

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进行比较, 筛选出了适用于金属除油的壬基酚聚氧乙烯醚 TX-10 等表面活性剂。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, 最佳的除油温度为 50~60℃, 除油时间控制在 5min。

关键词: 金属 除油 表面活性剂 协同增效

doi :10.3969/j.issn.1008-553X.2013.06.011

中图分类号 :TQ649

文献标识码 :A

文章编号 :1008-553X(2013)06-0037-04

表面活性剂由于其分子结构中同时含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。以恰当的比例复配后, 表面活性剂分子之间的化学键发生相互静电吸引或排斥, 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]。

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。通过表面活性剂的协同效应, 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, 考查了单独使用的除油效果, 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# 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^[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 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, 振荡水浴机中剧烈振荡 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 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 的计算公式为:

$$W = [(M_1 - M_2) / (M_1 - M)] \times 100\%$$

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

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

种类	浊点 /℃	渗透性 /s	乳化性 /s	分散指数 LSDP /%	泡沫 /mm	除油率 /%	COD/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
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

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。首先以单一表面活性剂作为除油剂,在相同用量和相同实验条件下进行除油测试实验,并比较各自的除油效果,见表1。

通过对表1分析可知,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,不适合作为除油剂的主体成分;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的生产^[6]。综合泡沫、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值较高的缺点^[7]。E-1310综合性能优异,但在非离子表面活性剂中成本最高^[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]。

虽然阴离子表面活性剂除油性能差,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。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 复配配方的优化

在初步筛选的四种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。

以TX-10、MOA-5、LAB和FMES为因素,采用正交试验考查最佳除油条件,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
Table 2 Factors of orthogonal experiment

水平	因素			
	TX-10(g/L) (A)	MOA-5(g/L) (B)	LAB(g/L) (C)	FMES(g/L) (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

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,实现了表面活性剂配方的优化。

2.3 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2.2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,温度对除油效果影响较大,温度越高,除油率越高。在相同的除油时间内,70℃条件下除油率明显高于50℃与30℃条件下的除油率;时间对除油效果影响较小,特别是在低温30℃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℃和70℃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5min,而对于除油温度,选择50~60℃的中温即可。

3 结论

本文以非离子和阴离子表面活性剂复配的方法来

表 4 除油时间与除油率的关系

Table 4 The relationship between degreasing rate and different time

时间(min)	3			6			9			12		
温度(°C)	30	50	70	30	50	70	30	50	70	30	50	70
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 除油温度与除油率的关系

Table 5 The relationship between degreasing rate and different temperature

温度(°C)	20			40			60			80		
时间(min)	3	5	7	3	5	7	3	5	7	3	5	7
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

确定金属除油剂的配方。根据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表面活性剂为 TX-10、MOA-5、LAB 与 FMES。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 4.50g/L 用量的除油率即超过其它表面活性剂单独使用 5g/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 5min,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.□

Composition and Application of Surfactants as Degreasing Agent

JIA Lu-hang

(Shanghai Xihe Fine Chemical 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°C, degreasing time should be controlled in 5min.

Key words: metal oil-removal surfactant synergistic effect