

低温高效低泡水基冷轧铝板清洗剂的研究与开发

李高峰

(诸暨康星化工科技股份有限公司, 浙江 诸暨 311800)

摘要: **目的** 解决冷轧铝板在冬季常温清洗中, 由于水温低造成水基清洗剂洗净率低、易发泡等问题。**方法** 在 3 ℃ 下研究了两种嵌段醇醚非离子表面活性剂的复配体系的去污性能及其清洗液的泡沫行为, 以及羧酸胺缓蚀剂、烷基磷酸酯 OPS75E 的复配体系对钢材、铝材的缓蚀作用。**结果** 开发了一种在低温下低泡、高效的水基铝板带清洗剂, 最佳配方 (以质量分数计): 无水偏硅酸钠 0.8%~2%, 葡萄糖酸钠 5%~8%, 羧酸胺缓蚀剂 2%~4%, OPS75E 1%~3%, PAA 1%~3%, 有机胺酯 TPP 3%~5%, NF7305 5%~8%, RPE3110 2%~4%, 水 63%~80.2%。在 3 ℃ 及以上温度下, 该清洗剂无泡, 且能有效抑制清洗中由于油污皂化引起的泡沫, 使用浓度 3%、清洗时间 2 min 时, 对冷轧铝带洗净率可达 99% 以上。**结论** 该清洗剂清洗效果较好, 对碳钢、铝材有很好的缓蚀性能, 各项性能符合 JB/T 4323.1—1999 标准。

关键词: 低温; 低泡; 缓蚀; 水基清洗剂; 冷轧铝板

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0290-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.045

Research and Development of High Efficiency Low Foam Water-based Cleaning Agent at Low Temperature for Cold-rolled Aluminum Sheet

LI Gao-feng

(Zhuji Chem Clean Co. Ltd, Zhuji 311800, China)

ABSTRACT: The work aims to improve cleaning rate under low temperature and reduce foaming of water-based cleaning agent for cold-rolled aluminum sheet in winter. The cleaning rate and foam behavior of the system mixed with two kinds of block ether nonionic surfactant were studied at 3 ℃. In addition, the effects of compound system mixed with carboxylic acid amine corrosion inhibitor and alkyl phosphate OPS75E on steel and aluminium products were investigated as well. A water-based cleaning agent featuring in low foam at low temperature and high efficiency was developed, the optimum formula (on the basis of mass fraction) was: anhydrous sodium metasilicate 0.8%~2%, sodium gluconate 5%~8%, carboxylic acid amine corrosion inhibitor 2%~4%, OPS75E 1%~3%, PAA 1%~3%, TPP 3%~5%, NF7305 5%~8%, RPE3110 2%~4% and water 63%~80.2%. At the temperature above 3 ℃, it did not foam and could inhibit foam caused by oil stain saponification during the cleaning process. The cleaning rate on cold-rolled aluminium strip was over 99% provided with applied concentration of 3% and cleaning time of 2 min. The cleaning agent has favorable cleaning effect, exhibits excellent corrosion inhibition on carbon steel and aluminium products, and its properties meets the standard JB/T 4323.1—1999.

收稿日期: 2017-03-27; 修订日期: 2017-04-20

Received: 2017-03-27; Revised: 2017-04-20

作者简介: 李高峰 (1980—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为表面活性剂的应用及工业清洗剂的研发。

Biography: LI Gao-feng (1980—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: application of surfactant and study of industrial cleaning agent.

KEY WORDS: low temperature; low foam; corrosion inhibition; water-based cleaning agent; cold-rolled aluminum sheet

铝板带冷轧过程中, 会有铁粉、铝粉、油污等沉积在铝带的高温表面, 形成牢固的污垢^[1], 对后续加工危害很大^[2-3]。因此一般会在冷轧后或电镀、涂装等表面处理前, 增设清洗线。目前市售的水基清洗剂在冬季用于常温清洗时, 普遍存在洗净率低、易发泡等问题, 泡沫为清洗工艺带来许多不利因素^[4,5]。有机硅消泡剂虽然可暂时快速消泡, 但其复配性差, 清洗中易析出, 不仅消泡作用降低, 甚至堵塞阀门或喷头, 且其所含的乳化剂在有机硅被清洗液包裹后, 会引起更多的泡沫, 对去污力有负面影响^[6]。本研究根据 JB/T 4323.1—1999《水基金属清洗剂》的各项要求, 结合生产实际, 开发了一种不含有机硅消泡剂、在 3℃ 下高效低泡且缓蚀性好的水基清洗剂, 并且在国内多家大型生产企业获成功应用。

1 实验

1.1 试样及前处理

按 JB/T 4323.2—1999《水基金属清洗剂》试验方法, 分别用冷轧油、导轨油、防锈油(取自加工现场)制作 Q235 钢(50 mm×25 mm×(2~3) mm, 江苏江都市建华仪器仪表厂)、HT300 铸铁(50 mm×25 mm×(3~5) mm, 天津滨海金永金属试片有限公司)、LY12 铝(50 mm×25 mm×(3~5) mm, 天津滨海金永金属试片有限公司)的染污试片。用现场取回未清洗的冷轧铝板(1 系、3 系、5 系、6 系、7 系、8 系铝板带, 各型铝板的化学组成等各项指标符合 GB/T 3880.1—2006《一般工业用铝及铝合金板、带材 第 1 部分一般要求》)加工成尺寸为 80 mm×120 mm 的铝板试片, 顶部穿孔, 并编码为 1-175(1-175 中第一个 1 代表试片材质为 1 系铝板, 175 代表试片编号)。

1.2 清洗剂的研制试验

1.2.1 基础配方

基础配方以质量分数计为: 羧酸胺 5%, 表面活性剂 5%, 无水偏硅酸钠 3%, 葡萄糖酸钠 6%, PAA 3%, OPS75E 2%, 余量全部为水。

根据相关文献^[7-11]选用特定结构的低泡表面活性剂: B-174(ADEKA)、Plurafac LF431(BASF)、SKYIN 2445(Clariant)、Tergitol L62E(Dow)、Marlavet 5056(Sasol)、TAE56(太原卓能精细化工)、DP561(青岛长兴化工)、L501E 和 L581F(深圳恒纬祥)、NF7305(自制)。另外选用聚醚类抑泡或消泡型表面活性剂: LG-126(ADEKA)、Pluronic PRE3110、Plurafac TXO、Plurafac Supra(BASF)、Genapol ED3060(Clariant)、

ME9 和 ME12(太原卓能精细化工)。为防止污垢再沉积, 加入分散剂 PAA^[12]。羧酸胺对钢材有较好的缓蚀作用^[13], 烷基磷酸酯 OPS75E(Clariant)对铝材有很好的缓蚀作用, 且使体系的 pH 值有较大的缓冲空间^[14]。

1.2.2 配方优化实验

按试验配方配制清洗剂及其 3% 的工作液, 依据 JB/T 4323.2—1999 进行试验:

1) 测试工作液在 3℃ 下的泡沫情况。准确量取 30 mL 工作液于 100 mL 的具塞量筒(截面积 4.9 cm²)中, 盖塞, 置于温度恒定为 3℃ 的冰柜中, 用 HVS-10M 垂直振荡器(振幅 6 cm, 频率 120 次/min)振荡 1 min 后, 打开量筒塞排气, 再盖好塞子, 将具塞量筒置于冰柜中静置, 观察量筒内工作液的泡沫情况。根据工作液的泡沫高度及消泡速度, 来筛选低泡表面活性剂。

2) 3℃ 下测试工作液对冷轧油、导轨油、防锈油的去污性能及清洗液的泡沫情况。向具塞量筒中的试液逐次滴加待测油污至 3.0 g, 每滴加 0.2 g, 即做振荡实验, 观察清洗液的泡沫情况和乳液均匀性、稳定性及其与量筒壁的附着情况。根据清洗液泡沫及油污分散情况确定低泡表面活性剂与抑泡表面活性剂的复配体系。

3) 3℃ (通过在常温(约 10℃)清洗液中加入清洗液冷冻形成的冰块来调节温度)下, 用 RHBX 全自动摆洗机对 1.1 小节中的染污试片清洗 2 min、漂洗 1 min, 干燥, 计算洗净率。根据洗净率确定清洗助剂的使用浓度。

4) 测试清洗剂对材料的缓蚀情况, 确定缓蚀剂及其用量。

1.3 测试与表征

1) 用喷淋试验机(杭州海源表面工程有限公司, 清洗槽 25 L, 截面积 17 dm²)对 1.1 小节中的染污试片进行清洗试验, 清洗剂质量浓度 3%, 在 3℃、喷淋压力 0.1 MPa 下, 清洗 2 min, 然后用清水漂洗 1 min。计算洗净率并考察缓蚀性。

2) 在 1) 的试验条件下, 对 1.1 小节中的铝板试片进行喷淋清、漂洗, 根据漂洗后被连续水膜覆盖的铝板试片面积占总面积的百分率, 确定清洁程度。连续清洗 8 h, 每 0.5 h 测试清洗液泡沫高度, 来表征其对铝板的缓蚀性能。铝板试片清洗后, 在 3℃ 和 40℃ 的工作液中浸泡 2 d, 同时将刚清洗并干燥的铝板试片于 3℃ 和 40℃ 放置 15 d, 观察试片表面缓蚀情况。用电子显微镜观察试片表面清洁及缓蚀情况; 用 LECO CS844 碳流分析仪测试铝板试片表面残碳量。

2 结果与讨论

2.1 清洗剂配方的确定

2.1.1 表面活性剂对去污及泡沫的影响

按 1.2.1 小节中基础配方配制含不同低泡表面活性剂的清洗剂样品及其 3% 的工作液, 根据 1.2.2 小节中试验 1) 考察各样品工作液的泡沫情况。样品在 NF7305 工作液中, 3 ℃ 时无泡(起始泡沫高度约 6 mm, 瞬间消退; 其余工作液泡沫起始高度均显著高出此值, 且消泡速度较慢)。3 ℃ 下按照 1.2.2 小节中试验 2), 分别在此工作液中滴加冷轧油、导轨油、防锈油, 进行振荡实验。结果发现除防锈油外, 其余 2 种油污均会引起清洗液泡沫增大, 但清洗液对 3 种油污都表现出较好的分散、清洗作用, 清洗均匀, 不挂壁。为使清洗剂对导轨油、冷轧油等油污的清洗中实现低泡或无泡, 在配方中加入 1.2.1 小节中的抑泡表面活性剂^[15,16], 对含抑泡表面活性剂的样品工作液再进行上述试验, 发现 Genapol ED3060、RPE3110 对上述几种油污抑泡效果好, 且在此配方中 RPE3110 不影响体系的去污效果。进一步经过试验确定, RPE3110 最佳用量为 2%~4%。

2.1.2 洗涤助剂对去污性能的影响

按配方(羧酸胺缓蚀剂 2%、NF7305 5%、RPE3110 3%、无水偏硅酸钠、余量为水)配制无水偏硅酸钠添加量不同的清洗剂, 并配其 3% 的工作液, 按 1.2.2 小节中试验 3) 对不同油污的染污试片进行摆洗试验。结果表明, 加入无水偏硅酸钠后, 样品洗净率显著提高, 且随着添加量的增加洗净率增大。但偏硅酸钠用量大于 2% 时, 清洗后试片会出现白色印迹, 且添加量越大印迹越明显; 当添加量在 0.8%~2% 时, PAA 添加量为 1%~3% 时, 洗净率可达 99% 以上, 漂洗无残留。葡萄糖酸钠是常用的水质稳定剂和助剂, 且对黑色金属有良好的缓蚀性能^[17,18], 当其添加量为 5%~8%, TPP (有机胺酯, 深圳新威科技有限公司) 添加量为 3%~5% 时, 可以有效提高产品的抗硬水性能及去除铝板表面黑灰、粉末的性能。

2.1.3 缓蚀剂对钢材及铝材的保护作用

按配方(羧酸胺缓蚀剂 2%、NF7305 5%、RPE3110 3%、无水偏硅酸钠 1%、PAA 3%、TPP 5%, 葡萄糖酸钠 8%, 余量为水)配制清洗剂, 并配制其 3% 工作液, 进行 1.2.2 小节中试验 4)。结果发现, 工作液对 Q235 钢、HT300 缓蚀为 0 级, 但对 LY12 铝为 2 级。因此考虑加入烷基磷酸酯衍生物 OPS75E 铝缓蚀剂, 经试验确定, 当 OPS75E 添加量为 1%~3% 时, 所得清洗剂对铝材的缓蚀均 0 级。

2.1.4 低温高效低泡水基冷轧铝板清洗剂配方的确定及其理化性能

低温低泡缓蚀型水基冷轧铝板清洗剂(记为

DWWP41) 的最佳配方为: 水 63%~80.2%、无水偏硅酸钠 0.8%~2%、葡萄糖酸钠 5%~8%、羧酸胺缓蚀剂 2%~4%、OPS75E 1%~3%、PAA 1%~3%、TPP 3%~5%、NF7305 5%~8%、RPE3110 2%~4%。DWWP41 为浅黄色透明液体, 无刺激性气味, 浊点 39 ℃, 在 35 ℃ 下放置 30 d、-5 ℃ 放置 30 d, 外观无变化。

2.2 清洗剂性能的评价

2.2.1 喷淋试验结果

配制 DWWP41 (水 73%、无水偏硅酸钠 3%、葡萄糖酸钠 6%、羧酸胺缓蚀剂 3%、OPS75E 2%、PAA 3%、TPP 5%、NF7305 6%、RPE3110 3%) 及其 3% 工作液, 对 1.1 小节中的染污试片按照 1.3 小节中试验 1) 进行试验。结果表明, DWWP41 对染污试片洗净率 99.6% 以上, 测试过程无泡, 对试片无腐蚀, 且试片干燥后, 室温放置 10 d, 无变色。用 DWWP41 工作液对 1.1 小节中的铝板试片按照 1.3 试验 2) 测试, 试片冲洗后水膜面积达 98% 以上, 试片表面残炭量小于 0.0040 mg/dm²。1.1 小节中编码为 1-175 的 1 系铝板试片清洗前、后的表面形貌见图 1。可看出, 清洗前试片表面有较重污垢, 水冲后表面不能形成连续水膜; 经 DWWP41 清洗、清水冲洗后, 连续水膜全覆盖试片表面, 干燥后试片表面光亮均匀。

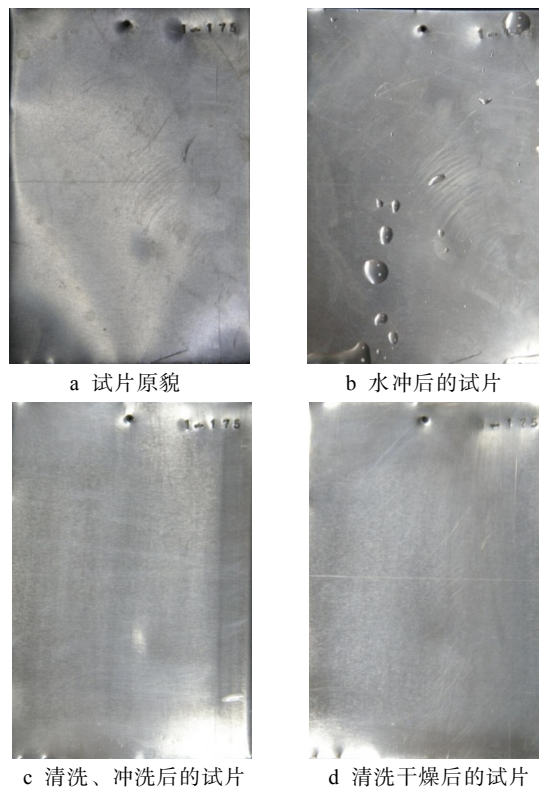


图 1 铝板试片清洗前后的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of cold-rolled aluminum sheet before and after cleaning: a) original appearance of test piece, b) water-washed test piece, c) washed or rinsed test piece, d) test piece dried after cleaning

图 2 为采用光学显微镜在试片右下角位置观察到的清洗前后的表面形貌。可以看出,清洗前试片表面覆盖了较重的污垢,清洗后试片表面洁净光亮。高硬度水质下,清洗过的铝板试片没有水痕;连续清洗 8 h,清洗液表面没有堆积泡沫。

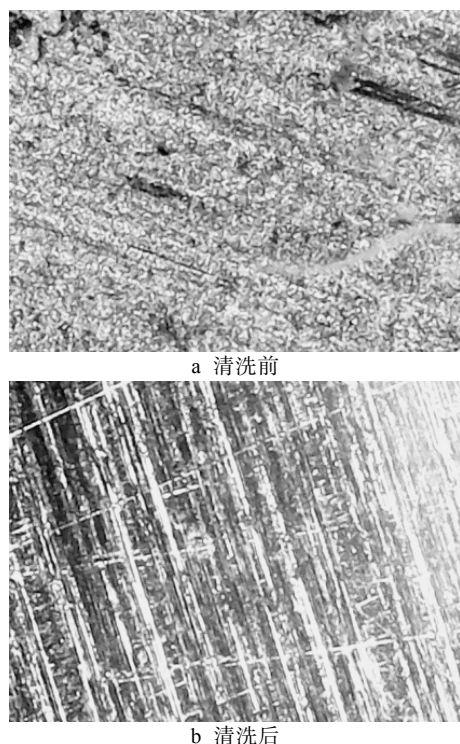


图 2 光学显微镜下 (800×) 观察到的试片清洗前后的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of test piece before (a) and after cleaning (b) observed with an optical microscope (800×)

2.2.2 生产现场对铝板材的清洗及缓蚀效果

DWWP41 在国内多家大型用户生产现场应用。清洗条件:冷轧铝板以 200 m/min 速度分别经过清洗槽(长 2.4 m)和漂洗槽(长 2.4 m),喷淋压力 4~6 MPa,清洗剂使用浓度 3%,清洗、漂洗温度均为常温(冬季,水温约 5~10℃)。

使用效果:使用周期内(15 d),清洗过程无泡;清洗线输出的铝带表面被连续水膜覆盖面积达 96% 以上;铝带干燥后,用脱脂棉擦拭铝带表面,脱脂棉上无印迹;铝带在清洗液中浸泡 2 d 以及已清洗铝板试片常温室内存放 10 d,保持光亮。

3 结论

1) 实验选定了具有良好渗透性、分散性的表面活性剂及各种功能性清洗助剂,研发了低温下高洗净率的水基冷轧铝板带清洗剂,配方中各组分均为环境友好型。

2) 低泡表面活性剂与抑泡表面活性剂复配,使

清洗剂实现了低温下低泡且能有效抑制油污引起的泡沫。不含有机硅消泡剂,避免了其对清洗的不利影响。

3) 选用合适的缓蚀剂组合,对碳钢、铸铁、铝材均具有良好的缓蚀作用。

参考文献:

- [1] 安静. 带钢表面残铁对连续热镀锌的影响[J]. 中国科技博览, 2011(4): 2.
AN Jing. Influence of Cold-rolled Strip Surface Residual Iron Powder on Hot-dip Galvanization[J]. China Packaging Science and Technology Review, 2011(4): 2.
- [2] 李九岭, 郑洪道, 汪晓林. 冷轧带钢表面污染物及其对热镀锌的影响[J]. 武钢技术, 2006, 44(3): 36-39.
LI Jiu-ling, ZHENG Hong-dao, WANG Xiao-lin. Influence of Cold-rolled Strip Surface Contaminants on Hot-dip Galvanization[J]. Wuhan Iron and Steel Corporation Technology, 2006, 44(3): 36-39.
- [3] 石志想, 何卫平. 飞机外表面用清洗剂使用性能分析[J]. 装备环境工程, 2016, 13(1): 51-56.
SHI Zhi-xiang, HE Wei-ping. Performance of Cleaners for Aircraft Surface[J]. Equipment Environment Engineering, 2016, 13(1): 51-56.
- [4] 李高峰. 低泡表面活性剂及其在工业清洗剂中的应用[J]. 清洗世界, 2015, 31(7): 28-32.
LI Gao-feng. Low Foam Surfactant and Application in Industrial Cleaning[J]. Cleaning Word, 2015, 31(7): 28-32.
- [5] BOOS J, DRENCKHAN W, STUBENRAUCH C. On How Surfactant Depletion during Foam Generation Influences Foam Properties[J]. Langmuir, 2012, 28(25): 9303-9310.
- [6] 孙晓云, 陈顺娥, 陈民桥. 消泡剂对合成洗涤剂去污作用影响的研究[J]. 日用化学工业, 1981(6): 6-8.
SUN Xiao-yun, CHEN Shun-e, CHEN Min-qiao. Study on Defoaming Agent Influence of Synthetic Detergent Decontamination[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 1981(6): 6-8.
- [7] MICHEAU C, BAUDUIN P, DIAT O, et al. Specific Salt and pH Effects on Foam Film of a pH Sensitive Surfactant[J]. Langmuir, 2013, 29(27): 8472-8481.
- [8] PRAJAPATI R R, BHAGWAT S S. Effect of Foam Boosters on Krafft Temperature[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, 57(3): 869-874.
- [9] 武华萍, 孙永强, 康保安. 非离子表面活性剂的结构与性能的关系[J]. 日用化学品科学, 2012, 35(6): 17-21.
WU Hua-ping, SUN Yong-qiang, KANG Bao-an. Relationship between the Structure and Performance of Non-ionic Surfactant[J]. Detergent & Cosmetics, 2012, 35(6): 17-21.
- [10] HANSEN L D. From Foam Rubber to Volcanoes: The Physical Chemistry of Foam Formation[J]. Journal of Chemical Education, 2004, 81(11): 1581-1584.

- [11] LUNKENHEIMER K, MALYSA K, WINSEL K, et al. Novel Method and Parameters for Testing and Characterization of Foam Stability[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2010, 26(6): 3883.
- [12] 李高峰. 洗涤助剂的研究与进展[J]. *清洗世界*, 2016, 32(8): 39-43.
LI Gao-feng. Study and Progress of Detergent Builders [J]. *Cleaning Word*, 2016, 32(8): 39-43.
- [13] 侯万果, 王子君, 田前进. 金属缓蚀剂的缓蚀性能及试验验证[J]. *轴承*, 2014(9): 37-40.
HOU Wan-guo, WANG Zi-jun, TIAN Qian-jin. Anti-rust Properties and Test Validation of Metal Anti-rust Agents[J]. *Bearing*, 2014(9): 37-40.
- [14] 刘仁新. 金属碱性清洗液极限 pH 值的探讨[J]. *材料保护*, 2012, 45(1): 64-66.
LIU Ren-yin. Probes of Limit pH Value of Metal Alkaline Cleaning Liquid[J]. *Journal of Materials Protection*, 2012, 45(1): 64-66.
- [15] 李高峰, 张惠文. 油污剥离型水基金属清洗剂的研究与开发[J]. *现代化工*, 2015, 35(12): 75-79.
LI Gao-feng, ZHANG Hui-wen. Research and Development of New Water Based Metal Strip-cleaning Agent[J]. *Modern Chemical Industry*, 2015, 35(12): 75-79.
- [16] 李高峰, 张惠文. 低泡缓蚀性水基金属清洗剂的研究与开发[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(9): 496-501.
LI Gao-feng, ZHANG Hui-wen. Research and Development of Low-foam and Anti-rust Water Based Metal Cleaning Agent[J]. *Electroplating & Finishing*, 2015, 34(9): 496-501.
- [17] 李乃胜, 马清林. 葡萄糖酸钠与锌盐对 Z30 铸铁的缓蚀协同研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2009, 21(6): 507-510.
LI Nai-sheng, MA Qing-lin. Synergistic Inhibition Effect of $(C_6H_{11}O_7)Na$ and Zn^{2+} on Zn30 Cast Iron[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2009, 21(6): 507-510.
- [18] 郝震, 戴恒彪, 李广州, 等. 304 不锈钢在氯化钠介质中点蚀缓蚀剂的研究[J]. *表面技术*, 2015, 44(4): 123-126.
HAO Zhen, DAI Heng-biao, LI Guang-zhou, et al. Study on Inhibitors for the Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel in Sodium Chloride Medium[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(4): 123-126.