

中低温低泡除油清洗剂的研制

贾路航

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要:通过对几种非离子和阴离子表面活性剂的除油效果比较,筛选出了适用于在常温条件下对金属进行除油的表面活性剂:壬基酚聚氧乙烯醚 TX-10、脂肪醇聚氧乙烯醚 MOA-5、脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐 FMES、十二烷基苯磺酸 LAB。通过正交试验,确定了四种表面活性剂之间最佳协同增效配比为 $m(\text{TX}-10):m(\text{MOA}-5):m(\text{FMES}):m(\text{LAB})=4:1:3:1$ 。将该配比的除油剂在 50~60℃ 的中低温条件下除油,除油时间控制在 5min,具有用量少、泡沫高度低、除油率高等特点。

关键词:金属;除油脱脂;低泡沫;协同增效

中图分类号:TQ423

文献标识码:A

文章编号:1008-021X(2013)09-0011-04

Selection of Surfactant and Formulation Optimization for Low-foaming Degreaser

JIA Lu-hang

(Shanghai Xihe Fine Chemicals Co., Ltd., Shanghai 201620, China)

Abstract: The oil-removal effect of nonionic and anionic surfactants were compared, nonylphenol polyoxyethylene (TX-10), fatty alcohol polyoxyethylene ether (MOA-5), fatty acid methyl ester ethoxylates sulfonate (FMES), twelve alkyl benzene sulfonic acid (LAB) were selected to be applicable to metal surface degreasing agent. Through orthogonal test, the optimum synergistic ratio of these four kinds surfactant is $m(\text{TX}-10):m(\text{MOA}-5):m(\text{FMES}):m(\text{LAB})=4:1:3:1$. The degreasing temperature is 50~60℃, degreasing time should be controlled in 5 min.

Key words: metal; oil-removal; low-foaming; synergistic effect

金属材料(钢板、钢管、钢丝等)在进行磷化、钝化、涂装、电镀等表面处理前,首先要将其表面的油污去除干净;金属零部件在生产中的某个阶段也要除去油污,如某些仪器、仪表和电子设备在装机前需要将油污清洗干净^[1]。除油对金属表面加工的质量相当重要,可以说很多金属表面加工的质量问题都是由于除油不彻底导致的。

在除油过程中,除油温度对生产成本的影响较大,除油温度过高会导致成本上升,如以 15m³ 除油槽为例,将 10t 左右的工作液加热,每升高 1℃ 至少耗电 15 度,其升温的能耗费用远大于购买除油剂的费用^[2];除油过程中所产生泡沫也会影响到清洗效果,过量泡沫升起会导致工作液的溢出,造成物料浪费,也会提高清洗成本。另外,过多的泡沫将阻碍油污的冲洗以及减缓污垢的沉淀和分离,排放除油剂时由于泡沫过多也会加重环境污染^[3]。因此

在保证除油剂的除油效果的前提下,应尽可能的降低除油剂最适工作温度和起泡能力。

表面活性剂本身结构、理化性能直接影响低温条件下的除油效果与泡沫量,筛选适用于金属表面除油的几种低温低泡沫表面活性剂,利用表面活性剂之间的相互协同与增效作用,将几种表面活性剂的复配,并获得最佳的除油效果,是目前金属除油研发的方向和途径^[4]。

1 实验与测试

1.1 实验原料与药品

钢片(304#不锈钢片 无锡市耀佳特钢有限公司),标准圆帆布片(HG/T2575-94),上海纺织工业技术监督所;齿轮润滑油(220#),中国石化集团;抛光膏,重庆渝兰抛光膏有限公司;EO/PO 嵌段醇醚 L-61、L-64(工业级 99%),江苏四新表面活性剂科技公司;异构醇醚 E-1307、E-1310(工业级

收稿日期:2013-06-04

作者简介:贾路航(1985—),男,辽宁人,研究方向:精细化学品的合成与应用。

99%),浙江皇马化工有限公司;C12-14 脂肪醇醚 MOA-3、MOA-5、MOA-7、MOA-9(工业级 99%)安徽中粮生化集团;辛基酚聚氧乙烯醚 OP-7、OP-10(工业级 99%),吉林化学总公司;壬基酚聚氧乙烯醚 TX-10(工业级 99%),吉林化学总公司;失水山梨醇脂肪酸酯 S-60、S-80(工业级 99%),河北邢台蓝天助剂厂;失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚 T-60、T-80(工业级 99%),河北邢台蓝天助剂厂;脂肪酸甲酯乙氧基化物磺酸盐 FMES(工业级 70%),上海喜赫精细化工有限公司;十二烷基苯磺酸 LAB(工业级 98%),南京金桐石化公司;乙氧基化脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠 AES(工业级 70%),中轻物产化工有限公司;烯基磺酸钠 AOS(工业级 99%),中轻物产化工有限公司;异辛醇磷酸酯 RP-98(工业级 98%),海安桑达化工;三聚磷酸钠(工业级 99%),吴江南风精细化工有限公司;偏硅酸钠(工业级 结晶 5H₂O),上海跃达实业有限公司;纯碱(工业级 99.2%),中盐德邦江苏有限公司。

1.2 实验仪器

YK-899 电热恒温水浴锅(温州市云开实验电器厂); PASTEL-UV 多用途快速 COD 值分析仪(上海牧晨电子科技有限公司);2152 罗氏泡沫仪(上海隆拓仪器设备有限公司)。

1.3 测试^[5-6]

1.3.1 渗透性的测试

参照 AATCC17-1980,将待测表面活性剂配成 5g/L 溶液,记录标准帆布片从开始润湿到完全沉降的时间。

1.3.2 乳化性的测试

将 20mL 待测表面活性剂与 20mL 白矿油放入 100mL 带塞量筒,震荡水浴机中剧烈震荡 10min,静止后观察油-水相分离至 10mL 所需要的时间。

1.3.3 分散性的测试

将 5% 钙皂溶液完全分散为透明无沉淀溶液所需表面活性剂的量(静置 30min 不出现沉淀为最终的表面活性剂用量),以此时该表面活性剂的在溶

液中的质量百分比浓度表示待测表面活性剂的分散指数 LSDP%,该值越低,表明被测物的分散性越好。

1.3.4 泡沫性能的测试

按照 GB/T7462-94, Ross-Miles 仪测试表面活性剂的起泡性,待测表面活性剂浓度均为 0.05%,记录 5min 后的泡沫量。

1.3.5 除油性能测试

试片的材质:采用 304#钢作为除油率实验用的试片。

试片规格:10cm×10cm,试片的厚度为 3mm。

油污的制备:齿轮润滑和抛光膏以 1:1 混合并搅拌均匀。

将试片在分析天平上称重为 M(精确至 0.01g),将称量过的试片在油污中浸泡 30min,取出沥干油污后称量试片的重量为 M₁。将试片在规定工艺条件下除油,除油过后称重记录为质量 M₂。除油率 w 计算公式为: $w = [(M_1 - M_2) / (M_1 - M)] \times 100\%$ 。

除油工艺:参照 JB/T4323.2-1999 水基金属清洗剂试验方法,表面活性剂 5g/L,偏硅酸钠 5g/L,纯碱 10g/L,三聚磷酸钠 10g/L,配制 1L 除油工作液,恒温水浴锅保持 50℃,静置除油 3min,取出钢片 40℃ 热风吹干水分并称重,按照上述公式计算除油率。

1.3.6 化学耗氧量(COD 值)测试

实验采用 PASTEL-UV 多用途快速 COD 值分析仪测试(密封消解法)。

2 结果与讨论

2.1 单一表面活性剂的除油性能

为了分析 50℃ 的中温条件下表面活性剂的渗透、乳化、分散、泡沫等性能对除油效果的影响,筛选适合金属表面除油的表面活性剂的结构与种类,首先以单一表面活性剂作为除油剂,在相同的用量和相同的实验工艺条件下进行除油的测试实验,并比较各自的除油效果,这些指标包括除油率、泡沫、废水 COD 值等。

表 1 表面活性剂的性能与除油效果

表面活性剂	油点/℃	渗透性/s	乳化性/s	分散指数 LSDP/%	泡沫/mm	除油率/%	COD 值/(mg/L)
L-61	35	70	122	5.38	33	13	9090
L-64	46	112	131	7.19	68	21	11091
E-1307	65	7	566	1.93	172	39	8550

(续表1)

表面活性剂	浊点/℃	渗透性/s	乳化性/s	分散指数 LSDP/%	泡沫/mm	除油率/%	COD 值/(mg/L)
E-1310	80	10	617	1.47	177	43	8600
MOA-3	<30	60	385	4.01	95	28	11800
MOA-5	<30	69	437	3.35	98	35	12907
MOA-7	55	15	411	3.33	185	29	12763
MOA-9	70	103	415	2.02	190	32	14779
OP-7	50	95	532	2.83	192	41	15800
OP-10	70	130	675	1.51	196	45	16000
TX-10	65	140	601	1.66	191	44	16320
SPAN-60	>80	>300	223	5.21	63	25	12900
SPAN-80	>95	>300	169	4.90	75	27	13100
TWEEN-60	>45	>300	216	3.78	122	20	6700
TWEEN-80	>55	>300	253	3.06	127	23	6900
JFC	40	12	206	5.17	181	25	11300
6501	/	>300	113	7.09	253	17	6500
LAB	/	2	67	5.57	307	9	13098
SAS	/	2	52	6.30	300	6	7700
AOS	/	>300	126	6.81	298	11	8300
AES	/	>300	135	5.05	266	15	10500
SDS	/	>300	51	7.13	311	7	6650
FMES	/	57	317	2.53	95	26	11000
RP-98	/	27	117	4.53	36	11	5900

由表1可知,在非离子表面活性剂中,6501和吐温系列表面活性剂,不仅泡沫高,乳化、分散等除油性能均很差;嵌段聚醚类L-61与L-64、异辛醇渗透剂JFC、司盘系列泡沫低,乳化、分散、除油等性能非常差;在其它除油率较高的几种表面活性剂中,除油率排序为OP-10>TX-10>E-1310>OP-7>E-1307>MOA-5>MOA-9>MOA-7>MOA-3,低泡沫性能排序为MOA-3>MOA-5>E-1310>OP-10>E-1307>MOA-7>MOA-9>TX-10。

在阴离子表面活性剂中,阴离子表面活性剂的除油性能要差于非离子类型,如除油性能最好的FMES除油率仅为26%,明显低于OP-10。阴离子类除油率排序为FMES>AOS>LAB>SDS>RP98>AES>SAS-60,低泡沫性能RP-98>FMES>AES>AOS≈LAB≈SAS-60。

在表面活性剂筛选过程中,应首先保证表面活性剂的除油性能前提下,尽量实现低泡沫特点。通过对表1分析,6501和吐温系列非离子表面活性剂无论是泡沫或除油性能均较差,不适合作为除油剂主体成分;嵌段聚醚类L-61与L-64、异辛醇JFC、司盘系列,除油性能一般,虽然单独使用具有泡沫低

的优点,但是与其它非低泡类表面活性剂复配后,泡沫并没有明显减少,因此这类产品也不适用于除油剂生产^[7]。综合泡沫性能、渗透、分散性能,适合于除油工艺的表面活性剂为OP-10、TX-10、E-1310与MOA-5,其中OP-10与TX-10成本适中,除油效果好,但是存在COD值较高破坏环境的危害^[8]。E-1310综合性能优异,但在非离子表面活性剂中是成本最高的。MOA-5属于没有最突出的优势,但成本、应用性能、环保性能比较均衡^[9]。

阴离子表面活性剂,虽然除油性能差,但没有浊点限制,耐碱性能好,特别是阴离子类型产品价格低廉,在不减弱除油剂其它应用性能的前提下,使用适当的阴离子类型产品可以降低除油成本^[11]。由表1可知,AES与SAS的除油性能最差,不适用于除油剂;RP-98虽然泡沫较低,但除油性能也较差。FMES的除油性能最好,泡沫较低,LAB则具有最好的渗透性和较低成本,综合评价FMES和LAB较适用于金属除油工艺。

2.2 配方优化与确定

在四种初步筛选的非离子表面活性剂中,E-1310的价格太高,使用E-1310会导致除油成本大幅上升,且E-1310冬季凝固为坚硬固体,化料仍

需消耗大量热能^[11]。OP-10与TX-10效果差不多,OP-10的供应量较少,不如TX-10取材方便^[12],因此非离子最终确定为TX-10与MOA-5;阴离子确定为LAB与FMES。

2.3 表面活性剂复配比例的优化

以TX-10、MOA-5、LAB和FMES为因素,采用正交试验考察最佳除油条件,各因素水平见表2,除油实验按照1.3.5进行。

表2 正交试验表

水平	因素			
	A	B	C	D
	TX-10/(g/L)	MOA-5/(g/L)	LAB/(g/L)	FMES/(g/L)
1	1.50	0.25	0.50	1.00
2	1.75	0.50	0.75	1.25
3	2.00	0.75	1.00	1.50

表3 正交试验数据处理与分析表

序号	A	B	C	D	除油能力/%
1	1	1	1	1	16.77
2	1	2	2	2	19.12
3	1	3	3	3	27.35
4	2	1	2	3	31.01
5	2	2	3	1	22.12
6	2	3	1	2	25.99
7	3	1	3	2	33.59
8	3	2	1	3	45.71
9	3	3	2	1	29.96
K ₁	63.24	81.37	88.47	68.85	
K ₂	79.12	86.95	83.72	78.70	
K ₃	109.26	83.30	83.06	104.07	
K ₁ /3	21.08	27.12	29.49	22.95	
K ₂ /3	26.37	28.98	27.90	26.23	
K ₃ /3	36.42	27.76	27.68	34.69	
R	15.34	1.86	1.81	11.74	

由表3可知,各因素对除油效果的影响大小为:TX-10 > FMES > MOA-5 > LAB,正交试验的最佳配方为:A3B2C1D3,即TX-10 2.0 g/L,MOA-5 0.50 g/L,FMES 1.5 g/L,LAB 0.50 g/L。此时表面活性剂的总量为4.50g/L,除油率为45.71%,高于表1其它单一表面活性剂使用5g/L用量的除油率。将上述4.50g/L的表面活性剂溶液按照测试泡沫,泡沫高度为122mm,实现了通过加强表面活性剂之间的优化,减少表面活性剂用量来降低泡沫的目的。

3 结论

本文以非离子和阴离子表面活性剂复配的方法来确定金属除油剂的配方,研究了不同表面活性剂的浊点、泡沫、渗透与乳化、除油性能,根据各种性能筛选出适用于金属除油的表面活性剂为TX-10、MOA-5、LAB与FMES,并通过正交试验优化的方法确定金属除油剂的最佳配比为m(TX-10):m(MOA-5):m(FMES):m(LAB)=4:3:1.5:1。以该配比得到的除油剂,在50℃的中低温条件下,4.50g/L用量的除油率超过其它表面活性剂单独使用5g/L的除油率,在保证除油效果的前提下,通过降低表面活性剂使用量,降低了泡沫。

参考文献

- [1] 姜立强,郑精武. 常温下低碱低泡除油剂的研制[J]. 材料与表面处理,2004(4):50-51.
- [2] 郭贤烙,肖鑫,易翔. 常温除油清洗剂的制备[J]. 材料保护,2002,35(6):38.
- [3] 袁仕扬,何小平,叶志虹. 表面活性剂泡沫的影响因素研究[J]. 香料香精化妆品,2010(2):30-32.
- [4] 蔡洁,周建敏,黄艳仙. 环保型A3钢除油除锈配方[J]. 应用化工,2009,38(10):1534-1536.
- [5] 丁振军. 表面活性剂的复配及应用性能研究[D]. 江苏:江南大学,2007.
- [6] 陈斌. 混合表面活性剂协同效应及实验验证[D]. 江苏:江南大学,2008.
- [7] Sandeep Verma, V V Kumar. Relationship between Oil-Water Interfacial Tension and Oily Soil Removal in Mixed Surfactant Systems [J]. Journal of Colloid and Interface Science,1998,207(1):1-10.
- [8] 陈荣圻. 烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)生态环保问题评估[J]. 印染助剂,2006,23(4):1-6.
- [9] 杨桂明,于兹东. 脂肪醇聚氧乙烯醚MOA-9水溶液增稠探讨[J]. 青岛大学医学院学报,2004,40(3):271-272.
- [10] Mathieu Menta, Jérôme Frayret, Christine Gleyzes, et al. Development of an analytical method to monitor industrial degreasing and rinsing baths [J]. Journal of Cleaner Production,2012,20(1):161-169.
- [11] 苏连建,王慧. 异构醇型特种表面活性剂的合成及应用[J]. 日用化学品科学,2011,34(8):23-26.
- [12] 谭晶,曹绪龙,李英,等. 油/水界面表面活性剂的复配协同机制[J]. 高等学校化学学报,2009,30(5):949-953.

(本文文献格式:贾路航. 中低温低泡除油清洗剂的研制[J]. 山东化工,2013,42(9):11-14.)