

# 武汉工程大学

Wuhan Institute Of Technology

## 硕士学位论文

### 重垢油污清洗剂的制备与应用研究

学科专业： 化学工程

研 究 生： 陈泰鑫

指导教师： 杨昌炎 教授

培养单位： 化工与制药学院

二〇一八年十月



分类号：TQ649.6

学校代号：10490

学 号：201606035

密 级：公开

武汉工程大学硕士学位论文

# 重垢油污清洗剂的制备与应用研究

作者姓名： 陈泰鑫

指导教师姓名、职称： 杨昌炎 教授

申请学位类别：工程硕士

学科专业名称：化学工程

研究方向：精细化学品配方

论文提交日期：2018 年 11 月 30 日

论文答辩日期：2018 年 11 月 24 日

学位授予单位：武汉工程大学

学位授予日期： 年 月 日

答辩委员会主席：吴正舜 教授

**Study on preparation and application of heavy oil cleaning agent**

**A Thesis Submitted for the Degree of Master**

**Major: Chemical Engineering**

**Candidate: Chen Taixin**

**Supervisor: Prof. Yang Changyan**

Wuhan Institute of Technology

Wuhan, Hubei 430073, P. R. China

## 独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：陈素金

2018 年11月29日

### 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解我校有关保留、使用学位论文的规定，即：我校有权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。本人授权武汉工程大学研究生处可以将本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、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保 密 ☐， 在\_\_\_\_年解密后适用本授权书。

本论文属于

不保密 ☒。

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者签名：陈素金

2018 年11月29日

指导教师签名：杨易星

2018 年11月29日

## 摘 要

本文主要从清洗剂组分表面活性剂的筛选,表面活性剂组分的最佳配比的确定以及清洗助剂中缓蚀剂的研究制备这三方面进行系统的实验研究,目的是为了通过对重垢油污进行清洗实验,研究出高清洗率,低能耗且环保的清洗剂,主要内容如下:

实验通过对脂肪醇聚氧乙烯醚,辛基酚聚氧乙烯醚,壬基酚聚氧乙烯醚,脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠,十二烷基苯磺酸钠,烷基酚聚氧乙烯醚,椰子油二乙醇酰胺,月桂酰两性基二乙酸二钠八种表面活性剂进行多种清洗性质测定,具体包括浊点,溶油性,腐蚀性,pH 等,并用滴重法测定表面活性剂的表面张力,筛选出了 CDEA, LAS-30, APE-10 三种表面活性剂,作为清洗剂的表面活性剂成分。

对筛选出综合性能较好的 CDEA, LAS-30, APE-10 三种表面活性剂进行复配实验。在进行大量的实际清洗实验后,通过响应面优化实验设计的方法,将得到的实验数据进行模拟,模拟出三种表面活性剂的用量与清洗率之间的关系模型,得到了当三种表面活性剂用量比为 CDEA: LAS-30: APE-10=1: 1: 3 时,清洗效率最高,最高可达 92.35%。实验的清洗温度为室温  $25^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ ,清洗时间为 5min,在摇床中震荡清洗的频率为 200r/min。实际通过五次验证实验验证了在此条件下清洗率可达 90.88%,与模拟得到的 92.35%相差不大,说明模型具有可信度。

实验通过对三乙醇胺、氢氧化钠、苯甲酸钠、四硼酸钠、碳酸钠、硅酸钠、乙酸钙、植酸钠等不同类型的缓蚀剂进行缓蚀实验,以单因素法确定影响因素水平,通过正交实验法优化出复合缓蚀剂的最佳配方:三乙醇胺 0.75%,硅酸钠 2.00%,四硼酸钠 1.5%,苯甲酸钠 0.5%,去离子水 95.25%。

将最终的自制清洗剂进行性能测试,并与市售清洗剂进行实验对比。发现常温下自制清洗剂在进行多级清洗后,清洗率仍然可以达到 90%左右;在温度为  $30^{\circ}\text{C}$  时,清洗率就可以达到 95.46%,高于常温下的清洗率;且自制清洗剂的漂洗性、防锈性及热稳定性良好,具备一定的市场竞争力。

**关键词:** 清洗剂; 表面活性剂; 表面张力; 缓蚀剂; 响应面法; 滴重法

## Abstract

This article mainly from the surfactant detergent components selection, the determination of the optimal proportion of surfactant components and the study of the corrosion inhibitor of the cleaning agent preparation system of the experimental research of the three aspects, the purpose is to through the heavy dirty oil cleaning experiments, study out high cleaning rate, low energy consumption and environmental protection cleaning agents, the main contents are as follows:

Experiment of fatty alcohol polyoxyethylene ether, polyoxyethylene octyl phenol ether, nonylphenol polyoxyethylene ether, fatty alcohol polyoxyethylene ether sodium sulfate, sodium dodecyl benzene sulfonic acid, alkyl phenol polyoxyethylene ether, coconut oil diethanolamide, lauroyl base between two acetic acid disodium eight kinds of surfactants on a variety of cleaning properties determination, including cloud point, solvent oil, corrosive, pH, etc., and drop weight method to determine the surface tension of surfactant, select CDEA, LAS - 30, APE - 10 three kinds of surface active agent, as the surfactant composition of cleaning agent.

Three surfactants, CDEA, LAS-30 and APE-10, with good comprehensive performance, were screened for compound experiments. In a large number of actual cleaning after the experiment, the experimental design are optimized by the response surface method, the experimental data obtained by the simulation, simulate the dosage of the three kinds of surfactants and the relationship between the cleaning rate model, get when three kinds of surfactants dosage ratio of CDEA: LAS - 30: APE - 10 = 1:1:3, cleaning efficiency is the highest, up to 92.35%. Experiment of cleaning temperature to room temperature  $25\text{ }^{\circ}\text{C} + 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , cleaning time for 5 min, cleaning frequency oscillating in the table of 200 r/min. In fact, five verification experiments have verified that the cleaning rate under this condition can reach 90.88%, which is not much different from the simulated 92.35%, indicating that the model has credibility.

Experiment of triethanolamine, sodium hydroxide, sodium benzoate, sodium borate, sodium carbonate, sodium silicate, calcium acetate, sodium phytic acid corrosion experiments into sex, different types of corrosion inhibitors in a single factor method to determine the factors influencing the level, through the orthogonal

experiment method to optimize the best formula for composite inhibitor: 0.75%, triethanolamine 2.00% sodium silicate, sodium tetraborate 1.5%, 0.5% sodium benzoate, deionized water 95.25%.

The properties of the final self-made cleaning agent were tested and compared with the commercial cleaning agent. It is found that the cleaning rate of self-made cleaning agent can reach 90% after multi-stage cleaning at room temperature. When the temperature of 30 °C, cleaning rate can reach 95.46%, higher than normal temperature cleaning rate; And the self-made cleaning agent has good rinsing, rust resistance and thermal stability, and has a certain market competitiveness.

**Keywords:** cleaning agent; Surfactant; Surface tension; Corrosion inhibitor. Response surface method; Drop weight method

# 目 录

摘 要 .....	I
Abstract.....	III
目 录 .....	V
第 1 章 文献综述 .....	1
1.1 洗涤剂与洗涤过程.....	1
1.1.1 洗涤剂的分类.....	1
1.1.2 洗涤过程.....	2
1.1.3 污垢的种类.....	2
1.2 表面活性剂的临界胶束浓度及测定方法 .....	4
1.2.1 临界胶束浓度.....	4
1.2.2 临界胶束浓度的测定方法 .....	4
1.3 表面活性剂的发展概况及发展趋势 .....	6
1.3.1 全球表面活性剂发展概况 .....	6
1.3.2 国内表面活性剂发展概况 .....	7
1.3.3 表面活性剂未来发展方向 .....	7
1.4 缓蚀剂 .....	8
1.4.1 缓蚀剂的定义.....	8
1.4.2 工业生产对缓蚀剂的要求 .....	8
1.4.3 缓蚀剂的研究展望 .....	9
1.5 本课题的提出意义及工作的主要内容 .....	10
1.5.1 本课题的提出意义 .....	10
1.5.2 本课题的主要内容 .....	10
第 2 章 实验部分 .....	13
2.1 实验试剂与设备.....	13
2.1.1 实验试剂.....	13
2.1.2 实验仪器及设备.....	14
2.2 实验中使用的的方法.....	15
2.2.1 清洗率的测定.....	15
2.2.2 浊点的测定.....	15



2.2.3 表面张力的测定.....	16
2.2.4 腐蚀性的测定.....	17
2.2.5 pH 的测定 .....	17
2.2.6 溶油性的检测.....	18
2.2.7 响应面法优化设计实验.....	18
第 3 章 清洗剂中表面活性剂的确定.....	19
3.1 人工油污的制备.....	19
3.2 表面活性剂的初选.....	19
3.2.1 浊点的测定 .....	19
3.2.2 腐蚀性的检测.....	20
3.2.3 溶油性的检测.....	20
3.2.4 pH 的测定 .....	21
3.3 单一表面活性剂溶液的清洗效果.....	21
3.4 表面活性剂溶液表面张力的测定.....	23
3.5 响应面法确定表面活性剂配比.....	32
3.5.1 响应面法实验设计.....	32
3.5.2 响应面分析 .....	35
3.5.3 响应面优化 .....	37
3.6 本章小结 .....	38
第 4 章 清洗剂中缓蚀剂的筛选.....	39
4.1 初步筛选实验 .....	39
4.2 单因素实验 .....	40
4.2.1 三乙醇胺 .....	40
4.2.2 硅酸钠 .....	41
4.2.3 四硼酸钠 .....	41
4.2.4 苯甲酸钠 .....	42
4.3 复配实验 .....	42
4.4 本章小结 .....	45
第 5 章 清洗剂综合性能评价.....	47
5.1 热稳定性测试 .....	47
5.2 漂洗性 .....	47

5.3 多次清洗测试 .....	48
5.4 温度对清洗效果的影响.....	48
5.5 与市售清洗剂对比.....	49
5.6 本章小结 .....	50
第 6 章 结论与建议.....	51
6.1 结论 .....	51
6.2 建议 .....	52
参考文献 .....	53
攻读硕士期间已发表的论文.....	57
致谢 .....	59

## 第1章 文献综述

### 1.1 洗涤剂与洗涤过程

#### 1.1.1 洗涤剂的分类

常见的洗涤剂按其不同的剂型来划分,可以被划分为固体洗涤剂、液体洗涤剂和气体洗涤剂这三大类,如洗衣皂、香皂、洗衣粉、金属清洗剂、洗头膏、洗发香波、洗洁精、厕所清洁剂、衣领净、一喷净等。按照洗涤剂所使用的领域则可分为家用洗涤剂、人体用洗涤剂和工业用洗涤剂三大类。常见的家用洗涤剂包括纺织品洗涤剂,洗衣物用、洗厨具用、洗地毯用、擦洗地板及墙面用洗涤剂,居室用洗涤剂和卫生间设备洗涤剂及其他(如自行车、毛皮制品、运动用品等专用洗涤剂)。洗涤剂在应用于人体方面可分为洗发用、沐浴用、洗面用、剃须用洗涤剂等等。工业上通常使用的洗涤剂主要包括食品工业用,车辆用,印刷工业用洗涤剂,机械电机用,电子仪器、精密仪器用、光学器材用洗涤剂,锅炉垢清除剂以及其他洗涤剂(如建筑物、家用机械、放射线沾污等作用于不同工业领域的一些专用洗涤剂)。不管是居家用洗涤剂还是应用于工业上的洗涤剂,其不仅品种较多,而且不同的清洗剂品种由于使用的特殊环境还有各式各样的剂型,比如块状清洗剂、片棒型和粉末状的固体洗涤剂,浆状、膏状的清洗剂、水乳状、水溶液,溶剂型洗涤剂,气溶胶洗涤剂等。对于同一种剂型的清洗剂来说,除了其主体成分表面活性剂大致相同外,其他辅助配料可能由于不同消费者的使用目的和使用方法不同而存在着很大差异[1]。

按洗涤剂清洗的污垢类型可分为分为重垢型洗涤剂,它适合洗涤含棉衣物及麻制品,轻垢型适合清洗毛、丝等精细纺织品,用于洗涤蔬菜和水果上的轻质污垢,中性洗涤剂也属此类,它们大都以液体剂型为主。按照不同的洗涤方式分,可分为溶剂型、乳液型、极性排异型、气溶胶型等。从环境保护的角度出发,对于生物降解性相对较好的洗涤剂称为软性洗涤剂,而对于那些生物降解性比较差的洗涤剂称为硬性洗涤剂。

通常来讲，洗涤剂是由多种成分通过一定比例混合制得的复配物，除了常见的表面活性剂外，为了使洗涤剂具有更加完善的清洗效果，还会加入很多不同的洗涤助剂和填料（或溶剂）<sup>[2]</sup>。

### 1.1.2 洗涤过程

洗涤过程是一个将清洗物中不需要的成分从被洗涤物中去除并达到某种目的的过程。通常意义上的洗涤是指从载体表面去除污垢，使污垢和清洗物分离的过程。在进行洗涤过程时，通过一些有特殊效果的化学物质的作用降低或消除污垢与载体之间的附着力，从而达到将污垢与载体的结合转变为污垢与洗涤剂的结合的目的，最终使污垢与载体脱离。

洗涤过程通常可分为两个阶段：一是在洗涤剂的作用下，污垢与其载体分离；二是从载体上被分离的污垢在清洗剂溶液中分散悬浮。洗涤过程是一个可逆过程，第一阶段中脱离了载体表面的污垢也有可能从体系中重新附着到被清洗物上。因此，一种优良的洗涤剂除了具有使污垢脱离载体的能力外，还应有较好的分散和悬浮污垢、防止污垢再沉积的能力<sup>[3,4]</sup>。

从清洗污垢的载体方面来看，有硬表面（如金属构件等）、纺织品、肌肤以及毛发等，进一步按照构成纺织品的纤维种类可以细分为以下品种。① 天然纤维：包括棉纤维、麻纤维及其改性纤维，它们是由多糖分子构成的纤维素纤维，亲水性好，易被水溶液润湿和渗透，对污垢的吸附性好等。② 蛋白质纤维：包含蚕丝和毛纤维，主要由角蛋白组成，它们能溶于盐酸、沸水、热皂液和碱性溶液中，遇水软化，在碱性溶液中易发生水解，因此只能用近中性洗涤剂进行洗涤。③ 化学合成纤维：表面较致密、光滑，耐水、耐磨性好是其共同特点。现在多是将合成纤维和天然纤维混纺制成织物，对混纺产品的洗涤，更适合使用以醇系表面活性剂为主的液体洗涤剂和低温洗涤工艺<sup>[5]</sup>。

### 1.1.3 污垢的种类

污垢的种类、成分和数量会因为使用的环境而变化，即使是同一

种物品产生的污垢，由于使用环境和使用方式的不同，其组分和与载体的附着力也会有很大差异，常见的油污主要是一些动、植物油及矿物油（如原油、燃燃料油、煤焦油等），固体污垢主要是烟尘灰土、铁锈、炭黑等。就衣服的污垢而言，有来自人体的污垢，如汗、皮脂、血等；来自食品的污垢，如水果渍、食用油渍、调味品渍、淀粉等；有化妆品带来的污垢，如唇膏、指甲油等；从大气中来的污垢，如如烟尘、灰尘、泥土等；其他如墨水、茶水、涂料等等。可以说形形色色，种类繁多，对污垢和载体的特性了解在洗涤剂的配方设计中是很重要的<sup>[6]</sup>。

不同的污垢通常可以分为固体污垢、液体污垢和特殊污垢三大类。

（1）常见的固体污垢包括：粉煤灰、灰尘、细土、泥沙、水泥、皮屑、石灰、铁锈和炭黑等颗粒。这些固体颗粒的表面大多带有电荷，多数是带负电荷的，比较容易吸附在纤维物品上。大多数的固体污垢较难溶于水，但可以被一些特异的洗涤剂溶液分散、悬浮在清洗剂介质中。质点较小的固体污垢，除去较为困难。

（2）大多数污垢都是以液体的形式粘附在载体表面上的，如丝织品、厨房餐具在使用过程中粘附的动植物油和矿物油等。液体污垢大都是油溶性的，包括动植物油、脂肪酸、脂脂肪醇、矿物油及其氧化物等。其中动植物油、脂肪酸类类能与碱发生皂化作用，而脂肪醇、矿物油则不为碱所皂化，但能溶于醇、醚和烃类有机溶剂，并被洗涤剂水溶液乳化和分散。油溶性液体污垢一般与纤维物品具有较强的作用力，在纤维上吸附较为牢固。

（3）特殊污垢有蛋白质、淀粉、砂糖、食盐、食物碎屑、血液、人体分泌物如汗、皮脂、尿渍、粪便以及果汁、茶汁等。这类污垢在常温下大多能通过化学作用而较强地吸附在纤维物品上，故洗涤起来比较困难。

人体汗液的主要成分：

水分	98.4%	NaCl	57%	乳酸盐	0.5%
脂肪物	0.40%	尿素	0.08%		
成人每天通过皮脂腺分泌出 1~2g 的皮脂，其中含：					
游离脂肪酸	25%	脂肪	25%	蜡	20%



甘油的单酯和双酯	10%	角鲨烯	5%	甾醇酯	3%
烃类	2%	甾醇类	1.5%	其他	8.5%

由于自身的物理性质和化学性质有所不同，所以液体污垢和固体污垢二者的清洗机理也不相同。通常的各种污垢都很少单独存在，往往都是混在一起共同吸附在物品上。由于空气的影响和温度的变化，污垢有时还会在载体上发生氧化、分解或腐败，而产生了新的污垢，使得清洗更为困难。

纤维织物上的主要污垢成分是油性污垢，它们大都是油溶性的液体或半固体，其中包括动植物油脂、脂肪酸、脂肪醇、胆固醇和矿物油（如原油、燃料油、煤焦油等）及其氧化物等。其中动植物油脂、脂肪酸类与碱可发生皂化作用而溶于水，而脂肪醇、胆固醇、矿物油则不会被碱所皂化，它们的疏水基与纤维表面有较强的范德华吸附力，可牢固地黏附在纤维上而不溶于水，但能溶于某些醚、醇和烃类有机溶剂，并被洗涤剂水溶液乳化和分散<sup>[7-10]</sup>。

## 1.2 表面活性剂的临界胶束浓度及测定方法

### 1.2.1 临界胶束浓度

表面活性剂溶液的临界胶束浓度（**cmc**）是表面活性剂溶液中开始大量形成胶束时的浓度，是表面活性剂的一个非常重要的特征参数。它可以作为表面活性强弱的一种量度<sup>[11]</sup>。**cmc** 越低的表面活性剂的效率越高<sup>[12]</sup>。此外，**cmc** 是表面活性剂溶液性质发生显著变化的转折点，如表面张力、电导、去污力、渗透压等，增溶作用等作用只有在 **cmc** 以上才可以发生。因此，通常将 **cmc** 和此时的表面张力  $\gamma_{\text{cmc}}$  作为表面活性剂活性的特性参数<sup>[13]</sup>。表面活性剂降低表面张力的效率和效能主要与这两个参数的大小相关<sup>[14]</sup>。

### 1.2.2 临界胶束浓度的测定方法

根据表面活性剂溶液的性质在 **cmc** 时时发生突变的特性，可进行 **cmc** 数值的测定。测量 **cmc** 的方法有很多，如折光指数法、染料法、电导法、表面张力法、光散射法、荧光法等。不同的方法测得的

的 cmc 数值稍有差异,但比较接近。最常采用的方法有表面张力法、电导法、染料法及光散射法<sup>[15-19]</sup>。

### 1.2.2.1 表面张力法

这是测定 cmc 的标准方法。表面活性剂稀溶液的表面张力和溶液的浓度密切相关,随溶液浓度不断增高,其表面张力急剧降低,当表面活性剂溶液浓度达到 cmc 后,再增加浓度,溶液的表面张力几乎不再改变或者改变较小。利用这一特殊性质可测定该表面活性剂的 cmc。将溶液表面张力与浓度作图,曲线上转折点的相应浓度,就是 cmc。浓度用 g/L 表示。这种方法可以测定离子型及非离子型表面活性剂的 cmc,方法的灵敏度不受表面活性剂类型、活性高低的影响。这种方法同时可测知  $\gamma_{\text{cmc}}$ ,还可以计算表面吸附量及分子占有面积。本法的另一优点是测定表面张力不受电解质盐类所干扰<sup>[20]</sup>,但离子型表面活性剂的 cmc 因有盐类的加入而变小<sup>[21]</sup>。测定时,如表面活性剂溶液中有微量杂质(极性有机物)时,cmc 处将出现最低点,导致难于正确测定,因此被测表面活性剂需预提纯。不过,这个特点常常被用来验证表面活性剂的纯度<sup>[22,23]</sup>。此外,必须注意表面张力应在到达平衡状态下进行测定,因为有些表面活性剂需数分钟,甚至需数十分钟才能达到平衡。此方法的均方根误差约在 2%~3%。

### 1.2.2.2 染料法

此法的原理是利用某些具有光学特性的油溶性物质作为探针来探测溶液中开始大量形成胶束的浓度。测定时,先在较高浓度(>cmc)的表面活性剂溶液中加入少量染料。所用染料加溶于胶束中使溶液中呈现特殊的颜色。再用滴定的办法以水逐步冲稀,直至颜色发生显著变化,即染料在水环境中与胶束内呈现出不同的颜色。颜色发生突变时的浓度即为 cmc。应用此法需要找到合适的染料。例如,将频那酮染料在阴离子表面活性剂水溶液中,低于 cmc 时呈红色,高于 cmc 时显现蓝色,可用分光光度计测定其变色点<sup>[24]</sup>。阴离子表面活性剂体系中还可以用碱性蕊香红 G。阳离子表面活性剂可采用曙红、荧光黄荧光染料,它在 cmc 前后所显示的荧光强度显著不同。

非离子表面活性剂溶液可用碘作指示剂。低于 cmc 时,碘在溶

液内呈褐色，高于 cmc 时碘与胶束形成络合物而现黄色（特征吸收波长 360nm）。

本方法简便快速，但准确度稍差，特别是染料的存在可能影响表面活性剂的 cmc。

### 1.2.2.3 光散射法

光散射法的依据是胶束粒子的丁达尔效应。表面活性剂溶液到达 cmc 时，胶束形成，对入射光具有较强的光散射。因此，测量散射光强度随浓度的变化曲线，转折点即为 cmc。

此方法对各种表面活性剂具有通用性。而且不需要加入外来物质，是一种测量 cmc 的好方法。但是，此法对仪器设备要求较高，实验技术的简便性较差<sup>[25-27]</sup>。

需要说明的是，cmc 虽是表面活性剂的重要参数，但它并不像沸点、溶解度等物理常数那样，在一定的物理条件下有精确的数值。cmc 实际上是一个范围不宽的浓度区域，随测定方法的不同略有差异。

## 1.3 表面活性剂的发展概况及发展趋势

### 1.3.1 全球表面活性剂发展概况

表面活性剂已经形成了一门工业，近年来发展迅速，已成为精细化学工业的一个重要门类<sup>[28]</sup>。目前全世界表面活性剂品种有 6000 多种，商品牌号上万种。据不完全统计，2013 年全球表面活性剂总产量已超过 1850 万吨，主要集中在石油基及油脂基系列衍生的大宗产品<sup>[29]</sup>。

从产品结构来看，2013 年全球阴离子表面活性剂产品所占比例为 50%~55%，产量在 925 万~1020 万吨，其中烷基苯磺酸产量（100%活性物统计）超过 425 万吨，占比 40%~45%；非离子表面活性剂产品占比为 35%~40%，产量 645 万-740 万吨；阳离子表面活性剂产量约合 95 万吨，占比 5.1%；两性离子及其他特种表面活性剂产量约合 130 万吨，占比超过 7.0%。

全球表面活性剂消费情况：亚洲消耗量约为 600 万吨，占比 35.3%；北美地区约为 450 万吨，占比 26.5%；欧洲约为 380 万吨，

占比 22.4%；拉丁美洲、非洲等其他地区消耗约为 270 万吨，占比 15.9%，其他地区主要集中在巴西、阿根廷和南非等地<sup>[30-33]</sup>。

目前全球表面活性剂市场主要集中在北美、亚太、欧洲和拉丁美洲等地区，由于生产技术和工业化水平的差异，不同国家和地区在表面活性剂行业的发展速度和产品以及主要应用存在差异。印度、中国和拉丁美洲等发展中国家，表面活性剂行业消耗主要还是集中在民用领域，比例超过或接近 50%。加拿大、美国和西欧等发达国家和地区，受人口消费能力的影响，近年来对表面活性剂的需求增长速度较慢，部分地区甚至出现负增长。产品结构方面，传统以石油基衍生产品市场增长明显放缓，绿色表面活性剂有很大的发展空间。预计非离子表面活性剂的复合增长率将高于阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性表面活性剂<sup>[34-36]</sup>。

### 1.3.2 国内表面活性剂发展概况

我国的表面活性剂工业起步较晚，1949 年前，清洗剂行业基本处于空白，从 20 世纪 60 年代开始，才陆续开展了一些基本、简单、急需技术和品种的研发和生产<sup>[37]</sup>。

目前来看，经过多年的发展国内已经建立了较为完善的表面活性剂工业体系，且拥有一些具有自主知识产权的技术和产品，主要的表面活性剂品种基本能满足国内需求，有一些表面活性剂生产装置绝大部分都实现了国产化；表面活性剂的应用领域也从传统日用化学品（如洗涤用品），逐渐向国民经济的各个产业部门中不可或缺的功能性助剂原料发展，并正快速渗透到各高新技术与工业领域<sup>[38-40]</sup>。

通过基础研究、共性关键技术研究、应用示范研究，紧密结合应用开发的“全创新链”，实现“一体化产业链”的发展战略，使中国从表面活性剂生产大国走向生产强国<sup>[41]</sup>。

### 1.3.3 表面活性剂未来发展方向

表面活性剂是一种功能性精细化工产品，从发展趋势来看，国际上表面活性剂的发展倾向于生态安全、无环境污染、生物降解性好、

多功能、化学稳定性及热稳定性良好，而成本低的产品<sup>[42]</sup>。

在表面活性剂的合成和生产方面：一方面对现有并已大量使用的表面活性剂的生产工艺进行改进，进一步降低成本，提高产品质量；另一方面要研究开发环保绿色和安全型表面活性剂，可再生资源型表面活性剂，高效、多功能表面活性剂等。高分子表面活性剂、仿生表面活性剂、反应型表面活性剂、元素表面活性剂及生物表面活性剂等特殊表面活性剂的合成、性质与应用成了研究热点<sup>[43,44]</sup>。

在表面活性剂的应用研究方面：表面活性剂除大量应用于日用化学工业领域外，在纺织印染、化纤工业、化工、冶金、交通、造纸、水处理、农药乳化、油田化学品、食品等各工业领域中的应用也越来越广泛。未来表面活性剂的应用研究将主要集中在高技术领域，如能源、煤炭、石油开采、机械加工、电子加工、新材料等<sup>[45,46,47]</sup>。

## 1.4 缓蚀剂

### 1.4.1 缓蚀剂的定义

在美国材料与试验协会《关于腐蚀和腐蚀试验术语的标准定义》中，缓蚀剂是“一种以适当的浓度和形式存在于环境（介质）中时，可以防止或减缓腐蚀的化学物质或几种化学物质的混合物”。一般来说，缓蚀剂是指那些用在金属表面起防护作用的物质，加入微量或少量这类化学物质可使金属材料在该介质中的腐蚀速度明显降低直至为零。同时还能保持金属材料原来的物理机械性能不变。缓蚀剂的用量一般从千万分之几到千分之几，个别情况下用量达百分之几<sup>[48]</sup>。

合理使用缓蚀剂是防止金属及其合金在环境介质中发生腐蚀的有效方法。缓蚀剂技术由于具有良好的效果和较高的经济效益，已成为防腐蚀技术中应用最广泛的方法之一。尤其在石油产品生产加工、化学清洗、大气环境、工业用水、机器、仪表制造及石油化工生产过程中，缓蚀技术已成为最主要的防腐蚀手段<sup>[49,50]</sup>。

### 1.4.2 工业生产对缓蚀剂的要求

总体来看，工业上使用的很多物质都具有一定的缓蚀作用，但是



能够作为缓蚀剂真正的应用在工业生产中的是比较少，原因有以下两点：首先是因为缓蚀剂应用到实际的工业生产中要求其使用过程中的缓蚀效果能够达到工业要求，即需要具有较高的缓蚀效率，且作为商品缓蚀剂其价格要合理，需要广泛的原料来源。此外由于工业上由于生产的不同对缓蚀剂的应用相差较大，不同环境和实际的生产工艺也对工业用的缓蚀剂提出了一些具体的要求<sup>[51]</sup>。

缓蚀剂要想具有工业上的使用价值应具有以下性能：投入腐蚀介质后，能立即产生缓蚀效果；在实际的腐蚀环境中能够稳定的在生产环境中发挥作用，且使用寿命要能够维持在一定的时间内；在预处理浓度下形成的保护膜可被正常工艺条件下的低浓度缓蚀剂修复；不影响材料的物理、机械性能；具有良好的防止全面腐蚀和局部蚀的效果；毒性低或无毒<sup>[52,53]</sup>。

#### 1.4.3 缓蚀剂的研究展望

在工业和科技的突飞猛进的进步和发展的背景下，缓蚀剂也得到了极大地提升与发展，经过前人的大量的研究与实践，对未来缓蚀剂的研究发展提示了两个方向：一是在缓蚀剂的有效成分上要求提供对生态环境没有破坏作用的新型有效成分；二是开发多种功能的缓蚀剂新品种。在缓蚀剂研究方向上，国内外的工作者对研究缓蚀剂做了大量的工作<sup>[54-56]</sup>。

（1）探索从天然植物、海产动植物中，提取、分离、加工新型缓蚀剂有效成分。我国盛产松香，利用松香开发一系列缓蚀剂。同时加强人工合成多功能基的低毒或无毒的有机高分子型缓蚀剂的研究工作。

（2）研究开发脂肪酸、氨基酸、抗坏血酸、叶酸、山梨酸、单宁酸、葡萄糖酸盐及其衍生物等含氧、氮化合物为主的有机缓蚀剂。

（3）进一步对钼酸盐、钨酸盐、铈酸盐、硼酸盐、改性硅酸盐等无机缓蚀剂进行研究。同时注意开发有机缓蚀剂与无机缓蚀剂及有机缓蚀剂与有机缓蚀剂之间的组分复配试验研究工作。

## 1.5 本课题的提出意义及工作的主要内容

### 1.5.1 本课题的提出意义

在工业清洗技术迅速发展的大背景下，目前市场上的工业清洗已经逐渐地渗透到几乎各行各业，如：机械行业、石油化工行业、化学化工行业、仪器仪表行业、表面处理行业、电子行业、钟表首饰行业、生物行业、光学行业等。工业清洗已经发展成为了一个巨大的新型产业，高校环保的清洗剂亟待开发，应用市场巨大。

从长远的角度来看，在未来的工业迅速发展的前提下，工业上对机器仪表等工业用品或设备的清洗将有巨大的需求，清洗剂将会得到巨大的发展。目前，工业清洗领域已经从以往的石油、化工、能源、电子等行业渐渐扩展到冶金、机械电子、交通运输、核工业、轻工业等各行各业之中。大到企业大规模清洗小至家庭使用、从成套的设备到一个个小的电子零部件都需要通过清洗来维护，提高机器设备的使用寿命，优化操作人员的工作环境，为企业节省消耗成本，不同的是各个行业对清洗的重视程度参差不齐。当前工业清洗已有从重点的传统工业城市向中小型城市扩散发展的趋势，已经形成了广阔的市场氛围。目前，中国市场上用的最多的清洗剂还是以 HEP-2(NPB)、三氯乙烯、二氯甲烷、水基清洗剂为主。许多生产清洗剂的企业仍存在着诸多问题，如生产的清洗剂配方比较简单、组成成分单一、对人体有害，没有权威的科学检测仪器对清洗剂进行检测，甚至还有有的企业存在检测项目不全并与实际清洗工艺无法吻合一致等问题；而市面上的清洗剂市场存在着没有统一的管理规范、技术水平落后以及从业人员素质普遍偏低等问题，总体来说，就我国目前的清洗水平来讲，是远远落后于一些发达国家的，远不能满足国内市场需求。

### 1.5.2 本课题的主要内容

本文主要针对工厂生产、机器使用以及生活中常见重垢污渍的清洗进行实验，通过实验选择合适的清洗剂组分并确定其最佳配比，根据实际的清洗效果配合适当的助剂，最终确定高效的清洗剂。具体内

容如下：

### （1）清洗剂中表面活性剂组分的选择

首先通过实验，对单一的表面活性剂溶液的清洗效果和各项性能指标进行测试，包括去油率、溶油性、腐蚀性、pH、表面张力等；然后，综合这些实验数据结果进行对比，选择出相对比较好的几种表面活性剂；最后再进行复配实验，通过响应面优化设计实验的方法，确定最佳的组分配比。

### （2）清洗剂中防锈剂的制备与研究

通过几组单因素实验对有防锈效果的试剂进行初步实验，根据实验结果和清洗剂的实际使用条件，确定几中较为理想的防锈剂组分。然后进行进一步的正交实验，确定防锈剂组分的最佳比例，确定防锈剂的组成。

### （3）清洗剂的使用效果评价

在通过之前的实验确定清洗剂的组成后，进行实际的清洗实验，检验清洗效果，包括多级清洗实验、清洗温度、与常见的市售清洗剂进行清洗效果对比，并综合分析出实验制备的清洗剂性能和特点。



## 第 2 章 实验部分

### 2.1 实验试剂与设备

#### 2.1.1 实验试剂

本次实验主要使用的实验试剂如下表：

表 2-1 实验所用药品及其规格

Tab.2-1.The drugs used in the experiment and their specifications

药品名称	规格	生产厂家及来源
脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO9)	工业级	青岛优索化学科技有限 公司
辛基酚聚氧乙烯醚 (OP-10)	工业级	青岛优索化学科技有限 公司
壬基酚聚氧乙烯醚 (NP-10)	工业级	青岛优索化学科技有限 公司
脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸 钠(AES)	工业级	青岛优索化学科技有限 公司
十二烷基苯磺酸钠(LAS)	工业级	青岛优索化学科技有限 公司
椰子油二乙醇酰胺 (CDEA)	工业级	青岛优索化学科技有限 公司
烷基酚聚氧乙烯醚 (APE-10)	工业级	青岛优索化学科技有限 公司
月桂酸酰两性基二乙酸 二钠(LAD)	工业级	青岛优索化学科技有限 公司
三乙醇胺	分析纯	天津市凯通化学试剂有 限公司
氢氧化钠	分析纯	天津市博迪化工股份有 限公司



苯甲酸钠	分析纯	天津市凯通化学试剂有限公司
四硼酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钠	分析纯	天津市博迪化工股份有限公司
乙酸钙	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
硅酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
植酸钠	分析纯	上海金穗生物科技有限公司
无水乙醇	分析纯	天津市博迪化工股份有限公司
凡士林	分析纯	天津市博迪化工股份有限公司
液体石蜡	分析纯	天津市博迪化工股份有限公司

### 2.1.2 实验仪器及设备

本次实验主要使用的实验仪器如下表：

表 2-2 实验中所用的仪器设备及其型号、生产厂家

Tab.2-2.The instrument and equipment used in the experiment, its model and manufacturer

仪器名称	产品型号	生产厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海卫凯仪器设备有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9123A	上海精宏实验设备有限公司

恒温培养振荡器	ZHWY-200B	上海智城分析仪器制造 有限公司
电子天平	YP20002	上海越平科学仪器有限 公司
精密分析天平	AL-204	梅特勒-托利多仪器有限 公司
低温冷却液循环泵	DLSB-5/25	巩义市予华仪器有限责 任公司

---

## 2.2 实验中使用的方法

### 2.2.1 清洗率的测定

将准备好的金属试片放在电子天平上称重，记下金属试片的初始质量  $m_1$ ，然后，在称好的试片上涂抹一定量的油污，使油污均匀的布满金属片表面，稳定后放置在自然环境下，使油污固粘附在金属试片上，一段时间后取出试片，称重，记下质量为  $m_2$ ，将金属试片放在配制好的溶液中浸泡清洗，清洗完成后再用清水冲洗，冲洗完后放置在恒温温度设定为  $60^{\circ}\text{C}$  的干燥箱中干燥 30min，干燥后取出，放置冷却，冷却至室温后称重，记下质量为  $m_3$ ，最后，计算出除油率，

$$X = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (2-1)$$

上式中：X 为除油率，%； $m_1$  为初始试片质量，g； $m_2$  为清洗前，油污和试片的质量，g； $m_3$  为清洗后金属试片的质量，g。

### 2.2.2 浊点的测定

非离子型表面活性剂的特征常数受表面活性剂和共存物质分子结构的影响。表面活性剂的水溶液会随着温度的升高逐渐变得浑浊。表面活性剂由完全溶解转变为部分溶解，变化的温度为浊点温度<sup>[57]</sup>。

非离子型的表面活性剂其在水溶液中的溶解度是随着温度的上

升而逐渐增加的，当对溶液进行加热，使得温度上升到一定温度时，浊度发生。通过静置或者离心可以获得两个液相。这种温度被称为表面活性剂的浊点（浊点）。这些表面活性剂通过它们的醚键中的氧原子和水中的氢原子之间的氢键溶解在水中。氢键结合后其强度一般都比较弱，且随着温度的逐渐上升而渐渐断裂，从而使得表面活性剂在水中的溶解度逐渐降低，在温度稳定到一确定值后就变成了不溶性并且会沉淀成浊度液体。浊点与表面活性剂的亲水性和表面活性剂的亲和度有关。浊点的范围与产品的纯度有关。产品质量好，纯度高，浊点明显，质量差不明显。

浊点是表面活性剂本身的一个性质，是筛选表面活性剂的重要性能指标。表面活性剂浊点的测定是初步估计洗涤剂最佳的清洗温度，也为表面活性剂的筛选提供参考，具体方法如下：配制一定浓度的表面活性剂溶液 100ml，放在水浴锅中加热并搅拌，将温度计插入溶液中，记录溶液变浑浊时的温度，该温度即为此表面活性剂的浊点。

### 2.2.3 表面张力的测定

#### 2.2.3.1 滴体积法

在管中的待测液体从管口滴落时，液体的密度和其本身的表面张力会影响下落液滴的大小。液滴的大小和液体密度以及表面张力密切相关，这就是滴体积法测定表面活性剂表面张力的基本原理。落滴的重量与滴管口的半径以及液体的表面张力有关。如果待测液滴滴落瞬间从管口完全脱落，则落滴重量  $mg$  与表面张力  $\gamma$ 、管口半径  $r$  有如下关系：

$$mg = 2\pi r \gamma \quad (2-2)$$

但实际情况并非如此。液滴在管口逐渐长大时会先发生变形，快要离开管口的部分渐渐变细，会形成细颈，而再在细颈处断开。一部分会滴落下去离开管口，另一部分则会残留在管口上，因此上述公式并不正确，需要加上校正系数  $F$  对上式进行校正。因此，滴体积法或滴重法的计算公式应该写作：

$$\gamma = \frac{Fmg}{r} = \frac{FV\Delta\rho g}{r} \quad (2-3)$$

在公式 2-3 中， $\Delta\rho$  是界面两侧液体的密度差，对于气液界面的情况可以用液体的密度代替。前人已从经验和理论两方面得出  $F$  是  $r^3/V$  的函数，提供了函数关系和数值表<sup>[58]</sup>。应用此法进行表面张力测定需要实验测量一定滴数液体的重量或体积。

此方法测定表面张力操作简便、且对待测液体对管口的接触角没有严格的限制、结果准确，已经成为了测定液体表面张力最常用的方法之一。对于待测液体对滴定管的端口湿润的情况，式（2-3）中的半径  $r$  为滴定管的端口的外径；如果液体对滴定管的端口不润湿，则式（2-3）中的半径  $r$  为滴定管的端口的内径。

## 2.2.4 腐蚀性的测定

表面活性剂本身的性质会对清洗物产生腐蚀效果，实验中对表面活性剂溶液的腐蚀性进行测定非常有必要，腐蚀性也是筛选表面活性剂种类的一个重要指标，在其他条件相近的前提下，选用对清洗物腐蚀性小的表面活性剂作为清洗剂的组成部分符合绿色环保的要求，与其他清洗剂相比更具有竞争力。具体方法如下：准备若干表面洁净光滑的金属挂片，称量后记录质量，再于烧杯中配制相同浓度的不同种类表面活性剂溶液放置备用，待其静置稳定后将准备好的金属挂片浸入溶液中，并观察金属片表面的腐蚀变化情况，记录变化现象，一定时间后，取出晾干，记录称重。

在权衡表面活性剂各项性质后确定的表面活性剂组分如果对清洗物仍然有腐蚀效果，则考虑加入缓蚀剂或防锈剂等助剂缓解腐蚀效果，从而更加完善清洗剂的清洗效果。

## 2.2.5 pH 的测定

测定表面活性剂的 pH 是为了了解清洗剂大概的适用条件，并且便于调整到最适宜使用的酸碱环境。具体方法如下：配制一定浓度的表面活性剂溶液，静置稳定后用玻璃棒蘸取适量的溶液于 pH 试纸上，对比试纸上的比色卡，记录溶液的 pH 范围和溶液的酸碱性。

### 2.2.6 溶油性的检测

为了筛选清洗效果更好的表面活性剂溶液，对其溶油性进行初步的检测，目的是为了大概了解表面活性剂溶液对清洗的污渍的溶解能力如何，对比筛选出溶油性更好的表面活性剂作为清洗剂的组成部分，具体方法如下：配制一定浓度的表面活性剂溶液，静置稳定后在溶液中滴加相同体积的污渍，放置一段时间后观察溶液对污渍的溶解效果，记录溶解后的现象，选出溶油性更好的表面活性剂。

### 2.2.7 响应面法优化设计实验

根据目前可查文献中有关清洗剂配方优化的实验报道，所提及的清洗剂的优化配方大都是采用正交试验设计的方法，用响应面法优化分析实验的比较少见。响应面法是用于在大量的实验数据的基础上，优化最佳影响实验的参数，目前已成功应用于各个领域<sup>[59]</sup>。正交实验设计方法更加注重怎样科学合理的安排实验，而响应面法与正交实验法相比，设计的参数条件相对较为丰富，响应面优化设计实验法能够在确定的优化区域范围内，找到各个影响实验结果的因素与响应值之间的关系，并模拟出两者之间的明确的函数关系，即回归方程，进而可以在选定的区域中优化出各因素的最佳组合，并且确定实验因素在该最佳组合下可以实现的最优响应值。

除此之外，该方法可以得到各因素与响应值的曲面关系，可以更加直观的体现各因素对实验结果的影响，不仅可以得到单一因素对实验结果的影响，还能够分析出各个因素之间相互作用对实验结果的影响。响应面法的这个优点相较于正交试验设计法而言，后者只能对单独的实验点进行分析，还没有相关的图形可以直观的分析。可以说响应面法是对正交实验设计法的加强，能够更好的应用于实验设计和工艺优化实验。



## 第3章 清洗剂中表面活性剂的确定

### 3.1 人工油污的制备

实验使用的油污主要为来自工厂的废弃润滑油及矿物渣油（以下统称为渣油），为了增加油污的粘度和污渍的清洗难度，在其中额外加入了凡士林，液体石蜡，食用油以及灰土，灰土经过目筛筛出大块儿杂质。方法如下：

取 150ml 渣油于烧杯中，放入磁力搅拌器中水浴加热，温度为 50℃，加入 5g 凡士林和 10ml 液体石蜡以及适量食用油，混合加热使其充分混合，最后加入准备好的灰土，用玻璃棒搅拌均匀，放置备用。

### 3.2 表面活性剂的初选

#### 3.2.1 浊点的测定

取干净烧杯称取 0.025g 表面活性剂，再加入 100ml 的蒸馏水，配置成 0.25g/L 的表面活性剂溶液，放置待其溶液稳定后，放入磁力搅拌器中水浴加热，温度设置为 80℃，边加热边观察溶液状态，当溶液变浑浊时取出烧杯，用温度计测量溶液此时的温度，记下溶液由浑浊变为澄清时的温度，如果加热时溶液一直没有变浑浊，则记为大于 80℃。实验结果如下表所示：

表 3-1 表面活性剂溶液浊点测定结果

Tab.3-1. Test result of turbidity point of surfactant solution

种类	OP-10	LAS-30	AES	CDEA	NP-10	AEO9	APE-10	LAD-40
浊点	54℃	>80℃	>80℃	>80℃	52℃	65℃	>80℃	>80℃

由表 3-1 实验结果可知，各表面活性剂溶液的浊点不尽相同，测得的 OP-10 浊点为 54℃，NP-10 的浊点为 52℃，AEO9 的浊点在 65℃，由于浊点主要是针对非离子表面活性剂，其他表面活性剂溶液在加热到 80℃的时候溶液仍然没有出现浑浊的情况，说明其在比较高的清洗温度时，也具有稳定的清洗效果，相对于 OP-10、NP-10、AEO9 这类表面活性剂来说更能满足实际的清洗要求。

### 3.2.2 腐蚀性的检测

将洁净试片称重记下质量，配置 2g/L 的表面活性剂溶液，然后将试片浸泡在溶液中观察试片表面的变化，5min 后取出，悬挂于空气中，24h 后记录称重。实验结果如下表所示：

表 3-2 表面活性剂溶液腐蚀性测定结果

Tab.3-2.Results of corrosion test of surfactant solution								
	AEO9	LAD-40	OP-10	NP-10	LAS-30	CDEA	AES	APE-10
m <sub>1</sub> /g	12.2989	11.8574	11.9367	12.1089	12.0389	11.6781	12.4993	12.2076
m <sub>2</sub> /g	12.2978	11.8573	11.9351	12.1075	12.0387	11.6780	12.4980	12.2070
Δm	0.0011	0.0001	0.0016	0.0014	0.0002	0.0001	0.0013	0.0006

由表 3-2 实验数据可知，各种表面活性剂溶液对金属试片均有一定的腐蚀伤害，其中，情况较好的有 LAD-40、LAS-30、CDEA 和 APE-10，在实际试验过程中，将金属试片浸入这几种试剂中的溶液中，金属试片表面并没有明显的变化，而其他腐蚀比较严重的溶液，在试片刚浸入其中的时候，金属试片就出现锈蚀的斑点，进而扩散成大范围的面腐蚀，观察的腐蚀情况比较明显。

### 3.2.3 溶油性的检测

配制 2g/L 的表面活性剂溶液，待溶质完全溶解，溶液稳定后向其中滴加 3-5 滴油污，放置 24h 后，观察溶液中油污的分散溶解情况。

实验结果如下表所示：

表 3-3 表面活性剂溶液溶油性测定结果

Tab.3-3.Results of oil solubility test of surfactant solution								
种类	AEO9	LAD-40	OP-10	NP-10	LAS-30	CDEA	AES	APE-10
溶油性	微溶	不溶	微溶	不溶	溶	微溶	不溶	溶

由表 3-3 实验数据可知，各种表面活性剂溶液对油污的溶解能力不尽相同，其中溶解效果明显的有 LAS-30、APE-10、CDEA 等，在实验过程中，滴加油污于溶液中后，这几种溶液中的油污慢慢扩散开，

漂浮在溶液表面，24h 后溶液主体中分散的有一些油滴，基本溶解在溶液中了;反观其他几种表面活性剂溶液没有这些现象，油污依旧漂浮在溶液表面并有聚成一团的现象，溶液主体中没有看到有油污液滴悬浮的情况。

3.2.4 pH 的测定

配制表面活性剂溶液 2g/L，静置使其溶解完全，稳定后用玻璃棒蘸取溶液与 pH 试纸上，再用比色卡读出其 pH 值。

表 3-4 表面活性剂溶液的 pH

Tab.3-4.pH of the surfactant solution

种类	LAD-40	AES	APE-10	OP-10	LAS-30	AEO9	NP-10	CDEA
pH	6.5	6.0	6.0	6.0	6.0	5.5	6.0	7.5

由上表可知，各种表面活性剂溶液的 pH 值大概在 5.5-7.5 范围内，溶液大都偏酸性，只有 CDEA 的 pH 值大于 7，显示弱碱性，这与之前实验测定的溶液腐蚀性基本相符，偏酸性会对实验试片照成腐蚀伤害，而 CDEA 呈弱碱性则腐蚀性较小。测定表面活性剂溶液的 pH 值是为了对其基本了解。

3.3 单一表面活性剂溶液的清洗效果

在对各表面活性剂溶液的基本性质进行测定后，考虑对其实际的清洗效果进行试验。实验中将各种表面活性剂配制成 2g/L 的溶液，放置稳定后备用。将自制的人工油污均匀的涂抹在事先准备好的金属试片上，试片的材质相同，都采用 Q235 试片，大小为 750mm\*25mm，厚 1mm，粗糙程度相同，称重后记录质量  $m_1$ ，然后再将油污涂抹于试片上，油污涂抹均匀后，将试片放置在露天的自然环境中，放置三天。

准备清洗前再称取试片质量  $m_2$ ，清洗时将试片放入 50ml 塑料离心管中，加入 40ml 表面活性剂溶液，其中预留一段 10ml 的空气柱是为了便于清洗过程中溶液充分震荡对试片进行清洗，也使得起泡容易，充分发挥溶液的清洗效果。准备完成后，将离心管放入摇床中固定，

设定工作温度为常温，转速为 200r/min，设定震荡清洗时间为 5min。

清洗完成后，用镊子取出离心管中的金属试片，取出后放置于空气中自然风干，之后称重，记录质量  $m_3$ 。实验结果如下：

表 3-5 单一表面活性剂溶液清洗的除油率

Tab.3-5.The oil removal rate of a single surfactant solution cleaning

组别	分类	$m_1/g$	$m_2/g$	$m_3/g$	除油率/%
1	APE-10	72.73	73.43	72.88	78.57
2	CDEA	73.55	74.12	73.66	80.70
3	NP-10	73.45	74.10	73.61	75.38
4	OP-10	73.27	73.69	73.37	76.19
5	AEO9	73.38	74.00	73.60	64.52
6	LAS-30	73.32	74.14	73.49	79.27
7	AES	72.80	73.44	72.97	73.44
8	LAD-40	72.74	73.68	73.03	69.15
9	水	73.41	73.87	73.61	56.52

为了更直观的比较各种溶液的清洗效果，将表 3-5 中的数据制成条形图如下：

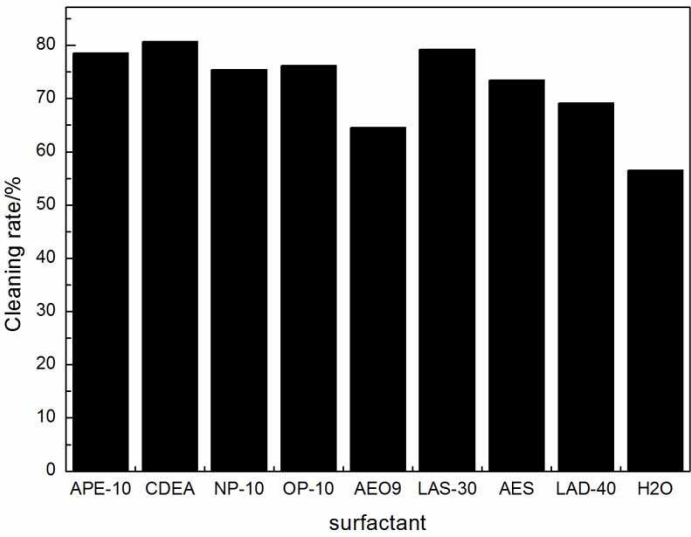


图 3-1 单一表面活性剂溶液清洗结果图

Fig.3-1 Results of cleaning a single surfactant solution

由表 3-5 实验结果和图 3-1 可知:从总体来看,各单一溶液的清洗效果有很大差异,但是都比空白组水的效果要好一些,清洗率基本都在 80%以下,无法满足实际生活生产中的要求;水是难以清洗油性污渍的,但空白组水的清洗率为 56.52%,可能的原因是震荡过程中,水和管壁之间以及水和金属试片表面由于碰撞摩擦产生力的作用,使得金属试片表面的污渍被外力冲刷,上表面的污渍部分脱离,才出现水的清洗率有 56.52%的结果;其他各表面活性剂溶液最高的也不过是 80.7%,最低的只有 64.52%,清洗效果比较好的有 APE-10, CDEA, LAS-30, NP-10 和 OP-10。这几种表面活性剂溶液清洗率都在 75%以上,但是还需要进一步提高清洗效果。

### 3.4 表面活性剂溶液表面张力的测定

表面张力的大小跟表面活性剂溶液的浓度和性质有关,配置不同浓度的表面活性剂溶液测量其表面张力,找出溶液表面张力随浓度变化的规律。随着水中渐渐加入表面活性剂,表面活性剂溶液浓度的提高会降低水的表面张力,这样使得清洗过程中,污渍在表面张力变化的作用下更能从物体表面脱除。

但是浓度一至升高不仅会使清洗成本上升,还会达不到预期的清洗效果,因为在溶液的表面张力随着表面活性剂浓度升高并不是一直减小的,当浓度到达某个临界浓度时,表面活性剂在溶液中开始凝聚甚至形成胶束,表面活性剂溶液的表面张力不再减小,而是稳定在某个范围甚至为一个定值,即使有微小变化,变化的幅度也非常之小,不会对实际的清洗过程产生太大的影响。表面活性剂溶液的这个浓度叫做临界胶束浓度(cmc),实验中就是为了找出各表面活性剂的这个重要性质,探究各表面活性剂溶液的表面张力和浓度的变化关系并互相之间做出比较,选择最佳的表面活性剂。

此次实验采用滴体积法来测定表面活性剂溶液表面张力与浓度的关系,具体方法如下:

取配制好一系列浓度梯度的表面活性剂溶液,加入到 25ml 的酸式滴定管中,加入前用溶液润洗两到三次,将溶液在滴定管中调好刻

度，开始让溶液一滴一滴的滴落，用 50ml 小烧杯在管口接取滴下的液滴，小烧杯在接取前要称重，滴重的时候保持液滴的下落速度稳定均匀，滴速不能过快，且使液滴形成完整。每组滴取 50 滴溶液，待 50 滴溶液滴完后拧紧旋塞，读取滴取的溶液体积，再称取小烧杯和接取液滴的质量，算出小烧杯前后的质量差，即为滴取的 50 滴溶液的质量。每个浓度的表面活性剂溶液做三组相同的实验，取三次的平均值作为此浓度的实验结果。

不同表面活性剂浓度与表面张力的关系如下：

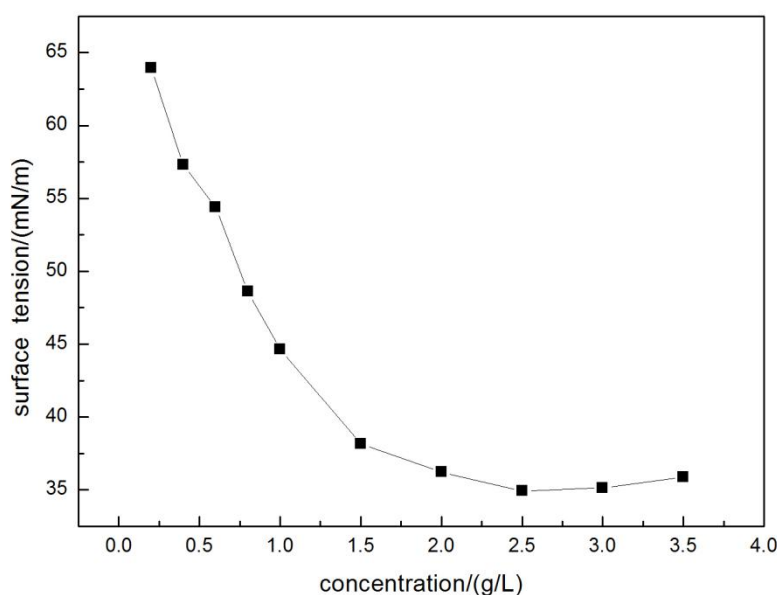


图 3-2 十二烷基苯磺酸钠溶液表面张力与浓度的关系图

Fig.3-2 Diagram of surface tension and concentration of LAS-30

由图 3-2 可知，溶液浓度在 2.5g/L 之前，测定的 LAS-30 溶液表面张力随着溶液浓度的增加而下降，溶液浓度越高，其表面张力越低。在 1.5g/L 至 2.5g/L 浓度范围内，表面张力随浓度增大而减小的幅度较小，之后张力几乎不再随浓度的增加而变化，渐渐趋于平缓，稳定在 35mN/m 左右，溶液表面张力由最初低浓度的 65mN/m 下降 35mN/m；总体来看，溶液在 1.5g/L 的时候表面张力出现拐点，此浓度可认为是溶液大概的临界胶束浓度。

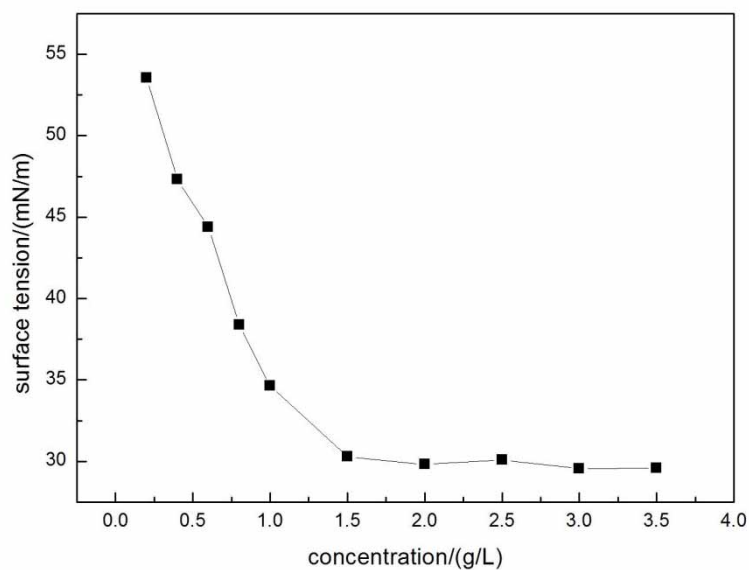


图 3-3 脂肪醇聚氧乙烯醚溶液表面张力与浓度的关系图

Fig.3-3 Diagram of surface tension and concentration of AEO9

由图 3-3 可知，溶液浓度在 1.5g/L 之前，测定的 AEO9 溶液表面张力随着溶液浓度的增加而下降，溶液浓度越高，其表面张力越来越低。在浓度达到 1.5g/L 之后，表面张力随浓度增大而减小的幅度较小，表面张力几乎不再随浓度的增加而变化，在 30mN/m 上下波动并渐渐趋于平缓，最后稳定在 30mN/m 以下，溶液表面张力由最初低浓度的 53mN/m 下降到 30mN/m 以下，下降了 23mN/m；总体来看，同之前的 LAS-30 一样，溶液在 1.5g/L 的时候表面张力出现拐点且比 LAS-30 的图像效果更明显，因此将此浓度可认为是溶液大概的临界胶束浓度。

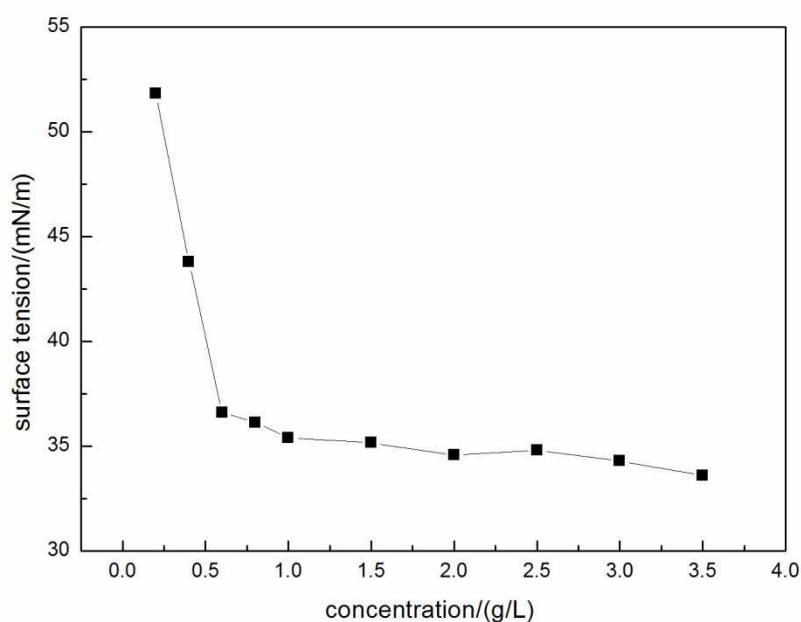


图 3-4 CDEA 溶液表面张力与浓度的关系图

Fig.3-4 Diagram of surface tension and concentration of CDEA

由图 3-4 可知，溶液浓度在 0.5g/L 之前，测定的 CDEA 溶液表面张力随着溶液浓度的增加而下降非常明显，在 0.5g/L 至 1.5g/L 浓度范围内，表面张力随浓度增大而减小的幅度较小，1.5g/L 之后张力虽然随浓度的增加还有一定的微小下降，但是都在 35mN/m 上下，渐渐趋于平缓，稳定在 35mN/m 左右，说明溶液在低浓度 0.5g/L 至 1.5g/L 是一个过渡区，这个范围之前表面张力随浓度变化敏感，下降很快，到 1.5g/L 之后变化很小。溶液表面张力由最初低浓度的 51.83mN/m 下降至 35mN/m 上下，溶液在 0.5g/L 至 1.5g/L 的范围内表面张力出现拐点，临界胶束浓度可能就出现在这个范围内。



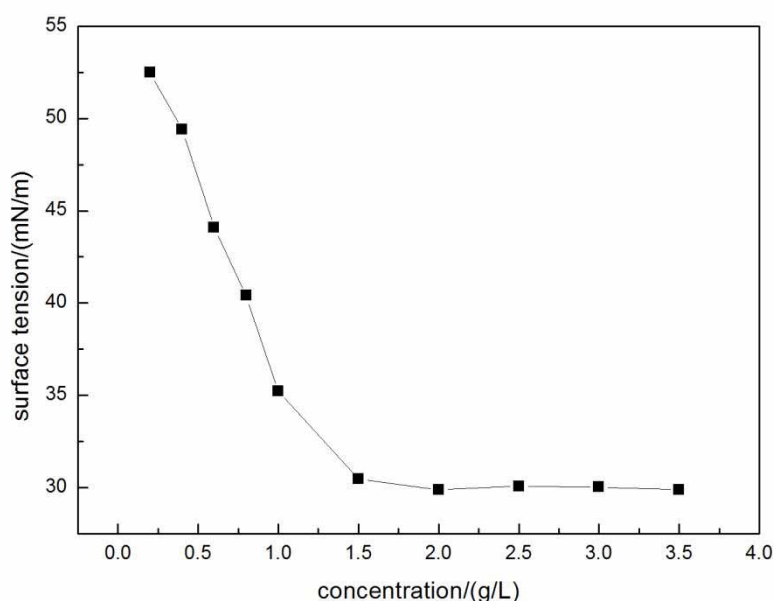


图 3-5 烷基酚聚氧乙烯醚溶液表面张力与浓度的关系图

Fig.3-5 Diagram of surface tension and concentration of APE-10

由图 3-5 可知，溶液浓度在 1.5g/L 之前，测定的 APE-10 溶液表面张力随着溶液浓度的增加而下降，溶液浓度越高，其表面张力越低。在浓度 1.5g/L 达到之后，表面张力随浓度增大而减小的幅度较小，之后张力几乎不再随浓度的增加而变化，渐渐趋于平缓，稳定在 30mN/m 左右，溶液表面张力由最初低浓度的 52.48mN/m 下降至 30mN/m，溶液在 1.5g/L 的时候表面张力出现拐点，且这个拐点非常清晰，此浓度可认为是溶液大概的临界胶束浓度。

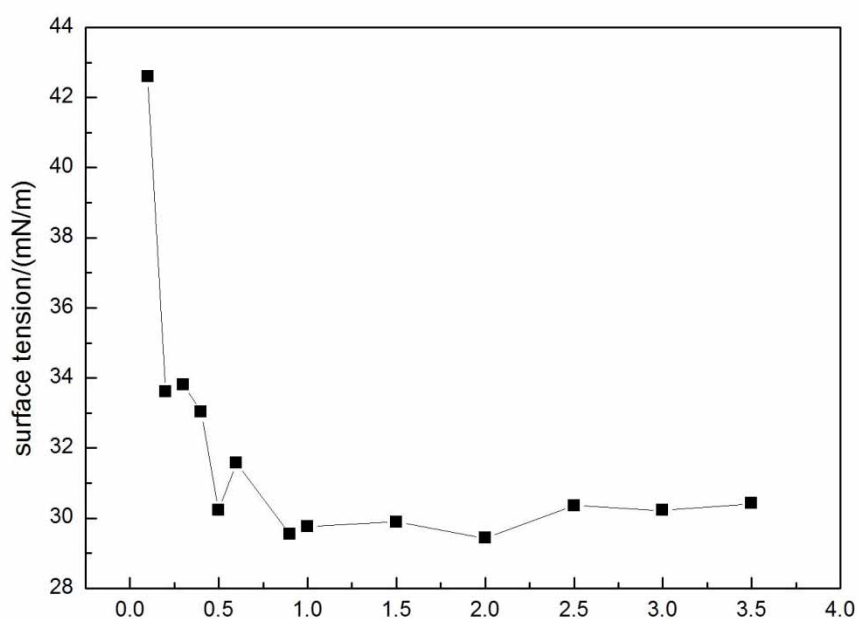


图 3-6 壬基酚聚氧乙烯醚溶液表面张力与浓度的关系图

Fig.3-6 Diagram of surface tension and concentration of NP-10

由图 3-6 可知，溶液在低浓度 0.2g/L 至 1g/L 的范围内，测定的 NP-10 溶液表面张力随着溶液浓度的变化不规律，但是总体趋势是溶液浓度越高，其表面张力越低，图像出现这个现象可能是实验中测量误差导致，且低浓度的浓度选的太密集所致。在浓度到 1g/L 以后，表面张力在 30mN/m 上下波动，变化幅度很微小，再往 2.5g/L 高浓度以后渐渐趋于平缓，稳定在 30mN/m 左右，溶液表面张力由最初低浓度的 42mN/m 下降至 30mN/m；总体来看，溶液在 0.5g/L 至 1.5g/L 的范围内表面张力出现拐点。

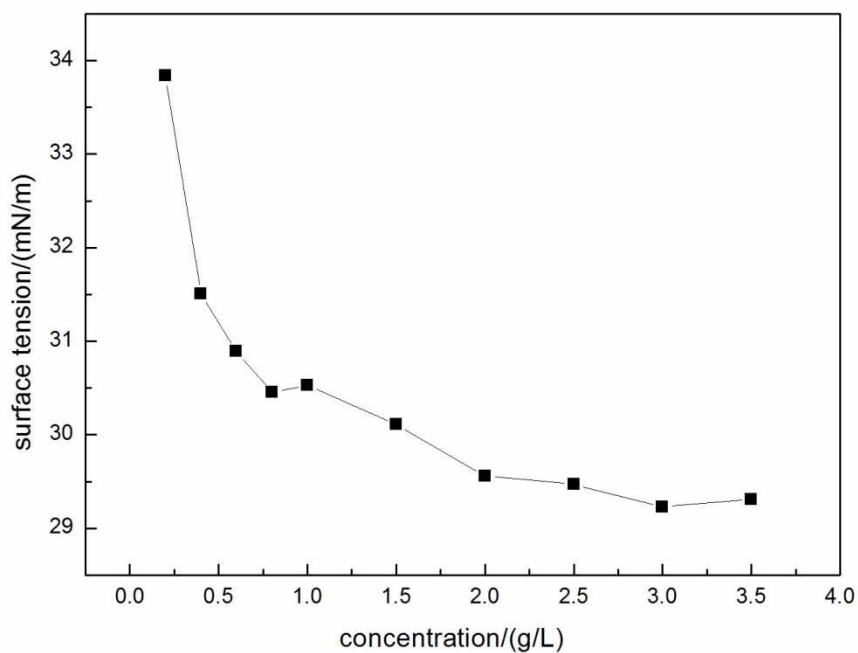


图 3-7 辛基酚聚氧乙烯醚溶液表面张力与浓度的关系图

Fig.3-7 Diagram of surface tension and concentration of OP-10

由图 3-7 可知，溶液浓度在 2g/L 之前，测定的 OP-10 溶液表面张力随着溶液浓度的增加而下降，溶液浓度越高，其表面张力越低，图像的整体趋势是下降的。在 2g/L 至 3g/L 浓度范围内，表面张力随浓度增大而减小的幅度较小，3g/L 之后张力几乎不再随浓度的增加而变化，渐渐趋于平缓，稳定在 29mN/m 左右，溶液表面张力由最初低浓度的 33mN/m 下降至 29mN/m；总体来看，溶液在 2g/L 至 3g/L 的时候表面张力出现拐点，可认为溶液的临界胶束浓度大概在此范围内。

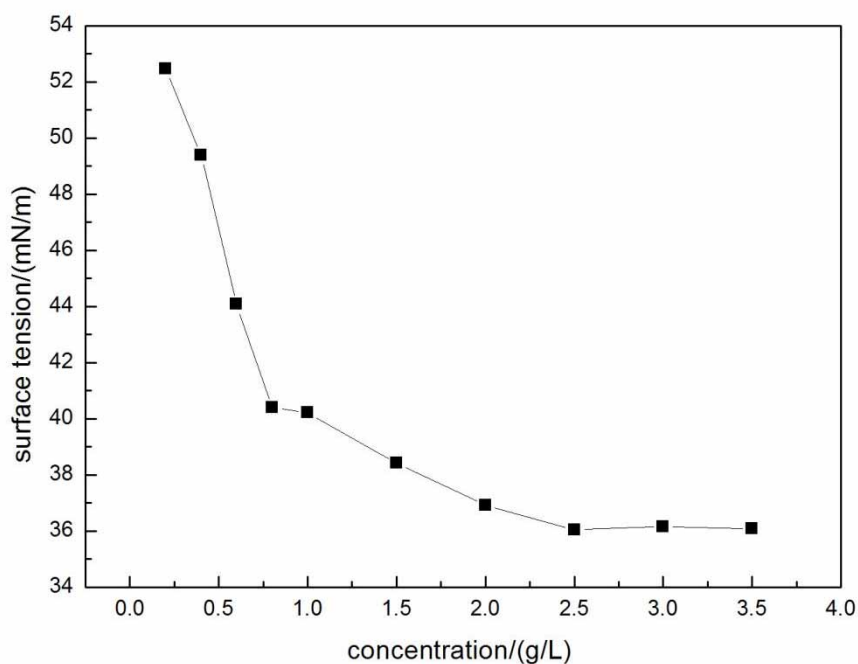


图 3-8 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠溶液表面张力与浓度的关系图

Fig.3-8 Diagram of surface tension and concentration of AES

由图 3-8 可知，溶液浓度在 2.5g/L 之前，测定的 AES 溶液表面张力随着溶液浓度的增加而下降，溶液浓度越高，其表面张力越低。在 1g/L 至 2.5g/L 浓度范围内，表面张力随浓度增大而减小的幅度较小，之后张力几乎不再随浓度的增加而变化，渐渐趋于平缓，稳定在 36mN/m 左右，溶液表面张力由最初低浓度的 52mN/m 下降至 36mN/m；总体来看，溶液在 2.5g/L 的时候表面张力出现拐点，此浓度可认为是溶液大概的临界胶束浓度。

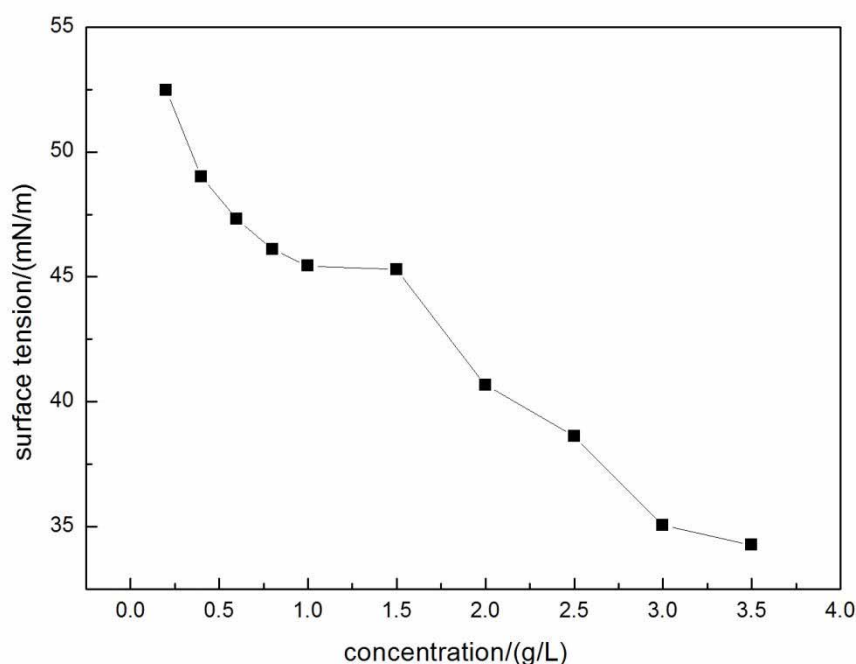


图 3-9 月桂酸酰两性基二乙酸二钠溶液表面张力与浓度的关系图

Fig.3-9 Diagram of surface tension and concentration of LAD-40

由图 3-9 可知，总体来看，测定的 LAD-40 溶液表面张力随着溶液浓度的增加而下降，溶液浓度越高，其表面张力越低，且在相当大的浓度范围内，表面张力随浓度的变化幅度很大，在浓度为 3g/L 之前一直急速下降，3g/L 之后幅度才变小，实际实验中，考虑到此溶液的表面张力出现拐点的浓度过高，且在 35mN/m 上下，相较于之前的表面活性剂溶液不够理想，实验浓度最高就只做到 3.5g/L。

实验发现各表面活性剂溶液的临界胶束浓度不同，对溶液表面张力的降低程度也不一样，其中 LAS、AEO9、APE-10 的临界胶束浓度大概在 1.5g/L，表面张力下降的幅度分别为 30mN/m、27mN/m、22mN/m 左右；CDEA 和 NP-10 的临界胶束浓度在 0.5g/L 至 1.5g/L，相对较低，张力下降幅度为 15mN/m、12mN/m；而 OP-10、AES、LAD-40 图像出现拐点的浓度较高，达到了 2.5g/L 以上。临界胶束浓度越低，表明实际清洗过程中可以用少量的表面活性剂就可以达到最大的清洗效果，相较于临界胶束浓度高的表面活性剂来说，清洗成本更低，且能达到相同的实际清洗效果。

通过以上实验，得到了表面活性剂的一些性质，将其列为下表，

为选择表面活性剂作为参考。

表 3-6 表面活性剂性质测定表

Tab.3-6.Characterization of surfactant

种类	pH	溶油性	腐蚀性	临界胶束 浓度 g/L	临界表面 张力 mN/m	浊点
LAS-30	6.0	溶	无腐蚀	1.5	35	大于 80℃
AES	6.0	不溶	腐蚀明显	2.5	36	大于 80℃
APE-10	6.0	溶	基本无腐 蚀	1.5	30	大于 80℃
CDEA	7.5	微溶	无腐蚀	0.5-1.5	35	大于 80℃
OP-10	6.0	微溶	腐蚀明显	2-3	29	54
NP-10	6.0	不溶	腐蚀明显	0.5-1.5	30	52℃
LAD-40	6.5	不溶	无腐蚀	3.5	35	大于 80℃
AEO9	5.5	微溶	腐蚀明显	1.5	30	65℃

各表面活性剂的性质如表 3-6 所示，分析发现各表面活性剂在不同的性能上均各有优势和弊端，需要选择几种比较理想的表面活性剂复配在一起，作为清洗剂的组成部分，综合考虑本实验选择了 CDEA、LAS-30、APE-10 作为下一步复配实验的三个组成。

### 3.5 响应面法确定表面活性剂配比

#### 3.5.1 响应面法实验设计

在之前的实验中，选择了 CDEA、LAS-30、APE-10 作为清洗剂表面活性的组成部分。为了通过实验找出三者的最佳配比，本实验采用了响应面设计实验的方法进行试验，代替文献上以前清洗剂实验通常使用的正交试验法。

在测定表面张力和浓度的关系的实验中，实验结果表明 CDEA 的临界胶束浓度在 0.5g/L 至 1.5g/L 之间，LAS-30、APE-10 的临界胶束浓度为 1.5g/L。响应面法中的实验设计因素水平表如表 3-7，实验

采用三者的浓度为 0.5g/L、1g/L、1.5g/L 作为复配实验的实验浓度。

表 3-7 因素水平表

Name	Symbol	Low	High
CDEA	A	0.5	1.5
LAS-30	B	0.5	1.5
APE-10	C	0.5	1.5

Tab.3-7.Factor level table

由表 3-7 中设定的因素水平，在响应面优化设计实验中生成 17 组实验，按照这些实验数据进行 17 组实验得到对应的除油率如下图所示：

表 3-8 试验点及实验结果

Tab.3-8.Test site and experimental results

组数	CDEA(A)g/L	LAS(B)g/L	APE(C)g/L	除油率%
1	1.50	1.00	1.50	79.22
2	1.50	0.50	1.00	84.77
3	1.00	1.00	1.00	83.47
4	1.00	1.00	1.00	84.01
5	0.50	1.00	0.50	86
6	1.00	0.50	1.50	87.85
7	1.00	1.00	1.00	82.79
8	1.00	1.00	1.00	83.77
9	0.50	1.00	1.50	88.39
10	0.50	1.50	1.00	73.81
11	0.50	0.50	1.00	88.95
12	1.00	0.50	0.50	91.12
13	1.50	1.00	0.50	86.47
14	1.50	1.50	1.00	71.65
15	1.00	1.50	0.50	80.18
16	1.00	1.00	1.00	84.11

17	1.00	1.50	1.50	76
----	------	------	------	----

将表 3-8 中的 17 组实验数据运用 Design-Expert.V8.0.6 进行模拟、回归拟合，得到了三种表面活性剂用量与除油率之间的关系，回归方程如下：

$$Y\%=83.63-1.88*A-6.38*B-1.54*C+0.51*A*B-2.41*A*C-0.23*B*C-1.30A^2-2.53B^2+2.69C^2$$

回归方程的残差图如下图所示：

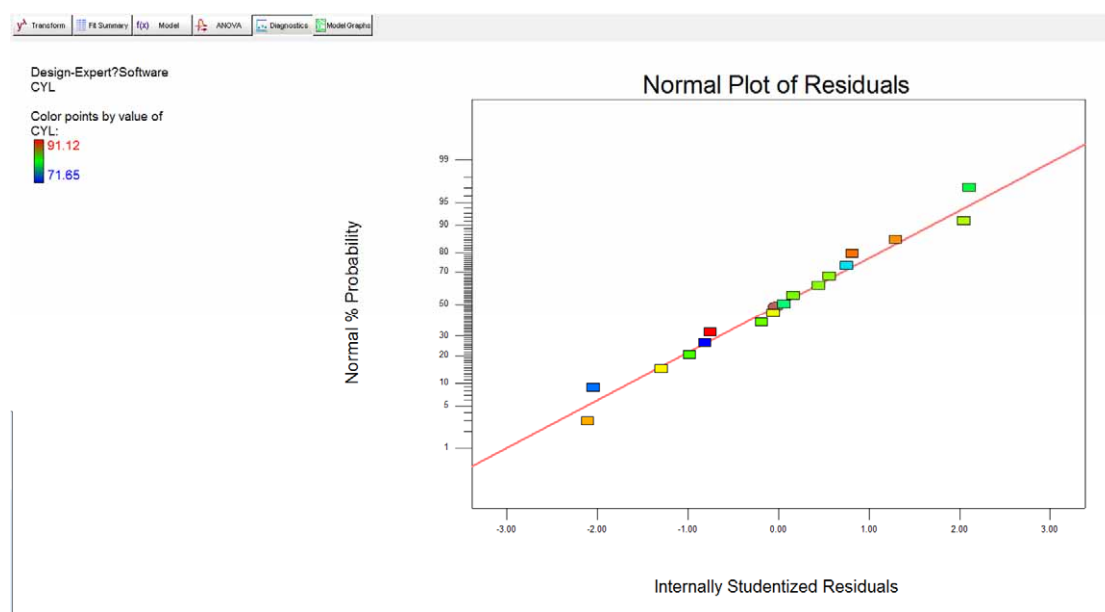


图 3-10 回归方程残差图

Fig. 3-10 Residual diagram of regression equation

对此回归方程进行方差分析如下表：

表 3-9 方差分析表

Tab.3-9.Variance analysis table

source	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean Square	F Value	Value Prob>F	Result
Model	459.17	9	51.02	55.80	<0.0001	significant
A-CDEA	28.28	1	28.28	30.92	0.0009	significant
B-LAS	325.76	1	325.76	356.28	<0.0001	significant
C-APE	18.94	1	18.94	20.72	0.0026	significant
AB	1.02	1	1.02	1.12	0.3259	A Little



						significant
AC	23.23	1	23.23	25.41	0.0015	significant
BC	0.21	1	0.21	0.23	0.6487	A Little
						significant
A2	7.13	1	7.13	7.80	0.0268	significant
B2	27.03	1	27.03	29.56	0.0010	significant
C2	30.50	1	30.50	33.35	0.0007	significant
Residual	6.40	1	0.91			
Lack of fit	5.27	3	1.76	6.25	0.0545	Not
						significant
Pure	1.13	4	0.28			
Error						
Cor Total	465.57	16				

Note: R-Squared=0.9863 Adj R-Squared=0.9636 Pred R-Squared=0.8149

由上表可知,实验模型中的 P 值 $<0.0001$ ,模型显示为 significant,说明该模型具有相当的可靠性,其中, A、B、C、AC、A2、B2、C2 的 P 值均小于 0.0500,说明单一的 CDEA, LAS-30, APE-10, CDEA 和 APE-10 两者之间的交互作用以及 CDEA、LAS、APE 三者的二次项对清洗率都有非常明显的影响。

二次模型的失拟度为 6.25,显示为 not significant,说明误差并不显著,表明二次模拟的较为合理。方差分析中的复相关系数 R-Squared 为 0.9863,说明拟合度较高,拟合的较好,校正系数 Adj R-Squared 为 0.9686,说明实验中有 96.86 的实验数据可以用模型来解释,误差比较小,表明此实验模型具有比较高的准确性和可信度,可以由此来预测计算出除油率和 CDEA、LAS-30 和 APE-10 之间的用量关系。

### 3.5.2 响应面分析

实验设计中,三种表面活性剂中任意两者之间对除油率影响的响应面三维立体图如下图所示:

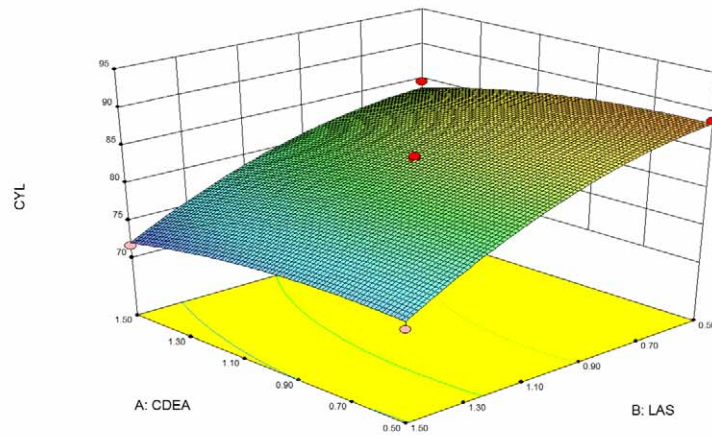


图 3-11 响应面 CDEA (A) 和 LAS (B) 相互作用对清洗率的影响

Fig. 3-11 The influence of interaction between response surface CDEA (A) and LAS (B) on cleaning rate

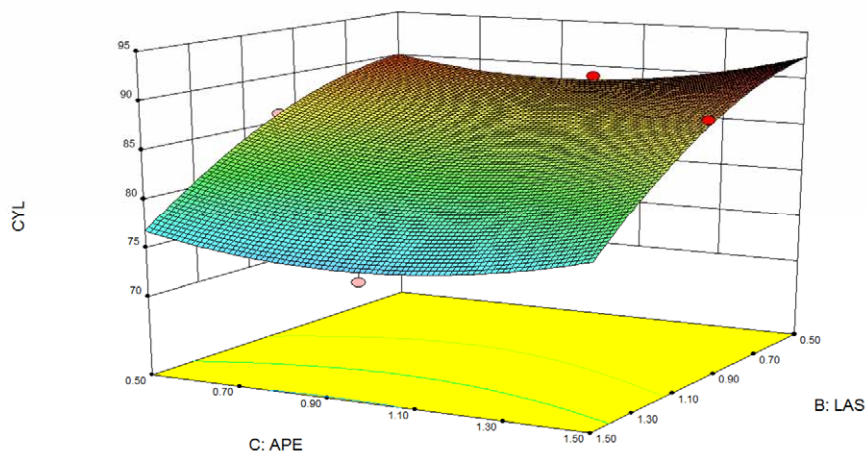


图 3-12 响应面 LAS (B) 和 APE (C) 相互作用对清洗率的影响

Fig. 3-12 The influence of interaction between response surface and LAS (B) and APE(C) on cleaning rate

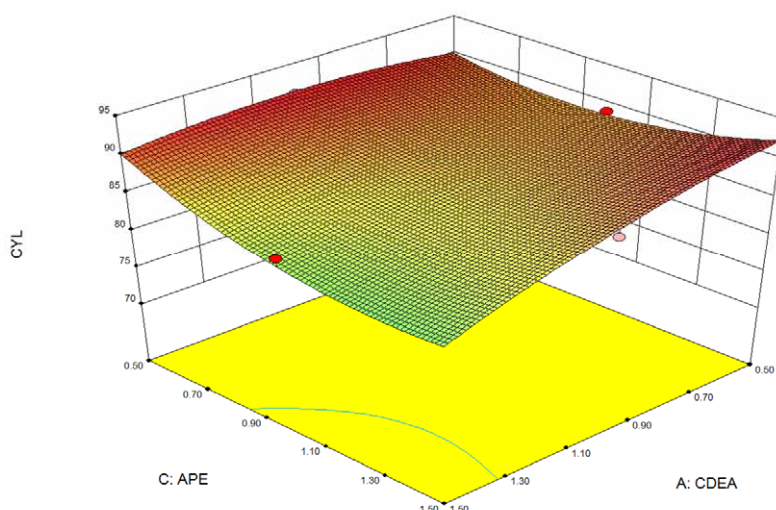


图 3-13 响应面 CDEA (A) 和 APE (C) 相互作用对清洗率的影响

Fig. 3-13 The influence of interaction between response surface and CDEA (A) and APE(C)on cleaning rate

由上图可知，CDEA，LAS-30，APE-10 任意两者之间与除油率的关系都是非线性关系，并且在选取的浓度范围内存在极大值，说明选取的三种表面活性剂设定的浓度范围较为合理，能够找到三者最佳的配比，达到最优的清洗效果。

### 3.5.3 响应面优化

通过响应面优化实验设计得到除油率的极大值，当 CDEA，LAS-30，APE-10 的用量分别为 0.5、0.5、1.5 时，清洗剂的清洗率达到最大为 92.35%。按照这个表面活性剂的配比值进行验证实验，结果如下表：

表 3-10 验证实验清洗率结果

Table 3-10 Verify the results of cleaning rate

组别	m <sub>1</sub> /g	m <sub>2</sub> /g	m <sub>3</sub> /g	清洗率/%
1	12.073	12.1136	12.0771	89.9
2	12.0226	12.0742	12.0271	91.28
3	11.579	11.6208	11.5829	90.67
4	11.5795	11.6279	11.5834	91.94

5	12.1263	12.1773	12.1311	90.59
---	---------	---------	---------	-------

由上表可知，5 组验证试验的除油率都在 90%上下，平均为 90.88%，实际清洗结果与模拟的最佳结果有一定的差距，但是相差不大，说明响应面优化清洗率的模型是合理的，准确的。具有一定的可靠性和实用性。

### 3.6 本章小结

本文通过对表面活性剂各项清洗性质进行测定，对比分析后筛选出了综合性能比较好的三种表面活性剂，并用响应面优化设计实验的方法对三种表面活性剂的配比进行优化确定。

综合来看，选取的 CDEA，LAS-30，APE-10 三种表面活性剂相较于其他的表面活性剂来说浊点较高，可以满足不同温度的清洗要求，都在 80℃以上；对清洗物的腐蚀性相对较低，溶油性相对较好；三种表面活性剂的临界胶束浓度较低，都在 1.5g/L 上下，可以快速降低溶液的表面张力，提高清洗效果。

采用响应面优化设计实验的方法，模拟出 CDEA，LAS-30，APE-10 三者的比例为 1：1：3 时，清洗率可达 92.35%，清洗条件为摇床中震荡洗涤，工作温度为常温，转速为 200r/min，设定震荡清洗时间为 5min。

基于实验模拟的数据，进行实际的验证试验后发现，按照模拟的比例和清洗条件进行 5 次清洗，清洗率可达 91%上下，5 次平均清洗率为 90.88%，与实验模拟的 92.35%相差不大，说明按此比例配制清洗剂可以达到不错的清洗效果。

## 第4章 清洗剂中缓蚀剂的筛选

本实验以《金属清洗剂安全技术说明书》为标准来进行清洗剂抗蚀性能测试，该方法对清洗剂的要求更严苛，但实验周期短。实验中所使用的金属片主要成分为铸铁，铁片实验前后质量变化不能超过20mg。

基于之前的工作确定的表面活性剂组成对清洗物有一定程度的腐蚀伤害情况，考虑配制防锈剂作为助剂加入清洗剂中，缓解表面活性剂对清洗物的腐蚀程度，改善清洗剂的性能和清洗效果。具体实验测试方法如下：

取洁净的棉花蘸取适量乙醇擦拭洁净的金属片正反两面，金属片大小为75mm\*30mm，厚度为1mm，材质为Q235。待其自然挥发后；在干净的烧杯中加入缓蚀剂溶液100ml，用镊子夹取洁净光滑的金属片，水平放入烧杯中，使它的溶液完全浸没金属片；浸泡5min后，将金属片翻面；继续浸泡5min后取出金属片，将它的悬挂在空气环境中，48h后记录金属试片的质量变化，观察金属片的锈蚀情况。

### 4.1 初步筛选实验

通过查阅资料，发现常见的防锈剂有一些钠盐及某些有特别作用的缓蚀剂效果良好，选择实验室中的三乙醇胺、氢氧化钠、苯甲酸钠、四硼酸钠、碳酸钠、硅酸钠、乙酸钙、植酸钠作为初步实验的对象，进行初步单因素实验，考察其缓蚀防锈效果。实验方法为：取洁净的烧杯，配制相同质量分数0.2%的缓蚀剂溶液，待其完全溶解稳定后，采用上文的实验方法进行实验，实验数据结果如下表所示：

表 4-1 单一缓蚀剂实验结果

Tab.4-1.Experimental results of single inhibitor

缓蚀剂类型	缓蚀剂质量 (g)	去离子水质量 (g)	缓蚀剂质量分 数(wt%)	铁片质量变化 (mg)
三乙醇胺	0.2	99.8	0.2	20
氢氧化钠	0.2	99.8	0.2	30

苯甲酸钠	0.2	99.8	0.2	17
四硼酸钠	0.2	99.8	0.2	15
碳酸钠	0.2	99.8	0.2	25
硅酸钠	0.2	99.8	0.2	19
乙酸钙	0.2	99.8	0.2	21
植酸钠	0.2	99.8	0.2	23

由表 4-1 中的实验结果可知，三乙醇胺、硅酸钠、四硼酸钠、苯甲酸钠这四种试剂相较于其他试剂在初步的单因素实验中表现出了比较不错的防腐蚀性，因此选用这四种效果较好的缓蚀剂进行进一步单因素实验，确定这几种缓蚀剂的最佳浓度范围。

## 4.2 单因素实验

### 4.2.1 三乙醇胺

三乙醇胺是一种有氨味的无色至浅黄色黏稠液体，易溶于水、乙醇，呈碱性，水溶液 pH 值约 10.5，是一种用途广泛的化工原料，三乙醇胺是金属加工过程中的缓蚀剂的重要组分。具有保护金属表面，防止氧化的作用。

表 4-2 三乙醇胺缓蚀实验结果

Tab.4-2.Experimental results of triethanolamine corrosion inhibition

实验 编号	三乙醇胺质量 (g)	去离子水质量 (g)	三乙醇胺的质 量分数 (wt%)	铁片质量变化 (mg)
A1	0.5	99.5	0.5	-13.0
A2	1	99	1	-15.0
A3	1.5	98.5	1.5	-21.0

由上表数据 4-2 可以看出，只有 A1、A2 组铁片质量变化未超过 20mg，符合标准，此时三乙醇胺质量分数为 1%左右，A3 组三乙醇胺浓度升高反而加剧了铁片的腐蚀，可能是三乙醇胺浓度过高，因此在进行复配实验时需要注意控制其浓度不要太高，需通过进一步实验

筛选出适宜的三乙醇胺溶液浓度。

#### 4.2.2 硅酸钠

硅酸钠又名水玻璃，其用途非常广泛，在洗涤剂中与其他助剂配合使用时有协同效应，硅酸钠在作用于清洗金属的过程中，会在金属表面形成单分子膜，因此可以有效防止金属物品发生腐蚀，是一种效果明显的金属防腐剂。此外，硅酸钠作为洗涤剂助剂本身具有碱性，能够中和酸性污垢，提高清洗剂的洗涤能力，且硅酸钠溶于水后具有良好的稳定性，能够防止悬浮的污垢再次沉淀在金属表面。

表 4-3 硅酸钠缓蚀实验结果

Tab.4-3.Experimental results of sodium silicate corrosion inhibition

实验 编号	硅酸钠质量 (g)	去离子水质量 (g)	硅酸钠质量分 数 (wt%)	铁片质量变化 (mg)
B1	0.5	99.5	0.5	-18.0
B2	1	99	1	-15.0
B3	1.5	98.5	1.5	-13.0

由表 4-3 中数据可以看出，三组铁片质量变化均未超过 20mg，符合标准。且各不同质量分数的实验结果相差不大，浓度的提高能够降低溶液对金属试片的腐蚀，因此在复配实验中可适当的提高硅酸钠的浓度，从而达到更加的效果。

#### 4.2.3 四硼酸钠

四硼酸钠是一种防腐消毒剂，在清洗剂使用的过程中可以吸附在铁片表面，形成保护膜，减缓金属片的腐化，所以通过缓蚀实验来考察它的抗蚀性能。

表 4-4 四硼酸钠缓蚀实验结果

Tab.4-4.Experimental results of sodium tetraborate corrosion inhibition

实验 编号	四硼酸钠质量 (g)	去离子水质量 (g)	四硼酸钠的质 量分数 (wt%)	铁片质量变化 (mg)
C1	0.5	99.5	0.5	-11.0
C2	1	99	1	-14.0
C3	1.5	98.5	1.5	-19.0

由表中数据可以看出，三组铁片质量变化均低于 20mg，符合标准。

#### 4.2.4 苯甲酸钠

苯甲酸钠又名安息香酸钠，其通过氧化剂作用能在金属铁片表面形成一层氧化膜，具有调节溶液 pH 值和抗金属锈蚀的能力，也是一种杀菌剂和防腐剂，可以延缓铁片的腐蚀，所以通过缓蚀实验单独考察苯甲酸钠单一组分对金属铁片腐蚀的影响。

表 4.5 苯甲酸钠缓蚀实验结果

Tab.4-5.Experimental results of sodium benzoate corrosion inhibition

实验 编号	苯甲酸钠 质量 (g)	去离子水 质量 (g)	苯甲酸钠的质 量分数 (wt%)	铁片质量变化 (mg)
D1	0.5	99.5	0.5	-15.0
D2	1	99	1	-16.0
D3	1.5	98.5	1.5	-19.0

由表中数据可以看出，三组铁片质量变化均未超过 20mg，符合标准。说明苯甲酸钠需要达到一定的浓度才能较好的发挥它的缓蚀性能。

#### 4.3 复配实验

由单因素实验发现三乙醇胺、硅酸钠、四硼酸钠、苯甲酸钠溶液



的浓度影响其缓蚀效果，采用四因素四水平进行正交试验，因素水平如下表：

表 4-6 因素水平表

Tab.4-6.Factor level table

水平	A（三乙醇胺）	B（硅酸钠）	C（四硼酸钠）	D（苯甲酸钠）
	wt%	wt%	wt%	wt%
1	0.25	0.5	0.5	0.25
2	0.5	1	1	0.5
3	0.75	1.5	1.5	0.75
4	1	2	2	1

所设计的四因素四水平正交实验结果如下表所示：

表 4-7 复配实验的正交实验表

Tab.4-7.Orthogonal experimental table of compound experiment

实验 编号	A（三乙醇胺） wt%	B（硅酸钠） wt%	C（四硼酸钠） wt%	D（苯甲酸钠） wt%	铁片的质量 变化/mg
1	0.25	0.50	0.50	0.25	17
2	0.25	1.00	1.00	0.50	15
3	0.25	1.50	1.50	0.75	18
4	0.25	2.00	2.00	1.00	16
5	0.50	0.50	1.00	0.75	20
6	0.50	1.00	0.50	1.00	19
7	0.50	1.50	2.00	0.25	18
8	0.50	2.00	1.50	0.50	13
9	0.75	0.50	1.50	1.00	13
10	0.75	1.00	2.00	0.75	15
11	0.75	1.50	0.50	0.50	11
12	0.75	2.00	1.00	0.25	11
13	1.00	0.50	2.00	0.50	13
14	1.00	1.00	1.50	0.25	15

15	1.00	1.50	1.00	1.00	15
16	1.00	2.00	0.50	0.75	14

正交实验数据处理结果如下：

表 4-8 正交试验结果分析

Table 4-8. Analysis of orthogonal test results

通过极差分析可以得出：RA=0.05、RB=0.025、RC=0.0075、

均值	A（三乙醇胺）	B（硅酸钠）	C（四硼酸钠）	D（苯甲酸钠）
K1	0.165	0.1575	0.1525	0.1525
K2	0.175	0.16	0.1525	0.13
K3	0.125	0.155	0.1475	0.1675
K4	0.1425	0.135	0.155	0.1575
极差 R	0.05	0.025	0.0075	0.0375
主次顺序	A>D>B>C			
最优组合	A <sub>3</sub> B <sub>4</sub> C <sub>3</sub> D <sub>2</sub>			

RD=0.0375，所以因子的主次顺序是 A>D>B>C，即抗蚀性能三乙醇胺>苯甲酸钠>硅酸钠>四硼酸钠。

表 4-9 验证性实验表

Table 4-9. Validation table

组分	含量(wt%)	验证性实验 1	验证性实验 2
三乙醇胺	0.75		
硅酸钠	2.00		
四硼酸钠	1.50	铁片缓蚀实验前后	铁片缓蚀实验前后
苯甲酸钠	0.50	质量变化为 12mg	质量变化为 14mg
去离子水	95.25		

铁片缓蚀前后质量不超过 20mg,符合要求，所以最终选择的缓蚀剂配比是三乙醇胺 0.75%，硅酸钠 2.00%，四硼酸钠 1.5%，苯甲酸钠 0.5%，去离子水 95.25%。

#### 4.4 本章小结

本文通过对预选的缓蚀剂进行实际的单因素缓蚀实验，筛选出了缓蚀性能好，性价比高且来源广泛的三乙醇胺，硅酸钠，四硼酸钠，苯甲酸钠四种缓蚀剂。

通过进一步的单因素实验确定了四种缓蚀剂大概的浓度，并进行了正交试验，对四种缓蚀剂的配比进行优化，最终确定最佳配比为三乙醇胺 0.75%，硅酸钠 2.00%，四硼酸钠 1.5%，苯甲酸钠 0.5%。在此条件下进行验证实验，实验结果符合标准。



## 第 5 章 清洗剂综合性能评价

### 5.1 热稳定性测试

为了确定清洗剂在各种实际的清洗条件下依然稳定,可以满足不同温度的清洗条件。对其在不同温度下的稳定性进行测试,方法如下:

将配制好的清洗剂静置在洁净干燥的烧杯中,稳定后取 100ml 清洗剂溶液于另一个烧杯中,放置在水浴锅中,设置水浴温度为 50℃,观察温度上升过程中,清洗剂溶液的变化情况。实验进行 3h 后,取出烧杯,溶液恢复室温后,观察其变化。

同样,要测定清洗剂在较低温下的稳定性时,将溶液放在低温冷却液循环泵中,温度设定在-5℃左右,3h 后取出,待溶液恢复到室温观察其外观变化。

### 5.2 漂洗性

清洗剂中的组分对人体或多或少是有危害的,为了减小危害以及降低对清洗物使用的影响,清洗剂需要在清洗过后迅速冲洗掉,不能残留在清洗物上。因此需要对清洗剂的漂洗性进行考察,方法如下:

室温下将金属试片放置于 100mL 清洗剂溶液中,使其完全浸没,浸泡 3min 后将其取出,自然晾干,然后用水冲洗,冲洗 5 次,干燥后观察试片的变化,比较每次冲洗前后试片的质量差异。

表 5-1 清洗剂综合性能表

Tab.5-1.Comprehensive performance table of cleaning agent

检测项目	实际标准	检测结果
外观	外观均匀,无沉淀,不分层	无沉淀,不分层,均匀透明
pH 值	7.0-11.0	8.0
热稳定性	均匀,不分层,无析出物	均匀,不分层,无析出物
清洗率	85%	可达到 90%左右,达标
防锈性	表面洁净,物锈斑	表面洁净,无锈斑

### 5.3 多次清洗测试

在实际的清洗过程中，使用一次清洗剂不仅仅只是用来清洗一个或两个清洗物，通常是一次清洗多个，在多次清洗的过程中，清洗剂能否保持良好的清洗效果，是评判清洗剂清洗性能优劣的重要一点，因此需要对清洗剂多次清洗进行测试，方法如下：

室温下取一定量的清洗剂对金属试片进行清洗，清洗完后取出试片，放置干燥，然后取另一个金属试片继续在此清洗剂中清洗，清洗条件和上一个试片清洗时候的相同，这样重复清洗 4 次，记录每次清洗的结果，算出每次的清洗率。

表 5-2 清洗剂多次清洗结果表

Tab.5-2.Cleaning agent for multiple times results table

次数	m <sub>1</sub> /g	m <sub>2</sub> /g	m <sub>3</sub> /g	清洗率%
1	12.1282	12.1690	12.1319	90.93
2	11.813	11.8611	11.8178	90.02
3	11.9876	12.0299	11.9915	90.78
4	11.3819	11.4249	11.3866	89.07

由表 5-2 可知，在进行多次清洗实验后，清洗剂的清洗率有小幅度的降低，但是都维持在 90%上下，说明即使进行多次的清洗，自制的清洗剂仍然能够达到比较高的清洗效果，能够满足实际的清洗需求。

### 5.4 温度对清洗效果的影响

为检测清洗剂在不同温度下的清洗效果，检验其在不同温度下的清洗效率，在不同温度下进行清洗测试，具体方法如下：

取一定量的清洗剂于烧杯中，在水浴锅中加热，温度设定为 30℃，待清洗剂稳定在 30℃后取出，对金属试片进行清洗，记录清洗结果，计算出此温度下的清洗率。然后再将温度分别设置为 40℃、50℃分别进行实验，记录实验结果。

表 5-3 温度对清洗率的影响表

Tab.5-3.Influence of temperature on cleaning rate

温度	m <sub>1</sub> /g	m <sub>2</sub> /g	m <sub>3</sub> /g	清洗率%
30	11.6188	11.6629	11.6208	95.46
40	11.9545	12.0035	11.9558	97.35
50	11.5370	11.5732	11.5377	98.07

由表 5-3 可知，温度的升高对清洗剂的清洗效果有明显的提升，清洗率显著提高。相较于表 5-2 中室温下进行的实验结果，温度升高可以满足清洗要求并有很大的提升，但是考虑实际的清洗情况以及能耗方面的考虑，一般清洗温度在 50℃的比较少，且温度在 30℃时，已经可以达到比较不错的清洗效果了，温度升高到高温虽然提高了清洗效果但同时增加了能耗，因此并不建议一味地升高清洗温度，室温到 30℃的温度就可以满足清洗要求，且降低能耗和清洗时的危险。

## 5.5 与市售清洗剂对比

选用了三种市售的清洗剂与自制清洗剂进行对比，主要比较其清洗效果，方法如下：

取三种清洗剂分别配制成质量分数 2.5%的溶液，室温下对金属试片进行清洗，记录实验结果，算出清洗率。

表 5-4 不同清洗剂的清洗结果

Tab.5-4.Cleaning results of different cleaning agents

种类	m <sub>1</sub> /g	m <sub>2</sub> /g	m <sub>3</sub> /g	清洗率%
清洗剂 1	11.6157	11.7070	11.6240	90.91
清洗剂 2	11.3815	11.4557	11.3848	95.55
清洗剂 3	11.9542	12.0167	11.9687	76.80

由表 5-4 可知，市售清洗剂 1 和 2 清洗率都在 90%以上，和自制清洗剂一样都能达到清洗效果，清洗剂 3 的清洗率较低，可能是该清洗剂对此类污渍不具有特别的效果，或者是配置的浓度对此清洗剂来说不够。实际清洗时清洗剂 3 的泡沫较少，起泡性不如自制的清洗剂强，几种清洗剂的溶液都是透明不分层的，但是自制的清洗剂的颜

色和气味不如市售的清洗剂好，这是以后工作需要进一步开展的。

## 5.6 本章小结

配制的重垢油污清洗剂综合性能可以满足实际生产中的清洗需求，清洗效率在 90%左右，优于国内产品的 80%。

通过各种实验考察清洗剂的清洗率均能满足清洗要求，多次清洗和各温度下的清洗率都可以达到 90%，说明自制清洗剂可以在实际清洗剂中得到应用。

将自制清洗剂与市售的三种清洗剂对比，发现自制清洗剂可以和市售清洗剂达到相同的清洗率，且优于其中一种市售清洗剂，具有一定的竞争力。



## 第 6 章 结论与建议

### 6.1 结论

本文主要从清洗剂组分表面活性剂的筛选，表面活性剂组分的最佳配比的确定以及清洗助剂中缓蚀剂的研究制备这三方面进行系统的实验研究，主要结论如下：

在对各种表面活性剂进行多种清洗性质测定过程中，发现表面活性剂的表面张力随表面活性剂的浓度增加而减小，达到一定的浓度后表面张力将不再变化，趋于平衡，所测的表面活性剂稳定在 1g/L-1.5g/L，这一浓度因不同的表面活性剂种类而不同。

对筛选出综合性能较好的 CDEA，LAS-30，APE-10 三种表面活性剂进行复配实验。在进行大量的实际清洗实验后，通过响应面优化实验设计的方法，将得到的实验数据进行模拟，模拟出三种表面活性剂的用量与清洗率之间的关系模型，得到了当三种表面活性剂用量比为 CDEA：LAS-30：APE-10=1：1：3 时，清洗效率最高，最高可达 92.35%。

实验的清洗温度为室温  $25^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ ，清洗时间为 5min，在摇床中震荡清洗的频率为 200r/min。实际通过五次验证实验验证了在此条件下清洗率可达 90.88%，与模拟得到的 92.35%相差不大，说明模型具有可信度。

实验通过对三乙醇胺、氢氧化钠、苯甲酸钠、四硼酸钠、碳酸钠、硅酸钠、乙酸钙、植酸钠等不同类型的缓蚀剂进行缓蚀实验，以单因素法确定影响因素水平，通过正交实验法优化出复合缓蚀剂的最佳配方：三乙醇胺 0.75%，硅酸钠 2.00%，四硼酸钠 1.5%，苯甲酸钠 0.5%，去离子水 95.25%。

将最终的自制清洗剂进行性能测试，并与市售清洗剂进行实验对比。发现常温下自制清洗剂在进行多级清洗后，清洗率仍然可以达到 90%左右；在温度为  $30^{\circ}\text{C}$  时，清洗率就可以达到 95.46%，高于常温下的清洗率；且自制清洗剂的漂洗性、防锈性及热稳定性良好，具备一定的市场竞争力。

## 6.2 建议

（1）在筛选表面活性剂时可多选取一些对实际清洗有影响的性能进行检测，更全面的进行比较筛选。

（2）在探讨表面活性剂与污垢的作用时，可以从更细微的化学结构层面进行研究，不仅仅停留在宏观界面上考虑。

（3）建议探寻更多表面活性剂的特殊性质，发掘有特异效果的表面活性剂和洗涤助剂。

## 参考文献

- [1]张光华编著. 精细化学品配方技术. 北京: 中国石化出版社, 1999.
- [2]唐丽华等编著. 精细化学品复配原理与技术. 北京: 中国石化出版社, 2008.
- [3]周立国等. 精细化学品化学. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4]王明慧. 精细化学品化学. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [5]马榴强主编. 精细化工工艺学. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [6]刘宪秋, 李守荣.我国工业清洗中化学清洗技术的发展[J]. 化工进展, 1999,18 (6): 8-11.
- [7]王慎敏主编. 洗涤剂配方设计、制备工艺与配方实例. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [8]陈鸿章, 郎晓梅. 水基金属清洗剂的发展与应用[J] 精细石油化工, 1985,2 (1) 31-33.
- [9]王慧, 赵永武, 王永光. 环保型水基清洗剂的研制[J] 电镀与装饰, 2010,32 (10) 12-14.
- [10]朱步瑶, 赵振国.界面化学基础[M].北京: 化学工业出版社, 1996.
- [11]表面活性剂临界胶束浓度测定方法的研究进展[J]. 赵喆, 王齐放. 实用药物与临床.2010 (02) .
- [12]赵国玺, 朱步瑶, 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
- [13]梁梦兰. 表面活性剂和洗涤剂:制备性质应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1990.
- [14]表面活性剂浅谈[J]. 赵振华. 云南化工. 1989 (02)
- [15]Lyons C J, Moore B P, Distel C D, et al. The critical micelle concentration of Teric X10 by the small rod-in-free-surface method of surface tension measurement[J]. Colloids & Surfaces A physicochemical & Engineering Aspects, 1993, 74(2-3):287-292.
- [16]Zhao D H, Yong xin L I, Wuhu, et al. Flow-injection chemiluminescence method for the determination of critical micelle concentration of cetyltrimethylammonium[J]. Analytical Laboratory,

2003.

- [17]武丽艳, 尚贞锋, 赵鸿喜. 电导法测定水溶性表面活性剂临界胶束浓度实验的改进[J]. 实验技术与管理, 2006, 23(2):29-30.
- [18]黄振健, 谭春华, 黄旭光. 基于光纤折射率传感原理的表面活性剂临界胶束浓度测定方法[J]. 物理化学学报, 2010, 26(5):1271-1276.
- [19]Dominguez A, Fernandez A, Gonzalez N, et al. Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques[J]. Journal of Chemical Education, 1997, 74(10):págs. 1227-1231.
- [20]孙文杰. 无机盐和有机盐对表面活性剂及其复配体系聚集和吸附行为的影响[D]. 山东大学, 2012.
- [21]Du J. Effects of Amine Additives on Critical Micelle Concentration of Ionic Surfactants[J]. Journal of Dispersion Science & Technology, 2003, 24(6):755-760.
- [22]肖勇, 陈建国, 李良. 表面活性剂纯度的鉴定方法综述[J]. 贵州化工, 2004, 29(2):25-26.
- [23]张金花, 唐季安. 表面活性剂的提纯与鉴定[J]. 化学通报, 1999(4):7-13.
- [24]陈振江, 江月, 叶文珍. 紫外分光光度法测定中草药注射液中吐温-80 临界胶束浓度[J]. 中草药, 1995(5):242-242.
- [25]李云峰, 相明辉, 于洋,等. 共振光散射法测定复配表面活性剂的临界胶束浓度[J]. 科技通报, 2016, 32(8):1-4.
- [26]王丹, 李念兵. 共振光散射技术研究  $\beta$ -环糊精对十二烷基硫酸钠临界胶束浓度影响的新方法[C]// 中国化学会全国超分子化学学术讨论会. 2004.
- [27]Khougaz K, Gao Z, Eisenberg A. Determination of the Critical Micelle Concentration of Block Copolymer Micelles by Static Light Scattering[J]. Macromolecules, 1994, 27(22):6341-6346.
- [28]李正. 全球表面活性剂市场概况[J]. 精细与专用化学品, 2003, 11(1):48-48.

- [29]魏志华. 国内外表面活性剂的现状与发展趋势[J]. 中国石油和化工经济分析, 2014(9):46-50.
- [30]徐宝财, 周雅文, 王洪钟. 洗涤剂配方工艺手册[M].北京, 化学工业出版社, 2006.
- [31]罗希权, 张晓冬. 国内外表面活性剂的市场现状与发展趋势[C]// 2003 中国洗涤用品行业年会论文集. 2003.
- [32]张高勇. 洗涤剂/表面活性剂市场概况与发展对策[J]. 精细与专用化学品, 1995(z1):22-26.
- [33]颜晓丽, 卢添泉.非离子表面活性剂的研究进展[J].广州化工, 2014.42(10): 49-51.
- [34]汤姆 布苒纳, 苏杭, 姚晨之. 全球表面活性剂市场动态[J]. 日用化学品科学, 2006, 29(3):1-2.
- [35]张红梅. 全球表面活性剂市场分析[J]. 中国洗涤用品工业, 2016(6):85-85.
- [36]戴维, 卡萨, 黄汉生. 世界表面活性剂市场(英)[J]. 日用化学品科学, 1995(6):20-23.
- [37]王万绪, 中国表面活性剂技术与工业进展 U].日用化学品科学,
- [38]Zhang G H, Yang J Z. Present Situation and Development Way of Surfactant Application in Paper-making Industry[J]. Fine Chemicals, 2001.
- [39]Cao C L. Application and Development of Domestic Sulfonated Green Surfactant[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2017.
- [40]Lan Y, Bao L, Li Y. The types,appling characteristics and developing situation of amphoteric surfactants[J]. China Leather, 2003.
- [41]赵永杰. 2013 年国内表面活性剂行业发展概况[C]// 2014.
- [42]王建群. 世界表面活性剂发展现状及展望[J]. 精细与专用化学品, 1993(3):11-14.
- [43]罗希权. 我国的阴离子表面活性剂的生产近况及展望[J]. 日用化学品科学. 2011. 34(02): 1-7.[41]
- [44]李强. 表面活性剂全球市场发展趋势(2014-2019)[J]. 口腔护理用

- 品工业, 2015, 25(2):53-53.
- [45]王军, 张高勇. 表面活性剂/洗涤剂的世界趋势和国内发展探讨[J]. 日用化学工业, 1997(1):32-36.
- [46]劳国强, 李颖. 拓宽表面活性剂应用领域的可贵探索--出版背景及其他[J]. 日用化学品科学, 2000, 23(1):39-39.
- [47]Liu cheng, li jianghua. Surfactant application manual [M]. Chemical industry press. 2004.
- [48]杨文治. 缓蚀剂北京:化学工业出版社, 1989
- [49][日]宫间富士雄.缓蚀剂及其应用技术. 北京: 国防工业出版. 1984
- [50][俄]安德罗波夫. 金属的缓性剂. 北京: 中国铁道工业出版社, 1987
- [51]谢协忠, 李燕, 孙学军. 表面活性剂用作金属缓蚀剂的进展[J]. 清洗世界, 1999(4):23-28.
- [52]王日礼. 缓蚀剂的选择及投加方法 [J]. 天然气工业, 1982(2):80-83.
- [53]Ping wang . Surfactants used as metal corrosion inhibitors [J]. Modern household science.2002(5):43-43.
- [54]胡书杰, 徐成克, 陈俊峰,等. 环保新型缓蚀剂发展状况与展望[J]. 科技视界, 2015(25):31-31.
- [55]张大全, 高立新, 周国定. 国内外缓蚀剂研究开发与展望[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(9):604-610.
- [56]何新快, 陈白珍, 张钦发. 缓蚀剂的研究现状与展望[J]. 材料保护, 2003, 36(8):1-3.
- [57] 蒋萍初, 田亮. 非离子表面活性剂浊点的测点及其影响因素的研究[J]. 上海师范大学学报:自然科学版, 1995(1):43-49.
- [58]孙玉梅, 邱波峡, 礼倪忠. 滴重法测定表面张力的研究[J]. 合成树脂及塑料, 1987(4):38-41.
- [59]李莉, 张赛, 何强,等. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(8):41-45.

## 攻读硕士期间已发表的论文

杨昌炎，陈泰鑫，刘旭初，吴金龙.一种油污清洗剂及其制备方法  
[P].(申请中)





## 致谢

本论文是在导师杨昌炎老师的认真指导下完成的，感谢杨老师在我的研究生生活和实验上给出的指导和关心，杨老师教会我做研究要耐心认真，要具有严谨的治学态度、踏实的科研作风和无私奉献的精神才能在科研的道路上前进，在此向我的导师杨昌炎老师致以最衷心感谢！

同时还要感谢实验室同学刘旭初、吴金龙和师弟陈夕全、王伟、李博和师妹杨姝在实验过程中的帮助以及生活上的关心陪伴，谢谢你们的无私帮助和奉献！

感恩家人对自己学业的支持和帮助，生活上无微不至的关怀，祝愿他们身体健康！