

DOI:10.14173/j.cnki.hnhg.2023.05.004

粉状积碳清洗剂配方的设计与优化

赵亚雄

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要: 为了获得一种针对积碳的高效清洗剂, 通过正交试验和单因素实验分析了几种原料对积碳清洗效果的影响, 最终确定的粉状积碳清洗剂配方为: 羧乙基硫代丁二酸 CETSA 4%、伯烷基磺酸钠 PAS-80 3%、溶剂 A 2%、脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMEP 4%、乳化剂 TEXZO M800 1%、五水偏硅酸钠 25%、三聚磷酸钠 40%、纯碱 21%。

关键词: 积碳; 清洗剂; 羧乙基硫代丁二酸; 溶剂; 三聚磷酸钠

中图分类号: TQ649 文献标识码: A 文章编号: 1003-3467(2023)05-0019-04

Design and Optimization of Powdered Carbon Deposition Cleaning Agent Formula

ZHAO Yaxiong

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

Abstract: In order to obtain a high efficient cleaning agent for carbon accumulation, the influence of several raw materials on the cleaning effect of carbon accumulation is analyzed by orthogonal experiment and single factor experiment. Finally, the formulation of powdered carbon accumulation cleaning agent is determined as carboxyethyl thiosuccinic acid CETSA 4%, penetrant PAS-80 3%, solvent A 2%, fatty acid methyl ester ethoxylated phosphate FMEP 4%, M800 1%, sodium metasilicate 25%, sodium triphosphate 40% and soda ash 21%.

Key words: carbon deposition; cleaning agent; carboxyethyl thiosuccinic acid; solvent; sodium triphosphate

金属表面的积碳是设备在长时间运行时, 燃料、润滑油等在高温条件下氧化而形成的沥青、稠油和碳灰混合物, 多积聚在点火系统、火花塞、气门和喷油器上^[1]。积碳导热性能差, 不仅阻碍了设备内部所产生热量的散热, 还堵塞机器零部件孔眼, 积碳严重时, 不但使机器设备的运行效率降低, 还会引起零部件的加速磨损, 因此需要定期对设备表面沉积的积碳进行清洗^[2]。

为了获得一种高效积碳清洗剂, 以软化积碳能力较强的羧乙基硫代丁二酸 CETSA、溶剂 A, 对金属缓蚀作用明显的脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMEP、乳化剂 TEXZO M800 以及渗透剂伯烷基磺酸钠 PAS-80 5 种原料为清洗剂的液体组分, 并复配

对积碳溶解力较强三聚磷酸钠和偏硅酸钠, 最终获得性能优异的粉状积碳清洗剂。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

试剂与材料: 脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMEP、羧乙基硫代丁二酸 CETSA、伯烷基磺酸钠 PAS-80、脂肪酸甲酯与丙烯酸共聚物 TEXZO M800, 工业级, 上海喜赫精细化工有限公司; 溶剂 A, 工业级, 海南中联石化能源有限公司; 五水偏硅酸钠、三聚磷酸钠, 分析级, 上海清奈实业有限公司; 铝合金片, 规格 80 mm × 80 mm × 4 mm, 镇江凯越金属制品有限公司。

收稿日期: 2023-01-28

作者简介: 赵亚雄(1980—), 男, 硕士, 从事工业清洗剂的研发与应用工作, 电话: 13761109069。

仪器: DFA - C 电子分析天平, 陕西德祥实验设备有限公司; RHBX 型小型金属摆洗机, 北京金洋万达科技有限公司; SX3 型箱式电阻炉, 上海本亭仪器有限公司。

1.2 积碳的制备

将工业凡士林 2 份、汽油 1 份、润滑油 3 份、液压油 2 份、碳粉 0.5 份、硅藻土 0.5 份混合搅拌均匀。将准备好干净的铝合金试片, 经吹砂打磨处理后, 用乙醚浸泡洗净并烘干, 准确称重 m_0 。将铝合金试片浸入自制油污浸泡 5 min, 放入箱式电阻炉于 900 °C 烧制 30 min, 表面油污完全碳化后取出冷却, 准确称重 m_1 。

1.3 积碳的清洗

将附着有积碳的铝试片置入摆洗机, 清洗温度 80 °C, 浸泡 10 min 后摆动清洗 5 min。将清洗后的铝合金试片晾干后称重记为 m_2 , 并计算积碳清洗率, 计算方法见式(1)。

$$n = [1 - (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)] \times 100\% \quad (1)$$

其中: n , 积碳清洗率, %; m_0 , 试片原质量, g; m_1 , 附着积碳后试片的质量, g; m_2 , 清洗后试片的质量, g。

1.4 腐蚀性测试

铝合金试片经吹砂打磨处理后用乙醚浸泡洗净, 放置在 100 °C 的烘箱中干燥 10 min 后取出, 冷却至室温后称其质量为 m_3 。称重后, 将涤纶线牢固地固定在铝合金片上, 将该铝合金片吊在 250 mL 的烧瓶中, 试片与烧瓶底距离约 5 cm。将制备的清洁溶液倒入烧瓶中并恒温保持 80 °C 放置 24 h。取出铝合金试片后, 用蒸馏水洗净热风吹干。取下涤纶线并再次称重, 记为 m_4 , 计算方法见式(2)。

$$v = (m_3 - m_4) / s \cdot t \quad (2)$$

其中: v , 腐蚀速度, mg/(m² · h); m_3 , 试片原质量, mg; m_4 , 腐蚀试验后试片的质量, mg; s , 试片的总面积, m²; t , 腐蚀实验时间, h。

2 结果与讨论

2.1 正交试验的设计

积碳是在高温条件下形成, 其外表坚硬, 与金属表面的附着力大, 仅能溶于具有硫或氮结构的溶剂中^[3]。羧乙基硫代丁二酸 CETSA 具有硫基, 有类似于二硫化碳的结构, 极性与积碳相似, 对结构紧密的积碳具有明显的软化作用^[4]。溶剂 A 环保、低毒, 是多种溶剂经对比实验筛选出, 对积碳清洗效果最

为理想的一种溶剂单体, 分子结构中带有—C—N—结构, 易使带有阳离子积碳类物质溶剂化的非质子极性溶剂, 能显著降低金属的表面张力, 增加清洗液与金属表面间接触, 加速碳层的疏松和逐层剥落。伯烷基磺酸钠 PAS - 80 相对分子质量小, 润湿与渗透力强, 可以渗透进入积碳与金属的表面, 减弱污垢与金属表面的结合力, 对于沟槽角落、缝隙处积碳去除效果明显, 可以加快清除积碳的速度^[5]。乳化剂 TEXZO M800 是强力乳化剂, 对积碳的液体油污成分清洗效果明显。在积碳清洗过程中, 缓蚀性能也是清洗液的重要考察指标, 没有缓蚀性的清洗液会对设备腐蚀严重, 缩短机器设备使用寿命, 特别是有些功能性镀层仅几十个微米的厚度, 很容易在清洗过程中受损生锈, 因此在配方中需要选择对金属缓蚀性能较好的磷酸酯类阴离子型表面活性剂 FMPEP 作为清洗剂的缓蚀成分。

以羧乙基硫代丁二酸 CETSA(A)、伯烷基磺酸钠 PAS - 80(B)、溶剂 A(C)、脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMPEP(D)、乳化剂 TEXZO M800(E) 为积碳清洗剂的主要成分, 设计正交试验因素水平见表 1, 分别按照 1.3 和 1.4 实验方法测试不同组合的清洗性能和腐蚀速率, 各因素的极差分析见表 2、表 3。

表 1 正交试验因素水平表

水平	用量/(g · L ⁻¹)				
	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4

2.2 各因素对积碳清洗率的影响

由表 2 可知, 对积碳清洗率的影响因素排序为: 羧乙基硫代丁二酸 CETSA > 溶剂 A > 脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMPEP > 伯烷基磺酸钠 PAS - 80 > TEXZO M800。积碳带有正电荷, 对金属表面的吸附力较强, 并具有较高的化学稳定性, CETSA 在碱性条件下生成羧酸钠, 具有供电子的能力, 能中和积碳所带正电荷, 促进积碳溶解, CETSA 对积碳的清洗影响最为明显。溶剂 A 是具有强极性的小相对分子质量的化合物, 渗透力强, 容易进入大分子链段间隙, 并使积碳中的高聚物溶胀或溶解, 由于其含有疏水功能团—C—N—结构, 能够溶解油性化合物, 从内部瓦解积碳, 使其失去与金属结合的能力。脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMPEP 是由脂肪酸甲酯

表 2 正交试验结果

项目	A	B	C	D	E	除积碳率	腐蚀速率
						/%	/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
1	1	1	1	1	1	22.26	50.17
2	1	2	2	2	2	30.55	43.32
3	1	3	3	3	3	34.82	17.55
4	1	4	4	4	4	38.47	7.97
5	2	1	2	3	4	51.72	9.15
6	2	2	1	4	3	50.90	9.50
7	2	3	4	1	2	53.18	39.01
8	2	4	3	2	1	52.36	41.53
9	3	1	3	4	2	56.72	10.17
10	3	2	4	3	1	57.58	45.77
11	3	3	1	2	4	53.49	11.10
12	3	4	2	1	3	53.30	67.75
13	4	1	4	2	3	61.27	22.96
14	4	2	3	1	4	62.64	16.15
15	4	3	2	4	1	63.91	5.33
16	4	4	1	3	2	61.35	20.52

表 3 正交试验极差分析

项目	A	B	C	D	E
除积碳率/%					
均值 1	31.525	47.992	47.000	47.845	49.027
均值 2	52.040	50.412	49.870	49.418	50.450
均值 3	55.273	51.350	51.635	51.367	50.072
均值 4	62.292	51.370	52.625	52.500	51.580
极差	30.767	3.378	5.625	4.655	2.553
腐蚀速率/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$					
均值 1	29.753	23.112	22.822	42.770	35.700
均值 2	24.797	28.685	30.887	29.727	28.255
均值 3	33.198	18.247	21.350	23.247	28.940
均值 4	16.240	33.943	28.928	8.242	11.092
极差	16.958	15.696	9.537	34.528	24.608

聚氧乙烯醚 FMEE 经磷酸酯化得到的一种新型阴离子表面活性剂,具有非离子表面活性剂对矿物油脱脂能力强的特点,设备表面的积碳往往混合有一定比例的液状油类污垢,FMEE 对液态的矿物油去除效果明显,将油污乳化为水包油(O/W)型的乳液,易于脱离金属表面,对硬质积碳的清除也有较大辅助作用^[6]。伯烷基磺酸钠 PAS-80 和 TEXZO M800 对积碳的清洗效果影响较小。

2.3 各因素对铝合金腐蚀速率的影响

由表 3 可知,对铝合金腐蚀速率的影响因素排序为脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMEE > TEXZO

M800 > 羧乙基硫代丁二酸 CETSA > 伯烷基磺酸钠 PAS-80 > 溶剂 A。脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMEE 在结构上具有甲酯和磷酸酯两个酯基结构,具有良好的耐强碱、耐盐、抗静电性,同时是一种阴离子型缓蚀剂,特别是在强碱环境下具有优异的金属缓蚀能力,适用于铝合金、不锈钢、铸铁等材质的碱性清洗,对铝合金的抗腐蚀影响最为明显^[7]。TEXZO M800 结构中的—CO—NH₂ 可以充当配位体与铁、铝等金属离子形成螯合物沉积于金属表面;另一端非极性基团则定向排列于水相或气相中,完全覆盖整个金属表面形成一层疏水膜,起到保护与缓蚀作用,因此 TEXZO M800 也具有优异的金属缓蚀作用,对铝合金的清洗抗腐蚀性影响也较大^[8]。羧乙基硫代丁二酸 CETSA 本身并没有缓蚀作用,由于其清洗能力较强,导致金属表面过度清洁,直接暴露于工作液或空气中,会加速金属的腐蚀,对金属的抗腐蚀性能影响也较大。伯烷基磺酸钠与溶剂 A 对金属的腐蚀影响较小。

根据正交试验各因素对积碳清洗和腐蚀速率的影响,并参考对积碳清洗效果较好和腐蚀速率较低的 15 号实验,将羧乙基硫代丁二酸 CETSA、溶剂 A、脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMEE、伯烷基磺酸钠 PAS-80、TEXZO M800 5 种原料的用量分别设计为 4、3、2、4、1 g/L 作为积碳清洗剂的最佳配比。

2.4 碱剂对积碳清洗的影响

积碳具有多个羟基酸的结构,在碱性条件下容易分解成沥青质、焦油,碱性物质如偏硅酸钠、三聚磷酸钠、片碱都有助于积碳的软化与去除。考虑到清洗的同时,尽量减少对金属表面的腐蚀,选择弱碱性并对金属有一定缓蚀作用的偏硅酸钠和三聚磷酸钠作为积碳清洗剂的碱剂组分,其中偏硅酸钠可以促进金属表面的钝化以及在金属表面形成不溶性的沉淀膜,是铝和铝合金的特效缓蚀剂,同时对钢铁和有色金属有一定的防护作用。三聚磷酸钠对钙、镁、铁等有强烈的螯合能力,并在金属表面上形成一层致密的保护膜,从而阻止金属表面进一步被腐蚀。

将羧乙基硫代丁二酸 CETSA、伯烷基磺酸钠 PAS-80、溶剂 A、脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMEE、TEXZO M800 5 种原料的用量分别为 4、3、2、4、1 g/L,配制成积碳清洗工作液,添加不同质量的三聚磷酸钠和偏硅酸钠,按照 1.3 实验方法,测试积碳的清洗效果,分析碱剂用量对清洗效果的影响。结果见图 1。

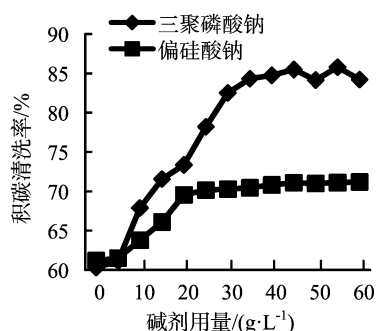


图1 碱剂用量对清洗率的影响

由图1可知,三聚磷酸钠和偏硅酸钠都可以提高积碳的清洗率,三聚磷酸钠的提升效果比较明显,当用量在40 g/L时,积碳的去除率可以提高至85%,三聚磷酸钠具有很强的表面活性,对脱落的积碳粒子及油滴具有分散、乳化、增溶的作用,并且与其他种类的表面活性剂有显著的协同效应^[9]。偏硅酸钠pH值的缓冲能力强,对积碳的清洗也有提升作用,当偏硅酸钠用量达到25 g/L,清洗率提高至70%,继续提高偏硅酸钠的用量,积碳的去除率几乎没有提高^[10]。最终确定三聚磷酸钠用量为40 g/L,偏硅酸钠用量为25 g/L时有最佳的积碳去除率。根据实验得出几种原料的最佳用量,确定了粉状积碳清洗剂配方见表4。

表4 粉状积碳清洗剂配方

类别	名称	配方比例/%
表面活性剂	喜赫 CETSA	4
渗透剂	喜赫 PAS-80	3
溶剂	溶剂 A	2
缓蚀剂	喜赫 FMPEP	4
缓蚀剂	TEXZO M800	1
碱剂	偏硅酸钠	25
碱剂	三聚磷酸钠	40
填充剂	纯碱	21

2.5 积碳清洗剂的制备

液体组分的制备:开动搅拌机,将40 kg 羧乙基硫代丁二酸 CETSA、30 kg 伯烷基磺酸钠 PAS-80、20 kg 溶剂 A、40 kg 脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMPEP、10 kg TEXZO M800 五种原料投入反应釜中,在200 r/min 转速下搅拌至完全溶解。

粉状积碳清洗剂的制备:在双螺旋搅拌器中投料250 kg 五水偏硅酸钠,加入140 kg 液体料,搅拌

5 min 后,投入400 kg 三聚磷酸钠,搅拌10 min 后,继续投料210 kg 纯碱,搅拌8 min,最终得到微黄色流动性粉末状积碳清洗剂。

3 结论

①羧乙基硫代丁二酸 CETSA 对积碳的清洗效果影响最明显,其次是具有—C—N 结构的溶剂 A,对积碳清洗效果影响也较为明显;脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMPEP 在碱性条件下对铝合金有良好的缓蚀性能,对铝合金的腐蚀速率影响较大。②三聚磷酸钠和五水偏硅酸钠都可以提高表面活性剂清洗积碳的效果,三聚磷酸钠用量40 g/L 时积碳的清洗率由60% 提高至86%, 助洗效果明显。③最终确定粉状积碳清洗剂的配方为羧乙基硫代丁二酸 CETSA4%、伯烷基磺酸钠 PAS-80 3%、溶剂 A2%、脂肪酸甲酯乙氧基化物磷酸酯 FMPEP4%、乳化剂 TEXZO M800 1%、五水偏硅酸钠 25%、三聚磷酸钠 40%、纯碱 21%。

参考文献:

- [1] 陈红,朱宝伟,古龙.一种环保型发动机油污清洗剂的配制研究[J].化学试剂,2020,42(5):612-615.
- [2] 李洋.GDI 喷油器积碳探索实验研究[D].上海:上海交通大学,2019.
- [3] 袁杰,周云龙.积碳对发动机性能的影响及处理分析[J].现代工业经济和信息化,2020,10(8):84-86.
- [4] 李海洋,刘满辉.羧乙基硫代丁二酸的合成以及在酸性皂洗工艺中的应用[J].国际纺织导报,2012,40(7):43-44,47.
- [5] 贾路航.表面活性剂的复配及其在除油清洗中的应用[J].安徽化工,2013,39(6):37-40.
- [6] 徐星喜.阴离子表面活性剂的应用与创新[J].中国洗涤用品工业,2012(8):46-50.
- [7] 林凯.高铁列车中性清洗剂的配方设计与优化[J].清洗世界,2022,38(7):29-32.
- [8] 唐安喜.二元催化剂在脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 合成中的应用[J].中国洗涤用品工业,2022(2):34-39.
- [9] 林凯.复配表面活性剂在轮胎自洁素中的应用[J].云南化工,2022,49(8):36-39.
- [10] 王成信.酒店布草清洗剂的研发与配方设计[J].中国洗涤用品工业,2022(7):34-39.