

# 化学清洗缓蚀剂应用性能评价指标及试验方法

标准编号：DL/T 523-2007

标准状态：现行

替代情况：DL/T 523-1993

实施日期：2007-12-01

发布部门：中华人民共和国国家发展和改革委员会

## 1 范围

本标准规定了火力发电机组和蒸汽动力设备化学清洗缓蚀剂应用性能的评价指标和评价试验方法。

本标准适用于化学清洗缓蚀剂应用性能的评价和缓蚀机理的研究，同时适用于化学清洗缓蚀剂的质量验收。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 18590 金属和合金的腐蚀 点蚀评定方法

GB/T 794 火力发电厂锅炉化学清洗导则

GB/T 957 火力发电厂凝汽器化学清洗及成膜导则

## 3 缓蚀剂的应用性能评价指标

### 3.1 锅炉化学清洗缓蚀剂应用性能评价指标

#### 3.1.1 通用指标

缓蚀剂的性能通用指标包括溶解分散性、热稳定性、氧化性物质  $Fe^{3+}$  浓度的影响等通用指标。通用指示见表 1。

表 1 缓蚀剂性能评价通用指标

| 序号 | 项目                    | 指标   | 等级 |
|----|-----------------------|--|----|
| 1  | 溶解分散性                 | 试验时间内不分层，无沉淀                               | 合格 |
| 2  | 热稳定性                  | 24h 静态腐蚀速率不于 $1.5g(m^2 h)$ ,金属表面无局部腐蚀或点蚀   | 合格 |
| 3  | 氧化性物质 $Fe^{3+}$ 浓度的影响 | 清洗液中 $Fe^{3+}$ 浓度为 $300mg/L$ ,金属表面无局部腐蚀或点蚀 | 合格 |

#### 3.1.2 腐蚀速率指标

评价缓蚀剂的腐蚀速率时，试片材质应与被清洗设备的材质相同。试验方法可以采用失重法，也可以采用电化学试验方法(参见附录 A)。各缓蚀剂的静态和动态腐蚀速率评价指标见表 2~表 6。

表 2 盐酸缓蚀剂的腐蚀速率指标

| 序号 | 项目       | 指标              | 等级 |
|----|----------|-----------------|----|
| 1  | 静态腐蚀速率 a | $<1.5g/(m^2 h)$ | 合格 |

|   |          |                          |    |
|---|----------|--------------------------|----|
| 2   | 动态腐蚀速率 b | <8.0g/(m <sup>2</sup> h) | 合格 |
| a 静态试验条件：5%HF+0.3%缓蚀剂在 50℃±2℃温度条件下试验 6h。<br>b 动态试验条件：5%HF+0.3%缓蚀剂，初始 Fe <sup>3+</sup> 浓度为 300mg/L,流速为 0.5m/s,温度为 50℃±2℃，试验时间为 6h。 |          |                          |    |

表 3 氢氧酸缓蚀剂的腐蚀速率指标

| 序号  | 项目       | 指标                       | 等级 |
|---|----------|--------------------------|----|
| 1   | 静态腐蚀速率 a | <1.0g/(m <sup>2</sup> h) | 合格 |
| 2   | 动态腐蚀速率 b | <6.0g/(m <sup>2</sup> h) | 合格 |
| a 静态试验条件：2%HF+3%缓蚀剂在 50℃±2℃温度条件下试验 4h。<br>b 动态试验条件：2%HF+3%缓蚀剂，初始 Fe <sup>3+</sup> 浓度为 300mg/L,流速为 1.0m/s,温度为 50℃±2℃，试验时间为 4h。 |          |                          |    |

表 4 EDTA 缓蚀剂的腐蚀速率指标

| 序号   | 项目       | 指标                       | 等级 |
|--|----------|--------------------------|----|
| 1  | 静态腐蚀速率 a | <1.5g/(m <sup>2</sup> h) | 合格 |
| 2  | 动态腐蚀速率 b | <3.0g/(m <sup>2</sup> h) | 合格 |
| a 静态试验条件：①8%EDTA+3%缓蚀剂,初始 pH 值为 9.0~9.5, 在 135℃±5℃温度条件下试验 6h。②8%EDTA+3%缓蚀剂，初始 pH 值为 5.0~6.0, 在 90℃~95℃温度条件下试验 6h。根据所使用的清洗条件选择上述试验条件，并在报告中注明所采用的试验条件。<br>b 动态试验条件：8%EDTA+3%缓蚀剂，初始 pH 值为 5.0~6.0, 初始 Fe <sup>3+</sup> 浓度为 300mg/L,流速为 0.5m/s,温度为 90℃±95℃，试验时间为 6h。 |          |                          |    |

表 5 氨基磺酸缓蚀剂的腐蚀速率指标

| 序号   | 项目       | 指标                       | 等级 |
|--|----------|--------------------------|----|
| 1  | 静态腐蚀速率 a | <1.0g/(m <sup>2</sup> h) | 合格 |
| 2  | 动态腐蚀速率 b | <6.0g/(m <sup>2</sup> h) | 合格 |
| a 静态试验条件：8%氨基磺酸+0.3%缓蚀剂，在 55℃±2℃温度条件下试验 4h。<br>b 动态试验条件：8%氨基磺酸+0.3%缓蚀剂，初始 Fe <sup>3+</sup> 浓度为 300mg/L,流速为 0.5m/s,温度为 55℃±2℃，试验时间为 4h。 |          |                          |    |

表 6 柠檬酸缓蚀剂的腐蚀速度指标

| 序号   | 项目       | 指标                       | 等级 |
|--|----------|--------------------------|----|
| 1  | 静态腐蚀速率 a | <1.0g/(m <sup>2</sup> h) | 合格 |
| 2  | 动态腐蚀速率 b | <6.0g/(m <sup>2</sup> h) | 合格 |
| a 静态试验条件：5%柠檬酸+0.3%缓蚀剂，用氨水调整 PH 值为 3.5~4.0, 在 95℃±2℃温度条件下试验 6h。<br>b 动态试验条件：5%柠檬酸+0.3%缓蚀剂，用氨水调整 PH 值为 3.5~4.0, 初始 Fe <sup>3+</sup> 浓度为 300mg/L,流速为 0.5m/s,温度为 95℃±2℃，试验时间为 6h。 |          |                          |    |

### 3.2 铜缓蚀剂的应用性能评价指标

评价缓蚀剂的腐蚀速度时，应同时采用与被清洗设备的材质的铜试样材料和 20 号钢进行试验；凝汽器清洗铜缓蚀剂应符合表 7 规定的指标。

表 7 铜缓蚀剂的应用性能评价指标

| 序号 | 项目        | 指标                       | 等级 |
|----|-----------|--------------------------|----|
| 1  | 溶解分散性     | 试验时间内不分层，无沉淀             | 合格 |
| 2  | 铜试样静态腐蚀速率 | <0.3g/(m <sup>2</sup> h) | 合格 |

|  |                 |                          |    |
|--|-----------------|--------------------------|----|
| 3  | 20 号钢静态腐蚀<br>速率 | <1.5g/(m <sup>2</sup> h) | 合格 |
| 注 1:盐酸试验条件: 3%HCl+0.3%缓蚀剂, 在 30℃±2℃温度条件下试验 4h。<br>注 2: 氨基磺酸清洗试验条件: 8%氨基磺酸+0.3%缓蚀剂, 在 55℃±2℃, 试验时间为 4h。 |                 |                          |    |

#### 4 试验方法

##### 4.1 静态腐蚀试验方法

###### 4.1.1 试验条件

###### 4.1.1.1 仪器

a)分析天平, 感量 0.1mg; b)游标卡尺, 精度 0.02mm; c)恒温水浴锅, 控温±2℃; d)高压釜; e)酸碱滴定仪器及其他常用玻璃仪器等; f)电吹风机; g)干燥器; h)温度计, 测量范围为 0℃~100℃, 测量精度 0.5℃; i)量筒和滴定管; j)放大镜, 10 倍; k)烧杯, 500mL(评价氢氟酸缓蚀剂使用塑料烧杯); l)回流冷凝器。

###### 4.1.1.2 试剂

a)二级除盐水; b)缓蚀剂样品, 工业级; c)清洗剂(盐酸、氢氟酸、EDTA、氨基磺酸或柠檬酸), 化学纯; d)丙酮, 化学纯。

###### 4.1.1.3 材料

a)试片及挂具; b)砂纸; c)金属镊子; d)橡皮、脱脂棉、小毛刷等。

###### 4.1.2 试验步骤

###### 4.1.2.1 缓蚀剂的取样:

a)缓蚀剂应附有质量证明书, 内容包括制造厂名称、缓蚀剂名称、型号、生产日期、批号、净重及检验记录。

b)缓蚀剂取样参照 GB/T 6678 和 GB/T 6680。取样时用直径 10mm 的玻璃管, 缓慢地自桶的上部插到桶的底部, 然后用拇指按住玻璃管的上端, 将玻璃管取出, 将所取样品装进清洁、干燥、具塞的玻璃瓶中, 总取样量不少于 500mL。

c)将取样瓶粘贴标签, 注明制造厂名称、缓蚀剂名称、型号、取样日期、批号、采样人员。

###### 4.1.2.2 技术要求:

a)清洗液用二级除盐水配制, 配制后的溶液应澄清透明, 其浓度测定依据 DL/T 794 和 DL/T 957, 缓蚀剂及各添加剂的加入量统一按质量百分数计算加入。

b)清洗液用量。按试样表面积计, 15ml/cm<sup>2</sup>。

c)缓蚀剂用量。按清洗液量的 0.3%加入。

d)挂样方法。试片应选用耐酸尼龙绳悬挂。

e)试片在清洗液中的放置。一般应垂直挂在清洗液的中央部位, 试片的周边不得与器壁接触, 试片顶部与液面的距离应保持大于 10mm。

f)温度控制。清洗液温度应按表 2~表 7 的静态试验条件控制, 控制精度±2℃。

g)平行试验及误差。同一试验条件下应做三个试样的平行试验, 结果取平均值。其相对误差不超过 10%, 否则应重新进行试验。

注: 药剂使用有特殊要求时, 应按使用说明配置清洗液。

#### 4.1.2.3 试片的制备:

a)试片的机械加工。腐蚀指示试片的材料应与被清洗设备的材质相同。钢管材样片的机械加工是先将钢管用铣床铣成条,再用刨床刨平,切成规定的长方体并打孔,再用磨床磨至表面粗糙度为  $Ra0.4\mu m$  的试片。铜管材样片的机械加工是将铜管切成 10mm 长的铜环,用 600 号水磨砂纸将铜环内外表面和两端切割面磨光。试片机械加工过程中应有冷却措施,并且严禁敲打撞击,以防加工硬化。

b)试片加工完后应对表面进行仔细检查,淘汰有缺陷(夹杂、气孔、裂纹等)的试片。

c)在试片的一端用 5 号以下钢字打印编号,打字深度以试验结束后不致消失为宜。

d)用游标卡尺精确测量试片表面尺寸,读数精确至 0.1mm;用丙酮擦洗表面油污,再放入干净的丙酮中浸泡 2min,取出后用电吹风(冷风)吹干,置于干燥器内干燥 1h,然后称重,精确至 0.1mg。

e)试片表面积的测量和计算。试片用游标卡尺逐个进行测量,读数精确至 0.1mm;试片表面积计算应包括所有接触清洗液的面积。

注 1: 试片悬挂孔应打磨清理。

注 2: 管样原始形状不能满足加工尺寸要求时,可作适当调整。但需维持试片面积不变。

#### 4.1.2.4 100℃以下静态腐蚀试验装置与 100℃以上静态腐蚀试验装置图。略

#### 4.1.2.5 腐蚀试验步骤:

a)取准备好的试片三个,分别记录试样编号、表面积及质量备用。

b)100℃以下静态腐蚀试验。按 4.1.2.2 计算的加入量将清洗液加入试验容器中,然后将试验容器放入已升至试验温度的恒温水浴内,盖上盖子,接好回流冷凝器。待试验容器内清洗液达到试验温度后,将试片挂上,并放入清洗液中,开始计时。

c)100℃以上静态腐蚀试验。按 4.1.2.2 计算的加入量将清洗液放入高压釜中,将试片挂入清洗液中,然后将高压釜盖安装严密,开启高压釜加热装置。待釜内清洗液达到试验温度后,开始计时。

d)当试验到达预定时间  $t$  后,停止加热。

e)对于 100℃以下静态腐蚀试验,到达预定时间后,立即将试片取出;对于 100℃以上静态腐蚀试验,当清洗液温度降至 100℃以下时,再将试片取出。试片取出后,立即用蒸馏水彻底冲洗试片表面,观察外观,并对表面现象作详细记录;然后用软橡皮擦去表面的附着物,并用丙酮洗净,用冷风吹干,放入玻璃干燥器内干燥,放置 1h 后取出称重,精确至 0.1mg。

#### 4.1.3 腐蚀速率计算

$$v_{corr} = \frac{m_0 - m_1}{St} \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $v_{corr}$ —腐蚀速率,  $g/(m^2 h)$ ;  $m_0$ —试片试验前质量,  $g$ ;  $m_1$ —试片试验后质量,  $g$ ;  $S$ —试片表面积,  $m^2$ ;  $t$ —反应时间,  $h$ 。

试片面积  $S$  的计算见式(2), 即: $S=2(ab+ac+bc)+(Dc-D^2/2) \pi n \dots\dots\dots(2)$

式中:

a—试片长度，m；b—试片宽度，m；c—试片厚度，m；n—试片小孔个数。

#### 4.1.4 试验数据记录

试验数据记录参见附录表 B.1。

### 4.2 动态腐蚀试验方法

#### 4.2.1 试验目的

化学清洗流速对金属的腐蚀速率影响很大，尤其是在无机酸中，流速是决定腐蚀速率的主要因素之一。因此在确定缓蚀剂能否使清洗液达到标准要求的腐蚀速率时，应进行动态腐蚀试验。

#### 4.2.2 试验条件

清洗液组成、浓度，缓蚀剂浓度，温度，流速，试验时间等试验条件见表 2~表 6。试验流速控制精度为 5%。

#### 4.2.3 试验装置

试片应用不导电的材料牢固固定在试样监测管内，避免在流动条件下试片发生晃动。试验装置中与清洗液接触的材料全部采用耐温 100℃ 以上的塑料，试验最高温度不超过 100℃。试片沿长度方向的两端对称钻两个  $\Phi 4$  的孔，以方便挂入试样监测管内。试样监测管内径不宜小于 20mm。

注。计算流通面积时应考虑试片截面积。

#### 4.2.4 试验步骤

动态腐蚀试验步骤如下：

- a)按试验装置总容积的 1.2 倍配制清洗液；
- b)将配制的清洗液加入试验装置的水箱中，关闭流量调节阀，打开自循环调节阀，启动泵，开始自循环，开启加热装置；
- c)当达到预定温度后，将试片挂入监测管中(记录好试样编号、表面积以及质量)，每根监测管挂入三个试片，试片之间保持绝缘，打开流量调节阀，关闭自循环调节阀，调节到要求的流量，试验开始计时；
- d)试验过程中测量并记录清洗剂浓度、 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度，测量方法依据 DL/T 794 和 DL/T 957；
- e)达到预定试验时间后，停止加热，停泵，排净试验装置内的清洗液，将试片取出，按 4.1.2.5e)中规定的方法冲洗试片，擦净试片表面的腐蚀产物，干燥，称量。

注：药剂使用有特殊要求时应按使用说明配置清洗液。

#### 4.2.5 腐蚀速率计算：见 4.1.3。

#### 4.2.6 试验数据记录表：参见附录表 B.1。

### 4.3 氧化性物质 $\text{Fe}^{3+}$ 的影响评价试验方法

#### 4.3.1 方法提要

将试片分别浸入加有 0.3%缓蚀剂和不同浓度的  $\text{Fe}^{3+}$  的清洗溶液中，在预定的温度条件下，浸泡一定时间后，测定其静态腐蚀速率，并观察试片表面状态，依据 GB/T 18590，判断有无点蚀现象。

#### 4.3.2 试验条件

##### 4.3.2.1 仪器：同 4.1.1.1。

#### 4.3.2.2 试剂

所需试剂:

a)清洗液:用二级除盐水配制,配制后溶液澄清透明。b)不同型号缓蚀剂样品(工业级)。c)分析纯硫酸铁。d)丙酮,化学纯。e)10%磺基水杨酸钠溶液。f)10%过硫酸铵溶液。g)EDTA标准溶液,  $C_{EDTA}=0.1\text{mol/L}$ 。h)氨水,(1+1)。i)盐酸,(1+4)。

4.3.2.3 材料:同4.1.1.3。

#### 4.3.3 试验步骤

4.3.3.1 配制加入0.3%缓蚀剂和预定浓度清洗剂的清洗液4000ml。

4.3.3.2 向烧杯中分别倒入450ml清洗液,按表8加入硫酸铁,然后用清洗液补至500mL。将烧杯放入恒温水浴中,并加热至试验温度。

表8 硫酸铁用量

| Fe <sup>3+</sup> 浓度 mg/L                              | 100   | 300   | 500   | 700   | 1000 |
|---|-------|-------|-------|-------|------|
| Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 加入量 g | 0.179 | 0.537 | 0.895 | 1.253 | 1.79 |

4.3.3.3 记录试片编号、表面积以及质量,分别用尼龙绳悬挂于上述五种不同Fe<sup>3+</sup>浓度的缓蚀清洗液中,在试验温度下浸泡预期时间后,测定其腐蚀速率并观看其表面状态,依据GB/T 18590,判断有无点蚀产生。未出现点蚀的最高Fe<sup>3+</sup>浓度为该种缓蚀剂允许的Fe<sup>3+</sup>浓度的极限值。

4.3.4 腐蚀速率计算:见4.1.3。

4.3.5 试验数据记录表:参见附录表B.1。

#### 4.4 溶解分散性评价试验方法

##### 4.4.1 方法提要

在清洗溶液中滴加一定量的缓蚀剂,观察缓蚀剂在清洗液中的分散状况,摇匀,恒温静置,相隔一定时间记录其状况,作为评价缓蚀剂溶解分散性的依据。

##### 4.4.2 试验条件

###### 4.4.2.1 仪器

所需仪器:

a)恒温水浴,控温精度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ; b)具有刻度带塞比色管100mL或透明塑料瓶(评价氢氟酸缓蚀剂); c)烧杯,800mL; d)微量注射器0.1、0.5、1、2、3mL; e)表面皿; f)定时钟。

###### 4.4.2.2 试剂

所需试剂:

a)二级除盐水; b)缓蚀剂样品(工业级); c)清洗剂,化学纯。

##### 4.4.3 试验步骤

4.4.3.1 配制清洗液1000mL,测定清洗液浓度。

4.4.3.2 接通恒温水浴电源,使其升温至表2~表7规定的试验温度(EDTA缓蚀剂的溶解分散性试验在 $95^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 条件下进行)。

4.4.3.3 向带塞比色管(或透明塑料瓶)中分别加入90mL清洗液,然后用微量注射器分别加入0.2、0.3、0.4、0.5mL缓蚀剂溶液,再用清洗液补至100mL并贴好

标签，盖上塞子，摇晃 1 min，放入已达试验温度的恒温水浴中，比色管(或透明塑料瓶)中清洗液的液面和恒温水浴的液面相近。

4.4.3.4 观察浸在恒温水浴中比色管(或透明塑料瓶)内的清洗液的外观变化，记录清洗液初始状态和浸入水浴中 1、4、8、12、24h 后的情况。

4.4.4 试验数据记录表：参见附录表 B.2。

#### 4.5 热稳定性评价试验方法

##### 4.5.1 方法提要

将缓蚀剂加入一定浓度的清洗液中，在试验温度条件下测定不同加热时间内对材质腐蚀速率的影响，同时观察金属的表面状态，若无局部腐蚀(点蚀)、无附着物、24h 内腐蚀速率不明显增大，则认为此缓蚀剂热稳定性合格。

##### 4.5.2 试验条件

4.5.2.1 仪器：同 4.1.1.1。

4.5.2.2 试剂：同 4.1.1.2。

4.5.2.3 材料：同 4.1.1.3。

##### 4.5.3 试验步骤

4.5.3.1 配制 0.3% 缓蚀剂的预定浓度清洗液 3000mL。接通恒温水浴电源，使其升至试验温度。

4.5.3.2 向烧杯中分别加入 500mL 清洗液，分别用尼龙绳将试片挂入清洗液中，在试验温度下分别浸泡 4、8、12、24h，然后取出试片，立即用蒸馏水彻底冲洗试片表面，观察外观。并对表面现象作详细记录。每次试验必须用三个试片进行平行试验，然后用橡皮擦去金属试片表面的附着物，并用丙酮洗净，用冷风吹干，放入玻璃干燥器内干燥，放置 1h 后取出称重，精确至 0.1mg。

4.5.3.3 计算在不同浸泡时间内的腐蚀速率。每次平行试验中相对误差不超过 10%。

4.5.4 腐蚀速率计算：见 4.1.3。

4.5.5 试验数据记录表：参见附录表 B.3。

附录 A

略