



分类号.....

UDC.....

密 级.....公 开.....

黑 龙 江 大 学

硕士研究生学位论文

## 环保型无磷防锈金属清洗剂制备及性能研究

申 请 人: 韩梓健

学 号: 2171527

培养单位: 化学化工与材料学院

学科专业: 环境工程

研究方向: 污染控制技术

指导教师: 邹金龙 教授

邢子鹏 教授

完成日期: 2019 年 5 月 4 日



## 中文摘要

到 2016 年，清洗剂已经有 100 年的历史。它们已经成为全世界日常工作生活的一部分。随着清洗剂制备的逐步完善、环境意识和资源节约要求的不断提高，也暴露出一定的环境问题。如：清洗剂的成分是否环保、清洗效果是否达标、清洗后的用品是否延长使用寿命达到资源保护的目、是否满足泡沫量少等。近些年国内的清洗剂行业正在迅速发展，但随着环境问题的出现，人们应该更加重视国家出台的一系列环保政策，才能促使它向绿色环保方向发展。清洗剂分为很多种：餐具清洗剂、衣料清洗剂、工业清洗剂等。工业清洗中金属清洗剂起着重要作用，即是对金属的表面处理也是对金属的防锈保护，防锈保护往往是被人忽略的。本文配制 400mL 金属清洗剂提出一种新型的复配方案，从源头实现无磷环保并且延长原件使用寿命节约资源目的——先设定清洗剂各个组分的含量，以表面活性剂为基础，依次加入清洗助剂、螯合剂、防锈剂等试剂。配出样品按照 JB-T 4323.2-1999 水基金属清洗剂检验标准进行对比。具体方案如以下两方面：

(1) 选择三种常见表面活性剂，十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、椰子油脂肪酸二乙醇酰胺进行试验，清洗效率分析三种混合效果最好。设定六组不同比例进行试验，测稳定性、pH、泡沫性。助洗剂柠檬酸钠、柠檬酸钠和硅酸钠混合液还有三聚磷酸钠分别加入表面活性剂中，发现柠檬酸钠和硅酸钠按照 3:1 混合后清洗效率与三聚磷酸钠相近，可以作为无磷产品使用。向两组中继续加入螯合剂乙二胺四乙酸，不同浓度影响清洗效率，控制加入量不变测得 0.36g/L 浓度下对黄铜和钢的效率分别为 90.5%、91.8%。继续加入其它溶剂配出无磷清洗剂，根据清洗效果得出比例为 2:2:1 时最佳。

(2) 为了进一步满足并延长金属使用时间和表面防锈的想法，在样品中加入防锈剂。扫描电镜 (SEM) 看出在研究者发现的硅酸钠与钼酸钠 1:1 混合条件下加入三乙醇胺能够有效的在金属表面形成更加稳定致密的防护膜。随着三乙醇胺量

的不断增加,在加入 28mL 后对两种金属腐蚀性最小同样可以达到延长生锈时间的效果,硅酸钠、钼酸钠、三乙醇胺比例为 25:25:14。按照比例配出无磷防锈金属清洗剂,全面分析性能。对比市场产品突出本样品产生低泡沫量情况下延长生锈时间较长并且达到清洗效果。

**关键词:** 表面活性剂; 三聚磷酸钠; 无磷; 防锈; 金属清洗

## Abstract

In 2016, cleaning agents have been around for 100 years. They have become part of the daily work lives of thousands of people around the world. With the preparation of cleaning agent gradually improved, environmental awareness and energy conservation and environmental protection requirements continue to improve, but also exposed some environmental problems. For example: Whether the composition of cleaning agent is environmental protection, whether the cleaning effect is up to the standard, whether the cleaning supplies to extend the service life to achieve the purpose of resource protection, whether to meet the amount of foam less. In recent years, domestic cleaning agent industry is developing rapidly, but with the emergence of environmental problems, people should pay more attention to the country issued a series of environmental protection policies, in order to promote it to the direction of green environmental protection. Cleaning agent is divided into many kinds: tableware cleaning agent, clothing cleaning agent, industrial cleaning agent. Metal cleaning agent plays an important role in industrial cleaning, that is, the surface treatment of the metal is also the rust protection of the metal, rust protection is often ignored. In this paper, 400mL metal cleaning agent was prepared and a new compounding scheme was proposed, from the source to achieve environmental protection without phosphorus and prolong the life of the original to save resources. Firstly, the content of each component of the cleaning agent was set. Based on the surfactant, the cleaning agent, chelating agent, rust inhibitor and other reagents were added successively. The prepared samples were compared according to the inspection standard of JB-T 4323.2-1999 water-based metal cleaning agent. Specific programs are as follows:

- (1) Three common surfactants, sodium dodecyl benzene sulfonate, fatty alcohol

polyoxyethylene ether, and coconut oil fatty acid diethanolamide were selected for the experiment. Six groups of different proportions were set for experiments to measure the stability, pH and foamability. Detergent sodium citrate, sodium citrate and sodium silicate mixture and sodium tripolyphosphate were added into two kinds of surfactants respectively. It was found that the cleaning efficiency of sodium citrate and sodium silicate mixed in 3:1 was similar to that of sodium tripolyphosphate and could be used as phosphate-free products. When the chelating agent edta was added to the two groups, the cleaning efficiency was affected by different concentrations, and the efficiency of brass and steel was 90.5% and 91.8% respectively at the concentration of 0.36g/L. Continue to add other solvents to match the phosphorus-free cleaning agent, according to the cleaning effect of the ratio of 2:2:1 is the best.

(2) In order to further satisfy and extend the service time of the metal and the idea of surface anti-rust, the anti-rust agent is added to the sample. Scanning electron microscopy (SEM) showed that the addition of triethanolamine in the 1:1 mixture of sodium silicate and sodium molybdate found by the researchers could effectively form a more stable and dense protective film on the metal surface. With the continuous increase of the amount of triethanolamine, adding 28mL can minimize the corrosion of the two metals and also extend the rust time. The ratio of sodium silicate, sodium molybdate and triethanolamine is 25:25:14. In accordance with the proportion of non-phosphorus anti-rust metal cleaning agent, comprehensive analysis of the performance. Compared with the market products, when this sample produces low foam, the rust time will be prolonged and the cleaning effect will be achieved.

**Keywords:** surfactant; sodium tripolyphosphate; non-phosphorus; rust protection; metal cleaning

# 目 录

中文摘要 .....	I
Abstract.....	III
第 1 章 绪论 .....	1
1.1 研究背景及国内外研究现状 .....	1
1.1.1 研究背景 .....	1
1.1.2 国内外研究现状 .....	3
1.2 金属清洗剂的分类 .....	5
1.3 金属清洗剂的要求 .....	7
1.4 水基金属清洗剂的研究 .....	8
1.4.1 水基金属清洗剂的组成 .....	8
1.4.2 水基型金属清洗剂的去污原理 .....	10
1.5 论文研究的意义和主要内容 .....	11
第 2 章 实验材料与实验方法 .....	12
2.1 实验试剂 .....	12
2.2 实验仪器及设备 .....	13
2.3 主要试剂的选择 .....	13
2.3.1 表面活性剂的选择 .....	13
2.3.2 清洗助剂的选择 .....	14
2.3.3 防锈剂的选择 .....	14
2.3.4 其他试剂的选择 .....	14
2.4 效果分析依据及方法 .....	15
2.4.1 依据 .....	15
2.4.2 测试方法 .....	15
第 3 章 无磷金属清洗剂研究 .....	17

3.1 实验方案设计 .....	17
3.2 表面活性剂比例及效果分析 .....	17
3.2.1 表面活性剂对比和比例拟定 .....	17
3.2.2 效果分析及比例确定 .....	19
3.3 清洗助剂比例及效果测试 .....	22
3.3.1 清洗助剂比例拟定 .....	22
3.3.2 清洗效果分析及比例确定 .....	23
3.4 螯合剂浓度拟定及效果分析 .....	25
3.4.1 螯合剂浓度拟定 .....	25
3.4.2 螯合剂效果分析 .....	26
3.5 无磷金属清洗剂配制及性能测试 .....	27
3.5.2 无磷金属清洗剂配制方法 .....	27
3.5.2 性能测试 .....	29
3.6 本章小结 .....	30
<b>第 4 章 无磷防锈金属清洗剂研究 .....</b>	<b>32</b>
4.1 防锈剂研究 .....	32
4.1.1 防锈剂确定 .....	32
4.1.2 效果分析及比例确定 .....	33
4.2 无磷防锈金属清洗剂配制及性能测试 .....	36
4.2.1 无磷防锈清洗剂各组份含量 .....	36
4.2.2 性能测试 .....	37
4.3 影响金属表面清洗效率的因素 .....	41
4.4 与市场产品进行比较以及成本预算 .....	44
4.5 本章小结 .....	49
<b>结论 .....</b>	<b>50</b>



## 目录

---

附录：无磷防锈金属清洗剂产品使用说明 .....	51
参考文献 .....	52
致谢 .....	59
攻读学位期间科研成果 .....	60
独创性声明 .....	61



## 第 1 章 绪论

### 1.1 研究背景及国内外研究现状

#### 1.1.1 研究背景

我国工业清洗剂的上市与开发出现在 20 世纪 40 年代,到 90 年代在液体清洗行业中遥遥领先,无论在技术、质量和产量中都有很好的发展,对人们的生活水平和健康水平都起到了积极的作用。在液体清洗剂中,与民用清洗剂相比工业清洗剂仅仅占了 20%,但是作用至关重要<sup>[1-2]</sup>。从品种来看,液体清洗剂品种远大于固体清洗剂品种,由于使用前不需溶解、方便、洗涤性能好,同时配方灵活多变、工艺简单、节省资源、投资小等优点,越来越受到商家和消费者的青睐<sup>[3-4]</sup>。

人们使用最早的清洗剂是肥皂,通常肥皂是钠盐,通式为  $\text{RCO-ONa}$  含有 10-18 个碳原子的长链羧酸盐,其中一个氢被阳离子取代。可溶于水,但是在  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  的盐不溶于水<sup>[5-6]</sup>。因此,在硬水中,肥皂不能有效的用于这些离子的溶液介质中。由于在硬水中使用肥皂出现的问题导致清洗剂的开发。肥皂和清洗剂属于同一组化学品,即表面活性剂,是改变溶解它们的液体表面张力所必需的。根据电荷的不同分为阴离子型、非离子型、阳离子型和两性型<sup>[7-9]</sup>。肥皂和清洗剂属于阴离子表面活性剂,产量最大、种类最多的产品,其功能主要是改变液体的表面、液-固界面或液-液界面的性质。通常用于清洁的阴离子合成清洗剂含有钠,直链的烷基苯磺酸盐,主要成分为钠的十二烷基苯磺酸盐<sup>[10]</sup>。非离子表面活性剂不具有带电荷的自由基并且通过氢键与水分子相互作用,正是这一点与其他表面活性剂相比,具有许多优点。对水的硬度不太敏感,表现出良好的生物降解性,即使在冷水溶液中也能够提供良好的清洗效果,对去除泥沙、粘土和油渍特别有效。它们与阴离子表面活性剂一起最适合除去污垢<sup>[11-12]</sup>。阳离子表面活性剂通常用作

杀菌剂，头发调理剂以及织物柔软剂<sup>[13]</sup>。两性表面活性剂用于洗发剂和化妆品乳膏中<sup>[14]</sup>。

在清洗剂出现之前，肥皂也存在对生态系统的影响，一旦在水的表面留下不溶性薄膜，可以减少或阻碍氧气的进入，使水下生物缺氧死亡，影响环境及生态系统<sup>[6]</sup>。清洗剂的出现有效代替了肥皂的使用，为了能够有更好的清洗效果，向其加入清洗助剂，如三聚磷酸钠，有对金属螯合、提高乳化和分散以及缓冲作用。磷盐作为环境的营养物质。他们有利于藻类过度生长，导致水体富营养化的危害<sup>[15-16]</sup>，如图 1-1、图 1-2 所示。

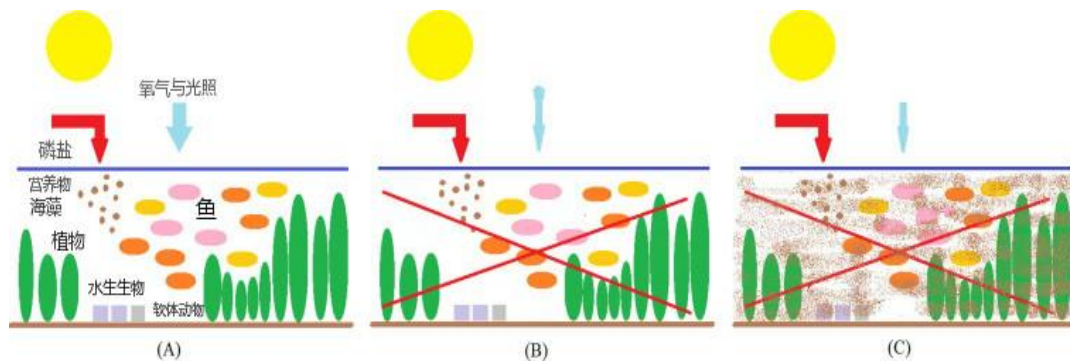


图 1-1 水体富营养化危害

Fig.1-1 Harm of eutrophication in water

图 1-1 (A) 在水中加入磷盐引起水生植物的增殖，从而增加水生动物群。(B) 动植物的增加使得光和氧的进入变得困难，导致物种死亡。(C) 水变脏，有异味影响环境。

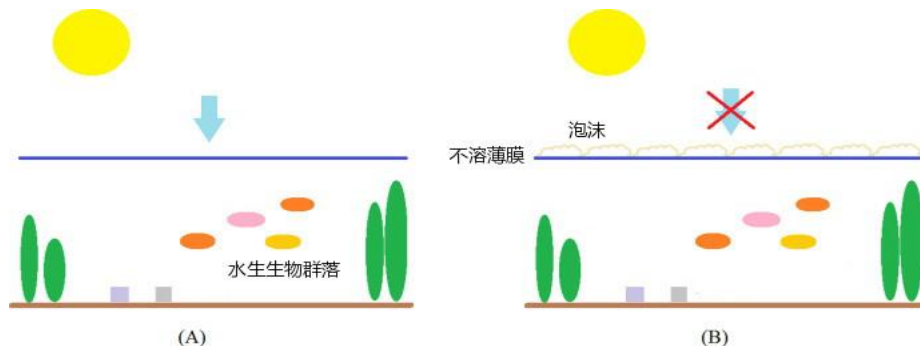


图 1-2 磷盐产生泡沫的危害

Fig.1-2 The harm of phosphate foam

图 1-2 (A) 正常情况。(B) 泡沫阻挡光和氧气的进入影响水生生物存活。磷盐会影响水生动植物群。藻类, 植物, 鱼类, 软体动物和甲壳类动物的死亡就是这种效应的一些例子<sup>[17]</sup>。水也变得不适合动物, 植物和人类未来使用。为了减少和保护水生动植物。70 年代起各国对清洗剂中磷含量进行控制, 相关法律法规规定标准。清洗剂中少磷或无磷势必会影响清洗效果, 所以众多研究者都在寻找取代磷, 同时具有高效、低泡、环保的洗涤助剂。对于民用清洗剂来说少磷或不含磷至关重要, 对于金属清洗来说不含磷也同样重要。磷会对一些金属原件造成损坏, 使低温下金属的塑性、冲击韧性急剧降低, 使其变脆<sup>[18-20]</sup>。

工业清洗剂应用繁多, 其中最重要的是在金属行业的应用, 即是对金属的表面处理也是对金属的防锈保护, 防锈保护往往是被人忽略的。金属在环境中一定条件下会与水、氧气及杂质发生化学反应导致锈蚀, 这不仅会影响金属元件外观也会影响它的使用寿命, 从而造成经济损失<sup>[21-22]</sup>。在此情况下金属清洗剂中表面活性剂和洗涤助剂用来清洗金属表面油污及灰尘而加入缓蚀剂用来保护元件或延缓生锈时间, 使其达到最大使用寿命。早期使用最多的缓蚀剂是亚硝酸钠, 除了会对环境造成影响也会使人致癌。另外工业上使用的磷酸锌同样也会对环境造成影响<sup>[23-24]</sup>。因此, 研究防锈效果好、环保、价格低廉的缓蚀剂对金属行业来说具有重要的意义。

### 1.1.2 国内外研究现状

中国是钢铁产量大国。2002 年中国的钢铁产量位居世界首位, 汽车工业也是飞速发展。钢铁行业和汽车行业是金属清洗剂的最大市场, 使用量约是日本和美国的总和。传统的清洗配方已经很少使用, 水基型清洗剂的使用量逐步增加<sup>[25]</sup>。我国的金属清洗剂发展大致分为三个阶段: 50 到 60 年代主要沿用的苏联技术, 配方大多为氢氧化钠, 碳酸钠, 磷酸钠等无机强碱溶剂。我国表面活性剂在 60 年代末由国外引进, 最早生产使用辛基酚聚氧乙烯醚非离子表面活性剂, 用来代替汽

油、煤油等清洗溶剂。70 年代之后，国内各行业对清洗剂产生浓厚的兴趣，开始研究两种及多种表面活性剂的复配来达到清洗效果。到了 90 年代液体清洗剂已经成为主流<sup>[26-29]</sup>。从清洗效果上看，我国常用的金属清洗剂配制方法已经趋于稳定；但从环境友好性上讲，现状是有威胁的。在目前发展过程中存在着一些问题。其一，较低温条件下的清洗效率不高；其二，去污过程中泡沫较多，使得金属表面残留下化学物质，进入水环境影响水生生物；其三，水基型清洗剂中含水，如果不蒸干水分会导致金属表面锈蚀，影响美观以及后续的加工生产<sup>[30]</sup>。

目前在工业发达国家，清洗剂已经进入成熟的工业化阶段，无论是生产还是效果都以接近完美。早期国外采用氯化溶剂，这清洗剂易燃和对皮肤有损害，价格昂贵，同时也会产生环境污染物等缺点已经淘汰<sup>[31-32]</sup>。经过美国科学家的研究最先发现表面活性剂，有着较强的去污能力。最先运用到清洗行业中，并且产量和销量逐年增加，并且美国环保局为了突出对环境的友好率先采用“绿色化学”这个名称<sup>[33]</sup>。联合国环境规划部对金属清洗剂加以限制并签署了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》。在 2005 年巴西颁布一项决议，规定粉末清洗剂中磷含量降低至 1.5% 以下<sup>[34]</sup>。颁布以来，很多国家也都有含量的相关规定。国外水基金属清洗剂存在的问题主要在于生物降解性和防锈性能<sup>[35]</sup>。

随着各种合成技术的进步，金属清洗技术也得到深入，正向着安全环保方向发展。无磷、无氟清洗剂将取代含磷、含氟清洗剂；水基清洗剂将取代溶剂型和乳液型清洗剂<sup>[36]</sup>。根据专利和文献调研大都是针对机械及设备表面油污清洗，清洗过程中金属表面生锈；有的清洗剂还会含有三聚磷酸钠、亚硝酸盐类有害物质。Doyle<sup>[37]</sup>等通过实验研究对比，氢氯氟烃与三氯三氟乙烷的理化性能比较接近。认为可以用氢氯氟烃类清洗剂作为过渡性的 ODS 清洗剂替代品。Govaerts<sup>[38]</sup>等介绍了氢氟醚类清洗剂，由于有高的沸点使得在清洗中挥发较少。但是成本较高，不能被普及。清洗剂中含有氯和氟成分会影响大气质量，使得全球气候变暖，臭氧空洞等现象。王玲<sup>[39]</sup>等通过非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂复配，碳酸钠、

硅酸钠和三聚磷酸钠为助剂研究出一种复配的水基型黄油清洗剂。陆建潮、魏聪敏<sup>[40]</sup>用羧酸盐防锈剂、脂肪醇聚氧乙烯醚、硅酸盐、聚氧乙烯苯酚醚、三聚磷酸钠、羧甲基纤维素制备水基金属清洗剂。沈继洲<sup>[41]</sup>等要提高清洗效率并减少对环境的危害，研制出了共同作用的三种表面活性剂：仲辛基聚氧乙烯醚，十二烷基磺酸钠，椰油酰胺基丙基二甲基氧化胺。能够代替含磷试剂，在低温下也能完成锌元件的清洗。不过清洗剂容易产生大量泡沫，不易清洗干净。Ansari<sup>[42]</sup>等研究了 3 种新型的缓蚀剂：1，2—乙烷二溴化铵，1，2—乙烷二溴化铵，1，2—乙烷二溴化铵。实验对防锈剂性能进行研究表明 3 种防锈剂能够有效地对低碳钢进行保护，但是防锈效果较差时间较短。

### 1.2 金属清洗剂的分类

所谓金属清洗就是将带有一定污染物的金属制品放入特定溶剂中，然后通过工艺方法将金属表面污染物去除，使产品达到使用标准。所用的清洗剂一定不能对金属造成腐蚀、破坏<sup>[43]</sup>。根据溶剂不同大致分为三大类型：

#### （1）有机溶剂型清洗剂

有机溶剂型清洗剂也叫非水系清洗剂，指成分中以不含水的有机物为介质的溶剂，包括多类物质以链烷类、芳香烃、烯烃、卤代烃、萜烯类为主要洗涤成分。使用最多争议最大的就是 ODS 类清洗剂，ODS 指的是消耗大气臭氧层或具有破坏作用的物质，如：CFC（氟利昂）和 TCA（三氯乙烯）。这两种溶剂化学性质稳定低毒，清洗能力强，由于沸点低的特点使得清洗后可以自行蒸发，因而在各种工业清洗中被广泛应用。唯一的缺点就是对臭氧层破坏能力极强，在《联合国气候变化框架公约》京都议定书中定性为温室气体，正被逐步禁用。总的来说，有机溶剂型清洗剂清洗效果强，但是容易挥发进入环境，不仅污染空气还破坏了大气臭氧层而且还对人体造成毒害。应该不断探索开发毒性低，挥发性弱的有机溶剂<sup>[44-45]</sup>。

## （2）水基型清洗剂

水基型清洗剂是以表面活性剂为洗涤主要成分加上助洗剂和其它成分配制成的金属硬表面为清洗对象的具有较强清洗能力的洗涤剂，是溶剂型清洗剂很好的代替品。早期的水基型清洗剂以成分单一、碱性强的无机盐为主要成分，如氢氧化钠，对简单的清洗工艺存在很大的局限性。当前应用最多是含表面活性剂的水基型清洗剂，由于有以水代油、节约能源、对人体和环境几乎无伤害及成本低的优点，近十年来在我国也得到了飞速的发展。我国水基型清洗剂总消费量 56.8 万吨，家庭用量 36.8 万吨占 62.7%；工业用量 20 万吨占 37.3%，数字表明我国对水基型清洗剂的发展及认可程度很高<sup>[46]</sup>。目前在金属清洗行业阴离子表面活性剂由于价格便宜、可以和各种活化物复配协同作用等优点成为了主要成分，其次就是非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的混合使用，优势互补能够达到最大清洗效果。阳离子表面活性剂和两性表面活性剂主要用作防静电剂、软化剂少量用在服装品行业，价格较贵，技术不是很成熟，所以应用较少<sup>[47]</sup>。近几年大量报道表明天然表面活性剂正在被开发，天然表面活性剂是直接从自然资源、植物、细菌或真菌中获得的。需要用到提取、过滤、沉淀或蒸馏等各种技术。从韭莲和无患子两种植物中提取的天然表面活性剂可以被生物降解、可再生被认为是传统表面活性剂的替代品<sup>[48]</sup>。

## （3）半水基型清洗剂

半水基型清洗剂是基于醇类、有机烃类等高沸点有机溶剂基础上加入了 5%-20% 的水和表面活性剂成分，这些有机溶剂靠表面活性剂作用分散到水中形成乳化液。清洗原理是剥离去除，而不是溶解。既保持了有机溶剂型清洗剂对油污的超强清洗能力，又提高了对水性污垢的去除能力。如果有有机溶剂为石油类、萘烯类及卤代烃等易燃的不溶性溶剂时加入表面活性剂能够减小界面张力，增加溶解性<sup>[49]</sup>。国内少量企业采用从柑橘类果皮中提取的 D-柠檬烯研制半水基清洗剂，但是由于 D-柠檬烯价格较贵在国内得不到广泛应用<sup>[50]</sup>。在我国半水基型应用较少，



主要集中于外资企业用来清洗精密空调零部件。

对比三种工业清洗剂,从目前国内发展状况来看,有机溶剂型清洗剂在不断被淘汰。水基型清洗剂正处于主导地位,技术水平不断更新,首先要克服的问题就是环境保护问题以及随着外界条件变化对清洗效果的影响。半水基型清洗剂结合两种清洗剂的原理,成分工艺过于复杂,成本巨大,限制了推广应用,不过我国正在积极拓展半水基技术<sup>[51]</sup>。所以,现在水基型清洗剂更适合我国的工业及家庭使用。

### 1.3 金属清洗剂的要求

#### (1) 清洗和去污能力

首先就是优秀的清洗和去污能力。清洗过程中不仅对常规油污有着较强的去污能力,而且对附着力较强的重油垢或金属锈、屑和金属氧化物等有机物也应该具有良好的清洗性和实用性。若是轻度清洁,尽可能不依赖周围条件如温度、压力、机械设备等,还能达到节约资源的目的<sup>[52]</sup>。

#### (2) 低泡沫性和稳定性

清洗时产生过量泡沫会阻碍金属表面油污的冲洗和分离,并影响金属表面清洗剂的残留,进入水环境中也会阻止氧气的进入导致水生物死亡。所以金属清洗必须具备低泡或快速消泡的能力。加入非离子表面活性剂能够抑制泡沫的产生量<sup>[53]</sup>。要具备很高的化学稳定性,无分层或结晶现象极为关键,不管在酸性或碱性条件下都要发挥出好的清洗效果,高温和低温下应该能满足清洗效果<sup>[52]</sup>。

#### (3) 无腐蚀、防锈性能

对于铜、铅、锌等易被腐蚀的零件要选用接近中性、腐蚀性小、防锈能力强的金属清洗剂。强酸和强碱性清洗剂对金属都有腐蚀作用,对皮肤也有刺激,清洗剂 pH 控制在 7-10 范围内对金属材料的腐蚀性最小,洗涤后的金属表面也不会失去光泽<sup>[54]</sup>。各种金属发生耐碱腐蚀的 pH 极限值如表 1-1。金属清洗剂还必须具

有短期防锈性，清洗后的金属制件应有 2 天以上的防锈期，短时间内不需要作防锈处理才能保证下道工序的正常运行<sup>[52]</sup>。

表 1-1 各种金属发生耐碱腐蚀的 pH 极限值

Table 1-1 The pH limit at which various metals are subject to alkali corrosion

金属	钢	黄铜	铝	锌
pH 极限值	13.0	11.5	10.0	10.0

#### (4) 环保性

金属清洗剂属于工业范畴，所以必须考虑环保和对资源的保护。金属清洗剂要求尽量做到无磷环保，无致癌物质。保证对环境的威胁最小化。对清洗原件没有破坏性，尽可能达到延长使用寿命目的。清洗剂不能是易燃、易爆物或对所清洗的产品或设备存在某种危害。还应具备洗涤温度低、操作方便、节约能源、降低费用等优点<sup>[52]</sup>。

## 1.4 水基金属清洗剂的研究

### 1.4.1 水基金属清洗剂的组成

#### (1) 表面活性剂

表面活性剂指加入少量到溶剂中使得溶液体系的表面状态发生明显变化的物质。具有两亲性，一端亲水基团和另一端疏水基团结合在一起形成的具有固定亲水亲油基团。狭义上讲使用较少就能显著降低水的表面张力；广义上讲能使体系表面状态发生显著的变化。亲水基团常为极性基团如羧酸，疏水基团为非极性基团如长碳氢链。这两种基团的不同亲和力各自独立作用而又同时发生<sup>[55]</sup>。表面活性剂应用广泛，除了在日常生活中作为洗涤剂在清洗过程中起去除污除垢的作用，其他应用几乎可以覆盖所有的精细化工领域，如工业、医药、石油等领域。HLB 是表面活性剂的亲水亲油平衡，值的不能增溶效果也不同<sup>[56]</sup>。

表面活性剂的类型有很多种，根据电荷特点分为四大类：阴离子、阳离子、两性和非离子型的表面活性剂<sup>[57]</sup>，如表 1-2 所示。

表 1-2 表面活性剂分类

Table 1-2 Classification of surfactants

表面活性剂类型	特点	应用范围	主要基团
阴离子型	良好的湿润、分散、	用作渗透剂、乳化剂、	磺酸盐
	渗透性能	洗涤剂	羧酸盐
阳离子型	去污力强、泡沫大、	杀菌剂、防静电剂、	季胺盐
	杀菌能力强、价格昂 贵	用在化妆品中	叔胺盐
非离子型	具有高的表面活性、	乳化剂、洗涤剂、消	聚氧乙烯
	耐酸耐碱、价格合理	泡剂	多元醇型
两性型	耐硬水性好、价格贵、	防静电剂、柔软剂、	氨基酸型
	技术不成熟	化妆品	

## （2）助清洗剂

助清洗剂在水基型金属清洗剂中具有多种功能是重要组成部分，能提高表面活性剂的清洗效果。在清洗金属污垢时，会选取硅酸钠、氢氧化钠和柠檬酸钠等两种或两种以上碱性物质组合在一起构成碱性助剂增强去污效果。助剂与表面活性剂产生协同效应可起到降低水中钙、镁离子浓度，分散污垢，防止金属氧化腐蚀，稳定清洗液 pH 等能力<sup>[58]</sup>。

## （3）螯合剂

金属螯合剂主要起着三种作用：金属离子的螯合作用、污染物的分散作用、碱性缓冲作用。螯合剂分为无机和有机两种。无机螯合剂主要是聚磷酸盐类对重金属离子螯合能力较差，对钙镁离子螯合能力强，有硬水软化的作用。有机螯合剂有利于微生物降解，与重金属离子螯合效果较好，如：羧酸、聚羧酸，有着增

强去污能力和较好的阻垢作用<sup>[59-60]</sup>。近些年，对有机螯合剂研究较为广泛。

#### （4）防锈剂

金属防锈剂主要是通过金属表面形成一层保护膜与环境中的空气、水等隔离，用来减弱金属活性，减缓金属氧化生锈的速度。防锈油防锈虽好，但成本高而且给钢铁制品后期处理带来困难。目前应用广泛的防锈剂以水为基础加入水溶性溶剂如：亚硝酸钠、重铬酸钠、三乙醇胺等。优点在于简化了处理工序，成本低，安全环保。无机盐类、氯化物和酚类等有害物质不宜作为防锈剂成分<sup>[61-62]</sup>。

#### （5）其他溶剂

消泡剂：消泡剂加入的量较少，一般用于泡沫量大的清洗剂<sup>[63]</sup>。杀菌剂：去除金属表面霉菌，使排出的污水更好处理<sup>[64]</sup>。

### 1.4.2 水基型金属清洗剂的去污原理

在工业生产、机械加工中金属元件表面的污垢主要来自外部环境和加工过程。污染物可分为两种类型：（1）固体污染物如灰尘、粉末、细屑；（2）有机化合物如植物油、矿物油。大多数情况下两种污垢是同时存在的。水基型金属清洗剂清洗能力主要是表面活性剂，换句话说表面活性剂的清洗原理就是清洗剂的去污原理<sup>[65]</sup>。

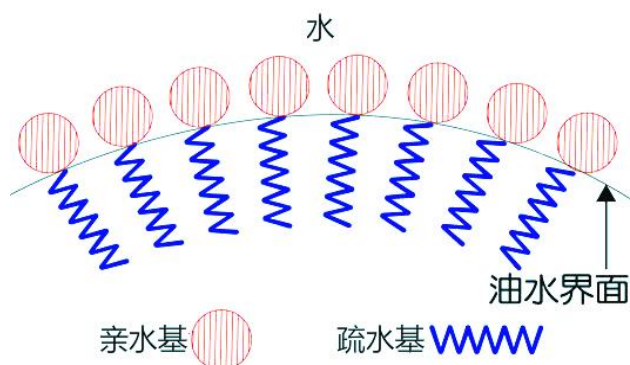


图 1-3 表面活性剂结构

Fig.1-3 Structure of surfactant

表面活性剂是一种具有双亲结构的特殊分子，包含亲水头部和疏水尾部。结构模型如图 1-3 所示。表面活性剂进入水中降低污垢与金属表面结合能力，原理大致归纳为吸附、卷离、分散三个作用<sup>[66-67]</sup>。如图 1-4 所示。

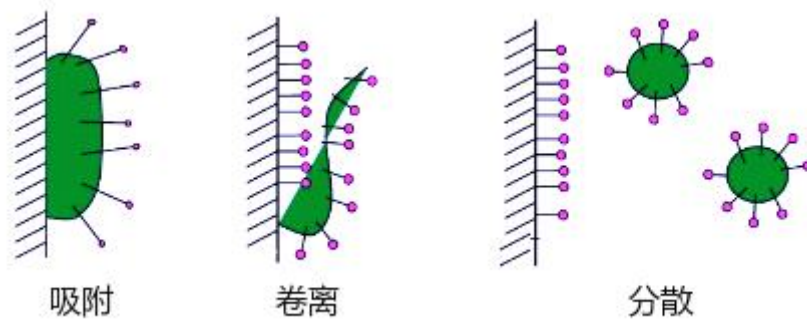


图 1-4 去污原理

Fig.1-4 Decontamination principle

## 1.5 论文研究的意义和主要内容

国家重视环境保护和节能减排并明确了相关的法律法规，金属清洗剂作为工业生产的必需品，清洗效果和环保问题备受关注。在清洗剂的生产加工过程中还停留在传统的配制方法和工艺，这就会导致清洗效果不佳、金属元件不能发挥最大使用价值的后果。环境问题的日趋紧张促使研究可代替磷的清洗剂成为清洗工业的新亮点。

本课题研究并开发了水基型的无磷防锈金属清洗剂。表面活性剂混合使用达到良好去污效果；无磷助剂代替含磷助剂使得环境污染最小；防锈剂配合使用有效的延长生锈时间达到资源保护效果。具体研究内容如下：

（1）表面活性剂的选择及复配比例的确定；含磷与无磷清洗助剂的效果对比与选择及比例的确定；样品产生泡沫量和清洗效果测试。

（2）引入防锈剂，传统防锈剂与复配防锈剂的成膜对比；加入其它试剂测试性能对比国家检测标准。

## 第 2 章 实验材料与实验方法

### 2.1 实验试剂

本课题实验所用化学试剂及试片如表 2-1 所示，试剂均为分析纯，用水均为去离子水（DI）。

表 2-1 实验试剂

Table 2-1 Experiment reagent

药品名称	化学式或缩写	纯度	生产厂家
脂肪醇聚氧乙烯醚	AEO	A.R.	广州市灿祥化工有限公司
椰子油脂肪酸二乙醇 酰胺	6501	A.R.	广州市灿祥化工有限公司
十二烷基苯磺酸钠 (液体)	LAS	A.R.	广州市灿祥化工有限公司
柠檬酸钠	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	A.R.	无锡市亚泰联合化工有限公司
硅酸钠	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	A.R.	无锡市亚泰联合化工有限公司
二甲基硅油	甲基硅油	A.R.	山东优索化工科技有限公司
三乙醇胺	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	A.R.	山东优索化工科技有限公司
乙二胺四乙酸	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	A.R.	无锡市亚泰联合化工有限公司
钼酸钠	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	A.R.	天津科密欧化学品有限公司
三聚磷酸钠	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	A.R.	天津科密欧化学品有限公司
45 号钢		试片	扬州科力环保设备有限公司
H62 黄铜		试片	扬州科力环保设备有限公司
HT200 铸铁		试片	扬州科力环保设备有限公司

注：A.R=分析纯

## 2.2 实验仪器及设备

本课题实验所用到的实验室仪器及设备如表 2-2 所示。

表 2-2 主要实验仪器和设备表

Table 2-2 The main apparatus and equipments list

仪器种类	型号	生产厂家
电子分析天平	AUY220	日本津岛
磁力搅拌器	HJ-6A	常州智博瑞仪器制造有限公 司
电热鼓风干燥箱	101-E1	光明医疗
pH 测试仪	DDS-307A	上海雷磁有限公司
扫描电子显微镜	XL-30-ESEMFEG	荷兰 Philips 公司

## 2.3 主要试剂的选择

### 2.3.1 表面活性剂的选择

阴离子型和非离子型表面活性剂是众多厂家的首选，将几种表面活性剂混合用来提高去污能力。本论文中选三种表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、椰子油脂肪酸二乙醇酰胺、脂肪醇聚氧乙烯醚为主要清洗试剂。三种表面活性剂较为常见，成本低，可生物降解。阴离子型十二烷基苯磺酸钠起泡能力强、成本低、应用领域广泛、生物降解性可大于 90%已被国际安全组织认定为安全化工原料，是非常出色的阴离子表面活性剂。脂肪醇聚氧乙烯醚是非离子表面活性剂中发展最快、用量最大的品种、稳定性较高、水溶性较好、易于生物降解、泡沫小、与其他表面活性剂的复配性好、对硬水不敏感、低温洗涤性能好。椰子油脂肪酸二乙醇酰胺简称 6501，其主要作用在于增稠、稳泡和提高去污能力。适当提高 6501 的量，

是目前降低成本的选择。使用 1:1.5 计量的 6501 可以有效地减少增稠剂的使用量, 泡沫稳定, 少量使用能有效补充两种表面活性剂复配的清洗弊端<sup>[68-69]</sup>。

### 2.3.2 清洗助剂的选择

水体富营养化、藻类过度繁殖等环境问题的出现。研究发现正是三聚磷酸钠导致这一现象的发生, 各国纷纷颁布了限磷规定, 寻找无磷助剂成为了清洗行业的新走向。研究者发现 4A 沸石、柠檬酸钠、硅酸钠均可作为代三聚磷酸钠。本论文中选用柠檬酸钠、硅酸钠作清洗助剂。柠檬酸钠是一种弱酸强碱盐, 稳定性高、安全无毒、具有生物降解性、具有金属离子络合能力、具有良好的 pH 调节及缓冲性能<sup>[70]</sup>。硅酸钠常用是水质软化剂、助洗剂, 在轻工业中是洗衣粉、肥皂等清洗剂中不可缺少的原料。

### 2.3.3 防锈剂的选择

工业上应用的防锈剂含有亚硝酸盐致癌成分。研发安全环保及防锈效果理想的试剂具有深远意义。本论文以硅酸钠为主要材料, 水、三乙醇胺、钼酸钠配置成混合溶液。纯硅酸盐成膜不均匀, 有缝隙对其进行复配改性。三乙醇胺和酸反应生成的酰胺中的氮原子、氧原子可与金属表面作用生成配合物膜阻止氧气、水与金属接触, 防止金属生锈<sup>[71]</sup>。

### 2.3.4 其他试剂的选择

螯合剂选为乙二胺四乙酸, 提高油脂的抗氧化性, 防止金属变色。消泡剂选为二甲基硅油, 有很小的蒸汽压、较高的闪点和燃点、较低的凝固点, 工业最常用的消泡剂。



## 2.4 效果分析依据及方法

### 2.4.1 依据

金属清洗制造行业应该严格遵守执行 JB-T 4323.2-1999 水基型金属清洗剂检验标准。合格标准按照 JB-T 4323.1-1999 起草标准。

### 2.4.2 测试方法

#### 一、清洗效果方法

##### (1) 目测法

目测法是把清洗剂清洗后的金属用水浸湿，放到光亮处，用肉眼观察，如果金属表面全部被水湿润，不挂水珠，就可以认为清洗干净。这个方法特点简单，切实可行，满足快速生产的要求。缺点在于生产车间光亮不足，清洗水中如果含有表面活性剂会造成误差。

##### (2) 试油试纸法

试油试纸是目测法基础上改进的。方法就是将清洗后的金属在其表面滴上一种极性溶液，并将它铺匀，然后将试油试纸津贴在这层膜表面，如果清洗干净试纸会出现红色块状；如果附着油污试纸会出现水珠。

##### (3) 称重法

这是国内最常用的方法。先将油污凝成块状均匀涂抹在金属表面，油污涂抹在 110mg-120mg 范围内，称重量；然后放在清洗剂中浸泡，取出烘干，称取重量。此方法在实验室应用较为合适，准确度较高<sup>[72]</sup>。并根据以下公式对去污率进行计算：

$$\text{清洗效率} = (C_0 - C) / C_0 * 100\% \quad (2-1)$$

其中， $C_0$  为金属片重量和油污重量总和， $C$  为清洗后重量，单位 mg。

### 二、扫描电子显微镜 (SEM)

扫描电镜是介于投射电镜和光学显微镜之间的一种观察微观形貌的便捷手段。结构微观成像,能够直接观察样品表面的结构,样品的尺寸可大至  $120\text{mm} \times 80\text{mm} \times 50\text{mm}$ 。本实验使用扫描电镜为了观察金属表面形成防锈膜的形貌,厂家为荷兰 Philips 公司,具体放大倍数需根据成像清晰度进行调整。

### 三、防锈性测试方法

根据 JB-T 4323.2-1999 水基型金属清洗剂检验标准。将金属片浸泡在清洗剂中 2h,浸泡前后金属重量变化不得超过 2mg,表面无变色或轻微变色失光即为合格产品,说明产品无腐蚀性。在金属片表面均匀画出网格,每格滴加清洗剂,放入潮湿环境中 24h 其中仅仅一点生锈或者无生锈现象即为合格。如果生锈点过多需重新进行试验。

## 第3章 无磷金属清洗剂研究

### 3.1 实验方案设计

根据国家标准及专利文献研究清洗剂中各百分含量约为：70%去离子水、20%表面活性剂、5%清洗助剂、3.5%防锈剂、1.95%螯合剂、0.05%有机消泡剂，这种配比下清洗剂各项指标都较好。要想得到最好的清洗剂配方以及性价比最高的产品，运用控制变量的方法设计不同比例或浓度的实验进行比较，通过测定稳定性、泡沫性、pH、清洗效率等性能作为试验指标，确定清洗剂的最佳配方。本文选用十二烷基苯磺酸钠，脂肪醇聚氧乙烯醚与椰子油脂肪酸二乙醇酰胺三种表面活性剂，一种阴离子表面活性剂单一测试清洗效果，再分别与两种非离子清洗剂测试效果和三种复配测试，对比四种方案选择最优效果研究并确定最佳比例。然后在此方案下加入一定配比的柠檬酸钠，硅酸钠或三聚磷酸钠清洗助剂，对比清洗效率，确定柠檬酸钠和硅酸钠是三聚磷酸钠的良好替代品。

### 3.2 表面活性剂比例及效果分析

#### 3.2.1 表面活性剂对比和比例拟定

方案一：十二烷基苯磺酸钠

取十二烷基苯磺酸钠 10mL 加入到 1L 去离子水中，常温下磁力搅拌器上搅拌 20min，取 100mL 倒入烧杯中待测。配制人工油污，均匀涂抹在 45 号钢金属试片中，浸泡 10min 去除后烘干用质量法测试清洗效果如图 3-2，可以看出倒入约 40mL 时达到清洗最好效果并且保持不变，这说明十二烷基苯磺酸钠达到了临界胶束浓度拥有最好清洗效果。

方案二：十二烷基苯磺酸钠+脂肪醇聚氧乙烯醚

取脂肪醇聚氧乙烯醚 10mL 加入到 1L 去离子水中，常温下磁力搅拌器上搅拌 20min，取 100mL 倒入烧杯中待测。将方案一中最佳效果 40mL 十二烷基苯磺酸钠作为底物，逐渐加入脂肪醇聚氧乙烯醚，用同样的方法测试清洗效果如图 3-2，可以看出的倒入后清洗效果增加，在约 30mL 时效果最佳达到平稳。

方案三：十二烷基苯磺酸钠+椰子油脂肪酸二乙醇酰胺

取椰子油脂肪酸二乙醇酰胺 10mL 加入到 1L 去离子水中，常温下磁力搅拌器上搅拌 20min，取 100mL 倒入烧杯中待测。将方案一中最佳效果 40mL 十二烷基苯磺酸钠作为底物，逐渐加入椰子油脂肪酸二乙醇酰胺，用同样的方法测试清洗效果如图 3-2，可以看出的倒入后清洗效果有所下降，说明两种表面活性剂可能相互抑制。

方案四：十二烷基苯磺酸钠+脂肪醇聚氧乙烯醚+椰子油脂肪酸二乙醇酰胺

将方案二中最佳效果作为底物，逐渐加入椰子油脂肪酸二乙醇酰胺，用同样的方法测试清洗效果如图 3-2，可以看出倒入后清洗效果上升，清洗效果优于前三种方案。所以选择三种表面活性剂复配作为金属清洗剂的主要清洗成分。

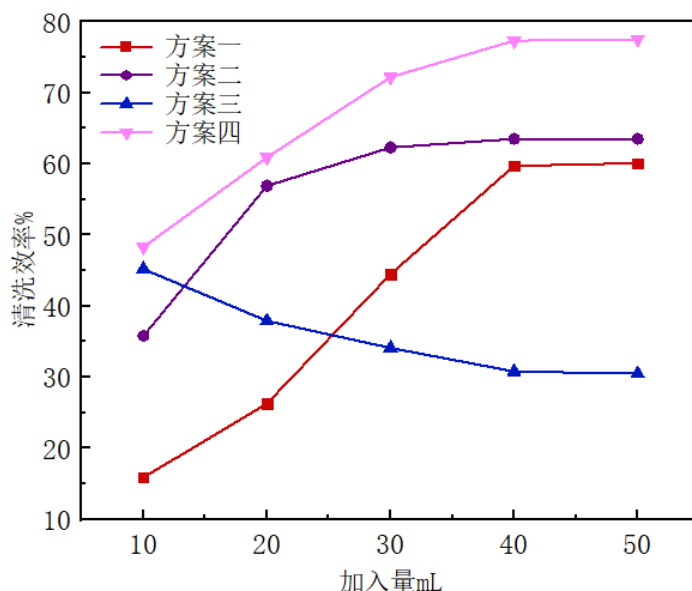


图 3-1 清洗率比较

Fig.3-1 Cleaning rate comparison

论文设计配制 400mL 无磷金属清洗剂，所以含有表面活性剂 80ml。设定六组表面活性剂配比方案进行实验，分别编号为 A、B、C、D、E、F。依照表 3-1 中三种表面活性剂的比例混合。

表 3-1 表面活性剂配比

Table 3-1 The ratio of surfactant

样品	比例		
	十二烷基苯磺酸钠	脂肪醇聚氧乙烯醚	椰子油脂肪酸二乙醇酰胺
A	1	1	1
B	2	1	1
C	2	2	1
D	1	2	1
E	3	1	1
F	1	3	1

### 3.2.2 效果分析及比例确定

#### (1) 稳定性测定

将三种表面活性剂加入到 500mL 烧杯中，再加入 300mL 去离子水放在恒温磁力搅拌器上搅拌混匀 30 分钟，温度分别控制在 0℃、25℃、40℃，静置 6 小时后观察，测试。记录结果如表 3-2 所示。由表 3-2 可以看出，在 0℃时 A、D、F 出现分层，B、C、E 没有出现分层，则说明 B、C、E 在低温下稳定性好。在 25℃时 F 出现了浑浊分层，A、B、C、E 都比较澄清透明，说明常温下比较稳定。在 40℃时 A 样品呈现水状，说明高温使溶液粘度影响较大；D 样品发白变浑浊，其它样品表现较好。综合上述三种温度下表面活性剂的现象，可以看到 B、C、E 在低温、

常温、高温下都表现出较好的稳定性。

表 3-2 稳定性能

Table 3-2 The test of stability

样品	温度 (°C)		
	0°C	25°C	40°C
A	浑浊分层	上层液透明	水状较稀
B	透明无分层	透明无分层	透明无分层
C	透明无分层	透明无分层	透明无分层
D	有胶状物分层	澄清无分层	白色浑浊液
E	澄清无分层	澄清无分层	澄清无分层
F	胶状有分层	浑浊分层	澄清无分层

## (2) pH 测定

金属清洗剂的 pH 决定对金属表面的腐蚀轻重, 范围在 7-10 之间对表面和人体的刺激最小。常温下, 首先量取样品 A、B、C、D、E、F 各 10.0mL 用去离子水溶解, 然后移入到 250mL 容量瓶中稀释至刻度处, 再将溶液倒入烧杯中放到磁力搅拌器上搅拌 1min 得到待测液。用硼砂配置缓冲溶液, 润洗并调试 pH 电极, 电极插入待测液数值稳定后再读数。为了数据更准确样品需测量 3 次取平均值, 结果如表 3-3。

表 3-3 pH 测定

Table 3-3 The test of pH

样品	A	B	C	D	E	F
pH	10.28	9.52	8.49	6.05	8.67	5.90

由表 3-2 可知, B、C、E 的 pH 呈现弱碱性在标准的合理范围。根据稳定性和 pH 测定 B、C、E 均符合标准。需进行进一步测试找出最优一组。

## (3) 泡沫性能测试

泡沫多少是环境影响大小以及清洗效果是否良好的最直接体现，一定避免出现泡沫太多难以漂洗或者泡沫太少甚至无泡沫的现象<sup>[74]</sup>。对筛选出来的三组进行泡沫性能测试。取 B、C、D 三种样品配制成质量分数为 3% 的清洗剂 10mL 在 30℃ 下混匀搅拌 10min，分别倒入 100mL 具塞量筒中，立即上下摇动 1min，上下摇动距离约 0.3m，频率为每分钟 100-110 次。摇晃完毕后，打开塞子，记录初始，5min，10min 的泡沫高度<sup>[73]</sup>，如图 3-2 所示。

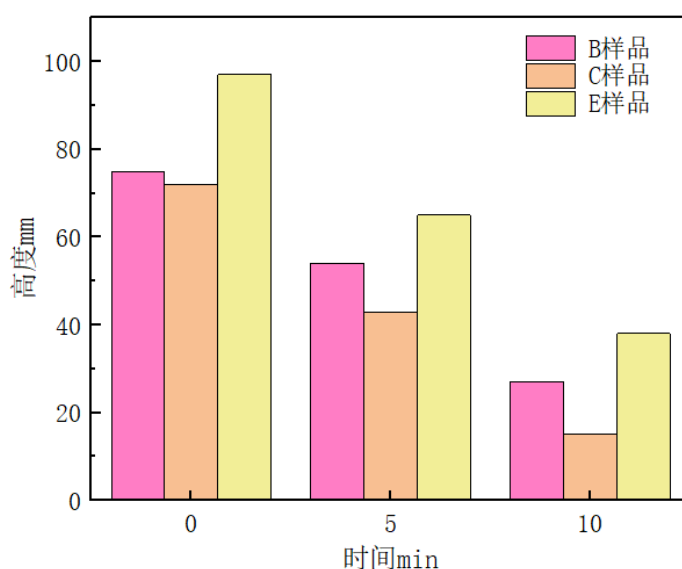


图 3-2 泡沫高度

Fig.3-2 The height of foam

根据 GB-T 35759-2017 以及 JB-T 4323.2-1999 水基型金属清洗剂指标要求，即时泡沫高度 80mm 以及 10min 后泡沫高度 20mm 以内的标准。但是清洗剂中需加入少量消泡剂，E 样品泡沫高度达到 97.6mm 需要加入较多量消泡剂才能达到稳定，B 样品 10min 后泡沫高度为 22mm 加入少量可达到标准，C 样品的初始泡沫高度 72mm 和 10min 后泡沫高度 15mm 都达到了标准。此实验还能看出十二烷基苯磺酸钠用量过多会产生大量泡沫，少量使用配合 6501 具有一定消泡功能可以使泡沫量降低。

综合上述三种性能测定，选用 B、C 样品即十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇聚氧乙

烯醚、椰子油脂肪酸二乙醇胺比例为 2:1:1、2:2:1 左右时效果达到最佳。最终选择 B、C 样品为无磷防锈清洗剂的复配表面活性剂。需与清洗助剂混合选出最佳方案。

### 3.3 清洗助剂比例及效果测试

#### 3.3.1 清洗助剂比例拟定

根据实验设计方案，清洗助剂含量为 5%，所以大约为 20mL 溶液。清洗助剂分别选用三聚磷酸钠、柠檬酸钠、柠檬酸钠和碳酸钠混合溶液，三种助剂进行对比实验，测定清洗效率。假设配制三种溶液都为最大溶解量进行实验，三聚磷酸钠水中溶解度为 20g/100mL，柠檬酸钠溶解度约为 16g/100mL，硅酸钠约为 24g/100mL。配制最大浓度清洗助剂，加水稀释到 250mL 容量瓶刻度处摇匀，分别取 20mL 用于实验。柠檬酸钠和硅酸钠设计比例如表 3-4 所示，分别用①、②、③表示。国家规定清洗剂中三聚磷酸钠含量不得超过 2%，但实验为了对比相同情况下三种溶液清洗效果只好过量。

表 3-4 混合液比例

Table 3-4 The ratio of mixture

溶剂	柠檬酸钠 (mL)	硅酸钠 (mL)
①	10	10
②	15	5
③	5	15

清洗剂清洗效率主要是表面活性剂与助剂的相互作用，将表 3-2 中表面活性剂设计方案 B、C 分别与几种方案清洗助剂混合，测定清洗率优选出最佳方案。B 样品混合方案如下：

- (1)：三聚磷酸钠 20mL 与 B 样表面活性剂 80mL 混合；
- (2)：柠檬酸钠 20mL 与 B 样表面活性剂 80mL 混合；



(3): ①溶剂与 B 样表面活性剂 80mL 混合;

(4): ②溶剂与 B 样表面活性剂 80mL 混合;

(5): ③溶剂与 B 样表面活性剂 80mL 混合;

C 样品混合方案如下: ①: 三聚磷酸钠 20mL 与 C 样表面活性剂 80mL 混合;

②: 柠檬酸钠 20mL 与 C 样表面活性剂 80mL 混合;

③: ①溶剂与 C 样表面活性剂 80mL 混合;

④: ②溶剂与 C 样表面活性剂 80mL 混合;

⑤: ③溶剂与 C 样表面活性剂 80mL 混合;

将上述 10 种方案分别加入 250mL 容量瓶中稀释至刻度, 摇匀待用。

#### (1) 金属试片预处理

扬州科力环保有限公司购置金属实验试片 45 号钢和 H62 黄铜, 先用 180 目砂纸将 45 号钢的四边、角及孔打磨光亮。有色金属 H62 黄铜用 240 目砂纸同样方法打磨。依次在工业汽油、无水乙醇、50℃热无水乙醇中浸泡 10min, 取出用脱脂棉擦干, 用热风吹干, 放入干燥箱中干燥待用。待用时间从打磨后算起不超过 16h, 超出需重新处理。

#### (2) 人工油污制备

人工油污由工业用油 200mL、凡士林 10g、磺酸钡 100mL 混合而成。降低温度使之成为柔软的块状物, 待用。

### 3.3.2 清洗效果分析及比例确定

#### (1) 清洗效果

用重量法测定。取两种金属试片各两片, 四片金属一面均匀涂抹 110-120mg 人工油污, 称取重量。将其放置烘箱中加热, 待油污稍微融化取出, 室温下静置

5min 再放入以上方案中浸泡 10min 取出，烘箱中烘干水分称取清洗后的重量。每次用完一定要清洗干净，烘干表面水分，减小实验误差。

B、C 样品与助洗剂混合对 45 号钢及 H62 黄铜清洗效率如图 3-3（a）（b）。

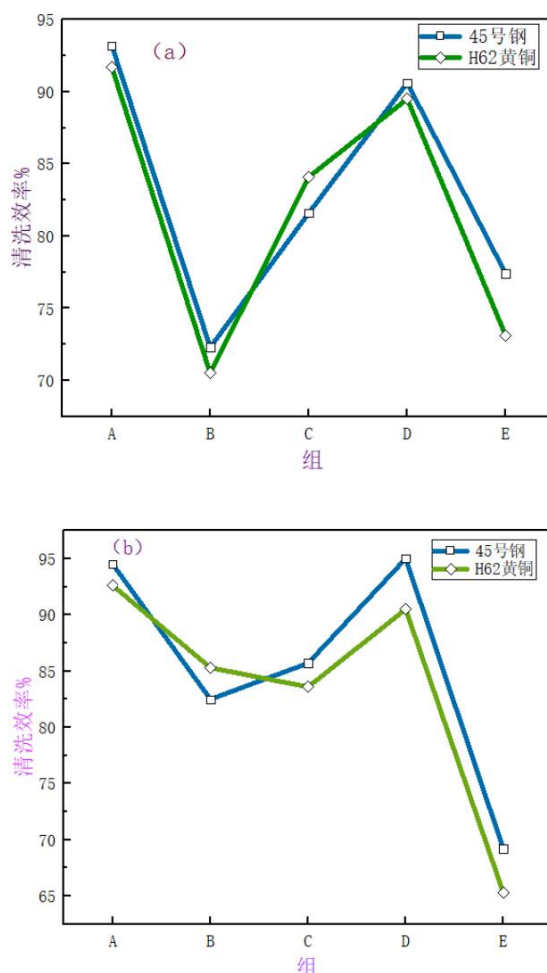


图 3-3 与 B 混合对金属清洗效率（a），与 C 混合对金属清洗效率（b）

Fig.3-3 Mixed with B for metal cleaning efficiency（a），Mixed with B for metal cleaning efficiency（b）

（a）（b）可以看到清洗效率曲线趋势相似，说明对金属表面油污清洗效率较稳定，混合液对 45 号钢金属表面油污的清洗效果较好。三聚磷酸钠和表面活性剂混合溶液对金属表面的清洗效果最好分别达到了 91.2%、90.1%、92.5%、90.6%，柠檬酸钠和硅酸钠比例为 3:1 时清洗效率相比较其他比例最好效果分别为 90.3%、

88.5%、92.9%、90.5%，与三聚磷酸钠效果相近，为了向环保发展可以代替三聚磷酸钠。根据清洗效率对比认为 B、C 样品与柠檬酸钠和硅酸钠 3:1 混合使用效果好。

### (2) pH 测定

测量两种混合溶液 pH，侧三次取平均值，选取在标准中的一组，如表 3-5 所示，看到两组 pH 都达到标准，最终配出无磷防锈金属清洗剂后全面测试选择配比。

表 3-5 pH 测定

Table 3-5 The test of pH

样品	与 B 样品混合液	与 C 样品混合液
pH	9.02	9.35

## 3.4 螯合剂浓度拟定及效果分析

### 3.4.1 螯合剂浓度拟定

螯合分散剂分子在水中电离出阴离子后对悬浮在水中的一些低聚物、油脂、尘土等杂质的粒子具有很强的吸附能力，使粒子表面带相同电荷，形成静电排斥力，在表面活性剂作用下更容易被清洗出去。螯合剂作用机理如图 3-4 所示。

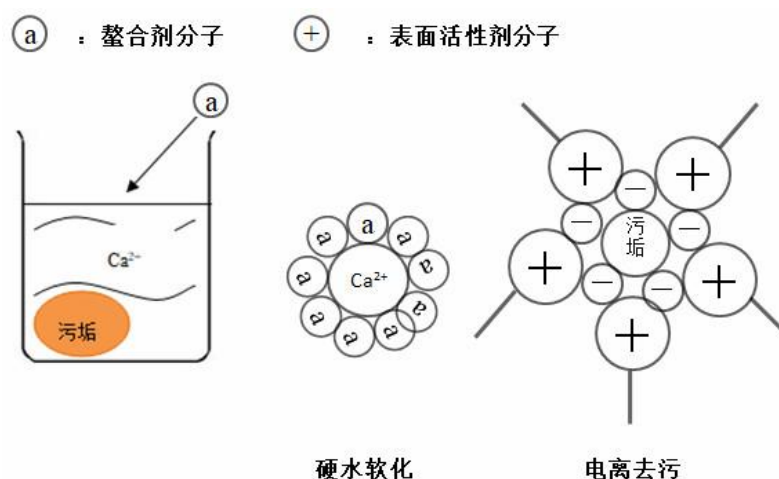


图 3-4 螯合机理

Fig.3-4 The mechanism of chelation

清洗过程中大多情况下用的是自来水，自来水中还含有钙、镁、锰离子，在漂白时起着反作用，而螯合剂能紧紧抓住离子，包含到内部阻止金属离子起作用并防止它们氧化<sup>[74]</sup>。所以螯合剂用在清洗剂中可以起到阻垢，增大清洗能力以及硬水软化的作用。如今最常规的螯合剂为乙二胺四乙酸，加入不同浓度的乙二胺四乙酸一定会影响清洗剂的清洗效果。乙二胺四乙酸水中最大浓度为 0.5g/L，分别将 0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g 乙二胺四乙酸溶解在 1L 水中配出 0.1g/L、0.2g/L、0.3g/L、0.4g/L、0.5g/L 浓度的螯合剂。

### 3.4.2 螯合剂效果分析

根据计算取 7.8mL 螯合剂加入到上述实验的 B、C 样品与柠檬酸钠和硅酸钠 3:1 混合液 30℃搅拌混匀，对 45 号钢及 H62 黄铜涂抹人工油污用质量法进行效果测定。对比清洗效果，选择最佳浓度。清洗效果如图 3-5 所示。

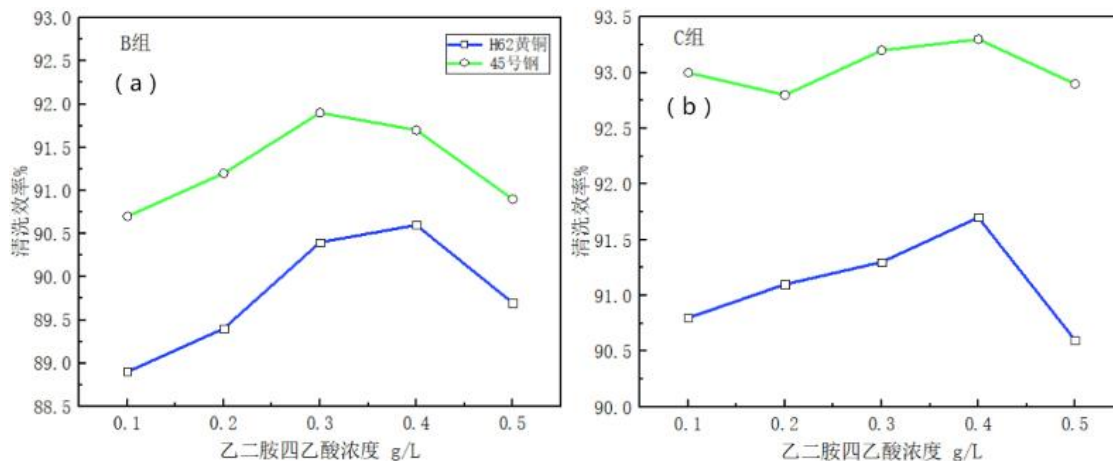


图 3-5 不同浓度对 B 组影响 (a)，不同浓度对 C 组影响 (b)

Fig.3-5 The effect of different concentrations on group B (a) , The effect of different concentrations on group C (b)

图 3-5 (a) (b) 看出，混合溶液对钢的清洗能力高于黄铜，两组都能达到清洗标准。B 组在乙二胺四乙酸 0.3-0.4g/L 时对两种清洗金属片清洗能力最好；C 组

在 0.4g/L 时效果最强, 对 H62 黄铜和 45 号钢清洗效率分别为 91.7%、93.3%。由于 B 组浓度不明确, 在 0.3-0.4g/L 范围内精确实验, 最后测得在 0.36g/L 对 H62 黄铜和 45 号钢清洗效率分别为 90.5%、91.8%。加入螯合剂使得清洗剂清洗性能增强, 后续加入其他溶剂可能会影响效果, 但是变化幅度不大。

### 3.5 无磷金属清洗剂配制及性能测试

#### 3.5.2 无磷金属清洗剂配制方法

根据以上实验最终得出 B、C 样品为最好两组。按照图 3-6 的实验流程, 复配表面活性剂和清洗助剂一起倒入烧杯中加去离子水, 放到磁力搅拌器上 200-250rpm/min, 50℃-60℃搅拌 20min 取下冷却至室温形成第一溶剂。螯合剂倒入烧杯加去离子水搅拌一段时间再加入有机硅油消泡剂继续搅拌 10min 形成第二溶剂。两种溶剂混合加去离子水在 200-300rpm/min 下搅拌 20min 配置成无磷金属清洗剂。

配出最终清洗剂测试多种性能得出最优一组为本论文的无磷金属清洗剂, 用做工业金属表面清洗。按比例配制两种清洗剂含量如表 3-6、3-7 所示。

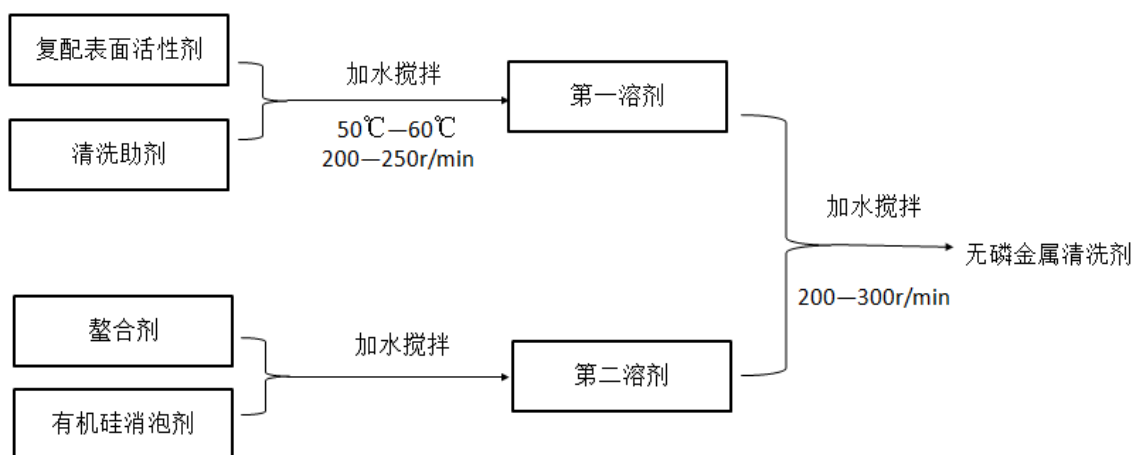


图 3-6 配制方法

Fig.3-6 The method of preparation

配出最终清洗剂测试多种性能得出最优一组为本论文的无磷金属清洗剂，用做工业金属表面清洗。配制两种不同表面活性剂配比含量的清洗剂如表 3-6、3-7 所示。

表 3-6 B 组清洗剂

Table 3-6 Detergent B

样品	含量 mL
十二烷基苯磺酸钠	40
脂肪醇聚氧乙烯醚	20
椰子油脂肪酸二乙醇酰胺	20
柠檬酸钠	15
硅酸钠	5
乙二胺四乙酸 (0.36g/L)	7.8
二甲基硅油	0.2
去离子水	280

表 3-7 C 组清洗剂

Table 3-7 Detergent C

样品	含量 mL
十二烷基苯磺酸钠	32
脂肪醇聚氧乙烯醚	32
椰子油脂肪酸二乙醇酰胺	16
柠檬酸钠	15
硅酸钠	5
乙二胺四乙酸 (0.36g/L)	7.8
二甲基硅油	0.2
去离子水	280

### 3.5.2 性能测试

#### (1) 泡沫性

将 B、C 两种样品进行泡沫性测试，分别取 10mL 放入量筒中，均匀震荡。为了减少实验误差，三次测量取平均值。泡沫量变化如图 3-7 所示。B、C 两种样品均达到了标准。随着时间的变化泡沫量逐渐降低，C 样品平均泡沫量较少。泡沫量残留少对金属表面性质影响较小，达到了保护资源的效果。

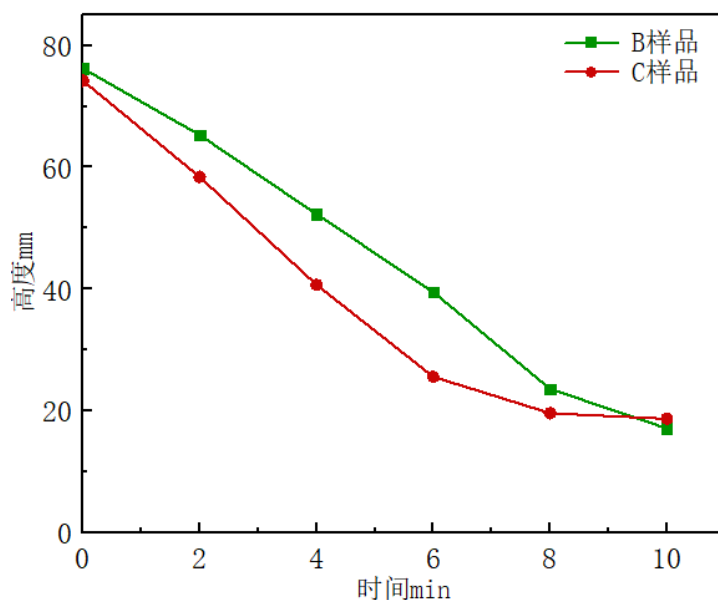


图 3-7 B、C 样品泡沫量对比

Fig.3-7 B、C sample foam amount comparison

按照以上清洗剂组分配出以上两种清洗剂，在 0℃、25℃、40℃下用质量法测量分别对 45 号钢和 H62 黄铜的清洗效果，对人工油污去污能力如图 3-7 (a) (b) 所示。3-7 (a) (b) 表明两种清洗剂在常温或高温下清洗效果都达到了 90% 以上，在低温下处理效果在 85% 左右，两种清洗剂对 45 号钢的清洗效率高于 H62 黄铜。C 组清洗剂常温下对钢清洗效率为 92.0%，对黄铜清洗效率为 91.6%。B 组清洗剂常温下对钢清洗效率为 90.3%，对黄铜清洗效率为 89.2%。数据表明 C 组清洗剂更加优秀，十二烷基苯磺酸钠和脂肪醇聚氧乙烯醚用量相似时协同效果最好。所以

选用 C 组样品十二烷基苯磺酸钠：脂肪醇聚氧乙烯醚：椰子油脂肪酸二乙醇酰胺为 2:2:1 左右时协同效果最好，能发挥最大的清洗效果。

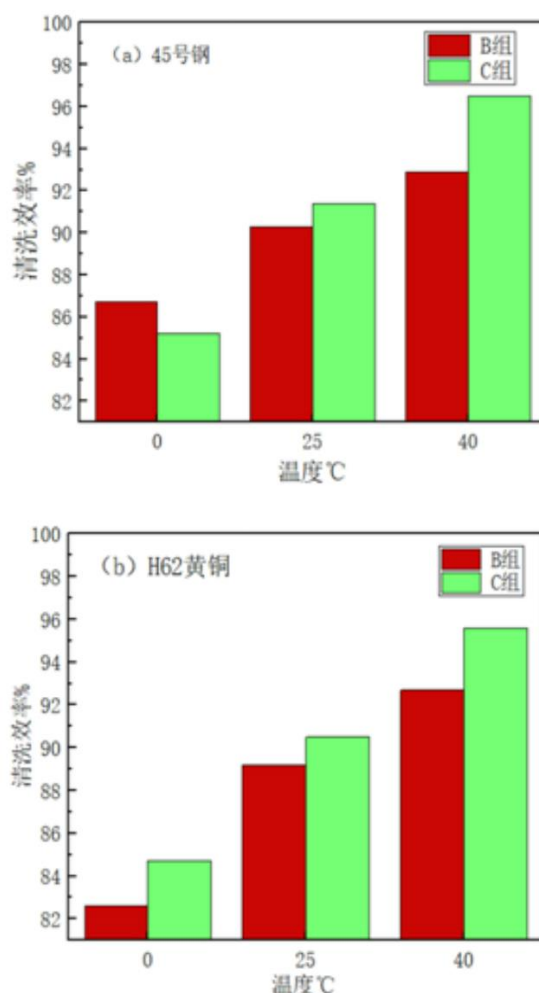


图 3-7 不同温度下对钢清洗效率 (a) ， 对黄铜清洗效率 (b)

Fig.3-7 At different temperatures cleaning efficiency of steel (a) , and brass (b)

### 3.6 本章小结

本章从表面活性剂的选择，通过控制变量法测定单一或几种表面活性剂清洗效果发现十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、椰子油脂肪酸二乙醇胺三种混合时效果较好。按照三种活性剂不同比例配制混合液测试 pH、稳定性以及泡沫性



发现 C 两组即十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、椰子油脂肪酸二乙醇胺比例为 2:2:1 左右时效果达到最佳。加入清洗助剂三聚磷酸钠、柠檬酸钠、碳酸钠和柠檬酸钠混合溶液,三种助剂进行对比实验,测定清洗效率发现柠檬酸钠和碳酸钠混合与三聚磷酸钠清洗效率相近,能够很好地代替三聚磷酸钠成为今后环保方向发展的清洗助剂。加入螯合剂用控制变量法得到最佳浓度能够有效的提高清洗剂的清洗效率。两组清洗剂配出利用在 45 号钢和 H62 黄铜表面涂抹人造油污比较清洗能力。结合性能测试结果,本章得出如下结论:

(1) 十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、椰子油脂肪酸二乙醇酰胺三种表面活性剂混合比例为 2:2:1 时相比其他组性能较好, pH 为 8.49; 0°C、25°C、40°C 时稳定性好澄清无分层,无析出现象;初始泡沫高度 72mm 和 10min 后泡沫高度 15mm 都达到了标准。

(2) 将表面活性剂和清洗助剂混合得出柠檬酸钠和硅酸钠 3:1 混合使用对 45 号钢及 H62 黄铜的清洗效率达到了 92.9%、90.5%; pH 为 9.35; 清洗能力相比较好。

(3) 螯合剂乙二胺四乙酸在 0.36g/L 时能力最好,对 H62 黄铜和 45 号钢清洗效率分别为 91.7%、93.3%,加入螯合剂增加了清洗效果。按照比例配出无磷金属清洗剂常温下对 45 号钢清洗效率为 92.0%,对 H62 黄铜清洗效率为 91.6%,并且产生泡沫量也较低。

## 第 4 章 无磷防锈金属清洗剂研究

### 4.1 防锈剂研究

防锈剂分为水基型防锈剂和油基防锈剂，性质不同防锈的原理也不同。

#### (1) 水基型防锈剂：成膜

防锈剂在清洗过程中与金属发生作用，并在金属表面生成不溶于水的致密、均匀的氧化薄膜，从而延缓或阻止金属表面生锈，起到防腐蚀的作用；缓蚀分子还能与少量溶解的金属离子相互作用，形成难溶的盐类保护层覆盖在金属表面。防锈剂由非极性基团和极性基团组成，极性基吸附于金属表面后，非极性基会定向排列于极性基相反的一边，占据金属晶格中最活泼的位置，来降低金属的反应活性。

#### (2) 油基型防锈剂：涂油

防锈剂中加入润滑油、矿物油、分工业凡士林等高分子碳氢化合物的油脂能改变他们的润滑性能，含油物质附着在表面抑制金属腐蚀、生锈<sup>[75]</sup>。

#### 4.1.1 防锈剂确定

单质硅酸钠是常用的溶剂，水溶性较好，可以在金属表面形成膜，适合制备水基型防锈剂，但是耐水性差，大多情况下形成一层白霜，会影响外观。根据李玉明等人研究复配防锈缓蚀剂中提到，25℃下钼酸盐浓度在 100mg/L 和硅酸盐浓度在 50mg/L 下 1:1 混合能达到防锈效果。硅酸钠形成的膜能弥补钼酸钠形成的钝化膜的缺陷<sup>[76]</sup>。本实验在最佳复配比例中引入胺类三乙醇胺，因为三乙醇胺中 N 原子的孤对电子可以通过化学吸附作用吸附在金属表面形成更加坚固均匀的保护膜。利用扫描电镜（SEM）观察在 45 号钢表面成膜形貌，如图 4-1（a）（b）所示。图（a）钼酸钠和硅酸钠成膜不稳定，有缝隙。图（b）加入三乙醇胺后成膜

变的更加致密均匀，全部覆盖在金属表面。

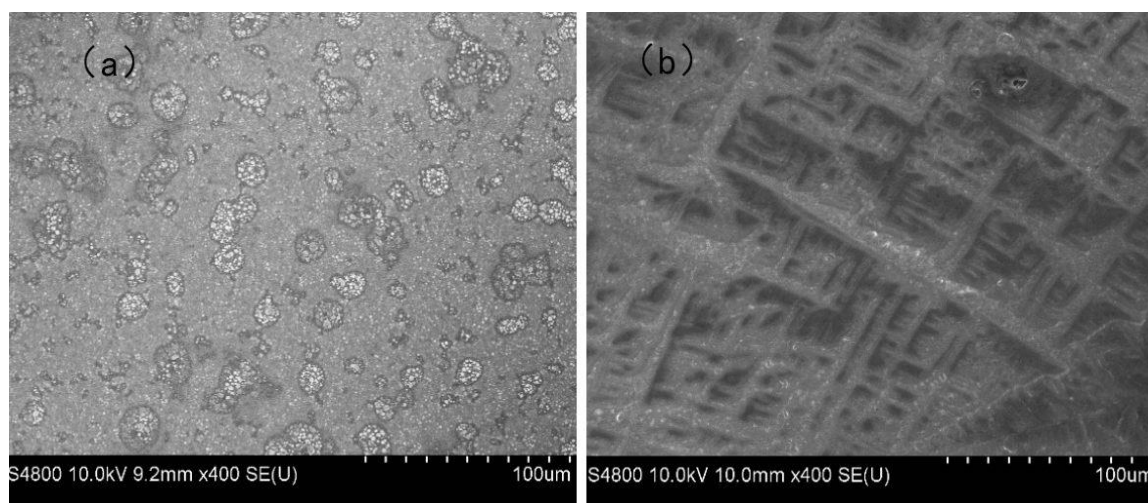


图 4-1 钼酸钠和硅酸钠 (a)，钼酸钠、硅酸钠和三乙醇胺 (b)

Fig.4-1 Sodium molybdate and sodium silicate (a)，Sodium molybdate、sodium silicate and triethanolamine

#### 4.1.2 效果分析及比例确定

##### (1) 防腐效果

取最佳浓度下的钼酸钠和硅酸钠溶液各 50mL 一起倒入 200mL 烧杯中在恒温磁力搅拌器上  $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  温度下混匀。取三乙醇胺 20mL 加入 1L 去离子水中均匀搅拌，待用。先称量打磨好的 45 号钢和 H62 黄铜的重量，细线一端悬挂在铁架台上另一端牢固系在金属试片上，倒入不同量的三乙醇胺，将金属试片浸没在三种混合溶液中 2h，取出用无水乙醇冲洗两次，吹干表面水分，摘下细线称量质量，测试腐蚀性能如图 4-2 所示。

金属试片浸泡前后质量变化小于 2mg 为合格。明显看出随着加入三乙醇胺量的增加，防腐性能逐渐变好，但加入 30mL 以后两种金属开始被腐蚀，说明加入过量的三乙醇胺会影响防腐效果。复配防锈剂对 45 号钢的腐蚀性较小。在 25-30mL 范围内 45 号钢和 H62 黄铜腐蚀效果交替上升，交点为两者效果最好的量，经过更

精确的加入量测试，最终发现在约为 28mL 时对两种金属都有着较好的效果，45号钢和 H62 黄铜浸泡前后变化量约为 1.95mg。

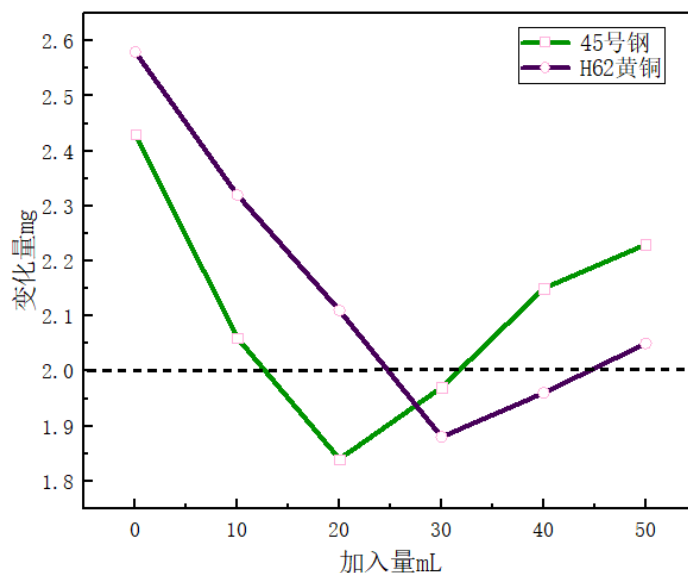


图 4-2 重量变化

Fig.4-2 The change of weight

在最好混合下，将两种金属试片浸泡在混合溶液中 2h，观察表面变色情况。浸泡后两种金属表面情况如图 4-3 所示。

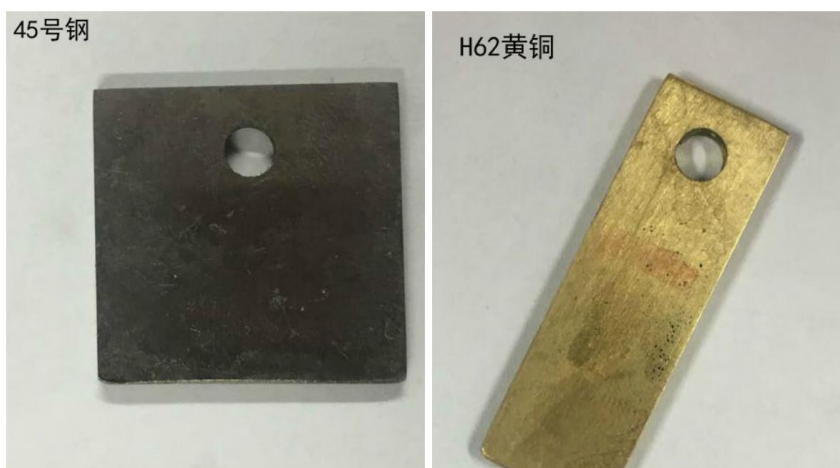


图 4-3 金属表面腐蚀

Fig.4-3 Metallic surface corrosion

按照国家标准评价金属腐蚀性如表 4-1 所示。

表 4-1 评价标准

Table 4-1 Evaluation criterion

金属 材质	级 别	试片变化情况	
		外观	重量变化 mg
铜 和 铝	0 级	表面无明显变化	<2
	1 级	表面轻度均匀变色	<2
	2 级	不均匀变色或明显变色	≥2
	3 级	严重变色	≥2
钢 和 铸 铁	0 级	表面无腐蚀点无明显变色	<2
	1 级	表面无腐蚀点轻微变色或失光	<2
	2 级	表面明显变色失光	≥2
	3 级	表面可见腐蚀点	≥2

两种金属表面均无腐蚀点颜色变化均达到了 1 级标准，且质量变化小于 2mg，视为合格。

## (2) 防锈效果

测试单片防锈效果，使用前将 45 号钢和 H62 黄铜打磨，根据金属片的大小用铅笔、直尺在金属片上画出几个方格，直尺用前需要用乙醇清洗，用胶头滴管蘸取防锈剂，加一滴在每个网格上，每滴直径约为 4-5mm，将金属试片固定在湿润的表面皿上，35℃条件下放置 24h 后观察。试片表面变化如图 4-4 所示。

可以清晰看到，45 号钢没有滴加防锈剂的部分开始锈蚀，出现黑色锈蚀点。6 个滴加点其中有 5 个无明显生锈点，说明对 45 号钢起到延长生锈的效果，持续观察发现最多到第 40h 后开始出现大量黑色锈蚀点，说明此防锈剂达到最大防锈时间。H62 黄铜表面有浑浊的锈蚀点，而中间滴加点无锈蚀颜色也没有变化，34h 时锈蚀点增多。防锈剂对两种金属在 24h 均无锈蚀，说明钼酸钠、硅酸钠、三乙醇胺比例为 25:25:14 时满足防锈防腐条件，可以作为最终防锈溶剂使用。



图 4-4 金属表面生锈情况

Fig.4-4 Rusting on metal surface

## 4.2 无磷防锈金属清洗剂配制及性能测试

### 4.2.1 无磷防锈清洗剂各组分含量

实验制备流程图 4-5 所示。

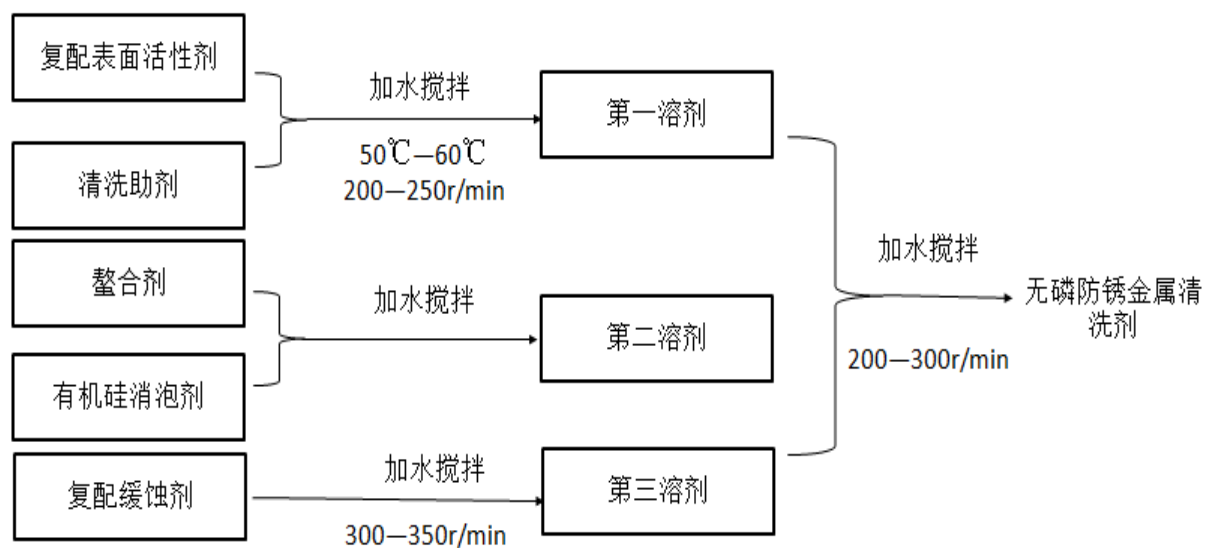


图 4-5 制备流程

Fig.4-5 The process of preparation

复配表面活性剂和清洗助剂一起倒入烧杯中加去离子水，放到磁力搅拌器上 200-250rpm/min，50℃-60℃搅拌 20min 取下冷却至室温形成第一溶剂。螯合剂倒入烧杯加去离子水，搅拌一段时间再加入二甲基硅油消泡剂继续搅拌 10min 形成第二溶剂。复配缓蚀剂加去离子水在 300-350rpm/min 下搅拌均匀形成第三溶剂，三种溶剂混合加去离子水在 200-300rpm/min 下搅拌 20min 配置成无磷防锈金属清洗剂。配制 400mL 清洗剂含量如表 4-2 所示。

表 4-2 清洗剂样品含量

Table 4-2 Cleaning agent sample content

样品	含量 mL
十二烷基苯磺酸钠	32
脂肪醇聚氧乙烯醚	32
椰子油脂肪酸二乙醇酰胺	16
柠檬酸钠	15
硅酸钠（助洗）（防锈）	5、5.5
钼酸钠	5.5
三乙醇胺	3
乙二胺四乙酸	7.8
二甲基硅油	0.2
去离子水	280

## 4.2.2 性能测试

### （1）稳定性测定

依据国家标准 JB-T 4323.1-1999 水基金属清洗剂的检验合格标准，将清洗剂原液分别放到 0℃、20℃、40℃条件下搅拌 30min，然后静置 6 小时观察，如表 4-3。在低温、常温、高温下均为透彻，澄清，稳定性好。

表 4-3 稳定性

Table 4-3 Stability

样品	0℃	20℃	40℃
金属清洗剂	清澈透明，无沉淀	澄清不分层	澄清不分层

### (2) pH 测定

用 pH 计测定 pH 值，电极插入清洗剂中，等待数字稳定读出 pH，测量三次取平均值，每次测量之后一定用缓冲溶液清洗电极头。测量三组读书分别为 9.70、9.73、9.81，所以清洗剂 pH 为 9.75。在此条件下对皮肤没有伤害，也不会对金属造成锈蚀。

### (3) 泡沫性

常温  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，取清洗剂样品 10mL 倒入 100mL 具塞量筒中，立即上下摇动 1min，上下摇动距离约 0.3m，频率为每分钟 100-110 次。摇晃完毕后打开塞子，记录初始高度、2min、4min、6min、8min、10min 的泡沫高度，如图 4-6。即时高度 70.4mm，10min 泡沫稳定在 18mm。

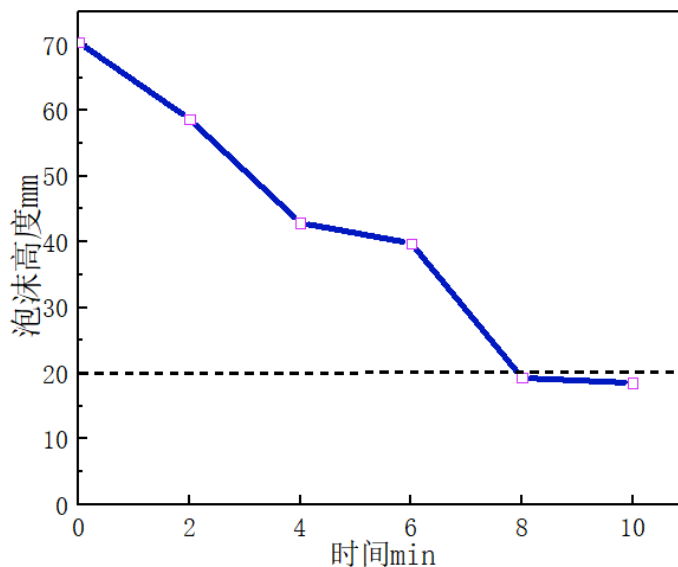


图 4-6 泡沫高度变化

Fig.4-6 The change of foam height



#### (4) 防锈性能

通过实验 4.1 防锈剂的性能测试,发现 45 号钢和 H62 黄铜生锈条件周期较长,所以防锈实验使用了更容易生锈的 HT200 铸铁进行。将 HT200 先打磨清洗干燥,称量质量,用细线系在铁架台上,一端深入清洗剂中 2h,取出后干燥,称量质量变化为-1.42mg 和观察表面情况发现表面无明显腐蚀点。重新清洗后用直尺在金属表面划出 6 个方格,胶头滴管吸取清洗剂滴加在方格上,一滴直径约为 4-5mm,放在湿润的表面皿上,常温下 24h 后进行观察测定,如图 4-7 (a) 所示。

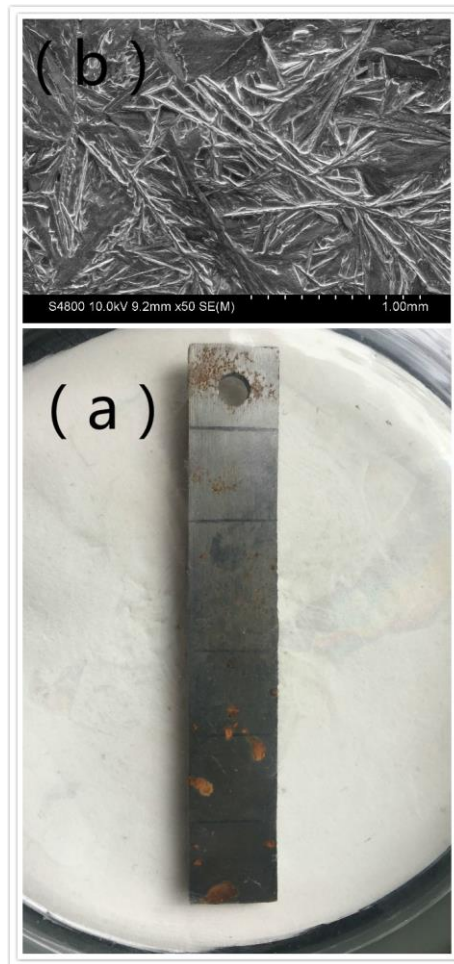


图 4-7 24h 后金属表面生锈情况 (a), 防锈膜形貌 (b)

Fig.4-7 After 24h rust on metal surface, The appearance of antirust film (b)

看出滴加部分未发现生锈,而周围出现了生锈现象。图 4-7 (b) 是铸铁表面防锈膜 SEM 形貌图,防锈膜致密均匀坚固保护金属表面不被锈蚀,可以有效延长

生锈时间，经过试验观察发现滴加金属清洗剂开始到 54h 才发现滴加处出现细小生锈点，到了 62h 后金属表面被完全锈蚀。

#### (5) 清洗效率

测定实验对 45 号钢、H62 黄铜两种金属试片分别在 0℃、25℃、40℃、60℃ 不同温度下浸泡在 100mL 清洗剂中 10min 对人造油污的清洗实验，结果如图 4-8 所示。可以看出不同温度下都达到了低温 85% 以上，常温 90% 以上的清洗标准。

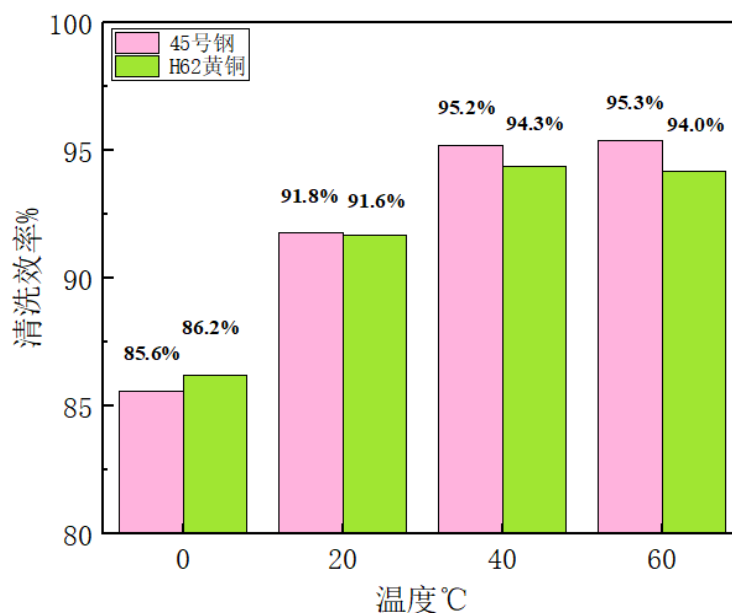


图 4-8 清洗能力

Fig.4-8 The ability of cleaning

#### (6) 硬水中测试

硬水中的实验。配制人工硬水：取 0.8g 氯化钙用蒸馏水溶解后倒入 1L 容量瓶中，稀释至刻度处，摇匀即可，人工硬水放置时间不超过 48h。超过需要重新配制。取 50mL 清洗剂倒入 200mL 烧杯中，加水 100mL，放在磁力搅拌器上搅拌 5min，静止 10min 取上清液 25mL 倒入试管，加入 25mL 人工硬水放入水浴锅中 40℃ 水浴加热 1h，取出试管立即观察外观，待冷却后再观察一次。螯合剂对硬水软化发挥出很大功效，发现常温，高温均未见絮状物或者析出物，为合格样品。

为了更清楚明确看出产品的可行性，将上述实验性能测试结果整理总结，如

表 4-4 所示。

表 4-4 性能总结

Table 4-4 The performance of summary

无磷防锈金属清洗剂				质 量 指 标	
外观 (0~40℃)		液体产品		澄清均匀，不分层，无沉淀	
pH 值（25℃）				9.75	
清洗能力：静浸 10 min	洗油率% 人工油污 重量法	温度	0℃	25℃	40℃
		H62 黄铜	86.2%	91.6%	94.3%
		HT 200 铸铁	83.1%	90.7%	93.4%
		45 号钢	85.6%	91.8%	95.3%
防锈性： 25℃±2℃ 单片 24 h	H62 黄铜		滴加点均未生锈 合格 铸铁 54h 开始出现锈蚀点		
	HT 200 铸铁				
	45 号钢				
腐蚀性： 常温型 35±2℃	H62 黄铜（7g）	外 观		1 级 表面轻度均匀变色	
		重量变化	mg	1.94	
	HT 200 铸铁（5.4g）	外 观		1 级 表面无锈蚀点轻微变色	
		重量变化	mg	-1.42	
	45 号钢（10g）	外 观		1 级 表面无锈蚀点轻微变色	
		重量变化	mg	1.96	
低泡性能（25℃±2℃）				即时高度 70.4mm, 10min 泡沫 18mm	
硬水中稳定性：人工硬水（40℃±2℃）1 h				无絮状物，无析出物	

### 4.3 影响金属表面清洗效率的因素

在 4.2.2 实验中研究过对 45 号钢和 H62 黄铜的清洗。为了实验的普遍性, 研

究影响清洗剂效率的实验选 HT200 铸铁为清洗对象。影响因素主要分为以下三点：

#### （1）清洗温度

分别将清洗剂温度控制在 0℃（在室外进行）、20℃、40℃、60℃、80℃、100℃。实验前处理金属试片，人工油污均匀涂抹在铸铁试片表面，称取重量。放入清洗剂中油污朝上浸泡 10min，取出试片，烘干水分再次称量重量。根据计算绘制清洗效率曲线如图 4-10。

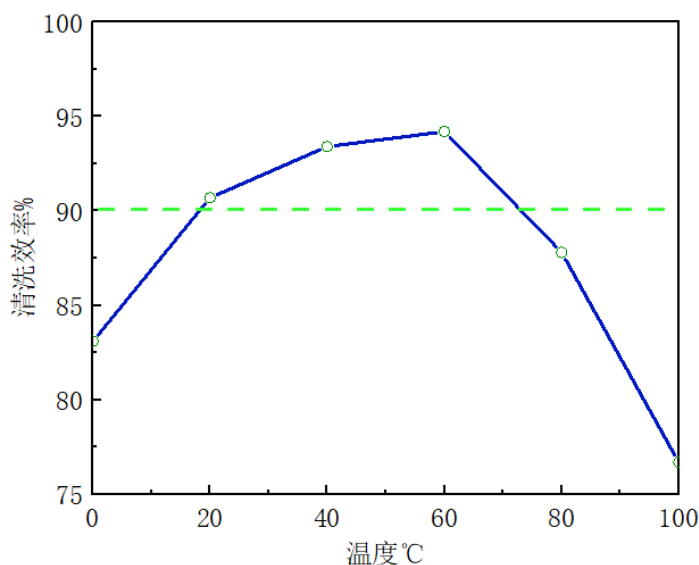


图 4-10 不同温度清洗效率

Fig.4-10 Different temperature cleaning efficiency

一般来说，温度越高，耗能越大，脱脂就会越彻底。低温下对铁清洗效率为 83.1%。随着温度的升高，60℃达到最好清洗效率 94.2%。温度过高后清洗能力快速降低，金属试片表面出现白点，这可能因为在高温下非离子表面活性剂达到浊点，由完全溶解转为部分溶解，从溶液中析出吸附在金属表面造成表面变色，失去乳化能力<sup>[77]</sup>。因此本金属清洗剂的使用温度应控制在 20℃-60℃为宜。

#### （2）清洗时间

本实验在 25℃下将 HT200 金属片浸泡在 100mL 清洗剂中 5min、10min、15min、20min、25min，对比清洗效率如图 4-11 所示。看到随着浸泡时间增长，去污能力越强，浸泡 20min 以后清洗效率几乎不变，说明表面活性剂发挥最大的吸附能力，

达到了最佳的清洗效率, 约为 95.8%。但是一般情况下, 金属清洗浸泡 10min 为宜, 时间较长会影响金属表面性质, 在 10min 时清洗率为 91.3%。

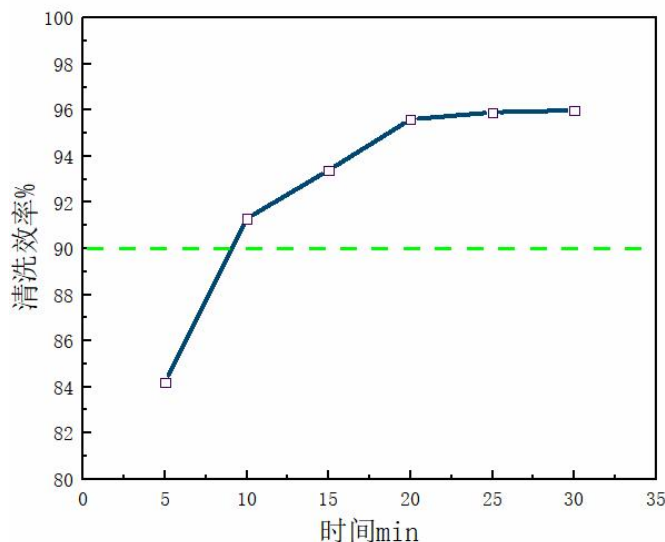


图 4-11 清洗时间不同的影响

Fig.4-11 The effect of different cleaning time

### (3) 机械作用

工业中清洗过程, 借助压力喷射或机械搅拌是非常有效的方法, 因为金属清洗剂可以与零件表面有接触, 而且使整个清洗剂介质均匀, 使油污乳化分散在清洗剂中, 还可以防止油污再一次吸附在金属表面。实验在机械搅拌器中进行, 25℃下清洗 10min。随着转数的增加, 清洗的效率也明显提高, 测试四中转速下去污力分别为 93.5%、96.4%、97.3%、97.9%。结果表明常温下清洗效率为 91.3%, 机械作用可以有助于清洗。

### (4) 清洗剂用量

水基型金属清洗剂适用于大多数有色金属、无色金属的表面清洗和清洗的机高温清洗。一般来说, 水基型金属清洗剂在使用过程中用量过低影响清洗效果和防锈能力, 而过高并不能最大限度提高清洗能力还会造成浪费。清洗能力跟用量有着巨大的关系。实验室用一块 HT200 铸铁进行测试, 使用前测量金属片重量为 8.4g, 取相似重量的人工油污均匀涂抹在金属上面测得重量 9.2g, 控制变量法在室

温下分别于 50mL、100mL、150mL、200mL、250mL、300mL 清洗剂中浸泡 10min，取出马上烘干测量清洗效率，经过多次测量制得图 4-12。可以看出随着清洗剂使用量的增多，清洗效率会有上升的趋势。在 250mL 左右达到饱和，说明对相应量的油污达到了最好的清洗效果效率为 94.9%。对于污垢油污较大的金属相应逐渐增加清洗剂的用量会使清洗效果更佳明显。

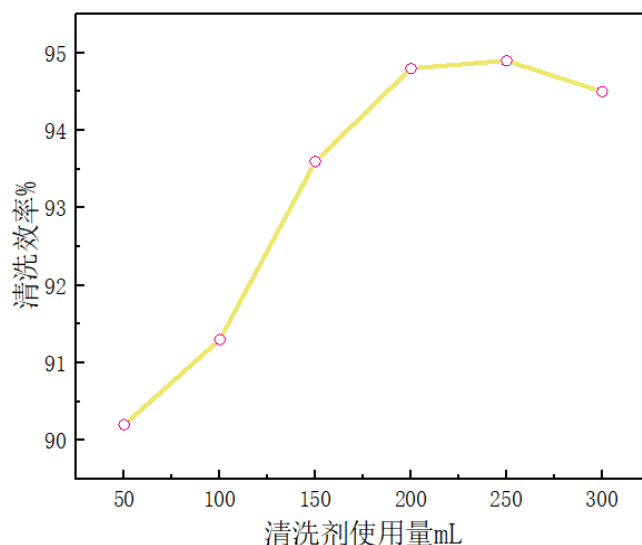


图 4-12 使用量不同的影响

Fig.4-12 The effect of different usage amount

#### 4.4 与市场产品进行比较以及成本预算

无磷防锈金属清洗剂配制完成，性能检测合格后进行可行性分析，与市场现有产品进行对比。对比产品取自哈尔滨市电机厂两种常用金属清洗剂，分别为广州铎泉环保科技有限公司生产的 DQ-200 金属防锈除油剂和威海洛克威轴承有限公司生产的洛科威轴承清洗剂。根据产品的使用说明分别将两种厂家清洗剂按照 1:10 的比例与水混合，配制成 200mL 溶液然后进行性能测试。两种产品性能如表 4-5、4-6 所示。分别在 0℃、25℃、40℃下比较自制清洗剂与两种现有产品对 45 号钢、H62 黄铜、HT200 铸铁清洗效率如图 4-13 所示。泡沫量产生如图 4-14 所示。

然后进行成本预算以及工业生产时的价格评估，全面进行比较。

表 4-5 DQ-200 金属防锈除油剂性能

Table 4-5 DQ-200 metal rust remover

DQ-200 金属防锈除油剂		质 量 指 标	
外观 (0~40℃)	液体产品	澄清均匀，不分层，无沉淀	
pH 值 (25℃)		8.75	
防锈性： 25℃±2℃ 单片 24 h	H62 黄铜	滴加点均未生锈 合格 铸铁 45h 后出现锈蚀点	
	HT 200 铸铁		
	45 号钢		
腐蚀性： 常温型 35±2℃	H62 黄铜 (7g)	外 观	1 级 表面轻度均匀变色
		重量变化 mg	-1.97
	HT 200 铸铁 (5.4g)	外 观	1 级 表面无锈蚀点轻微变色
		重量变化 mg	-1.78
	45 号钢 (10g)	外 观	1 级 表面无锈蚀点轻微变色
		重量变化 mg	1.49
低泡性能 (25℃±2℃)		即时高度 83.1mm, 10min 泡沫 31mm	
硬水中稳定性：人工硬水 (40℃±2℃) 1 h		无絮状物，无析出	
400mL 样品成本		约为 5.2 元	

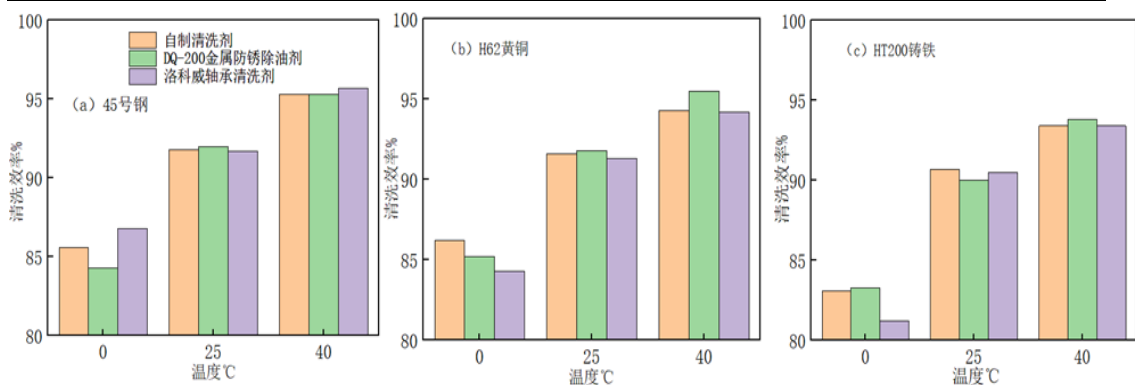


图 4-13 三种清洗剂对钢清洗效率 (a)，黄铜清洗效率 (b)，铸铁清洗效率 (c)

Fig.4-13 Three cleaning agents for steel cleaning efficiency (a), brass cleaning efficiency (b), cast iron cleaning efficiency (c)

第 4 章 无磷防锈金属清洗剂研究

表 4-6 洛科威轴承清洗剂性能

Table 4-6 Lokway bearing cleaning agent properties

洛科威轴承清洗剂		质 量 指 标
外观 (0~40℃)	液体产品	澄清均匀, 不分层, 无沉淀
pH 值 (25℃)		10.0
防锈性: 25℃±2℃ 单片 24 h	H62 黄铜	滴加点均未生锈 合格 铸铁 26h 后开始出现锈点
	HT 200 铸铁	
	45 号钢	
腐蚀性: 常温型 35±2℃	H62 黄铜 (7g)	外 观 1 级 表面轻度均匀变色
		重量变化 mg 1.83
	HT 200 铸铁 (5.4g)	外 观 1 级 表面无锈蚀点轻微变色
		重量变化 mg -2.00
	45 号钢 (10g)	外 观 1 级 表面无锈蚀点轻微变色
		重量变化 mg 1.93
消泡性能 (25℃±2℃)		即时高度 73.4mm, 10min 泡沫 25.1mm
硬水中稳定性: 人工硬水 (40℃±2℃) 1 h		无絮状物, 无析出
400mL 样品成本		约为 6.1 元

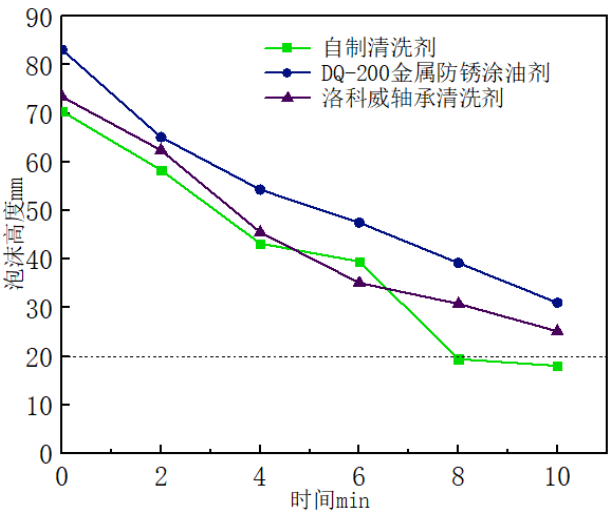


图 4-14 泡沫量对比

Fig.4-14 The ratio of foam



两种工业清洗剂性能总结表对比 4-4 自制无磷防锈清洗剂防锈时间比较从长到短依次为：自制无磷防锈清洗剂，DQ-200 金属防锈除油剂，洛科威轴承清洗剂。从图 4-13 中不同温度对不同金属表面清洗效率可以看出，本实验清洗剂有着很好的低温清洗效率，常温清洗效率也达到标准。

图 4-14 可以看出在初始泡沫产生量和 10min 后高度比市场中的清洗剂产生泡沫量少，可以有效的减少了金属表面泡沫的残留，对金属表面性质影响小。所以综合考虑本研究制备的金属清洗剂满足低泡清洗剂标准，低温清洗好和防锈时间长的优势。

实验室用的试剂为分析纯，每个试剂的价格如表 4-7。根据公式  $m = v \times \rho$  的计算，算出固体试剂使用价格。工业生产使用工业级试剂按照比例可大量配制清洗剂。工业级价格如表 4-8 所示。

表 4-7 试剂价格（分析纯）

Table 4-7 The price of reagent (analytically pure)

样品（规格）	试剂价格（元）	用量（mL）	使用价格（元）
十二烷基苯磺酸钠（500mL）	10	32	0.64
脂肪醇聚氧乙烯醚（1000mL）	25	32	0.8
椰子油脂肪酸二乙醇酰胺 （1000mL）	20	16	0.32
柠檬酸钠（500g）	10	15	0.53
硅酸钠（500mL）	6	10.5	0.13
钼酸钠（250g）	45	5.5	3.75
三乙醇胺（500mL）	15	3	0.09
乙二胺四乙酸（250g）	12	7.8	0.32
二甲基硅油（500mL）	20	0.2	0.01
去离子水（40000mL）	30	280	0.21

#### 第 4 章 无磷防锈金属清洗剂研究

用实验室分析纯配制 400mL 无磷防锈金属清洗剂的价格约为 6.8 元。

表 4-8 试剂价格（工业纯）

Table 4-8 The price of reagent (technical pure)

样品	价格（元/升）	用量（mL）	使用价格（元）
十二烷基苯磺酸钠	6.61	32	0.21
脂肪醇聚氧乙烯醚	11.70	32	0.37
椰子油脂肪酸二乙醇酰胺	10.20	16	0.16
柠檬酸钠	8.03	15	0.12
硅酸钠	10.52	10.5	0.11
钼酸钠	346.15	5.5	1.90
三乙醇胺	14.61	3	0.04
乙二胺四乙酸	13.79	7.8	0.11
二甲基硅油	24	0.2	0.005
去离子水	0.75	280	0.21

根据计算工业生产 400mL 清洗剂的价格约为 3.24 元。市场上购买 25kg（密度在 0.9-1.1kg/L）金属清洗剂价格在 250-300 元一桶，经过计算 400mL 价格为 4.3-5.2 元。

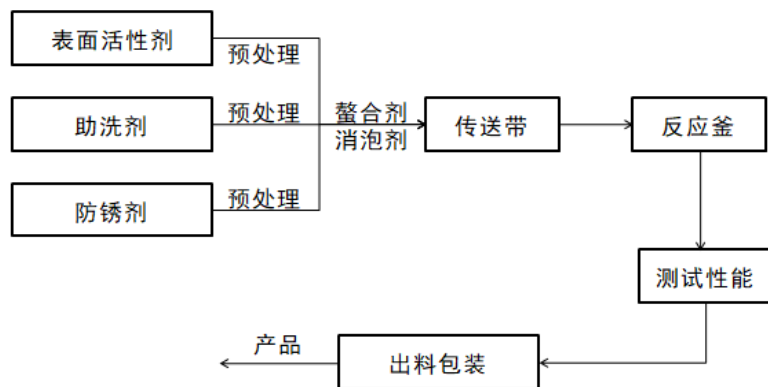


图 4-15 工业制备方法

Fig.4-15 The method of industrial preparation

工业化制备工艺如图 4-15 所示。首先取表面活性剂、助清洗剂、防锈缓蚀剂进行使用前处理，再加入螯合剂和消泡剂一起由传送带送至温度为 45℃-55℃ 的反应釜中，200-300r/min 在工业搅拌器上搅拌 1h，静止稳定后测量原液 pH 和浓度等。性能测试合格后再进行出料灌装并完成包装，得到产品金属清洗剂。

## 4.5 本章小结

根据前人文献复配防锈剂中提到钼酸盐、硅酸盐混合能达到防锈效果。硅酸钠形成的膜能弥补钼酸钠形成的钝化膜的缺陷与单质硅酸钠相比稳定。本章研究中引入三乙醇胺，通过扫描电镜发现成膜更加稳定均匀，因为其中 N 原子的孤对电子可以通过化学吸附作用吸附在金属表面形成保护膜。控制变量的实验方法发现钼酸钠、硅酸钠、三乙醇胺比例为 25:25:14 时防锈和防腐的效果最好。配出环保型无磷防锈金属清洗剂，测得性能良好。有四种条件会影响清洗能力，如果要想提高清洗效率可以适当增加温度、清洗时间、机械搅拌、清洗剂用量。对比市场中使用的两种金属清洗剂，本清洗剂样品具有低泡沫性下也能拥有良好清洗效率并且防锈效果优于市场产品。

## 结论

金属清洗剂已成为许多行业工艺生产中一个不可缺少的试剂。现有的水基型金属清洗剂，由于其配方等各方面原因，采用含磷的助洗剂和其他添加剂，虽然清洗能力强，但是使用磷会造成水体的富营养化，泡沫量产生过多会影响水生生物存活，不能达到环保的要求。另一方面，现有的水基型金属清洗剂，虽然对金属材料有一定的防锈性，但防锈期较短，不能满足加工生产中长时间清洗的防锈要求和资源保护的目。针对金属清洗在工业的广泛使用，本论文成功研制出了无磷、低泡、延长生锈时间的金属清洗剂，无磷产品有利于后期水质处理，慢足从源头实现环保，同时延长使用时间节约资源的目的。主要研究了表面活性剂的复配效果，清洗助剂的混合以及加入防锈缓蚀剂的效果，主要得出以下结论：

（1）通过不断深入的性能测试发现十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、椰子油脂肪酸二乙醇酰胺三种表面活性剂按照 2:2:1 时性能最好，控制变量法测得助洗剂柠檬酸钠、硅酸钠比例为 3:1 效果理想，经过对比此方案得出清洗助剂与三聚磷酸钠清洗效果相似，可以用作代替的环保型试剂。表面活性剂和清洗助剂混合对 45 号钢及 H62 黄铜的清洗效率达到了 90% 以上。加入螯合剂明显增加了清洗效果，乙二胺四乙酸浓度在 0.36g/L 时性能最好。

（2）根据研究加入三乙醇胺有助于防锈效果，当钼酸钠、硅酸钠、三乙醇胺比例约为 25:25:14 时防锈和防腐的效果好。按照各个组分比例最终配出无磷防锈金属清洗剂，测试性能对比国家标准 JB-T 4323.1-1999 水基金属清洗剂标准。经过市场中两种产品的对比得出本清洗剂优点在于在低泡情况下具有良好的防锈效果同时满足清洗要求，价格相比较低，是工业生产中一种良好的环境友好型金属清洗剂。

## 附录：无磷防锈金属清洗剂产品使用说明

无磷防锈金属清洗剂产品为环保、防锈蚀、高效型水基清洗剂，可代替 ODS 类溶剂和含磷的水基金属清洗剂，容易去除各类机床、设施及机械设备表面上的油污、锈迹、石蜡等污渍，也可用于金属清洗后的防锈处理。

### 具有的优越性能

环保性：不含磷及亚硝酸盐有毒成分，不易燃易爆，对金属表面无腐蚀性。

实用性：乳化分散性、抗沉淀性强，能有效去除油脂、霉斑、锈迹等污物。有效延长金属生锈时间。制作简单，成本低廉，亦可用水稀释使用更加节约。

### 性状

产品：无磷防锈金属清洗剂

外观：无色透明液体

密度（ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）：1.12

可燃性：不可燃

pH：9.75

泡沫状态：泡沫少、稳定

### 主要应用领域

- 1、工业行业：机械、化工、金属等行业清洗各类设备机床表面、管道表面等。
- 2、食品加工行业：排油烟管道。
- 3、运输行业：清洗甲板，机械零件，表面污染物等。

### 使用说明

根据目标清洗物的油污脏乱程度，可选择将清洗剂用水稀释。对污染严重的油污不需稀释，对顽固的固态油污可选择加温。然后可以浸泡、吹洗、机械搅拌方法清洗。清洗后的金属表面需要用水洗净，避免残留。

### 注意事项

切勿用于电气内部清洗，避免长时间在  $0^{\circ}\text{C}$  以下进行清洗。

## 参考文献

- [1] 江文. 中国工业清洗剂市场发展前景看好[J]. 精细化工原料及中间体, 2006(07): 11-12.
- [2] 武莉英. 国内液体洗涤剂市场现状及挑战[J]. 日用化学品科学, 2014, 37(2): 6-10.
- [3] 杨平, 林文清. 工业清洁剂的发展趋势及新品研发设计[J]. 化工管理, 2018, No.488(17): 116.
- [4] 查青青, 张晓菊, 于文. 液体洗涤剂行业的现状与发展[J]. 中国洗涤用品工业, 2010(2): 29-32.
- [5] Félix, Sandra, Araújo, et al. Soap production: A green prospective[J]. Waste Management, 2017: S0956053X1730291X.
- [6] Kogawa A C, Cernic B G, Do L C, et al. Synthetic detergents: 100 years of history[J]. Saudi Pharmaceutical Journal Spj the Official Publication of the Saudi Pharmaceutical Society, 2017, 25(6): 934.
- [7] Rosen M J, Kunjappu J T. Surfactants and interfacial phenomena, 4th Edition[J]. Colloids & Surfaces, 2012, 40(June): 347-347.
- [8] Krings P. 50 years of detergent development[J]. DETERGENT & COSMETICS, 2000.
- [9] Jurado E, Bravo V, Luzón G, et al. Hard-surface cleaning using lipases: Enzyme-surfactant interactions and washing tests[J]. Journal of Surfactants & Detergents, 2007, 10(1): 61-70.
- [10] 徐星喜. 阴离子表面活性剂的应用与创新[J]. 中国洗涤用品工业, 2012(8): 46-50.
- [11] Vandijk P I A. Detergent granule comprising a nonionic surfactant and a

- hydrotrope[J]. 2003.
- [12] Shiho Yada, Keisuke Matsuoka. Emulsification, solubilization and detergency behaviors of homogeneous polyoxypropylene-polyoxyethylene alkyl ether type nonionic surfactants[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019: 51-58.
- [13] 佚名. 阳离子表面活性剂及应用[M]. 2002.
- [14] 兰云军, 鲍利红, 李延. 两性表面活性剂的类型、应用性能和发展概况[J]. 中国皮革, 2003, 32(13): 20-24.
- [15] Giagnorio M, Amelio A, Grüttner H, et al. Environmental impacts of detergents and benefits of their recovery in the laundering industry[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 154: 593-601.
- [16] Cohen A, Keiser D A. The effectiveness of incomplete and overlapping pollution regulation: Evidence from bans on phosphate in automatic dishwasher detergent[J]. Journal of Public Economics, 2017: S0047272717300488.
- [17] Effendi, Nedi, Ellizal, et al. Detergent disposal into our environment and its impact on marine microbes[C]. 2017.
- [18] Williams J B, Taber D. Assessing detergent safety: A comparison of a non-phosphate laundry detergent with phosphate detergents[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1972, 49(10): 539.
- [19] Ashforth G K, Calvin G. Safety evaluation of substitutes for phosphates in detergents[J]. Water Research, 1973, 7(1-2):309-320.
- [20] Layman P. Swedish study acquits detergent phosphates[J]. Chemical & Engineering News, 1995, 73(24): 12.
- [21] 李波, 满瑞林. 水基型清洗剂的研究现状及发展趋势[J]. 清洗世界, 2017(6).
- [22] A. Rauscher, G. Kutsan. European symposium on corrosion inhibitors[J].

- Chemistry & Technology of Fuels & Oils, 2002, 12(2): 205.
- [23] Yangxin Y U, Zhao J, Bayly A E. Development of surfactants and builders in detergent formulations[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(4): 517-527.
- [24] 马鹏飞, 马林, 孙君社等. 减少食品中亚硝酸盐危害的研究进展[J]. 食品科学, 2005, 26.
- [25] 苏天森. 中国钢铁工业的清洁生产[J]. 炼钢, 2003, 19(2): 1-5.
- [26] 马业萍, 闫菡. 我国洗涤剂发展趋势及相关表面活性剂研究进展[J]. 中国洗涤用品工业, 2018(6).
- [27] 刘贺. 浅谈非离子表面活性剂的特点与应用[J]. 皮革与化工, 2012, 29(2): 20-26.
- [28] Zhang X D. Current situation and outlook of China's detergent and cosmetics market[J]. Detergent & Cosmetics, 2006.
- [29] 中国洗涤用品工业协会. 中国洗涤用品工业“十一五”规划[J]. 中国洗涤用品工业, 2006(2).
- [30] 强鹏涛, 于文. 水基金属清洗剂的技术研究进展[J]. 中国洗涤用品工业, 2016(3): 44-49.
- [31] 张建君, 陆轶莹. 清洗行业 ODS 替代品的选择[J]. 洗净技术, 2003(3): 30-32.
- [32] Appel P W. Modern methods of detergent manufacture[J]. Journal of Surfactants & Detergents, 2000, 3(3): 395-405.
- [33] 胡利红, 朱传方, 覃章兰. 世界各国绿色化学奖介绍[J]. 化学教育, 2003, 24: 91-94.
- [34] DETERGENT INDUSTRY ORDEAL [J]. Chem.eng.news, 1971.
- [35] 张晓冬. 国内外洗涤剂市场发展浅析[J]. 中国洗涤用品工业, 2006(2).
- [36] Hu M. L Davies, Synthetic lessons from nature[J]. Nature, 2009 (459): 786-787.



- [37] Doyle, Kyle. Cleaning composition containing dichloroethylene and six carbon alkoxy substituted perfluoro compounds: US, 6, 699, 829[P]. 2004-03.
- [38] Govaerts F, Keane D. Using hydrofluoroether solvents to replace HCFC-141b. Part I[J]. Med. Device Technol, 2001, 12 (8): 31-34.
- [39] 王玲. 水基型油污清洗剂的研制[D]. 辽宁师范大学, 2012.
- [40] 陆建潮, 魏聪敏. 一种水基型金属清洗剂及其制备方法, CN107268004A[P]. 2017.
- [41] 沈继洲, 李新立, 曹阳. 环保无磷水基锌件脱脂剂研究[J]. 材料保护, 2004, 37(3): 3-5.
- [42] Ansari F A, Quraishi M A. Inhibitive effect of some surfactants as corrosion inhibitors for mild steel in acetic acid media[J]. Arabian Journal for Science & Engineering, 2011, 36(1): 11-20.
- [43] 赵澜. 浅议金属制品的表面洗涤问题[J]. 世界有色金属, 2017(12): 271.
- [44] Environment friendly industrial cleaning agents incorporating plant-oil-based raw materials as chlorofluorocarbon (CFC) alternatives[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 290: 103-115.
- [45] 唐艳冬, 李德福. ODS 清洗替代技术为清洗行业带来的机遇和挑战[J]. 清洗世界, 2007, 23(9): 32-37.
- [46] 郭彤梅. 中国工业清洗剂市场现状[J]. 清洗世界, 2006, 22(2): 17-21.
- [47] 周雅文, 刘静伟, 赵莉. 表面活性剂的性能与应用(IX)——表面活性剂的增溶作用及其应用[J]. 日用化学工业, 2014, 44(9): 312-316.
- [48] Pradhan A, Bhattacharyya A. Quest for an eco-friendly alternative surfactant: Surface and foam characteristics of natural surfactants[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 150(Complete): 127-134.
- [49] Dishart K T. Environmental advantages of the semi-aqueous cleaning process[C].

- IEEE International Symposium on Electronics & the Environment. IEEE, 2002.
- [50] 李小玉, 陈静静. 一种含 D-柠檬烯的油墨清洗剂的研制[J]. 日用化学工业, 2010, 40(3): 178-180.
- [51] 秦旺洋, 黄兵, 范从国. 水基型清洗剂和溶剂型清洗剂的全面比较研究[J]. 清洗世界, 2018, 34(12): 59-68.
- [52] 杨岩, 李翀, 钟金环. 环保型金属清洗剂的研制及其清洗效果[J]. 材料保护, 2011, 44(7): 61-63.
- [53] Brice O, Ahumada Z, Langevin D. On the influence of surfactant on the coarsening of aqueous foams[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015: S0001868615001967.
- [54] 刘仁新. 金属碱性清洗液极限 pH 值的探讨[J]. 材料保护, 2012, 45(1): 64-65.
- [55] Morgan O M, Lankler J G. Evaluation of a surface active agent for metal cleaning[J]. Ind.eng.chem, 2002, 34(10): 1158-1161.
- [56] Boyd J, Parkinson C, Sherman P. Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1972, 41(2): 359-370.
- [57] Zanoletti A, Federici S, Borgese L, et al. Embodied energy as key parameter for sustainable materials selection: The case of reusing coal fly ash for removing anionic surfactants[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 141:230-236.
- [58] Yangxin Y U, Zhao J, Bayly A E. Development of surfactants and builders in detergent formulations[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(4): 517-527.
- [59] 陈逢喜, Martin Heus, Tony Minshull. 螯合剂的绿色化进展与趋势[J]. 中国洗涤用品工业, 2010(2): 36-38.
- [60] Eivazihollagh A, Bäckström J, Norgren M, et al. Electrochemical treatment of copper complexed by chelating agent and chelating surfactant in alkaline solution

- using a membrane cell[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017, 93(5).
- [61] 李璐, 白宁宁, 何荣幸. 水溶性环境友好型防锈剂的研制[J]. *化学研究与应用*, 2014(12): 1958-1963.
- [62] Zhong X. Preparation and antirust performance of a nontoxic water-based rust inhibitor[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(3): 115-100.
- [63] 李高峰, 张惠文. 低泡防锈型水基金属清洗剂的研究与开发[J]. *电镀与涂饰*, 2015(9): 496-501.
- [64] 吴文林. 浅谈清洗杀菌剂的使用方法及注意事项[J]. *啤酒科技*, 2015(7): 59-60.
- [65] 袁寅力, 龚红梅. 表面活性剂在水基金属清洗剂中的应用[J]. *日用化学品科学*, 2016, 39(10): 29-32.
- [66] 郝姗姗, 赵莉, 徐宝财. 表面活性剂的性能与应用 (XIX) —表面活性剂在工业及公共设施清洗剂中的应用[J]. *日用化学工业*, 2015, 45(7): 367-370.
- [67] Beneventi D, Carre B, Gandini A. Role of surfactant structure on surface and foaming properties[J]. *Colloids & Surfaces a Physicochemical & Engineering Aspects*, 2001, 189(1): 65-73.
- [68] Cullum M D C. Introduction to surfactant analysis [M]. *Introduction to Surfactant Analysis*, 1994.
- [69] Gaofeng L I, Coltd C S G. Low foam surfactant and application in industrial cleaning[J]. *Cleaning World*, 2015.
- [70] 孙培冬, 彭奇均. 柠檬酸钠与液体洗涤剂[J]. *化工进展*, 1997(5): 56-57.
- [71] Zang, Jian. The preparation and test of green water-based metal cleaning agent[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1015: 312-315.
- [72] 液晶替代清洗剂的试验与研究[J]. *洗净技术*, 2003(3M): 33-37.

- [73] Lunkenheimer K , Malysa K , Winsel K , et al. Novel method and parameters for testing and characterization of foam stability[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2010, 26(6): 3883.
- [74] Wreesmann C. 螯合剂在清洗工业中的应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2003(2).
- [75] Loganayagi C, Kamal C, Sethuraman M G. Opuntiol: An active principle of opuntia elatior as an eco-friendly inhibitor of corrosion of mild steel in acid medium[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(4): 606–613.
- [76] 李玉明, 刘静敏等. 钼酸盐与磷酸盐、硅酸盐复配缓蚀剂的研究[J]. 腐蚀与防护, 2004(06): 248-251.
- [77] 张浩, 胡磊. 水基光学玻璃清洗剂的研究[J]. 中国洗涤用品工业, 2017(11): 46-49.

## 致谢

两年时光匆匆如流水，一晃而过。我在黑龙江大学所经历的每一分每一秒似乎都历历在目，清晰可见，若天下没有不散的筵席，此刻我唯有感谢，感谢你们出现在我的生命里，让我充满了美好而难忘的回忆，使我倍感珍惜。离校日期逐渐临近，毕业论文的完成也随之进入了尾声。

在研究生期间，我有幸遇到了邢子鹏老师和邹金龙老师两位导师。首先，我要对我的导师说一声谢谢，能成为您的学生是我今生的荣耀。两年间，在繁忙的工作之际，为我倾注了大量的心血。从论文的选题、篇章结构到词语的推敲，直至论文的最终完成，始终给予我耐心的指导和全力的支持，我取得的每一点成绩都与老师汗水和教导息息相关。然后，感谢 204、110、208 的师兄师姐，很庆幸这两年来我遇到了如此多的良师益友，无论在生活上还是科研上都给予我无私的帮助和热心的照顾。大家朝夕相处，相互帮助，有了你们使得科研的道路丰富多彩，让我在一个充满温馨的环境中度过了研究生生活。感谢我的室友们，兄弟间的情谊深似海在我失意的时候，给我以鼓励。虽然相聚短暂，但友谊长存。最后，感谢挚爱的父母，对我一直以来默默的付出、支持与理解。他们含辛茹苦供我走过十八年的求学生涯，在父母眼里我永远是长不大的、需要照顾的孩子，我生活的优越就是他们奋斗的意义。

感谢的言语说不尽也道不完。在此祝愿母校年年桃李，岁岁芬芳；祝福导师身体健康、工作顺利、桃李满园；祝福同学们心想事成、前程似锦。

## 攻读学位期间科研成果

- [1] 邢子鹏, 韩梓健, 朱琦, 一种无磷防锈金属清洗剂及其制备方法, 申请日期: 2018 年 09 月 29 日, 申请号: 201811143655。

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得黑龙江大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。

学位论文作者签名：

签字日期： 年 月 日

## 学位论文版权使用授权书

本人完全了解黑龙江大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权黑龙江大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期： 年 月 日

签字日期： 年 月 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：