

水利电力部标准汇编

热力工程 3

运行

上册

水利电力出版社

14 火 力 发 电 厂

垢和腐蚀产物分析方法

**Analytical methods of scale and
corrosion products in fossil-fired
power station**

SD202-86

中华人民共和国水利电力部

关于颁发《火力发电厂垢和腐蚀产物 分析方法》的通知

(86)水电电生字第24号

为满足电力生产的需要,水利电力部西安热工研究所受部委托组织制订了《火力发电厂垢和腐蚀产物分析方法》(简称《方法》)。《方法》是经验的总结,经有关电力试验研究所、火力发电厂等单位反复验证,并经广泛征求意见和多次修改,于一九八五年十二月在西安审查定稿。《方法》中所述各分析方法能较为简便、快速、准确地测定火力发电厂热力设备及其系统内垢和腐蚀产物的化学成分。现将《方法》颁发,自一九八七年一月一日起执行。执行过程中如有修改意见,请函告西安热工研究所。

《方法》的部标准号为SD202-86。

一九八六年四月

目 录

SD202.1-86	通则	14-6
SD202.2-86	试样的采集	14-10
SD202.3-86	试样的分解	14-13
SD202.4-86	水分的测定	14-17
SD202.5-86	灼烧减(增)量的测定	14-18
SD202.6-86	氧化铁的测定	14-20
SD202.7-86	氧化铝的测定	14-24
SD202.8-86	氧化铜的测定	14-28
SD202.9-86	钙、镁氧化物的测定	14-32
SD202.10-86	二氧化硅的测定	14-39
SD202.11-86	磷酸酐的测定	14-43
SD202.12-86	硫酸酐的测定——硫酸钡光度法	14-46
SD202.13-86	硫酸酐的测定——铬酸钡光度法	14-50
SD202.14-86	盐垢试样溶液的制备	14-53
SD202.15-86	盐垢中碱性物质的测定	14-55
SD202.16-86	盐垢中氯化物的测定	14-58
SD202.17-86	盐垢中氧化钠的测定	14-60
SD202.18-86	盐垢中其他成分的测定	14-64
SD202.19-86	碳酸盐垢中二氧化碳的测定	14-64

参 考 方 法

SD202.C1-86	氧化锌的测定	14-66
SD202.C2-86	氧化铜的测定——碘量法	14-69

附 录

附录A	垢和腐蚀产物化学成分的简易鉴别方法	14-72
附录B	人工合成试样的测定	14-74
附录C	锅炉炉管结垢量的测定	14-78
附表	元素与分子量的相互换算系数	14-81

General rule

《火力发电厂垢和腐蚀产物分析方法》(以下简称《方法》)中所述分析方法,用于测定火力发电厂热力系统内聚集的水垢、盐垢、水渣和腐蚀产物的化学成分,也适用于测定某些化学清洗液中溶解了的垢和腐蚀产物的有关成分

1 总则

1.1 使用《方法》的人员,应掌握各分析方法的基本原理和有关操作技能,并能对测定结果进行计算和校核。

1.2 使用《方法》的试验室,应配备化学分析用的一般仪器和设备(详见《火力发电厂水、汽试验方法》中的规定)。

1.3 《方法》中有的测定项目列有两种分析方法,各厂可根据本厂试验室条件选用。列入《方法》中的“参考方法”为试行方法,供各厂选用。

2 一般规定

2.1 《方法》中一些名词、术语的含义如下:

水垢(Scale):自水溶液中直接析出并附着在金属表面的沉积物。

盐垢(Deposit-forming impurities in steam):锅炉蒸汽中含有的盐类(杂质)在热力设备中析出并形成的固体附着物。

水渣 (Sludge): 在炉水中生成的沉积物, 而且呈悬浮状态存在于炉水中。

腐蚀产物 (Corrosion products): 金属与周围介质发生化学反应或电化学反应的产物。《方法》中测定的腐蚀产物为聚集于热力设备管壁上的固体附着物。

试样和分析试样 (Sample and Analytical sample): 从热力设备中采集到的样品称为试样。经过加工 (破碎、缩分、研磨) 制得的样品称为分析试样。实际使用中, 在无需特别指明的情况下, 分析试样也常称试样。

试样的分解 (Decompose of sample): 用化学方法将固体试样分解, 使待测定的成分 (元素) 溶解到溶液中的过程。

多项分析试液 (The sample solution for multicomponent analysis): 用试样分解方法将固体试样分解制备成供分析用的溶液, 可用于垢和腐蚀产物的各种化学成分测定。

人工合成试液 (样) (Artificial sample): 利用标准溶液或标准物质, 模拟垢和腐蚀产物的主要成分, 人为配制的已知成分含量的试液 (样)。

注: 水垢、水渣、腐蚀产物、淤泥、粘泥统称为水相析出沉积物 (Water-forming deposits)。

2.2 《方法》中对仪器校正、试剂纯度、空白试验和空白水的要求, 炭化、恒重、试剂配制方法, 溶液浓度表示方法, 有效数字取位、试剂加入量等的规定均与《火力发电厂水、汽试验方法》相同。

制作工作曲线时, 要用移液管准确吸取标准溶液, 标准溶液的体积数一般应保持三位有效数字。

2.3 《方法》中规定的测定结果的误差范围称为允许差（允许误差）。它是指同一试液（样）的两次平行测定结果的允许最大误差。超过允许差的测定值作废，应重新测定。

2.4 《方法》中使用的计量单位为法定计量单位。各项测定结果应换算成高价氧化物的百分含量表示。

2.5 全分析结束时，首先应检查数据的计算是否有误，然后，按下述方法对分析结果进行简单的校核。

a. 计算各项分析结果（百分含量表示）的总和（ $\sum x\%$ ）。

b. 进行灼烧减（增）量（ $S\%$ ）的校正。

经过校正之后，各项分析结果的总和应在 $100 \pm 5\%$ 之内，即

$$\sum x \pm S = 100 \pm 5\%$$

注：灼烧减（增）量为 450°C 和 900°C 下的灼烧减（增）量之和。

3 垢和腐蚀产物分析的任务

热力设备一旦发生结垢和腐蚀，将严重地危害热力设备的安全、经济运行。为了解垢和腐蚀产物的成分和形成原因，必须对它们进行分析，提供可靠的数据，以便正确地采取防止结垢和腐蚀的措施或进行有效的化学清洗。

4 垢和腐蚀产物的分析程序

《方法》中，由于各个测定项目是独立进行的，一般说来，对测定的前后顺序无特殊要求，各测定项目可同时进行。其中，关于氧化钙、氧化镁的测定，由于选用方法和加掩蔽剂的数量与氧化铁、氧化铜的数量有关，通常，测定氧化铁、氧化铜之后，再进行氧化钙、氧化镁的测定。在盐垢分析中，为了减少空气中二氧化碳的影响，制备好待测试液

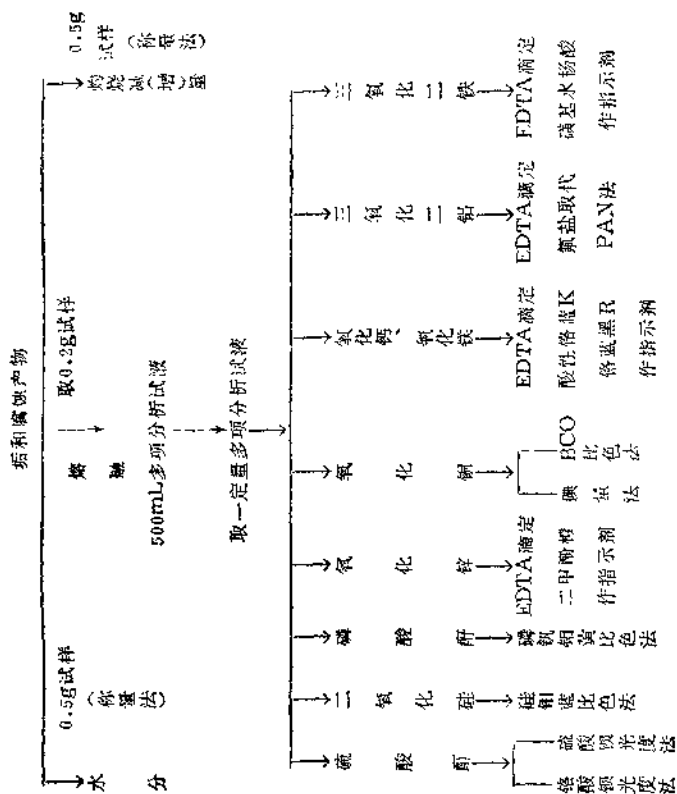


图 1-1 垢和腐蚀产物分析程序

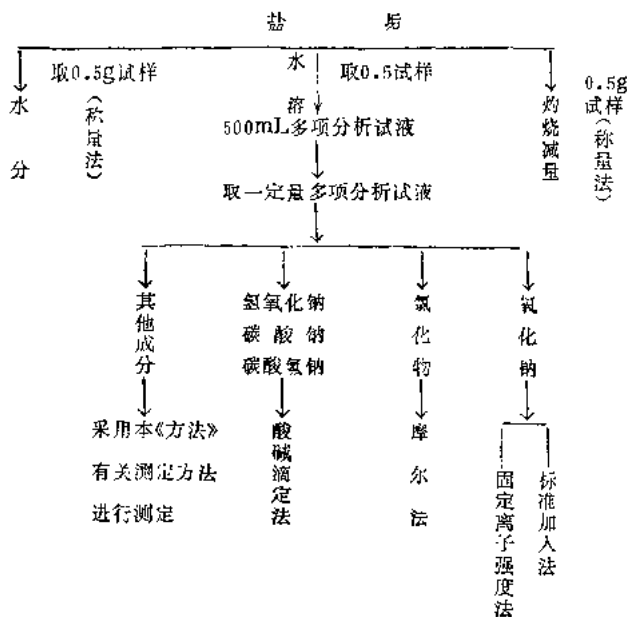


图 1-2 盐垢分析程序

后，应立即测定碱、碳酸盐和重碳酸盐含量。垢和腐蚀产物的分析程序如图1-1所示。盐垢分析程序如图1-2所示。

试样的采集

SD 202.2-86

Grab sampling

本方法适用于在热力设备内采集垢和腐蚀产物试样，也适用于热力设备割管后采集试样。

1 概要

为保证分析结果如实地反应热力设备的结垢和腐蚀情况，先决条件之一就是采集有代表性的试样。垢和腐蚀产物通常是非均匀性的物质，在热力设备内的分布往往很不均匀。要采集有充分代表性的试样，必须认真、细致，并严格遵守有关规定。

2 试样采集部位

原则上说，在热力设备中，凡是垢和腐蚀产物聚集的地方，就是试样采集部位。但是，由于热力设备种类繁多，参数不一致，热力系统内的结垢或腐蚀可能在多处发生。所以，为了采集最有代表性的试样，采样部位应由化学人员根据热力设备腐蚀、结垢的实际情况，热力设备的运行工况和历史状况来确定。

此外，试样采集部位的确定，还应遵循有关规程、制度的规定和要求。

3 采集试样的原则和方法

为了获得具有代表性的试样，采集试样时应遵守如下规定：

3.1 试样的代表性：当取样部位的热负荷相同，或者为对称部位时，可以多点采集等量的单个试样，混合成平均样。对同一部位，若垢和腐蚀产物的颜色、坚硬程度明显不同，则不能采集混合试样，而应分别采集单个试样。

3.2 采集试样的数量：在条件允许的情况下，采集试样的质量应大于4g，尤其是呈片状、块状等不均匀的试样，

更应多取试样，一般取样质量应大于10g。

3.3 采集试样的工具：采集不同热力设备中聚集的垢和腐蚀产物时，应使用不同的采样工具。常用的采样工具有普通碳钢或不锈钢特制的小铲，其他非金属片、竹片、毛刷等。使用采样工具时要注意工具应结实、牢靠，不可过分地尖硬，以防止采样时工具本身及金属管壁损坏，造成带入金属屑或其他异物而“污染”试样。

3.4 刮取试样：在一般情况下，垢和腐蚀产物试样是在热力设备检修或停机时，以人工刮取或割管后人工刮取获得。刮取试样时，可用硬纸或其他类似的物品承接试样，随后装入专用的广口瓶中存放，并粘贴标签。注明设备名称、设备编号、取样部位、取样日期、取样人姓名等事项。

3.5 挤压采样：若试样不易刮取，可用车床先将试样管的外壁切削薄，然后放在台钳上挤压变形，使附着在管壁上的试样脱落，取得试样。

4 分析试样的制备

一般情况下垢和腐蚀产物的试样数量不多，颗粒大小也差别不大，因此，可直接破碎成1mm左右的试样，然后用四分法将试样缩分。取一份缩分后的试样(一般不少于2g)，放在玛瑙研钵中研磨细。对于氧化铁垢、铜铁垢、硅垢、硅铁垢等难溶试样，应磨细到试样能全部通过0.1192mm(120目)筛网；对于钙镁垢、盐垢、磷酸盐垢等较易溶试样，磨细到全部试样能通过0.149mm(100目)筛网即可。

制备好的分析试样，应装入粘贴有标签的称量瓶中备用。其余没有磨细的试样，应放回原来的广口瓶中妥善保管，供复核校对使用。

试样的分解

SD 202.3-86

Sample decomposition

本方法适用于碳酸盐垢、磷酸盐垢、硅酸盐垢以及氧化铁垢、铜垢等垢和腐蚀产物试样的分解。

1 概要

试样的分解是分析过程中重要的步骤，其目的在于将试样制备成便于分析的溶液。分解试样时，试样溶解要完全，且溶解速度要快，不致造成待分析成分损失及引入新的杂质而干扰测定。常用试样分解方法有酸溶法和熔融法两种，应针对试样种类，选择分解试样的方法。

2 酸溶样法

2.1 试样经盐酸或硝酸溶解后，稀释至一定体积成为多项分析试样。本方法对大多数碳酸盐垢、磷酸盐垢，可以完全溶解，但对于难溶的氧化铁垢、铜垢、硅垢，往往留有少量酸不溶物，可以用碱溶法，将酸不溶物溶解，再与酸溶液合并，并稀释至一定体积，成为多项分析试液。

2.2 称取干燥的分析试样 0.2g (称准至 0.2mg)，置于 100~200mL 烧杯中，加入 15mL 浓盐酸 (对碳酸盐垢试样应缓缓地加入，防止反应过于剧烈而产生溅失)，盖上表面皿加热至试样完全溶解。若有黑色不溶物，可加浓硝酸 5mL，继续加热至接近干涸，驱赶尽过剩的硝酸 (红棕色的二氧化氮基本驱赶完全)，冷却后加盐酸溶液 (1+1) 10mL，

温热至干涸的盐类完全溶解，加蒸馏水 100mL。若溶液透明，说明试样已完全溶解。将溶液倾入 500mL 容量瓶，用蒸馏水稀释至刻度，所得溶液为多项分析试液。

若经上述加硝酸处理后仍有少量酸不溶物，可按下列 a. 法测定酸不溶物含量，也可按下列 b. 法完成多项分析试样的制备。

a. 酸不溶物的测定：将酸不溶物过滤出，用热蒸馏水洗涤干净（用 5% 硝酸银溶液检验应无氯离子）。将滤液和洗涤液收集于 500mL 容量瓶，用蒸馏水稀释至刻度，所得溶液为多项分析试液。

将洗净的酸不溶物连同滤纸放入已恒重的坩埚中，在电炉上彻底炭化，然后放入 800~850℃ 高温炉中灼烧 30min，取出坩埚，在空气中稍冷后移入干燥器中冷却至室温称量，如此反复操作直至恒重。酸不溶物（ x ）的含量（%）按下式计算：

$$x = \frac{W_1 - W_2}{G} \times 100\%$$

式中 W_1 —— 坩埚和酸不溶物的总质量，g；

W_2 —— 坩埚质量，g；

G —— 试样质量，g。

b. 用碱熔法将酸不溶物分解：将酸不溶物过滤出，用热蒸馏水洗涤数次。将滤液和洗涤液一并倾入 500mL 容量瓶中，洗净的酸不溶物连同滤纸放入坩埚中，经炭化、灰化后，按 3.2 条或 4.2 条所述操作，将酸不溶物分解，把熔融物提取液合并于上述 500mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，所得溶液为多项分析试液。

3 氢氧化钠熔融法

3.1 试样经氢氧化钠熔融后，用热蒸馏水提取，用盐酸酸化、溶解，制成多项分析试液。本方法对许多垢和腐蚀产物都有较好的分解效果。

3.2 称取干燥的分析试样 0.2g (称准至0.2mg)，置于盛有1g氢氧化钠的银坩埚中，加1~2滴酒精润湿，在桌上轻轻地震动，使试样粘附在氢氧化钠颗粒上。再覆盖2g氢氧化钠，坩埚加盖后置于50mL瓷坩埚或瓷盘，放入高温炉中，由室温缓慢升温至700~750℃，在此温度下保温20min。取出坩埚，并冷却至室温，将银坩埚放入聚乙烯杯中，加约20mL煮沸的蒸馏水于坩埚中。杯上盖表面皿，在水浴里加热5~10min，充分地浸取熔块。待熔块浸散后，取出银坩埚，用装有热蒸馏水的洗瓶冲洗干坩埚内、外壁及盖。边搅拌，边迅速加入20mL浓盐酸，再继续在水浴里加热5min。此时熔块安全溶解，溶液透明。将此溶液冷却后，倾入500mL容量瓶，用水稀释至刻度，所得溶液为多项分析试液。

试液中若有少量不溶物时，可将已溶解的透明清液倾入500mL容量瓶中，再加3~5mL浓盐酸和1mL浓硝酸，继续在沸水浴里加热溶解不溶物，待所有不溶物完全溶解后，将此溶液合并于500mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。

4 碳酸钠熔融法

4.1 试样经碳酸钠熔融分解后，用水浸取熔融物，加酸酸化制成多项分析试液。本法虽然费时较多，而且需用铂坩埚，但分解试样较为彻底，是常用的方法。

4.2 称取干燥的试样 0.2g (称准至0.2mg)，置于装

有1.5g研细的无水碳酸钠的铂坩埚中，用铂丝把碳酸钠和试样混匀，再用0.5g碳酸钠将试样覆盖。坩埚加盖后置于50mL瓷坩埚内，放入高温炉中，由室温缓慢升温至 $950 \pm 20^\circ\text{C}$ ，在此温度下熔融2~2.5h。取出坩埚，冷却至室温，将铂坩埚放入聚乙烯杯中，加70~100mL煮沸的蒸馏水，置于沸水浴上加热10min以浸取熔块，待熔块浸散后，用装有热蒸馏水的洗瓶冲洗坩埚内、外壁及盖。边搅拌熔块，边迅速加入10~15mL浓盐酸，再在水浴里加热5~10min。此时，溶液应清澈、透明，冷却至室温后倒入500mL容量瓶。用蒸馏水稀释至刻度，所得溶液为多项分析试液。

试液中若有少量不溶物，可按照3.2条所述加盐酸和硝酸的有关操作进行处理，直到不溶物完全溶解。

注：试样分解的方法除了上述几种外，还有其他方法。其中值得推荐的方法之一是偏硼酸锂熔融法。该法溶样较为彻底、快速，而且制成的待测试液除可供测定铁、铅、钙、镁、铜等氧化物外，还可供测定氧化钠、氧化钾。有的资料介绍，该法的熔融物不易浸取，为此可增加使熔融物在坩埚壁上形成薄层和骤冷的操作，以加快熔融物浸取，其操作步骤如下：

称取干燥的分析试样0.2g(称准至0.2mg)，置于称量瓶中，加入0.5g偏硼酸锂，搅拌均匀。将混合物置于已铺有一层偏硼酸锂的铂坩埚中，并在混合物上盖一层偏硼酸锂，此两部分偏硼酸锂约为0.5g。坩埚加盖后放入高温炉，逐渐升温至 $980 \pm 20^\circ\text{C}$ ，保持15~20min，取出铂坩埚，趁熔融物还是液态时，摇动铂坩埚，使熔融物分布在坩埚壁上，形成薄层，并立即将坩埚底部浸入水中骤冷，使熔融物爆裂。再加数滴蒸馏水，水将渗入到裂缝中。

将坩埚盖和坩埚放入100mL玻璃烧杯中，在铂坩埚内放一根磁力搅拌棒，加入70~80℃盐酸溶液(1+1)25mL，把烧杯放在能加热的磁力搅拌器上，在加热情况下搅拌10min，待熔融物完全溶解后，用