

化学清洗实用技术

秦国治 李欣红 编

中国石化出版社

化学清洗实用技术

秦国治 李欣红 编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书在综合国内外最新技术、经验的基础上,详细介绍了金属表面的化学处理和设备清洗技术。书中对常用金属材料 and 各类垢型进行了分析,并详细论述了各种清洗剂的组成、适用材质、工艺条件及清洗效果。书中同时列举了大量清洗实例供读者参考。

本书适用于设备清洗人员、防腐工程技术人员、设备管理人员、设备检修人员、机械制造人员等。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学清洗实用技术/秦国治 李欣红编. - 北京:
中国石化出版社, 1996 ISBN 7-80043-642-X

I. 化… II. ①秦… ②李… III. ①金属表面保护-清洗-技术 ②化学除锈-技术 IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 15188 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安内门外小街 32 号

邮编:100013 电话:010-6421850

社长:周培荣

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 32 开本 3.5 印张 78 千字 印 1—4000

1996 年 11 月北京第 1 版 1996 年 11 月北京第 1 次印刷

定价:7.00 元

目 录

第一章 金属表面的化学处理.....	1
一、钢铁化学除锈机理.....	1
1. 盐酸酸洗除锈机理	3
2. 硫酸酸洗除锈机理	5
3. 硫酸与盐酸清洗金属设备性能比较	5
4. 影响酸洗除锈的各种因素	6
二、钢铁酸洗除锈.....	6
1. 钢铁、铸钢氧化皮除锈液	6
2. 碳钢水冷器除锈液	9
3. 铸铁大块氧化皮除锈液	10
4. 高合金钢除锈液	10
5. 轻锈除锈液	11
6. 精密仪表、零件除锈液	11
7. 钢铁除油、除锈、磷化、钝化清洗液	11
8. 酸洗膏	15
三、有色金属的除锈	16
1. 铝及铝合金除锈液	16
2. 镁及镁合金除锈液	17
3. 铜及铜合金除锈液	17
4. 锌、镉及镀锌、镀镉件除锈液	18
5. 镍及镍合金除锈液	18
6. 锡及镀锡除锈液	19

四、金属表面除油	19
1. 有机溶剂除油	19
2. 碱液除油	19
3. 乳化除油	20
五、金属表面的氧化、磷化和钝化	21
1. 金属的氧化处理	21
2. 金属的磷化处理	28
3. 金属的钝化处理	31
六、旧漆层的清除	31
1. 碱溶液脱漆剂	32
2. 有机溶剂脱漆剂	34
七、酸洗除锈抑雾剂	37
第二章 设备清洗	39
一、化学清洗液对材质的适应性	39
二、化学清洗剂的选择	41
1. 盐酸清洗液	43
2. 硫酸清洗液	43
3. 硝酸清洗液	44
4. 氢氟酸和氟化氢铵清洗液	45
5. 盐酸-氢氟酸清洗液	46
6. 硝酸-氢氟酸清洗液	46
7. $\text{HNO}_3 - \text{HCl} - \text{FeCl}_3$ 系清洗液	47
8. 氨基磺酸清洗液	48
9. 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 清洗液	49
10. 醋酸清洗液	50
11. 固体清洗剂	50
12. 氢氟酸清洗液	55

三、化学清洗活性剂、钝化剂和缓蚀剂	55
1. 若丁缓蚀剂	56
2. 1901 缓蚀剂	57
3. 乌洛托品（六次甲基四胺）缓蚀剂	57
4. SH-415 缓蚀剂	57
5. SH-416 缓蚀剂	57
6. SH-747 缓蚀剂	58
7. SH-406 缓蚀剂	58
8. IS-129 缓蚀剂	58
9. Lan-五缓蚀剂	58
10. Lan-826 缓蚀剂	58
11. J852 缓蚀剂	59
四、有机阻燃清洗剂	60
1. 8202 有机阻燃清洗剂	61
2. 溶剂汽油-二氯甲烷阻燃清洗剂	62
3. 氟碳溶剂	62
4. 氟里昂-TMC	63
五、金属设备表面锈迹、油污及固结污垢的 化学处理	63
1. 金属表面清洗剂	64
2. 碱液除油剂	66
3. 低温低泡脱脂剂	66
六、游泥的清洗	72
七、水垢的清洗	72
1. 水垢的形成及鉴别方法	72
2. 水垢的热性能及其影响	75
3. 水垢的清洗	75

八、酸洗设备及工艺流程	76
1. 设备清洗与施工程序	77
2. 酸洗设备及工艺流程	77
九、一般设备化学清洗实例	78
1. 盐酸清洗碳钢换热器	78
2. 硝酸清洗应用实例	78
3. 不锈钢、不锈钢-碳钢设备清洗	80
4. 铜质换热器的清洗	81
5. 乙醇装置铜换热器的清洗	81
6. 铜质凝汽器的清洗	83
7. 一般设备清洗方法实例总结	84
十、大型设备清洗实例	85
1. 加氢装置的清洗	85
2. 芳烃联合装置的清洗	88
3. 乙烯气压缩系统的清洗	92
4. 乙烯装置裂解炉除垢方法	93
5. 铝质翅片式空冷器的清洗	93
6. HNO_3 - HF 清洗实例	95
7. 锅炉清洗实例	96
十一、水射流清洗机	103
参考文献	105

第一章 金属表面的化学处理

金属表面的化学处理主要是对金属材料进行除锈、磷化和钝化。这一技术在机械、冶金、石油、化工等各个领域得到了广泛应用。

由于环境不同，金属表面形成的污垢类型各不相同。对金属表面的化学处理要针对具体情况选择合适的方法。

金属表面常见污垢：

物理性覆盖层——环境中的污染物、固体颗粒以及油、尘埃、晶体等沉积在设备表面的水垢、油垢和泥沙等；

化学覆盖物——设备与介质发生化学反应，生成的铁锈、腐蚀性物质和染料等；

生物覆盖物——藻类、菌类附着在设备表面，形成的微生物垢；

混合覆盖物——物理、化学、生物共同形成的垢，也是最常见的垢，有钙镁的无机盐垢、铁垢、油垢、微生物垢、粘泥垢等。

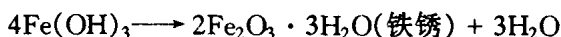
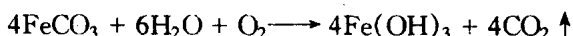
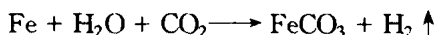
一、钢铁化学除锈机理

钢铁表面的氧化物来源于两个方面：一是制造加工过程中产生的氧化铁皮；二是受大气腐蚀形成的腐蚀产物。

第一种情况由于加工温度不同，表面氧化皮的组成亦有差异。当温度低于 575°C 时，氧化铁皮的下层为磁性氧化铁 Fe_3O_4 （蓝黑色），上层是氧化铁 Fe_2O_3 （赤色），氧化铁是

由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 组成的混合物，其中以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主。当温度高于 575°C 时，氧化铁皮的下层为氧化亚铁 FeO （灰色），中间一层是磁性氧化铁 Fe_3O_4 （蓝黑色），上层是氧化铁 Fe_2O_3 （赤色），其中以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主。

第二种情况主要在潮湿空气中进行。它以电化学腐蚀为主，特别是当潮湿空气中有少量的二氧化碳气体存在时，更容易发生腐蚀。其反应式为：



这种情况下生成的铁锈松软，用酸洗方法很容易清除，而第一种情况下生成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特别难于清除。

由此可知，铁锈的主要成份是灰色的氧化亚铁（ FeO ）、赤色的三氧化二铁（ Fe_2O_3 ）、橙黄色的含水三氧化二铁（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）和蓝黑色的四氧化三铁（ Fe_3O_4 ）。这些氧化物均能和酸反应，溶解在酸溶液中。另外酸与金属作用产生氢气，使氧化皮机械地剥落（工厂里化学除锈习惯上叫酸洗）。

酸洗常用的酸分为两大类：无机酸和有机酸。其中无机酸有硫酸、盐酸、硝酸、磷酸和氢氟酸；有机酸有醋酸、柠檬酸、酒石酸和草酸。

金属在酸洗过程中，由于放出氢气，易产生氢脱、易损失金属。此外，产生的酸雾影响操作人员身体健康。为了消除酸对金属基体的腐蚀，在酸中加入少量缓蚀剂，可以大大减慢酸对金属基体的溶解，减少氢气的生成和扩散，而对除锈的效果没有明显影响。

缓蚀剂作用原理：缓蚀剂本身带电荷，在微电池电场作

用下吸附到阴极，在金属表面形成分子膜，阻碍了酸与金属作用，起缓蚀作用。不同种类的酸及缓蚀剂的选择，详见本书第二章所述。

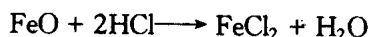
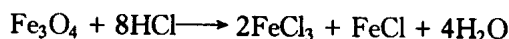
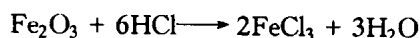
有机酸与无机酸的酸洗特点不同。有机酸酸洗缓和，残酸无后患，不易重新生锈，易形成缓冲溶液，易控制 pH 值。但有机酸价格贵，多用于动力设备清洗除锈垢及特殊要求除锈。无机酸酸洗作用力强，除锈快，原料来源方便，价格低，应用广泛。

1. 盐酸酸洗除锈机理

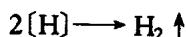
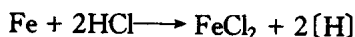
盐酸加缓蚀剂（如 Lan-826、SH-416、六次甲基四胺等）进行除锈，反应机理有三方面。

(1) 化学溶解

反应式如下：



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化学反应：



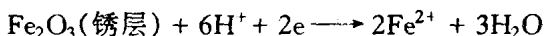
生成的氢气对难溶的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 起着机械剥离、脱落作用，有利于除锈，但原子氢渗入金属基体会发生氢脆现象。为了防止酸性洗液对金属的腐蚀和氢脆的产生，加入缓蚀剂，并且还要控制酸液浓度和酸洗温度。

(2) 电化学还原性溶解

这个反应主要是在钢铁表面上锈层不连续处产生的局部

电池的阴极反应。该反应进行得很快，是酸洗除锈的主要方式。模式为：三氧化二铁（阴）|酸液|铁（阳）。三氧化二铁中的三价铁被还原成二价铁直接进入溶液。

阴极反应：

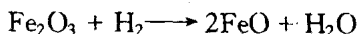
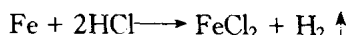
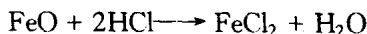


阳极反应： $\text{Fe}(\text{基体}) - 2\text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$

锈层溶解到酸液中的主要是亚铁离子，而不是三价铁离子。铁的氧化粉末或被剥离下来的金属锈层在酸中的溶解速度，比附在基体金属上的锈层溶解速度慢。

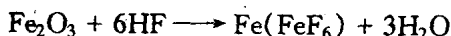
(3) 机械剥离

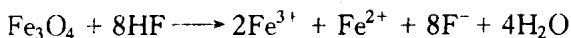
当酸液渗入锈层最内层，与最内层的氧化物或夹在氧化物之间的金属发生反应，使锈层失去附着物，从而脱落下来。



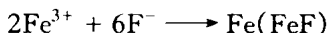
从总体来看，电化学还原反应也主要起着剥离作用。酸洗除锈主要是酸通过化学反应把锈层从金属基体上剥离下来，而不是将锈层全部溶解。所以，清洗结束后应将清洗过的设备做彻底的清理，把脱落下来的铁锈彻底清除。

在除锈过程中，为了加快除锈速度，可加入 0.5 ~ 1.5% 的氢氟酸或其他氟化物。它们对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 有良好的溶解特性，这是由于氟离子对铁的络合能力很强。如氢氟酸在磁性氧化铁表层，氟离子与磁性氧化铁的氧首先进行交换，生成铁离子及六氟合铁盐络合物。





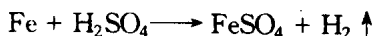
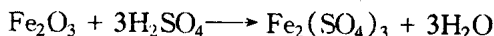
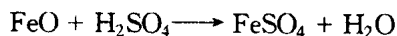
式中的 Fe^- 和 Fe^{2+} 在过量 H^+ 的作用下，进一步进行络合，继而生成溶解性能很好的氟铁酸盐：



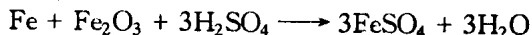
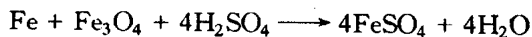
也可通过加其它促进剂来加速除锈过程，如添加 0.2~0.5% 的烷基酚聚氧乙烯醚，可大大提高反应速度。

2. 硫酸酸洗除锈机理

铁的氧化物在硫酸的溶解、机械剥离、还原作用下，其反应如下：



由于 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 是不易溶于酸液的氧化物，反应较慢。铁溶解时析出的氢不仅可以使 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 还原成 FeO （或 Fe ），加速酸洗过程，同时还可以把已经疏松的氧化铁锈皮从金属上机械地剥落掉。铁及其氧化物在酸中被还原成易溶解的硫酸亚铁，反应如下：



3. 硫酸与盐酸清洗金属设备性能比较

目前国内钢铁表面除氧化皮、铁锈常采用硫酸、盐酸、硫酸和盐酸混合酸酸洗除锈，现采用盐酸除锈较多。现将硫酸与盐酸清洗金属设备性能进行比较（表1-1），以便于选用。

表 1-1 硫酸与盐酸清洗金属设备的性能比较

酸洗条件	硫 酸	盐 酸
低 温	清除氧化物能力强	清除氧化物能力尚可
高 温	效率提高, 在 50℃ 以上时效果尤为显著	效率提高, 但超过 60℃ 盐酸开始挥发, 恶化环境, 并引起酸浓度下降, 效果变差
成 本	低 廉	低 廉
亚铁离子影响	亚铁离子增加, 降低对基体钢材的腐蚀	亚铁离子增加, 增大对基体钢材的腐蚀
铁盐的影响	生成的铁盐, 在酸液中溶解度小, 形成沉积物, 使清洗后金属表面状态不良	生成的铁盐在酸中的溶解度大, 清洗后, 金属表面状态良好
污 斑	产生污斑的可能性大	产生污斑的可能性小
氢 脆	易产生氢脆现象, 随温度升高, 吸收氢量增大	不易产生氢脆现象
酸洗速率	低	高
危险性	大	小
酸洗时间, h	5~10	6
间歇式酸浸时间, h	0.5~1.0	0.5~1.0
酸洗温度, ℃	>80	60~65
酸液浓度, %	5~25	3~15

4. 影响酸洗除锈的各种因素

工业上常用硫酸、盐酸酸洗除锈, 除锈的效果与钢材种类、锈蚀程度以及酸的种类、浓度、温度和时间有关。现把常用温度浓度对盐酸、硫酸酸洗的影响总结如下, 见表 1-2。

表 1-2 温度、浓度对盐酸、硫酸酸洗的影响

酸的浓度 %	60	40	18	温度, °C 酸洗时间, min
盐 酸	5	15	15	
	10	6	9	
硫 酸	5	45	135	
	10	32	120	

钢铁及氧化物在盐酸和硫酸中的溶解度不同。20℃时，每 100 g 试件在 10% 的盐酸溶液中可溶解 7.5 g 三氧化二铁，而在 10% 的硫酸溶液中只能溶解 0.98g 三氧化二铁。在相同温度、浓度下，盐酸对铁件的溶解度大于硫酸 7 倍以上。所以在钢铁表面除锈多用盐酸。盐酸除锈速度快、效率高、不产生氢脆、表面状态好，在配制洗液时又比硫酸安全、经济。

常用钢材酸洗条件见表 1-3。

表 1-3 常用钢材酸洗条件

酸洗方法	酸浓度, %	酸洗温度, °C	酸洗时间, min
一般酸洗	H ₂ SO ₄ 5~10%	60~80	5~20
	HCl 5~20%	20~50	5~20
加热酸洗	H ₂ SO ₄ 20~25%	90	0.25~2
连续酸洗	HCl 15~20%	40~70	0.1~1

此外，我们把无机酸和有机酸对钢铁的溶解能力也进行了比较，见表 1-4。

表 1-4 无机酸和有机酸对钢铁的溶解能力比较

酸种类 (浓度 1%)	溶解铁的数量 ppm	酸种类 (浓度 1%)	溶解铁的数量 ppm
HCl	75000	柠檬酸	4400
H ₂ SO ₄	5700	甲酸	6100
H ₃ PO ₄	8500	羟基乙酸	3700
HNO ₃	4400	草酸	6200
HF	14000	酒石酸	3700
氨基磺酸	2900	葡萄糖酸	1400
		乙二胺四乙酸 (EDTA)	3800

二、钢铁酸洗除锈

1. 钢铁、铸钢氧化皮除锈液 (表 1-5)

表 1-5 除锈液组成及工作条件

酸洗液的组成		酸洗液的工作条件	
原料名称	含量, g/L	酸洗温度, °C	酸洗时间, min
工业硫酸 (相对密度 1.84)	75~100	20~60	5~10
工业盐酸 (相对密度 1.18)	110~150		
食盐	200~500		
KC 缓蚀剂	3~5		

笔者研制的常温特效除锈液, 能快速清除钢铁表面的铁锈及氧化皮, 并兼有除油作用, 其组成和工作条件见表 1-6。

表 1-6 常温特效除锈液组成及工作条件

除锈液的组成		除锈液的工作条件	
原料名称	含量, g/L	除锈温度, °C	除锈时间, min
工业硫酸 (相对密度 1.84)	150~200	15~25	2~5
工业盐酸 (含量 30%)	200~300		
十二烷基磺酸钠	10		
六次甲基四胺	3		
三乙醇胺	2		
食 盐	200~300		

①食盐能控制 H_2SO_4 对碳钢、铬钢、铬镍钢的腐蚀作用, 兼做防灰剂。

②为防止酸雾, 可加入 10% 抑雾剂。抑雾剂见本章七所述。

这种除锈液清洗速度快, 常温下, 重锈不超过 10 分钟。因有防尘防灰剂, 酸洗后金属表面清洁, 呈灰白色表面。锦州炼油厂对 200m ϕ 200mm~300mm 钢管衬橡胶, 先要进行钢管内除锈, 使用的就是这种除锈液, 效果非常理想, 橡胶衬里经检查全部合格。

2. 碳钢水冷器除锈液

碳钢水冷器防腐涂装前要进行酸洗除锈。洗液配方见表 1-7。

表 1-7 碳钢水冷器除锈液配方

原 料 名 称	配方重量比, %
工业盐酸 (含量 30%)	48.6~64.6
工业水	51.4~35.4
六次甲基四胺	为酸液的 0.3%

酸洗工艺: 常温酸洗 30~60 分钟, 然后水洗至中性, 最后再进行磷化或钝化处理。现国内水冷换热器除锈多用此

工艺配方, 涂装效果良好。

3. 铸铁大块氧化皮除锈液 (表 1-8)。

表 1-8 铸铁大块氧化皮除锈液组成及工作条件

除锈液配方		除锈液工作条件	
原料名称	原料配比, g/L	除锈温度, °C	除锈时间, h
工业盐酸 (30%)	350	30~50	1
六次甲基四胺	0.8		
冰醋酸	0.8		
苯胺	0.3		
水	余量		

除锈工艺: 在 30°C ~ 50°C 的温度下, 除锈 1 小时, 然后进行水洗, 至 pH 值为 7。最后用 10% 的亚硝酸钠溶液在 30~40°C 的温度下钝化 30 分钟即可防止生锈。

4. 高合金钢除锈液 (表 1-9)

表 1-9 高合金钢除锈液配方及工作条件

除锈液配方		除锈液工作条件	
原料名称	含量, g/L	除锈温度, °C	除锈时间, min
工业盐酸 (30%)	12~28	40~50	15~16
硝酸 (相对密度 1.33~1.38)	110~120		
若丁	1~2		
水	余量		

表 1-10 轻锈除锈液配方及工作条件

除锈液配方		除锈液工作条件	
原料名称	重量比, %	酸洗温度, °C	酸洗时间, min
铬酐	15	85~95	2~3
磷酸	8.5		
水	76.5		

除锈工艺: 在 40°C ~ 50°C 的温度下, 除锈 15~16 分