

文章编号: 1671-8909(2013)10-0005-05

表面活性剂的复配及其 在除油清洗中的应用

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,筛选出了适用于金属除油的表面活性剂: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 TX-10:MOA-5:FMES:LAB=4:1:3:1。将该配比的除油剂用于金属表面除油,最佳的除油温度(50~60)℃,除油时间控制在5 min。

关键词:金属;除油;表面活性剂;协同增效

中图分类号:TQ085.2 文献标识码:B

Composition and application of surfactants as degreasing agent

JIA Luhang

(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 TX-10:MOA-5:FMES:LAB=4:1:3:1. The degreasing temperature is (50~60)℃, degreasing time should be controlled in 5 min.

Key words: metal; oil-removal; surfactant; synergistic effect

表面活性剂由于其分子结构中同时具有亲水基和疏水基部分,作为除油剂的主要组分而得到广泛重视,在化学除油清洗中起着吸附、渗透、乳化、溶解、洗涤等作用^[1]。在除油过程中,由于所处理的元件材质和表面性质不同、油污种类多样化,工业除油

剂所用到的表面活性剂都是几种表面活性剂的复合物。不同的表面活性剂以恰当的比例复配后,表面活性剂的分子之间的化学键发生相互静电吸引或排斥作用,因而产生增效作用,应用效果比单独组分好,即具有协同效应(synergistic effect)^[2]。

收稿日期:2013-03-10

作者简介:贾路航(1985-),辽宁大连人,助理工程师,研究生,主要研究方向是精细化学品的合成及其应用与检测。

在表面活性剂的复配工作中,如何筛选适用于金属表面除油的表面活性剂,并将几种表面活性剂按适当的比例复配,是实现表面活性剂协同增效的关键。通过表面活性剂相互间协同效应,降低油-水界面张力,提高对油污的驱除与乳化作用,获得单一表面活性剂所不具有的独特性质,已经成为工业除油剂的主要发展方向^[3]。

本文首先测试并获得了表面活性剂的各种理化性能,并考察了单独用于除油剂的除油效果,根据除油要求、实验结果、成本等筛选出适用于除油表面活性剂,并通过一系列复配实验获得表面活性剂的最佳配比。

1 实验与测试

1.1 实验原料与药品

钢片(304号不锈钢片 无锡市耀佳特钢有限公司);标准圆帆布片(HG/T 2575—94 上海纺织工业技术监督所);齿轮润滑油(220号中国石化集团);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^[4-5]

1.3.1 渗透性的测试

参照AATCC 17—1980,将待测表面活性剂配成5 g/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20 mL待测表面活性剂与20 mL白矿油放入100 mL带塞量筒,震荡水浴机中剧烈震荡10 min,静止后观察油-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。

1.3.4 泡沫性能的测试

按照GB/T 7462—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。

1.3.5 除油性能测试

试片的材质:采用304号钢作为除油率实验用的试片。

试片规格:10 cm×10 cm,试片的厚度为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为 m (精确至 0.01 g) 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 η 计算公式为: $\eta = (m_1 - m_2) / (m_1 - m)$ 。

除油工艺: 参照 JB/T 4323.2—1999 水基金属清洗剂试验方法,按表面活性剂 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 °C,静置除油 3 min,取出钢片,用 40 °C 热风吹干水分并称重,按照上述公式计算除油率 η 。

1.3.6 化学耗氧量(COD)测试

实验采用 PASTEL-UV 多用途快速 COD 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 等。

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 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,除油率大小排序为 OP-10 > TX-10 > E-1310 > OP-7 > E-1307 > MOA-5 > MOA-9 > MOA-7 > MOA-3。

表 1 表面活性剂的性能与除油效果

表面活性剂种类	油点/ °C	渗透性/ s	乳化性/ s	分散指数 LSDP/%	泡沫高度/ mm	除油率/ %	COD/ (mg · L ⁻¹)
L-61	35	70	122	5.38	33	13	9 090
L-64	46	112	131	7.19	68	21	11 091
E-1307	65	7	566	1.93	172	39	8 550
E-1310	80	10	617	1.47	177	43	8 600
MOA-3	<30	60	385	4.01	95	28	11 800
MOA-5	<30	69	437	3.35	98	35	12 907
MOA-7	55	15	411	3.33	185	29	12 763
MOA-9	70	103	415	2.02	190	32	14 779
OP-7	50	95	532	2.83	192	41	15 800
OP-10	70	130	675	1.51	196	45	16 000
TX-10	65	140	601	1.66	191	44	16 320
SPAN-60	>80	>300	223	5.21	63	25	12 900
SPAN-80	>95	>300	169	4.90	75	27	13 100
TWEEN-60	>45	>300	216	3.78	122	20	6 700
TWEEN-80	>55	>300	253	3.06	127	23	6 900
JFC	40	12	206	5.17	181	25	11 300
6501	—	>300	113	7.09	253	17	6 500
LAB	—	2	67	5.57	307	9	13 098
SAS	—	2	52	6.30	300	6	7 700
AOS	—	>300	126	6.81	298	11	8 300
AES	—	>300	135	5.05	266	15	10 500
SDS	—	>300	51	7.13	311	7	6 650
FMES	—	57	317	2.53	95	26	11 000
RP-98	—	27	117	4.53	36	11	5 900

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。阴离子类除油率大小排序为 FMES > AOS > LAB > SDS > RP98 > AES > 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^[6]。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 较高、破坏环境的危害^[7]。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^[8]。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,但没有油点限制,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。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^[10]。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。

2.3 表面活性复配比例的优化

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 4.50g/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,实现了通过加强表面活性剂之间的优化,提高除油效率。

表 2 正交试验表 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	

2.4 温度与时间对除油效果的影响

为了进一步确定除油剂的最佳清洗温度和时间,分别就相同时间下清洗温度与除油效率的关系

和相同温度下清洗时间与除油效率的关系进行了试验,以 2.3 确定的最佳表面活性剂的配比作为除油剂各组分的用量,参照 1.3.5 除油性能测试方法进行除油实验。

通过表 4、表 5 可知,温度对除油影响较大,温度越高除油率越高,在相同的除油时间内,70 °C 条件

下除油率明显高于 50 °C 与 30 °C 条件下的除油;时间对除油影响较小,特别是在低温 30 °C 条件下,随除油时间增加除油率提高不明显,除油温度提高至 50 °C 和 70 °C 后,除油率随时间增加提高明显。最终可以确定除油时间控制在 5 min,而对于除油温度,选择(50 ~ 60) °C 的中温即可。

表 4 不同除油时间内的温度与除油率关系

%

时间	3 min			6 min			9 min			12 min		
	30 °C	50 °C	70 °C	30 °C	50 °C	70 °C	30 °C	50 °C	70 °C	30 °C	50 °C	70 °C
除油率	13.18	33.93	51.27	15.10	40.13	57.61	17.15	49.26	59.12	18.28	51.56	62.03

表 5 不同除油温度条件的时间与除油率关系

%

温度	20 °C			40 °C			60 °C			80 °C		
	3 min	5 min	7 min	3 min	5 min	7 min	3 min	5 min	7 min	3 min	5 min	7 min
除油率	5.90	6.31	6.88	18.10	21.55	22.05	45.16	49.27	50.61	51.09	73.17	75.73

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油点、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质量配比为 TX-10:MOA-5:FMES:LAB = 4:1:3:1。以该配比得到的除油剂 A,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。最终通过对该除油剂的应用试验,分析了温度、时间对除油效果的影响,确定了最佳的除油时间为 5 min,除油温度控制在(50 ~ 60) °C 即可。

参 考 文 献

- [1]朱走瑶,赵国玺. 表面活性剂的自组与洗涤[J]. 日用化学工业, 2001, 2(4): 25-27.
- [2]叶金鑫. 表面活性剂的协同作用及其在织物洗涤中的应用[J]. 现代纺织技术, 2002, 10(2): 43-45.
- [3]张彪,范伟莉. 表面活性剂在家用洗涤剂中的应用进

- 展[J]. 应用化工, 2008, 37(2): 205-210.
- [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]陈斌. 混合表面活性剂协同效应及实验验证[M]. 江南大学, 2008.
- [6]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.
- [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.