

# 火力发电厂锅炉化学清洗导则

DL/T 794—2001

## 前 言

本标准是根据国家经贸委司（局）电力〔1999〕40号文，关于确认1998年度电力行业标准制定、修订计划项目的通知第56项，修订SD135—86《火力发电厂锅炉化学清洗导则》的要求，进行修订的。

锅炉化学清洗是使受热面内表面清洁，防止受热面因腐蚀结垢而引起事故，提高机组水汽品质的必要措施之一。

SD135—86《火力发电厂锅炉化学清洗导则》制订至今已有十三年之久。近十多年来，大容量、亚临界、超临界机组和新型水处理设备相继投入运行。化学清洗技术水平、清洗介质、缓蚀剂、钝化剂、清洗标准、工艺水平等方面都有了很大的发展和提高，取得了一些新的科研成果和经验，我国的化学清洗技术已经达到了国际先进水平，给该标准的修订提供了重要的技术依据。

在编写格式和规则上，以DL/T600—1996《电力标准编写的基本规定》为基础，本标准主要修订了以下内容：

- 增加了前言；
- 增加了范围和引用标准；
- 为确保清洗质量，明确了承担火电厂锅炉化学清洗单位应经资质审查合格后才能负责锅炉化学清洗工作，严禁无证清洗，并应健全质保体系，完善各项管理制度；
- 参考了国内外（美国、日本、德国）有关化学清洗质量控制腐蚀速度的标准；
- 锅炉化学清洗导则中控制的质量标准，除控制金属的腐蚀速率之外，还增加了控制腐蚀总量和除垢率的要求；
- 由于水处理技术有了很大的发展，凝汽器的泄漏率有所减少，给水质量有了明显的提高，金属内表面结垢速率下降，锅炉酸洗的间隔时间可适当延长，因此，运行炉的清洗间隔时间主要根据受热面上垢量来判断；
- 增加了清洗工艺的不同使用条件；
- 增加了防止酸洗后产生二次锈蚀的措施；
- 增加了可供选择的清洗介质、缓蚀剂、钝化剂等的品种，并补充产品质量标准和验收方法。

本标准的附录A、附录B、附录C、附录D都是标准的附录。

本标准的附录E是提示的附录。

本标准由电力行业电厂化学标委会提出并归口。

本标准起草单位：国家电力公司热工研究院、北京电力建设公司。

本标准主要起草人：陈洁、陈子华。

本标准1986年4月7日首次发布，2001年12月修订。

本标准委托国家电力公司热工研究院负责解释。

目 录

前言

1 范围..... 1404

2 引用标准..... 1404

3 总则..... 1404

4 技术要求..... 1405

5 化学清洗条件的确定..... 1406

6 化学清洗系统的设计和安装..... 1409

7 化学清洗工艺过程..... 1415

8 清洗废液的处理..... 1422

9 锅炉清洗质量指标..... 1422

10 锅炉清洗中的化学监督 ..... 1423

11 安全保证体系 ..... 1424

附录 A（标准的附录）清洗系统的材料、设备及化学药品的计算 ..... 1426

附录 B（标准的附录）确定清洗工艺的小型试验 ..... 1435

附录 C（标准的附录）化学清洗中的测试方法 ..... 1438

附录 D（标准的附录）锅炉清洗废液的排放和处理 ..... 1451

附录 E（提示的附录）清洗用药品（包括酸、碱、缓蚀剂、钝化剂）的产品质量标准及检验方法 ..... 1455

## 火力发电厂锅炉化学清洗导则

DL/T 794—2001

Chemical cleaning guide for steam power plant

替代 SD135—86

### 1 范围

本标准规定了火力发电厂锅炉化学清洗的技术要求、质量指标和试验方法。

本标准适用于铁及其合金制成的热力设备在金属表面结有钙镁垢、氧化铁垢、铜垢、硅酸盐垢、油垢及其他污垢的化学清洗。

本标准适用于锅炉出口压力为 3.8MPa~25.0MPa 的火力发电机组及蒸汽动力设备的锅炉化学清洗。

### 2 引用标准

下列标准包含的有关条文，通过在本标准中的引用而构成本标准的条文。在标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 8978—1996 污水综合排放标准

GB/T 12145—1999 火力发电机组蒸汽动力设备水汽质量

DL/T 522.1—2—1993 水中二甲基酮肟的测定方法

DL/T 523—1993 盐酸酸洗缓蚀剂应用性能评价指标及浸泡腐蚀试验方法

DL/T 560—1995 火力发电厂水汽化学监督导则

HG/T 2387—1992 工业设备化学清洗质量标准

ASTM G1—90 (99) 腐蚀试样的制备、清洗和评定标准

MILSTD 1607—1999 (美国) 主辅锅炉化学清洗 (氨基磺酸酯—柠檬酸法) 军用标准

### 3 总则

3.1 锅炉的化学清洗，是使受热面内表面清洁、防止受热面因腐蚀和结垢引起事故的必要措施，同时也是提高锅炉热效率、改善机组水汽品质的有效措施之一。

3.2 承担火电厂锅炉化学清洗的单位应具备相应的资质，严禁无证清洗。

3.3 应由专业技术人员制定清洗方案和措施，经技术负责人审核，呈报主管领导批准。锅炉化学清洗过程中应有技术部门进行清洗过程的监督，清洗结束后，由甲、乙双方技术人员对清洗质量进行检查、评定。

3.4 负责清洗的单位应对参加化学清洗人员进行技术和安全教育培训，使其熟悉清洗系统，掌握安全操作程序。

3.5 清洗范围

3.5.1 新建锅炉的清洗范围：

a) 直流炉和过热蒸汽出口压力为 9.8MPa 及以上的汽包炉，在投产前必须进行化学清洗；压力在 9.8MPa 以下的汽包炉，当垢量小于 150g/m<sup>2</sup> 时，可不进行酸洗，但必须进行碱洗或碱煮。

b) 再热器一般不进行化学清洗，出口压力为 17.4MPa 及以上机组的锅炉再热器可根据情况进行化学清洗，但必须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 0.15m/s 以上。

c) 过热器垢量大于 100g/m<sup>2</sup> 时，可选用化学清洗，但必须有防止立式管产生气塞和腐蚀产物在管内沉积的措施，过热器和再热器的清洗也可采用蒸汽加氧吹洗。

d) 机组容量为 200MW 及以上机组的凝结水及高压给水系统，垢量小于 150g/m<sup>2</sup> 时，可采用流速大于 0.5m/s 的水冲洗；垢量大于 150g/m<sup>2</sup> 时，必须进行化学清洗。

3.5.2 运行锅炉化学清洗的确定：

a) 在大修前的最后一个小修期割水冷壁管，测垢量，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。当运行水质和锅炉内的检查出现异常情况时，经过技术分析可安排提前清洗。

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爆管或蠕胀的水冷壁管，应立即进行清洗。

表 1 需要化学清洗的条件

炉 型	汽包锅炉			直 流 炉
主蒸汽压力 (MPa)	<5.88	5.88~12.64	>12.74	
垢量 (g/m <sup>2</sup> )	600~900	400~600	300~400	200~300
清洗间隔年限 (a)	12~15	10~12	5~10	5~10

注：表中的垢量，是指在水冷壁管热负荷最高处向火侧 180°部位割管处取样，用洗垢法测定的。试验方法见附录 B

3.6 化学清洗方式可分为循环清洗、半开半闭式清洗、浸泡清洗（包括氮气鼓泡法）及开式清洗。在这四种清洗中，宜采用循环式清洗和半开半闭式清洗，当垢量不大时，可采用浸泡清洗。

3.7 清洗介质中应添加合适的缓蚀剂和还原剂，如有必要，还应添加其他助剂。

3.8 应备足用于锅炉化学清洗的水量。锅炉化学清洗应采用软化水、除盐水或凝结水。

3.9 锅炉化学清洗完毕后，若不能在 20 天内投入运行，就应采取防腐保护措施。

3.10 化学清洗排出的各种废液应按本标准 4.5 的规定进行处理。

3.11 工作人员在化学清洗过程中应严格遵守安全规程，严格执行化学清洗安全措施，确保人身、设备安全。根据国家劳动保护法的有关规定和实际需要，参加化学清洗人员应享有劳动保健的待遇。

4 技术要求

4.1 在制订化学清洗施工方案及现场清洗措施时，除应符合相关的标准外，还应符合与设

备相关的技术条件或规范，以及用户和施工方共同签定的或合同规定的其他技术要求。

- 4.2 化学清洗前应拆除、隔离易受清洗液损害的部件和其他配件。
- 4.3 化学清洗后设备内的有害残液、残渣应清除干净，并应符合相应的标准。
- 4.4 设备清洗后的质量应符合本标准 9.1~9.4 的规定。
- 4.5 化学清洗产生废液的处理方法应按附录 D 的规定，其主要排放指标应符合 GB8978 的规定，污水综合排放标准见表 8。
- 4.6 严禁用废酸液清洗锅炉。

5 化学清洗条件的确定

- 5.1 化学清洗介质及参数的选择，应根据垢的成分，锅炉设备的构造、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及环保要求等因素。
- 5.2 用于化学清洗的药剂应有产品合格证（单一的化学试剂除外），并通过有关药剂的质量检验其结果参见附录 D。
- 5.3 清洗介质的选择见表 2，其中，清洗介质对铜铁垢溶解能力的对比参见附录 E 中的 E2.10。
- 5.4 为减小清洗介质对被清洗设备的腐蚀，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。可供选用的部分国产商品缓蚀剂的品种、性能、质量标准和检验方法参见附录 E 和 DL/T523。
- 5.5 清洗介质的流速应控制在该缓蚀剂所允许的范围内：
  - 5.5.1 循环清洗应维持炉管中清洗介质的流速为 0.20m/s~0.50m/s，不应大于 1m/s。
  - 5.5.2 开式清洗应维持炉管中清洗介质的流速为 0.15m/s~0.50m/s，不应大于 1m/s。
  - 5.5.3 浸泡清洗为提高清洗效果，宜与氮气鼓泡法相结合。
- 5.6 在化学清洗时，清洗液温度不应过高，几种化学清洗方法控制的温度为：
  - 5.6.1 无机酸的清洗温度应控制在 40℃~95℃；
  - 5.6.2 柠檬酸的清洗温度 90℃~98℃；
  - 5.6.3 EDTA 钠盐、铵盐清洗温度 130℃~140℃。
- 5.7 当清洗液中  $Fe^{3+}$  浓度不小于 300mg/L 时，应在清洗液中添加还原剂，如  $N_2H_4$ 、 $SnCl_2$ 、抗坏血酸钠等。
- 5.8 当氧化铁垢中含铜量大于 5% 时，应有防止金属表面镀铜的措施，见表 5 和 7.2.6.1 a) 的规定。
- 5.9 奥氏体钢清洗时，选用的清洗介质和缓蚀剂，不应含有易产生晶间腐蚀的敏感离子  $Cl^-$ 、 $F^-$  离子和 S 元素，同时还应进行应力腐蚀和晶间腐蚀试验。

表 2 清洗介质的选择

序号	清洗工艺名称	清洗介质	添加药品	适用于何种清洗垢的种类	适用炉型及金属材料	优缺点
1	盐酸清洗	HCl 4%~7%	缓蚀剂 0.3%~0.4%	$CaCO_3 > 3\%$ $Fe_3O_4 > 40\%$ $SiO_2 < 5\%$	汽包炉 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，奥氏体钢易产生氯脆

续表

序号	清洗工艺名称	清洗介质	添加药品	适用于何种清洗垢的种类	适用炉型及金属材料	优缺点
2	盐酸清洗清除硅酸盐垢	HCl 4% ~ 7%	缓蚀剂 0.3% ~ 0.4%, 0.5% 氟化物	$\text{Fe}_3\text{O}_4 > 40\%$ $\text{SiO}_2 > 5\%$	汽包炉 碳钢 直流炉	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	HCl 4% ~ 7%	清洗前必须用 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 碱煮, 然后清洗液中加入缓蚀剂 0.3% ~ 0.4%、 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 0.2% 或 $\text{NaFO}$ 0.4% 及 $(\text{NH}_4)_2\text{CS}$ 0.5% (无 $\text{CuO}$ 不加)	$\text{CaCO}_3 > 3\%$ $\text{CaSO}_4 > 3\%$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 > 40\%$ $\text{SiO}_2 > 20\%$ $\text{CuO} < 5\%$	汽包炉 碳钢及低合金钢	对坚硬的硅酸盐、氧化铁垢 ( $\text{CuO}$ 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	氨洗除铜 <sup>1)</sup>	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.3% ~ 1.5%	盐酸清洗后用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.3% ~ 1.5% 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.5% 清洗除铜	$\text{Fe}_3\text{O}_4 > 40\%$ $\text{CuO} > 5\%$	碳钢 低合金钢	适用于 $\text{CuO}$ 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
5	盐酸清洗, 硫脲一步除铜 <sup>2)</sup>	4% ~ 7% HCl	缓蚀剂 0.3% ~ 0.4%、 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 0.2% 或 $\text{NaFO}$ 0.4% 及 6 ~ 8 倍铜离子浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{CS}$ 。若 $\text{Fe}^{3+} > 300\text{mg/L}$ 时应加 $\text{N}_2\text{H}_4$ 0.2%	$\text{Fe}_3\text{O}_4 > 40\%$ $\text{CuO} < 5\%$	汽包炉 碳钢及低合金钢	适用于 $\text{CuO}$ 含量小于 5% 的氧化铁垢的清洗。工艺简单, 效果好
6	微酸性除铜钝化 <sup>3)</sup>	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.2% ~ 0.3%	HCl 酸洗水冲洗合格后, 加缓蚀剂 0.05% ~ 0.1% 在大循环 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.2% ~ 0.3% 溶液中添加 $\text{NaNO}_2$ 1.0% ~ 2%、 $\text{CuSO}_4$ 100 ~ 200mg/L、 $\text{Cl}^-$ 50mg/L ~ 100mg/L	$\text{Fe}_3\text{O}_4 > 40\%$ $\text{CuO} > 5\%$	汽包炉 直流炉 碳钢及低合金钢	适用于含 $\text{CuO}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 垢的清洗, 在 pH 值为 4 ~ 5 的条件下, 除铜钝化效果好。但 pH 值控制不当时, $\text{NaNO}_2$ 易产生分解, 造成二次污染
7	柠檬酸清洗	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 2% ~ 4%, 温度 90℃ ~ 98℃, 流速为 0.6m/s, 时间为 6h	缓蚀剂 0.3% ~ 0.4%, 在 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 中添加氨水调 pH 值至 3.5 ~ 4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 > 40\%$	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, 清除氯化铁垢能力较差。酸洗液中铁含量过高和溶液 pH 值大于 4 时, 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

续表

序号	清洗工艺名称	清洗介质	添加药品	适用于何种清洗垢的种类	适用炉型及金属材料	优缺点
8	EDTA 铵盐清洗	新建炉 EDTA 浓度根据小型试验确定。运行炉根据垢量计算 pH 值为 8.5 ~ 9.5, 一般浓度 3% ~ 6%, 温度为 130℃ ~ 140℃	缓蚀剂 0.3% ~ 0.5%	CaCO <sub>3</sub> > 3% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> > 40% CuO < 5% SiO <sub>2</sub> < 3%	汽包炉 奥氏体钢	清洗系统简单, 时间短, 清洗水量少, 废液必须回收。清洗铁垢以钠盐为佳; 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, 必须耗点火
9	EDTA 钠盐清洗	EDTA 浓度一般 4% ~ 8%, 开始 pH 值 5 ~ 5.5, 结束时 pH 8.5 ~ 9.5, 与 CaO、MgO 的计算比可余 EDTA 浓度 0.5% ~ 1%	缓蚀剂 0.3% ~ 0.5% EDTA 与铁 (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) 计算比可为 3.8:1, EDTA 与 CaO、MgO 的计算比可为 5:1			
10	氢氟酸开路清洗或半开半闭清洗	HF 1% ~ 1.5%, 流速 ≥ 0.15 m/s	缓蚀剂 0.3%	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> > 40% SiO <sub>2</sub> > 20%	直流炉 过热器	对氧化铁垢溶解能力强, 反应速度快, 清洗时间短。废液处理较麻烦, 应备有专门的技术和设施
11	硫酸清洗	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3% ~ 9%, 温度 50℃ ~ 60℃, 时间 8h, 流速 1.5 m/s ~ 2m/s	缓蚀剂 0.3% ~ 0.4%; NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> 0.3% ~ 0.4%	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> > 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 0.2m/s, 但对结大量钙镁垢的锅炉不适用
12	羟基乙酸、羟基乙酸 + 甲酸清洗	羟基乙酸 2% ~ 4%、羟基乙酸 2% ~ 4% + 甲酸或柠檬酸 1% ~ 2%, 温度为 90℃ ~ 105℃, 流速为 0.3 m/s ~ 0.6 m/s, 时间为 6h ~ 8h	缓蚀剂 0.2% ~ 0.4%, NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> 0.5%	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> > 40% CaCO <sub>3</sub> > 3% CaSO <sub>4</sub> > 3% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> > 3% MgCO <sub>3</sub> > 3% Mg(OH) <sub>2</sub> > 3% SiO <sub>2</sub> < 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, 几乎不挥发的有机合成物。清洗时不会产生有机酸的沉淀。因此, 用途广泛, 使用操作方便。当锈垢占比重大时, 混酸清洗效果会更好。注意甲酸有强刺激性
13	氨基磺酸清洗	NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H 5% ~ 10%, 温度为 50 ~ 60℃	缓蚀剂 0.2% ~ 0.4%	CaSO <sub>4</sub> > 3% CaCO <sub>3</sub> > 3% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> > 3% MgCO <sub>3</sub> > 3% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> > 40%	不锈钢, 碳钢—不 锈钢组合 材料	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
14	硝酸清洗	HNO <sub>3</sub> 5% ~ 8%	缓蚀剂 0.2% ~ 0.5%	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> > 40% Ca, Mg 垢 > 3%		清洗、溶垢能力强, 氧化性强。注意防止产生氧化亚氮 (NO <sub>x</sub> )



续表

序号	清洗工艺名称	清洗介质	添加药品	适用于何种清洗垢的种类	适用炉型及金属材料	优缺点
15	磷酸清洗	$H_3PO_4 > 8\%$ 温度 $> 95^\circ C$ 流速 $0.3m/s \sim 0.6m/s$ 时间 4h	缓蚀剂 $0.2\% \sim 0.3\%$		奥氏体钢和含铬钢	高温时溶解能力强, 低温、低浓度时溶解铁的饱和极限较小。Fe <sup>3+</sup> 达 $10g/L \sim 25g/L$ 时即产生沉淀, 为避免产生沉淀, 应增加浓度, 但浓度达 25% 时经济性差: $H_3PO_4$ 浓度应大于 8%, 酸洗后可形成钝化膜
16	除垢钝化一步法混合清洗	磷酸为主的多种无机、有机化学药剂按一定比例匹配	清洗剂 (体积比) $2.5\% \sim 5\%$ , 助剂 $0.1\% \sim 0.2\%$ , 缓蚀钝化剂 $0.3\% \sim 0.6\%$	$Fe_3O_4 > 40\%$ $CuO < 20\%$ $SiO_2 < 5\%$	碳钢 合金钢 奥氏体钢	临时系统简单, 简化清洗工艺, 缩短清洗工时。 节水、节能排废少, 且无毒。 在机组启动初期应加强炉水的化学监督, 以防炉水出现 pH 值偏低。当垢量大时, 增大剂量。垢中含油、钢铁硅高时, 应调整配伍增加助剂, 缓蚀钝化剂的用量, 提高除油速度和钝化膜的质量
17	螯合清洗	HEDP30%, $20^\circ C \sim 30^\circ C$ 循环 2h, HEDP 5% $\sim 7\%$ , 常温		垢量 $< 500g/m^2$	碳钢 高合金钢 奥氏体钢 汽包炉炉本体	对垢量不很大的锅炉, 清洗系统简单, 操作方便。洗后有比较明显的腐蚀现象

注

- 1 盐酸清洗微酸性除铜钝化液中含有  $Cl^-$  时, 用氨水调 pH 值  $\leq 5$ 。当水温升至  $50^\circ C \sim 60^\circ C$  时, 按照  $H_2C_2O_4$ 、 $NaNO_2$  和  $CuSO_4$  的先后顺序依次加入, 当无  $Cl^-$  时, 应补加 HCl 或 NaCl, 并搅拌均匀。
- 2 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, 蒸汽加氧吹洗采用与变压吹管和稳压吹管同步加入氧气法进行吹洗外, 其他几种清洗介质均宜采用循环清洗。
- 3 清洗时盐酸与金属接触的时间不宜超过 10h。

## 6 化学清洗系统的设计和安装

6.1 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。

6.1.1 汽包炉循环清洗的系统示意图见图 1。

6.1.2 直流炉采用循环清洗时其连接方法:

- a) 当清洗范围为高低压给水系统、炉本体及高温过热器时, 清洗系统见图 2;
- b) 清洗范围为高低压给水系统及炉本体时, 清洗系统见图 4;
- c) 清洗范围为高低压给水系统、炉本体、高温过热器及再热器时, 清洗系统见图 3;

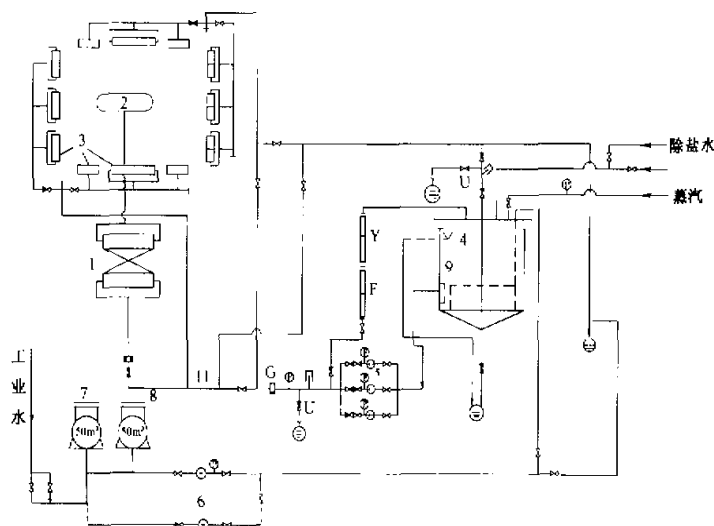


图 1 汽包炉循环清洗系统示意图

G—流量表；P—压力表；T—温度计；U—取样点；Y—腐蚀指示片安装处；

F—转子流量计；⊕—地沟；

1—省煤器；2—汽包；3—水冷壁下联箱；4—清洗箱；5—清洗泵；

6—浓药泵；7—浓碱箱；8—浓酸箱；9—滤网

### 6.1.3 直流炉采用氢氟酸开路清洗时其连接方法：

- 清洗范围为高低压给水系统、炉本体、高温过热器及再热器时，清洗系统见图 5；
- 清洗范围为高低压给水系统、炉本体及高温过热器时，清洗系统见图 6。

## 6.2 清洗系统的设计要求

6.2.1 水、汽源应充足，电源应安全可靠。

6.2.2 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。

6.2.3 清洗泵宜选用耐蚀泵并需设备用泵。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。

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

6.2.5 酸洗过程中一般不允许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。混合式加热器构造示意图见附录 A（图 A3）。

6.2.6 水冲洗时，流速应明显高于清洗流速。直流炉可采用清洗泵、给水前置泵或凝升泵进行冲洗。

## 6.3 加酸方式

6.3.1 清洗回路充满水后，当水温、缓蚀剂及其他助剂加入量达到要求时，应继续循环，然后用浓酸泵或酸喷射器向清洗回路内加入浓酸，边循环，边配酸。

6.3.2 在溶液箱内配成一定浓度的稀酸，再用清洗泵送入清洗系统。

6.3.3 采用开路酸洗时，将浓酸按一定比例用浓酸泵打入正在运转的给水泵出口或清洗泵

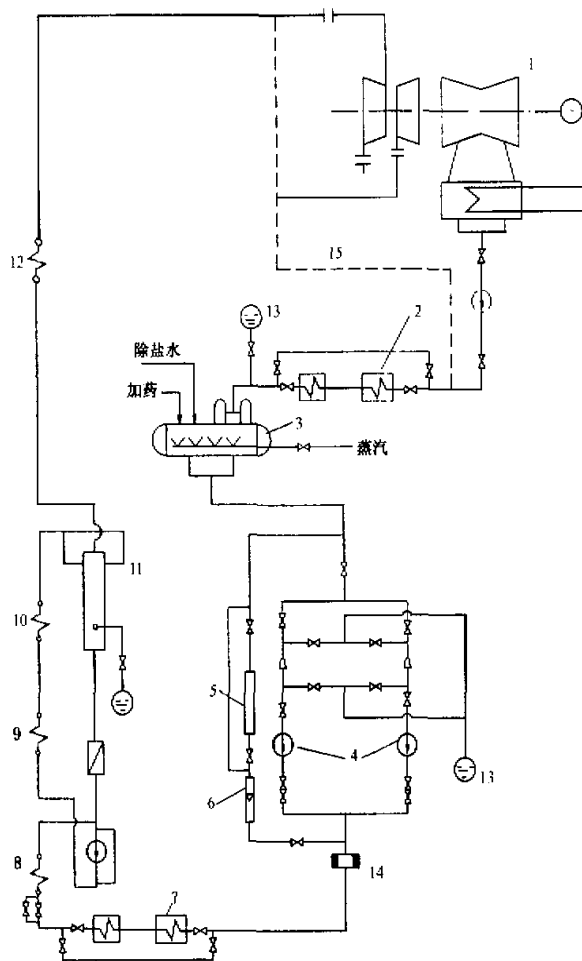


图 2 直流炉循环清洗系统示意图

1—汽轮机；2—低压加热器；3—除氧器；4—清洗泵；5—监视管；  
6—转子流量计；7—高压加热器；8—省煤器；9—水冷壁；10—低  
温过热器；11—启动分离器；12—高温过热器；13—地沟；14—流  
量表；15—临时管路

出口。

#### 6.4 清洗系统的划分

6.4.1 应避免将炉前系统的脏物带入锅炉本体和过热器。一般应将锅炉分为炉前系统、炉本体和汽系统进行清洗。

6.4.2 应使每个回路具有相近的通流截面或流速。

#### 6.5 清洗系统的安装应满足的要求

6.5.1 机组热力系统已安装或检修完毕，并经水压试验合格。

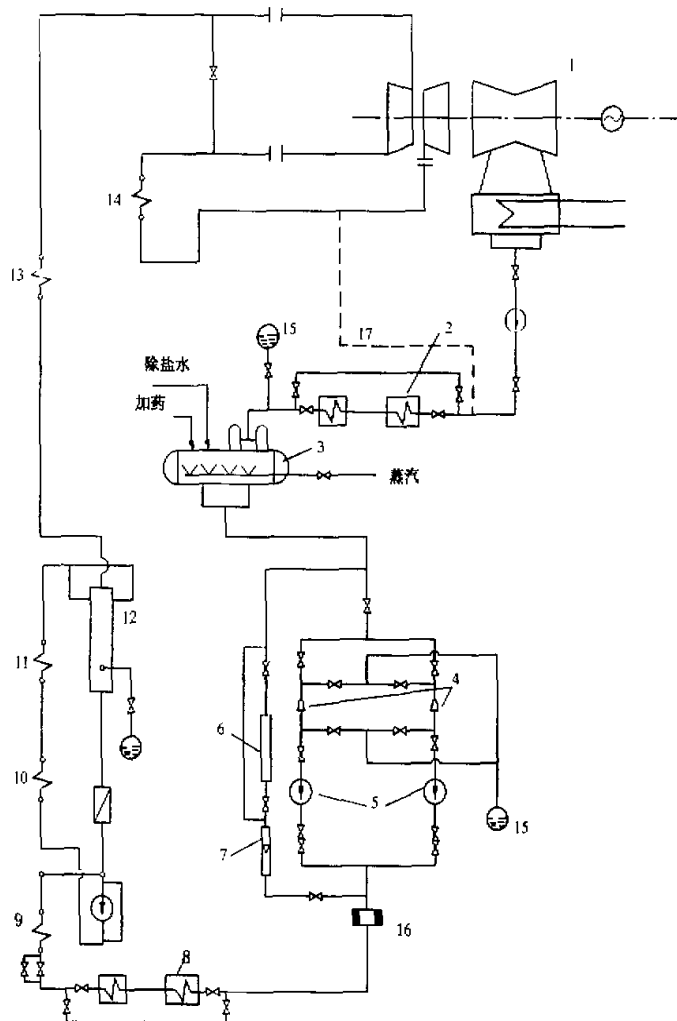


图 3 直流炉循环清洗系统示意图

1—汽轮机；2—低压加热器；3—除氧器；4—过滤网；5—清洗泵；6—监视管；7—转子流量计；  
8—高压加热器；9—省煤器；10—水冷壁；11—低温过热器；12—启动分离器；13—高温过热器；  
14—再热器；15—地沟；16—流量计；17—临时管路

**6.5.2** 安装临时系统时，管道内应先用手电筒检查，确认没有砂石和其他杂物。水平敷设的临时管道，朝排水方向的倾斜度不得小于 3/1000。按相应压力正式管道的质量要求，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锅炉压力容器焊工岗位合格证。

**6.5.3** 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行焊接，以防酸洗剥离下来的焊渣进入锅炉。

**6.5.4** 阀门在安装前必须研磨，更换法兰填料，并进行水压试验。所有阀门压力等级必须

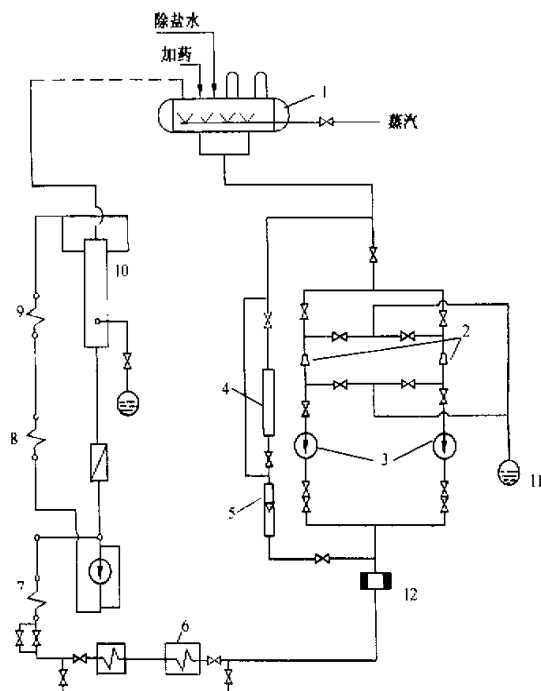


图4 直流炉循环清洗系统示意图

1—除氧器；2—过滤网；3—清洗泵；4—监视管；5—转子流量计；6—高压加热器；  
7—省煤器；8—水冷壁；9—低温过热器；10—启动分离器；11—地沟；12—流量表

高于清洗泵相应的压力。阀门本身不应带有铜部件、阀门及法兰填料，应采用耐酸、碱的防腐材料。

**6.5.5** 清洗泵入口侧（或酸箱出口）应装滤网，滤网孔径应小于5mm，有效通流截面应大于入口管截面积的3倍。为防止滤网堵塞，可在清洗箱内加装1m<sup>2</sup>以上的大滤网，在酸洗前大流量冲洗完毕后，将滤网拆除再进行酸洗。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。

**6.5.6** 清洗箱的标高及液位应满足清洗泵的吸入高度，以防泵抽空。清洗泵轴瓦应加强冷却。

**6.5.7** 化学清洗时，应在汽包上设临时液位计及液位报警信号。其临时液位计汽侧应与汽包的汽侧相连，不允许直通大气，以防喷酸和出现假液位。根据循环流速的要求，在汽包下降管口，点焊节流孔板，并应将汽包内事故放水管道临时封闭。

**6.5.8** 锅炉顶部及清洗箱顶部，应设有排氢管，其高度应高出汽包顶2m以上，并应有足够的流通截面（一般在DN80~DN150的范围内）。

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

**6.5.10** 清洗系统中应设监视管。监视管段应选用脏污程度比较严重的水冷壁管，其长度为350mm~400mm，两端焊有法兰盘，监视管段宜安装于循环泵出口，必要时高压锅炉还应

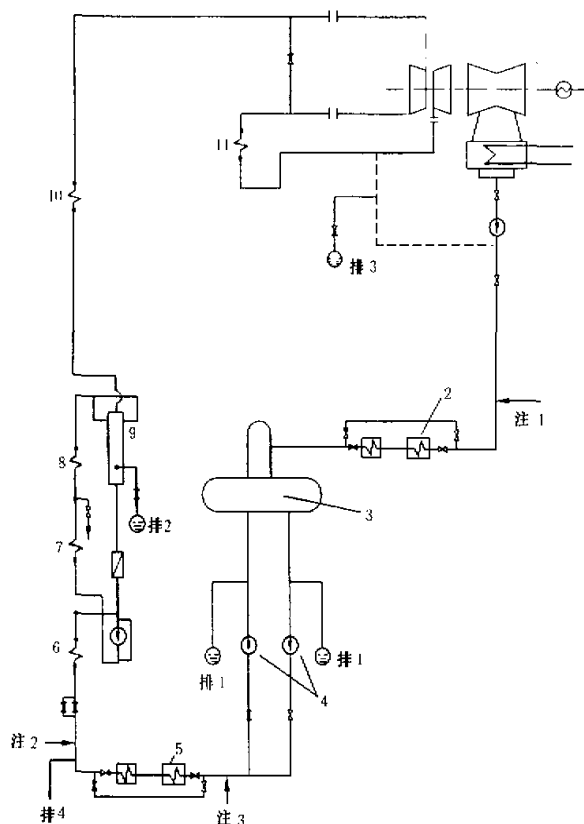


图 5 直流炉开路清洗系统示意图

1—汽轮机；2—低压加热器；3—除氧器；4—给水泵；5—高压加热器；6—省煤器；  
7—水冷壁；8—低温过热器；9—启动分离器；10—高温过热器；11—再热器

在炉墙水冷壁管处设置监视管装置。

6.5.11 临时设置的清洗箱、溶药箱，不宜布置在电缆沟附近。清洗现场的道路应平整、畅通。通道上的临时管道，如影响通行就应设临时便桥，并有良好的照明和通信设施。

6.5.12 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。

6.5.13 临时系统安装完毕后，应通过热水水压试验。清洗泵，各种剂量泵及其他转动机械应试运转无异常。

6.5.14 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：

- a) 拆除汽包内不宜清洗的装置。
- 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) 汽包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）。

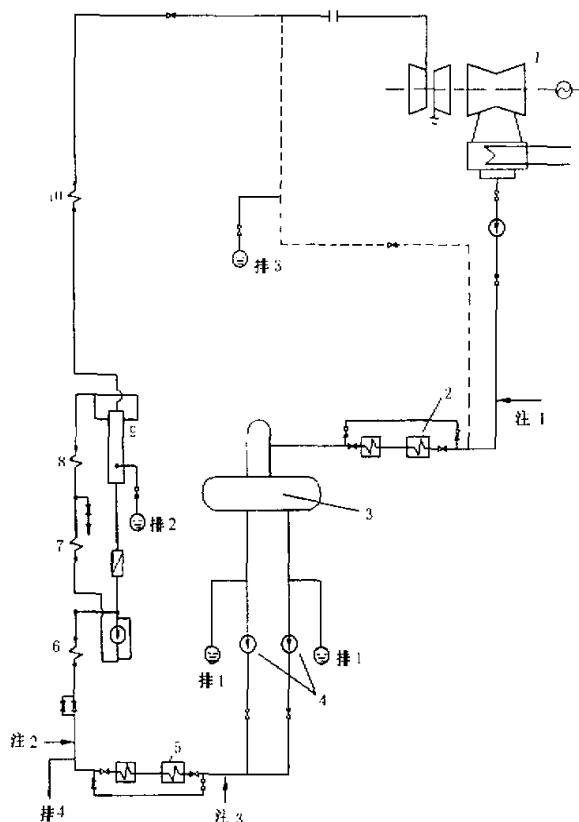


图 6 直流炉氢氟酸开路清洗系统示意图

1—汽轮机；2—低压加热器；3—除氧器；4—给水泵；5—高压加热器；6—省煤器；  
7—水冷壁；8—低温过热器；9—启动分离器；10—高温过热器

6.5.15 系统安装过程中及安装完毕后应及时消除临时系统（包括汽包）内的砂石、焊渣和其他杂物。

## 7 化学清洗工艺过程

7.1 化学清洗前，除按 6.5 的要求完成清洗系统安装后，还应完成下列准备工作：

7.1.1 贮、供水量应能满足化学清洗和冲洗的用水需要。清洗用水量可参照表 3。

7.1.2 废液处理的设施应安装完毕，并能有效地处理废液。

7.1.3 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各种药品及化验仪器、腐蚀指示片、监视管等。

7.1.4 为维持锅炉清洗液的温度，应封闭炉膛及尾部烟道出口。

7.1.5 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。

7.1.6 在汽包水位监视点、加药点及清洗泵等处，应装设通信设备。

表 3 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	
	汽包炉	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

7.2 化学清洗工艺:

7.2.1 化学清洗的工艺步骤一般是: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。其清洗工艺的主要控制条件见表 5、表 6。

7.2.2 清洗工艺的确定:

a) 被清洗设备和管路中若无坚硬的  $\text{CaSO}_4$  垢、硅垢 ( $\text{SiO}_2 < 5\%$ ), 且采用含有除硅的清洗介质, 可省去碱洗工艺。

b) 新建炉清洗时, 应检查汽包内壁, 当涂有油和不耐温的防腐漆时, 碱洗工艺不应省略。

c) 酸洗后, 被清洗的表面未暴露空气, 冲洗时间不超过 2h, 无二次锈蚀时, 宜省去漂洗工艺。冲洗结束后应立即建立循环, 并使 pH 值由 3.5 升到 9, 转换在 30min 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。

d) 对于新建炉, 如在酸洗液中添加 300mg/L~500mg/L 增润剂, 30mg/L~50mg/L 消泡剂, 500mg/L~1000mg/L 还原剂或酸洗后期添加 1000mg/L~2000mg/L 氟化物, 可省去碱洗工艺。

7.2.3 系统水冲洗的确定:

a) 新建炉, 在化学清洗前必须进行水冲洗。

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, 冲洗流速一般为 0.5m/s~1.5m/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, 应使用氯离子含量小于 0.2mg/L 的除盐水冲洗。

7.2.4 碱洗或碱煮清洗的工艺控制:

a) 碱洗、碱煮时药液的控制温度、时间和控制条件见表 4。

表 4 碱洗、碱煮时药液的控制温度和时间

序号	清洗阶段	药品浓度 (%)	控制温度及压力	碱洗时间 (h)	污垢程度和碱洗目的
1	碱洗	中压炉 $\text{NaOH}$ 0.5~0.8 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0.2~0.5	(90~95)℃	8~24	除油污, 浮污或水渣较轻
		高压炉 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.2~0.5 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0.1~0.2 湿润剂 0.05	(90~95)℃	8~24	
2	碱煮	中压炉 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.2~0.5 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0.1~0.2 湿润剂 0.05	(0.1~0.8) MPa (1~1.5) MPa (2~2.5) MPa	8~10 8~10 8~10	含较严重的油垢或水渣
		中压炉 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.3~0.6 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.5~1.0	升至清洗对象额定压力的 30%~40%	≥72	
		中、高压炉 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.3~0.6 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.5~1.0	0.05MPa (5h 内升至清洗对象额定压力的 30%)	36~48	含 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaSiO}_3$ 在实施化学清洗中起松垢作用, 垢中含 $\text{CaSO}_4 + \text{CaSiO}_3 < 10\%$



b) 新建炉仅实施碱煮清洗时,在煮炉过程中,需由底部排污2~3次。煮炉结束后进行大量换水,待排出水和正常炉水的浓度接近,且pH值降至9左右,水温降至70℃~80℃,即可将水全部排出。碱煮炉步骤为:

1) 煮炉清洗时,使用质量合格的碳酸钠、磷酸氢二钠和磷酸三钠配制 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 0.3%~0.5%+ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0.1%~0.2%+湿润剂0.05%煮炉溶液,注入锅炉至中间水位。锅炉点火升压至0.1MPa后关闭空气门,在0.4MPa压力下拧紧人孔门螺栓。升压到0.8MPa,保持8h~10h,后对各下联箱排污点放水,截门全开保持1min,补充煮炉溶液到中间水位。升压到1MPa~1.5MPa,保持8h~10h,后对各排污门再排污各1min,然后补水至汽鼓中间水位。再升压至2.0MPa~2.5MPa,保持8h~10h,各排污点均排放1min,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0.5mmol/L~1mmol/L,磷酸根为5mg/L~15mg/L),且pH值降至9左右,水温降至70℃~80℃,即可将水全部排出。注意控制温度变化,使其符合锅炉的要求。

2) 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去除或脱落,无新生腐蚀产物和浮锈,且形成完整的钝化保护膜。同时应清除堆积于锅筒、集箱等处的污物。

c) 已投入运行的锅筒式锅炉,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) 将溶解成溶液的碳酸钠和磷酸三钠混合液加入锅炉内,并使炉水中药剂浓度均匀地达到 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 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,一般在5h内锅炉升压至0.05MPa,碱煮转型时间总计36h~48h,结垢严重的还应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45mmol/L、 $\text{PO}_4^{3-}$ 浓度小于1000mg/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 $\leq 9$ 。

**7.2.5 碱洗后水冲洗:**用过滤澄清水、软化水或除盐水冲洗,冲洗至出水pH值 $\leq 9.0$ ,水质透明。

#### **7.2.6 酸洗:**

a) 循环酸洗:

1) 缓蚀剂可在浓酸液注入前加入清洗系统,也可与酸液同时加入清洗系统。酸洗工艺的控制条件见表5。酸液中的铜离子会在金属表面产生镀铜现象,可在酸洗后用25℃~30℃的1.3%~1.5%氨水和0.5%过硫酸铵溶液清洗1h~1.5h。随后排掉溶液,再用0.8%NaOH和0.3% $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 溶液进行清洗。

2) 采用加硫脲一步除铜,或微酸性除铜钝化的工艺,详见表5。

b) 若注酸后在2h内酸液浓度小于1.5%,应补加酸并使其酸度为3.0%左右,通常在4h左右可完成酸洗,垢量多时可在6h内完成酸洗。接触酸液总的时间应小于10h。

c) 监视管段应在清洗系统进酸30min后,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。

d) 当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分析,检查其是否达到平衡,并取下监视管检查清洗效果。当酸洗液中铁离子浓度趋于稳定

表 5 清洗工艺综合一览表

序号	清洗工艺名称	介质浓度	添 加 药 品 (%)										控 制 条 件				废液 处理	备 注	
			助溶剂 (%)		NaNO <sub>2</sub> (%)	CuSO <sub>4</sub> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (%)	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%)	缓蚀剂 (%)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CS (%)	MBI <sup>①</sup> (%)	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (mg/L)	流速 (m/s)	时间 (h)	温度 (℃)			pH值
			NaF	或 NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>															
1	盐酸清洗	4%~7% HCl								0.3~0.4				0.2~1.0	4~6	55~60		碱中和	硫酸盐垢和硅垢先转型 Fe <sup>3+</sup> 过高,需加还原剂
2	盐酸清洗(除硅酸盐垢)	4%~7% HCl	0.4	0.2						0.3~0.4				0.2~1.0	4~5	55~60			
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	0.05			0.2~1.0	4~5 不超过12	55~60			
4	氨洗除铜	1.3%~1.5% NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O						0.5~0.75		0.3~0.4				0.2~0.1	1~1.5	25~30		酸中和	氨洗后排去洗液,再钝化
5	硫酸一步除铜钝化	4%~7% HCl	0.4	0.2					0.2 <sup>③</sup>	0.3~0.4	为铜离子摩尔浓度的8倍			0.2~1	4~12	55~60			
6	微酸性除铜钝化	0.2%~0.3% H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>			1.0~2.0	100~200	50~100			0.05~0.1				0.2~1	4~6	50~60	4~5		
7	柠檬酸清洗	2%~4% H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 用 NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O 调 pH 值为 3.5~4								0.3~0.4			800	0.2~1	4~6	90~98 不小于85	3.5~4.0		
8	“EDTA”钠盐(按盐)清洗 <sup>①</sup>	4%~10% EDTA								0.3~0.5	乌洛托平 0.3%	0.03	1500~2000	②	6~10	130~140	按盐为 9.0~10.0, 钠盐开始为 5~5.5, 结束时为 8.5~9.5, 剩余 EDTA 为 0.5%~1%	酸化碱法沉淀回收, 排放液碱中和	不适宜含铜、硅量高的水垢清洗,末期 pH 值为 9.5,维持 6~10℃/h 排汽量

续表

序号	清洗工艺名称	介质浓度	添加药品 (%)										控制条件				废液处理	备注	
			助溶剂 (%)		NaNO <sub>2</sub> (%)	CuSO <sub>4</sub> (mg/L)	Cr (mg/L)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (%)	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%)	缓蚀剂 (%)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CS (%)	MBT (%)	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (mg/L)	流速 (m/s)	时间 (h)	温度 (℃)			pH值
			NaF	或 NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>															
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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 清洗	3%~9.0% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0.3~0.4						0.3~0.4				1.5~2.0	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 <sub>2</sub> COOH								0.2~0.4				0.3~0.6	6~8	90~105			
12	羟基乙酸、甲酸、柠檬酸混酸清洗	2%~4% HOCH <sub>2</sub> COOH 1%~2% 甲酸或柠檬酸		0.5						0.2~0.4				0.3~0.6	6~8	90~105			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 <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H								0.2~0.4						50~60			
14	硝酸清洗	5%~8% HNO <sub>3</sub>								0.3~0.5				0.3~0.5	6~8	50~60			
15	磷酸清洗	>8% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>								0.3~0.4				0.3~0.6	4~8	>95			
16	除垢钝化一步法混合清洗	2.5%~5%清洗剂	其他助剂 0.1~0.2							缓蚀钝化剂 0.3~0.6				0.05~0.10	4~6	75~90			
17	整合清洗	5%~7% HEDP								0.3~0.6				浸泡		常温			适用于水冷壁管结垢量较低的锅炉,但洗后有比较明显的酸性腐蚀现象
18	蒸汽加氧吹洗	过热蒸汽	0.3%~1% O <sub>2</sub>										350 kg/(s·m <sup>2</sup> ) ~600 kg/(s·m <sup>2</sup> )	3min/次 ~5 min/次	300~550				
19	碱处理热态成膜洗硅及氧化成膜	在炉水导电率为 20μS/cm 以下、SiO <sub>2</sub> 为 2mg/L 的炉水加入 NaOH100~200g, 使炉水 pH 值调整为 10.3~10.8, 进行热态造膜除硅, 对于直流炉则以 NH <sub>4</sub> OH 代替 NaOH, 并适当提高 N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 用量, 使 pH 值为 9.5 左右成膜																	

注: 1 与 kg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 络合需 EDTA 3.8g, 与 kg CaO (MgO) 络合需 EDTA 5.2g, 前面叙述中 “%” 为溶质量分数。

2 EDTA 按盐清洗时应要求流速。

3 Fe<sup>3+</sup> > 300mg/L 时加 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。

时, 监视管段内基本清洁, 再循环 1h 左右, 即可停止酸洗。

e) 循环配酸过程中应定时测定清洗回路出入口酸浓度, 不应瞬间浓度过高

f) 酸洗过程应注意控制酸液温度、循环流速、汽包及清洗箱的液位。

**7.2.7 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。直流炉采用大流量冲洗, 汽包炉保持最大进水流量对水冷壁管采用间歇式大流量排放。

d) 酸液排出后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 4.0~4.5。在冲洗的后期还可加入少量柠檬酸, 更能防止二次锈蚀的生成。冲洗合格后立即建立整体大循环, 并用氨水将 pH 值迅速调整至 9 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 4~4.5 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, 第一次冲洗排水后, 用 0.2%~0.5%  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  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, 可在酸液排尽后, 用水冲洗至出水 pH 值为 4~4.5 后, 并对死区、盲肠加强疏放水冲洗, 再排水。人工清理汽包和酸箱内的沉渣。因此, 冲洗后须经漂洗才能进行钝化。

**7.2.8 漂洗和钝化:**

a) 采用氮气或水顶酸, 当炉内金属在未接触空气的情况下, 冲洗至出水 pH 值为 4.0~4.5, 含铁量小于  $50\text{mg}/\text{L}$ 。冲洗结束后立即建立循环, 并在 30min 之内完成 pH 值由 4.5 提至 9, 此时观察监视管段内的金属腐蚀指示片应为银灰色, 按表 6 控制条件进行钝化后, 应立即将系统中溶液排空, 或用加  $200\text{mg}/\text{L}$   $\text{N}_2\text{H}_4$  的除盐水顶出。

表 6 钝化工艺的控制条件

序号	钝化工艺名称	药品名称	钝化液浓度	钝化液温度 (℃)	钝化时间 (h)
1	磷酸三钠	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1%~2%	80~90	8~24
2	联氨	$\text{N}_2\text{H}_4$	常压处理法 $300\text{mg}/\text{L} \sim 500\text{mg}/\text{L}$ , 用氨水调 pH 值至 9.5~10	90~95	24~50
3	亚硝酸钠	$\text{NaNO}_2$	1.0%~2.0% 用氨水调 pH 值至 9~10	50~60	4~6
4	微酸性除铜钝化	$\text{NaNO}_2$ $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ $\text{CuSO}_4$ $\text{Cl}^-$	1%~2% 0.2%~0.3% $100\text{mg}/\text{L} \sim 200\text{mg}/\text{L}$ $50\text{mg}/\text{L} \sim 100\text{mg}/\text{L}$	50~60	4~6
5	多聚磷酸钠	$\text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	0.15%~0.25% 0.2%~0.3% 用氨水调 pH 值至 9.5~10	维持 $43^\circ\text{C} \sim 47^\circ\text{C}$ 漂洗 1h 左右, pH 值为 2.5~3.5, 流速 $0.2\text{m}/\text{s} \sim 1\text{m}/\text{s}$ , 加氨调 pH 值至 9.5~10.0 后再升温至 $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ , 再循环 1h~2h	
6	过氧化氢	$\text{H}_2\text{O}_2$	0.3%~0.5% pH9.5~10	53~57	4~6

续表

序号	钝化工艺名称	药品名称	钝化液浓度	钝化液温度(℃)	钝化时间(h)
7	丙酮酐	$(\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$	500mg/L~800mg/L pH值 $\geq 10.5$	90~95	$\geq 12$
8	乙酐酐	$\text{CH}_3\text{CHO}$	500mg/L~800mg/L pH值 $\geq 10.5$	90~95	12~24
9	EDTA 充氧钝化	EDTA、 $\text{O}_2$	游离EDTA 0.5%~1.0% pH8.5~9.5 氧化还原电位-700mV	60~70	氧化还原电位升至 -100mV~-200mV终止

注

- 1) 在0.2%~0.3% $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中直接加入1%~2%的 $\text{NaNO}_2$ ，并添加100mg/L~200mg/L $\text{CuSO}_4$ ，维持 $\text{Cl}^-$  50mg/L~100mg/L。
- 2) 过氧化氢钝化前采用 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 0.15%+ $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 0.2%+酸洗缓蚀剂0.05%~0.1%漂洗液，pH值为2.9左右，维持43℃~47℃，漂洗1h~2h。

b) 漂洗：一般采用浓度为0.1%~0.3%的柠檬酸溶液，并加0.1%缓蚀剂，加氨水调整pH值至3.5~4.0后进行漂洗。溶液温度维持在75℃~90℃，循环2h左右。漂洗液中总铁量应小于300mg/L，若超过该值，应用热的除盐水更换部分漂洗液至铁离子含量小于该值后，方可进行钝化。

#### 7.2.9 循环清洗的注意事项：

- a) 酸洗时，应维持酸液液位在汽包中心线上，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) 为了提高清洗效果，每一回路最好能正反向循环。
- d) 酸洗时当汽包液位控制不当时，应对过热器用加200mg/L  $\text{N}_2\text{H}_4$  pH值为9~10的除盐水进行反冲洗。
- e) 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。

#### 7.2.10 静态浸泡清洗的注意事项：

- a) 配制酸液时，应先加入缓蚀剂待循环均匀后，再注入酸液。
- b) 清洗前应将被清洗的锅炉清理干净，对蒸汽引出管或仪表管，用200mg/L  $\text{N}_2\text{H}_4$ 、pH值9~10的除盐水封死，以免酸液及酸雾侵入。装入腐蚀指示片，拆除有碍的锅内装置，必要时将排污门换成临时截门，人孔门换成临时门。利用对空排汽管排氢气和二氧化碳时，要将对外排空门更换成临时截门引至室外。
- c) 酸洗中若酸液与碳酸钙迅速反应，所产生的二氧化碳有鼓泡搅动酸液和使垢崩解的作用。如反应过于激烈，可暂停注酸，以无大量酸液由排气管溢出为宜。待酸液全部注入锅炉之后，每30min采样化验酸液一次，如果两次化验之间酸度的降低小于0.1%，可认为垢已基本洗净，可排掉废酸液，同时进水置换冲洗。

#### 7.2.11 氮气鼓泡清洗：

- a) 当水垢中磷酸盐或铁的氧化物含量较高时，溶垢速度慢，而且缺少碳酸钙溶解时的二氧化碳鼓泡搅动和使垢松动，崩解的作用影响除垢效果时，可采用氮气鼓泡静态清洗。
- b) 通入氮气，氮气的流量达300ml/min，氮气可由下联箱的蒸汽加热器进入。按每瓶

氮气装  $6\text{m}^3$  计算用气量,也可按氮气瓶压力表的变化计算加氮气量(压力降为  $0.41\text{m}^3/\text{MPa}$  估算加入量)。

c) 注入酸后,监测酸的浓度,每隔 30min 采样化验酸浓度一次,当两次化验之间的绝对浓度降不超过 0.1% 时,结束酸洗。由所悬挂的腐蚀指示片和带垢样的试验管段中的除垢情况判断腐蚀速率和残余垢量。

### 7.3 清洗后内部检查和系统的恢复:

7.3.1 清洗后,应对锅筒、下联箱、直流炉的启动分离器和联箱手孔进行内部检查,并彻底清除沉渣。

7.3.2 对水冷壁、省煤器进行割管检查,判断清洗效果。割管位置应在酸洗前确定,并同时割去鳍片。清洗后割管时不应使用乙炔切割,用手工锯割管样长度应不小于 150mm,如必须用砂轮切割时,管样长度不应小于 400mm。对于运行炉应在热负荷最高处(一般在燃烧器上方标高 2m~3m)割管;对于新建炉应在清洗流速最低处割取管样。如能确定清洗效果良好(看监视管段),也可视具体情况免做割管检查。

7.3.3 检查完毕后,将汽包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,使系统恢复正常。

### 7.4 清洗后的锅炉保养:

锅炉清洗后如在 20 天内不能投入运行,应进行防腐保护。保护方法有以下几种:

#### 7.4.1 液体保护法:

a) 氨液保护。钝化液排尽后,用  $100\text{mg/L}$  的氨液冲洗至排出液不含钝化剂时,再用  $300\text{mg/L}\sim 500\text{mg/L}$  的氨液充满锅炉,进行保护。

b) 氨—联氨溶液保护。将浓度为氨  $50\text{mg/L}$ 、联氨浓度为  $200\text{mg/L}\sim 250\text{mg/L}$ 、pH 值为 9.5~10 的保护液充满锅炉,进行保护。

c) 乙醛肟溶液保护。用纯水配制乙醛肟浓度为  $500\text{mg/L}\sim 800\text{mg/L}$ ,并用氨水将此溶液 pH 值调到 10.5 以上,然后注入热力设备中,可保护设备半年以上。

d) 二甲基酮肟液保护。用纯水配制二甲基酮肟浓度为  $500\text{mg/L}\sim 800\text{mg/L}$ ,并用氨水将此溶液 pH 值调到 10.5 以上,然后注入热力设备中进行保护。

7.4.2 气体保护法:在严冬季节,可采用充氮法保护或气相缓蚀剂保护,使用的氮气纯度应大于 99.9%,锅炉充氮压力应维持在  $0.020\text{MPa}\sim 0.049\text{MPa}$ 。

## 8 清洗废液的处理

8.1 锅炉化学清洗废液的排放必须符合 GB 8978 的规定,主要指标和最高允许排放浓度见表 8。

8.2 严禁排放未经处理的酸、碱液及其他有害废液,也不得采用渗坑、渗井和漫流的方式排放。清洗废液处理方法见附录 D。火电厂应设有足够容量存放和处理废液的处理装置。

## 9 锅炉清洗质量指标

9.1 清洗后的金属表面应清洁,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。

9.2 用腐蚀指示片测量的金属平均腐蚀速度应小于  $8\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,腐蚀总量应小于  $80\text{g}/\text{m}^2$ ,除垢率不小于 90% 为合格,除垢率不小于 95% 为优良。

9.3 清洗后的表面应形成良好的钝化保护膜，不应出现二次锈蚀和点蚀。

9.4 固定设备上的阀门、仪表等不应受到损伤。

表 7 高温造膜工艺

锅炉压力 (MPa)	维持压力时间 (h)	锅炉压力 (MPa)	维持压力时间 (h)
0.49	5	1.96	5
0.98	5	2.44	5
1.47	5	2.94	72

注

- 1 当溶液中联氨含量下降为 50mg/L 以下时，需补加联氨。每 5h 在锅炉下部放水一次并维持锅炉压力 0.19MPa。  
2 高温造膜法：维持锅炉水中联氨含量为 400mg/L ~ 500mg/L，并用氨水调节其 pH 值至 9.5 ~ 10.0，温度 230℃ ~ 260℃，然后按上述条件升压并在每个压力下维持一定时间。

10 锅炉清洗中的化学监督

10.1 锅炉清洗前应检查并确认化学清洗用药品的质量、数量，监视管段和腐蚀指示片。腐蚀指示片应放入监视管、汽包或清洗箱内。

10.2 锅炉清洗中应监督加药、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。

10.3 锅炉清洗用药品质量和检定方法，详见附录 E。

10.4 根据化验数据和监视管内表面的除垢情况判断清洗终点。

10.5 新建炉的监视管段一般在清洗结束后取出。运行炉的监视管段应在预计清洗结束时间前取下，并检查管内是否已清洗干净。若管段仍有污垢，应再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。若检查管段已清洗干净，清洗液仍需再循环 1h，方可结束清洗。

10.6 金属腐蚀指示片的制作按 DL/T 523 的规定。

10.7 锅炉清洗监视点布置、留样及化学分析项目如下：

10.7.1 锅炉化学清洗时的监视点布置，直流炉见图 7，汽包炉见图 1。清洗液的测试方法见附录 C。

10.7.2 锅炉清洗过程中的测试项目及终点详见表 9。

表 8 污水综合排放标准（第二类污染物最高容许排放浓度）GB8978 mg/L

序号	有害物质或项目名称	最高容许排放浓度		
		新扩改 (二级标准)	现 有 (二级标准)	三级标准
1	pH 值	6~9	6~9	6~9
2	悬浮物	200	250	400
3	化学需氧量 (重铬酸钾法)	150	200	500
4	氟化物	10	15	20 (用氟离子计测定)
5	油	20	40	100

表 9 化学清洗的测试项目

工艺过程	取样点	测 试		终 点	说 明
		项 目	间 隔		
碱 洗	汽包炉盐段和净段，直流炉出入口	碱度	2h	含油量及酚酞碱度基本稳定	结束时留样测定碱度、二氧化硅和沉积物含量
碱 煮				直到水样碱度和正常炉水碱度相近为止	
碱洗后水冲洗	清洗系统出入口	pH值	15min	pH值<9.0	30min取一次平均样
循环配酸	系统出入口	酸度	(20~30)min	出入口酸浓度均匀一致，并达到指标要求的浓度	浸泡、循环酸洗
		酸度	3min	(0.5%~1.0%) HF	直流炉开式酸洗
		酸度、含铁量	30min	酸度平衡， $\text{Fe}^{3+}$ 出现铁离子峰值后， $\text{Fe}^{2+}$ 铁量趋于平稳	汽包炉循环酸洗结束时留样测定沉积物含量和总铁的平均值
		酸度、含铁量	3min 20min	HF浓度为0.5%~1.0%，出入口含铁量几乎相等	直流炉采用开式酸洗
		酸度、含铁量	30min	酸度、含铁量( $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ )趋于平衡	浸泡酸洗
酸洗后水冲洗	清洗系统出口	pH值、电导率、含铁量	15min	pH值为4.0~4.5 电导率 $\leq 50\mu\text{S}/\text{cm}$ $\text{Fe}<50\text{mg}/\text{L}$	接近终点时
稀柠檬酸漂洗	清洗系统出口	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、pH值、含铁量	30min	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7<0.2\%$ pH值为3.5~4.0 全 $\text{Fe}<300\text{mg}/\text{L}$	结束时留样测定沉积物含量
钝化	清洗系统出口	浓度、pH值	1h	按钝化工艺的要求进行测试	结束时留样测定沉积物含量

## 11 安全保证体系

### 11.1 化学清洗中的安全防范工作

11.1.1 应设专人负责安全监督保障工作制定安全措施，并检查落实措施的执行情况，确保人身与设备安全。

#### 11.1.2 安全注意事项：

a) 清洗单位应根据本单位具体情况制定切实可行的安全操作规程。锅炉清洗前，有关工作人员必须学习并熟悉清洗的安全操作规程，了解所使用的各种药剂的特性及灼伤急救方法，并做好自身的保护。

b) 清洗工作人员应经演习和考试合格后才能参加清洗工作。参加锅炉清洗的人员应佩带专用徽章，与清洗无关的人员不得进入清洗现场。

c) 清洗现场应照明充足，备有消防通信设备、安全灯、急救药品和劳保用品。常用的急救备用药品见 11.1.8。

d) 现场应有“注意安全”、“严禁明火”、“有毒危险”、“请勿靠近”等安全警示牌。

#### 11.1.3 锅炉清洗系统的安全检查应符合下列要求：

- 与化学清洗无关的仪表及管道应隔绝；
- 临时安装的管道与清洗系统图应相符；



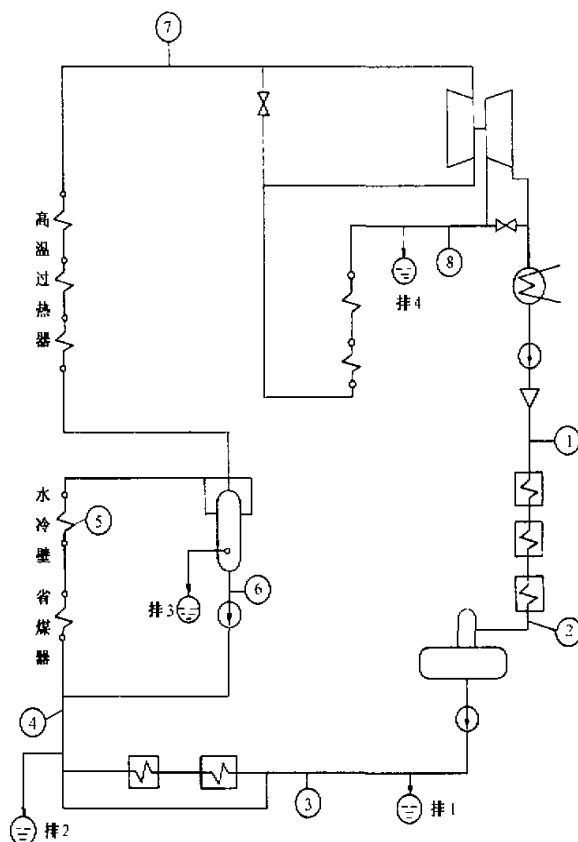


图 7 锅炉清洗过程直流炉各监视点的布置

1—凝结水处理系统出口；2—低压加热器出口；3—除氧器水箱出口；4—高压加热器出口；  
5—水冷壁省煤器出口；6—启动分离器出口；7—高温过热器出口；8—再热器出口

c) 对影响安全的扶梯、孔洞、沟盖板、脚手架，要做妥善处理；

d) 清洗系统所有管道焊接应可靠，所有法兰垫片、阀门及水泵的盘根均应严密耐腐蚀，应设防溅装置，还应备有毛毡、胶皮垫、塑料布、胶带和专用卡子等。

e) 酸泵、取样点、化验站和监视管附近应设专用水源和石灰粉。

f) 临时加热蒸汽阀门的压力等级应高于所连接汽源阀门一个压力等级，并采用铸钢阀门。

11.1.4 清洗时，禁止在清洗系统上进行明火作业和其他工作。在加药场地及锅炉顶部严禁吸烟。清洗过程中，应有专人值班，定时巡回检查，随时检修清洗设备的缺陷。

11.1.5 搬运浓酸、浓碱时，应使用专用工具，禁止肩扛、手抱。直接接触苛性碱或酸的人员和检修人员，应穿戴专用的防护用品。尤其在配酸（包括使用氢氟酸或氟化物）及加氨、加碱液时，更应注意戴好防护眼镜或防毒面具。

11.1.6 在配碱地点应备有自来水、毛巾、药棉和浓度为 0.2% 硼酸溶液。

11.1.7 酸液泄漏的处理：

- a) 酸液漏到地面上时应用石灰中和。
- b) 溅于衣服上，应先用大量清水冲洗，然后用 2%~3% 碳酸钠溶液中和，最后再用水冲洗。
- c) 酸液溅到皮肤上，应立即用清水冲洗，再用 2%~3% 重碳酸钠溶液清洗，最后涂上一层凡士林。
- d) 酸液溅入眼睛里，应立即用大量清水冲洗，再用 0.5% 的碳酸氢钠溶液冲洗并立即送医务室急救。
- e) 氢氟酸一旦溅于皮肤上，应用饱和石灰水冲洗。

#### 11.1.8 清洗过程中，应备如下有急救药品：

a) 0.2% 硼酸溶液、0.5% 碳酸氢钠溶液、2%~3% 重碳酸钠和碳酸钠溶液各 5L、凡士林 250g 和饱和石灰水 50L。

b) 氢氟酸灼伤急救用药：

1) 药膏的配方为乳酸钙（或葡萄糖酸钙）20g、氧化镁 20g、甘油 15g、水 44g 和盐酸普鲁卡因 1g 混合而成。

2) 静脉注射用的含 10% 葡萄糖酸钙或 10% 氯化钙溶液 10mL 的针管 30~40 支。含 10% 碘化钠溶液 5~10mL 的针管 10 支。

3) 可拉明、咖啡因或止痛片药片。

11.1.9 易燃、易爆、有毒的化学药品在存放、运输、使用过程中应遵守有关的安全规定。

11.1.10 禁止向水泥沟内排放废酸液，在向除灰系统内排酸时应有相应的技术措施。排酸时间应与冲灰时间错开，排酸时应有专人监视，防止酸液溢流到其他沟道。

11.1.11 联氨、亚硝酸钠、氢氟酸溶液应首先排至废液池，经处理，符合排放标准后再行排放。

## 附录 A

（标准的附录）

### 清洗系统的材料、设备及化学药品的计算

A1 进液总管的内径  $D$  按式 (A1) 计算：

$$D \geq \sqrt{\frac{4G}{3600\pi\omega}} \quad (\text{A1})$$

循环回路最大截面的流量之和  $G$  按式 (A2) 计算：

$$G = 3600F \cdot v \quad (\text{A2})$$

式中： $G$ ——循环回路最大截面的流量之和， $\text{m}^3/\text{h}$ ；

$F$ ——循环回路最大的截面积之和， $\text{m}^2$ ；

$v$ ——炉管中清洗液的流速， $\text{m/s}$ ；

$\omega$ ——进液总管流速， $\text{m/s}$ ；

$D$ ——进液总管的内径， $\text{m}$ 。

A2 回液总管要有足够的截面积，其管子内径  $D_2$  按式 (A3) 计算：

$$D_2 \geq \sqrt{\frac{4G}{3600\pi v}} \quad (\text{A3})$$

进液总管流速  $\omega$  按式 (A4) 计算:

$$\omega = \sqrt{2H_1g} \quad (\text{A4})$$

式中:  $D_2$ ——回液总管管径, m;

$G$ ——系统中最大流量,  $\text{m}^3/\text{h}$ ;

$v$ ——管中流速,  $\text{m/s}$ ;

$g$ ——重力加速度, 取值  $9.8\text{m/s}^2$ ;

$H_1$ ——汽包清洗液液面和溶药箱药液液面的位差, m。

A3 清洗各组件流通截面  $F$  按式 (A5) 计算:

$$F = \frac{\pi}{4} \sum d_i^2 \quad (\text{A5})$$

式中:  $F$ ——清洗各组件流通截面,  $\text{m}^2$ ;

$d_i$ ——各组件管子的内径之和, m。

A4 清洗泵最大容量  $Q$  按式 (A6) 核算:

$$Q = 3600 \cdot F_{\max} \cdot v \quad (\text{A6})$$

式中:  $Q$ ——最大循环流量,  $\text{m}^3/\text{h}$ ;

$F_{\max}$ ——各循环组件中最大的流通截面积,  $\text{m}^2$ ;

$v$ ——各组件中最大循环流速,  $\text{m/s}$ 。

A5 清洗泵扬程  $H$  按式 (A7) 核算:

清洗泵扬程核算, 必须根据具体的系统布置进行。每台泵的扬程至少应按式 (A7) 计算:

$$H = \Delta p_{\max} + \Delta H + \Delta p' \quad (\text{A7})$$

A5.1 当采用标准孔板时,  $\Delta P'$  可按式 (A8) 选取:

$$\Delta P' = 0.6 (\rho - 1) H_M \quad (\text{A8})$$

A5.2 当采用标准喷嘴时,  $\Delta P'$  可按式 (A9) 选取:

$$\Delta P' = 0.5 (\rho - 1) H_M \quad (\text{A9})$$

式中:  $\rho$ ——流量表内溶液的密度,  $1000\text{kg/m}^3$ ;

$H_M$ ——流量表最大压差值, m;

$\Delta p'$ ——进液管上流量孔板阻力损失, Pa;

$H$ ——满足循环要求时的最低扬程, Pa;

$\Delta p_{\max}$ ——系统循环阻力最大值, Pa;

$\Delta H$ ——汽包液位与清洗箱液位差, Pa。

A5.3 系统循环最大阻力值  $\Delta p_{\max}$  按式 (A10) 计算:

$$\Delta p_{\max} = \sum \left( 1 + \zeta + L \frac{\lambda}{d} \right) \frac{\rho \cdot v^2}{2g} \quad (\text{A10})$$

式中:  $\zeta$ ——系统局部阻力系数;

$\lambda$ ——单位摩擦阻力系数;

$L$ ——管长, m;

$d$ ——管内径, m;

$v$ ——管内流速,  $\text{m/s}$ ;

$g$ ——重力加速度, 取值  $9.8\text{m/s}^2$ ;

$\rho$ ——管内流体密度,  $1000\text{kg/m}^3$ 。

**A6** 清洗泵入口母管管径的选择: 为满足两台循环泵并列运行的需要, 入口母管截面不得小于泵出口总截面的两倍。

**A7** 下降管内节流孔板  $\Delta H'$  按式 (A11) 选择: 为了使循环组件内各管流速均匀, 在汽包下降管口, 装有节流孔板, 节流孔板的孔径通常是集中下降管内径的  $1/7 \sim 1/8$ , 使清洗组件内的上升管及下降管, 在相同的流速下阻力相等。

$$\Delta H' = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (\text{A11})$$

式中:  $\Delta H'$ ——加装节流孔板后的下降管阻力, Pa;

$\Delta H_1$ ——水冷壁管阻力, Pa;

$\Delta H_2$ ——连通导汽管阻力, Pa。

**A8** 锅炉系统阻力计算:

**A8.1** 串联管路如图 A1 所示, 按顺序连接的粗细不同的管路, 称为串联管路。其沿程阻力损失按式 (A12) 计算:

$$\Sigma h_n = \lambda_1 \frac{L_1 v_1^2}{d_1 2g} + \lambda_2 \frac{L_2 v_2^2}{d_2 2g} + \lambda_3 \frac{L_3 v_3^2}{d_3 2g} + \Delta A \quad (\text{A12})$$

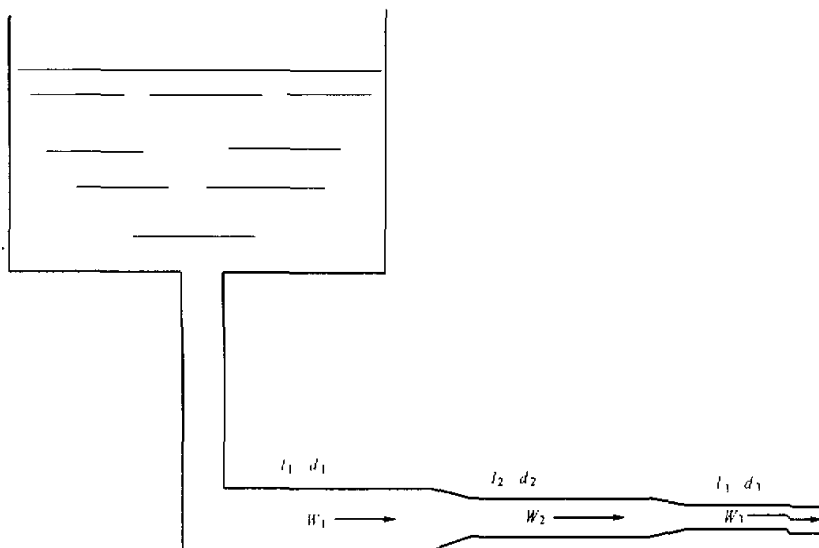


图 A1 串联管路

**A8.2** 并联管路如图 A2 所示, 如具有三个并联管路, 在并联管路中其总流量为各路流量之和, 且每一管路两端 (相当于 A、B 两点) 之间的压头损失应相等, 而各管路之间流量的分配则应与各管的阻力成一定比例, 按式 (A13) 计算:

$$\Sigma h_n = \lambda_1 \frac{L_1 v_1^2}{d_1 2g} = \lambda_2 \frac{L_2 v_2^2}{d_2 2g} = \lambda_3 \frac{L_3 v_3^2}{d_3 2g} \quad (\text{A13})$$

式中： $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ ——分别为三个不同管径管子的内径，m；  
 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ ——分别为三个不同管径单管长度（包括弯头），m；  
 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ ——分别为三个不同管径管子的摩擦系数；  
 $g$ ——重力加速度，取值  $9.8\text{m/s}^2$ ；  
 $v_1$ 、 $v_2$ 、 $v_3$ ——分别为三个不同管径单管中介质流速， $\text{m/s}$ 。

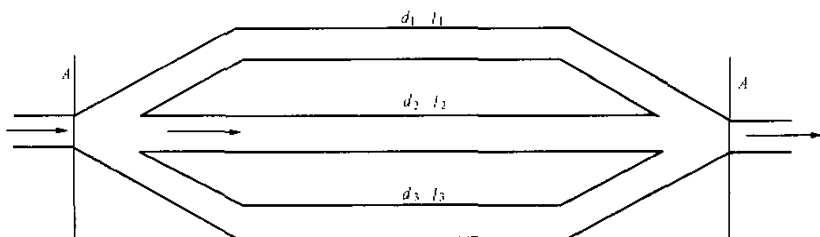


图 A2 并联管路

#### A9 蒸汽加热热源的计算

##### A9.1 介质的吸热量 $Q_1$ 按式 (A14) 计算：

$$Q_1 = V \cdot \Delta t \cdot c_1 \cdot \rho \quad (\text{A14})$$

式中： $\rho$ ——水的密度，取值  $1000\text{kg/m}^3$ ；

$Q_1$ ——介质的吸热量，J；

$V$ ——清洗系统的容积， $\text{m}^3$ ；

$\Delta t$ ——被加热液体最终温度与初始温度之差，K；

$c_1$ ——水的比热容， $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

##### A9.2 金属吸热量 $Q_2$ 按式 (A15) 计算：

$$Q_2 = G \cdot \Delta t \cdot c_2 \quad (\text{A15})$$

式中： $Q_2$ ——金属吸热量，J；

$G$ ——金属总质量，kg；

$c_2$ ——金属比热容，取值  $0.502 \times 10^3 \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ；

$\Delta t$ ——被加热液体最终温度与初始温度之差，K。

##### A9.3 系统散热量 $Q_3$ 按式 (A16) 计算：

$$Q_3 = D \cdot \Delta t \cdot c_1 \quad (\text{A16})$$

式中： $Q_3$ ——系统散热量，J/h；

$D$ ——1h 清洗液循环量， $\text{kg/h}$ ；

$\Delta t$ ——被加热液体最终温度与初始温度之差，K；

$c_1$ ——水的比热容， $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

##### A9.4 补充系统散热所需汽量 $D_n$ 按式 (A17) 计算：

$$D_n = \frac{Q_3}{i - i_H} \quad (\text{A17})$$

式中： $D_n$ ——系统散热所需补充汽量， $\text{kg/h}$ ；

- $Q_3$ ——系统散热量, J/h;
- $i''$ ——加热蒸汽比焓, J/kg;
- $i_H$ —— $9.8 \times 10^7 \text{Pa}$  以下饱和水的比焓, J/kg。

### A9.5 表面式加热器传热面积 $F$

为便于制作, 表面式加热器可做成排管式, 放置于清洗箱内, 这种“储液器”型的加热器传热面积  $F$  按式 (A18) 计算:

$$F = \frac{Q_3}{k \cdot \Delta t_{CP}} \tag{A18}$$

- 式中:  $F$ ——表面式加热器传热面积,  $\text{m}^2$ ;
- $Q_3$ ——系统散热量, J/h;
- $k$ ——放热系数,  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ;
- $\Delta t_{CP}$ ——加热工质与被加热介质的平均温差, K。

表 A1 表面式加热器放热系数 ( $k$ )

热媒性质	放热系数 $k$ [ $1.16 \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ]
蒸汽 (低压)	500~600
热 水	280~300

### A9.6 加热蒸汽来汽管径选择

#### A9.6.1 汽耗量的计算 $G$ 按式 (A19) 计算:

$$G = \frac{Q_3}{i_0 - i_k} \tag{A19}$$

- 式中:  $G$ ——汽耗量,  $\text{kg/h}$ ;
- $Q_3$ ——维持循环液温需补充的加热量, J/h;
- $i_0$ ——加热蒸汽初焓, J/kg;
- $i_k$ ——加热蒸汽终焓, J/kg;

#### A9.6.2 来汽管径 $d_1$ 按式 (A20) 计算:

$$d_1 \geq \sqrt[3]{\frac{4Gv_0}{3600\pi v}} \tag{A20}$$

- 式中:  $d_1$ ——来汽管径, m;
- $G$ ——蒸汽量,  $\text{kg/h}$ ;
- $v_0$ ——加热蒸汽比容,  $\text{m}^3/\text{kg}$ ;
- $v$ ——管内流速可选取  $20 \sim 30 \text{m/s}$ 。

### A9.7 混合式加热器的选择

#### A9.7.1 混合式加热器所需的蒸汽量 $G$ 按式 (A21) 计算:

$$G = \frac{Q_3}{i_0 - i_H} \tag{A21}$$

- 式中:  $G$ ——混合式加热器所需的蒸汽量,  $\text{kg/h}$ ;
- $Q_3$ ——系统散热热量, J/h;
- $i_0$ ——加热蒸汽初焓, J/kg;

$i_H$ ——加热蒸汽终焓, J/kg;

**A9.7.2** 加热蒸汽管内径  $d_2$  按式 (A22) 计算:

$$d_2 \geq \sqrt[3]{\frac{4Gv}{3600\pi \cdot v}} \quad (\text{A22})$$

式中:  $d_2$ ——加热蒸汽管内径, m;

$G$ ——加热蒸汽蒸汽量, kg/h;

$v$ ——加热蒸汽比容,  $\text{m}^3/\text{kg}$ ;

$v$ ——管内蒸汽流速选取  $20 \sim 30 \text{ m/s}$ 。

混合式加热器, 一般的蒸汽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  $\phi 5 \text{ mm}$ , 小孔开孔数为  $100 \sim 120$  个, 孔眼总面积应为进气管截面积的  $2 \sim 3$  倍。混合式加热器构造图, 见图 A3。混合式加热器装在循环泵出口总管上, 设计压力为  $1.57 \text{ MPa}$  (16 个表大气压), 设计温度为  $320^\circ \text{C}$ 。

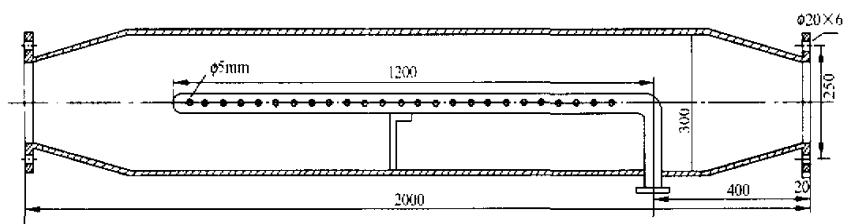


图 A3 混合式加热器示意图

**A10** 冲通过热器的措施及计算

**A10.1** 用高流水冲通过热器系统

**A10.1.1** 措施: 用高流水通过立式过热器组, 保持过热器管出入口端的流动压差  $\Delta p$  大于液位差  $H$ , 并需在出口侧施加一定背压。其背压应比静压高出  $0.049 \text{ MPa} \sim 0.070 \text{ MPa}$  ( $0.5$  表大气压  $\sim 0.7$  表大气压)。

**A10.1.2** 计算: 酸洗时, 立式过热器的并联管束能否全部冲通的关键, 是将管组上部弯头内的空气排除干净。要达到这一条件, 应使过热器管的流动压差  $\Delta p$  大于过热器 U 形管的液位差。

a) 过热器管出入口压差  $\Delta p$  按式 (A23) 计算:

$$\Delta p > H \quad (\text{A23})$$

$$\Delta p = \Delta p_{\text{入}} - \Delta p_{\text{出}}$$

式中:  $\Delta p$ ——过热器管出入口压差。

b) 各 U 形管液位差之和  $H$  按式 (A24) 计算:

$$H = h_1 \rho + h_2 \rho + \cdots + h_n \rho = \sum_{i=1}^n h_i \rho \quad (\text{A24})$$

式中:  $h_1$ 、 $h_2$ 、 $h_3$ 、 $h_i$ ——分别为各过热器 U 形管位差。

c) 消除气塞的流量计算:

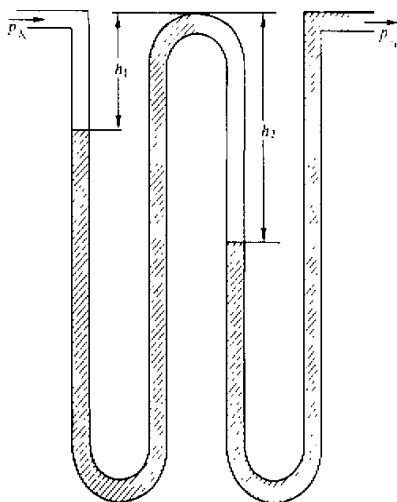


图 A4 过热器管差位图

1) 有气塞情况下过热器两端之间的压差 ( $\Delta p_0$ ) 按式 (A25) 计算:

$$\Delta p_0 = \sum_{i=n} h_i \rho + \lambda \frac{L v_0^2 \cdot \rho}{d 2g} + \Sigma \xi \frac{v_0^2 \cdot \rho}{2g}$$

$$= \sum_{i=n} h_i \rho + \frac{v^2 \cdot \rho}{2g} \left( \lambda \frac{L}{d} + \Sigma \xi \right) \quad (\text{A25})$$

式中:  $\Delta p_0$ ——有气塞情况下过热器两端之间的压差, Pa;

$v_0$ ——存在气塞时过热器管的水流速度, m/s;

$\rho$ ——水的密度, 取值 1000 kg/m<sup>3</sup>;

$L$ ——过热器蛇形管总长, m;

$\lambda$ ——沿程阻力系数;

$d$ ——过热器蛇形管内径, m;

$\Sigma \xi$ ——局部阻力系数之和;

$g$ ——重力加速度, 9.8 m/s<sup>2</sup>。

设  $\lambda \frac{L}{d} + \Sigma \xi = \xi_{\text{总}}$ , 则式 (A25) 为:

$$\Delta p_0 = \Sigma h_i \rho + \frac{v^2 \cdot \rho}{2g} \xi_{\text{总}} \quad (\text{A26})$$

2) 无气塞情况下过热器两端之间的压差  $\Delta p$  按式 (A27) 计算:

$$\Delta p = \frac{v^2 \cdot \rho}{2g} \xi_{\text{总}} = \frac{(G/F \cdot \rho)^2 \rho}{2g} \xi_{\text{总}} = \frac{(G^2/F^2 \cdot \rho) \xi_{\text{总}}}{2g} = \frac{\xi_{\text{总}}}{2g F^2 \cdot \rho} G^2 \quad (\text{A27})$$

式中:  $\Delta p$ ——无气塞情况下过热器两端之间的压差, Pa;

$v$ ——无气塞时过热器管的水流速度, m/s;

$G$ ——消除气塞的水流量, kg/s;

$F$ ——过热器蛇形管通流截面积, m<sup>2</sup>。

要消除气塞必须使  $\Delta p > \Delta p_0$ 。

d) 消除气塞的水流量  $G_0$  按式 (A28) 计算:

$$G_0 > \sqrt{\frac{4g F^2 \cdot \rho^2 \sum_{i=n} h_i}{\xi_{\text{总}}}} \quad (\text{A28})$$

式中:  $G_0$ ——存在气塞时的水流量, kg/s。

## A10.2 抽真空法

打开主蒸汽疏水门, 将过热器经疏水膨胀箱与凝汽器连通。用凝汽器射水泵抽真空。

## A10.3 防止沉积的措施

应增大清洗流速, 在垂直向上流管道中, 只要流体速度大于最大粒子的自由沉降速度  $U_0$ , 则全部溶垢颗粒均可带走。球形粒子的自由沉降速度  $U_0$  按式 (A29) 计算:



$$U_0 = \frac{4}{3} \frac{D_F}{C_D} \frac{(r_F - r_P)g}{r_F} \quad (\text{A29})$$

式中:  $U_0$ ——球形粒子的自由沉降速度;

$C_D$ ——粒子的阻力系数;

$D_P$ ——粒子的直径, m;

$r_F$ 、 $r_P$ ——固体和流体的密度;

$g$ ——重力加速度。

根据实际清洗过程测算, 过热器管内流体呈湍流状态,  $Re > 1000$ 。此时,  $C_D$  取 0.44,  $D_P$  取 0.5~1.5mm,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  密度 (即  $r_S$ ) 取  $7000\text{kg/m}^3$ ,  $r_F$  取  $1000\text{kg/m}^3$ 。

#### A11 化学清洗用药品的计算

##### A11.1 用盐酸清除碳酸钙水垢按式 (A30) 计算用酸量 $G_{\text{HCl}}$ :

$$G_{\text{HCl}} = (0.73F \cdot \delta \cdot \rho + a) \frac{1}{C_{\text{HCl}}} \quad (\text{A30})$$

式中:  $F$ ——被清洗面积,  $\text{m}^2$ ;

$\delta$ ——被清洗垢的平均厚度, m;

$\rho$ —— $\text{CaCO}_3$  的密度为  $1550, \text{kg/m}^3$ ;

$a$ ——洗后溶液中残存酸量, 一般排酸浓度考虑为 1%, kg;

$C_{\text{HCl}}$ ——工业盐酸的浓度, %;

0.73——每 1kg  $\text{CaCO}_3$  所需纯 HCl 的公斤数。

##### A11.2 用盐酸清除氧化铁垢, 用酸量 $Q$ 按式 (A31) 计算:

$$Q = \alpha \cdot k \cdot G \frac{C_i \rho_i}{C_{\text{HCl}} \rho} \quad (\text{A31})$$

式中:  $G$ ——被清洗氧化铁垢量, kg;

$C_i$ ——采用酸液浓度, %;

$C_{\text{HCl}}$ ——工业盐酸的浓度, %;

$\rho$ ——工业盐酸的密度,  $\text{kg/m}^3$ ;

$\rho_i$ ——采用酸液的密度, 一般取  $980\text{kg/m}^3$ ;

$\alpha$ ——药剂富裕系数;

$k$ ——清洗系数, 取 1.37 (即清洗 1kg 氧化铁垢所需盐酸量为 1.37kg)。

##### A11.3 EDTA 络合清洗的用量 $G_{\text{EDTA}}$ , 络合比为 1:1。EDTA 用量 $G_{\text{EDTA}}$ 按式 (A32) 计算:

$$G_{\text{EDTA}} = \left( \frac{1.5}{100} Q + 3.8G \right) \times 1.1 \quad (\text{A32})$$

式中:  $G_{\text{EDTA}}$ ——洗炉所需 EDTA 总量, t;

1.5——洗炉结束时需维持 EDTA 过剩量 (根据试验确定, 过剩浓度取 1.5% 为宜);

$Q$ ——为锅炉正常运行水位的溶液从  $140^\circ\text{C}$  的体积冷却到  $20^\circ\text{C}$  时的体积;

3.8—— $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 EDTA 1:1 络合换算系数;

$G$ ——垢的重量, t;

1.1——药剂富裕系数。

EDTA 洗炉液浓度的配制按式 (A33) 计算:

$$C_{\text{EDTA}} = G_{\text{EDTA}} + (Q + 10) \times 100\% \quad (\text{A33})$$

式中:  $C_{\text{EDTA}}$ ——EDTA 洗炉液浓度的配制公式:

10——10t 溶液, 是留作补加用, 所以洗炉时 EDTA 初始总浓度  $G_{\text{EDTA}}$  不一定等于结束时 EDTA 总浓度。

#### A11.4 柠檬酸清洗用药量

柠檬酸清洗用药量  $G_{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}$  按式 (A34) 计算:

$$C_{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} = k(1 + \alpha) \text{Fe}_{\text{总}} \quad (\text{A34})$$

式中:  $G_{\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}$ ——柠檬酸清洗用药量, t;

$\text{Fe}_{\text{总}}$ ——由割管检查估算整台锅炉应清出的总垢量, 以铁离子计, t;

$k$ ——柠檬酸与铁离子的络合比值为 3.5;

$\alpha$ ——柠檬酸过剩量系数, 一般取 0.01。

#### A11.5 缓蚀剂用量 $G_{\text{缓}}$ 。

缓蚀剂用量  $G_{\text{缓}}$  按式 (A35) 计算:

$$G_{\text{缓}} = V \cdot a \quad (\text{A35})$$

式中:  $V$ ——稀酸液体积,  $\text{m}^3$ ;

$a$ ——采用的缓蚀剂浓度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;

$G_{\text{缓}}$ ——缓蚀剂用量,  $\text{kg}$ 。

#### A11.6 碱洗、碱煮或钝化用药量 ( $G_{\text{NaOH}}$ 、 $G_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}}$ 、 $G_{\text{NaNO}_2}$ )。

##### A11.6.1 纯度为 100% 的晶体氢氧化钠量 ( $G_{\text{NaOH}}$ ) 按式 (A36) 计算:

$$G_{\text{NaOH}} = K \cdot V \cdot C' \cdot 1000 \quad (\text{A36})$$

式中:  $G_{\text{NaOH}}$ ——纯度为 100% 的晶体氢氧化钠量,  $\text{kg}$ ;

$K$ ——药品富裕系数, 取 1.2;

$V$ ——需配制的清洗液量,  $\text{m}^3$ ;

$C'$ ——清洗碱液的百分浓度, %。

##### A11.6.2 磷酸三钠量 ( $G_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}}$ ) 按式 (A37) 计算:

$$G_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}} = K \cdot V \cdot C'' \cdot 1000 \quad (\text{A37})$$

式中:  $G_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}}$ —— $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  量,  $\text{kg}$ ;

$K$ ——药剂富裕系数, 取 1.2;

$V$ ——需配制的清洗液量,  $\text{m}^3$ ;

$C''$ ——清洗碱液或钝化液的百分浓度, %。

##### A11.6.3 纯度为 100% 的亚硝酸钠量 ( $G_{\text{NaNO}_2}$ ) 按式 (A38) 计算:

$$G_{\text{NaNO}_2} = K \cdot V \cdot C \cdot 1000 \quad (\text{A38})$$

式中:  $G_{\text{NaNO}_2}$ ——纯度为 100% 的亚硝酸钠量,  $\text{kg}$ ;

$K$ ——药剂富裕系数, 取 1.2;

$V$ ——需配制的溶液量,  $\text{m}^3$ ;

$C$ ——钝化液的百分浓度, %。

**附录 B**  
(标准的附录)  
**确定清洗工艺的小型试验**

**B1 小型试验目的**

- a) 检验清洗效果和缓蚀剂的缓蚀效果。
- b) 确定各种清洗条件,制订锅炉的清洗方案。
- c) 根据锅炉的实际清洗工艺进行模拟操作。

**B2 小型试验的内容**

**B2.1 锅炉垢量的确定**

为了确定垢量,应在锅炉水冷壁管垢量较多的部位割管检查。根据天平所能承载的重量和管径大小,确定其截取的长度,再确定管壁加工的厚度,一般将割下的炉管截取长100mm的一段,在车床上切削其外壁,使管样壁厚为0.5mm~1.0mm左右。称管样重量( $W_1$ )及测量管样内表面积。将试样浸入加有0.2%~0.5%缓蚀剂的5%~6%盐酸溶液中,加热至60℃,并用塑料棒搅动酸液,直至试样内表面的垢均已清洗掉为止。一般在酸液中的浸泡时间为1h~2h。记录酸洗的时间,立即将管样取出,用蒸馏水冲洗,再将管样放在无水乙醇中摇晃取出,放入干燥器内干燥1h后称重,记录此重量 $W_2$ 。若管样表面可能有镀铜时,可将称重后的管样放入1%~2% $\text{NH}_4\text{OH}$ 和0.3% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中洗铜,然后用蒸馏水冲洗,再浸入无水乙醇中,取出蒸发干燥后,称重 $W_3$ 。

计算试验管段内表面每平方米的垢量:

$$\text{垢量 (g/m}^2\text{)} = \frac{\text{试样起始重量 } W_1 \text{ (g)} - \text{经酸洗后重量 } W_2 \text{ (g)}}{\text{试样内表面积 } S \text{ (m}^2\text{)}}$$
$$\text{垢中铜量 (g/m}^2\text{)} = \frac{\text{经酸洗后重量 } W_2 \text{ (g)} - \text{经氨洗后重量 } W_3 \text{ (g)}}{\text{试样内表面积 } S \text{ (m}^2\text{)}}$$

试样管段切削后经酸浸会有微量的腐蚀,在做此试验时,应同时放入一块空白试片,求出腐蚀量,然后减去空白试片的腐蚀量,校正管样的垢量。

**B2.2 试片的选择**

应根据清洗回路中与清洗液接触的钢材情况,选择试片。测定缓蚀剂效率的试片,其表面粗糙度 $R_a 0.4\mu\text{m}$ 。对于动态试验的试片,应采用沿炉管纵向切开的10mm×20mm的试片。

**B2.3 酸洗前试片的预处理**

先用卡尺量取样片表面尺寸,再用丙酮或无水乙醇洗去表面油污,置于干燥器内2h后称重待用。

**B2.4 酸洗试验装置**

**B2.4.1 静态试验**

可在加盖的烧杯内进行。清洗金属表面积与酸液体积之比为22:1左右。试片用耐酸碱的尼龙绳悬挂于烧杯中,烧杯中预先放入清洗液,并在水浴中维持所需温度。

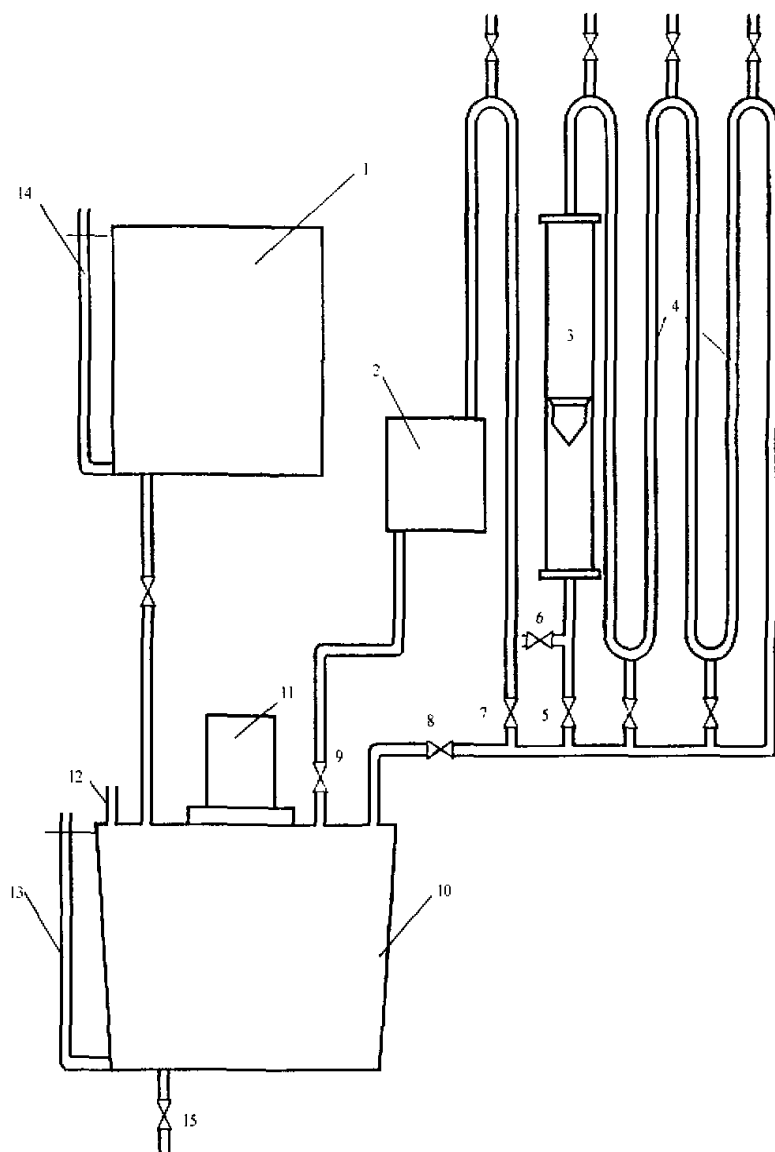


图 B1 动态酸洗试验装置

1—溶液箱；2—加热器；3—浮子流量计；4—挂试样的有机玻璃管或聚丙烯管；

5、6、7、8、9—流量调节阀；10—循环清洗箱；11—清洗泵；12—温度计；13、14—液位计；15—排水阀

#### B2.4.2 动态试验

**B2.4.2.1 装置：**试验装置用聚氯乙烯及聚丙烯材料制成，见图 B1。

**B2.4.2.2 试验方法：**将不同材质的试片及附有原垢样的试片放入不同管径的有机玻璃试

验管中，用转子流量计控制酸液流量，用电加热炉加热控制酸液温度在  $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，测定不同流速下的腐蚀速度，观察表面状态以及计算清除垢的时间。

a) 开式清洗：当清洗系统开始加入酸液到停止加酸的时间间隔为清洗时间。监视管段在加酸 15min 后投入，当停止加酸后监视管段及时退出清洗系统，并取出腐蚀指示片进行称量。

b) 循环清洗：当清洗系统加入酸液直至进出口浓度趋于稳定后，即开始计算清洗时间，直到排酸为止。监视管段在加酸 30min 后投入，排酸后监视管及时退出清洗系统，并取出腐蚀指示片进行称量。

腐蚀速度采用失重法可按式 (B1) 计算，缓蚀效率可按式 (B2) 计算：

$$\omega_t = \frac{\Delta G}{s \cdot t} \quad (\text{B1})$$

$$\eta = \frac{\omega_0 - \omega_t}{\omega_0} \times 100 \quad (\text{B2})$$

式中： $\omega_t$ ——腐蚀速度， $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；

$\omega_0$ ——试片在无缓蚀剂酸液中的腐蚀速度， $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；

$\eta$ ——缓蚀效率，%；

$\Delta G$ ——试片在酸洗前与酸洗后重量之差，g；

$s$ ——试片总表面积， $\text{m}^2$ ；

$t$ ——清洗时间，h；

### B3 酸性 $\text{CuSO}_4$ 点滴试验

#### B3.1 酸性 $\text{CuSO}_4$ 点滴试验方法

在钝化后的试样表面，选择若干点（其他处用石蜡封盖），然后逐点滴上  $\text{CuSO}_4$  溶液（该溶液破坏钝化膜后将产生如下反应： $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ ），并用秒表记录  $\text{CuSO}_4$  点滴液由蓝变红的时间根据滴入试片表面  $\text{Cu}^{2+}$  颜色的消失（由蓝转红）时间快慢来评定钝化膜的质量。同一个试片上各点转色时间的长短可评定钝化膜形成的均匀程度。

#### B3.2 酸性 $\text{CuSO}_4$ 点滴液的组成

酸性  $\text{CuSO}_4$  点滴液的组成为：0.4mol/l 的  $\text{CuSO}_4$  溶液 40ml，10% NaCl 溶液 20ml 和 0.1mol/l HCl 1.5ml，并用除盐水稀释至 100mL。

#### B3.3 酸性 $\text{CuSO}_4$ 点滴钝化膜，耐蚀性的检验标准见表 B1。

表 B1 耐蚀性的检验标准

检验标准	优 良	合 格	不 合 格
$\text{CuSO}_4$ 点滴变色时间 (s)	>10	5~10	<5

### B4 除垢率的测定

#### B4.1 除垢率

取原始管样一段称重，装入酸洗系统中酸洗结束后取出管样称重，重量之差为洗脱的垢量。再将管样酸洗后称重，减轻的重量为残余垢量。被除掉管样单位面积的结垢量与清洗前管样单位面积垢量之比的百分数即为除垢率。

## B4.2 除垢率的计算

将酸洗前、后的管样分别按 B2.1 方法测定原始管样洗前的垢量和经酸洗后管样的残余垢量，并按下式计算除垢率。

$$\text{除垢率}(\%) = \frac{\text{原始管样清洗前单位面积的结垢量}(\text{g}/\text{m}^2) - \text{经酸洗后管样单位面积上残余垢量}(\text{g}/\text{m}^2)}{\text{原始管样清洗前单位面积的结垢量}(\text{g}/\text{m}^2)} \times 100\%$$

## 附录 C

(标准的附录)

### 化学清洗中的测试方法

## C1 化学清洗中的测试方法

### C1.1 碱性物质的测定

#### C1.1.1 试剂

- 1) 0.1% 酚酞乙醇溶液;
- 2) 0.1% 甲基橙指示剂;
- 3) 0.1mol/L 1/2 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 标准溶液。

#### C1.1.2 测定方法

取碱洗液 10ml 锥形瓶中，用除盐水稀释至 100ml，加入 2~3 滴酚酞乙醇溶液，此时溶液显红色，用 0.1mol/L 1/2 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 标准溶液滴至无色，记下耗酸量  $a$ ，再加入 2 滴甲基橙指示剂，继续滴定至溶液呈橙色为止，记下第二次耗酸量  $b$  (不包括  $a$ )。

当碱洗液为氢氧化钠、磷酸三钠及洗涤剂时，以质量百分数表示的氢氧化钠浓度按式 (C1) 计算，磷酸三钠浓度按式 (C2) 计算：

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{0.1 \times (a - b) \times 40 \times 100}{V \times 1000} \quad (\text{C1})$$

$$C_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = \frac{0.1 \times a \times 164 \times 100}{V \times 1000} \quad (\text{C2})$$

当酸洗液为磷酸三钠、磷酸氢二钠及洗涤剂时，以质量百分数表示的磷酸三钠浓度按式 (C3) 计算，磷酸氢二钠浓度按式 (C4) 计算：

$$C_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = \frac{0.1 \times a \times 164 \times 100}{V \times 1000} \quad (\text{C3})$$

$$C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = \frac{0.1 \times (b - a) \times 142 \times 100}{V \times 1000} \quad (\text{C4})$$

式中： $C_{\text{NaOH}}$ ——氢氧化钠浓度，%；

$C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}$ ——磷酸三钠浓度，%；

$C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$ ——磷酸氢二钠浓度，%；

$a$  和  $b$ ——分别为消耗的硫酸标准溶液的体积，ml；

0.1mol/L——硫酸标准溶液的浓度；

$V$ ——取碱洗液的体积，ml。

### C1.2 含油量的测定

### C1.2.1 试剂

- 1) 正己烷。
- 2) 乙醇溶液, 将 600ml 乙醇与 400ml 水混合。
- 3) 硫酸溶液 1+1。

### C1.2.2 测定方法

量取 1000mL 碱洗液倒入 2000mL 分液漏斗内, 加 20mL 正己烷, 先加入 10mL 1 + 1H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 使 pH 值为 1.0 左右, 后加入 30mL 正己烷振荡 2min~3min, 澄清 10min。待正己烷和水分层后, 将水倒入烧杯以备再次萃取, 在正己烷层中加 100mL 乙醇溶液, 振荡 2min~3min, 澄清 5min, 待正己烷分层后, 将正己烷移入充分干燥的烧杯, 将乙醇弃去, 再将干燥烧杯内的水层重复萃取第二次。把干燥烧杯中的正己烷置于蒸发皿, 在通风柜里用水浴或红外线灯蒸发正己烷后, 在 100℃~105℃ 的烘箱里干燥 30min 后, 再在干燥器里冷却 30min 称重。含油量按式 (C5) 计算:

$$G_{\text{油}} = (b - a) \times \frac{10^6}{S} \quad (\text{C5})$$

式中:  $a$ ——蒸发皿用前重量, g;

$b$ ——蒸发正己烷后蒸发皿的重量, g;

$S$ ——试样体积, L;

$G_{\text{油}}$ ——含油量, mg/L。

### C1.3 硅酸化合物的测定

#### C1.3.1 比色法

##### C1.3.1.1 试剂:

- a) 10% 钼酸铵溶液。
- b) 酒石酸或草酸溶液将 10g 酒石酸或 10g 草酸溶解于 100mL 无硅水中。
- c) 1—氨基—2 萘酚—4 磺酸溶液 (下称 1.2.4 酸溶液) 将 0.5g 1.2.4 酸和 2g 亚硫酸钠溶于 50mL 无硅水中, 另外将 20g 亚硫酸氢钠溶于 120mL 无硅水中, 然后将两种溶液混合, 再用无硅水稀释至 200mL。
- d) 二氧化硅标准溶液, 50μg/mL。
- e) 盐酸溶液 1+1。
- f) 三氯甲烷。

**C1.3.1.2 测定步骤:** 取碱洗的清液 100mL 于 200mL 分液漏斗内, 加 1+1 盐酸调整 pH 值至 1.0, 加 40mL 三氯甲烷, 振荡 2min~3min, 澄清 5min 至三氯甲烷和水分层, 弃去三氯甲烷。吸取分离后的试样 10mL 于 100mL 容量瓶中, 加 2mL 钼酸铵溶液, 摇匀, 放置 5min 后, 再加 3mL 酒石酸或草酸溶液, 摇匀后放置 1min; 加入 1.2.4 酸 2mL, 摇匀放置 10min 后用光电比色计比色 (波长为 815nm) 测得消光值再查已绘制好的标准曲线 (0~2.5mg/L) 中查得二氧化硅的含量。

##### C1.3.2 重量法

取碱洗液 250mL 于白金蒸发皿内, 用浓盐酸酸化, 于砂浴上蒸发至干, 加 1+1 盐酸数毫升反复脱水 2~3 次, 然后移入高温炉, 在 900℃ 以上灼烧 3h~4h。取出后在干燥器中冷却至室温后, 迅速称量为  $G_1$ , 在蒸发皿内加入浓硫酸至残渣全部湿润后再加数毫升浓氢氟酸, 在通风柜内置于砂浴上加热蒸发至无硫酸酐白烟, 再移入 900℃ 高温炉内灼烧半小时取

出, 冷却称重为  $G_2$ 。二氧化硅含量按式 (C6) 计算:

$$C_{\text{SiO}_2} = \frac{G_1 - G_2}{V} \times 10^6 \quad (\text{C6})$$

式中:  $C_{\text{SiO}_2}$ ——二氧化硅含量, mg/L;

$G$ ——坩埚与沉淀物的总重量, g;

$G_2$ ——氢氟酸处理后坩埚与沉淀物重量, g;

$V$ ——碱洗液体积, mL。

#### C1.4 沉积物的测定

取 500mL~1000mL 经充分摇匀的碱洗液, 用定量滤纸过滤。过滤前应将该定量滤纸放在称量瓶内, 置于 105℃ 烘箱内烘 2h, 烘时应将称量瓶置于 105℃ 烘箱内烘 2h (烘时应将称量瓶盖子打开), 然后将称量瓶盖子盖好, 取出置于干燥器内冷却至室温, 称量至恒重, 将已知重量的定量滤纸过滤碱洗液, 过滤后用除盐水洗涤几次, 将滤纸连同沉淀物一同再移入已知重量的称量瓶内, 于 105℃~110℃ 烘箱内干燥 2h, 取出置于干燥器内冷却称量。沉积物含量按式 (C7) 计算:

$$C_{\text{沉淀物}} = \frac{G_1 - G_2}{V} \times 10^6 \quad (\text{C7})$$

式中:  $C_{\text{沉淀物}}$ ——沉淀物含量, mg/L;

$G_2$ ——空白滤纸及称量瓶重量, g;

$G_1$ ——烘干后沉淀物、滤纸及称量瓶重量, g;

$V$ ——碱洗液体积, mL。

### C2 酸洗液的测定

#### C2.1 盐酸浓度的测定

##### C2.1.1 试剂

a) 0.1% 甲基橙指示剂。

b) 0.1mol/L NaOH 标准溶液。

##### C2.1.2 测定手续

取酸洗液 1mL 于 250mL 锥形瓶中, 用除盐水稀释至 100mL, 再加入 2~3 滴甲基橙指示剂, 用 0.1mol/L NaOH 测定到溶液呈橙色为止, 记下消耗体积数为  $a$ 。以质量百分数表示的盐酸浓度按式 (C8) 计算:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0.1 \times a \times 36.5}{V \times 1000} \times 100 \quad (\text{C8})$$

式中:  $C_{\text{HCl}}$ ——盐酸浓度, %;

$V$ ——吸取酸洗液的体积, mL;

$a$ ——消耗 0.1mol/L NaOH 标准溶液的体积, mL。

#### C2.2 柠檬酸浓度的测定

##### C2.2.1 试剂

a) 0.1mol/L NaOH 标准溶液。

b) 1% 酚酞乙醇溶液。

c) 5%  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  溶液。



d) 溴百里酚蓝。

### C2.2.2 测定步骤

取酸洗液 2mL, 加入高氯酸镁溶液 5mL, 用除盐水稀释至 100mL, 加 2 滴溴百里酚兰指示剂 (pH 值为 6~7.6) 用 0.1mol/L NaOH 滴定至溶液呈微红色为止, 记下消耗 NaOH 的体积。同时用 pHs-1 型酸度计精确测定试样的 pH 值, 在 pH- $F_a$  表中查得修正系数  $F_a$  值。(计算时取刚调好 pH 值的第一个值)。

以质量百分数表示的柠檬酸浓度按式 (C9) 计算:

$$C_{H_3C_6H_5O_7} = F_a \cdot V \quad (C9)$$

式中:  $F_a$ ——从 pH- $F_a$  表中查得;

$V$ ——消耗 NaOH 标准溶液的体积, mL;

pH—— $F_a$  表的制作 (从实测求得)。

在烧杯内配制一系列 3%  $H_3C_6H_5O_7$  溶液, 并取未调好 pH 值的 3%  $H_3C_6H_5O_7$  溶液各 2mL, 用除盐水稀释至 100mL, 依次加入不同量的氨水, 调节成不同 pH 值的  $NH_4H_2C_6H_5O_7$  溶液, 再实测其游离  $H_3C_6H_5O_7$  溶液浓度比值为  $F_a$ , 即得到 3%  $H_3C_6H_5O_7$  的 pH- $F_a$  表。

在未调 pH 值时, 以质量百分数表示的柠檬酸浓度按式 (C10) 计算:

$$C_{H_3C_6H_5O_7} = \frac{0.1 \times a \times 210.4 \times 100}{V \times 1000} \quad (C10)$$

式中:  $C_{H_3C_6H_5O_7}$ ——柠檬酸浓度, %;

210.4—— $H_3C_6H_5O_7$  的摩尔质量;

$V$ ——所取  $H_3C_6H_5O_7$  溶液的体积, mL;

$a$ ——消耗 NaOH 标准溶液体积, mL;

$F_a$ ——未调 pH 值时  $H_3C_6H_5O_7$  溶液浓度, %。

用氨水调 pH 值后的  $H_3C_6H_5O_7$  浓度见表 C1。

表 C1 用氨水调 pH 值后的柠檬酸浓度

未调 pH 值	消耗 0.1mol/L NaOH mL	$F_a$	柠檬酸洗液浓度 (%)
1.9	11.1	0.28	3.1
2.53	10.3	0.30	
3.0	9.2	0.34	
3.71	7.5	0.41	

不同 pH 值 (不同  $NH_4OH$  浓度) 的  $F_a$  值见表 C2。

### C2.3 氢氟酸浓度的测定

#### C2.3.1 试剂

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 0.125g 甲基红和 0.085g 亚甲基蓝, 在研钵中研磨均匀后, 溶于 100mL 95% 乙醇溶液中。

c) 1mol/L NaOH 标准溶液。

d) 0.1mol/L NaOH 标准溶液。

e) 饱和氯化钾溶液。

表 C2 pH-Fa 表不同 pH 值 (不同  $\text{NH}_4\text{OH}$  浓度) 的 Fa 值

pH	Fa	pH	Fa
2.0	0.28	3.3	0.37
2.1	0.29	3.4	0.38
2.2	0.29	3.5	0.39
2.3	0.29	3.6	0.40
2.4	0.30	3.7	0.41
2.5	0.30	3.8	0.42
2.6	0.31	3.9	0.43
2.7	0.32	4.0	0.45
2.8	0.32	4.1	0.46
2.9	0.33	4.2	0.47
3.0	0.34	4.3	0.48
3.1	0.35	4.4	0.49
3.2	0.36	4.5	0.50

**C2.3.2 测定步骤**

**C2.3.2.1 浓氢氟酸浓度的确定:** 在塑料器皿中称取 1g~2g 氢氟酸 (为防止浓氢氟酸挥发, 可先在塑料器皿内加入少量除盐水与器皿一起称重)。将氢氟酸移入三角瓶中, 并淋洗塑料器皿, 使体积稀释至约 70mL, 加入 3.0mL 饱和氧化钾溶液, 2 滴酚酞乙醇溶液 (或混合指示剂) 用 1mol/L NaOH 滴定至微红色 15s 不消失 (用混合指示剂作指示剂时, 紫色消失即为终点)。以质量百分数表示的浓氢氟酸浓度按式 (C11) 计算:

$$C_{\text{HF}} = \frac{1 \times A \times 20}{G \times 1000} \times 100 \quad (\text{C11})$$

式中:  $C_{\text{HF}}$ ——浓氢氟酸浓度, %;

A——1mol/L NaOH 滴定体积毫升数, mL;

G——称取浓氢氟酸重量, g。

**C2.3.2.2 稀氢氟酸浓度的测定:** 取酸洗液 1mL~2mL, 稀释至 100mL, 加入 15mL 饱和氯化钾溶液, 加入 2 滴混合指示剂, 用 0.1mol/L NaOH 滴定至紫色消失为亮绿色即为终点。以质量百分数表示的稀氢氟酸浓度按式 (C12) 计算:

$$C_{\text{HF}} = \frac{0.1 \times A \times 20}{V \times 1000} \times 100 \quad (\text{C12})$$

式中:  $C_{\text{HF}}$ ——稀氢氟酸浓度, %;

A——0.1mol/L NaOH 滴定毫升数, mL;

V——取酸洗液体积毫升数, mL。

**C2.4 酸洗液中铁含量的测定**

**C2.4.1 悬浮铁的测定**

用 100mL 容量瓶取水样, 用快速定量滤纸过滤, 将悬浮物全部移入滤纸, 并用蒸馏水冲洗滤纸至无黄色为止, 然后将滤纸及悬浮物同时放入  $110^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干, 称至恒重记录滤纸及悬浮物重量为  $G_1$ 。悬浮铁含量按式 (C13) 计算:

$$C_{\text{悬浮铁}} = \frac{(G_1 - G_2) \times 1000}{100} \quad (\text{C13})$$

式中:  $C_{\text{悬浮铁}}$ ——酸洗液中悬浮铁含量, mg/L;

$G_2$ ——为滤纸在  $110^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  温度下烘干后的平均重量, mg。

### C2.4.2 盐酸中铁离子浓度的测定

含铁量高时,应稀释水样的含铁量在 20mg/L~100mg/L 之间,以便观察终点。

#### C2.4.2.1 试剂:

- a) 10% 磺基水杨酸钠;
- b) 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液;
- c) 0.1mol/L EDTA 标准溶液;
- d) 1+1 氨水;
- e) 1+1HCl。

**C2.4.2.2 测定步骤:**量取 5mL~10mL 经滤纸过滤后的酸洗液于 250mL 的三角瓶中,稀释至 100mL,用 1+1 氨水及 1+4HCl 调节 pH 值至 2~3 左右。加 1mL 10% 磺基水杨酸作指示剂,用 0.1mol/L EDTA 滴至红紫色消失,记下消耗量为  $a$ 。以质量百分数表示的  $\text{Fe}^{3+}$  浓度按式 (C14) 计算,再加入 3mL 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液加热至  $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ ,用 0.1mol/L EDTA 溶液滴至红紫色消失,记下消耗量为  $b$ 。以质量百分数表示的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度按式 (C15) 计算。

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{0.1 \times a \times 56}{V \times 1000} \times 100 \quad (\text{C14})$$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0.1 \times b \times 56}{V \times 1000} \times 100 \quad (\text{C15})$$

式中:  $C_{\text{Fe}^{3+}}$  ——酸洗液中  $\text{Fe}^{3+}$  含量, %;

$C_{\text{Fe}^{2+}}$  ——酸洗液中  $\text{Fe}^{2+}$  含量, %;

$a$  ——0.1mol/L EDTA 消耗数, mL;

$b$  ——0.1mol/L EDTA 消耗数, mL;

56 ——铁的摩尔质量;

$V$  ——所取水样数, mL。

### C2.4.3 柠檬酸 ( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 清洗液中全铁浓度的测定

#### C2.4.3.1 试剂:

- a) 0.5mol/L ( $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 标准溶液;
- b) 0.05mol/L EDTA 标准溶液;
- c) 40% KCNS 溶液;
- d) 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液。

**C2.4.3.2 测定方法:**取 5mL 试液,加入 4mL 0.5mol/L ( $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 用蒸馏水稀释至 100mL,加入 5mL 40% KCNS 溶液,用 0.05mol/L EDTA 标准溶液滴定至红色消失,记下 EDTA 消耗量  $V_1$  再加入 3mL 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液,加热至  $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$  用 0.05mol/L EDTA 标准溶液滴至红色消失,记下 EDTA 消耗量为  $V_2$  ( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 不干扰铁的测定,当溶液中铁的浓度较大接近终点时溶液呈橙色,终点不明显可酌情用蒸馏水稀释。以质量百分数表示的  $\text{Fe}^{3+}$  浓度按式 (C16) 计算,  $\text{Fe}^{2+}$  浓度按式 (C17) 计算:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{V_1 \times 0.05 \times 56}{5 \times 1000} \times 100 \quad (\text{C16})$$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{V_2 \times 0.05 \times 56}{5 \times 1000} \times 100 \quad (\text{C17})$$

式中:  $C_{\text{Fe}^{3+}}$ ——酸洗液中  $\text{Fe}^{3+}$  含量, %;

$C_{\text{Fe}^{2+}}$ ——酸洗液中  $\text{Fe}^{2+}$  含量, %;

$V_1$ 、 $V_2$ ——分别为 0.05mol/L EDTA 标准溶液消耗数, mL;

5——取样体积, mL;

56——铁的摩尔质量。

#### C2.4.4 氢氟酸洗液中 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 的测定

##### C2.4.4.1 试剂:

a) 10% 磺基水杨酸;

b) 25%  $\text{AlCl}_3$  溶液;

c) 5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

d) 0.05 mol/L EDTA 溶液。

**C2.4.4.2 测定步骤:** 在 250mL 三角瓶中, 先加入 100mL 蒸馏水, 放入 1mL~5mL 酸洗液, 加入 25%  $\text{AlCl}_3$  2mL, 混匀后用 1+1 氨水或 5mol/L ( $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 调节 pH 值至 2.0 左右, 加热至 30℃, 加入 10% 磺基水杨酸 5mL, 用 0.05mol/L EDTA 滴至紫色消失。记下消耗量  $a$  mL, 再加 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  5mL, 加热至 70℃ 继续用 0.05mol/L EDTA 滴定至黄色, 消耗量为  $b$  mL。以质量百分数表示的  $\text{Fe}^{3+}$  浓度按式 (C18) 计算,  $\text{Fe}^{2+}$  浓度按式 (C19) 计算:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{a \times 0.05 \times 56 \times 100}{V \times 1000} \quad (\text{C18})$$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{b \times 0.05 \times 56 \times 100}{V \times 1000} \quad (\text{C19})$$

式中:  $C_{\text{Fe}^{3+}}$ ——酸洗液中  $\text{Fe}^{3+}$  含量, %;

$C_{\text{Fe}^{2+}}$ ——酸洗液中  $\text{Fe}^{2+}$  含量, %;

$a$ 、 $b$ ——0.05mol/L EDTA 消耗数, mL;

$V$ ——取酸洗液体积, mL。

#### C2.5 酸洗液中铜离子浓度的测定

##### C2.5.1 试剂:

a) 氯化铵;

b) 紫尿酸铵指示剂;

c) 0.01mol/L EDTA 标准溶液;

d) 1+1 $\text{NH}_4\text{OH}$ ;

e) 1+4 $\text{HCl}$ 。

**C2.5.2 测定步骤** (酸洗液需经过滤除铁后再测): 酸洗液或氨洗液中溶解的铜, 以紫尿酸铵为指示剂进行络合滴定。取 10mL~15mL 试样 (沉积物含量较多时, 过滤后测定) 加入少量氯化铵 (约 0.5g), 用 1+1 $\text{NH}_4\text{OH}$  或 1+4 $\text{HCl}$  调节 pH 值至 7~8, 加入 0.4g 紫尿酸铵指示剂, 用 0.05mol/L EDTA 溶液滴定至玫瑰紫色, 记下消耗毫升数为  $a$ 。以质量百分数表示的酸洗液中铜离子浓度按式 (C20) 计算:

$$C_{\text{Cu}} = \frac{0.05 \times a \times 63.54 \times 100}{V \times 1000} \quad (\text{C20})$$

式中:  $C_{\text{Cu}}$ ——酸洗液中铜离子浓度, %;

$a$ ——消耗 0.05mol/L EDTA 标准溶液体积, mL;

$V$ ——量取酸洗或氨洗液的体积, mL;

0.05——EDTA 标准溶液的摩尔浓度;

63.54——铜的摩尔质量。

## C2.6 酸洗液内硅化合物测定方法

同碱洗液测定法。

## C2.7 酸洗液内沉积物含量测定方法

同碱洗液测定法。

## C2.8 氢氟酸酸洗废液中氟离子浓度的测定

用 PXD—2 通用离子计或其他型号离子计测定。

### C2.8.1 试剂

a) 标准溶液: 精确称取 20.9940g 经 140℃ ~ 150℃ 干燥的优级纯氟化钠, 溶于蒸馏水中, 稀释至 1000mL 贮于塑料瓶中, 此浓度即为  $5 \times 10^{-1} \text{mol/LF}^-$ 。

$10^{-2} \text{mol/LF}^-$ : 取  $5 \times 10^{-1} \text{mol/LF}^-$  20mL, 稀释至 1000mL;

$10^{-3} \text{mol/LF}^-$ : 取  $10^{-2} \text{mol/LF}^-$  100mL, 稀释至 1000mL;

$10^{-4} \text{mol/LF}^-$ : 取  $10^{-3} \text{mol/LF}^-$  100mL, 稀释至 1000mL;

$10^{-5} \text{mol/LF}^-$ : 取  $10^{-4} \text{mol/LF}^-$  100mL, 稀释至 1000mL;

$10^{-6} \text{mol/LF}^-$ : 取  $10^{-5} \text{mol/LF}^-$  100mL, 稀释至 1000mL。

b) 氟缓冲溶液: 1mol/L  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  - 2%  $\text{KNO}_3$  溶液: 称 294.11g  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 20g  $\text{KNO}_3$ , 用 1+1HCl 调 pH 值为 6, 稀释至 1000mL。

c) 定位溶液:

$10^{-2} \text{mol/LF}^-$  ( $\text{pF}_2$ ) 取  $5 \times 10^{-1} \text{mol/LF}^-$  20mL, 加缓冲液 300mL, 稀释至 1000mL;

$10^{-3} \text{mol/LF}^-$  ( $\text{pF}_3$ ) 取  $10^{-2} \text{mol/LF}^-$  100mL, 加缓冲液 300mL, 稀释至 1000mL;

$10^{-4} \text{mol/LF}^-$  ( $\text{pF}_4$ ) 取  $10^{-3} \text{mol/LF}^-$  100mL, 加缓冲液 300mL, 稀释至 1000mL;

$10^{-5} \text{mol/LF}^-$  ( $\text{pF}_5$ ) 取  $10^{-4} \text{mol/LF}^-$  100mL, 加缓冲液 300mL, 稀释至 1000mL;

$10^{-6} \text{mol/LF}^-$  ( $\text{pF}_6$ ) 取  $10^{-5} \text{mol/LF}^-$  100mL, 加缓冲液 300mL, 稀释至 1000mL。

C2.8.2 电极性能试验: 利用通用离子计测定, 不同浓度 NaF 标准溶液的 pF 与毫伏数的关系曲线, 1pF = 58mV, 即成直线关系, 说明电极性能是良好的。

C2.8.3 pF 与  $\text{F}^-$  关系式按式 (C21) 计算:

$$\text{pF} = -\log [\text{F}^-] \quad (\text{C21})$$

### C2.8.4 测量:

量取废酸液 1mL ~ 25mL (澄清过滤样) 加 15mL 缓冲液稀释至 50mL, 倒入塑料杯中, 放在磁力搅拌器上振荡搅拌, 将 pF 电极及甘汞电极插入被测溶液中。测量时, 将转换开关放在“粗调”按下测量键, 这时表计指示出读数, 按指示数选择好量程, 再把转换开关调至“细调”位置, 此时读数即为样品 pF 值。例如指针指在 0.84, 量程为 2, 那么 pF 值即为 2.84, 通过表 C3 查得  $\text{F}^-$  含量。

如读数  $\text{pF} = 2.84$ , 则说明 pF 在 2 ~ 3 之间, 由  $\text{pF} - \text{F}_M - \text{F}$  关系表查得 F 在 190mg/L ~ 19mg/L 之间, 再由  $\text{pF} - \text{F}$  关系表 (表 C3) 查得  $\text{pF} = 0.84$  时,  $\text{F}^- = 2746$ , 那么  $\text{pF} 2.84$  即为 27.46mg/L。如果水样取 25mL, 实际氟离子含量  $27.46 \times 2 = 54.92 \text{mg/L}$ 。

表 C3 pF - F<sub>M</sub> - F 关系

pF 读数	0	1	2	3	4	5	6
F <sub>M</sub>	1	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>
F 含量 (mg/l)	19000	1900	190	19	1.90	0.19	0.019

表 C4 pF 与 F 的含量关系

	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	1900	1857	1815	1773	1733	1693	1655	1617	1580	1544
0.1	1509	1475	1441	1408	1376	1345	1314	1285	1255	1227
0.2	1199	1172	1145	1119	1093	1068	1044	1020	9971	9745
0.3	9523	9306	9093	8886	8685	8487	8294	8105	7921	7741
0.4	7564	7391	7224	7059	6859	6741	6587	6437	6291	6148
0.5	6008	5871	5738	5607	5480	5354	5233	5115	4997	4883
0.6	4773	4665	4588	4454	4353	4254	4157	4062	3969	3880
0.7	3791	3705	3620	3538	3458	3378	3302	3226	3154	3082
0.8	3012	2943	2877	2810	2746	2685	2622	2563	2504	2447
0.9	2392	2337	2284	2233	2181	2132	2082	2037	1989	1944

C2.9 电导率的测定 (参阅 GB6908—86)

C2.10 pH 值的测定 (参阅 GB6908—86)

C3 EDTA 清洗液的测定

C3.1 EDTA 清洗液浓度的测定

C3.1.1 试剂:

- a) C (Zn<sup>2+</sup>) 0.05mol/L 锌标准溶液 (精确称取经 800℃ 灼烧至恒重的基准氧化锌 2.0345g, 用少许除盐水湿润, 加 1 + 1 盐酸至氧化锌溶解, 移入 500mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。);
- b) pH 值 = 10 ± 0.1 氨—氯化铵缓冲溶液;
- c) 铬黑 T 指示剂, 5% 乙醇溶液;
- d) 1 + 1 三乙醇胺。

C3.1.2 游离 EDTA 浓度的测定方法: 准确量取 1mL~2mL EDTA 清洗液于 250mL 锥形瓶中, 加 100mL 除盐水, 再加 10mL 氨—氯化铵缓冲溶液和 5mL 1 + 1 三乙醇胺, 加 4~6 滴铬黑 T 指示剂, 用锌标准溶液滴定至刚好呈红色, 记录锌标准液消耗体积 V。以质量百分数表示的游离 EDTA 浓度按式 (C22) 计算:

C<sub>EDTA</sub> = (V × C × 292 × 100) / (V<sub>EDTA</sub> × 1000) (C22)

式中: C<sub>EDTA</sub>——游离 EDTA 的浓度, %;  
C——锌标准溶液的浓度, C (Zn<sup>2+</sup>) mol/L;  
V——锌标准溶液的消耗体积, mL;  
V<sub>EDTA</sub>——所取 EDTA 清洗液体积, mL;  
292——EDTA (乙二胺四乙酸) 摩尔质量。

C3.1.3 总 EDTA 清洗液浓度的测定: 准确量取 1mL~2mL EDTA 清洗液于 250mL 锥形瓶中, 加 100mL 除盐水, 用 10mol/L NaOH 溶液调 pH 值至 13.0~13.5, 沉淀中析出铁, 加热煮沸。用中速滤纸过滤, 滤液留下, 沉淀用除盐水清洗 2~3 遍后弃去, 再用 1 + 1 HCl 溶液

调节滤液 pH 值至 2.0 以下, 用 10mol/L NaOH 溶液调 pH 值至 13.0~13.5, 重复沉淀和过滤操作 2~3 次, 直至滤液澄清透明为止。留下的滤液用 1+1HCl 溶液调节 pH 值至 10.0 左右, 加 5~10mL 氨—氯化铵缓冲溶液, 加 3~6 滴铬黑 T 指示剂, 用锌标准溶液滴定至刚好呈红色, 记录锌标准液消耗体积  $V$ 。以质量百分数表示的总 EDTA 清洗液浓度按式 (C23) 计算:

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{(V \times C \times 292 \times 100)}{V_{\text{EDTA}} \times 1000} \quad (\text{C23})$$

式中:  $C_{\text{EDTA}}$ ——总 EDTA 清洗液浓度, %;

$C$ ——锌标准溶液的浓度,  $C(\text{Zn}^{2+})$  mol/L;

$V$ ——锌标准溶液的消耗体积, mL;

$V_{\text{EDTA}}$ ——所取 EDTA 清洗液体积, mL;

292——EDTA (乙二胺四乙酸) 摩尔质量。

### C3.2 EDTA 清洗液中全铁离子含量的测定

#### C3.2.1 试剂:

- a) 10% NaOH;
- b) 1+4HCl;
- c) 分析纯过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ );
- d) 25% 过硫酸铵  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$  溶液;
- e) 1+1 氨水;
- f) 10% 磺基水杨酸溶液;
- g) 0.10mol/L EDTA 标准溶液;

h) 0.01mol/L EDTA 标准溶液, 此浓度的标准溶液不宜久置, 应随用随配, 取 0.1000 mol/L EDTA 标准溶液准确稀释 10 倍即可。

**C3.2.2 测定方法:** 准确吸取 EDTA 清洗液 1~5mL (视洗液中的铁的总含量而定) 注入 100mL 烧杯中, 加 30mL 热除盐水和 25% 过硫酸铵 5~25mL (以 1ml 样品加入 5ml 为基准), 再加 15mL 10% NaOH, 加热至沸后, 逐滴加入 2mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 稍冷后用定量滤纸倾泻过滤, 并用少量除盐水淋洗烧杯也并入滤纸中, 过滤后再用少量除盐水淋洗沉淀 2~3 次。然后用热的 1+1HCl 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 100mL 容量瓶中, 稀释至刻度后, 取其中 20mL 至 250mL 锥形瓶中, 加 80mL 除盐水, 用 1+1 氨水和 1+4HCl 调节 pH 值至 2~3, 加入 1mL 10% 磺基水杨酸作指示剂, 以 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至紫红色消失, 记录所消耗的 EDTA 体积  $V$ 。EDTA 清洗液中全铁离子含量按式 (C24) 计算:

$$\text{Fe}_{\text{总}} = \frac{0.01 \times V \times 56}{V_{\text{酸}} \times \frac{20}{100}} \times 1000 \quad (\text{C24})$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \% = \text{Fe} \% \times 1.38$$

式中:  $\text{Fe}_{\text{总}}$ ——清洗液中全铁离子含量, mg/L;

$V$ ——EDTA 标准溶液消耗的体积, mL;

$V_{\text{酸}}$ ——吸取的 EDTA 清洗液体积, mL;

56——Fe 的摩尔质量。

1.38——换算为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  系数值

#### C4 氨洗液的测定

##### C4.1 氨浓度的测定

###### C4.1.1 试剂:

- a) 1% 甲基橙指示剂;
- b)  $0.05\text{mol/L}$  ( $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 标准溶液。

**C4.1.2 测定手续:** 取氨溶液 10mL 于 250mL 三角瓶中, 用除盐水稀释至 100mL, 加入 2 滴甲基橙指示剂, 用  $0.05\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  标准溶液滴定至溶液呈橙色为止。以质量百分数表示的氨浓度按式 (C25) 计算:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{0.05 \times a \times 17 \times 100}{V \times 1000} \quad (\text{C25})$$

式中:  $C_{\text{NH}_3}$ ——氨浓度, %;

$a$ ——消耗  $0.05\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  标准溶液的体积数, mL;

$V$ ——量取氨洗液的体积, mL;

17——氨的摩尔质量。

##### C4.2 氨液中铜离子浓度的测定 (同酸洗液内铜离子浓度的测定)

##### C4.3 氨基磺酸含量的测定 (见 HG/T 2527—1993)

#### C5 钝化液浓度的测定

##### C5.1 $\text{NaNO}_2$ 浓度的测定

###### C5.1.1 试剂:

- a)  $1 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- b)  $0.05\text{mol/L}$  ( $1/5 \text{KMnO}_4$ ) 标准溶液;
- c)  $0.05\text{mol/L}$  [ $1/2\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] 标准溶液。

**C5.1.2 测定方法:** 在 300mL 三角瓶中加入 100mL 除盐水, 加 10mL  $1 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ , 并立即用  $0.05\text{mol/L}$  ( $1/5\text{KMnO}_4$ ) 滴定至微红, 稳定 2min (此  $\text{KMnO}_4$  不计量), 准确加入 15mL  $0.05\text{mol/L}$  ( $1/5\text{KMnO}_4$ ), 用移液管加入 5mL 钝化液 (移液管插入液面下, 再缓慢搅拌均匀)。待 5min 后再加入 10mL  $0.05\text{mol/L}$  [ $1/2\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ], 静置 5min 后, 用  $0.05\text{mol/L}$  ( $1/5\text{KMnO}_4$ ) 滴定过量  $0.05\text{mol/L}$  [ $1/2\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ], 消耗体积数为  $X$ 。以质量百分数表示的  $C_{\text{NaNO}_2}$  浓度按式 (C26) 计算:

$$C_{\text{NaNO}_2} = \frac{[(15 + X) - 10] \times 69.0 \times 0.05}{V \times 1000} \times 100 \quad (\text{C26})$$

式中:  $C_{\text{NaNO}_2}$ ——亚硝酸钠浓度, %;

69——亚硝酸钠的摩尔质量;

$X$ ——滴定时消耗  $0.05\text{mol/L}$  ( $1/5\text{KMnO}_4$ ) 的体积数, mL;

$V$ ——钝化液取样的体积, mL。

##### C5.2 联氨浓度的测定

###### C5.2.1 试剂:

- a)  $0.1\text{mol/L}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液;



- b) 0.05mol/L 碘标准溶液;
- c) 1%淀粉指示剂;
- d) 2mol/L NaOH 溶液;
- e) 1mol/L (1/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 溶液。

### C5.2.2 测定方法:

取二只 250mL 具磨口塞的三角瓶,一只加入待测试样 10mL,并用除盐水稀释至 100mL,另一只加入除盐水 100mL,各加入 2mol/L NaOH 溶液 2mL 用滴定管精确加入 10mL 0.05mol/L I<sub>2</sub> 标准溶液,充分混匀,置于暗处 3min,分别加入 1 mol/L (1/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 5mL,用 0.1mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液滴定过剩的 I<sub>2</sub> 在接近终点时(滴定至溶液呈浅黄色)加入 1mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色消失,记录 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的消耗量。联氨浓度按式 (C27) 计算:

$$C_{N_2H_4} = \frac{(b-a) \times 0.1 \times 8 \times 1000}{V} \quad (C27)$$

式中:  $C_{N_2H_4}$ ——测定的 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 浓度, mg/L;

$a$ ——试验中所消耗的 0.1mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液体积, mL;

$b$ ——滴定水样空白时消耗的 0.1mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的体积, mL;

$V$ ——所取试样的体积数, mL;

8——N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的摩尔质量。

## C5.3 乙醛含量的测试方法

### C5.3.1 试剂:

- a) 2mol/L (1/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);

b) 高铁标准溶液 (1mL 含 500μgFe<sup>3+</sup>), 称取 4.317g 硫酸高铁铵溶于 250mL 1mol/L 硫酸中,待全部溶解后转入 1 升的容量瓶中,用高纯水稀释至刻度并摇匀。

- c) 0.002mol/L (1/5KMnO<sub>4</sub>) 标准溶液:

1) 0.02mol/L (1/5KMnO<sub>4</sub>) 标准溶液的配制和标定。称取 3.3g 高锰酸钾溶于 1050mL 的蒸馏水中,缓慢煮沸 15min~20min,冷却后在暗处密封保存两周,以“4 号”玻璃过滤器过滤,滤液储于具有磨口塞的棕色瓶内。

以草酸钠作基准标定,称取经 105℃~110℃烘至恒重的基准草酸钠 0.2g (准确至 0.2mg),溶于 100mL 蒸馏水中,加 8mL 浓硫酸,用 50mL 滴定管以 0.02mol/L 高锰酸钾溶液滴定,近终点时,加热至 65℃,继续滴定至粉红色并保持 30s,同时做空白试验。

高锰酸钾标准溶液浓度按式 (C28) 计算:

$$C = \frac{G}{(a-b) \times 0.06700} \quad (C28)$$

式中:  $C$ ——高锰酸钾溶液的浓度, mol/L;

$G$ ——草酸钠的重量, g;

$a$ ——标定时消耗高锰酸钾的体积, mL;

$b$ ——空白试验时消耗高锰酸钾的体积, mL;

0.06700——1 mmol/L (1/2 草酸钠) 的克数。

2) 0.002mol/L 高锰酸钾标准溶液的配制。取 0.02mol/L 高锰酸钾标准溶液,用经煮沸冷却的纯水稀释 10 倍。其浓度不需标定,由计算而得出。

**C5.3.2 测定方法：**取 1mL 乙醛肟注入 250mL（或 200mL）容量瓶中，用纯水稀释至刻度。取稀释后的乙醛肟溶液 1mL 注入三角烧瓶中，加入 50mL 纯水，加入 0.5mL 2mol/L (1/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 的硫酸溶液和 10mL 高铁溶液，摇匀后置于 100℃ 沸水浴中准确加热 10min，充分冷却后加入 5mL 浓硫酸和 2mL 5mol/L (1/3H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) 溶液摇匀。用 0.002mol/L 高锰酸钾标准溶液滴定至溶液呈粉红色并保持 30min 不褪。记录高锰酸钾标准溶液的体积，同时做空白试验。

$$\text{乙醛肟含量 (\%)} = \frac{29.5 \times C \times (b - a)}{10 \times 1/250 \times 1} \quad (\text{C29})$$

式中：b——高锰酸钾消耗的体积，mL；

a——空白试验高锰酸钾消耗的体积，mL；

C——(1/5 高锰酸钾) 浓度，mol/L；

29.5——1/2 摩尔乙醛肟的克数。

**C5.4 水中二甲基酮肟含量的测定（容量分析法）**（见 DL/T 522.1-2-1993）

## C6 清洗废液的测定方法

### C6.1 化学需氧量重铬酸钾法（COD<sub>Cr</sub>）

#### C6.1.1 试剂

a) 重铬酸钾标准溶液（C 1/6K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.2500mol/L）：称取预先在 120℃ 烘干 2h 的基准或优级纯重铬酸钾 12.258g 溶于水中，移入 1000mL 容量瓶，稀释至标线，摇匀。

b) 试亚铁灵指示液：称取 1.485g 邻菲罗啉（C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O，1，10-phenanthroline），0.695g 硫酸亚铁（FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O）溶于水中，稀释至 100mL，贮于棕色瓶内。

c) 硫酸亚铁铵标准溶液 [ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ≈ 0.1mol/L ]：称取 39.5mL 硫酸亚铁铵溶于水中，边搅拌边缓慢加入 20mL 浓硫酸，冷却后移入 1000mL 的容量瓶中，加水稀释至标线，摇匀。临用前，用重铬酸钾标准溶液标定。

标定方法：准确吸取 10.00mL 重铬酸钾标准溶液于 500mL 锥形瓶中，加水稀释至 110mL 左右，缓慢加入 30mL 浓硫酸，混匀。冷却后，加入 3 滴试亚铁灵指示液（约 0.15mL），用硫酸亚铁铵溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 标准溶液按式 (C30) 计算：

$$C_{[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]} = \frac{0.2500 \times 10.00}{V} \quad (\text{C30})$$

式中：C——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；

V——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的用量，mL。

d) 硫酸—硫酸银溶液：于 2500mL 浓硫酸中加入 25g 硫酸银。放置 1~2 天，不时摇动使其溶解（如无 2500mL 容器，可在 500mL 浓硫酸中加入 5g 硫酸银）。

e) 硫酸汞：结晶或粉末。

f) 测定步骤：

1) 取 20.00mL 混合均匀的水样（或适量水样稀释至 20.00mL）置 250mL 磨口的回流锥形瓶中，准确加入 10.00mL 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 30mL 硫酸—硫酸银溶液，轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀，加热回流 2h（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 15mm×150mm 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，再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 5mL，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 30mg/L 时，应先把 0.4g 硫酸汞加入回流锥形瓶中，再加 20.00mL 废水（或适量废水稀释至 20.00mL），摇匀；以下操作同上。
- 2) 冷却后，用 90mL 水冲洗冷凝管壁，取下锥形瓶。溶液总体积不得少于 140mL，否则，因酸度太大，滴定终点不明显。
- 3) 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。
- 4) 测定水样的同时，以 20.00mL 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。

C6.1.3 化学需氧量按式 (C31) 计算：

$$\text{COD}_{\text{Cr}} (\text{O}_2, \text{mg/l}) = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 8 \times 1000}{V} \quad (\text{C31})$$

式中：C——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；

$V_0$ ——滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液用量，mL；

$V_1$ ——滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的用量，mL；

V——水样的体积，mL；

8——氧 ( $1/2\text{O}_2$ ) 摩尔质量，g/mol。

C6.2 pH 值的测定（见 GB 6904.1—86）

C6.3 悬浮物测定（见 GB/T 14415—1993）

C6.4 氟化物测定（同酸洗液的测定中氢氟酸酸洗液中氟离子浓度的测定）

## 附录 D

（标准的附录）

### 锅炉清洗废液的排放和处理

D1 新建锅炉启动前清洗排放水量的估算，见表 D1。

表 D1 新建锅炉启动前清洗排放水量的估算

锅炉出力及型式 (t/h)	清洗方案		清洗回路容积 (m <sup>3</sup> )	排放的废水量 (m <sup>3</sup> )	
				排入中和箱	排入混匀容器
420 汽包炉	单回路		220	2800	6400
640 汽包炉	双回路	第一回路	350	2450	8000
		第二回路	150	1050	
950 直流炉	单回路，分两阶段		550	3750	8800
950 直流炉	双回路	第一回路	500	5000	16800
		第二回路	550	5500	
1600 直流炉	双回路	第一回路	680	6800	21800
		第二回路	680	6800	
2650 直流炉	双回路	第一回路	550	5500	20000
		第二回路	700	7000	

D2 锅炉清洗废液的主要成分

锅炉清洗废液中的主要成分，按水中所含杂质对水体卫生标准的影响将杂质可分为三组。

- a) 无机物：主要是钙、镁和钠的硫酸盐和氯化物。
- b) 有毒物：主要是铁、铜和锌的盐类，含氟化合物和联氨。
- c) 有机物、铵盐、亚硝酸盐、硫化物：这些物质能被细菌氧化或直接氧化，其排放量应按水体的生物需氧量计算。

清洗废水的处理，使第二组的物质分离出来，使第三组物质氧化到允许的生物需氧量值，从而减少公害，达到废水排放标准。

D3 锅炉清洗废液的处理方法

清洗废液的处理方法详见表 D2。

表 D2 锅炉清洗废液处理方法简介

编号	项 目		处 理 方 法 概 要	
1	铁	pH 值为 10.5~11.0 时产生沉淀	pH 值 = 10 破坏铁的柠檬酸络合物	pH 值 = 11 破坏 $\text{Fe}^{3+}$ 的 EDTA 络合物 pH 值 = 13 破坏 $\text{Fe}^{2+}$ 的 EDTA 络合物
			为使铁彻底沉淀必须加入氧化剂 ( $\text{CaOCl}_2$ ) 将 $\text{Fe}^{2+}$ 转化为 $\text{Fe}^{3+}$	
	铜、锌	pH 值为 10.5~11.0 时产生沉淀	pH 值 > 11 破坏铜、锌的柠檬酸络合物 pH 值 > 13 形成易溶水的化合物，溶液中这些离子又全部被还原	
			为使铜、锌离子沉淀，可用硫化钠与这些离子作用形成难溶硫化物， $K_{\text{FeS}} = 6.3 \times 10^{-36}$ ， $K_{\text{ZnS}} = 1.6 \times 10^{-24}$	
2	联氨	①用 $\text{CaOCl}_2$ 处理。 ②用 $\text{NaOCl}$ 处理。 ③对于燃烧固体燃料的火力发电厂，建议将含 $\text{N}_2\text{H}_4$ 的溶液排入水力除灰系统，而对燃烧天然气、重油的火力发电厂，建议在曝气池内使溶液氧化。 ④臭氧氧化法：向联氨废液中通入臭氧处理		
3	氨	①用 $\text{CaOCl}_2$ 处理。 ②溶液加热时鼓空气可有效地除氨		
4	亚硝酸钠	① $\text{NH}_4\text{Cl}$ 处理。 ② $\text{CaOCl}_2$ 处理。 ③复合铵盐法处理 ④尿素分解法处理。 ⑤WT-1 处理。 ⑥酸处理法		
5	氟化物	① $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 处理。 ②石灰—磷酸盐法处理		

编号	项 目	处 理 方 法 概 要
6	化学耗氧量 COD	①柠檬酸洗废液可与煤粉一起送入炉膛进行焚烧，也可将废液与煤灰混合，排至灰场。 ②采用过氧化物分解 O <sub>2</sub> 。 ③氧化法：空气氧化、臭氧氧化和氧化剂氧化
7	生化 BOD 耗氧量	废水经过曝气池和生物过滤器进行生化处理
8	pH 值	利用盐酸或 NaOH 中和清洗后的废液至 pH 值为 6~9 排放
9	EDTA 回收	①采用直接硫酸法回收。 ②采用 NaOH 碱法回收
10	酸性处理	①将酸洗废液与碱洗废液相互中和，使 pH 值达 6~9。 ②常用的中和药剂有：纯碱、烧碱、氨水、石灰乳、碳酸钙等
11	碱性处理	①将碱洗废液与酸洗废液相互中和，使 pH 值达 6~9。 ②采用投药中和法。常用的中和药剂为工业用硫酸、盐酸和硝酸。 ③可用烟气中的 CO <sub>2</sub> 和 SO <sub>2</sub> 进行中和处理
12	油分处理	①破乳处理：常用的药剂有氯化钙、氯化钠、氯化镁等。常用的混凝剂和助凝剂有硫酸铝、聚合氯化铝、硫酸亚铁、三氯化铁、活化硅酸、聚丙烯酰胺等。 ②油水分离：通过破乳、凝聚处理，油珠和杂质生成絮凝，然后通过物理的方法使油水分层，油泥刮出，达到油水分离的效果。 ③水质净化：经破乳，油水分层后，再通过吸附、过滤

D4 废液的处理系统

废液的处理系统示意图 D1、D2、D3。

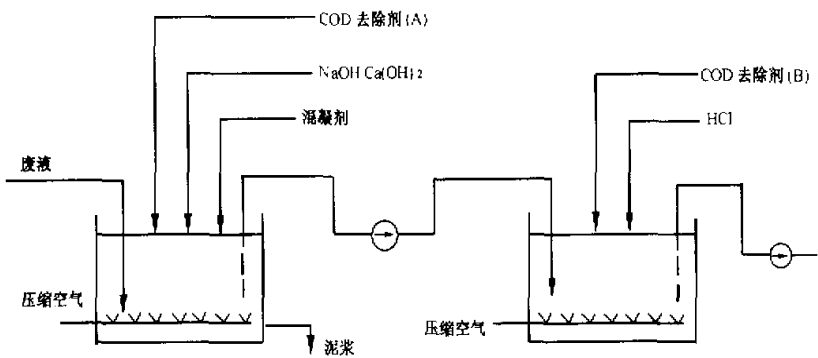


图 D1 清洗废液中有机物的处理方法

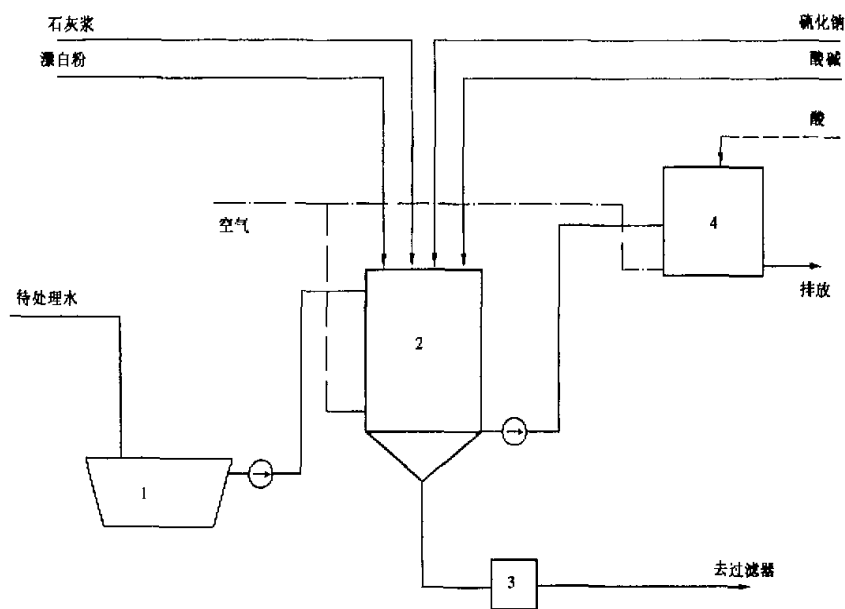


图 D2 设备化学清洗后的废水处理系统  
1—水箱；2—中和箱；3—泥渣沉淀箱；4—pH值调节箱

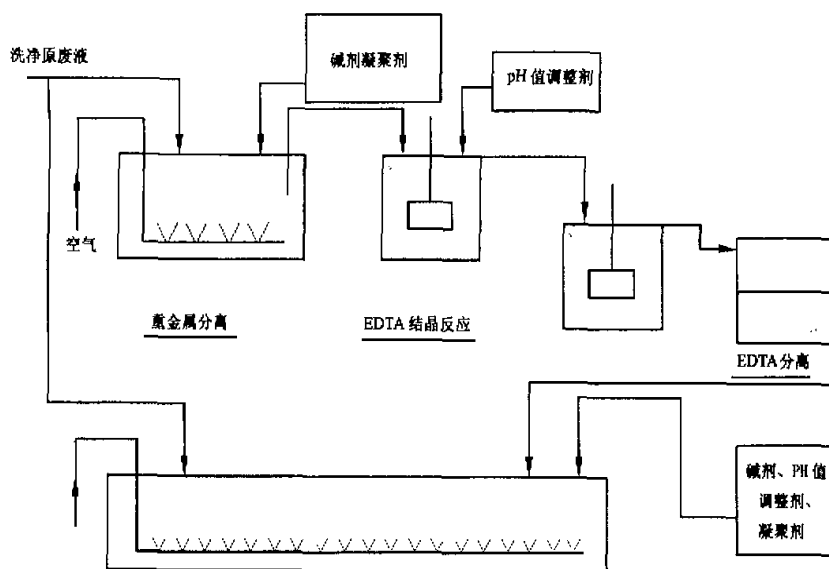


图 D3 回收 EDTA 和去除 COD 处理系统

附录 E  
(标准的附录)

清洗用药品(包括酸、碱、缓蚀剂、钝化剂)的产品质量标准及检验方法

E1 清洗用碱的质量标准

- E1.1 工业用氢氧化钠 GB 209—1993  
E1.2 工业碳酸钠 GB210—1992  
E1.3 工业碳酸氢钠 GB/T 1606—1998  
E1.4 工业磷酸三钠 HG/T 2517—1993  
E1.5 磷酸氢二钠 HG/T 2965—2000

E2 清洗用酸的质量标准

- E2.1 工业用合成盐酸 GB320—1993  
E2.2 浓硝酸 GB337—1984  
E2.3 工业硫酸 GB534—1989  
E2.4 工业磷酸 GB/T2091—1992  
E2.5 工业氨基磺酸 HG/T2527—1993  
E2.6 柠檬酸 ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ,  $C_6H_8O_7$ ) GB/T 8269—1998  
E2.7 工业氢氟酸 GB7744—1998  
E2.8 乙二胺四乙酸(EDTA)质量标准(见表 E1)

表 E1 乙二胺四乙酸(EDTA)质量标准

外观	白色结晶粉末
EDTA 含量 (%)	≥98.8
pH	2.2~2.3
灰分 (%)	≤0.3
水分 (%)	≤0.5

表 E2 几种常用的有机酸和无机酸对钢铁溶解能力的对比

酸的种类及浓度		溶解铁的质量浓度 (g/L)	酸的种类及浓度		溶解铁的质量浓度 (g/L)
无机酸	HCl 1%	7.5	有机酸	柠檬酸 1%	4.4
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1%	5.7		甲酸 1%	6.1
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1%	8.5		羟基乙酸 1%	3.7
	HNO <sub>3</sub> 1%	4.4		草酸 1%	6.2
	HF 1%	14		酒石酸 1%	3.7
	氨基磺酸 1%	2.9			

注：表中“%”均为溶质质量分数

E2.9 工业甲酸 GB/T 2093—1993

E2.10 各种清洗介质对不同成分垢的溶解能力，对铜铁溶解能力的对比见表 E2、表 E3、表 E4。

表 E3 几种酸洗液溶解锈垢能力的对比实验

酸洗液种类		质量分数 (%)	溶解锈垢的量 (g/L)	酸洗液种类	质量分数 (%)	溶解锈垢的量 (g/L)
盐 酸		5	39.6	EDTA 铵盐	6	6.0
磷 酸		19	6.0	柠檬酸铵	3	8.6
羟基乙酸		2	13.4	EDTA 铵盐	5	6.2

表 E4 不同清洗剂溶解垢的情况

1kg 纯清洗剂溶解水垢的质量 (kg)		水 垢 的 种 类						
		FeO	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	MgCO <sub>3</sub>
有机酸	EDTA	0.65	0.65	0.58	0.48			
	羟基乙酸	0.48	0.90	0.79	0.66	0.35	0.52	0.55
	羟基乙酸：甲酸 (2:1)	0.58	1.09	0.96	0.80		0.64	0.67
	柠檬酸	0.37	0.71	0.62	0.52		0.41	0.44
	甲 酸	0.79	1.50	1.32	1.10		0.87	0.92
	EDTA 四钠盐	0.37	0.72	0.63	0.53		0.41	0.44
无机酸	HCl	0.99	1.86	0.61	1.37	0.73	1.10	1.15
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.73	—	—	1.02	1.46	0.82	0.86
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.10	2.08	1.84	1.53	0.82	1.23	1.29
	HNO <sub>3</sub>	0.57	1.08	0.95	0.79	0.42	0.64	0.67
	氨基磺酸				0.53			0.44

E3 清洗用缓蚀剂质量标准

E3.1 缓蚀剂的质量评定

可按 DL/T 523—1993 盐酸酸洗缓蚀剂应用性能评价指标及浸泡腐蚀试验方法进行。

E3.2 部分国产缓蚀剂的产品特性

参见表 E5。

E3.3 硫脲质量指标



表 E5 国产缓蚀剂的产品

序号	缓蚀剂名称 项目	TPRI-1 型 <sup>1)</sup>	IS-129 <sup>1)</sup> IS-156 <sup>1)</sup>	LH872 多用 缓蚀剂	TPRI-3 型 <sup>1)</sup>	TPRI-5 型 <sup>1)</sup>	STP-369	TPRI 6 型 <sup>1)</sup>	CM-991 多用 缓蚀剂	Lam 826 多用 缓蚀剂
1	外观	浅黄色至棕色 液体	棕黄色液体	固体乳黄色粉末	棕黑色液体	棕黄色液体	棕褐色粘稠液体	棕色液体	淡黄色固体粉末	茶色液体
2	气味	无刺激气味	无恶臭	芳香味	稍有苦杏仁味	无刺激气味		无刺激性	无特殊气味	芳香味
3	毒性	实际无毒性	实际无毒性	无毒	实际无毒性	实际无毒性				LD <sub>50</sub> 1130mg/kg
4	水溶性	易分散	溶解性好		易分散	易分散	易分散	易分散		
5	酸溶性	易分散	溶解性好		易分散	易分散	易分散	酸和 EDTA 中 易分散		
6	可燃性	不燃烧		不燃		不燃烧			不燃不爆	不燃不爆
7	运动粘度 20℃ (mm <sup>2</sup> /s)						55~65			
8	相对密度		1.00 ± 0.02							1.06
9	固体含量 (%)		≥7				≥25			
10	pH 值			微碱性						微碱性
11	适用介质及 浓度 (%)	HCl≤8% <sup>3)</sup>	HCl≤8% <sup>3)</sup>	2)	HF≤3% <sup>3)</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>4)</sup> 或 HCl5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HF 柠 檬酸	EDTA ≤8% <sup>3)</sup>		
12	适用温度 (℃)	≤55	≤55		≤55	≤60		135 ± 5		
13	缓蚀剂添加量 (%)	0.3	0.3	0.11	≥0.3	0.3		≥0.5		
14	酸洗时间 (h)	≤20	≤6			≤6				
15	酸洗液中允许 Fe <sup>3+</sup> 浓度 (mg/L)	≤300			≤500			≤500		
16	酸洗液流速 (m/s)	≤0.5			≤0.5	≤0.5		≤0.5		
17	适用材料	碳钢、低合金 钢	碳钢、低合 合金钢	碳钢、低合金 钢	碳钢、低合金 钢、高合金钢		碳钢、低合金 钢			碳钢、低合金钢、 不锈钢、铜、铝

续表

序号	缓蚀剂名称项目	DDN-001	TPRI-8	TPRI-7	N-103	N-104	N-105	N-106	有缓-6
1	外观	棕色透明液体	棕褐色液体	棕褐色液体	橙色透明液体	棕黄色乳浊液	棕褐色粘稠液体	棕褐色液体	棕褐色均匀液体
2	气味			稍有苦杏仁味	芳香、苦杏仁味	芳香、苦杏仁味	无刺激气味	无刺激气味	
3	毒性	$LD_{50} > 10g/kg$ 实际无毒性		实际无毒性	实际无毒性	实际无毒性	实际无毒性	实际无毒性	
4	水溶性		易分散	易分散	溶解性好	溶解性好	易分散	易分散	
5	酸溶性	均匀透明	易分散	易分散	溶解性好	溶解性好	易分散	溶解性好	
6	可燃性				不燃	不燃			
7	运动粘度 20℃ ( $mm^2/s$ )				6	25	60	55~65	
8	相对密度	1.10~1.12			1	1	1	1	0.85~0.89
9	固体含量 (%)		$\geq 25$						
10	pH 值	9~10					微碱性	微碱性	
11	适用介质及浓度 (%)	柠檬酸铵 2%~4% pH3.0~4.0	柠檬酸 $\leq 3^{(3)}$	氨基磺酸 5% $^{(3)}$	HCl $\leq 8$	HCl $\leq 8$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5%~7%	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 3%~4%	EDTA 钠盐 3% (或 铵盐) pH 值 6~7
12	适用温度 (℃)	85~95	$\leq 90$	50~60	$\leq 55$	$\leq 55$	60~65	70~95	130 $\pm$ 10
13	缓蚀剂添加量 (%)	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
14	酸洗时间 (h)	6	8~10	—	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 8$	6
15	酸洗液中允许 Fe <sup>3+</sup> 浓度 (mg/L)	$< 1000mg/L$ 均未 发现局部腐蚀		$\leq 500$	$\leq 500$	$\leq 500$	$\leq 500$	$\leq 400$	
16	酸洗液流速 (m/s)	0.2~0.5	$\leq 0.5$	$\leq 0.5$	$< 1$	$< 1$	$< 2$	$< 2$	
17	适用材料	碳钢、合金钢 (包括奥氏体钢)	碳钢、合金钢 (包括奥氏体钢)	碳钢、低合金 钢、高合金钢	碳钢、低合 合金钢	碳钢、低合 合金钢	碳钢、低、高合 合金钢	碳钢、低、高合 合金钢	碳钢、低合金钢、 不锈钢、铜、铝

注：1) 电厂运行锅炉盐酸酸洗专用缓蚀剂；

2) 除硝酸外，适用盐酸、硫酸、氢氟酸、氨基磺酸、柠檬酸等多种酸和以盐酸—氢氟酸、羟基乙酸—甲酸—氯化氢铵等混酸；

3) 电厂酸洗专用缓蚀剂。

见表 E6。

E3.4 除油用的表面活性剂：最常用的是工业直链烷基苯磺酸钠阴离子表面活性剂和 OP 类的表面活性剂。质量应满足 GB/T 8447—1995 的要求。

表 E6 磺胺质量标准

项 目	单 位	一级品	二级品
外 观		白色细结晶	
含量, (干基) ≥	%	99	98
熔点, ≥	℃	175	170
水分, ≤	%	0.5	0.1
灰分, ≤	%	0.2	0.5

E4 钝化用药剂的质量标准

E4.1 氨水 (HG1—88—81)

E4.2 工业六偏磷酸钠 HG/T 2519—1993

E4.3 工业三聚磷酸钠 GB/T9983—1988

E4.4 乙醛肟

乙醛肟产品质量标准见表 E7。

表 E7 乙醛肟产品质量标准

指标名称	单 位	指 标
外观		无色透明液体
乙醛肟含量	%	≥30
乙醛含量	%	≤0.02
钠离子含量	%	≤0.0005
氯离子含量	%	≤0.0005

注：测定方法见附录 C6.3。

E4.5 二甲基铜肟

二甲基铜肟产品质量指标应符合表 E8 的要求。

表 E8 二甲基铜肟质量标准

项目名称	单 位	指 标
含量 (以氮含量计)	%	≥95
熔点范围	℃	58—62
氯化物 (以 Cl <sup>-</sup> 计)	%	≤0.002
硫酸盐 (以 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 计)	%	≤0.020

注：测定方法见 DL/T 511.1—DL/T 511.2。

E4.6 工业水合肼 (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 联氨)

E4.6.1 工业水合肼产品质量指标应符合表 E9 要求。

E4.6.2 水合肼含量的测定：

a) 试剂：

- 1 碳酸氢钠 (GB/T 640)；
- 2 硫酸 (GB/T 625)：1 + 5 溶液；
- 3 碘 (GB/T 675)：c (1/2I<sub>2</sub>) 0.1mol/L 标准滴定溶液。

表 E9 工业水合肼质量标准

指 标 名 称	单 位	指 标				
		80%水合肼			40%水合肼	
		优等品	一等品	合格品	一等品	合格品
水合肼 ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 含量, $\geq$	%	80.0	80.0	80.0	40.0	40.0
不挥发物含量, $\leq$	%	0.010	0.020	0.050	—	—
铁 (Fe) 含量, $\leq$	%	0.0005	0.0005	0.0005	—	—
重金属 (以 Pb 计) 含量, $\leq$	%	0.0005	0.0005	0.0005	0.001	—
氯化物 (以 Cl 计) 含量, $\leq$	%	0.001	0.003	0.005	0.02	0.05
硫酸盐 (以 $\text{SO}_4$ 计) 含量, $\leq$	%	0.0005	0.002	0.005	0.002	0.003

b) 测定步骤: 用带有磨口盖的称量瓶称取约 1g 试样, 精确至 0.0002g, 小心全部移入 250mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。用移液管移取 10mL (80%) 或 20mL (40%) 试验溶液, 置于 250mL 锥形瓶中, 加 20mL 水, 1mL 硫酸和 1g 碳酸氢钠, 摇匀。用碘标准滴定溶液滴定, 溶液出现微黄色并保持 1min 不消失即为终点。同时做空白试验。

以质量百分数表示的水合肼 ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 含量 ( $x_1$ ) 按式 (E1) 计算:

$$x_1 \approx \frac{(V - V_0) \times c \times 0.01252}{m \times \frac{V_1}{250}} \times 100 \quad \text{E1}$$

式中:  $x_1$ ——水合肼 ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 含量, %;

$V$ ——试验溶液消耗的碘标准滴定溶液的体积, mL;

$V_0$ ——空白溶液消耗的碘标准滴定溶液的体积, mL;

$V_1$ ——移取的试验溶液体积, mL;

$c$ ——碘标准滴定溶液的浓度, mol/L;

$m$ ——试料质量, g;

0.01252——与 1.00mL 碘标准滴定溶液 [ $c(1/2\text{I}_2) = 1.000\text{mol/L}$ ] 相当的, 以克表示的水合肼的质量。

#### E4.7 工业过氧化氢 GB 1616—1998

#### E5 酸洗废液处理用药

##### E5.1 次氯酸钠溶液 HG/T 2498—1993

##### E5.2 漂白粉化工部行业标准 HG/T 2496—1993

##### E5.3 生石灰

生石灰质量标准应符合表 E10 要求。

表 E10 生石灰质量标准

指 标 名 称	单 位	指 标
酸不溶物 ( $\text{SiO}_2$ ) 含量	%	$\leq 1.8$
氧化铁及氧化铝 ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ) 含量	%	$\leq 1.8$
氧化钙含量	%	$\geq 92.0$
氧化镁含量	%	$\leq 2.0$
磷 (P) 含量	%	$\leq 0.02$
硫 (S) 含量	%	$\leq 0.18$
粒度	mm	50~100