



# 化工设备清洗新技术、新工艺流程 及规范化操作实用手册

主 编：孟繁智



西北电子工业出版社

# 化工设备清洗新技术、 新工艺流程及规范化操作实用手册

主编 孟繁智

中 卷

# 目 录

## 第一编 化工行业清洁生产及其审核

<b>第一章 工业清洗概论</b> .....	(1)
第一节 清洗的概念和分类.....	(1)
第二节 清洗的原理、目的及其意义 .....	(2)
第三节 工业清洗技术的发展过程和现状.....	(5)
第四节 工业清洗技术的发展趋势.....	(8)
第五节 我国清洗行业的发展回顾.....	(9)
<b>第二章 清洁生产概述</b> .....	(13)
第一节 清洁生产的概念及主要内容 .....	(13)
第二节 清洁生产的意义及发展 .....	(16)
第三节 清洁生产与可持续发展 .....	(19)
第四节 清洁生产的实施 .....	(23)
第五节 绿色化学与清洁生产 .....	(30)
<b>第三章 清洁生产发展趋势</b> .....	(36)
第一节 国外发展概况 .....	(36)
第二节 发达国家的清洁生产状况 .....	(37)
第三节 我国实施清洁生产概况 .....	(42)
第四节 国内外化学工业研究开发清洁生产技术概况 .....	(44)
<b>第四章 几种化工工业清洁生产的要求</b> .....	(49)
第一节 硫酸工业清洁生产 .....	(49)
第二节 合成氨工业清洁生产 .....	(76)
第三节 氯碱工业清洁生产技术.....	(143)
<b>第五章 清洁生产审核步骤和方法</b> .....	(151)
第一节 企业基本情况.....	(153)
第二节 筹划与组织.....	(154)
第三节 预审核.....	(157)
第四节 审核.....	(163)
第五节 方案的产生和筛选.....	(171)
第六节 方案可行性分析.....	(175)
第七节 方案的实施.....	(177)

第八节 持续清洁生产·····	(179)
第九节 清洁生产审核实例·····	(181)

## 第二编 污垢与污垢载体分析

<b>第一章 污垢概述</b> ·····	(195)
第一节 污垢的分类·····	(195)
第二节 衣物上的污垢·····	(198)
第三节 水垢·····	(199)
第四节 锈垢·····	(205)
第五节 微生物污泥·····	(207)
第六节 大气尘垢·····	(209)
第七节 旧漆膜垢·····	(210)
<b>第二章 污垢的常见载体</b> ·····	(213)
第一节 纤维·····	(213)
第二节 皮肤·····	(229)
第三节 硬表面·····	(230)
<b>第三章 被清洗的材料</b> ·····	(233)
第一节 常用金属材料·····	(233)
第二节 常用有机非金属材料·····	(244)
第三节 常用无机非金属材料·····	(277)
第四节 复合材料·····	(280)
<b>第四章 清洗设备对象的结构和结垢情况</b> ·····	(282)
第一节 我国常见锅炉简介·····	(282)
第二节 特种锅炉·····	(294)
第三节 常见换热器·····	(297)
第四节 常见塔器、容器、储罐·····	(303)
第五节 管道·····	(311)
第六节 中央空调·····	(314)
第七节 海上石油平台及船舶·····	(321)
第八节 大型成套设备的清洗·····	(325)
第九节 冶金系统·····	(349)

## 第三编 化工设备清洗常用清洗剂及其配制

<b>第一章 洗涤剂配制常用助剂</b> ·····	(353)
第一节 水·····	(354)
第二节 碱·····	(357)

第三节 硅酸钠	(358)
第四节 溶剂	(361)
第五节 表面活性剂	(379)
第六节 抗再沉积剂	(404)
第七节 软水剂	(415)
第八节 稳泡剂、抑泡剂和消泡剂	(436)
第九节 荧光增白剂	(443)
第十节 漂白剂、漂白活化剂、漂白稳定剂和漂白催化剂	(455)
第十一节 酶	(471)
第十二节 增稠剂	(487)
第十三节 吸附剂	(492)
第十四节 防腐剂	(496)
第十五节 杀菌剂和抑菌剂	(506)
第十六节 缓蚀剂	(511)
第十七节 气雾推进剂	(521)
<b>第二章 化工设备酸洗溶液</b>	(523)
第一节 工业清洗常用的酸	(523)
第二节 酸洗液与污垢的作用	(531)
第三节 酸对清洗对象的腐蚀和抑制	(532)
第四节 酸洗液的基本组成和基本清洗过程	(534)
<b>第三章 化工设备碱洗溶液</b>	(536)
第一节 碱性清洗液的主要清除对象和机理	(536)
第二节 清洗常用的碱性物质	(538)
第三节 碱对被清洗材料的作用	(542)
第四节 碱性清洗液的基本组成和清洗工艺	(542)
<b>第四章 常用液体洗涤剂</b>	(547)
第一节 表面活性剂及其溶液的性质	(547)
第二节 表面活性剂主要性能及洗涤去污作用	(551)
第三节 添加剂对表面活性剂溶液性质的影响	(556)
第四节 水溶助长剂在液体洗涤剂中的应用	(562)
第五节 液体洗涤剂的流变性	(565)
第六节 高聚物稳定剂在液体洗涤剂中的作用	(576)
<b>第五章 常用的非水溶剂</b>	(587)
第一节 非水溶剂溶解能力的判断指标	(587)
第二节 烃类溶剂	(592)
第三节 卤代烃类溶剂	(596)
第四节 醇类溶剂	(599)
第五节 醚类溶剂	(601)

第六节	酮类溶剂	(603)
第七节	酯类溶剂	(604)
第八节	酚类溶剂	(605)
第九节	混合溶剂	(606)
第十节	非水溶剂的局限性与对策	(609)
第十一节	非水溶剂在工业清洗中的应用	(613)
第六章	洗涤剂配制常用设备	(618)
第一节	粉碎、筛分设备	(618)
第二节	混合设备	(628)
第三节	乳化设备	(639)
第四节	灌装、成型设备	(645)
第五节	物料输送设备	(665)

#### 第四编 化工设备清洗技术工艺流程

第一章	化工设备垢样采集、分析与化验	(672)
第一节	化工设备垢样的采集及储存	(672)
第二节	化工设备垢样的常用鉴别方法	(672)
第二章	化工清洗工艺过程及设备	(683)
第一节	化工清洗工艺及化工设备设计的根据与要求	(683)
第二节	清洗工艺的分类及特点	(684)
第三节	干洗工艺及设备	(684)
第四节	蒸气清洗工艺及设备	(687)
第五节	刷洗工艺及设备	(689)
第六节	浸泡清洗工艺及设备	(690)
第七节	循环清洗工艺及设备	(694)
第八节	喷射清洗工艺及设备	(695)
第九节	超声波清洗及设备	(699)
第三章	清洗工艺方法的选择	(702)
第一节	化工大型成套设备使用前的清洗	(702)
第二节	化工大型成套设备大修期间清洗配方	(705)
第三节	金属表面化学处理配方	(709)
第四章	化工设备清洗剂的选择	(725)
第一节	化工设备清洗对水的要求	(725)
第二节	化工设备清洗常用酸	(725)
第三节	化工设备清洗常用碱	(732)
第四节	化工设备清洗常用有机溶剂	(735)
第五节	化工设备清洗常用杀菌、除藻、污泥剥离剂	(741)

第六节	化工设备清洗中常用的表面活性剂	(744)
第七节	化工设备化学清洗常用的助剂	(749)
<b>第五章</b>	<b>高压水射流物理清洗技术工艺</b>	<b>(756)</b>
第一节	水射流结构与流动分析	(756)
第二节	高压水射流清洗基本知识	(790)
<b>第六章</b>	<b>超声波物理清洗技术工艺</b>	<b>(823)</b>
第一节	超声波清洗的原理	(823)
第二节	超声波清洗设备的基本组成及原理	(834)
第三节	超声波清洗技术的应用领域	(845)
第四节	超声波在电子行业的清洗应用实例	(847)
第五节	超声波清洗和环境保护	(855)
<b>第七章</b>	<b>PIG 物理清洗技术工艺</b>	<b>(859)</b>
第一节	PIG 清洗技术	(859)
第二节	PIG 系统	(861)
第三节	PIG 模拟装置	(868)
第四节	PIG 最小运行速度和摩擦系数的计算	(872)
第五节	PIG 清洗操作步骤及各环节注意事项	(877)
第六节	PIG 清洗方案编制要点	(880)
第七节	制订管道清洗方案及注意事项	(883)
第八节	PIG 清洗技术经济与社会效益分析	(885)
<b>第八章</b>	<b>化工设备常用除油工艺</b>	<b>(887)</b>
第一节	化工设备常见油脂及除油方法	(887)
第二节	有机溶剂除油	(888)
第三节	化学除油	(890)
第四节	电化学除油	(897)
第五节	低温除油	(900)
第六节	超声除油	(902)
第七节	擦拭除油	(902)
第八节	滚筒除油	(903)
第九节	除油剂常用化学物质简介	(905)
<b>第九章</b>	<b>化工设备常用除锈工艺</b>	<b>(911)</b>
第一节	除锈工艺概述	(911)
第二节	钢铁工件除锈	(916)
第三节	其他金属的除锈	(922)
第四节	弱浸蚀	(925)
第五节	除锈、除油联合处理工艺	(927)
第六节	除锈标准及检验方法	(928)
<b>第十章</b>	<b>其他物理清洗技术</b>	<b>(935)</b>

第一节	干冰清洗	(935)
第二节	激光清洗	(939)
第三节	空气爆破除垢技术	(948)
<b>第十一章</b>	<b>化学清洗技术工艺</b>	<b>(959)</b>
第一节	化学清洗技术概述	(959)
第二节	垢的形成和分析	(965)
第三节	清洗剂的分类和选用	(971)
第四节	各种酸性清洗剂	(975)
第五节	化学清洗用缓蚀剂、活性剂和还原剂	(985)
第六节	除垢清洗剂用量计算	(996)
第七节	漂 洗	(998)
第八节	钝化处理	(999)
第九节	化学清洗过程中的分析与监测	(1003)
第十节	化学清洗废液处理与排放	(1004)
<b>第十二章</b>	<b>化学清洗原理概要及质量保证体系</b>	<b>(1012)</b>
第一节	污垢成分	(1012)
第二节	污垢成分分析	(1013)
第三节	清洗、缓蚀、钝化的基本原理与应用	(1021)
第四节	煮炉、转化的基本原理与应用	(1034)
第五节	化学清洗中的安全质量保证体系	(1037)
<b>第十三章</b>	<b>化学清洗安全技术</b>	<b>(1041)</b>
第一节	化学清洗安全技术概述	(1041)
第二节	化学危险品的危害及防护	(1041)
第三节	灼伤的危害及其防护	(1046)
第四节	机械、设备安全使用注意事项	(1047)
第五节	进塔入罐进行清洗施工时安全注意事项	(1049)
第六节	高处作业安全注意事项	(1050)
第七节	个人防护用品	(1050)
第八节	清洗过程的安全保障制度	(1052)
第九节	清洗现场常用的各种安全禁令	(1053)
<b>第十四章</b>	<b>清洗中出现的失误及其补救措施</b>	<b>(1055)</b>
第一节	清洗方案欠妥与系统故障引起的失误	(1055)
第二节	化学清洗中出现的各类失误及其补救	(1058)
第三节	化学清洗后的重要后续工作——停炉保护	(1065)

## 第五编 各种化工设备清洗技术工艺与清洗流程

<b>第一章</b>	<b>石油化工设备的清洗技术工艺</b>	<b>(1073)</b>
------------	----------------------	---------------



第一节	石油工业中的清洗	(1073)
第二节	化工生产设备的清洗	(1079)
第三节	石油化工设备清洗实例	(1088)
<b>第二章</b>	<b>金属清洗专用方法</b>	<b>(1095)</b>
第一节	金属加工各工序及各种金属的清洗	(1095)
第二节	金属材料及金属制品的清洗	(1124)
第三节	清洗操作方法及设备	(1149)
<b>第三章</b>	<b>化学清洗方案的确定</b>	<b>(1171)</b>
第一节	清洗锅炉的确定及沉积物的采集	(1172)
第二节	沉积物的分解和分析	(1176)
第三节	锅炉常用钢材	(1186)
第四节	清洗试验	(1203)
第五节	化学清洗方案	(1208)
<b>第四章</b>	<b>除氧器法锅炉防腐技术工艺</b>	<b>(1219)</b>
第一节	概述	(1219)
第二节	热力除氧器	(1219)
第三节	真空除氧器	(1223)
第四节	解析除氧器	(1226)
第五节	树脂型除氧器	(1228)
第六节	钢屑除氧器	(1230)
<b>第五章</b>	<b>除氧剂法锅炉防腐技术工艺</b>	<b>(1232)</b>
第一节	除氧剂法概述	(1232)
第二节	除氧剂的分类	(1234)
第三节	亚硫酸盐法	(1242)
第四节	催化亚硫酸盐法	(1245)
第五节	稳定亚硫酸盐法	(1246)
第六节	亚硫酸盐的氧化失效机理及防止方法	(1249)
第七节	亚硫酸盐的防腐蚀机理	(1253)
<b>第六章</b>	<b>缓蚀剂法锅炉防腐技术工艺</b>	<b>(1259)</b>
第一节	缓蚀剂法概述	(1259)
第二节	缓蚀原理	(1263)
第三节	缓蚀剂的分类	(1269)
第四节	缓蚀剂的应用	(1278)
<b>第七章</b>	<b>软化法锅炉阻垢技术工艺</b>	<b>(1285)</b>
第一节	软化法概述	(1285)
第二节	软化法原理	(1286)
第三节	离子交换树脂	(1289)
第四节	离子交换设备与装置	(1298)

第五节 离子交换法的局限性 .....	(1313)
<b>第八章 锅炉清洗其它技术工艺 .....</b>	<b>(1316)</b>
第一节 概述 .....	(1316)
第二节 煮炉工艺 .....	(1324)
第三节 盐酸清洗工艺 .....	(1327)
第四节 氢氟酸清洗工艺 .....	(1330)
第五节 柠檬酸清洗工艺 .....	(1334)
第六节 EDTA 清洗工艺 .....	(1336)
第七节 栲胶除垢 .....	(1338)
第八节 化学清洗应用举例 .....	(1340)
第九节 停炉保护 .....	(1345)
<b>第九章 化工厂锅炉压力容器压力管道安全质量监督管理</b>	
<b>标准条文汇编(节录) .....</b>	<b>(1351)</b>
第二十三节 资质证书 .....	(1351)
第二十四节 安装申报 .....	(1354)
第二十五节 安装修理条件 .....	(1354)
第二十六节 设备保管 .....	(1360)
第二十七节 安装修理工艺 .....	(1362)
第二十八节 压力试验 .....	(1375)
第二十九节 化学清洗 .....	(1388)
第三十节 管道冲洗与吹洗 .....	(1396)
第三十一节 安全阀安装修理与调整 .....	(1403)
第三十二节 调试管理 .....	(1410)
第三十三节 验收移交与保修 .....	(1418)
<b>第十章 工业冷却水系统的清洗技术工艺 .....</b>	<b>(1425)</b>
第一节 工业冷却水概述 .....	(1425)
第二节 冷却水系统的污垢 .....	(1427)
第三节 冷却水系统的清洗方法 .....	(1429)
第四节 清洗工艺举例 .....	(1431)
<b>第十一章 中央空调的清洗与水质处理 .....</b>	<b>(1435)</b>
第一节 中央空调的结构 .....	(1435)
第二节 中央空调的结垢、腐蚀及其危害 .....	(1445)
第三节 中央空调的清洗 .....	(1449)
第四节 中央空调的水质处理 .....	(1467)
第五节 中央空调清洗实例 .....	(1472)
<b>第十二章 大型运输工具的清洗技术工艺 .....</b>	<b>(1474)</b>
第一节 车辆的清洗 .....	(1474)
第二节 轮船的清洗 .....	(1479)

第三节 飞机的清洗 .....	(1485)
-----------------	--------

## 第六编 化工行业清洗典型案例

第一章 金属材料的清洗案例分析 .....	(1493)
第二章 工业冷却水系统的清洗案例分析 .....	(1505)
第三章 锅炉的清洗案例分析 .....	(1515)
第四章 中央空调冷却水系统的清洗 .....	(1531)
第五章 原油生产设备及管线的清洗案例分析 .....	(1539)
第六章 化工生产装置的清洗案例分析 .....	(1547)

## 第七编 清洗系统的建立与管理

第一章 清洗系统概述 .....	(1556)
第一节 清洗系统的建立 .....	(1556)
第二节 清洗系统的分类 .....	(1557)
第二章 常用清洗系统 .....	(1559)
第一节 浸渍清洗 .....	(1559)
第二节 循环清洗系统 .....	(1566)
第三节 喷射清洗 .....	(1568)
第四节 蒸气清洗系统 .....	(1571)
第五节 其他清洗设备 .....	(1576)
第三章 清洗过程中的分析与监测 .....	(1581)
第一节 污垢组成的分析方法 .....	(1581)
第二节 清洗过程中清洗液的监测分析 .....	(1587)
第四章 洁净度的检验 .....	(1596)
第一节 取样方法 .....	(1596)
第二节 实验室测定洁净度的方法 .....	(1597)
第三节 清洗现场测定洁净度的方法 .....	(1601)
第五章 清洗废水处理及环境保护 .....	(1607)
第一节 清洗对环境的要求 .....	(1607)
第二节 清洗与环境保护 .....	(1612)
第三节 化学清洗废水处理 .....	(1616)

## 第四章 常用液体洗涤剂

### 第一节 表面活性剂及其溶液的性质

#### 一、表面(界面)张力与表面活性剂

在体系内部物理性质和化学性质完全均匀的部分称为相。相与相之间在指定条件下有明显的界面。

任何气体通常都能无限混合,所以只有一相,液体则视其互溶程度通常可以是一相、两相或三相,固体一般有一种固体就有一个相。

气体与固体或液体,液体与液体或固体以及固体与固体间可以形成五种相界面。通常把气体与固体以及气体与液体间的相界面称为表面。物体在相界面上的分子与相内部的分子受力情况是不相同的。图 4-1 是描述水分子在气-液界面与液相内部受力情况的示意图。

由图可以看出,水中的分子 A 受周围水分子的吸引力是平衡的,而在水与空气界面上的水分子 B 受到空气的吸引力要比受到水的吸引力小得多,因此表层的水分子处于受力不平衡的状态,受到一种向下的拉力引起表面积收缩,把这种作用于相界面而且指向相内部的表面紧缩力称为表面张力。室温下不同液体具有不同的表面张力,常见的液体物质中,水有较大的表面张力( $73\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ),而苯、四氯化碳、正辛烷、乙醇、乙醚、丙酮等有机液体表面张力较小。

有一类化学物质,当它们在水溶液中浓度很低时就可以使水的表面张力大为降低,这种物质被称为表面活性剂。如肥皂就是一种表面活性剂,水中只要含有  $10^{-3}\text{mmol/L}$  浓度的肥皂,水的表面张力就可以从  $73\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  降低到  $32\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

#### 二、表面活性剂的结构

肥皂是最早被用做洗涤剂的表面活性剂,现以肥皂为例说明表面活性剂的结构特点。常用的肥皂,其化学成分是硬脂酸钠( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ ),它是由两部分组成的, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 基是由碳氢基团组成的长链,它与石油中含有的汽油、石蜡等矿物油成分相同,也与动植物油

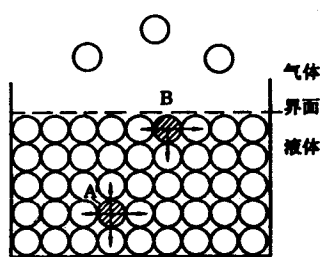


图 4-1 表面分子与内部分子受力情况

脂肪的成分有相似之处。由于它与通常说的油(矿物油、动植物油)结构相似,因此当它与石油或油脂接触时容易相互吸引而溶解,所以把这部分结构称为亲油基,同时这部分结构对水有排斥作用,又称憎水基(或疏水基)。羧酸钠盐部分在水中电离成羧酸根离子和钠离子,羧酸根这种易溶于水或容易与水相互结合的原子团被称为亲水基。表面活性剂是由亲油基和亲水基两部分结构结合在一起形成的,表面活性剂的这种结构称为两亲结构。有些表面活性剂在水中发生电离,形成的亲水基可能是阴离子、阳离子或同时含有阴、阳离子,据此分别称它们为阴离子、阳离子或两性离子表面活性剂。而把在水中不发生电离的称为非离子表面活性剂。

要发挥表面活性剂的作用,要求它不仅组成上含有亲油基和亲水基,而且亲油基和亲水基组成要保持一定平衡。使它既不能完全溶于水又不能完全溶于亲油性溶剂,只有这样才能发挥表面活性剂的各种特性。如果亲油基在组成上占的比例过大,它只亲油不亲水,可以完全溶解在亲油性溶剂中但不溶于水,则起不到表面活性剂的作用;如果亲水性太强,只有亲水性而无亲油性,可以完全以分子状态溶解于水,也不能起到表面活性剂的作用。

### 三、表面活性剂的 HLB 值

人们为了用定量数据来描述表面活性剂的结构与其亲水性亲油性关系,提出了亲水亲油平衡值的概念。

亲水亲油平衡值(Hydrophile Lipophilic Balance,简称 HLB 值),最早是格里芬提出来的,用它来表示表面活性剂的亲水性,HLB 值越大,说明其亲水性越强,反之疏水性(亲油性)越强。

研究发现:表面活性剂亲水基保持不变时,亲油基部分越长(即相对分子质量越大)则油溶性越好,因此认为亲油基的亲油性是可以亲油基部分的相对分子质量大小来表示的。但是亲水基由于种类繁多,即使是有相同相对分子质量的亲水基,其亲水性也不相同。所以一般不能用亲水基部分的相对分子质量大小表示亲水性。但聚乙二醇型的非离子表面活性剂的亲水性是与它亲水基(聚乙二醇部分)的相对分子质量成正比的。因此这类表面活性剂的 HLB 值可以通过亲水基、亲油基部分的相对分子质量的估算直接求出,具体经验公式是:

$$\begin{aligned} \text{HLB 值} &= \frac{\text{亲水基部分相对分子质量}}{\text{亲油基部分相对分子质量} + \text{亲水基部分相对分子质量}} \times \frac{100}{5} \\ &= \frac{\text{亲水基部分相对分子质量}}{\text{表面活性剂相对分子质量}} \times \frac{100}{5} \\ &= (\text{亲水基在分子中所占质量分数}) \times 20 \end{aligned}$$

石蜡分子中只含碳氢链亲油基,完全没有亲水性,它的 HLB 值为 0,而完全由亲水基组成的聚乙二醇,亲水性最好,实验测得它的 HLB 值为 20,因此聚乙二醇类非离子表面活性剂的亲水性介于石蜡和聚乙二醇之间,它们的 HLB 值为 0~20。

离子型表面活性剂不能用公式计算其 HLB 值,而是根据它们的乳化性能不同,通过与乳化标准油的对比实验测出它们的 HLB 值。

通过表面活性剂的 HLB 值可了解其化学结构与亲水性关系。当表面活性剂的 HLB 值  $< 10$ , 尤其是  $< 5$  时, 它的亲水性很低, 只能以乳状液形式分散在水中; 当它的 HLB 值  $> 10$ , 它才以透明状态分散在水中, 此时也不是以分子状态分散在水中, 而是以胶束状态存在的。

不同 HLB 值的表面活性剂有不同的用途, 如 HLB 值为  $1 \sim 3$  的表面活性剂适合作发泡剂,  $3 \sim 6$  的适合作油包水型(W/O)乳化剂,  $7 \sim 9$  的适合作润湿剂,  $8 \sim 18$  的适合作水包油型(O/W)型乳化剂,  $15 \sim 18$  的适合作增溶剂。具有相同亲水基的表面活性剂洗涤剂同系物中, HLB 值较低的亲油性强, 因而脱脂去污能力较强。因此可用 HLB 值这一定量数据作为选择合适洗涤剂的参考。

但由于 HLB 值是用粗糙的固定方法得出的数值, 而表面活性剂的使用性质并非仅由 HLB 值完全决定, 因此不能单凭 HLB 值来完全确定表面活性剂的性能, 只能在选用表面活性剂完全没有把握时作为参考。应该注意的是上述用 HLB 值选择表面活性剂的方法主要适用于非离子表面活性剂, 而对阴离子表面活性剂, 在大多数情况是不适合的。

#### 四、表面活性剂在水中存在的状态

用做洗涤剂的表面活性剂在水中通常浓度为  $0.1\% \sim 0.5\%$  (质量分数), 但即使在这么低的浓度下表面活性剂在水中也不是完全以溶解的分子状态存在的。实际情况要复杂得多, 主要有以下三种状态。

##### (一) 以分子状态溶于水中

由于表面活性剂是难溶于水的, 所以只有在浓度很低的情况下才有微量表面活性剂分子真正以分子状态溶解于水, 此时表面活性剂分子周围被水分子包围, 由于亲水基与水的亲和力大于亲油基对水的排斥力, 使表面活性剂分子溶在水中。

##### (二) 吸附于相界面

当表面活性剂在水中浓度逐渐提高时, 以分子状态溶解的表面活性剂处于饱和状态。由于水分子与表面活性剂分子的亲油基之间存在斥力, 表面活性剂分子为保持稳定而有力图离开水溶液向水与其他物质间的界面运动的趋势, 当表面活性剂分子运动到界面, 并以亲水基指向水的内部, 使亲油基指向水面之外的方式定向排列时, 会使界面张力降低, 使整个体系的能量降低。这种存在方式称为表面活性剂的界面吸附, 界面吸附量是随着水溶液中表面活性剂浓度增大而增加的, 当水中表面活性剂浓度达到一定时, 在界面上吸附的表面活性剂形成一个单分子膜。正是由于表面活性剂有吸附于相界面的特性才使它降低水表面张力的能力。盛有表面活性剂水溶液的容器里, 在水与空气以及水与容器壁的界面上都存在定向吸附的表面活性剂的分子。由于在界面上用表面活性剂分子的表面代替了水分子表面, 而表面活性剂分子受到水分子的向内吸引力要比水分子间的吸引力小得多, 从而使水的表面张力急剧下降。但由于表面大小有一定限度, 当表面被占满时, 表面活性剂分子不能再以这种状态存在。

##### (三) 以胶束状态存在于水中

表面活性剂为使其亲油基在水中不被排斥而保持稳定, 所采取的另一种途径是: 让分子中的亲油基相互靠在一起, 尽可能减少亲油基与水的接触。这种由几十到几百个表面

活性剂分子相互靠在一起,把亲油基包围在内部,几乎不与水接触而只把亲水基朝向水组成的分子聚集体称为胶束。由于胶束表面的亲水基与水之间没有排斥作用,所以表面活性剂分子以胶束状态存在时可以稳定地分散在水中,而且当溶液中表面活性剂浓度较高时,大部分表面活性剂分子是以胶束状态存在的(见图 4-2)。

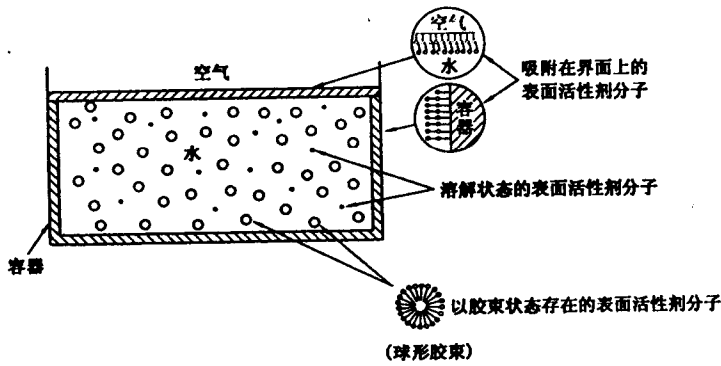


图 4-2 表面活性剂分子在水中存在的状态

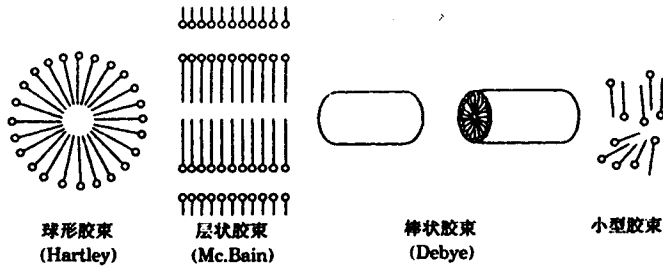


图 4-3 胶束的形状

如图 4-3 所示,表面活性剂最初由两、三个分子形成小型胶束,随着表面活性剂浓度的增加,小型胶束逐渐聚集成大型胶束,而且有球状、棒状及层状形式。在本书介绍的结构型重垢液体洗涤剂中和阳离子柔软剂乳状液中的球状结构液滴都是由层状胶束发展形成的。

### 五、临界胶束浓度 (cmc)

把表面活性剂在溶液中开始形成胶束时的最低浓度称为临界胶束浓度(英文缩写名称为 cmc)。它是表面活性剂的特征数据。

研究表明,阴离子表面活性剂同系物随着亲油基部分的加大,临界胶束浓度降低,说明表面活性剂分子随着亲油性加大受到水的排斥力也加大,开始形成胶束的浓度降低。而一般非离子表面活性剂的临界胶束浓度要比阴离子表面活性剂低,说明它们在水中更

易形成胶束。能形成胶束是表面活性剂的重要特性。有一些有机物(如乙醇)虽然有降低水表面张力的作用,但它不能在水中形成胶束,这是它们与表面活性剂的根本区别。

实际上临界胶束浓度是一个很窄的范围,在这个浓度范围内表面活性剂的水溶液的许多性质,如表面张力、粘度、渗透压、电导率、浊度、增溶、去污能力都有一个突变。而浓度超过这个范围之后,随着浓度的增加,各种性质不再有显著变化。因此了解表面活性剂的临界胶束浓度有很大实际意义。如表面活性剂水溶液的去污力,在达到临界胶束浓度以前一直是随着表面活性剂浓度的增加而加大的,当达到临界胶束浓度之后,其去污力就不再随表面活性剂浓度的加大而显著提高了,因此洗涤剂中的表面活性剂浓度保持在稍高于其临界胶束浓度时发挥的洗涤去污效率最高。

## 第二节 表面活性剂主要性能及洗涤去污作用

表面活性剂水溶液的洗涤去污过程是极为复杂的,随着污垢种类、基质的性能以及使用的表面活性剂和助剂的种类、结构的不同而变化。

在表面活性剂水溶液中,污垢的解离与分散是与表面活性剂的各种性能综合作用有关的,但由于污垢种类不同,在具体过程中表面活性剂各种性能发挥作用所占比例不同。

表面活性剂加到水中使水的表面张力显著降低,表面活性剂水溶液的所有性能都是与它具有较低表面张力(或界面张力)有直接关系的。表面活性剂的主要性能包括吸附、润湿、渗透、乳化、分散、发泡和增溶等。下面分别介绍。

关于吸附作用前已述及,不再重复。

### 一、润湿渗透作用

当固体与液体接触时,原来的固-气、液-气表面消失形成了新的固-液界面,这种现象叫润湿。如纺织纤维是一种多孔性物质,有着巨大的表面。当溶液沿着纤维铺展时,会渗入到纤维间的空隙里,并将空气驱赶出去,把原来的空气-纤维接触面变成了液体与纤维的界面,这就是一个典型的润湿过程,而溶液同时会进入纤维内部,这过程叫渗透。帮助润湿和渗透作用发生的表面活性剂叫做润湿剂、渗透剂。

把不同液体滴在同一固体表面,可以看到两种现象,一种是液滴很快在固体表面铺展开形成液-固新界面,这种情况叫润湿。如图4-4(a)(b)所示。把在气、液、固三相交界处的气-液界面和固-液界面之间的夹角叫接触角 $\theta$ ,可以看出在润湿的情况下接触角是小于 $90^\circ$ 的。另一种情况是液体不在固体表面上铺展,而是在固体表面上缩成一液珠,如把水滴加到固体石蜡表面上所看到的现象,这种情况叫做不润湿,如图4-4(c)(d)所示,此时的接触角( $\theta$ )是大于 $90^\circ$ 的,石蜡表面不被润湿。

通常可用液体在固体表面受力达到平衡时形成的接触角大小来判断润湿或不润湿。当在水滴中加入表面活性剂形成表面活性剂水溶液时,由于表面活性剂有降低液-气表面张力和液-固界面张力的作用,改变了上述界面上的受力关系,结果水滴就可以在石蜡表面铺展,由不润湿变为润湿。洗涤去污过程往往首先从润湿洗涤对象表面开始的。



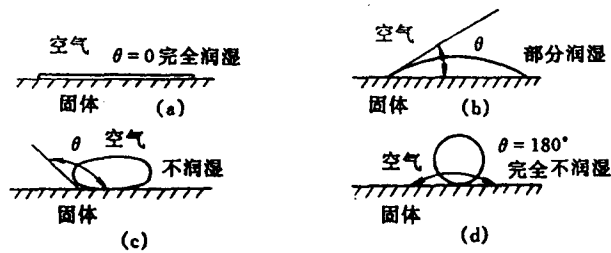


图 4-4 润湿与接触角

## 二、乳化作用

乳化作用是指两种不相混溶的液体(如油和水)中的一种以极小的粒子(粒径为  $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{m}$ )均匀地分散到另一种液体中形成乳状液的作用。把油滴分散到水中称为水包油型乳状液(O/W),水滴分散到油中则称为油包水型乳状液(W/O),把能帮助乳化作用的表面活性剂叫做乳化剂。作乳化剂使用的表面活性剂有两种作用,一是降低两种液体间界面张力的稳定作用,因为当油(或水)在水(或油)中分散成许多微小粒子时,扩大了它与水(或油)的接触面积,因此它与水(或油)之间斥力也随之增加而处于不稳定状态。当加入表面活性剂作乳化剂时,乳化剂分子的亲油基一端吸附在油滴微粒表面而亲水基一端伸入水中,并在油滴表面定向排列形成一层亲水性分子膜使油-水界面张力降低,并且减少了油滴之间相互吸引力,防止油滴聚集后重新分为两层。二是保护作用,表面活性剂在油滴周围形成的定向排列水分子膜是一层坚固的保护膜,能防止油滴碰撞时相互聚集。如果是由离子型表面活性剂形成的定向排列分子膜,还会使油滴带上电荷,油滴带上同种电荷后,互相之间斥力增加,也可以防止油滴在频繁碰撞中发生聚集。

正是由于表面活性剂的乳化作用,使得从表面脱离下来的油脂污垢颗粒能被稳定地乳化分散到水溶液中,并且不再沉积到被洗净的表面形成再污染。

下面以液体油污从表面上去除的过程说明表面活性剂水溶液的作用。液体油污原来是在固体表面铺展的,当加入表面活性剂水溶液后,由于它具有很低的表面张力,所以很快在固体表面铺展而润湿固体,结果润湿物体表面的表面活性剂水溶液逐渐把油污顶替下来。液体油污由原来平铺在表面上而逐渐卷缩成油珠(接触角逐渐加大,由润湿变为不润湿)。这种过程称为“卷缩”,如图 4-5 所示。

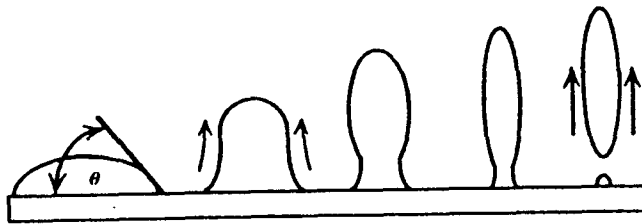


图 4-5 卷缩过程