

金属水剂清洗技术

伍崇荫 徐文浩 王永和 编著
王兰光 徐禹强

新 时 代 出 版 社

金属水剂清洗技术

伍崇荫 徐文浩 王永和 编著
王兰光 徐禹强

新 时 代 出 版 社

内 容 简 介

本书阐述新的节能技术——水剂清洗的理论与实践。内容包括：水基清洗剂的基本组成、性能；去油、去污垢的热力学条件及其作用机理；根据清洗金属制件的特点和污垢的特性选择清洗剂，制定清洗工艺以及处理水剂清洗的废水，并与溶剂清洗作了简要的比较。书中列举了试验数据和工艺实例，附录中列出国内外常用表面活性剂的性能、试验方法和鉴定标准。

本书可供机械、石油、化工、电机电器、交通运输、国防和轻纺等各工业部门从事清洗工作的工程技术人员和生产工人使用，也可供大专院校师生参考。

金属水剂清洗技术

伍崇荫 徐文浩 王永和 编著
王兰光 徐禹强

新 时 代 出 版 社 出 版 发 行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

新华书店经售

新时代出版社印刷厂印刷

850×1168 毫米 32 开本 12.4375 印张 325 千字

1990 年 6 月第 1 版 1990 年 6 月北京第 1 次印刷

印数：0,001—2,150 册

ISBN 7-5042-0093-X/TB·2

定价：7.60 元

序

在人类生活和生产当中,恐怕很难找到比清洗工作更普遍、更重要的事情了。也许正因为太普遍,从而显得太平常,人们也就不大感到它的重要。设想一下,一旦一切清洗工作都不能进行,这个世界将会变成什么样子?我们所能想象的人类只有回到最原始的与动物为伍的时代了。事实上,人类的文明和进步,在清洗方式和技术上得到了最直接的表现。换句话说,清洗的方式和技术水平,是一个社会、一个国家、一个民族科学文化和经济发展水平的一个重要标志。可以不夸张地说,没有清洗技术的现代化就不可能有现代化的社会。

我国的清洗技术在过去较长时间内没有引起足够重视,发展比较慢,技术比较落后,没有能够适应工农业、国防和各行各业以及人民生活等的需要。清洗技术落后,不仅表现在清洗效果差,而且能源物资消耗大,对环境污染严重。随着国民经济的发展,清洗问题越来越突出,因而也就越来越引起各方面的关注。社会的需要历来是科学技术发展的外部动力。正是这些推动了我国水剂清洗技术的发展。

近几年来,我国的水剂清洗技术已在全国许多行业中使用,并取得了明显的效果,显示出广阔的应用前景。毫无疑问,大力推广应用水剂清洗技术将对我国国民经济的发展和技术进步发挥重要作用。为此,国家经委将这项技术列为“六五”、“七五”期间重点推广的新技术之一。

在各种机械和武器装备的制造、保养和维护使用过程中,清洗是不可缺少的重要环节,清洗效果的好坏,直接影响产品性能、外观和寿命。而清洗质量又与清洗剂的品种、质量和清洗设备以及清

洗工艺有密切的关系。特别是军品,清洗要求高,一般都是采用溶解性好、挥发性快的汽油、煤油、甲苯以及丙酮、三氯乙烯、四氯化碳等有机溶剂作为清洗剂,而这些清洗溶剂,主要都是从石油中提炼出来的,每年要为此而消耗几十万吨石油。大力推广使用水基清洗剂,不但节省了有机溶剂,而且为节约能源开辟了新途径。

我希望本书的出版将对我国清洗技术发展起到推动作用,使之能够与四个现代化相适应。

金 朱 德

前 言

新技术的开发和新产品的应用,多是为了适合时代和社会的发展需要。金属水剂清洗技术的开发应用,就是随着能源紧张和安全文明生产以及环境保护等问题,而迅速发展起来的。目前,国外一些工业发达的国家,油类清洗已基本淘汰,代之以水基清洗剂或氯系清洗剂。氯系清洗剂虽然具有清洗质量好、效率高等优点,但仍有不同程度的毒性。国内对金属水剂清洗技术的开发,已经历了十余年的技术实践,证明水基清洗剂不仅具有优良的清洗能力,还有一定的防锈、防腐、安全、无毒等综合性能,效果十分显著。

为把水剂清洗技术推广引向深入,为国民经济建设服务,为国防科研、生产和部队建设服务,1984年12月,国防科工委科技成果办公室在南京召开了“国防系统水剂清洗技术应用成果推广会议”,并举办了“国产清洗剂和清洗设备展览会”。会后,徐禹强、张康夫两同志编辑的《水剂清洗技术文集》汇集了这方面的主要成果。

当前在进一步完善工艺,开发和应用向更深、更广范围发展的情况下,广大从事研究和推广的科技人员,深感国内金属清洗技术方面的书籍和文献资料的缺乏,特别缺少一本对原理知识及试验研究等系统介绍的书。为此,国防科工委科技成果办公室组织有关同志,编著了“金属水剂清洗技术”这本书,力求对金属清洗技术的面貌做一个较全面地系统地介绍。

本书在编著过程中,得到国家经委科技局、国防科工委技术基础局领导的关怀和指导。吴桂荣工程师校核了初稿的部分章节,司徒振民高级工程师审阅了全稿。在此,表示衷心的感谢。

由于我们的水平有限,虽几经反复审核,仍难免有不妥和错误之处,请读者批评指正。

作 者

目 录

绪 论	1
第一章 表面活性剂	4
第一节 表面活性剂的分类	4
第二节 表面活性剂的体相特性	23
第三节 表面活性剂的化学结构与性能	39
第四节 表面活性剂有关性能的测定方法	66
第二章 金属水基清洗剂	77
第一节 水	77
第二节 助洗剂	81
第三节 缓蚀剂	92
第四节 混合表面活性剂体系的协同效应	114
第五节 水基清洗剂的类型	129
第六节 水基清洗剂的毒性	136
第三章 水基除炭剂	144
第一节 氢键	144
第二节 酸碱理论	149
第三节 金属清洗剂分子结构的酸碱分析	154
第四节 积炭的形成及其性质	157
第五节 水基除炭剂及其促进剂	163
第四章 清洗过程中的物理化学现象	172
第一节 污垢的种类与性质	172
第二节 自由能的概念	174
第三节 粘附现象的热力学条件	183
第四节 粘附理论	198

第五节	水剂清洗中表面活性剂的基本作用·····	204
第六节	水剂清洗原理·····	214
第七节	清洗过程的电荷行为·····	223
第五章	水剂清洗工艺·····	238
第一节	清洗剂的选择及其性能指标·····	238
第二节	水剂清洗工艺流程·····	263
第三节	水剂清洗工艺的实例·····	292
第四节	水剂清洗废水处理·····	302
第五节	水剂清洗综评·····	319
附录	·····	332
一、	国外部分工业表面活性剂的组成与性能 ·····	332
二、	国外金属清洗剂的试验方法 ·····	351
三、	金属材料 and 零件用水基清洗剂技术条件 (HB5226-82) ·····	372
四、	金属材料 and 零件用水基清洗剂试验方法 (HB5227-82) ·····	341
参考文献	·····	385

绪 论

金属清洗工序是现代工业生产中的一个重要环节。从金属材料的入库、金属部件的加工制造到装配和封存包装,及修理行业的分解,机械的维修、保养等都离不开清洗作业。生产高、精、尖的产品,清洁度的要求很高,如电子工业,半导体工业、宇航工业等对清洗工艺都有特殊的要求。因此,清洗工艺的选择及清洗工作质量的好坏,不仅直接关系到产品的性能与质量,而且涉及能源、技安、环保等重大问题。所以,清洗技术在一定程度上也反映了企业的生产质量情况和全面质量管理水平。

从广义来看,清洗应包括去除金属表面一切外来物,如油污、污垢、旧漆、锈以及高温氧化皮等。本书所述的金属清洗,主要指金属加工行业一般油污与积炭等的清除方法,不包括酸洗、碱爆、退漆等清除工作。

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,使制品达到设计工艺要求。并将与清洗配套的过渡液处理、干燥、脱水或脱液、防锈以及溶剂的稳定化等技术,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,所以首先介绍溶剂的类型。

溶剂通常可分为极性溶剂和非极性溶剂,极性溶剂又可细分为质子溶剂和偶极非质子溶剂(或称偶极溶剂)。水、醇、氨、胺、酸等分子内含有活泼的氢原子,属于质子溶剂,水基清洗液也属于此类。丙酮、乙腈(CH_3CN)、二甲基甲酰胺 $[\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]$ 、二甲基砜 $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ 、六甲基磷三酰胺 $\{[(\text{CCH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}\}$ 等分子内有极性基团,但没有质子,称为偶极非质子溶剂。烃类、苯类与卤代烃等为

非极性溶剂。

质子溶剂分子中有连接在氢或氮上的氢原子,呈明显的酸性。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,或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,溶剂还必须具有高的介电常数,也就是必须具有高的绝缘性,以便当带相反电荷的离子一旦溶剂化后,就降低了它们之间的吸引力。水作为溶剂,其优点不仅在于极性、介电常数高,而且还有另外一个因素,它含有一OH基团,因此能形成氢键。水既能使正离子、也能使负离子溶剂化;正离子在水的负端通过共用电子对溶剂化,负离子通过氢键溶剂化。

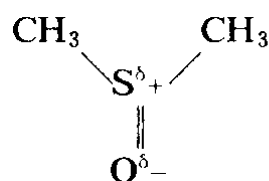
非离子型化合物的溶解主要取决于它们与溶剂的极性。非极性或极性弱的化合物溶于非极性或极性弱的溶剂;极性强的化合物溶于极性强的溶剂。甲烷溶解于四氯化碳,是因为甲烷分子间的结合力和四氯化碳分子间的结合力被非常类似的甲烷分子和四氯化碳分子之间的结合力所代替。

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靠很强的偶极-偶极相互作用力(氢键)结合。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。要拆开较强的氢键而代之以较弱的甲烷与水分子之间的吸引力是非常困难的,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及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,负端露于分子外部,例如二甲基亚砷:



它的负端可以与正离子形成离子-偶极键,而正端藏于分子内部,不能与负离子作用。负离子处于活性状态,并具有较强的碱性。

非极性溶剂,其分子中正、负电荷重心相重合或偶极矩极小。通常石油系溶剂,如汽油、煤油等碳氢化合物均属于这一类。它们不溶或微溶于水。

在工业生产中,人们将以水为主溶剂的清洗称为水剂清洗;将以有机溶剂作清洗液的清洗称为溶剂清洗。

水基清洗剂是一种以表面活性剂为主要活性组分,与助洗剂或其它添加剂配制成的制品,其水溶液具有洗净作用。

水基清洗剂清洗是用水基清洗剂的水溶液作为清洗介质,去除金属表面污物的过程(或方法),简称水剂清洗。

水剂清洗作为工业清洗的一种新技术、节约能源的一项重要措施在全国各个部门间和各地区之间的发展还是不平衡的,不少单位仍用汽油等混合烃类溶剂清洗(我国使用卤代烃类溶剂清洗还不普遍)。据统计,我国每年用于清洗的汽油约 50~60 万吨。这样大量的汽油用于清洗,不但在能源上是一个极大的浪费,而且造成清洗工人的职业性中毒,以及清洗中发生静电火灾,造成重大人身事故和经济损失是常有的事。因此大力开发水剂清洗技术、改变原有的清洗技术结构,已成为当前技术、经济发展中迫切需要解决的重大课题。

第一章 表面活性剂

当前,工业生产中以水为溶剂的、用于除油脱脂的清洗剂有两大类型:一类是以碱性物质(如苛性钠、磷酸钠、碳酸钠等)为主要成分;另一类是以表面活性剂为主要成分。前者称为碱性清洗剂,后者称为水基清洗剂。碱性清洗在电镀行业常称为化学除油。它的去污除油主要依赖于碱的皂化作用。水剂清洗主要依赖于表面活性剂的定向吸附、胶束化以及由此产生的界面张力的降低、润湿、乳化、分散、增溶等综合作用。

碱性清洗由于碱性大、对金属的选择性强,及对人体皮肤有刺激性,除油效果欠佳,所以有逐渐被水剂清洗代替的趋势。

表面活性剂是水基清洗剂的主要活性组分,在清洗过程中起着主导作用,因此必须对它的分子结构特点、性质和用途等,作较全面的分析讨论,以便正确并合理地选择、配制和使用。

第一节 表面活性剂的分类

一、 表面张力与表面活性

物质的分子间存在着相互作用,但表层分子和内部分子,由于所处境遇不同,分子作用能量也不相同。处在液体内部的分子,受到相同分子均衡力场的作用,其合力等于零,故分子在内部移动无需作功。处于液体表面(即气-液界面)的分子,受到不同分子的吸力,作用力场是非均衡的,所受的合力不等于零。液体内部分子的吸引力大,而气体对它的吸引力小,故受到一个指向液体内部的拉力。也就是说,分布在表面(或界面)的分子都受着液体内部分子的

吸引,趋于挤向内部,使液体表面趋向自动缩小,结果在液体表面切线方向上有一种缩小表面的力作用着。我们把作用于表面切线方向、以缩小表面的力称为表面张力。

在日常生活中,液滴从高处滴下,呈球形;肥皂泡趋于自动缩小;毛笔在水中时毫毛张开,出水后毫毛收敛等现象均属于表面张力作用的结果。

一定成分的液体在一定的温度、压力下有一定的表面张力值,用 σ 表示,单位是 mNm^{-1} 。

液体自动收缩表面的趋势,也可从能量的角度来理解:如果把一个分子从内部移到界面上,就需克服体相内部的吸引力而作功,这种形成新表面过程所消耗的功,称为表面功,增加表面积所消耗的功,以多余能量形式储存在表层分子中,因此表层分子与内部分子比较,它所具有的能量要多一些。此时表层分子所具有的多余能量称为表面过剩自由能。这种多余能量的含义是当增加单位表面积液体时,自由能的增量,以 ΔF 表示。

由此,表面张力也可定义为:表面张力是在温度和压力恒定下,增加单位表面积时的自由能的增量,实际上也就是单位表面积所具有的表面自由能,以 F 表示,单位是 J/cm^2 。

表面张力(或表面自由能)是液体体系的重要性质之一。其数值的大小随体系的组成而异,并随温度而改变。在生产实践中发现,某些物质的水溶液,甚至在浓度很小时,也能使水这一极其广泛使用的溶剂的表面性质,特别是水的表(界)面张力大大降低。我们将物质能使溶剂的表面张力降低的性能称为表面活性。物质使溶剂降低表面张力的能力越大,它的表面活性就越高。

二、 表面活性剂及其分子结构特点

在水中溶入溶质,溶液的表面张力是变化的(增加或降低),并随着溶质浓度的变化而变化。这种表面张力随溶液浓度变化的关系可用一曲线,即表面张力等温线来表示(图 1-1)。

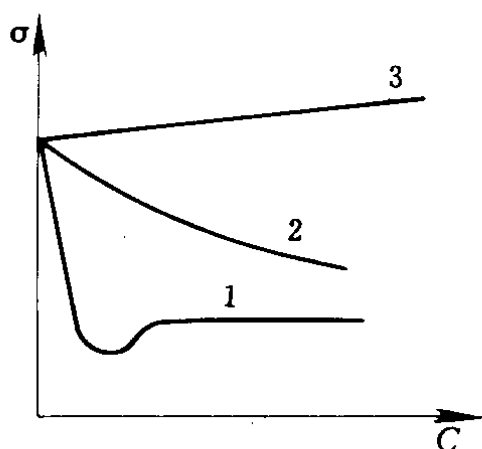


图 1-1 各类物质水溶液表面张力与浓度的关系

物质水溶液的表面张力与浓度的关系,大致可归纳为三种类型。第一类是在稀浓度时表面张力随浓度增加而急剧下降。当降至一定值后,便下降缓慢或不再下降。如肥皂、油酸钠、洗涤剂活性物、乳化剂等的水溶液都具有这样的性质(图 1-1 曲线 1)。第二类是表面张力随物质浓度增加而逐渐下降。醇、醛、酯、酸等有机物的水溶液具有这种性质(图 1-1 曲线 2)。第三类则是表面张力随溶质浓度增加而稍有上升。一些无机盐和糖类属于这种情况(图 1-1 曲线 3)。

若就降低表面张力反映物质的表面活性这一特性来说,对于水而言,第一和第二类物质都具有表面活性,而第三类无表面活性。前者称表面活性物质,后者称非表面活性物质。

但是第一和第二两类表面活性物质,又有各自不同的特点。第一类物质除了具有很高的表面活性外,同时还具有一些生产使用上所要求的特性,如润湿、乳化、起泡、洗涤等作用。而第二类物质则没有,或很难具备这样的性质。从理论意义而言,两者在溶液结构上也有明显的区别:第一类物质的溶液构成电解质胶体或胶束胶体,因此我们把第一类物质称做该液体(这里指水)的表面活性剂,与第二类表面活性物质区别开来。

由此,表面活性剂可定义为:一种物质加入量很少就能大大降

低溶剂的表面或界面张力,改变界面状态,从而产生润湿与反润湿,乳化或破乳,起泡或消泡,以及增溶、洗涤等作用,这种物质称为表面活性剂。

实际应用中,表面活性剂品种繁多,但其分子的化学结构有一共同特点,即表面活性剂分子一般都是由非极性的、亲油(疏水)的碳氢链部分和极性的、亲水基团组成。此两部分处于分子的两端,形成不对称的结构,它具有既亲油,又亲水的两亲性质,故表面活性剂分子是一种“两亲分子”。

因此,也可以说,凡是由亲油性基团(非极性基)和亲水性基团(极性基)所组成,具有两亲性质并能强烈地降低溶剂表面张力的物质称为表面活性剂。其分子结构示意图如图 1-2 所示。

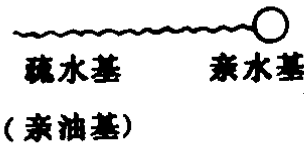


图 1-2 表面活性剂分子结构示意图

表面活性剂的亲油(疏水)部分通常是由碳氢原子团(烃基),特别是长链的烃基构成,有时是卤代烃基或氧化烃基。亲水部分是离子型的基团或强极性的分子基团。

三、 表面活性剂的分类

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。实用分类法是根据表面活性剂的制取方法和应用范围来分类,可大致分为:

1. 清洗剂,作为洗涤剂的主要成分;
2. 工业助剂,如工业用润湿剂、浮选收集剂、匀染剂等;
3. 乳化剂,主要用于食品及化妆品。

化学结构分类是根据表面活性剂在水溶液中电离程度、离子状态和杂原子的存在进行分类的。因为表面活性剂分子的亲油基团的变化,主要表现在碳氢链的结构变化,差别较小;而亲水基团繁多,各式各样,结构变化也较亲油基大,故以亲水基团结构的变化作其分类的依据。化学结构分类中,以离子的类型分类最为常用也最方便。离子类型分类,是指表面活性剂溶于水时,凡能电离成离子的叫离子型表面活性剂,凡不能电离(不生成离子)的叫非离子型表面活性剂。而离子型中按其离子性质又分为阴离子、阳离子和两性表面活性剂。

表 1-1 是表面活性剂按离子型分类。表 1-2 按表面活性剂的亲水基种类分类。

表 1-1 按离子型分类的表面活性剂

