

低泡电镀除油剂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, 除油工序中使用的除油剂若泡沫过多则会影响生产过程的进行。本文所研究的除油剂是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, 最终筛选出的适用于金属除油的表面活性剂最佳配比为 TX-10 MOA-5 FMES LAB=4 1 3 1。

关 键 词: 电镀; 除油; 低泡沫; 协同增效

中图分类号: TQ 639.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-0935(2014)02-0120-04

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, 不仅会造成物料浪费, 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, 这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筛选与复配技术, 提高表面活性剂的除油效率, 减少了表面活性剂的使用量来达到了低泡要求^[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, 将几种表面活性剂的复配, 并获得最佳的低泡除油效果, 是目前金属除油研发的方向^[4]。

1 实验部分

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 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 5 g/L 溶液, 将直径 3 cm 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

收稿日期: 2013-09-27

作者简介: 贾路航(1985-), 男, 工程师, 辽宁人, 毕业于大连理工大学轻化工程专业, 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。

的时间, 测量三次并取平均值。

1.3.2 乳化性的测试

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。

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 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 5 min 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: 10 cm × 10 cm, 厚度为 3 mm。

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重量为 M_1 。将试片在规定工艺条件下除油, 除油过后称重记录为质量 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 1L 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), 待测溶液为表面活性剂 1% 的水溶液。

2 结果与讨论

2.1 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	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 ⁻¹)
L-61	非	35	70	122	5.38	33	13	9 090
L-64	非	46	112	131	7.19	68	21	11 091
E-1307	非	65	7	566	1.93	172	39	8 550
E-1310	非	80	10	617	1.47	177	43	8 600
MOA-3	非	<30	60	385	4.01	95	28	11 800
MOA-5	非	<30	69	437	3.35	98	35	12 907
MOA-7	非	55	15	411	3.33	185	29	12 763
MOA-9	非	70	103	415	2.02	190	32	14 779
OP-7	非	50	95	532	2.83	192	41	15 800
OP-10	非	70	130	675	1.51	196	45	16 000
TX-10	非	65	140	601	1.66	191	44	16 320
SPAN-60	非	>80	>300	223	5.21	63	25	12 900
SPAN-80	非	>95	>300	169	4.90	75	27	13 100
TWEEN-60	非	>45	>300	216	3.78	122	20	6 700
TWEEN-80	非	>55	>300	253	3.06	127	23	6 900
JFC	非	40	12	206	5.17	181	25	11 300
6501	非	/	>300	113	7.09	253	17	6 500
LAB	阴	/	2	67	5.57	307	9	13 098
SAS-60	阴	/	2	52	6.30	300	6	7 700
AOS	阴	/	>300	126	6.81	298	11	8 300
AES	阴	/	>300	135	5.05	266	15	10 500
SDS	阴	/	>300	51	7.13	311	7	6 650
FMES	阴	/	57	317	2.53	95	26	11 000
RP-98	阴	/	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, 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, 但没有浊点限制, 耐碱性能好, 而且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。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。综合评价认为 FMES 和 LAB 较适用于金属除油工艺。

2.2 配方优化与确定

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。

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 4.50 g/L, 除油率为 45.71%, 高于表 1 其它单一表面活性剂使用 5 g/L 用量的除油率。将上述 4.50 g/L 的表面活性剂溶液按照 1.3.4 测试泡沫, 泡沫高度为 122 mm, 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。

表 2 正交试验表

水平	因素			
	TX-10	MOA-5	LAB	FMES
	A	B	C	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 正交试验数据处理与分析

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	

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 TX-10 MOA-5 FMES LAB=4 3 1.5 1。以该配比得到的除油剂 4.50 g/L 用量的除油率超过其它表面活性剂单独使用 5 g/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] 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, Maria-Pau Ginebra. Comparison of a low molecular weight and a macromolecular 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[M]. 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]. 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, Frayret, Christine Gleyzes, Alain Castetbon, 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.

Selection of Surfactants and Formulation Optimization of Low-foaming Degreaser for Plating Process

JIA Lu-hang

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

Abstract: The oil stain on metal surface must be removed completely before electro-plating. In the degreasing process, excessive foam of degreasing agent will affect the plating process. In this paper, a kind of low-foaming water-based metal degreasing agent was studied; after using the degreasing agent, dosage of surfactants was reduced through increasing the synergistic effect of surfactants, the ultimate aim to decrease foam in the degreasing process was realized. At last, the optimum ratio of surfactants in degreasing agent was determined as follows: TX-10 MOA-5 FMES LAB=4 1 3 1.

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

(上接第 119 页)

3 结论

实验确立乙醇溶剂提取法提取原花青素条件为乙醇浓度为 60%，提取温度为 50℃，提取时间 60 min。料液比为 1 : 7；铁盐催化比色法测定条件为在反应时间为 60 min，反应温度为 60℃，以 Fe³⁺ 作催化剂，正丁醇为反应介质，5 mL 浓盐酸酸性条件下，吸光度有最大值。

参考文献：

- [1] 奚洪民, 邹宪芝, 刘进邦, 等. 葡萄籽中低聚原花青素研究进展[J]. 化学世界, 2004, 12: 759-762.
- [2] 张长贵, 董加宝, 王祯旭. 原花青素及其开发应用[J]. 食品与药品, 2006(05A): 13-17.
- [3] 樊丽华. 原花青素及其开发应用[J]. 新疆大学学报, 2004, 2: 102-104.
- [4] Scalbert A. Plant Polyphenols: Synthesis, Properties, Significance [J]. Plenum Press, 1992: 259-280.
- [5] Roux D G, Bill M C. Phytochemistry of proanthocyanidins [J]. Nature, 1959, 183: 42-456.

Study on Extraction and Determination of Procyanidins From the Grape Seed

JU Guang-long , HONG Xin , JIN Zhi-xin

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Liaoning Jinzhou 121001, China)

Abstract: Extraction and determination of procyanidins from the grape seed were systematically studied. Effects of solid-to-liquid ratio, extraction agent concentration, extraction temperature, extraction time on extraction of procyanidins were investigated, and by orthogonal experiment the optimum extraction conditions were determined as follows: solid-to-liquid ratio 1 : 6, ethanol concentration 70%, extraction temperature 50℃, extraction time 60 min. The range analysis showed that the extraction temperature was major factor, the secondary factors were ethanol concentration, extraction temperature and solid-to-liquid ratio. The content of proanthocyanidins was determined by colorimetry with ferric ion as catalyst. Effects of reaction time, reaction temperature, reaction medium, acid type, acid concentration, ferric ion concentration and metal ion type on the absorbency were researched. Through experimental analysis, the optimum conditions were determined as follows: using n-butanol and 5 mL hydrochloric acid as reaction medium, 0.415 mol/L Fe³⁺ as a catalyst, reaction time 60 min, reaction temperature 60℃; under above conditions, the absorbency is the maximum.

Key words: grape seed ; procyanidins ; extraction ; determination