保持 1 min,同时补充碱煮溶液到中间水位;升压到 1 MPa~1.5 MPa,保持 8 h~10 h,再对各下联箱进行排污各 1 min,然后补水至锅筒中间水位;再升压至 2.0 MPa~2.5 MPa,保持 8 h~10 h,再次对各排污点均排放 1 min,随后补充除盐水,并对锅炉进行底部排污和连续(表面)排污,一直换水到锅炉水碱度和磷酸根为正常值。(碱度为 0.5 mmol/L~1 mmol/L,磷酸根为 5 mg/L~15 mg/L),且 pH 值降至 9.0 左右,水温降至 70 °C~80 °C,可将水全部排出;
- 3) 煮炉后应对锅炉进行内部检查,要求金属表面油脂类的污垢和保护涂层已除去或脱落,无新生腐蚀产物和浮锈,且形成完整的钝化保护膜,同时彻底清除堆积于锅筒、集箱等处的

污物。

- c) 运行后的锅筒锅炉,若水垢中硫酸盐、硅酸盐含量较高,为提高除垢效果,可在酸洗前按下列步骤进行碱煮转型:
- 1) 将碳酸钠和磷酸三钠混合液加入锅内,并使炉水中药剂浓度均匀地达到 Na_2CO_3 0.3%~0.6%, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.5%~1.0%;
 - 2) 锅炉缓慢升压,宜在 5 h 内升压至 0.05 MPa,碱煮转型时间总计 36 h~48 h,结垢严重的,可适当延长碱煮转型时间;
 - 3) 煮炉期间,应定期取样分析,当炉水碱度低于 45 mmol/L、 PO_4^{3-} 浓度小于 1 000 mg/L 时,应适当补加碳酸钠和磷酸三钠;
 - 4) 碱煮转型结束后,应放尽碱液,并用水冲洗至出口水 pH 值 \leq 9.0。
- d) 碱洗或碱煮过程中,仔细检查所有临时焊口、法兰、阀门,标记漏点。碱洗或碱煮后,应将所有漏点进行处理后,方可转入酸洗阶段。

I.3.3 碱洗后水冲洗:用过滤澄清水、软化水或除盐水冲洗,至出水 pH 值小于或等于 9.0,水质透明。

I.3.4 酸洗工艺控制:

- a) 加酸前,应预先将清洗系统中水循环加热至酸洗要求温度的下限,并根据泵流量在一个循环周期内均匀加入缓蚀剂,待系统内缓蚀剂循环均匀后,方可通过清洗箱注入浓酸液至预定的酸洗浓度;循环配酸过程中应定时测定清洗回路出入口酸浓度,瞬间浓度不宜过高;酸洗工艺参数可按表 I.3 控制;
- b) 清洗含有铜垢的沉积物时,宜采用硫脲一步除铜的酸洗工艺(具体工艺控制见表 I.3),以防金属表面产生镀铜现象;酸洗结束前检查监视管和腐蚀指示片,若发现有镀铜现象,应在酸洗后增加氨洗除铜工艺(具体工艺控制见表 I.3),然后再进行漂洗钝化;
- c) 采用柠檬酸、EDTA 等有机酸清洗时,若注酸后 2 h 内清洗液浓度小于 1.5%,应补加有机酸使其达到预定浓度;
- d) 采用无机酸清洗时,被清洗设备接触酸洗液的总时间不宜超过 10 h;采用有机酸清洗时,被清洗设备接触清洗液的总时间不宜超过 24 h,过热器清洗时间不宜超过 48 h;
- e) 清洗系统进酸 30 min 前,应将监视管段投入循环系统,并控制监视管内流速与被清洗锅炉水冷壁管内流速相近;
- f) 每一回路循环清洗到预定时间时,应加强进出口的酸洗液浓度和铁离子浓度的化验分析,检查其是否达到平衡,当分析结果酸洗液中酸浓度和铁离子浓度达到稳定平衡后,可取下监视管检查清洗效果,如监视管内基本清洁,再循环清洗 1 h 左右,即可停止酸洗;
- g) 酸洗过程应注意控制酸洗液温度、循环流速、锅筒及清洗箱的液位。

表 I.3 清洗工艺综合一览表

序号	清洗工艺名称	介质浓度 ^a	添加药品				控制参数				备注				
			助溶剂 % NaF 或 NH ₄ HF ₂	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ %	还原剂 %	缓蚀剂 %	(NH ₄) ₂ CS %	MBT %	N ₂ H ₄ mg/L	流速 m/s		时间 h	温度 ℃	pH 值	
1	盐酸清洗	4%~7% HCl	0.5	0.25	0.1~0.2	0.3~0.4				0.2~1.0	4~6	50~60		碱中和	硫酸盐垢和硅垢 先转型 Fe ³⁺ 过高需加还 原剂
2	盐酸清洗 (除硅酸盐垢)	4%~7% HCl	0.5	0.25		0.3~0.4				0.2~1.0	4~6	50~60			
3	盐酸清洗 除碳酸盐垢和硫酸盐硬垢	4%~7% HCl	0.4	0.2		0.3~0.4	0.5~0.8			0.2~1.0	4~6 不超过 10	50~60			
4	氨洗除铜	1.3%~1.5% NH ₃ ·H ₂ O		0.5~0.75						0.0~0.2	1~1.5	25~30		酸中和	氨洗后排去洗液 再漂洗钝化
5	硫尿去铜 一步清洗	4%~7% HCl	0.4	0.2	0.1~0.2	0.3~0.4	0.5~0.8			0.3~1	4~12	55~60			
6	柠檬酸 清洗	2%~8% C ₆ H ₈ O ₇ 用 NH ₃ ·H ₂ O 调 pH 值 3.5~4.0				0.3~0.4				0.3~1	≤24	85~95	3.5~4.0		
7	高温 EDTA 清洗	EDTA 铵盐 ^b 浓度 宜 4%~10%, 剩余 EDTA 浓度 0.5%~1%				0.3~0.5	乌洛托品 0.3%	1 500~2 000	0.03	≥0.3	≤24	120~140	8.5~9.5	酸化法沉 淀回收, 排放液碱 中和	不宜含铜、硅 量高的水垢清洗 末期 pH 值为 9.5, 维持 6 t/h~ 10 t/h 排汽量

表 I.3 (续)

序号	清洗工艺名称	介质浓度 ^a	添加药品							控制参数				备注		
			助溶剂 %	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ %	还原剂 %	缓蚀剂 %	(NH ₄) ₂ CS %	MBT %	N ₂ H ₄ mg/L	流速 m/s	时间 h	温度 °C	pH 值		废液处理	
8	低温 EDTA 清洗	EDTA 铈盐 ^b 浓度 宜 3%~8% 剩余 EDTA 浓度 0.5%~1%	NaF 或 NH ₄ HF ₂				0.3~ 0.5	乌洛托品 0.3%	0.03	1 500 ~ 2 000	≥0.3	≤24	85 °C ~ 95 °C	开始 pH 值 4.5~ 5.5	酸化法沉 淀回收, 排放液碱 中和	不宜含铜、硅 量高的水垢
9	氢氟酸开路 清洗	1%~1.5% HF				0.3~ 0.4					0.15 ~1	2~3	45~ 55		石灰处理	直流炉清洗
10	H ₂ SO ₄ 清洗	3%~9.0% H ₂ SO ₄	0.3~ 0.4			0.3~ 0.4					0.2~ 0.5	7~8	45~ 55			对结大量钙镁垢 的锅炉不适用
11	羟基乙酸 清洗	2%~4% HOCH ₂ COOH				0.2~ 0.4					0.3~ 0.6	≤24	85~ 95			
12	羟基乙酸、 甲酸、柠檬 酸混酸清洗	2%~4% HOCH ₂ COOH 1%~2% 甲酸或 柠檬酸				0.2~ 0.4					0.3~ 0.6	≤24	85~ 95			适用于奥氏体钢 及水冷壁管已有 裂纹的锅炉
13	氨基磺酸 清洗	5%~10% NH ₂ SO ₃ H				0.2~ 0.4							50~ 60			

^a “%”为溶质质量分数。

^b 对于压力不大于 15.6 MPa 的锅炉,可使用 EDTA 钠盐进行清洗;与 1 g Fe₃O₄ 络合需 EDTA 3.8 g,与 1 g CaO(MgO)络合需 EDTA 5.2 g。

I.3.5 酸洗后水冲洗：

- a) 为防止酸洗后活泼的金属表面产生二次锈蚀,酸洗结束时,不宜采用将酸直接排空、上水的方法进行冲洗;
- b) 可用纯度大于 97% 的氮气连续顶出废酸液,也可用除盐水顶出废酸液;
- c) 缩短水冲洗时间以不影响最终的清洗效果,不会产生二次锈蚀为宜;直流炉采用大流量水冲洗,锅筒锅炉则采用保持最大进水流量和对水冷壁管间歇式大流量排放的方法冲洗;
- d) 酸洗液排出后应采用交变流量连续冲洗,直至冲洗合格;
- e) 冲洗终点:冲洗水电导率小于 $50 \mu\text{S}/\text{cm}$,含铁量小于 $50 \text{ mg}/\text{L}$,pH 值为 $4.0\sim 4.5$;在水冲洗后期也可加入少量柠檬酸,有助于防止二次锈蚀的生成;水冲洗合格后应立即建立整体大循环,并用氨水将 pH 值迅速调整至 9.0 以上;
- f) 当冲洗水量不足时,可采用反复排空和上水的方法进行冲洗,直至出水 pH 值为 $4.0\sim 4.5$ 为止,但在采用此方法冲洗后,应接着对锅炉进行漂洗;必要时,第一次水冲洗排水后,用 $0.2\%\sim 0.5\%$ Na_3PO_4 溶液循环中和残留酸度,排出中和溶液后,再进行钝化。如果排水方式采用氮气顶排,可不进行漂洗,直接钝化;
- g) 对垢量较多的运行锅炉,酸洗后如有较多未溶解的沉渣堆积在清洗系统及设备的死角,可在酸洗液排尽后,用水冲洗至出水 pH 值为 $4.0\sim 4.5$ 后,对死区加强疏放水冲洗,再排水,并采用人工清理锅筒和酸箱内的沉渣,在此情况下,应在清渣后再次进行水冲洗,并经过漂洗处理后再进行钝化。

I.3.6 漂洗和钝化：

- a) 漂洗:宜采用浓度为 $0.1\%\sim 0.3\%$ 的柠檬酸溶液,加 0.1% 缓蚀剂,加氨水调整 pH 值至 $3.5\sim 4.0$ 后的漂洗液进行漂洗;漂洗温度宜维持在 $50\text{ }^\circ\text{C}\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$,循环 2 h 左右;漂洗液中总铁量应小于 $300 \text{ mg}/\text{L}$,若超过该值,应采用热的除盐水更换部分漂洗液,直至铁离子含量小于该值后,方可进行钝化;
- b) 采用氮气或水顶酸,炉内金属在未接触空气的情况下,冲洗至出水 pH 值为 $4.0\sim 4.5$,含铁量小于 $50 \text{ mg}/\text{L}$,冲洗结束后立即建立锅炉系统水循环,并在 30 min 之内完成 pH 值由 4.5 提至 9.0,观察监视管段内的金属腐蚀指示片为银灰色,可不经漂洗直接进行钝化;
- c) 钝化:按表 I.4 控制条件进行钝化,钝化后应立即排空系统中钝化液,或者用加有 $200 \text{ mg}/\text{L}$ N_2H_4 ,并用氨水调节 pH 值大于 10.0 的除盐水顶出钝化液。

表 I.4 钝化工艺的控制参数

序号	钝化工艺名称	药品名称	钝化液浓度和 pH 值	钝化液温度 °C	钝化时间 h
1	过氧化氢	H_2O_2	$0.3\%\sim 0.5\%$ pH $9.5\sim 10.0$	45~55	4~6
2	EDTA 充氧钝化	EDTA、 O_2	游离 EDTA $0.5\%\sim 1.0\%$ pH 值 $8.5\sim 9.5$ 氧化还原电位 $-700 \text{ mV}(\text{SCE})$	60~70	氧化还原电位升至 $-100 \text{ mV}\sim -200 \text{ mV}(\text{SCE})$ 终止
3	丙酮肟	$(\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$	$500 \text{ mg}/\text{L}\sim 800 \text{ mg}/\text{L}$ pH ≥ 10.5	90~95	≥ 12
4	乙醛肟	CH_3CHO	$500 \text{ mg}/\text{L}\sim 800 \text{ mg}/\text{L}$ pH ≥ 10.5	90~95	12~24
5	磷酸三钠	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$1\%\sim 2\%$	80~90	8~24

表 1.4 (续)

序号	钝化工艺名称	药品名称	钝化液浓度和 pH 值	钝化液温度 ℃	钝化时间 h
6	联氨	N_2H_4	常压处理法 300 mg/L~500 mg/L, 用氨水调 pH 值至 9.5~10.0	90~95	>24
7	亚硝酸钠	$NaNO_2$	1.0%~2.0% 用氨水调 pH 值至 9.0~10.0	50~60	4~6

I.3.7 循环清洗的注意事项:

- a) 酸洗时,应维持酸洗液的液位在锅筒中心线上,水冲洗时,应维持液位比酸洗时液位略高,钝化时液位应比水冲洗的液位更高;
- b) 对结垢严重的回路应增加循环清洗时间;
- c) 每一回路宜正反向循环,以提高清洗效果;
- d) 锅筒锅炉酸洗时,如果出现过锅筒液位过高现象,应在排酸前用 pH 值为 9~10,且加有 200 mg/L N_2H_4 的除盐水对过热器进行反冲洗;
- e) 高温 EDTA 清洗时,升温后应检查并紧固循环系统内所有的法兰螺栓。

I.3.8 清洗后防腐保护:

- a) 清洗后应尽快投入运行,若 20 天内不能投入运行,应采取适当防腐保护措施。
- b) 液体保护法:
 - 1) 氨液保护:钝化液排尽后,用 100 mg/L 的氨液冲洗至排出液不含钝化剂,再用 300 mg/L~500 mg/L 的氨液充满锅炉,进行保护;
 - 2) 氨-联氨溶液保护:将氨浓度为 50 mg/L、联氨浓度为 200 mg/L~250 mg/L、pH 值为 9.5~10 的保护液充满锅炉,进行保护。
- c) 气体保护法:
在严冬季节,可采用充氮法保护,使用的氮气纯度应大于 99.5%,锅炉充氮压力应维持在 0.01 MPa~0.03 MPa。



附 录 J

(规范性附录)

残余垢量与清洗除垢率的测定

J.1 残余垢量的定义及测定

锅炉化学清洗后,按附录 A 的方法进行割管检查,并进行管样内残留的垢量测试,所得单位面积的垢量即为残余垢量 G_c ,单位为 g/m^2 。

J.2 除垢率的定义及测定

J.2.1 除垢率的定义

原始管样清洗前单位面积的结垢量与清洗后管样单位面积的残余垢量的差与原始管样清洗前单位面积的结垢量之比的百分数叫除垢率。

J.2.2 除垢率的测定

割取清洗前的原始炉管,制成多个管样。取其中一个管样,按附录 A 方法测量其原始垢量 G_0 ;锅炉清洗后割管检查除垢效果,将割取的管样或监视管,按附录 A 方法测量管样内残留的垢量 G_c 。按式(J.1)计算除垢率:

$$\eta = \frac{G_0 - G_c}{G_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (J.1)$$

式中:

η ——除垢率, %;

G_0 ——清洗前管样的原始垢量,单位为克每平方米(g/m^2);

G_c ——清洗后管样的残余垢量,单位为克每平方米(g/m^2)。
