

洗涤剂

生产技术

- 曾凡瑞 覃显灿 主编
- 黄文军 主审



化学工业出版社

洗涤剂

生产技术



化学工业出版社

· 北京 ·

前 言

本书是根据教育部有关高职高专教材建设的文件精神，以高职高专精细化学品生产及应用化工技术专业的培养目标为依据编写的，教材在编写过程中征求了来自企业专家的意见，具有很强的实用性。

综合实践能力的培养是高职高专教育的重要内容和主要任务之一，教材内容始终体现了应用性、实用性、综合性、先进性的原则，注重学生动手能力和综合能力的培养，具体表现在以下几个方面。

1. 系统性和综合性

本书将洗涤剂生产的基础知识与操作技能、配方研究与实训、实验的基本知识与表面活性剂及洗涤剂用品在实验室的制备有机地结合起来，有助于学生对洗涤剂生产研究的全面了解，培养学生的综合能力。

2. 实用性和实践性

本书第一篇，对洗涤剂常用的表面活性剂、助剂、配方设计的原则和影响因素以及制造技术等进行了系统的讲述。第二篇，重点介绍了与洗涤剂生产有关岗位的操作技能、洗涤用品的实验选编及产品质量的分析与检验。这样，不但能把生产、科研与教学结合起来，而且有助于拓宽学生的知识面，培养实际动手操作能力以及综合运用所学的知识分析和解决实际问题的能力。

3. 先进性和代表性

在配方设计和工艺研究方面力求反映当前科研、生产的新情况和新进展，列举的配方实例一部分来自本地区洗涤企业，也有一部分来源于国内外先进的洗涤用品生产厂，配方实例可以拓宽科研人员的研究思路。

本书由中国化工学会会员、高级工程师、副教授曾凡瑞、覃显灿老师主编，钟飞、虞正鹏老师任副主编；由中国洗涤用品工业协会科学技术委员会常务委员，全国表面活性剂和洗涤剂用品标准化技术委员会委员，高级工程师黄文军主审。参编人员还有吴章华、罗晓明、王静等老师。此书是校企合作的产物。在编写过程中，始终得到沙市职业大学有关领导及化学工业出版社的大力支持，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，内容较广，不妥之处，敬请批评指正，以使本教材日臻完善。

编 者

2010 年 12 月

目 录

第一章 绪论	1	二、洗涤用品的发展趋势	6
第一节 洗涤剂定义及分类	1	三、洗涤剂用表面活性剂的发展趋势	8
第二节 洗涤剂的组成	2	四、洗涤助剂的发展趋势	9
一、洗涤剂用表面活性剂	2	五、我国洗涤用品行业“十二五”规划	
二、洗涤剂用助剂	3	概况	10
第三节 洗涤剂行业的现状及发展趋势	3	复习思考题	14
一、洗涤剂的发展状况	3		

第一篇 洗涤剂基础知识

第二章 表面活性剂	15	四、再沉积剂	76
第一节 表面活性剂的分类	15	五、漂白剂	78
一、阴离子表面活性剂	15	六、酶制剂	79
二、非离子表面活性剂	16	七、其他添加剂	81
三、阳离子表面活性剂	17	第二节 洗涤剂助剂对洗涤过程的作用	81
四、两性表面活性剂	17	一、助剂的功能	81
五、特殊类型表面活性剂	17	二、高分子助剂	85
第二节 表面活性剂的结构对去污性能的		三、关于三聚磷酸钠的过肥化及代用	
影响	19	问题	87
一、表面活性剂疏水基结构的影响	20	四、小结	88
二、表面活性剂亲水基的影响	22	复习思考题	88
三、混合表面活性剂体系	24	第四章 去污机理与去污效果的测定	89
四、表面活性剂亲水亲油平衡值及其实用		第一节 去污机理	89
意义	26	一、吸附与润湿	89
第三节 表面活性剂生产技术	27	二、乳化与增溶作用	90
一、表面活性剂的亲油基原料	27	三、分散(悬浮)与抗再沉积作用	90
二、磺化和硫酸化与阴离子表面活性剂的		四、化学作用	91
生产技术	29	五、热与机械作用	91
三、乙氧基化与非离子表面活性剂的生产		第二节 去污效果的测定方法	91
技术	53	一、实验室筛选评价	91
四、阳离子型表面活性剂的生产	68	二、实物洗涤评价	92
五、两性表面活性剂的合成	73	复习思考题	93
复习思考题	74	第五章 洗涤剂配方与配方研究	94
第三章 洗涤剂助剂及其对洗涤过程的		第一节 洗涤剂配方的主要影响因素	94
作用	76	一、原料	94
第一节 洗涤剂助剂	76	二、产品形式	94
一、三聚磷酸钠	76	三、制造工艺	94
二、4A沸石	76	四、消费习惯	94
三、结晶层状硅酸盐	76	第二节 洗涤剂配方研究	95
		一、配方原则	95

二、洗涤剂配方的一些普遍性经验规律	95	二、手用餐具洗涤剂	126
三、配方研究	96	第三节 居家与公共设施清洁剂	127
四、无磷洗衣粉的配方设计	101	一、通用清洁剂及其浓缩物	128
复习思考题	109	二、硬表面清洁剂	129
第六章 洗涤剂制造工艺	110	三、地面清洁剂	130
第一节 粉状洗涤剂	110	四、浴室清洁剂	132
一、喷雾干燥法	110	五、厕所清洁剂	132
二、附聚成型法	112	六、玻璃清洁剂	134
三、喷雾干燥、附聚成型组合工艺	113	七、脱蜡剂	135
四、干混成型法	114	八、家具光亮剂与通用光亮剂	136
第二节 液体洗涤剂	114	九、涂料剥离剂	138
一、液体洗涤剂的生产流程	114	十、其他清洁剂	139
二、液体洗涤剂生产的主要设备	114	第四节 金属清洁剂与交通工具清洁剂	140
第三节 浆状洗涤剂	115	一、金属清洁剂	141
复习思考题	115	二、上光剂	143
第七章 液体洗涤剂的新原料、新配方	116	三、脱脂剂	144
第一节 织物洗涤剂	116	四、溶剂清洁剂	145
一、液体洗涤剂	116	五、碱性清洁剂	146
二、精细织物洗涤剂	118	六、交通工具清洁剂与光亮剂	146
三、柔软剂	120	七、其他清洁剂	148
四、预去渍剂	121	第五节 个人卫生清洁剂	149
五、地毯清洁剂	122	一、洗手液	149
六、其他洗涤剂	123	二、发用洗涤剂	151
第二节 厨房清洁剂	125	三、沐浴剂	154
一、机用餐具洗涤剂	125	四、面部清洁剂	155
		复习思考题	157

第二篇 洗涤剂生产技术与操作

第八章 实训的基本要求及成绩考核	158	五、配方实例	164
第一节 实训的重要意义、目的及要求	158	思考题	164
一、实训的重要意义	158	第二节 洗涤剂料浆过滤岗位实训	164
二、实训的目的要求	158	一、料浆过滤岗位工艺流程	164
三、实训的组织管理	159	二、料浆过滤岗位操作规程	164
四、实训的基本要求	159	三、料浆过滤岗位责任制	165
第二节 实训报告及实训成绩考核	159	四、料浆过滤岗位安全操作规程	165
一、编写实训报告	159	思考题	165
二、实训成绩的考核	160	第三节 洗涤剂高压工作岗位实训	165
第九章 洗涤剂生产实训	161	一、洗涤剂高压岗位工艺流程	165
第一节 普通洗衣粉料浆配制的工艺流程岗位实训	161	二、洗涤剂高压岗位工艺规程	165
一、普通洗衣粉料浆配制的工艺流程	161	三、洗涤剂高压岗位责任制	166
二、普粉配料浆配制操作规程	163	四、洗涤剂高压岗位安全操作规程	167
三、普粉料浆配料岗位责任制	163	思考题	167
四、普粉料浆配制安全操作规程	163	第四节 洗涤剂喷粉塔塔顶岗位实训	167
		一、洗涤剂喷粉塔塔顶岗位工艺流程	167

二、洗涤剂喷粉塔塔顶岗位操作规程	167
三、洗涤剂喷粉塔塔顶岗位责任制	168
四、洗涤剂喷粉塔塔顶岗位安全规程	168
思考题	168
第五节 洗涤剂热风炉岗位实训	169
一、洗涤剂热风炉岗位流程	169
二、洗涤剂热风炉岗位操作	169
三、洗涤剂热风炉岗位责任制	170
四、洗涤剂热风炉岗位安全操作	171
思考题	171
第六节 浓缩粉状洗涤剂料浆配制岗位实训	171
一、浓缩粉状洗涤剂岗位工艺流程	171
二、浓缩粉状洗涤剂料浆配制操作规程	171
三、浓缩粉状洗涤剂配料工序岗位责任制	172
四、浓缩粉状洗涤剂配料工序安全操作	172
五、浓缩粉状洗涤剂配方实例	172
思考题	172
第七节 液体洗涤剂车间的岗位实训	173
一、液体洗涤剂配制岗位工艺流程	173
二、液体洗涤剂配制岗位操作规程	173
三、液体洗涤剂配制岗位责任制	173
四、液体洗涤剂配制岗位安全操作规程	174
五、液体洗涤剂卫生控制程序	174
六、液体洗涤剂升降机安全使用规定	175
思考题	175
第八节 液体洗涤剂车间软水岗位实训	176
一、液体洗涤剂软水岗位工艺流程	176
二、液体洗涤剂软水岗位操作	176
三、液体洗涤剂软水岗位责任制	177
四、液体洗涤剂软水岗位安全管理规定	177
思考题	178

第十章 表面活性剂及液体洗涤剂实验	
选编	179
第一节 实验基本程序与内容	179
一、接受实验任务	179
二、收集相关资料	179
三、实验方案	179
四、实验方案实施	180
五、评估试验结果	181
六、撰写报告或论文	183
第二节 表面活性剂的制备	185
一、十二醇硫酸钠的制备	185
思考题	187
二、月桂醇聚氧乙烯醚的制备	187
思考题	189
第三节 液体洗涤剂的制备	189
一、餐具洗涤剂的制备	189
思考题	190
二、洗发香波的制备	190
思考题	192
第十一章 洗涤剂的分析与检验	193
第一节 肥皂分析	193
一、游离苛性碱含量的测定	193
二、总游离碱含量的测定	194
三、总碱量和总脂肪物含量的测定	195
四、水分和挥发物含量的测定	198
五、乙醇不溶物含量的测定	199
六、氯化物含量的测定——滴定法	199
七、不皂化物和未皂化物的测定	200
八、酸盐含量的测定	202
第二节 合成洗涤剂分析	204
一、洗涤剂样品分样方法	204
二、液体洗涤剂理化性质分析	206
三、粉状洗涤剂分析	206
四、洗涤剂系统分离分析法	212
五、洗涤剂功能性评价	236

参考文献	241
-------------------	-----

第一章 绪 论

学习目的要求:

- 了解洗涤剂的定义、分类及组成;
- 熟悉洗涤剂用品行业的现状及发展趋势;
- 掌握洗涤剂常用的表面活性剂、助剂的品种及其各自的功能。

第一节 洗涤剂定义及分类

洗涤用品是指洗涤物体时,能改变水的表面活性、提高去污效果的一类物质。

根据国际表面活性剂会议(CID)用语,所谓洗涤剂,是指以去污为目的而设计配合的制品,由必需的活性成分(活性组分)和辅助成分(辅助组分)构成。作为活性组分的是表面活性剂,作为辅助组分的有助剂、抗淀粉剂、酶、填充剂等,其作用是增强和提高洗涤剂的各种效能。

严格地讲,洗涤剂包括肥皂和合成洗涤剂两大类。

所谓肥皂是指至少含有 8 个碳原子的脂肪酸或混合脂肪酸的碱性盐类(无机或有机)的总称。根据肥皂阳离子的不同,可进行如下分类(图 1-1)。

另外,根据肥皂的用途可分为家用和工业两类,家用皂又分为洗衣皂、香皂、特种皂等;工业用皂则主要指纤维用皂。

此外,也可按照肥皂的制皂方法、油脂原料、脂肪酸原料、产品形状等分类。

合成洗涤剂则是近代文明的产物,起源于表面活性剂的开发,是指以(合成)表面活性剂为活性组分的洗涤剂。

合成洗涤剂通常按用途分类,分为家庭日用和工业用两大类(图 1-2)。

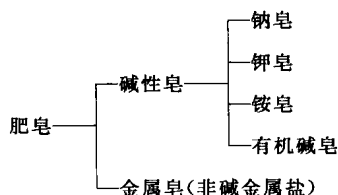


图 1-1 肥皂的分类

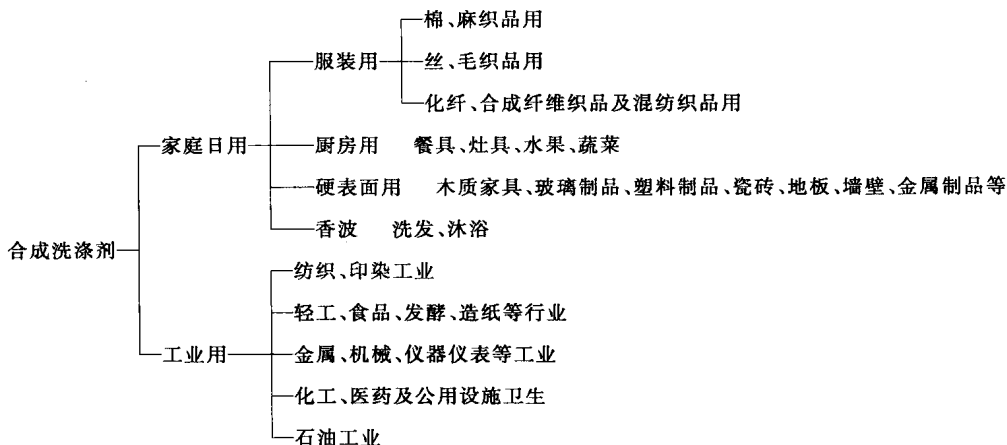


图 1-2 合成洗涤剂的分类

除将肥皂及合成洗涤剂分成家用及工业用的分类外,也可将洗涤剂分为个人清洁用品、家庭洗涤用品、工业及公共设施洗涤剂等。个人清洁用品主要有洗发香波、沐浴液、香皂、药皂、洗手液、洗面奶等。家庭洗涤用品主要包括合成洗衣粉、洗衣皂、洗衣膏、液体织物洗涤剂、织物调理剂、各种织物专用洗涤剂,以及厨房、卫生间、居室等各种洗涤剂。工业及公共设施洗涤剂主要有交通运输设备、工农业生产过程和装置、场所的专用洗涤剂,包括工艺用洗涤剂和 non 工艺用洗涤剂(工业洗涤剂);以及宾馆、医院、洗衣房、剧场、办公楼和公共场所用具的专用清洗剂(即公共设施洗涤剂)。公共设施洗涤剂是适应人类生活社会化,从家用洗涤剂分化出来的一类洗涤剂,用于公共设施及社会化清洁服务,洗涤过程一般由专职人员来承担。

按产品配方组成及洗涤剂对象不同,合成洗涤剂又可分为重役型洗涤剂和轻役型洗涤剂两种。重役型(又称重垢型)洗涤剂是指产品配方中活性物含量高,或含有大量多种助剂,用以除去较难洗涤的污垢的洗涤剂,如棉质或纤维质地污染较重的衣料。轻役型(又称轻垢型)洗涤剂是含较少助剂或不加助剂,用以去除易洗涤污垢的洗涤剂。

按产品状态,合成洗涤剂又分为粉状洗涤剂、液体洗涤剂、块状洗涤剂、粒状洗涤剂、膏状洗涤剂等。

国内外对洗涤剂产品的分类方法也有不同。国内是按产品的性状分类,通常分为皂类和合成洗涤剂两大类。皂类再分为洗衣皂与香皂;合成洗涤剂再分为粉状、浆状与液体类,再按用途分为洗衣用、餐具用、工业用等。

国外通常按产品的使用功能分类,可分为家庭护理用品、个人护理用品、工业及公共设施用品等。

第二节 洗涤剂的组成

一、洗涤剂用表面活性剂

作为洗涤剂必要的活性组分的表面活性剂是这样一类物质:当它的加入量很小时,就能使溶剂的表面张力或液-液接口张力大大降低,改变体系的接口状态;当它达到一定浓度时,在溶液中缔合成胶团,因而产生润湿或反润湿、乳化或破乳、气泡或消泡、加溶、洗涤等作用,以达到实际应用的要求。

表面活性剂的种类很多,作用不同,但它们的分子结构有一个共同特点,即同时含有一个或一个以上的亲水基,和一个或一个以上的亲油基,形成不对称结构。普通的表面活性剂其亲水基是极性基团,如羧酸基、磺酸基、磷酸基、胺盐、季铵盐、氧乙烯等,亲油基团是非极性的碳氢链。

表面活性剂在性质上及使用上的差异与它的亲水基和亲油基的种类直接相关,其中亲水基的种类和结构上的改变又较亲油基的改变对表面活性剂的性质影响要大得多。因此,通常表面活性剂的分类以其亲水基的离子性来划分。

近年来,又发展了一些在表面活性剂分子的亲油基中除碳、氢外还含有其他一些元素的表面活性剂,如 F、Si、S、B 等表面活性剂,它们数量不大,也不符合电荷分类法,其用途又特殊,故通称为特殊类的表面活性剂,如元素表面活性剂、聚合物表面活性剂、生物表面活性剂、冠醚表面活性剂及反应性表面活性剂等。

要根据洗涤剂的用途和应用范围的不同选择适宜的表面活性剂,设计最优的配方。

二、洗涤剂用助剂

洗涤剂中除表面活性剂外,还要添加各种助剂,才能具有理想的洗涤能力。助剂本身有的有去污能力,很多本身没有去污能力,但加入洗涤剂中,可使洗涤剂的性能得到明显的改善,或可使表面活性剂的配合量降低,因此,可以称为洗涤强化剂或去污增强剂,是洗涤剂中必不可少的重要组成部分。

助剂有如下几种功能:①对金属离子有螯合作用或离子交换作用以使硬水软化;②起碱性缓冲作用,使洗涤液维持一定的碱性,保证去污效果;③具有润湿、乳化、悬浮、分散等作用,在洗涤过程中,使污垢能在溶液中悬浮而分散,能防止污垢向衣物再附着,起到抗再沉积作用,使衣物显得更加洁白。

除上述对去污效果起直接作用的物质外,还有其他性能的物质,如提高表面活性剂效率,降低表面张力或接口张力,提高分散、乳化、增溶、增白等,防止产品结块,增加流动性,抑制腐蚀性等作用。洗涤剂助剂种类很多,大部分为专用产品,其在洗涤剂中的使用频率及重要性不次于主表面活性剂。

助剂的主要作用是增强洗涤剂中的主要成分——表面活性剂的洗涤性能,但由于洗涤去污过程极其复杂,迄今为止对助剂提高去污性能的机理尚未充分了解,所以在一般情况下,对助剂的助洗特性,还要依靠大量的实验进行研究。

助剂包括无机助剂和有机助剂。无机助剂一般为碱性,主要有磷酸盐、硅酸盐、碳酸盐、硫酸钠等;有机助剂的用量较小,但其重要性却不亚于无机助剂,主要有羧甲基纤维素钠、荧光增白剂、增溶剂等。

第三节 洗涤剂行业的现状及发展趋势

一、洗涤剂的发展状况

肥皂是历史极其悠久而至今仍被广泛使用的一种洗涤用品。它的起源可追溯到公元前2800多年。据说在公元前2500多年,在美索不达米亚、斯美利亚开始用肥皂洗涤衣物。英国居尔特人以动物脂肪和草木灰制成了原始的肥皂衣物,并命名为沙婆(saipo),后来将肥皂的英文名称定作soap。到了公元900多年,肥皂生意扩展到意大利、西班牙、法国等地中海国家。其规模逐渐变大,意大利的萨沃纳、法国的马赛是当时的肥皂制造中心。进入19世纪,路布兰制碱法的出现,碳酸钠在市场上能廉价而稳定地供应,所以肥皂的价格也在下降,从而使其迅速普及。

19世纪20~30年代初期,硅酸钠、碳酸钠、硼酸钠作为助剂配入了肥皂。

1840年,英国入侵我国,肥皂产品逐渐输入我国市场,从此洋皂代替了我国的皂荚。在上海最早出售的肥皂有英商祥茂,日光、绍昌等。1908年,英商开设了中国肥皂有限公司。

我国的肥皂业始于1906年,宋则久创建了天津皂胰公司(天津香皂厂前身)。1911年董甫卿在上海闸北设立怡茂皂厂。1924年,固本皂厂被五洲皂厂收购,创立五洲固本皂药厂。1925年五洲固本皂药厂又收购了中华兴记香皂厂,增加了透明皂等多种产品。

新中国成立后,制造工业得到了较大发展,制皂厂通过自身的技术改造和技术引进,使技术水准、生产装备得到进一步提高,现有生产能力达每年160余万吨。

合成洗涤剂则起源于20世纪初。1917年由德国巴斯夫公司开发了烷基萘磺酸盐,商品名NEKAL,用于洗涤衣物,目的是代替肥皂,但去污效果不够理想,却因润湿性好而用于

工业润湿剂并使用至今。

从 19 世纪 20 年代后期到 30 年代初期, 由德国汉高公司及美国宝洁公司等开发了烷基硫酸钠, 以后由德国及美国开发了烷基苯磺酸盐, 并供应市场, 但并未被广泛用作普通的洗涤剂。第二次世界大战后利用四聚丙烯为原料开发出十二烷基苯, 其需求量急剧增加, 由于羧甲基纤维素、三聚磷酸钠的配合使用, 去污效果得到改善, 巩固了合成洗涤剂的地位。1953 年, 美国在织物洗涤剂方面, 合成洗涤剂需求量率先超过了洗衣皂的需求量。接着, 在西欧各国也开始排斥洗衣皂市场, 直到现在。1963 年, 日本的合成洗涤剂用量也超过了洗衣皂用量。

我国研制合成洗涤剂始于 1957 年。1961 年春我国政府决定利用其他老厂作基地, 分别在北京、天津、上海建合成洗涤剂厂。上海永星制皂厂改为上海永星合成洗涤剂厂, 天津在原有新肥皂厂基础上正式成立合成洗涤剂厂, 北京利用通县糠醛厂改建为北京合成洗涤剂厂。上海投资 200 万元建成年产 7000t 烷基苯车间, 1962 年建成全国第一座 4m×28m 的喷粉塔。1962 年在上海和天津两地正式分别生产扇牌、白猫牌、海河牌、天津牌洗衣粉。以后在广州、张家口、潍坊、西安、徐州、成都、洛阳、荆州、济宁等地纷纷建厂投资。1985 年我国的合成洗涤剂产量超过肥皂产量。1959~2010 年(1~8 月)我国洗涤用品的产量见表 1-1。目前合成洗涤剂已成为国内的主要洗涤用品, 已有生产企业 650 余家, 洗衣粉等的年生产能力达 800 余万吨。

表 1-1 我国洗涤用品的产量

年 份	总产量/万吨	合成洗涤剂/万吨	香、肥皂/万吨	合成洗涤剂的比例/%
1959 年	42.15	0.57	41.58	1.4
1965 年	34.5	3.0	31.5	8.7
1970 年	56.95	9.26	47.69	16.3
1975 年	83.48	22.34	61.14	26.8
1980 年	124.5	39.3	85.2	31.6
1985 年	199.02	100.45	98.57	50.0
1990 年	235.4	151.4	84.0	64.3
1991 年	257.3	146.2	111.1	56.8
1992 年	273.2	166.6	106.6	61.0
1993 年	273.0	188.1	84.9	68.9
1995 年	312.7	230.0	82.7	73.6
1996 年	335.9	262.6	73.3	78.2
1997 年	344.2	279.9	64.3	81.3
1998 年	332.2	280.7	51.5	84.5
1999 年	365.0	307.6	57.4	84.3
2000 年	382.8	322.0	60.8	84.1
2001 年	392	335.7	56.3	85.6
2002 年	410.2	354	56.2	86.3
2003 年	449.6	393.4	56.2	87.5
2004 年	501.9	436.4	56.5	86.9
2005 年	566	494.4	71.6	87.3
2006 年	618.18	546.14	72.04	88.3
2007 年	643.78	566.40	75.33	88.0
2008 年	672.64	592.89	74.75	88.9
2009 年	781.2	692.87	88.33	88.7
2010 年(1~8 月)	527.51	466.94	60.57	88.5

1995 年世界洗涤剂总产量达 4300 万吨, 其中肥皂为 900 万吨。20 世纪 90 年代以来, 发达国家的洗涤剂产量趋于平缓, 而发展中国家, 如亚太地区经济发展较快, 洗涤剂产量迅猛增长。在 1996 年第三次世界表面活性剂会议上, Petresa 公司发表的论文预测, 至 2050 年世界人口增 1 倍的情况下, 世界洗涤剂需求量将增长 1.4 倍。这说明在 21 世纪内, 洗涤剂的发展前景良好。洗涤剂年人均消费量差别很大, 主要与经济状况密切相关, 发达国家人均消费远远高于发展中国家。例如美国人均消费为 30kg/a, 英国 25kg/a, 法国 25kg/a, 德国 26kg/a, 日本 10kg/a, 世界平均水平 7.9kg/a。

各国洗涤剂总量中, 发展中国家合成洗涤剂占 90% 以上, 天然油脂的肥皂少于 10%, 如英国合成洗涤剂占 94.6%, 香、肥皂占 5.4%; 法国合成洗涤剂占 98.5%; 香、肥皂占 4.2%; 日本合成洗涤剂占 90%, 香、肥皂占 10%; 我国合成洗涤剂与香、肥皂产量之比为 85/15。

在合成洗涤剂产品结构上, 发达国家中粉状产品约占 60%, 液体产品约占 40%。在洗衣粉产品中, 自 1987 年日本出现了浓缩粉以来, 20 多年来很多国家把比例小的高塔喷雾洗衣粉生产转向用无塔成型技术生产浓缩、超浓缩洗衣粉, 以利于节约能源, 降低原材料消耗和提高产能。发达国家由于洗发、沐浴、餐具、洁肤用品等需求的增长, 液体洗涤剂的发展速度远大于粉状产品, 年递增率 4%~5%。近年来由于环境问题的日益重视, 低磷、无磷洗衣粉得到快速发展, 日本 97% 以上的洗衣粉是无磷产品。我国的低磷、无磷洗衣粉产量仅处于初级阶段, 主要是因为受到高质量无磷助剂制约。在众多牌号的洗衣粉中, 加酶洗衣粉在我国市场上普遍受欢迎, 加酶洗衣粉产量持续发展, 目前加酶洗衣粉已占总量的近 37%。而 1987 年西欧加酶洗衣粉已占 70%。

数十年来, 由于科学技术的不断进步和石油、化工业的高速发展以及人们对洗涤用品的迫切需要, 全世界洗涤用品生产得以迅猛发展。2002~2007 年, 全球洗涤剂产品的市场需求以年均 6.3% 的速度增长, 2007 年市场规模达到了 564 亿美元。全球洗涤剂需求保持强劲的增长势头, 消费市场持续扩张, 即使以年均 3% 的保守增长速计算, 至 2012 年其市场规模也将达到 645 亿美元。

我国洗涤剂行业近年来发展较快, 2002 年我国洗涤用品总生产量达到 410 万吨。三资企业洗衣粉市场份额占 16.94%, 比 2001 年下降 3.83%, 外资品牌洗衣粉市场份额占 9.65%, 比 2001 年下降 0.04%。2005 年洗涤用品总产量达 566 万吨, 合成洗涤剂在洗涤用品中的比例达 87%。到 2010 年, 洗涤用品总产量达到 778 万吨, 人均占有量 5.6%。

如图 1-3 所示为我国洗涤用品的产品结构情况。表 1-2 为“十一五”期间洗涤用品产品产量。

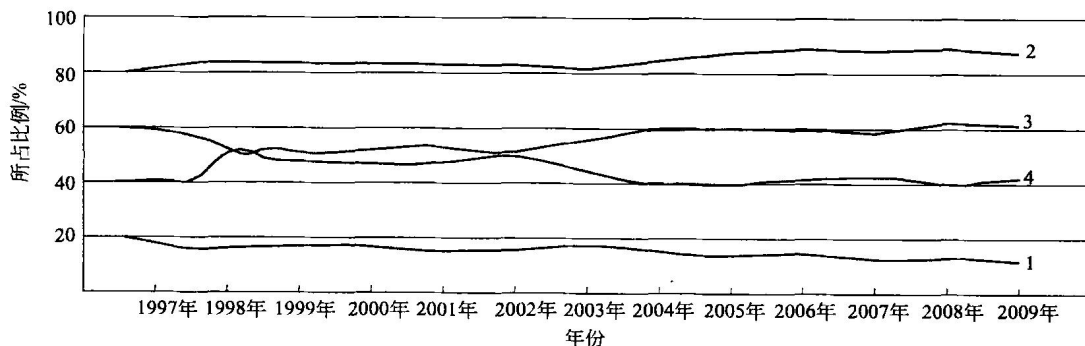


图 1-3 我国洗涤用品的产品结构情况

1--肥皂; 2--合成洗涤剂; 3--洗衣粉; 4--液体洗涤剂

表 1-2 “十一五”期间洗涤用品产品产量

项 目	2005 年/万吨	2010 年规划/万吨	2005~2010 年增长/%	年均增长率/%
洗涤用品总量	566.0	778.0	37.5	7.5
合成洗涤剂	494.4	704.0	42.4	8.5
肥(香)皂	71.6	47.0	3.4	0.7

二、洗涤用品的发展趋势

纵观全球洗涤剂市场,不同的国家有不同产品的发展重点,并呈现不同的发展趋势。比较显著的变化是洗涤剂转向浓缩化和液体化产品,洗衣片剂和胶囊产品是 21 世纪新产品,洗涤革新技术倡导洗涤新概念,洗涤用品向节水、节能、安全、专用化、多功能方向发展。回顾和展望洗涤剂原料发展,温和型、复配型和功能性表面活性剂是表面活性剂的发展趋势,无磷或代磷助剂、功能性助剂的研究有较大空间,酶制剂是洗涤剂原料研究发展的特点,漂白活化剂或漂白催化剂是漂白体系研究发展的中心。

1. 洗涤用品多样化、专用化,产品越分越细

目前我国洗涤剂品种有洗衣粉、餐洗剂,香波、柔软剂、卫生间及厨房用清洗剂、工业及公用设施清洗剂(I&I)等,品种也趋向多样化、专用化。如在洗衣粉中出现了多种活性物和添加各种功能性添加剂的配方,出现了加酶粉、彩漂粉、加香粉、浓缩粉、低泡粉、消毒粉、抗静电柔软粉、无磷粉、含驱虫剂的洗衣粉和防晒粉等,其中加酶洗衣粉已超过 50%,发展引人注目。肥皂的品种也有很大的发展,如老年人专用的、婴儿专用的、护肤的、美容的、杀菌的香皂和液体香皂及皂基沐浴液等。织物洗涤以前还多局限于洗衣服,而目前不仅有重垢液体剂、精细织物洗涤剂,还发展了衣领去污剂、漂白剂、柔软剂、上浆剂、预处理剂等专用洗涤和保养产品。居室清洁剂目前则有各种地毯清洁剂、地板清洁剂、玻璃清洁剂、家具上光剂、空气清新剂、马桶清洁剂、浴室清洁剂、硬质地面清洁剂和壁纸清洁剂等。厨房清洁剂则由传统的手洗餐具洗涤剂发展到机用餐具洗涤剂、抽油烟机清洁剂、下水道疏通剂、玻璃杯清洁剂和除污剂等。无疑,家用洗涤用品将朝着更加专业的方向发展,将出现更多的新产品。

2. 新的产品形式不断涌现

洗涤剂发展的另一个重要趋势是新的产品形式不断涌现,如单位计量洗涤剂(片剂、液体片剂、清洁布)、两相洗涤剂装入胶囊的洗涤剂(香囊式)、洗衣纸、茶袋洗涤剂(laundry tea bag)等。生产商都希望自己的产品在性能、颜色、香型或其他方面与众不同。

3. 液体洗涤剂是最具活力的洗涤用品

与传统的固体洗涤剂相比,液体洗涤剂使用前无需溶解,具有使用方便、溶解(分散)速度快、低温洗涤性能好的优点。同时,还具有配方灵活、制造工艺简单、设备投资少、节约能源、加工成本低和包装美观的优点,越来越受到消费者的欢迎。1998 年液体洗涤剂销量在美国开始超过粉剂,2002 年达到洗涤剂总销量的 63%。我国液体洗涤剂近年来发展很快,生产厂家有 30~40 家,目前年产量已逾 100 万吨,今后我国液体洗涤剂的生产将持续发展,预计其增长速度将为 5%左右。在产品原料供应与使用、配方技术与工艺、产品性能与品种、产品适用与服务等方面都有显著提高,广泛用于家用、民用、工业、公共设施等领域。液体洗涤剂通常分为织物用洗涤剂、硬表面清洁剂和个人卫生清洁剂。硬表面清洁剂是一大类洗涤剂,包括厨房用洗涤剂、日常硬表面清洁剂、金属表面清洁剂及交通清洁剂。专家指出今后洗涤用品将更加注重低温、节水、节能以及性能、价格比,将进一步拓展工业和公共设施专用洗涤剂,并关注产品的环保效益。

4. 浓缩化

浓缩化是当今洗涤剂研究和市场开发的重要趋势之一。浓缩产品的显著优势活性含量高、去污力强,同时也具有节约能源、节省包装材料、降低运输成本以及减少仓储空间的优点。因此市场上浓缩洗衣粉、超浓缩洗衣液、浓缩餐具洗涤剂、浓缩织物柔软剂不断涌现,而且发展较快,随着对环境问题的日益关注,消费者也逐渐认识到浓缩产品的原料、包装材料用量减少(包装材料节约40%~50%),对环境的排放也减少,有了环境保护意识,因而越来越多的消费者开始接受浓缩产品。

5. 人体安全性

许多洗涤产品都直接与人体接触,如手用餐具洗涤剂、衣用洗涤剂及其他个人清洁用品;另外,有些产品虽然一般情况下不与人体直接接触,但若不小心被溅上,则可能对人体造成伤害,如强酸性的厕所清洁剂、除垢剂及强碱性炉灶清洁剂、下水道疏通剂等。因此对人体的刺激性与安全性就成了这些产品的重要指针,每种新产品必须经过毒性和皮肤刺激性试验。为取得温和效果,各个生产厂商广泛采用低刺激、对人体温和的表面活性剂来降低洗涤剂对皮肤的刺激性,而采用降低配方的酸碱性来提高产品的安全性。另外天然组分、中草药成分由于满足了消费者的产品绿色化与营养、安全的消费心理,赢得了人们的青睐。

6. 环保产品

随着对环境保护的重视,各国越来越关注洗涤剂对环境的影响,并制定法律法规来限制洗涤剂对生态的最终影响。表面活性剂是洗涤剂中最重要的组分,其生物降解性及降解产物的安全性直接关系到洗涤剂的生态环境,不易降解的表面活性剂受到了严格限制。

近年来,无磷洗涤剂的生产在我国发展较快。目前,我国无磷洗衣粉主要生产厂家有50家以上,主要分布在江苏、浙江、安徽、云南、辽宁、广东、北京、上海、重庆、湖北等省市。我国无磷洗衣粉近年来生产尚不稳定,据中国洗涤用品工业协会的统计,我国目前低(无)磷洗衣粉年生产量在20万吨左右,由于低(无)磷洗衣粉生产工艺与一般洗衣粉大体相同,同一套设备可分别生产两种产品。因此,低(无)磷洗衣粉生产能力难以确定,由于对产品配方研究不够深入,一些用4A沸石配制的低(无)磷洗衣粉的质量不能达到标准,致使其在市场上消费量上不去,影响了低(无)磷洗衣粉的发展,也将影响局部地区限磷措施的实现。预计随着我国环保要求的严格,低(无)磷洗衣粉的需求量在未来将有一定增长,其增长速度将与国家环保相关法规的制定有直接关系。

中国洗涤用品协会已将低(无)磷洗衣粉的发展作为一个工作重点列入规划,提出了进一步提高低(无)磷洗衣粉的产品质量,继续重视国内低(无)磷洗衣粉的发展以及环境保护问题,预计在近期低(无)磷洗衣粉的生产和消费都将有较快的发展。

7. 多功能产品

洗涤剂多功能化,即在洗涤去污的同时,兼有漂白、杀菌、消毒等作用,已成为洗涤剂发展的趋势。虽然通用性产品越来越少,但一剂多用的产品还是受到广泛关注。这主要是在保证产品原有功能的基础上,附加其他的辅助功能以加强产品的实用性。使洗后织物具有手感柔软、抗静电的优点。这类产品有织物柔软洗涤剂、地毯柔软洗涤剂等。其他如多功能自动洗碗剂、不起皱和减少褶皱的衣物柔顺剂、具有防晒和护肤功能的洗涤剂、对皮肤有保护作用的洗涤剂等。

另外,洗发用品的市场发展将受到多功能产品的驱动,多功能产品不仅指传统的二合一香波,还包括防紫外线和抗污染的产品,具有疗效的药用成分也开始用于洗发用品中,使用更加安全与方便的染发剂与高效、长效的美容定型产品将是洗发用品增长最快的亮点。

8. 漂白、杀菌消毒产品

另一个值得关注的是产品的漂白和消毒功能,漂白不仅能提高洗涤剂的去污能力,而且在一定程度上还赋予了产品漂白的功能。这类产品包括漂白洗涤剂、消毒洗涤剂等。随着人们保健意识的增强与健康观念的追求,杀菌消毒型洗涤剂、个人卫生用品逐渐走向人们的家庭,并有蔓延之势。越来越多的液体产品代替了固体肥皂,因为人们认为液体产品更卫生,很多杀菌产品随之出现,如漂杀菌消毒餐具洗涤剂、杀菌沐浴液、消毒洗手液等。具有杀菌功能的洗涤剂的市场正在迅速增长。通常使用的漂杀菌剂大多为阳离子或非离子型化合物,与表面活性剂体系相配伍、性价比合适的阴离子杀菌剂正在研制中。

9. 接近消费者,情感消费产品

预计今后5年中全球人口护肤用品行业将以比较稳定的速度持续增长,年平均增长率保持在1.8%的水平。未来随着个人护理用品的类别市场以及行业限制等越来越不重要,若干新的因素改变产品开发的重点,消费者开始追求“全面享受”,就连美容也被定义为一种范围更加宽广、含义更加模糊的观念,并加进了更多的情感因素,诸如芳香疗法、色彩顾问、SPA等新事物逐渐从特殊消费群体市场向大众市场转移。

厂商和零售商越来越倾向于服务而不是从产品中挖掘新的利润机会,名牌企业正力图使它们的核心品牌同具体的实物产品脱钩,转而在各种服务中渗透品牌效应。产品更加注重高定位,如宝洁公司推出的“玉兰油纯美空间”概念店是护肤领域内绝妙的创意,实现了女性与品牌全方位的“直接对话”,让消费者在轻松经典的氛围中完成一次自我美丽的挖掘与修饰。而零售商则力图使消费者体验越来越具有互动性,越来越令人感到愉快,从而充分调动消费者潜在的情感,如时下流行的网上购物、在线美容等。

10. 未来肥皂发展方向

普通肥皂在软水中去污能力强、泡沫丰富、手感好,对人体安全、易生物降解、对环境没有危害,但是在硬水中与钙、镁离子发生置换反应形成皂垢,皂垢黏附在织物上,使被洗涤织物板结,并在洗涤用品上形成污垢。这样的结果使肥皂受到限制。复合皂既保留了肥皂的优点,又克服了普通肥皂的缺点。复合皂又名改性皂或抗硬水皂。它的主要成分除了高级脂肪酸盐外,还加入了具有抗硬水能力的钙皂分散剂作为主要成分。钙皂分散剂也是一种表面活性剂,它的作用是使形成的高级脂肪酸钙皂不凝聚,而是在洗涤液中均匀分散,所以不形成皂垢。这样,复合皂可以在硬水中使用,并且适合于低温洗涤,织物漂洗,织物不泛黄,是肥皂的发展趋势。

三、洗涤剂用表面活性剂的发展趋势

1. 温和型表面活性剂

表面活性剂是洗涤剂中最重要的组分,因此表面活性剂对人体的温和性、安全性及环境兼容性一直为人们所关注。国际上表面活性剂行业一直强调可持续发展,致力于新型“绿色”表面活性剂的开发取得了明显的进步。温和型表面活性剂,如烷基基多苷(APG)、醇醚羧酸盐(AEC)、脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)、葡糖酰基谷氨酸盐(AGA)、新型两性表面活性剂等用量增大。

2. 复配型表面活性剂

表面活性剂的选择取决于配方,在无磷配方和液体产品中,混合有非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性表面活性剂和皂类表面活性剂。这些复配表面活性剂体系可以改善产品对不同类型织物的去污能力和清洗功能,并且在最终产物的温和性方面起重要作用。

3. 油脂基表面活性剂市场前景看好

油脂基表面活性剂的优点是原料来自可再生资源,价格便宜,分子结构简单,安全性好。其中最看好有脂肪酸甲酯磺酸钠(NES)、脂肪酸甲酯乙氧基化物等。随着颗粒状NES工艺在1998年被Chemithon开发后,采用颗粒状NES通过后配料技术以避免干燥过程,从而解决了洗涤剂配方中的稳定性问题后,MES市场前景看好。

4. 降解性良好的表面活性剂

表面活性剂的生物降解性及降解产物的安全性直接关系到洗涤剂的生态环境。不易降解的支链烷基苯磺酸盐已基本完成使命,烷基酚聚氧乙烯醚的使用也受到了严格限制,在西欧,卤化双十八烷基二甲基铵受到限制。开发与使用性能优越、生态友好的表面活性剂和洗涤剂是生产商的生态责任。从未来的眼光看,使用可再生的动植物资源可降解的表面活性剂将是表面活性剂的发展趋势。

5. 功能性表面活性剂与特种表面活性剂

为了适应不同领域的应用要求,在功能性表面活性剂与特种表面活性剂的合成方面也取得了一些进展,如具有抗硬水功能的表面活性剂,具有低温洗涤功能的表面活性剂等。为了加速纺织功能助剂及整理剂的国产化,近年来国内一批封端醇醚、快速渗透剂已取得技术突破并进入市场;含硅表面活性剂亦在有机硅聚季铵盐、环氧改性硅油及糖基有机硅表面活性剂中取得良好的技术进展,有的已实现了产业化。

四、洗涤助剂的发展趋势

1. 无磷或代磷助剂

三聚磷酸钠在洗衣粉配方中能络合钙、镁离子,调节碱性,起缓冲作用,提高去污能力。在洗衣粉配方中加入三聚磷酸钠能使洗涤剂效能增加。从20世纪40年代起,三聚磷酸钠开始加入洗衣粉配方中,并成为洗衣粉配方中用量最大的一种无机助剂,用量不断增加。

从20世纪60年代起,三聚磷酸钠污染环境的问题开始引起环境专家的重视。洗衣粉中的磷酸盐在使用后未经变化而进入河流和湖泊,磷酸盐本身就是植物的肥料,它的存在促进藻类大量繁殖,一方面覆盖了水面;另一方面使水中的含氧量下降,导致鱼类死亡,水质浑浊恶化。出于生态和环境的考虑,人们开始寻找磷酸盐代替品。较为理想的有以下几种。

(1) 4A沸石 4A沸石的作用是通过镁离子交换降低洗涤过程中的硬质钙、镁离子,达到软化水的目的,并阻碍污垢重新黏附。沸石助剂有利于环境保护,使用安全,还可以降低洗衣粉的生产成本,成为三聚磷酸钠的主要代替产品,因此该类无磷洗涤助剂得到较大的发展。但它作为洗涤助剂也有缺点:交换镁离子的能力弱,不适宜生产高浓缩洗涤剂。目前世界4A沸石生产能力近期达到160万吨/年,而美国、日本、西欧估计年消费量达100万吨以上。我国从20世纪70年代中期开始研制沸石及含沸石洗涤剂,目前我国4A沸石的生产厂家有十多家,2008年产量38.9万吨,2009年产量31.5万吨。

(2) 层状结晶硅酸盐 层状结晶硅酸盐为晶状水合硅酸盐固体,这类材料的层状结构使它具有离子交换能力,性质介于传统的硅酸盐和沸石之间,也是理想的助剂产品。国内外关于这方面的研究很活跃,国内也有一些工厂上马生产层状硅酸盐,但还有一定的技术问题尚待解决。

(3) 有机代磷助剂 与无机代磷助剂类似,有机代磷助剂也可分为螯合型和离子交换型。螯合型有亚氨基三乙酸、乙二胺四乙酸钠、柠檬酸钠、氧化二琥珀酸盐和葡萄糖酸盐等。离子交换型则是一些多羧酸聚合物、共聚物和相关衍生物,如聚碳酸酯、丙烯酸均聚物、马来酸与丙烯酸的共聚物、氨基聚羧酸等,这类聚合物在洗涤过程中有助于洗去污垢和土垢,可将水中的钙、镁离子絮凝分离,使水软化,提高表面活性剂的去污效果。从国际洗

涤剂发展趋势来看,固体粉末产品的比重下降,而液体产品的比重在上升,因此,开发生物可降解的高效有机代磷助剂颇有前途。

禁磷、限磷已成为一个大的趋势,但伴随着洗衣粉的无磷化,随之而来的也有洗衣粉性能的下降,无磷助剂自身的缺陷使其还不能完全取代含磷助剂。目前,世界上销售的洗衣粉约有60%仍是含磷洗衣粉。总体来说,在发达国家含磷助剂的使用呈下降趋势,在发展中国家由于含磷助剂功能好,价格低,其使用则呈上升趋势。为了保证与提高产品的性能,国外一些大公司加强了功能性添加剂的研究开发,新品种不断涌现,如酶制剂、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂及各种新型的荧光增白剂、光漂剂、防染料泳移剂和抗污垢再沉积剂等。

2. 酶制剂是洗涤剂原料研究发展的热点

酶在合成洗涤剂工业中的应用是合成洗涤工业发展过程中的重大技术进步之一。初期使用的只是单一的蛋白酶,以后陆续开发了脂肪酶、淀粉酶和纤维素酶的应用,以及两种以上酶的协同应用。酶作为洗涤剂的助剂具有专一性,洗涤剂中的复合酶能将污垢中的脂肪、蛋白质、淀粉等较难去除的成分分解为易溶于水的化合物,因而提高了洗涤剂的洗涤效果。在洗涤剂中加入酶可以提高去污力、降低表面活性剂和三聚磷酸钠的用量,使洗涤剂朝低磷或无磷化的方向发展,减少环境污染,发挥洗涤的新功能。酶作为一种生物制剂,无毒并能完全生物降解,对环境的生态平衡起良性的作用。洗涤剂用酶制剂的研制开发也因此成为酶制剂工业的一个主攻方向。

目前,许多国际知名品牌的洗涤剂大多采用“复合酶体系配方”,这些酶制剂不仅有显著的去污功效,还可达到护理织物、增白增艳的独特功效,如纤维素酶。展望未来,洗涤剂用酶的发展将会更加适应洗涤剂发展的需要:如低温洗涤、浓缩配方、与洗涤剂各组分配伍性的提高,如与释氧漂白剂配伍性的提高。酶在节约能源及保护环境中的作用使酶制剂在洗涤剂工业中的应用将会有更为广阔的发展前景。

3. 漂白体系的研究

漂白剂及漂白活化剂广泛用于固体、液体洗涤剂中。根据人们的不同使用要求,近几年来漂白剂也被应用于餐具洗涤剂中。常用的氧化漂白剂是过氧化物漂白剂和含氯漂白剂,包括过硼酸钠、过碳酸钠、过硫酸钾、次氯酸盐等,目前氧漂有逐步取代氯漂的趋势。在洗涤剂配方中应注重开发对人体、环境更加安全的新型漂白剂。

洗涤剂配方中加入过硼酸钠四水合物(或一水合物)和过碳酸盐等无机漂白组分,通过释放活性氧来氧化污迹,对污迹的去除和杀菌有很好的效果,特别是茶渍、果渍和咖啡渍。这些漂白剂的缺点是释氧温度较高,可加入四乙酰基乙二胺(TAED)和对壬酰氧基苯磺酸钠(NOBS)等漂白活化剂或含锰的漂白催化剂,提高低温漂白性能。为使过氧化物漂白体系稳定,可加入乙二胺四甲基磷酸或二乙三胺五甲磷酸等金属配合物稳定剂。漂白活化剂或漂白催化剂是漂白体系研究发展的中心,许多大的洗涤剂公司将把研究重点放在漂白活化剂或漂白催化剂的改进上。

五、我国洗涤用品行业“十二五”规划概况

1. 指导思想

以邓小平理论和“三个代表”重要思想为指导,全面贯彻落实科学发展观,坚持行业结构战略性调整作为加快转变行业发展方式的主攻方向、坚持把科技进步和创新作为加快转变行业发展方式的重要支撑、坚持把保障和改善民生作为加快转变行业发展方式的根本出发点和落脚点、坚持把建设资源节约型、环境友好型社会作为加快行业发展方

式的重要着力点,提高发展的全面性、协调性、可持续性,实现洗涤用品行业友好、快速发展。

2. 基本思路

洗涤用品行业“十二五”期间以国家发展战略和产业政策为指导,立足科技引领、创新驱动,环境友好、绿色驱动,市场主导、消费驱动,以产品节能、节水、易漂洗、高效、多效、环保与安全为行业发展的主线,以科技进步和创新为主导,加快产品结构调整,加快产业技术升级,不断提升人们生活品质,促进行业可持续发展。

(1) 加强行业标准体系建设,注重行业产品安全和评价标准进一步完善,提高产品质量,保障生活和健康水平。

(2) 加快行业产品结构调整和优化,大力开发和推广浓缩化和液体化的洗涤产品,进一步促进节能减排。

(3) 着重发展油脂化工行业,开发油脂化工产品及其衍生物,提高可再生资源的充分利用;加强对多功能、环保型表面活性剂和助剂的研究开发与应用,促进向绿色经济转型,形成低消耗、可循环、可持续的产业结构、运行方式和消费模式。

(4) 注重产品及制造工艺的技术改造,从循环利用、连续自动化水平等方面出发,着重提升原料和产品工艺的技术装备水平,促进清洁生产,全面提升行业整体技术水平。

3. 发展目标

(1) 经济指标目标值

- 工业总产值:年均增长率在12%,到2015年达到2060亿元。
- 利税总额:年均增长率在12%,到2015年达到363亿元。
- 新产品产值:年均增长率在10%。
- 出口交货值:年均增长率在8%。

(2) 产品发展目标

- 浓缩洗衣粉:到2015年,占洗衣粉总量的比重达到20%。
- 衣用液体洗涤剂:到2015年,占洗衣粉总量的比重达到30%。
- 浓缩液体洗涤剂:到2015年,占洗衣粉总量的比重达到15%。
- 肥(香)皂:继续提高高脂肪酸含量的产品比例,加大开发皂基类洗涤产品,提高产品质量。

(3) 主要原料需求状况 见表1-3。

表 1-3 2015 年合成洗涤剂主要原料需求情况

单位:万吨

表面活性剂(洗涤用品用)总量	烷基苯	脂肪醇	4A 沸石
235	72	25	40~50

4. 洗涤用品行业“十二五”发展的重点任务

(1) 加强行业标准化体系建设

① 着重加强和完善产品及原料的安全性,注重国际国内产品安全法规与本行业标准对接,加强产品安全性评价方法及标准的研究制定,加强检验标准的研究制定。对于行业安全标准中涉及环保、人身健康的指标应提出更高的要求,以满足当今人们对于生存环境和生活质量日益增长的需求,推动全行业为人类提供安全产品的意识,与时俱进。

② 进一步加强完善行业清洁生产和节能减排标准。