

火电厂热力设备化学清洗

培 训 教 材

发电厂热力设备化学清洗单位资质评定委员会 编



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

第一章 绪论

1.1 绪论

1.1.1 绪论



清华大学出版社
Tsinghua University Press

火电厂热力设备化学清洗

培 训 教 材

发电厂热力设备化学清洗单位资质评定委员会 编



中国电力出版社

www.cepp.com.cn

内 容 提 要

本书重点阐述了火力发电厂热力设备化学清洗的基本知识和基本操作方法,其主要内容包括:化学清洗工艺的确定,化学清洗的试验方法,化学清洗工作过程,过热器、再热器的化学清洗方法和化学清洗废液处理方法。并结合实际对《火力发电厂锅炉化学清洗导则》、《火力发电厂凝汽器化学清洗及成膜导则》和《发电厂热力设备化学清洗单位管理规定》作了简要介绍。本书在化学清洗基础知识的基础上还介绍了化学清洗的安全保证和质量管理体系,以利于化学清洗的规范化管理。

本书由电力行业化学清洗专家编写,内容结合实际,适于从事化学清洗实际工程、化学清洗研究的技术人员阅读和参考,也适合与化学清洗有关的火电厂化学技术和运行人员、药剂开发人员、高校师生阅读和参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

火电厂热力设备化学清洗培训教材/发电厂热力设备
化学清洗单位资质评定委员会编. —北京:中国电力出版社, 2007. 6

ISBN 978-7-5083-5444-6

I. 火… II. 发… III. 火电厂-热力系统-锅炉化学
清洗-技术培训-教材 IV. TM621. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 054875 号

中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路 6 号 100044 <http://www.cepp.com.cn>)

北京丰源印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

2007 年 6 月第一版 2007 年 6 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 12 印张 270 千字

印数 0001—3000 册 定价 22.00 元

敬告读者

本书封面贴有防伪标签,加热后中心图案消失
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究

前 言

为了保证火力发电厂热力设备化学清洗的质量,保证热力设备的安全、经济运行,提高电力行业化学清洗单位和人员的水平,特编写了本教材。

随着我国近十多年来火力发电机组的参数越来越向大容量、高参数的方向发展,特别是超临界及超超临界发电机组的相继投入运行,对发电机组的可靠性、安全性提出了更高的要求。因此,对热力设备化学清洗的工艺、质量以及人员、单位的技术及管理水平也提出了更高的标准。

本教材是在贯彻电力行业标准《火力发电厂锅炉化学清洗导则》(DL/T 794—2001)、《火力发电厂凝汽器化学清洗及成膜导则》(DL/T 957—2005)和《发电厂热力设备化学清洗单位管理规定》(DL/T 977—2005),认真总结了我国近几十年来化学清洗的先进经验和科研成果的基础上编写的。教材重点概述了化学清洗工艺、过程及清洗废液的处理等要求,并编写了清洗过程中的安全及质量管理方面的具体要求,同时对相关标准进行了详细介绍。

本教材由发电厂热力设备化学清洗单位资质评定委员会编写,其中,周宝文编写第一章、第二章(第四节和第五节)、第三章,曹杰玉编写第二章(第一节至第三节)、第八章,吴文龙、杨汝周编写第四章,喻亚非编写第五章、第九章,陈洁编写第六章、第七章。

本教材的统稿工作是由曹杰玉和陈洁完成的。全书由曹杰玉、陈洁、喻亚非和吴文龙等审稿。宋敬霞对全书进行了文字校对。

本教材不仅可作为发电厂热力设备化学清洗单位岗位人员的培训考核教材,也可供从事电厂化学水专业工作的人员参考。

本教材在编写过程中得到了中电联标准化中心、西安热工研究院有限公司、湖北省电力试验研究院、山东电力研究院、河南电力试验研究所、西安协力动力化学有限公司等单位的大力支持和帮助,在此表示衷心感谢。由于此教材是电力行业首次组织编写的化学清洗的综合性书籍,难免会有不妥之处,敬请指教。

发电厂热力设备化学清洗单位资质评定委员会

2007年1月于西安

目 录

前言

第一篇 化学清洗工艺与方法

第一章 化学清洗工艺的确定	1
第一节 概述	1
第二节 化学清洗工艺的确定原则	2
第三节 化学清洗工艺的确定	4
第二章 化学清洗的试验方法	19
第一节 溶解水垢效率试验	19
第二节 腐蚀试验方法	25
第三节 积垢类型及测试方法	37
第四节 化学清洗测定方法	50
第三章 化学清洗工作过程	56
第一节 化学清洗时机的确定	56
第二节 设备调查及垢样分析	58
第三节 溶垢及缓蚀试验	59
第四节 清洗前的准备	59
第五节 锅炉清洗工艺步骤	61
第六节 凝汽器清洗及成膜工艺步骤	67
第七节 清洗后的验收与评价	69
第八节 清洗质量检查及标准	70
第四章 过热器、再热器的化学清洗	72
第一节 锅炉过热器、再热器化学清洗的特点	72
第二节 清洗介质的选择	74
第三节 清洗系统	76
第四节 过热器、再热器的清洗	78

第五章 化学清洗废液处理	81
第一节 化学清洗废液的种类及危害	81
第二节 废水处理常用技术	84
第三节 化学清洗中的废水处理	85
第四节 污水综合排放标准及再利用	96
第五节 作业区噪声的控制和防治	97

第二篇 化学清洗管理规定

第六章 DL/T 794—2001《火力发电厂锅炉化学清洗导则》内容简介	99
第一节 水垢对锅炉运行的危害	99
第二节 锅炉化学清洗的基本概念及原理	102
第三节 锅炉化学清洗中的监督项目和质量要求	126
第四节 锅炉化学清洗中的试验方法	128
第五节 锅炉的碱洗除垢	129
第六节 有关 DL/T 794—2001 的编写说明	130
第七节 与现行法令、法规和国家标准的关 系	137
第七章 DL/T 957—2005《火力发电厂凝汽器化学清洗及成膜导则》内容简介	138
第一节 凝汽器的清洗除垢	138
第二节 凝汽器酸洗后的成膜	141
第三节 化学清洗成膜质量指标	142
第四节 化学清洗中的化学监督	143
第五节 DL/T 957—2005 导则简介	144
第六节 与相关标准的关系	147
第八章 DL/T 977—2005《发电厂热力设备化学清洗单位管理规定》内容简介	149
第九章 安全保证和质量管理体系	156
第一节 安全保证体系	156
第二节 设备安全	157
第三节 人身安全	161
第四节 质量管理体系	166
附录 特种设备安全监察条例	173

第一章 化学清洗工艺的确定

■ 第一节 概 述

化学清洗是用化学方法去除设备表面积垢而使其恢复原表面状态的过程。作为一门综合性的实用工程技术,化学清洗已广泛应用于金属加工、电力、石油化工、纺织、造纸等各类工业领域,给社会带来了巨大的经济效益。作为电力系统热力设备清洗工作人员的培训教材,旨在以热力设备的清洗为主介绍化学清洗的有关知识和技术,以便专业人员在清洗工作中准确合理地确定化学清洗工艺,顺利实施热力设备的化学清洗。

一、化学清洗的意义

工业设备的化学清洗就其功能来说就是去除设备表面由于物理的、化学的或生物的作用而形成的污染或覆盖层,它的直接或间接的重要意义体现在几个方面:

(1) 节约能源、提高换热效率。锅炉、换热器等热力设备,由于自身的腐蚀和介质的沉积等原因,在其表面形成导热系数很低的垢层,严重影响设备的换热效率,造成大量的能源浪费。因此清洗除垢对于节约能源具有极其重要的意义。

(2) 延长设备的使用寿命。对于机械零件,清洗可减少磨损,延长运转寿命。对于锅炉等换热设备,由于结垢使导热性能下降,管壁温度升高,局部过热可产生爆裂、爆炸,导致事故。对换热设备进行化学清洗可降低管壁温度,有效避免爆管事故,延长设备使用寿命。另外,沉积物下的金属容易进一步腐蚀,清除沉积物可减缓设备机体的腐蚀,延长使用寿命。

(3) 提高生产效率和产品质量。积垢的存在不仅给设备本身的工作效率和安全带来严重影响,而且还会给整个生产运行造成很大的不便,如化工反应器结垢可造成产品产量和质量下降,因此清洗对提高生产效率和产品质量具有重要意义。

(4) 减少经济损失,取得更大效益。无论是提高传热效率、节约能源、延长设备使用寿命,还是提高生产效率和产品质量,清洗的最终目的都是为了取得更大的经济效益。

化学清洗除以上重要意义外,还具有美化环境、提高材料加工性能等特殊意义。

二、化学清洗的现状

化学清洗作为一个科学领域和一门工程技术,在人们日常生活和工业生产上越来越发挥出重要作用。其研究领域包括积垢的形成机理与性质、化学清洗剂及助剂、缓蚀剂开发与新品种开发、化学清洗工艺技术、化学清洗设备研制、清洗过程的检测技术等内容。

国外发达国家的化学清洗研究比较全面和深入,清洗行业起步较早,已建立了实力雄

厚、专业化程度很高的清洗产业体系。我国清洗技术研究始于 20 世纪 50 年代,虽然起步较晚,但技术发展速度很快,特别是锅炉等热力设备的清洗技术已接近或达到国外先进水平,在电力系统涌现出一批设备专业化、人员专业化的清洗队伍,随着专业化清洗队伍的发展壮大,在我国清洗行业也将发展为成熟行业,得到社会的承认,为社会经济发展做出应有的贡献。

三、化学清洗的应用领域

化学清洗业的发展,不仅为社会提供了有效的专业化技术服务,而且已成为社会经济发展的重要标志。随着国家工业化、现代化进程的加快,越来越多的企业体会到化学清洗带来的好处。目前,化学清洗广泛应用于以下工业领域:

(1) 化学工业领域。主要体现在新建装置投产前的清洗、设备垢层清洗和水冷系统的清洗。

(2) 动力工业领域。动力设备的清洗主要是发电厂和工业锅炉的清洗。锅炉清洗具有普遍性,一是清除水处理不妥而生成的水垢,二是清除设备腐蚀产物及腐蚀产物沉积形成的垢。电厂热力设备的清洗主要包括炉前系统(凝汽器、低压给水系统及高压给水系统)、锅炉本体系统、过热器系统、再热器系统、循环冷却水系统等。

(3) 金属加工业领域。金属加工前和加工过程中需要清洗,电镀、涂漆和其他表面处理前都需要进行化学清洗。

(4) 其他领域。化学清洗在轻工业、医药食品业、建筑业、车辆船舶工业、航空航天及军事工业等领域都有着广泛的应用。化学清洗的应用越来越广泛,已成为生产、生活中必不可少的重要环节。

■ 第二节 化学清洗工艺的确定原则

化学清洗工艺的确定包括清洗剂的选择和清洗工艺条件的确定。清洗剂应根据被清洗设备的材质、性能及被清洗设备的结构、结垢的类型、组成及垢量的大小进行综合考虑选择,然后根据选定的清洗剂确定合理的清洗工艺条件。清洗剂的品种和清洗方法多种多样,被清洗设备与污垢也千差万别,但在选择与确定具体的清洗剂与清洗工艺时,有一些共同的原则可以遵循。只有遵循这些原则,才能选择出最有效、最安全、最经济的清洗方案。

一、清洗剂选用的技术要求

用于设备化学清洗的药剂,在选用时应满足一定的技术要求。用于不同的清洗目的与清洗对象的清洗剂,对于这些要求可以有所侧重和取舍。

(1) 清洗污垢的速度快,溶垢彻底。要求清洗剂自身对污垢有很强的反应、分散和溶解清除能力,在有限的时间内,可较彻底地除去污垢。

(2) 对被清洗设备的损伤应在相关标准的要求内,对金属可能造成的腐蚀有相应的抑制措施。电力系统锅炉清洗应符合 DL/T 794—2001《火力发电厂锅炉化学清洗导则》的要求,凝汽器清洗符合 DL/T 957—2005《火力发电厂凝汽器化学清洗和成膜导则》的

要求。

(3) 清洗所用药剂便宜易得，并立足于国产化，清洗成本低，不造成过多的资源浪费。

(4) 清洗剂对生物与环境无毒或低毒，所生成的废液应能够处理到符合国家相关法规的要求。

(5) 清洗条件温和，尽量不依赖于附加的强化条件，如对温度、压力、机械能等不需要过高的要求。

(6) 清洗过程不在被清洗表面残留下不溶物，不产生新的污渍，不形成新的影响设备运行的覆盖层。

(7) 不产生影响清洗过程及现场卫生的泡沫和异味。

二、不同的材质选用的清洗剂与工艺条件

不同的设备其材质不同，有的设备甚至由多种材质组成。电力系统热力设备常见的金属材质主要有碳钢、不锈钢、合金钢、铸铁、铜及铜合金等。不同的材质有不同的性质及对清洗剂的相容性。为避免清洗过程对设备造成危害必须对清洗剂及工艺条件进行严格的选择。

例如，由碳钢组成的设备可以安全地采用盐酸进行清洗，而含有不锈钢的设备用盐酸清洗就易造成点蚀和局部腐蚀，锅炉的炉前系统及过热器、再热器因含有不锈钢和合金钢而不能采用盐酸清洗。钢铁设备可以用一定的 pH 值范围内的碱性清洗剂，而铝设备的清洗既不能用碱性清洗剂，也不能用非氧化性的酸性清洗剂，除非有特殊的缓蚀剂抑制腐蚀。铜及铜合金设备尽量避免采用含氨的清洗药剂。

三、不同类型及程度的垢选用的清洗剂和清洗工艺

不同组成的水垢（无机盐垢）应选用不同的酸作为清洗剂。例如，碳酸盐、磷酸盐垢可选用盐酸、硝酸、氨基磺酸等进行清洗，硅酸盐垢只能采用碱洗或选用含有氟离子的酸进行清洗。

氧化物垢可以选用不同的酸或其他清洗剂清洗。

油污通常采用碱洗液或表面活性剂清洗液清洗。例如清洗过程中的碱洗主要是除去系统中的油污。使用表面活性剂作为清洗剂，也应根据油污的组成、量的大小等选择配方，一般很少使用单一的表面活性剂清洗液。

生物黏泥垢可采用氧化剂和杀生剂等进行清洗。

垢量的大小也影响清洗工艺的选择。不同的清洗工艺，其清洗能力和对设备的腐蚀性各有不同，一般情况下清洗能力强的清洗剂对设备的腐蚀性也较大，因此垢量大的设备必须选择清洗能力强的清洗剂，垢量很小的设备可以考虑清洗能力稍弱的清洗剂，其清洗的安全性也就提高。

四、根据洗净程度和清洗时间的要求确定清洗剂和清洗工艺

对洗净程度要求越高，洗净时间越短，对清洗剂的要求就越高，在清洗中越需要采用强化手段，如提高温度、加大流速、提高清洗剂浓度等。工期紧的清洗任务，不适宜采用低浓度、常温、静态清洗的工艺。

五、根据设备特点及清洗实施环境选择清洗剂和清洗工艺

清洗时应根据被清洗设备的大小、结构、施工难易、场地状况等选择清洗剂与清洗工艺。

六、清洗工艺选择应遵循清洗质量、安全性与经济性统一的原则

在保证清洗质量和设备安全的前提下，尽量选择对人体与环境危害最小，原材料便宜易得，操作方便，工期短，工艺与设备简单的方案。

■ 第三节 化学清洗工艺的确定

一个完整的化学清洗工艺应包括指定的清洗剂和具体的清洗工艺条件。化学清洗剂是由清洗主剂、缓蚀剂、清洗助剂组成的。清洗剂的选择是清洗工作成败关键的一环，它直接影响设备的清洗效果、除垢率、腐蚀速率及工艺条件、经济效果等。实施清洗前要根据设备类型、材质、垢的组成及垢量，认真选择。化学清洗剂选定后，应根据选定的清洗剂确定具体的工艺条件。

一、清洗剂的分类

根据化学清洗剂的性质和用途，常用的工业化学清洗剂可分为酸性清洗剂、碱性清洗剂、络合清洗剂、黏泥菌藻清洗剂、缓蚀剂和其他清洗助剂等。

(1) 酸性清洗剂。酸性清洗剂又分为无机酸清洗剂和有机酸清洗剂。无机酸清洗剂有盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、磷酸、氨基磺酸等；有机酸清洗剂有柠檬酸、甲酸、草酸、羟基乙酸、酒石酸等。

(2) 碱性清洗剂。碱性清洗剂包括 NaOH 、 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、水玻璃等。在碱性条件下以表面活性剂为主的清洗剂也属于碱性清洗剂的范围。

(3) 络合清洗剂。络合清洗剂有 EDTA（乙二氨四乙酸）、PMA（聚马来酸）、PAA（聚丙烯酸）、HEDP（羟基乙叉二膦酸）。

(4) 黏泥菌藻清洗剂。黏泥菌藻清洗剂有聚丙烯酸钠、聚马来酸钠、过氧化氢、杀菌灭藻剂等。

(5) 缓蚀剂。缓蚀剂的品种多种多样，缓蚀剂有很强的选择性，不同的清洗剂对应不同的缓蚀剂。

(6) 其他清洗助剂。其他清洗助剂包括表面活性剂、氧化剂（高锰酸钾、双氧水、过硫酸盐等）、还原剂（氯化亚锡、联氨、EVC、VC 等）、除铜剂（硫脲）等。

二、化学清洗液对材质和垢的适应性

常见的设备材质、垢的种类在前面已述过，常见的清洗液有盐酸、硫酸、氢氟酸、硝酸、氨基磺酸、柠檬酸、EDTA 等。清洗液对材质的适应性见表 1-1。清洗液的除垢类型及适用材质见表 1-2。

三、酸性清洗剂

化学清洗常用无机酸和有机酸作清洗剂。无机酸有盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、氢氟酸

和氨基磺酸等。无机酸的溶解力强，溶垢速度快，效果明显，费用低，但对金属的腐蚀性很大。使用适当的缓蚀剂能解决腐蚀问题。

表 1-1 常见化学清洗液对材质的适应性

材 质	清 洗 液							碱洗液
	盐酸	硫酸	硝酸	氢氟酸	氨基磺酸	柠檬酸	EDTA	
碳钢或铸铁	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
低合金钢	△	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
不锈钢	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
铜系合金	△	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
钛及合金	×	△	✓	×	✓	✓	×	✓
铝及合金	×	×	✓	×	△	△	×	×
镍	✓	✓	×	✓	✓	✓	×	✓
混凝土	×	×	×	×	×	×	×	×

注 ✓表示好，△表示可用，×表示不可用。

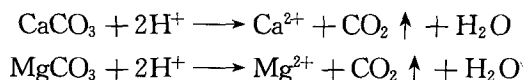
表 1-2 各种清洗液的除垢类型及适用材质

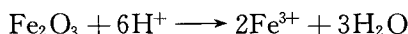
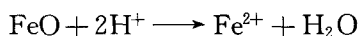
清 洗 液	除 垢 类 型	适 用 材 质
盐酸	除硅垢以外，对其他垢溶解都很快，无再沉积现象	碳钢、铜，不可用于不锈钢
硫酸	除铁锈、氧化皮、含钙量很低的垢及铝的氧化物较理想，除含钙量较高的垢不理想	碳钢、低合金钢、不锈钢
硝酸	除硅垢以外的所有垢	碳钢、铜、不锈钢
氢氟酸	钙、镁、铁垢及硅垢	碳钢、铜、不锈钢、合金钢
硝酸—氢氟酸	钙、镁、铁垢及硅垢	碳钢、铜、不锈钢、合金钢
氨基磺酸	钙、镁垢、金属碳酸盐垢、氢氧化物类垢，除氧化铁垢稍差	碳钢、铜、不锈钢、合金钢
柠檬酸	以清除氧化铁垢为主，对硅垢、钙、镁垢无效，氨化后可以除铜垢	碳钢、不锈钢
草酸	除氧化铁垢，对硅垢、钙镁垢无效	碳钢、铜、不锈钢、合金钢
EDTA	络合除铁垢及垢中的金属离子，价格较高	碳钢、铜、不锈钢、合金钢

有机酸有柠檬酸、甲酸、草酸、羟基乙酸、EDTA、PMA、PAA、HEDP、EDTMP等。有机酸大多为弱酸，不含有害的氯离子成分，对设备本体腐蚀倾向小。同时有机酸对垢的溶解速度较慢，清洗温度要在 80℃ 以上，清洗时间要长一些效果才会好，成本高，适于清洗贵重金属。

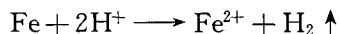
(一) 无机酸清洗剂

工业上常用盐酸、硫酸、氢氟酸、氨基磺酸等无机酸清除设备积垢，无机酸主要靠酸溶解作用和剥离脱落作用除垢，其反应机理为





酸与积垢反应生成可溶性的盐,从而使垢溶解于清洗液中,这就是酸对垢的溶解作用。与此同时,酸溶液还会与钢铁基体发生如下反应,即



在清洗除垢过程中,由于反应产生的 CO_2 和 H_2 ,对水垢及氧化物有松动、剥离作用,因此难溶的硫酸盐水垢和硅垢等随着大量碳酸盐垢的溶解而变成松散的残渣片,自动脱落或被冲刷掉。因此无机酸除垢是酸溶解和剥离脱落共同作用的结果。

无机酸清洗剂的除垢、除锈机理比较简单,以下主要介绍各种无机酸清洗剂的特点和使用效果。

1. 盐酸清洗液

盐酸是清洗设备积垢最常用的清洗剂。盐酸清洗能力强、清洗速度快,而且清洗后的表面状态好。盐酸清洗的浓度根据结垢量的大小来确定,加入缓蚀剂,降低腐蚀速率,清洗温度从室温至 60°C 均可。盐酸清洗液对碳酸盐水垢和铁垢最有效,清洗速度快,又经济,所以工业上清洗换热器、各种反应器、锅炉等均使用盐酸清洗剂。它适合于碳钢、铸铁、铜及铜合金等材质。其缺点为对硅垢溶解能力差,虽然有缓蚀剂存在,但若掌握不好仍有腐蚀现象,酸洗时一定要注意温度不能过高。另外,清洗时有酸雾产生,对人体有害;最不利的是盐酸不能清洗不锈钢,因为它含有氯离子,会使不锈钢产生应力腐蚀和局部腐蚀。表 1-3 所示为加入不同缓蚀剂的盐酸清洗液的缓蚀效果。

表 1-3 加入不同缓蚀剂的盐酸清洗液的缓蚀效果

盐酸浓度 (%)	温度 ($^\circ\text{C}$)	缓 蚀 剂	缓蚀剂量 (%)	缓蚀效率 (%)
10	20~30	乌洛托品	0.2	95
10	20~30	苯胺与甲醛反应物	0.3	98.7
5	50	IS-129	0.3	99
5	50	Lan-826	0.2	99.4
10	50	SH-406	0.42	98
5	50	ZB-2	0.4	98

2. 硫酸清洗液

硫酸多用于清洗钢铁表面的氧化皮、铁锈。在工业设备清洗除垢中,逐渐被盐酸取代,原因有三:一是用硫酸清洗易产生氢脆;二是产生的硫酸盐使脂肪族有机缓蚀剂凝聚、失效;三是反应产物(如硫酸钙)溶解度低,易沉积在设备表面上,酸洗后设备表面状态不理想。若垢量很低,也可以用硫酸除垢。

硫酸清洗液可除铁垢、腐蚀产物垢和磷酸盐垢,但是硫酸不可清除钙镁垢和硫酸盐垢,因为会生成难溶的硫酸钙。在硫酸清洗液中加入非离子表面活性剂,可以大大提高除垢能力。硫酸清洗液的浓度根据垢量大小确定清洗温度为 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 。硫酸对人体和设备

均有危险，使用时要注意。表 1-4 列出了加入不同缓蚀剂的硫酸清洗液的缓蚀效果。

表 1-4 加入不同缓蚀剂的硫酸清洗液的缓蚀效果

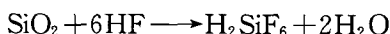
硫酸浓度 (%)	清洗温度 (°C)	缓 蚀 剂	缓蚀剂量 (%)	缓蚀效率 (%)
5	20~80	苯胺和乌洛托品反应物	0.5	96~99
10	60~80	二丁基硫脲+OP	0.5	高效
10	65	Lan-826	0.25	99.9
5	70	SHT-369	0.3~0.5	98

3. 硝酸清洗液

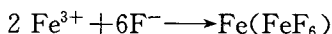
硝酸是一种强氧化性的无机酸。低浓度的硝酸对大多数金属均有强烈的腐蚀作用，高浓度的硝酸对一些金属不腐蚀，有钝化作用。硝酸清洗液除垢去锈速度快，时间短，加入适当缓蚀剂后，对碳钢、不锈钢、铜及合金腐蚀速率较低，缓蚀效果好。主要适用于不锈钢、碳钢、铜及合金等材质的设备。可除去碳酸盐垢，并对铁垢有很强的溶解力。一般的缓蚀剂容易被硝酸氧化分解而失效，因此与硝酸适应的缓蚀剂的选择特别重要。

4. 氢氟酸清洗液

氢氟酸和氢氟酸盐一般用于清洗硅酸盐垢及铁垢。在锅炉清洗中，硅酸盐垢高达 40%~50% 时，常用氢氟酸清洗液清洗，硅垢含量较低时也可采用其他酸加氟化物清洗液清洗。氢氟酸除硅垢、铁垢的能力是其他清洗剂无法相比的。氢氟酸与硅垢的反应机理为



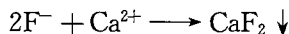
氢氟酸溶解氧化铁能力超过盐酸和柠檬酸，它能与 Fe^{3+} 结合成络合物，络合能力很强。



氢氟酸是一种弱的无机酸，在空气中发烟，蒸汽具有强烈的腐蚀性和毒性，对金属的腐蚀能力低于硫酸和盐酸。氢氟酸清洗液的优点是：常温下对氧化铁垢、硅垢溶解力强、速度快，相同浓度的氢氟酸比盐酸、硫酸、柠檬酸溶解氧化铁皮的能力强得多；对金属腐蚀性小；清洗时间短，清洗效率高，表面状态好。缺点是氢氟酸对环境有污染。

氢氟酸和氟化氢氨主要用来清洗硅垢，氢氟酸是唯一能溶解硅垢的酸性清洗剂。通常，氢氟酸不单独使用，而与其他酸混合使用。将氟化氢氨与非离子型表面活性剂加入盐酸和硝酸清洗液，用于铁锈和少量硅垢的清洗，可取得很好的清洗效果。

氢氟酸清洗废液一般采用氢氧化钙和氧化钙处理，然后，用水冲洗、排放，即



5. 氨基磺酸清洗液

氨基磺酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) 是中等强度的固体无机酸。特点是：不挥发，可避免因挥发而造成的一系列问题；又因是固体物料，所以便于运输，而且只要维持干燥，则性质稳定；水中溶解性能好，清洗时生成的盐易于溶解，不生成盐类沉淀；不含氯离子，对材质适用的范围广，且对金属的腐蚀性小；对钙镁垢清洗能力强，但清除铁垢特别是氧化铁皮的能力差。目前仅用于材质为不锈钢、碳钢、铜及合金等的热交换器、管道等设备的清洗。

随着化工生产技术的发展,氨基磺酸已经大批量的生产,其生产成本和市场价格已大幅度下降,这为氨基磺酸在工业清洗中的应用奠定了基础。氨基磺酸作为清洗剂的缺点完全可以通过清洗工艺研究予以解决,例如,氨基磺酸可以与氯化钠混合,这样可以慢慢地产生盐酸,从而有效地溶解铁垢。因此氨基磺酸是一种有潜力的工业设备清洗剂。电力系统已经有部分单位采用氨基磺酸进行大型锅炉的清洗。

(二) 有机酸清洗剂

有机酸化学清洗主要利用有机酸的酸性和活性基团的络合能力,加上表面活性剂、渗透剂等作用,将垢层溶解、剥离、润湿、分散、络合至清洗液中,以缓蚀剂控制设备的腐蚀,达到清洗的目的。

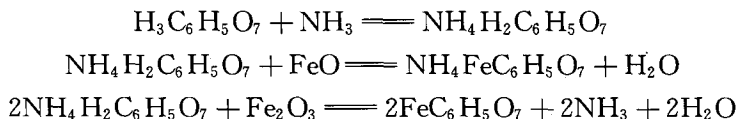
有机酸的络合能力的大小取决于其离解的情况。常用有机酸 25℃ 下的 pK 值为:草酸 $pK_1=1.27$, $pK_2=4.27$;柠檬酸 $pK_1=3.1$, $pK_2=4.7$, $pK_3=6.4$;EDTA $pK_1=0.9$, $pK_2=1.6$ (且有四级离解)。pK 代表有机酸离解常数的负对数值。此值越小,则离解度越大。有机酸的离解级数越多,离解度越大,其络合能力越强。由此可见 EDTA 的络合能力最强,柠檬酸和草酸较弱。下面主要介绍各种有机酸的性质特点、除垢反应机理和清洗效果。

1. 柠檬酸清洗液

柠檬酸分子式为 $H_3C_6H_5O_7$, 属于三元酸,在自然界中存在广泛。它有两种存在形态:一种是水合物,大约在 100℃ 溶解;另一种柠檬酸为无水物,相对密度 1.542,熔点 153℃。柠檬酸是无色晶体或白色粉末,有酸味和水果香,可溶于水、乙醇、乙醚等,一般用糖进行发酵制取。

柠檬酸是设备清洗中应用得最多的有机酸,在化学清洗用酸中仅次于盐酸。用柠檬酸作为清洗液的特点和应注意的问题如下:

(1) 柠檬酸可以溶解铁和铜的锈垢,一方面因为所含氢离子能和碱性氧化物作用,另一方面,柠檬酸具有对金属离子的络合作用,促进金属氧化物的溶解。柠檬酸铁的溶解度小,如果在柠檬酸清洗液中加入氨,生成柠檬酸单铵 $NH_4H_2C_6H_5O_7$,可以和铁离子生成柠檬酸亚铁铵和柠檬酸铁铵的络合物,具有很高的溶解度,则有利于铁锈的清除。其反应应为



(2) 柠檬酸是多元酸,分级电离,其水溶液中的柠檬酸根的浓度受 pH 值影响很大。pH 值越大,溶液中柠檬酸根浓度越大。

(3) 柠檬酸对多种金属具有络合作用。对不同金属离子的络合能力不同,络合能力越强,所形成的络合物越稳定,对相应垢的清洗能力也越强。

(4) 在柠檬酸清洗中,当清洗液中的铁离子浓度太大, $pH > 4$ 时,可能生成柠檬酸铁的沉淀,影响清洗的效果。

(5) 在以其他酸清洗的锅炉表面,可用柠檬酸稀溶液进行漂洗,利用其络合铁离子的

能力,清除残留的铁锈,有利于清洗后设备表面的钝化处理。

(6) 柠檬酸酸性较弱,为了保证一定的清洗速度,一定要保持较高的清洗温度,一般在 90°C 左右。

(7) 柠檬酸的价格较高,因此在能利用其他较低价格的清洗液时,不轻易使用柠檬酸。

(8) 柠檬酸毒性小,但其浓溶液会刺激黏膜。

柠檬酸主要用于清洗造价比较高的设备表面的氧化物垢,柠檬酸对钙镁垢的溶解能力较差。

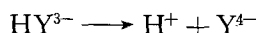
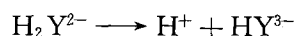
2. EDTA 清洗液

EDTA 为乙二胺四乙酸及其盐的简称,分子式为 $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$,是无色结晶性固体。分解温度 240°C ,略溶于水,不溶解于普通的有机溶剂。

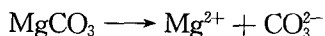
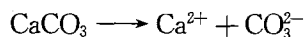
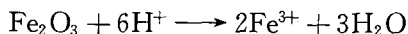
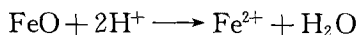
EDTA 属四元酸,可用 H_4Y 表示,在水中分四步电离,各级电离常数分别为 1×10^{-2} , 2.1×10^{-3} , 6.9×10^{-7} , 5.5×10^{-11} ,形成 H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} 和 Y^{4-} 五种形式的平衡。它们的比例受溶液 pH 值的影响。EDTA 是络合剂的代表性物质,与钙、镁、铁等金属离子可形成稳定的络合物,可使设备表面垢溶解,化学清洗时常用 EDTA 钠盐和铵盐作为清洗液。

EDTA 可用于电力、核工业、石油化工等工业设备的清洗。采用 EDTA 进行化学清洗时,可以采用钠盐,也可以采用铵盐。它与金属离子是按 1:1 的比例进行络合的。在用钠盐进行清洗时,清洗液中 EDTA 基本上以 H_2Y^{2-} 和 HY^{3-} 的形式存在,其离解和络合溶垢机理如下:

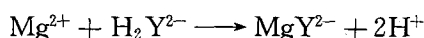
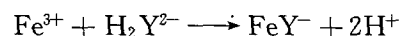
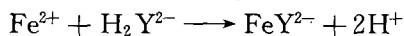
发生的电离反应为



垢溶解反应为



金属离子与 EDTA 的络合反应为



由于金属离子与 EDTA 有很强的络合作用,清洗液中金属离子几乎全以络合物的形式存在,游离金属离子浓度很低,这使垢的溶解反应强烈地向右侧移动,从而达到垢溶解

的目的。

EDTA 除垢的最大特点是在碱性条件下除垢,它在除垢的同时又起钝化作用,清洗和钝化过程可以一步完成。其清洗温度较高,一般在 $(130 \pm 10)^{\circ}\text{C}$,清洗药品的价格较高,因此从节能和降低成本的角度出发,较少选择 EDTA 清洗液。只有贵重设备有时采用 EDTA 清洗。

3. 羟基乙酸清洗剂

羟基乙酸也称为乙醇酸,分子式 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$,是最简单的乙醇酸。它是无色容易潮解的晶体,相对密度 1.49,熔点 $79 \sim 80^{\circ}\text{C}$,沸点 100°C ,溶于水和极性溶剂。羟基乙酸分子中比乙酸多了一个羟基,因此其水溶性比乙酸好,酸性也比乙酸强,属于有机强酸。

羟基乙酸主要应用于大型锅炉的过热器、再热器表面氧化铁皮的清洗。在试验过程中发现单纯的羟基乙酸清洗液清洗氧化铁皮,效果不显著,工艺条件改为 2% 羟基乙酸 + 1% 甲酸, $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$,动态循环清洗,可取得理想的清洗效果。

用羟基乙酸清洗的优点:羟基乙酸具有不易燃、无臭、毒性低、生物分解性强、水溶性好、不挥发等特点,能与设备中的锈垢、钙镁垢等充分反应而达到除垢的目的。因为是有机酸,所以对设备的腐蚀性很低,清洗时不会产生有机酸铁的沉淀;由于无氯离子,还适合于不锈钢材质的清洗。因此采用羟基乙酸进行设备清洗,危险性小,安全性高,但价格昂贵。

4. 草酸清洗液

草酸又名乙二酸,分子式 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,无色透明晶体,通常为二水合物,相对密度 1.653,熔点 $101 \sim 102^{\circ}\text{C}$;无水物的相对密度 1.90,熔点 189.5°C ,并在此温度分解,升华温度 157°C 。易溶于水等极性溶剂。

草酸是较强的二元有机酸。电离常数分别为 5.4×10^{-2} , 5.4×10^{-5} ,草酸具有还原性,在水溶液中遇强酸发生水解。

草酸用于工业清洗具有以下特点:

- 1) 由于许多草酸盐是难溶于水的,例如草酸钙、草酸镁是难溶盐,因此,不能用硬水配制草酸清洗液,也不能用于清除碳酸钙和氢氧化镁垢。
- 2) 草酸对铁锈具有较好的溶解能力,主要用于清除铁的氧化物。
- 3) 草酸对不同金属的腐蚀性能不同。钢铁在常温下受草酸的腐蚀缓慢,高温时反而不腐蚀,因为生成有保护性的草酸铁表面膜。不锈钢、铜、铝、镍在草酸溶液中,锌和锡在稀的草酸溶液中都具有较好的耐蚀性,在选用时应加以注意。
- 4) 草酸的溶垢能力除了与其酸性有关以外,更重要的是其络合作用。
- 5) 草酸对皮肤和黏膜有刺激和腐蚀作用。

(三) 复合酸清洗剂

由于工业设备结构复杂,设备材质又多种多样,单一成分的清洗液有时难以满足一些实际的清洗需要。如盐酸清洗能力强,但其腐蚀性也大。由于含氯离子,不能清洗含有不锈钢、合金钢等材质的设备。有的酸对钙镁垢清洗能力强,而对铁垢溶解力差。有的清除