

金属清洗技术

(上册)

陕西省科学技术情报学会

出 版 说 明

我会为推广新的节能技术——水剂清洗，特邀请从事研究、应用和推广水基清洗剂的同志编写了《金属清洗技术》一书。该书是目前国内少有的金属清洗技术专著，资料完整，内容新颖，重点介绍了水基清洗剂的材料配方、性能及去油、去污、去积炭的机理，并根据清洗另件的特点及油污和积炭的特性，较全面地阐述了清洗剂的选择和清洗工艺的制定，还列举了国内外主要水基清洗剂的牌号、性能、试验方法及鉴定标准等。该资料可供机械、铁道、交通运输、石油、化工、电机电器、航空、航天、兵器、船舶、轻工、纺织等各工业部门从事金属清洗工作的工程技术人员及生产工人使用，也可供大专院校师生参考。

本资料由宝鸡金台经济技术服务站征订并发行。

陕西省科技情报学会

编 著 者 的 话

本世纪末，我国工农业总产值要翻两番，然而能源只能翻一番。在这种形势下，节能就成了一项十分重要的任务。各种新的节能技术就成了国家重点推广、企业十分欢迎的项目。

以水剂代替汽油、煤油等清洗金属另件，是近年来发展起来的一项新的节能技术。目前，国外已普遍推广应用，国内也已起步。据资料报导，全国每年仅清洗金属另件就消耗汽油55万吨，若其70%用水剂代替，那也是一个十分可观的节能数字。

几年来我们推广应用水剂清洗技术的实践证明：以“水”代油，切实可行。水基清洗剂不仅适用于一般机械另件的清洗，而且也适用于精密另件的清洗。有的单位，70%的清洗点都采用了水基清洗剂，取得了可喜的节能效果。水剂清洗，适用于国民经济大部分行业，范围很广，是节约能源潜力很大的一项新技术，深受企业欢迎，很有推广价值。

目前，国内已有多种产品问世，并用于生产。但较系统的技术资料及各种使用工艺尚未见到，而水剂与汽油相比，清洗工艺比较复杂、严谨，常常出现因工艺不合理而影响清洗质量的问题。所以，用户急需得到一种既有理论分析又有工艺技术的较为系统的资料。可见 资料问题已成了广泛推广应用这项新技术的迫切问题。

应陕西省情报学会邀请，根据广大用户的要求，我们收集、整理、编写了这本集子，奉献给推广、应用水剂清洗技术的同志们，仅供参考。因时间紧迫，水平有限，错误之处在所难免，敬请广大读者指正。

一九八四年三月于西安

金属清洗技术

目 录

上 册

绪 论

第一章 表面活性剂..... (5)

第一节 表面活性剂分类..... (5)

第二节 表面活性剂的体相特征..... (68)

第三节 表面活性剂的吸附与胶束化..... (88)

第四节 表面活性剂的结构与性能..... (96)

第五节 表面活性剂有关性能的测定方法..... (107)

第二章 水基清洗剂..... (120)

第一节 水..... (120)

第二节 助剂..... (124)

第三节 缓蚀剂..... (136)

第四节 水基清洗剂类型..... (158)

第五节 清洗剂的协同效应..... (166)

第六节 清洗剂的毒性..... (172)

第七节 水基清洗剂综评..... (180)

第三章 水基除炭剂..... (209)

第一节 氢键..... (210)

第二节 除炭过程中的酸碱络合反应..... (214)

第三节 金属清洗剂分子结构的酸碱分析..... (220)

第四节 积炭的形成及其性质..... (224)

第五节	水剂除炭液中促进剂的选择·····	(230)
第四章	清洗过程中的物理化学现象·····	(239)
第一节	污垢的种类与性质·····	(239)
第二节	清洗过程中的基本现象·····	(242)
第三节	自由能概念·····	(245)
第四节	粘附现象的热力学条件·····	(247)
第五节	粘附理论·····	(259)
第六节	清洗过程中的电荷行为·····	(267)

下 册

第五章	水剂清洗工艺·····	(277)
第一节	清洗剂的选择及质量指标·····	(277)
第二节	水剂清洗工艺流程·····	(305)
第三节	水剂清洗工艺实例·····	(337)
第六章	溶剂清洗·····	(348)
第一节	溶剂性质和分类·····	(348)
第二节	石油溶剂·····	(370)
第三节	卤代碳氢化合物·····	(379)
第四节	清洗方法·····	(423)
附录:	1. 国外工业表面活性剂的组成与性能·····	(450)
	2. 国外金属清洗剂试验方法·····	(475)
	3. 金属材料与零件用水基清洗剂技术条件 HB5226—82 ·····	(501)
	4. 金属材料与零件用水基清洗剂标准试验方法 H B 5227—82·····	(504)
	5. 常见名词缩写表·····	(517)
	参考资料·····	(521)

绪 论

金属清洗工序是现代工业生产中的一个重要环节。从金属原材料入库和另备件启封油封，到另备件加工制造（包括冷、热加工工序）、产品装配组合及修理行业的分解、机械行业的维修及保养等等，都离不开清洗工序。对于高、精、尖的产品有高的清洁度要求，如半导体工业、电子工业、航天航空工业等，都有特殊要求的清洗工艺。清洗工艺的选择与清洗工作质量的好坏，不仅涉及能源、技安以及环保等重大问题，而且直接影响到产品的性能与质量。所以，清洗技术在一定程度上反映了一个企业的全面质量管理水平。

从广义来看，清洗应包括去除金属表面的一切外来物，如油污、污垢、旧漆、锈以及高温氧化皮等。本资料所述的金属清洗，主要指油污与积炭的清除方法，不包括酸洗、碱爆、退漆等清除工作。

所谓金属清洗，可以简单地理解为：带有一定污物的金属制品，在特定的溶剂中，采用一定的工艺方法，将污物清除掉，使产品达到设计要求，而将专门与清洗配套的脱水、过渡、脱液、干燥、防锈与溶剂稳定等技术，一并称为金属清洗技术。因为金属清洗是在特定的溶剂中进行的，所以，必须对溶剂的类型作一科学的概括。

通常溶剂可分为质子溶剂、偶极非质子溶剂（或称偶极溶剂）与非极性溶剂三种。质子溶剂与偶极溶剂均为极性溶剂。水、醇、氨、胺、酸等分子内含有活泼的氢原子，属于质子溶剂，目前市场出售的水基清洗剂，大多属于这一类

型。丙酮、乙腈 (CH_3CN)、二甲基甲酰胺 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HCNC} \end{matrix}$ (CH_3)₂、二甲基砜 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{SO} \end{matrix}$ 、六甲基磷三酰胺 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{PO} \end{matrix}$ 等分子内有极性基因，但没有质子，称为偶极非质子溶剂。烃类、苯类、醚类与卤代烃等为非极性溶剂。

质子溶剂分子中有连接在氢和氮上的氢原子，有明显的酸性，这样的溶剂能通过氢键特别强烈地使负离子溶剂化。一个极性分子有一个正端和一个负端，因此，在正离子和溶剂分子的负端之间，在负离子和溶剂分子的正端之间，存在着静电吸引力，这些吸引力称为离子—偶极键，每个离子—偶极键虽然比较弱，但积累起来，它们就能提供足够的能量去克服晶体中的离子间力。在溶液中，每个离子被一群溶剂分子所包围，这就是所谓溶剂化；假如溶剂是水，就称为水化。为了清洗（溶解）离子化合物，一个溶剂还必须具有高的介电常数，也就是必须具有高绝缘性，以便当带相反电荷的离子一经溶剂化后，就降低了它们之间的吸引力。水作为溶剂，其优点不仅在于它极性强、介电常数高；而且还有另外一个因素：它含有 $-\text{OH}$ 基因，因此能形成氢键。水既能使正离子，也能使负离子溶剂化；正离子在水的负极通过共用电子溶剂化，负离子通过氢键溶剂化。

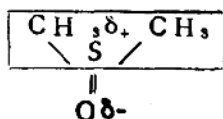
非离子型化合物的溶解主要取决于它们的极性。非极性或极性弱的化合物溶于非极性或极性弱的溶剂；极性强的化合物溶于极性强的溶剂。甲烷溶解于四氯化碳，是因为甲烷分子间的结合力和四氯化碳分子间的结合力被非常类似的甲

烷分子和四氯化碳分子之间的结合力所代替。

无论是甲烷或四氯化碳均不溶于水。极性强的水分子相互之间由很强的偶极—偶极相互作用力—氢键—结合着；因此，在水分子与非极性的甲烷或四氯化碳之间，只能有很弱的吸引力。要拆开较强的氢键吸引力而代之以较弱的甲烷与水分之间的引力，非常困难，因此不易互溶。这就是用水剂清洗取代石油溶剂清洗非极性油、脂等类油污在技术上的难处。

相反，极性强的有机化合物甲醇 CH_3OH ，非常易溶于水。水和甲醇分子间的氢键很容易取代各个甲醇分子间和各个水分子间的氢键，但当醇的分子中烃链逐渐增大时，分子中相似部分即羟基的成分相对逐渐减少，而不同部分即碳链的成分相对增加，这样水与醇的溶解度亦逐渐减小。

偶极非质子溶剂对于污垢（有机或无机）的溶解度的影响很大，它们是具有中等介电常数的极性溶剂，但不含有酸性的氢。由于结构上的特点，这种溶剂的偶极正端藏于分子内部，负端露于分子外部，例如二甲基亚砜：



因此它的负端可以与正离子形成离子—偶极键。正端藏于分子内部，不能与负离子起作用。负离子处于活性状态，并使负离子有较强的碱性。目前偶极非质子溶剂已日益受到人们重视，成为促进反应的重要手段。

非极性溶剂，其分子中正、负电荷重心相重合，或偶极

矩极小。通常石油系列溶剂，如汽油、煤油等碳氢化合物属于这一类，它不溶或微溶于水中。

工业上，人们将以水为主溶剂的清洗，称为水剂清洗；以有机溶剂为清洗液的，称为溶剂清洗。

所谓水基清洗剂是一种以表面活性剂为主要成份加上助剂或其他添加剂配制成的，具有洗净作用的制品。

水基清洗剂清洗是以水基清洗剂的水溶液，去除金属表面污物的清洗过程（或方法），简称水剂清洗。

油污通常指矿物油、动、植物油等一般液体污物或有机半固体污物。

污垢，通常指不溶性或固体污物，如积炭、油斑等。

清洁度，是指清洗介质把金属表面的油污去除至一定程度后表面的状态。

本资料为了论述方便，将水剂清洗和溶剂清洗两部分分别予以介绍。重点放在水剂清洗部分。

第一章 表面活性剂

目前，工业上以水为溶剂的清洗液有两大类型，一是以碱性物质(如苛性钠、磷酸三钠、碳酸钠等)为主要组分，另一类是以表面活性剂为主要组分。前者称为碱性清洗，后者称为水剂清洗。碱性清洗液对于人们来说，是比较熟悉的，其去污除油主要依赖于皂化。碱性清洗，由于碱性大，对金属材料选择性强，对皮肤有腐蚀且除油效果欠佳，目前有逐渐被水剂清洗代替的趋势。

既然表面活性剂是水剂清洗液的主要组分，并且在清洗过程中起着主导作用，所以要了解、掌握水剂清洗，必须对表面活性剂的结构、特性及用途有一个较为全面的了解，以便正确地、合理地复配清洗剂和使用掌握清洗剂，故将表面活性剂单列一章进行讨论。

本章主要介绍表面活性剂的分类、目前国内主要的表面活性剂、表面活性剂的一些基本概念、化学结构与吸附、胶束化性能以及表面活性剂的结构与性质之间的关系等，最后介绍表面活性剂效率的评价问题。

第一节 表面活性剂的分类

凡是由亲油性基团(非极性基)和亲水性基团(极性基)所组成并能强烈地降低溶液表面张力的物质称为表面活性剂，而对略为降低或升高表面张力的物质，如乙醇、苯酚等不叫表面活性剂。

也可将表面活性剂理解为一种有机化合物，当它以低浓

度存在于一体系时，自发地吸附于体系的表面或界面上，改变了物质表面或界面性质。如憎水的油污表面吸附了表面活性剂后，它的表面性质发生了变化，变成亲水表面。表面活性剂的分子结构如图 1—1。疏水基通常是长链的烃基，有

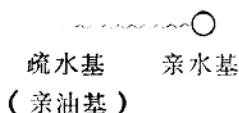


图 1—1

时是卤代或氧化烃基，亲水基是离子型的或强极性的分子基团。表面活性剂分子由于同时具有两种不同的基团（亲油与亲水），故称之为两亲分子。当两亲分子在水中溶解时，它的疏水基团改变了水的结构（破坏氢键，同时改变了疏水基附近水的构型），从而降低了体系的熵，增加了体系的焓，体系的自由能增加了，其结果，使某些分子从水中析出来，吸附在溶液周围的界面上。

表面活性剂有很多分类方法，一般按实用观点和化学结构进行分类。实用分类法是根据制取方法和应用范围来区别。化学结构分类法是根据表面活性剂在水溶液中电离程度与离子状态及杂原子的存在进行分类。从实用观点出发，表面活性剂可分为：

1. 清洗剂——作为清洗液的主要成份。
2. 表面活性剂——工业用润湿剂。
3. 乳化剂——乳化剂、化妆及食品用。

按化学结构分类法，是根据表面活性剂溶于水时，凡能电离生成离子的叫离子型表面活性剂。凡不能电离、不能生

成离子的叫非离子型表面活性剂。离子型表面活性剂按其亲水基种类又可分为阴离子、阳离子和两性表面活性剂。作为清洗剂使用的主要是阴离子和两性表面活性剂。阳离子表面活性剂主要用于杀菌、纤维、柔软整理剂。

另一种是根据表面活性剂憎水基长度和亲水基位置进行分类的方法，即“黑策”分类法（见表1—1）。这种分类的特点是兼顾了活性剂的性质、结构与使用三个方面。

表面活性剂的分类，见表1—2，表1—3。

1—1表 “黑策”分类

结 构	性 能	化 合 物
1.短疏水基，有一个亲水基在链的末端： ↓	润湿剂，泡沫剂，无去污能力。	(1)低分子脂肪酸盐类。 (2)低极脂肪醇的硫酸盐类。 (3)松脂酸肥皂。
2.长疏水基，有一个亲水基在链的末端： ↓	清洗剂，泡沫剂，润湿剂。	(1)高分子脂肪酸盐类。 (2)环氧乙烷缩合物的磺化酯类。

续表

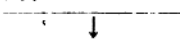
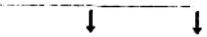
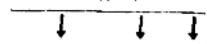
3.长疏水基，有一个亲水基在链的中间： 	润湿剂，泡沫剂，清洗剂。	(1)磺化蓖麻油酯。 (2)内油酰硫酸盐类。
4.长疏水基，有两个亲水基，一个在链的末端，一个在链的中间： 	分散剂，无去污力。	(1)磺化油酸酯和磺化蓖麻酸酯类。 (2)油醇的二硫酸盐类。
5.长疏水基，有两个亲水基处在链的两端若干距离处： 	分散剂，无去污力和润湿力。	封闭了的蓖麻油二磺化酯。
6.长疏水基，有三个亲水基，一个在链的末端，两个在链的中段： 	分散剂，无去污力和润湿力。	蓖麻油的二磺化酯。

表 1—2 表面活性剂分类 (按离子型分类)

	阴离子表面活性剂:	阴离子表面活性剂: ($\text{---}\ominus$ $\oplus$) 阳离子表面活性剂: ($\text{---}\oplus$ $\ominus$) 两性表面活性剂: ($\text{---}\oplus\ominus$)
表面活性剂	非离子型表面活性剂: ($\text{---}\bigcirc$)	
	按能否生成离子分	按离子种类分

表1—3 按亲水基种类分类

表面 活性 剂	阴离子表面活性剂	$R-COO^-Na$	羧酸盐
		$R-OSO_3^-Na$	硫酸酯盐
		$R-SO_3^-Na$	磺酸盐
		$R-OPO_3^-Na$	磷酸酯盐
	阳离子表面活性剂	$R-N^+H_2 \cdot HCl$ CH_3	伯胺盐
		$R-N^+-HCl$ H CH_3	仲胺盐
		$R-N^+-HCl$ CH_3 CH_3	叔胺盐
		$R-N-CH_3Cl$ CH_3	季胺盐
		两性表面活性剂	$R-N^+HCH_2-CH_2COO^-H$ CH_3
	$R-N^+-CH_2COO^-$ CH_3		甜菜碱型两性表面活性剂
	非离子表面活性剂	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$	聚氧乙烯非离子表面活性剂
		$R-COOCH_2C \begin{matrix} /CH_2OH \\ -CH_2OH \\ \backslash CH_2OH \end{matrix}$	多元醇型非离子表面活性剂
		$R-CON-(CH_2CH_2OH)_2$	烷基醇酰胺
按亲水基种类分类			

一、阴离子表面活性剂

对于阴离子表面活性剂，人们比较熟悉，由于它们价格与性能比较适宜，因此它的产量至今仍占表面活性剂生产的绝大部分，国内不少金属清洗剂中都有阴离子表面活性剂。

表 1—4 阴离子表面活性剂的分类

阴 离 子 表 面 活 性 剂	羧酸盐 ($-\text{COONa}$)	肥皂 其它
	硫酸酯盐 ($-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$)	高级醇硫酸酯盐 硫酸化油 硫酸化脂肪酸酯 硫酸化烯烃 其它
	磺酸盐 ($-\text{SO}_3\text{Na}$)	烷基苯磺酸盐 烷基萘磺酸盐 烷基磺酸盐 胰加漂T 渗透剂OT 其它
	磷酸酯盐 ($-\text{OPO}_3\text{Na}$, $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \text{P} \text{O}_2\text{Na} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$)	高级醇磷酸酯盐 其它
	按亲水基分类	按憎水基分类