

工业清洗及应用实例

秦国治 田志明 编著



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

工业清洗及应用实例

秦国治 田志明 编著

化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

工业清洗及应用实例/秦国治, 田志明编著. —北京:
化学工业出版社, 2003.7
ISBN 7-5025-4503-4

I. 工… II. ①秦…②田… III. 工业生产设备-清
洗-技术 IV. TB4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 044372 号

工业清洗及应用实例

秦国治 田志明 编著

责任编辑: 段志兵 刘丽宏

责任校对: 李 林

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 11¼ 字数 303 千字

2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4503-4/TQ·1736

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

工业清洗在国外，如美国、日本、新加坡、西欧等地发展较早，已经有专业化程度很高的化学清洗体系。中国的工业清洗发展很快，目前初步形成了新兴的清洗产业网络，清洗技术达到国际先进水平，有清洗大型设备的能力和經驗。

工业清洗是一门综合技术，内容包括积垢形成和性能的研究、清洗剂及助剂的选择和配制、缓蚀剂的选用、清洗工艺技术、清洗设备的研制和使用、清洗过程监测技术以及废液处理等等。

工业生产过程中，由于种种原因，设备（塔器、换热器、罐类容器、反应釜等等）和管道中都会产生污垢，如聚合物、结焦、油污、沉积物、腐蚀产物等。这些污垢使得设备和管道失效，生产效率下降，能耗、物耗增加，严重时能使流程中断，装置被迫停产，造成经济损失，甚至可能发生恶性事故。当今完全避免污垢的产生是不可能的，因此，清洗就成为工业生产，尤其是石油和化工生产中不可缺少的环节。

常用的清洗方法可以分为化学清洗法和物理清洗法，两者各有所长，有各自适用的场合；在实践中，金属表面的除油去污和化学处理等工艺也十分有用。本书集中介绍了上述的清洗方法，又在“工业清洗实例”部分，分别列举了锅炉、换热器、循环水系统等设备的清洗实际的例子，读者可以对照工程实例和生产中出现的现象，找到相应的处理方法。大量的工业清洗实例是本书的主要特点。

笔者于2002年4月出版了《防腐蚀技术及应用实例》一书，主要包括耐蚀材料制造、涂装、衬里和工业清洗技术。有读者表示，希望出版有关工业清洗单行本。为此，笔者将有关工业清洗的

内容进行适当的调整和补充，成此书，献给读者。书中当有不当之处，敬希读者批评指正。

秦国治

2003年4月

内 容 提 要

工业设备积垢是无法避免的。常用化学清洗、物理清洗的方法除垢；实践中，金属表面的除油去污和化学处理等工艺也十分有用。本书系统介绍了化学清洗、物理清洗和金属表面处理的原理和方法。集中地介绍各类设备、各种污垢的清洗实例，是本书的主要特点。附录列举了积垢和化学清洗的分析方法，130个清洗配方和大量清洗化学品的资料。

本书可供工业设备清洗技术人员、管理人员阅读，也可供精细化工研究人员参考。

目 录

第一章 化学清洗	1
第一节 概述	1
第二节 垢的形成和分析	9
第三节 清洗剂的分类和选用	18
第四节 各种酸性清洗剂	22
一、无机酸清洗剂	22
二、有机酸清洗剂	28
三、清洗剂的清洗效果比较	34
第五节 化学清洗用缓蚀剂、活性剂和还原剂	35
一、化学清洗缓蚀剂	35
二、表面活性剂	43
三、化学清洗中的还原剂	47
第六节 除垢清洗剂用量计算	50
第七节 漂洗	52
第八节 钝化处理	54
第九节 化学清洗过程中的分析与监测	59
第十节 化学清洗废液处理与排放	61
第二章 物理清洗	72
第一节 超声波清洗技术	73
第二节 Pig 清管技术	78
第三节 高压水射流清洗技术	83
第四节 电场除垢技术	89
第三章 金属表面除油去污和化学处理	91
第一节 金属表面除油去污	91
一、有机阻燃清洗剂	91
二、水基清洗剂	96
三、碱液除油剂	100

第二节 金属表面除锈	102
一、钢铁酸洗除锈	102
二、有色金属的除锈	114
三、酸洗除锈抑雾剂	116
第三节 金属表面的氧化、磷化和钝化	117
一、金属的氧化处理	118
二、金属的磷化处理	122
三、金属的钝化处理	125
第四节 旧漆层的清除	125
一、碱溶液脱漆剂	125
二、有机溶剂脱漆剂	127
第四章 工业清洗实例	130
第一节 锅炉的清洗	130
一、锅炉水垢的形成、鉴别与分析方法	131
二、锅炉化学清洗有关参数及酸洗法洗液用量计算	135
三、锅炉酸洗示意图	138
四、锅炉的碱煮法除垢及碱化处理	138
五、新启用锅炉清洗实例	142
六、工业在用锅炉清洗实例	147
第二节 各种材质换热器的清洗	160
一、碳钢换热器	160
二、不锈钢换热器	164
三、钛换热器	165
四、铜质换热器	166
五、铝换热器	169
第三节 工业循环水系统的水质处理和清洗	170
一、冷却水系统细菌及其腐蚀	171
二、水质化学处理方法	173
三、水质处理和清洗实例	175
第四节 石油和化学工业其他设备的清洗	184
第五节 机械工业中清洗剂及应用	239
一、机械除油污除锈清洗剂	240
二、金属防锈液	250

三、螺母松脱液	251
第六节 食品、印刷和汽车用清洗剂及应用	252
附录	261
附录一 积垢的分析方法	261
附录二 化学清洗过程中的分析方法	281
附录三 各种清洗剂配方及应用 130 例	291
附录四 清洗和水质处理化学品	316
参考文献	346

第一章 化学清洗

第一节 概 述

1. 设备清洗的目的

在工业生产过程中，由于各种原因，设备（各类塔器、各种换热器、各种罐类容器、各种反应釜等）和管线中都会产生如聚合物、结焦、油污垢、水垢、沉积物、腐蚀产物等污垢。这些污垢使设备和管线失效，装置系统生产效率下降，能耗、物耗增加，严重时能使流程中断，装置被迫停产，造成经济损失，甚至可能发生恶性事故。当今完全避免污垢的产生是不可能的，因此，清洗就成为工业生产，尤其是石油化工生产中不可缺少的环节。

清洗的作用或目的主要有两点。一是恢复生产，在生产过程中，有时会因为突发情况或由于操作不当造成个别设备或局部管线结垢、堵塞，因而影响生产正常运行，针对这时的情况，主要是迅速清除污垢，保证生产装置继续运转，恢复生产。二是恢复装置生产效率。如石油化工装置结垢造成换热设备传热系数减小，管线流通面积减小或流通阻力增大，使能耗、物耗增加，生产效率下降，通过清洗除垢来恢复装置的生产效率。

2. 设备清洗的意义

(1) 提高换热效率，节约能源 换热器、锅炉传热设备结垢后，设备传热效率将降低，造成大量的能量浪费。垢层的热导率与碳钢相比很小（见表 1-1），水垢引起相当大的传热损失（见表 1-2），在维持正常生产过程中，水垢越厚，能耗越大（见表 1-3），因此，清洗除垢能提高设备换热效率，节约能源。

(2) 延长设备使用寿命 对于换热设备，由于结垢使导热性能

表 1-1 碳钢与垢层热导率比较(以一般水垢热导率为 1~2 比较)

介 质	相对热导率	介 质	相对热导率
碳钢	40~50	硅酸盐水垢	0.2~0.4
一般水垢	1~2	油脂膜	0.1
硫酸盐水垢	0.5~2	煤灰	0.05~0.1
碳酸盐水垢	0.2~0.6	空气	0.04

表 1-2 水垢引起的传热损失

水垢厚度,mm	传 热 损 失		
	硬度 CaCO_3	软质 CaCO_3	硬质 CaSO_4
0.5	5.2%	3.5%	3.0%
1.0	9.9%	8.0%	9.0%
1.6	12.6%	12.5%	12.6%
2.2	14.3%	15.0%	14.3%

表 1-3 水垢厚度与能耗的关系

水垢厚度,mm	多耗燃料	水垢厚度,mm	多耗燃料
0.80	4%	12.7	60%
2.82	18%	19.05	90%
3.18	38%		

下降,管壁温度升高局部过热可能产生爆裂等事故。例如,锅炉垢厚与管壁的温度关系如表 1-4。因此,对换热设备的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。

表 1-4 锅炉垢厚与管壁的温度的关系

垢厚,mm	不同热导率垢层下管壁温度,℃				
	$2.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	$1.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	$0.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	$0.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	$0.1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
0	200	200	200	200	200
1	320	380	450	605	760
2	370	470	580	755	860
3	410	520	650	830	950
4	450	580	705	895	980
5	490	610	760	920	1 000

(3) 提高生产效率和产品质量 积垢不仅给设备工作效率和安全带来严重影响, 而且给生产系统造成很大的不利。积垢可使产品质量下降, 纯度降低。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 积垢造成的经济损失是巨大的(如表 1-5 所示), 给设备进行及时清洗可以减少经济损失, 取得更大的经济效益。

表 1-5 积垢给炼油厂造成的经济损失

设 备	美国损失量(百万美元)				世界各国损失量(不包括东方)(百万美元)			
	能量	处理量	维修清洗	合计	能量	处理量	维修清洗	合计
原油蒸馏	183.6	671.4	6.3	851.3	632.4	2 312.6	21.7	2 966.7
加氢处理	89.2	85.0	4.2	178.4	255.6	243.7	11.6	511.2
轻度裂化	37.3	9.2	2.6	49.1	254.3	63.0	18.0	335.3
重整	162.6	106.4	2.3	271.3	359.5	235.2	5.0	599.7
总计	427.7	872.0	15.4	1 360.1	501.8	2 854.5	56.6	4 412.9

3. 化学清洗现状

化学清洗是一门新型技术, 在工业生产上发挥着重要作用。它的研究内容包括积垢的形成机理与性能; 化学清洗剂及助剂; 缓蚀剂作用机理; 化学清洗工艺技术; 化学清洗设备研制; 清洗过程废液处理及监测技术等。

在国外如美国、日本、新加坡、西欧等工业发达国家的化学清洗业发展较早, 已有专业化程度很高的化学清洗体系。中国在 20 世纪 80 年代以后成立了中国蓝星化学清洗公司, 在全国已有 300 多家分公司, 初步形成了我国新兴的清洗产业网络, 成功地清洗了扬子 30 万吨合成氨、90 万吨氮磷复肥装置等几十套大型引进装置和 1 万多台单元设备, 技术达到国际先进水平, 打破了外商垄断大型设备系统清洗的局面。

4. 化学清洗的工业应用

随着近代工业的迅速发展和生产需要, 化学清洗的应用领域越

来越广泛。

(1) 化学工业的化学清洗 化学工业的化学清洗主要包括如下几个方面。

① 新建装置投产前的清洗。主要除去轧制氧化皮、防锈油、保温材料碎屑等。

② 设备垢层的清洗。化工装置的垢型多种多样，相当复杂，如各类油垢、积炭、各种催化剂、粉尘、副反应沉积物、聚合物，需设计特殊的清洗工艺除垢，保证化工装置的正常使用。

③ 水冷系统的清洗。主要除去各类水垢、设备腐蚀积垢、其他系统带入的沉积物等。

(2) 金属加工工业的化学清洗 金属加工前和加工过程中往往需要除去表面的油垢、氧化物等。电镀、涂漆、搪玻璃、冷轧热轧钢板、塑性加工等工艺，都要进行表面处理、进行化学清洗，提高镀层、涂层、搪玻璃等附着力。

(3) 轻工业的化学清洗 包括家用器皿、织物、皮革、卫生设备、家具、装饰品等的去污、去油、去灰、脱臭、脱脂等。

(4) 动力工业的化学清洗 主要是发电厂和工业、民用锅炉的清洗。锅炉的清洗具有普遍性，一是清除水处理不妥而生成的水垢，二是清除由于停炉保护不够造成的腐蚀产物。电厂的清洗包括整个汽水系统、水系统、蒸汽系统及冷却循环系统的清洗。对于核电厂，主要是清洗原子能反应堆。

(5) 医药卫生和食品工业的化学清洗 主要是以保持卫生为目的的消毒、灭菌、洗净。包括生产车间、设备、容器、器具、产品等，都需要进行清洗。

(6) 建筑工业的化学清洗 建筑工业中的清洗包括建筑物内部、外部、建筑材料的化学清洗。

(7) 车辆工业的化学清洗 主要包括以下几个方面：

① 铁路车辆的清洗，主要是机车的水汽系统的清洗和车辆外表面铁粉、铜粉、炭粉、砂石油污垢的清洗；

② 汽车的化学清洗，包括汽车水箱、燃烧气系统和外表面的

清洗；

③ 铝制拖车的化学清洗；

④ 车辆零件的清洗。

(8) 船舶工业的化学清洗 包括油舱、深舱、船体、发动机、部件等的化学清洗。

(9) 航空工业的化学清洗 主要是为了防腐蚀和美观而进行的机身外部和内部的清洗、发动机清洗，以及飞机外部老化涂料的剥离。

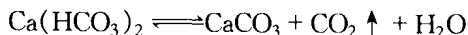
(10) 宇航工业的化学清洗 从宇航、外星系返回地球的座舱、器械、衣服、人体等要进行消毒、灭菌、去除宇宙污染等特殊清洗。

(11) 军事工业的化学清洗 军事工业中的清洗包括枪械、炮、火箭发射台、飞机、坦克、汽车、军舰、核潜艇的运转零部件及壳体的清洗，核污染的清洗，以及化学和细菌沾污的清洗。

(12) 其他领域的化学清洗 化学清洗在园林、农业、生活等各方面有着广泛的应用。如谷物、蔬菜、果品的杀菌去霉、去污物等的清洗，树木绿化的杀虫清洗，动物园脱臭清洗，桥梁、隧道的清洗，家用热水器的清洗，等等。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。

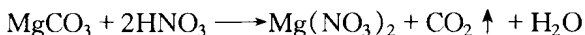
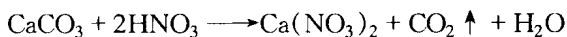
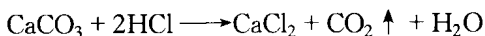
5. 酸洗除垢除锈机理

水垢是一种或多种化合物的混合物（详细内容见本章第二节），成垢物包括钙镁碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐及铁的氧化物等。常见的是碳酸盐，由于钙镁的碳酸盐溶解度很小，水中的钙镁大部分以碳酸氢盐的形式存在，碳酸氢盐与碳酸盐、二氧化碳存在如下平衡关系：

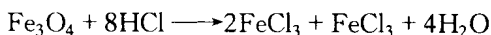
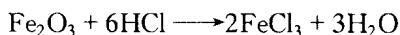
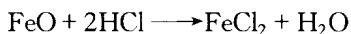


由于温度或其他因素使方程式向右边移动，生成碳酸盐结垢。为了除掉水垢，工业上常用盐酸、硫酸、磷酸清除水垢，其反应机

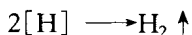
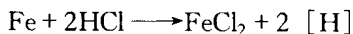
理如下（以 HCl 和 HNO₃ 为例）：



在除垢的同时也除了铁锈，其反应机理如下（以盐酸为例）：



生成的氯化亚铁和三氯化铁能溶于酸溶液中。与此同时，酸溶液还会与钢铁基体发生如下反应：



生成的氢气对难溶的水垢及氧化物起机械剥离脱落作用，有利于除垢。但原子氢渗入金属基体也有腐蚀作用。

在清洗除垢过程中，由于酸与垢反应生成二氧化碳和氢气，难溶的硫酸盐水垢（如 CaSO₄、MgSO₄）和硅垢等随着大量碳酸盐水垢被溶解后而变成松散的残渣片，自动脱落或由冲刷气动冲掉（在清洗过程中仅有 30%~60% 的水垢是非化学反应除掉的），同时把难溶的钙镁盐自动脱落冲掉。

6. 化学清洗验收与评定标准

化学清洗效果的验收与评定内容主要包括除垢和腐蚀两个方面。

按原劳动部《低压锅炉化学清洗规则》规定：“清洗碳酸盐水垢时，除垢面积应达到原水垢覆盖面积的 80% 以上，清洗硅酸盐或硫酸盐水垢时，除垢面积应达到原水垢覆盖面积的 60% 以上。”

鲁奈公司 LON1384E 规则规定：管道表面要清洗到合乎 BE 标

准,“BE 标准为微量铁屑、铁锈和油漆均彻底去尽”。

原苏联将清洗质量分成 10 级,按照单位面积残留垢量来测定洁度指标,并有标准样件相比较:

清洁度级别	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
污垢量, mg/cm^2	5	2.5	1.6	1.25	1.0	0.75	0.55	0.40	0.25	0.10	0.01

原化学工业部标准 HGJ 229—83 把金属表面质量分为四级,其中二、三级适用于化学清洗。二级标准要求:完全除去金属表面上油脂、氧化皮、锈蚀产物等一切杂物;残存的锈斑、氧化皮等引起微变色的面积在任何 $100 \times 100\text{mm}^2$ 的面积上不得超过 5%。三级标准要求:除去金属表面上的油脂、氧化皮、锈蚀产物等一切杂质;紧附的氧化皮、点蚀锈坑或旧漆等斑状残留物的面积在任何 $100 \times 100\text{mm}^2$ 面积上不得超过 $1/3$ 。

根据国内外资料,化学清洗中工业设备腐蚀速率指标如表 1-6 所示。

表 1-6 化学清洗腐蚀速率指标

出 处	化学清洗腐蚀速率指标
美国化学清洗委员会	按锅炉使用寿命 10 万小时计,每半年进行一次化学清洗,每次清洗 6h 均匀腐蚀的安全值 $9\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
日本锅炉化学清洗	允许腐蚀率 $1\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,即 $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
德国鲁奇公司管道酸洗规范	选缓蚀剂使腐蚀率为 $1\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,设备腐蚀量 $< 20\text{g}/\text{m}^2$
中国劳动部低压锅炉化学清洗导则	腐蚀率平均值 $< 10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
中国化工部工业设备化学清洗质量标准	铁及铁合金腐蚀率 $6\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,设备腐蚀率 $20\text{g}/\text{m}^2$,铜及铜合金、铝及铝合金腐蚀率 $2\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,设备腐蚀量 $10\text{g}/\text{m}^2$
化工部机械研究院工业生产装置投产前化学清洗质量标准	黑色金属 $2\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,有色金属 $1\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
投产后一般碳酸盐水垢化学清洗	黑色金属 $6\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 有色金属 $3\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
投产后其他垢化学清洗	黑色金属 $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,有色金属 $5\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

注:腐蚀量是指设备清洗过程中,设备表面所腐蚀掉的金属量。美国标准每次清洗以 6h 计,统一规定腐蚀量指标 $20\text{g}/\text{m}^2$ 。

7. 化学清洗注意事项

(1) 要了解被清洗设备 化学清洗前首先要了解被清洗设备材质、结构、适用时间、工艺介质、温度、介质流速、结垢情况、历次化学清洗情况分析等。

(2) 进行垢样分析 取垢样分析，确定垢的成分、组成，通过溶垢、腐蚀试验，选定清洗剂及清洗工艺条件，确定方案。

(3) 清洗剂对材质的影响 特别注意清洗剂对某些材质应力腐蚀破坏敏感性，如不锈钢不能用盐酸清洗，铜材质不能用氨及铵类清洗剂，铝设备不能用强碱清洗。

(4) 正确选择清洗主剂 一般碳钢设备，碳酸盐垢、铁垢可选用盐酸、硝酸清洗，个别含硅垢 20% 以上，可加 HF、NaF 辅助清洗剂。对贵重设备如电厂铜凝汽器、锅炉使用多年，又经过几次化学清洗，为安全起见用 1% 以上氨基磺酸清洗安全。此外贵重设备最好用有机酸清洗，清洗效果好又安全，但价格比无机酸贵。

(5) 选择优质缓蚀剂 化学清洗时为防止金属基体被腐蚀，要加入缓蚀剂。缓蚀剂能吸附或沉积在金属表面而有效地防止氢离子、氧化性离子对金属的腐蚀。缓蚀剂选择不当，如不锈钢常用 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 清洗，用吸附性缓蚀剂可使不锈钢产生腐蚀；又如若丁缓蚀剂中含有 NaCl，不能用于清洗不锈钢。清洗温度过高会使缓蚀剂分解失效造成腐蚀。所以，要选用优质缓蚀剂，尤其是异材组合设备应选择多种材质均适用的复合缓蚀剂，加入足够量，混匀。

(6) 加入一定量的还原剂 清洗液中 Fe^{3+} 会加速钢铁的腐蚀而产生点蚀。因此为了防止 Fe^{3+} 的累积，应预先加入一定量的还原剂，要经常分析 Fe^{3+} 的含量，当达到 500mg/L 时要补加还原剂。还原剂如亚硫酸钠、氯化亚锡或联氨等还原剂，抑制腐蚀。当 Fe^{3+} 含量超过 1 000mg/L 时，出现点蚀。应立即采取有效措施，将清洗液排空，重新更换清洗液清洗。

(7) 慎用溶垢促进剂 对溶垢促进剂 HF、氟化氢铵应慎用，除非清洗含硅垢否则一般清洗不加入。