

doi: 12.3969/j.issn.1004-275X.2014.02.016

低泡电镀除油剂中的表面活性剂筛选与配方优化

贾路航

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要: 电镀工业对金属表面进行电镀之前必须对金属表面进行除油工序。研究了一种低泡沫的水基金属除油剂,通过提高各种表面活性剂相互之间的协同增效作用,减少表面活性剂的用量来降低除油过程的泡沫。

关键词: 电镀; 除油; 低泡沫; 表面活性剂

中图分类号: TQ 639.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-275X(2014)02-0053-04

在电镀前处理的除油工艺中,因搅拌或鼓气产生大量的泡沫会干扰到清洗效果,如过量泡沫升起会导致工作液的溢出,不仅造成物料浪费,提高了清洗成本,还可能在清洗原料表面上产生污渍,给生产带来操作不便。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^[1]。因此在保证除油剂的除油效果的前提下,除油剂起泡能力应尽量低些。

目前,实现除油剂低泡沫的方法主要是在清洗剂中添加消泡剂,但往往又存在其消泡能力随除油工序的进行而降低的问题,甚至有些含硅类消泡剂在除油过程中会出现硅胶、硅斑等^[2]。另一种获得低泡效果的方法是通过表面活性剂的筛选与复配,提高表面活性剂的除油效率,减少表面活性剂的使用量来达到低泡要求^[3]。

因此,了解更多的表面活性剂本身结构、理化性能与除油效果之间的关联,筛选适用于金属表面除油的几种低泡沫表面活性剂,利用表面活性剂之间的相互协同与增效作用,将几种表面活性剂进行复配,并获得最佳的低泡除油效果,是金属除油研发的方向和途径^[4]。

1 实验原料与仪器

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,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,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)。

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)。

收稿:2013-09-27

作者简介:贾路航(1985-),男,辽宁人,工程师,主要研究方向为精细化学品的合成与在电镀除油清洗中的应用。

2 实验方法

2.1 渗透性测试

参照 AATCC17—1980 将待测表面活性剂配成 5g/L 溶液,将直径 3cm 的标准圆帆布片水平放入待测溶液中,记录标准帆布片从开始润湿到完全沉降的时间,测量 3 次并取平均值。

2.2 乳化性测试

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

2.3 分散性测试

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 30 min 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分数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。

2.4 泡沫性能测试

按照 GB/T7462—94, Ross - Miles 仪测试表面活性剂的起泡性,待测表面活性剂质量分数均为 0.05%,记录 5 min 后的泡沫量。

2.5 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:10 cm × 10 cm,厚度为 3 mm。

油污的制备:齿轮润滑油和抛光膏以 1:1 混

合并搅拌均匀。

将试片在分析天平上称量并记为 m (精确至 0.01 g),并将称量过的试片在油污中浸泡 30 min,取出沥干油污后称量,试片的质量为 m_1 。将试片在规定工艺条件下除油,除油过后称量记录为 m_2 。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 5 g/L,偏硅酸钠 5 g/L,纯碱 10 g/L,三聚磷酸钠 10 g/L,配制 1 L 除油工作液,恒温水浴锅保持 50℃,静置除油 3 min,取出钢片 40℃ 热风吹干水分并称量,按照上述公式计算除油率。^[5]

2.6 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),待测溶液为表面活性剂 1% 的水溶液。^[6]

3 结果与讨论

3.1 单一表面活性剂的除油性能比较与筛选

为了分析表面活性剂的渗透、乳化、分散、泡沫等性能对除油效果的影响,筛选适合电镀前处理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。实验结果见表 1。

表 1 单一表面活性剂的性能与除油效果
Table 1 Performance and degreasing rate

表面活性剂	类型	油点/℃	渗透性/s	乳化性/s	分散指数 LSDP / %	泡沫体 积/mL	除油率 / %	COD 值/ (mg/L)
L-61	非离子	35	70	122	5.38	33	13	9 090
L-64	非离子	46	112	131	7.19	68	21	11 091
E-1307	非离子	65	7	566	1.93	172	39	8 550
E-1310	非离子	80	10	617	1.47	177	43	8 600
MOA-3	非离子	<30	60	385	4.01	95	28	11 800
MOA-5	非离子	<30	69	437	3.35	98	35	12 907
MOA-7	非离子	55	15	411	3.33	185	29	12 763
MOA-9	非离子	70	103	415	2.02	190	32	14 779
OP-7	非离子	50	95	532	2.83	192	41	15 800
OP-10	非离子	70	130	675	1.51	196	45	16 000

续表

表面活性剂	类型	油点/°C	渗透性/s	乳化性/s	分散指数 LSDP /%	泡沫体 积/mL	除油率 /%	COD值/ (mg/L)
TX-10	非离子	65	140	601	1.66	191	44	16 320
SPAN-60	非离子	>80	>300	223	5.21	63	25	12 900
SPAN-80	非离子	>95	>300	169	4.90	75	27	13 100
TWEEN-60	非离子	>45	>300	216	3.78	122	20	6 700
TWEEN-80	非离子	>55	>300	253	3.06	127	23	6 900
JFC	非离子	40	12	206	5.17	181	25	11 300
6501	非离子	/	>300	113	7.09	253	17	6 500
LAB	阴离子	/	2	67	5.57	307	9	13 098
SAS-60	阴离子	/	2	52	6.30	300	6	7 700
AOS	阴离子	/	>300	126	6.81	298	11	8 300
AES	阴离子	/	>300	135	5.05	266	15	10 500
SDS	阴离子	/	>300	51	7.13	311	7	6 650
FMES	阴离子	/	57	317	2.53	95	26	11 000
RP-98	阴离子	/	27	117	4.53	36	11	5 900

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,其低泡沫性能排序为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,其低泡沫性能RP-98>FMES>AES>AOS≈LAB≈SAS-60。

在除油用表面活性剂筛选过程中,在首先保证表面活性剂的除油性能前提下,应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,适用于除油工艺的

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,但没有油点限制,耐碱性能好,而且产品价格低廉,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。由表1可知,AES、SAS-60与FMES、AOS、LAB相比除油性能较差,不适用于除油剂;RP-98虽然泡沫较低,但除油性能也较差^[10]。FMES的除油性能最好,泡沫较低。LAB除油性能中等,具有最好的渗透性和较低成本,可以提高其它除油用表面活性剂的渗透能力。综合评价FMES和LAB较适用于金属除油工艺。

3.2 配方确定

在4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]。另一方面,虽然TX-10的环保性能导致其在很多领域禁用,但是在电镀清洗行业,TX-10使用仍然较为普遍,因此非离子表面活性

剂最终确定为 TX - 10 与 MOA - 5; 阴离子表面活性剂确定为 LAB 与 FMES。

3.3 表面活性剂复配比例的优化

以 TX - 10、MOA - 5、LAB 和 FMES 的质量浓度为因素, 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 2.3.5 进行, 实验结果见表 3。

表 2 正交试验水平因素表

Table 2 Factors of orthogonal experiment g/L

水平	因素			
	TX - 10 (A)	MOA - 5 (B)	LAB (C)	FMES (D)
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 正交试验结果

Table 3 Results of orthogonal experiment

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。此时除油率为 45.71%, 高于表 1 其它单一表面活性剂的除油率。将上述表面活性剂溶液测试泡沫, 泡沫高度为 122 mm。该除油剂通过加强表面活性剂之间的优化, 达到了减少表面活性剂用量, 降低泡沫的目的。

4 结论

以非离子和阴离子表面活性剂复配的方法研究金属除油剂的配方。研究了不同表面活性剂的浊点、泡沫、渗透与乳化、除油性能, 筛选出适用于金属除油的复合表面活性剂组成为 TX - 10、MOA - 5、LAB 与 FMES, 并通过正交试验的方法确定金属除油剂中的各组分最佳配比为 $m(\text{TX} - 10) : m(\text{MOA} - 5) : m(\text{FMES}) : m(\text{LAB}) = 4:1:3:1$ 。

参考文献:

- [1] 罗耀宗. 铝合金电镀前处理新工艺[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(3): 55-56.
- [2] Edgar B Montufar, Tania Traykova, Josep A Planell, et al. Comparison of a low molecular weight and a macro-molecular surfactant as foaming agents for injectable self setting hydroxyapatite foams[J]. Materials Science and Engineering, 2011, 31(7): 1498-1504.
- [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] 丁振军. 表面活性剂的复配及应用性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007.
- [5] 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.
- [6] 陈斌. 混合表面活性剂协同效应及实验验证[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [7] Sandeep Verma, Kumar V V. 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, Frayret, Christine Gleyzes, et al. Martine Potin-Gautier. 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.

(下转第 72 页)

Ways and Hazards of Introducing Calcium and Magnesium Ions in Decarbonization solution

LV Shuang-yuan , HE Sheng-li

(Fushui Yunnan Yuntianhua Corporation Synthesis Workshop , Fushui657800 , China)

Abstract: calcium and magnesium ions in decarbonization solution in ammonia plant caused fouling in the place where CO2 is enriched (top of regeneration tower demister) blocking regeneration tower demister , thereby affecting the smooth operation of the device. The sources of calcium and magnesium ions , scaling mechanism , as well as preventive measures for the entrance of calcium and magnesium ions were analysed.

Key words: ammonia plant; calcium and magnesium ions; decarbonization solution; fouling



(上接第 56 页)

Selection of Surfactant and Formulation Optimization for Low – foaming Degreaser in Plating Process

JIA Lu-hang

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

Abstract: Oil on the metal surface must be removed completely before electro – plating. In the de-greasing process , too much foam of degreasing agent will affect the plating process. A kind of low foaming of water – based metal degreasing agent was studied in this paper. The dosage of surfactant was reduced as well as the foam by increasing the synergistic effect of surfactants. The optimum ratio of degreasing agent is TX – 10: MOA – 5: FMES: LAB = 4: 1: 3: 1.

Key words: electroplating; oil – removal; low – foaming; synergistic effect



(上接第 68 页)

Impacted of Temperature on Electrostatic Precipitator in Large – scale Phosphorus Furnace Plant

YU Si-min

(Chief Engineer Office ,Yunnan Tian’an Chemical Co. Ltd , Anning 650309 , China)

Abstract: In this paper an analysis is performed for the dedusting efficiency of electrostatic precipita-tor affected by the factor of temperature during yellow phosphorus production and technical improving meas-ures are adopted for eliminating the failure of dedusting components caused by thermal deformation so that the dedusting efficiency is promoted accordingly.

Key words: yellow phosphorus; electrostatic precipitator; temperature; dedusting efficiency