

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.11.007

脱脂技术研究进展

蒋泽文¹,任蕙岚¹,何家伟¹,寿金翔²,曹枫¹,稽兴林²,金建忠³,郝利峰^{1*}

(1.湖州师范学院求真学院,浙江湖州313000;2.浙江湖磨抛光磨具制造有限公司,浙江湖州313000;3.湖州金业电镀有限公司,浙江湖州313000)

摘要: 综述了各类脱脂技术的脱脂机理、脱脂方法、常用的工艺过程和脱脂率的测试方法,依据不同工艺和机理探讨了环保脱脂技术的现状和未来发展方向。

关键词: 环保;脱脂剂;脱脂机理;脱脂工艺;进展

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

Research Progress of Degreasing Technology

JIANG Zewen¹, REN Huilan¹, HE Jiawei¹, SHOU Jinxiang², CAO Feng¹, JI Xinlin²,
JIN Jianzhong³, HAO Lifeng^{1*}

(1. Qiuzhen College, Huzhou University, Huzhou 313000, China; 2. Zhejiang Humo Polishing Grind-er Manufacture Co., Ltd., Huzhou 313000, China; 3. Huzhou Jinye electroplating Co., Ltd., Huzhou 313000, China)

Abstract: The defatting mechanism, defatting methods, common process and test methods of defatting rate of various defatting technologies are reviewed. According to different processes and mechanisms, the present situation and future development direction of environmental protection defatting technology are discussed.

Keywords: environmental protection; degreasing agent; degreasing mechanism; degreasing process; progress

工件在制造以及之后的储藏运输过程中不可避免地会接触到大量的油污和其他易附着的颗粒物,对电镀、磷化等后续工艺会造成镀层不紧密、颜色发黑等问题,因而工件在进行下一步工艺之前必须进行脱脂处理以除去表面附带的油污和颗粒物,防止油污影响后续加工的效果。20世纪80年代以前,脱脂剂普遍采用溶剂型,如四氯化碳、酒精、三

氟乙烯、三氟三氯乙烷等,溶剂型脱脂剂虽然脱脂效率高,但是因为有机溶剂成本高、易燃易爆具有危险性、危害身体健康、破坏臭氧层等原因,各国于1987年签署了蒙特利尔议定书,禁止含氟溶剂和可挥发溶剂的使用^[1-3]。20世纪80年代之后,水基型脱脂剂迅速发展,表面活性剂在脱脂剂中的应用变得广泛起来,表面活性剂的引入,极大提高了水基

收稿日期: 2020-03-27

修回日期: 2020-04-27

通信作者: 郝利峰, 02578@zjhu.edu.cn

基金项目: 浙江省教育厅一般科研项目(Y2019A1352); 湖州市科技局科技特派员项目(2019KT26); 湖州师范学院校级科研项目(2018XJKJ59); 湖州师范学院求真学院大学生创新创业训练科研项目(201902047)

型脱脂剂的脱脂率。依据消耗能量的不同,出现了浸泡法、电解法。因SCCO₂(超临界二氧化碳)无表面张力、对非极性物质具有很大溶解度等,20世纪初出现了以SCCO₂为主体的超临界清洗技术。近年来微生物脱脂技术也开始出现,正是环保脱脂技术发展的活跃时期。

1 脱脂方法分类

1.1 浸泡脱脂

浸泡法的核心操作是将基底浸入脱脂剂中,根据不同行业的不同需求,在40~80℃下浸泡数分钟至几十分钟不等,基底上的油污在脱脂剂中表面活性剂的作用下以及机械剥离、皂化、乳化等物理化学作用之下脱离基底表面。王奋善等^[4]将脱脂剂20~80℃恒温水浴,每个水浴锅中将一片带油污的试片和两片洁净的试片用尼龙绳悬挂,浸入脱脂液中。待脱脂完成,洁净试片用酒精清洗之后冷风吹干,带油污试片用清水清洗之后冷风吹干并放入干燥器中至恒重;杨立会等^[5]将洁净试片浸涂人工油污中15 min直至表面油污分布均匀,将试片悬挂,沥干20 min,刮去底部油污,将带油污的试片放入盛有脱脂剂的烧杯中摆洗10 min,取出试片清洗,吹干,恒重;张岚^[6]将带油污的金属板浸入脱脂剂中进行脱脂,50℃条件下搅拌5 min,用水冲洗然后观察脱脂情况。张立军^[7]利用废硫酸开发了一款酸性脱脂剂,其成分是硫酸50 g/mL、OP-10(烷基酚聚氧乙烯醚-10)0.9 mL/L、润湿剂1 g/L、分散剂3 g/L、硫脲2.5 g/L,工件在该脱脂剂中浸泡可达到去脱脂污的效果且利用废酸作为原料节约成本,但是废酸的使用还是会造成一些对人体地方损害。郭颖浩^[8]开发了一种涂装前处理用脱脂剂,也是利用浸泡脱脂,其配方是氢氧化钾30 g/L、偏硅酸钠15 g/L、葡萄糖酸钠2.5 g/L、碳酸钠2.5 g/L、JH-625S 0.2%,能够保证后续的钝化顺利进行。

为了减少浸泡脱脂时间,提高生产效率,在浸泡脱脂工艺中现在加入了超声波工艺。罗晓东^[9]利用超声波和浸泡脱脂结合对硬质合金球齿类产品进行脱脂,因为超声波会产生空化效应,空化效应产生的应力会不断冲刷基底,协助脱脂过程的进行,在实践中已经得到了广泛的应用。目前,为了环保和后道工艺清晰的要求,浸泡脱脂工艺在保证

清洗效果的前提下,逐渐向低泡化、无泡化发展。

1.2 喷淋脱脂

喷淋法脱脂是利用高压水流冲击基底表面,利用水流的冲击力强化脱脂剂本身的脱脂效果来对基底进行脱脂的过程。相对于浸泡法,喷淋法具有消耗脱脂剂少,脱脂效果好的特点,但显而易见的是能源消耗相对来说更高,而且喷淋过程中容易产生大量泡沫。李高峰^[10]开发了一种喷淋用低温高效低泡水基清洗剂DWDP21F。测试的喷淋过程参数为3℃、0.1 MPa、2 min。戴毅等^[11]从喷淋工艺着手,研究了喷淋过程中喷淋时间和温度对喷淋脱脂效果的影响并和浸泡法相比较,结果如图1所示,喷淋脱脂比浸泡脱脂效果更好。过程是在脱脂清洗槽中安装数排喷管,让0.5~0.8 MPa的脱脂液以45°、与基底运行相反的方向喷射到基底表面上,高速喷射的脱脂剂在接触基底的时候即可与油污发生化学反应和物理机械作用,基底上的油污含量比较少,脱脂效果比较好。实验证明最优的喷淋角度是60°,在一定时间内脱脂时间越长越好。喷淋法脱脂的效果比浸泡法好,但是能源消耗和设备需求也大于浸泡法。

1.3 电解除脂

电解法也是工业中常用的脱脂方法,其操作是将基底作为阴极电极或阳极电极,通直流电后基底

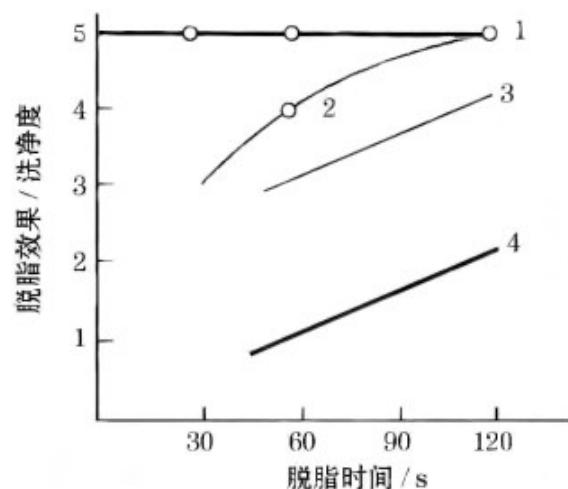


图1 喷淋和浸泡过程比较

1. 喷淋液 60°; 2. 喷淋液 45°; 3. 浸泡液 60°; 4. 浸泡液 45°。

Fig.1 Comparison of spraying and soaking processes
1. Spray liquid 60°; 2. Spray liquid 45°; 3. Soaking liquid 60°; 4. Soaking liquid 45°.

表面发生氧化还原反应生成氢气或氧气,通过机械剥离、皂化、乳化和电生气泡的撕裂作用达到脱脂目的。电解除脂过程无论是在阴极还是阳极上都可进行,但电解除脂过程的阳极脱脂和阴极脱脂特点不一样,这点在之后的脱脂机理中详细阐述。

王一民^[12]对电解法脱脂过程进行了深入的研究,其使用了高电流密度的电解除脂设备,发现高电流密度脱脂中电流密度和温度是影响电解除脂的两个重要因素:在一定范围内,电流密度越大、温度越高脱脂效果越好。如图2所示,电流密度在50 A/dm²时,脱脂率在80%左右,当电流密度上升到150 A/dm²时,脱脂率在98%,电流密度为200 A/dm²时只是接近100%,说明电流密度对于提高脱脂率有上限,超过150 A/dm²之后,提高电流密度不能再有效地提高脱脂率。陈钢等^[13]用的就是普通电流密度的设备,认为在电解除脂过程中,需要保证一定的碱浓度,但是碱浓度不能太高,否则会使脂钠的溶解度下降,也会破坏乳液的稳定性,脱脂剂的浓度控制在2%~5%、电解除脂的工作温度在85℃左右为宜。实验证明,普通电流密度的电解除脂设备,电流密度在10~30 A/dm²为宜。

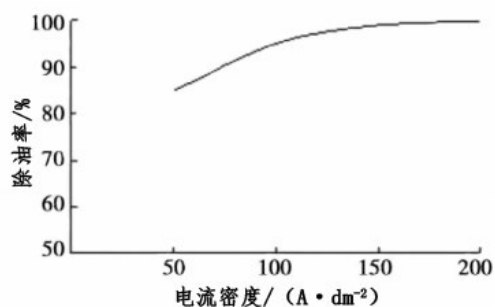


图2 高电流密度设备中电流密度对脱脂率的影响

Fig.2 Effect of current density on degreasing rate in high current density equipment

电解法脱脂优势在于脱脂率较高,但电能消耗较大,而且通过增加电流密度对提高电解除脂率的效果存在阈值,这是电解除脂发展的一个瓶颈。或许可以从表面活性剂与电流的相互作用机理方面获得突破。

1.4 超临界清洗

当物质的压力超过临界压力、温度超过临界温度的时候,液相和气相的相界面就消失了,此时物质达到了它的临界态。临界态的物质同时具有气液两态的性质。超临界二氧化碳(SCCO₂)具有密度大、溶解能力强、传质速率高等特点,成为超临界清

洗的主要物质。目前超临界清洗的研究方向是工业上对精密仪器设备的清洗,对于超临界清洗的机理研究还有待加强^[14, 15]。

高超群^[16]描述了利用SCCO₂进行超临界清洗需要三类物质:SCCO₂、助溶剂、清洗剂。助溶剂的作用是分解难溶大分子物质,而清洗剂主要将SCCO₂无法剥离的固体颗粒从基底上剥离或者溶解。同时阐述了利用SCCO₂清洗的机理,如图3和图4所示,液态CO₂经过压缩之后达到7.4 MPa的压力,然后将此压力下的CO₂通入加热室加热,温度上升到32℃,二氧化碳就已经达到超临界状态。SCCO₂在助溶剂和清洗剂的共同作用下将基底上的油污剥离下来,之后混合着油污、助溶剂、清洗剂的SCCO₂等温降压,SCCO₂沿着等温线气化,一方面不会产生液态CO₂不会产生气液的界面,另一方面也不会产生表面张力造成油污的析出。SCCO₂一旦脱离超临界态,溶解能力就会下降,此时溶解在SCCO₂中的助溶剂和清洗剂从SCCO₂中分离析出,实现CO₂的可回收再利用;苏宝根^[17]对SCCO₂微乳液的形成进行了深入的研究,发现想要形成SCCO₂微乳液,所用的表面活性剂必须是一端亲水,一端亲CO₂。这与传统意义上—端亲水—端亲油的表面活性剂有很大不一样。这是因为SCCO₂对于非极性的油类物质具有极强的溶解性,不需要再额外加入表面活性剂来辅助脱脂,反倒是极性物质难以除去,于是选择在微水环境中构造表面活性剂团聚体。由于CO₂的极化率比一般的有机溶剂还要低,具有亲CO₂特性的表面活性剂不多,大致分为四种:氟醚类、氟碳类、硅氧烷类和碳氢类。采用PFPE-NH₄(全氟聚醚羧酸铵)、C₁₂E₉P₃(月桂醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚)、C₁₂E₉P₂三种物质研究了SCCO₂和表面活性剂二元体系的相平衡,发现氟醚类表面活性剂PFPE-NH₄在一定温度下,与SCCO₂组成的二元体系存在上临界会溶压力和上临界会溶密度行为,在一定的压力下,与SCCO₂组成的二元体系呈现出明显的下临界会溶温度行为。这些行为会使表面活性剂可以与SCCO₂以任意比互溶。在一定温度下,碳氢类表面活性剂C₁₂E₉P₃和C₁₂E₉P₂在SCCO₂中的溶解度随压力和密度的提高而增大。Jan等^[18, 19]研究了SCCO₂清洗多孔膜的过程和机理,利用SCCO₂进行多孔薄膜的清洗,克服了传统多孔膜清洗中有机溶剂使用会造成污染以及安全问题的缺点,并且对整个过程建立了模型。分别用异丙醇和SCCO₂对食品级大豆油污染的聚丙烯微滤膜进行对

比清洗实验,发现在较高压力条件下,脱脂率相对较高,而且温度上升对脱脂率具有负影响,溶剂质量流量对脱脂率影响较小,说明控制整个过程的关键步骤是膜内扩散传质过程。在实验中,发现在溶剂相中的溶解(溶解)和CO₂在油相的溶解(溶胀)是一个竞争过程,在溶剂流量较低的情况下,清洗速度会受到限制,溶胀作用在较长的一段时间内占主导地位。

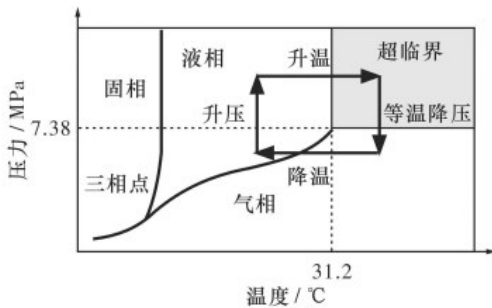


图3 SCCO₂清洗原理相位图

Fig.3 SCCO₂ cleaning principle phase diagram

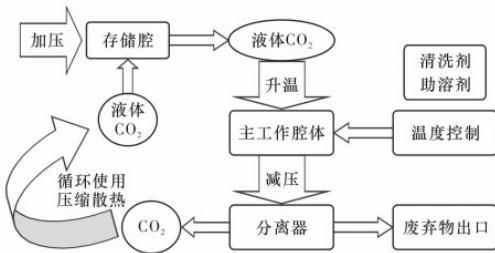


图4 SCCO₂清洗原理技术图

Fig.4 SCCO₂ cleaning principle technical diagram

超临界清洗经过几十年的发展,技术已经接近成熟,脱脂过程机理也相对明确,依旧没有得到广泛应用的原因是成本太高,应该致力于降低超临界清洗成本。

1.5 微生物脱脂

谭德友^[20]发明了一种微生物脱脂剂,其组成为100 g 切片石蜡、2 L 蒸馏水、45 g 嗜碱芽孢杆菌菌粉、85 mL 氧化茶籽提取液、12.5 mL 马来酸酐、62.5 mL 丙烯酸、250 mL 质量分数为20%的九水硅酸钠溶液、22 g 硝酸铵。谭德友将该微生物脱脂剂与未加菌粉的脱脂剂、未加氧化茶籽提取液的脱脂剂分别做了对比,发现脱脂效果和抗腐蚀效果均为菌粉、提取液都加的组更好;杨达斌^[21]等发明了一种微生物脱脂剂,利用反刍动物的瘤胃内部丰富的微生物群落进行脱脂剂的开发,具体配方是反刍动物

的瘤胃微生物过滤物、过滤物质量5%的聚山梨酯,过滤物质量5%的葡萄糖酸钠,过滤物质量1.2%的癸酸二乙醇胺、水,工作温度在30 °C左右且脱脂率可达96%。

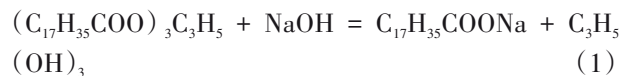
微生物脱脂技术的出现是脱脂行业向常温脱脂方向迈出的一大步,具有工作温度低,制备简单,对工人身体无伤害等优势,但是其劣势也是明显的,如脱脂效率暂时还是比较低、脱脂后的废液可能会产生生物污染、脱脂剂制作周期长等。微生物脱脂剂的开发还处在起步阶段,需要大量的研究和实践来适应生产过程中复杂的工况。

各种脱脂方法各有优势,超临界清洗因为成本原因暂时只适用于精密仪器行业,其他行业更适用于用浸泡脱脂、喷淋脱脂以及电解脱脂,微生物脱脂虽然能够起到一定作用,成本也不高,但是对于这方面的研究太少,没有足够的理论和实践经验,可行性还有待考证。国内对于脱脂技术的研究中,浸泡脱脂、喷淋脱脂、电解脱脂占了很大一部分,对于超临界清洗技术的研究也很多,国外对于偏重于超临界清洗技术的研究,而常规脱脂剂配方的研究较少,国外还开创性地将膜技术运用到脱脂行业,增加脱脂剂的循环可利用性^[22]。

2 脱脂机理

2.1 皂化作用

皂化作用的本质是让碱和酯反应生成易溶于水的皂和甘油,金属表面油污中含有动植物油,动物油的主要成分是油脂属于长碳链有机物,植物油的主要成分是酯类物质。植物油易与金属脱脂剂中的碱或碱性盐发生皂化反应生成酸钠和甘油。例如硬脂酸与碱的反应,其反应式为:



2.2 乳化作用

乳化作用是指使用乳化剂让互不相溶的油、水两相乳化形成相对稳定的乳状液的过程,乳化过程和脱脂率有极为密切的关系,表面活性剂的乳化作用在动物油溶于水过程中起了很大的作用。表面活性剂在界面上定向排列形成二维薄膜或者胶束,亲水基团结合水相、亲油基团结合油相从而降低油相和水相间的表面张力形成乳状液。如图5所示,在水基脱脂剂中,表面活性剂蓝色的亲水基团朝外,红色的亲油基团结合油污朝内,在水油界面上形成胶束,外面结合水分子,内部包裹油污。由于

一般的表面活性剂还带有电荷,不同表面活性剂团聚体之间存在的电荷斥力会阻止油相的再结合。

李高峰^[23]利用NP-10(壬基酚聚氧乙烯醚)、CN26、XL、BCL、自制的DOS,将表面活性剂的乳化效果作为指标进行水基高效脱脂剂的研发。从相分离的时间考察了乳化性能,发现DOS体系在浓度较低的情况下的相分离时间远高于NP-10和XL,说明DOS具有较强的乳化作用,同时还从形成乳状液的难易程度比较了上述四种体系,发现DOS在震荡时和震荡之后油污都形成雾状乳状液,而NP-10和XL在震荡时发生油滴的分散,但是油滴没有与乳化剂生成乳状液。何东宁等^[24]利用正交实验研究了K-12(十二烷基硫酸钠)、AEO-9(脂肪醇聚氧乙烯醚-9)、APG(烷基糖苷)、JFC(仲辛醇聚氧乙烯醚)四种表面活性剂之间的复配关系,通过脱脂率研究了四种表面活性剂复配体系的乳化性能,发现对于脱脂率影响K-12>APG>JFC>AEO-9,得出的最佳复配体系脱脂率可达99.3%,所得脱脂剂脱脂率为99.4%。其中表活复配体系和脱脂剂体系脱脂率仅仅相差0.1%,说明对脱脂率具有贡献的主要是表活复配体系,乳化性能是影响脱脂率最主要的一个因素。Joanna等^[25]通过对DLS(十二烷基硫酸二乙醇胺盐)、TX-100(辛基苯基聚氧乙烯醚-100)、EOT(聚乙烯硫酸醚)、BET四种表面活性剂的表发泡性能和乳化性能的研究证明了良好的发泡剂并不一定是良好的乳化剂,这在以前只是一个经验性的问题。

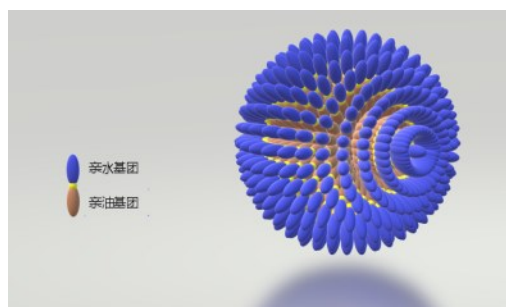


图5 水-油界面的表面活性剂三维薄膜(胶束)

Fig.5 Surfactant three-dimensional film in Water-oil interface (micelle)

2.3 螯合作用

由中心离子与某些数量较多且符合一定条件的多齿配位体的两个或两个以上配位原子,键合而成具有环状结构的配合物的过程称为螯合作用,也称螯环化或环合作用。图6所示就是丁二胺和铜离子的螯合过程,脱脂过程中,油污在基底表面粘

附得十分牢固。所以脱脂剂中需要加入一定量的螯合剂,螯合剂与金属离子作用会形成可溶性金属离子螯合物,通过物理吸附、螯合作用就能够将附着在基底表面的灰尘以及皂类污垢基底表面去除。常用的螯合剂有EDTA类螯合剂、氨基酸类螯合剂、木质素类螯合剂以及一些特殊的螯合剂。

邢平伟^[26]对螯合剂的分类、机理、影响螯合作用的条件等做了详细研究,发现影响螯合作用的最主要的因素是金属离子和螯合剂的比例以及体系的pH值,而温度和反应时间对螯合率的影响不大。以木质素磺酸钠和硫酸锰的螯合实验结果为依据,发现体系呈中性时的螯合效果最好,酸性太强,则羧基氧的负电性难以体现,碱性太强,锰元素易生成羟基络合物,不与螯合剂生成螯合物;温度和反应时间对于螯合作用的影响比较小,时间长了甚至会有反作用;最合适的螯合温度是70℃、螯合最完全所需的反应时间为40min左右,但是实际上5~10min的时候螯合率已经接近完全的状态,所以可以近似认为螯合剂在溶液中的反应平衡常数很大,反应速度也很快,反应时间控制在数分钟以内即可做到螯合作用进行得比较完全。李雪梅等^[27]用丙烯基聚氧乙烯醚、丙烯酸和2-甲基丙烯基磺酸钠通过自由基共聚反应制得一种无磷的三元共聚物,该三元共聚物对Fe³⁺螯合值≥380mg/g,对Ca²⁺螯合值≥180mg/g,分散性好且从一定程度上克服了螯合剂不耐受酸碱的缺点。

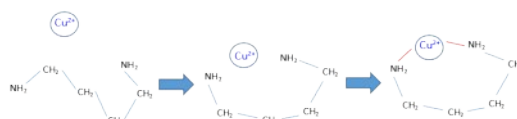


图6 丁二胺和铜离子的螯合过程

Fig.6 Chelation of butanediamine and copper ions

2.4 超声的空化作用

超声脱脂与其他脱脂方式相比,具有残留少、脱脂时间段短、脱脂效果好、适用范围广等特点。在超声波的条件下,液体内部会生成大量体积较小的气泡。原因有以下几个:一是液体内部一些地方出现拉应力,拉应力造成局部负压,压强降低使原来溶于液体内部的气体溶解度下降,过饱和气体从液体中逸出聚集变成小气泡。二是拉应力把液体向两边分开形成存在气体或者真空状态的局部空洞,称为空化作用。如图7所示,当超声清洗仪产生超声波在水基脱脂剂里作用于基底上时,由于超

声场作用产生的空化气泡溃灭,其溃灭时的压强是大气压的成百甚至上千倍,能够削弱颗粒油污与基底两者间的物理化学相互作用而脱离基底,从而达到表面洁净处理的目的^[28]。

庞昊斐等^[29]研究了温度对空化作用动力学特性的影响。以单个空化泡为研究对象,以 $f=20$ kHz、 $p_a=151978.5$ Pa、 $T=0$ °C、20 °C、50 °C、80 °C为条件,发现不同温度下的空化泡都遵循缓慢生长、压缩、再生长的周期震荡模式,温度越高,空化泡的膨胀速度越快,最佳的使用温度在 50 °C。以 $f=20$ kHz、 $p_a=151978.5\sim 2026\ 500$ Pa、 $T=0$ °C、20 °C、50 °C、80 °C为条件,发现在不同温度下提升声压幅值,在 $P_a\leq 506625$ Pa有较好效果,超过这个点之后空化泡的溃灭时间不再变短。以 $f=20\sim 100$ kHz、 $p_a=202650$ Pa、 $T=0$ °C、20 °C、50 °C、80 °C为条件,发现降低超声频率都有利于不同温度下空化作用的增加。罗晓冬等^[30]研究了超声在铣刀片合金脱脂过程中的工艺,发现超声频率在 28~40 kHz、超声功率密度 0.4~0.8 W/cm²、脱脂温度在 35 °C、脱脂时间为 5 min、烘干温度 ≤ 120 °C时脱脂效果最好。

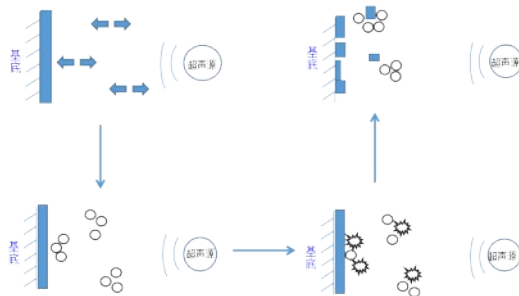


图7 超声空化作用脱脂机理

Fig.7 Degreasing mechanism of ultrasonic cavitation

2.5 电生气泡的撕裂作用

电生气泡的撕裂作用来源于电解脱脂时基底上产生的气泡,电解脱脂本质上就是一个电解水的过程。阴极发生还原反应生成氢气,阳极发生氧化反应生成氧气。气泡会生成在基底表面,如果在靠近油污的地方生成,会在基底和油污之间打开一条缝隙,这条缝隙既能让脱脂剂渗透进入油污和基底之间,又削弱了油污和基底之间的范德华力,使油污从基底表面脱离下来。电解脱脂阴极电解和阳极电解各有其特点^[11]:(1)阴极电解脱脂过程中阴极析出的是氢气,析出的氢气气泡具有体积小而数

量多的特点,其携带油污的能力和剥离油污的能力都特别强,因此阴极电解脱脂的特点是效率高。(2)阳极电解脱脂过程中阳极上析出的是氧气,氧气的气泡体积大而数量少,所以其携带油污的能力和剥离油污的能力都较弱,所以阳极电解脱脂效率低于阴极。但是,阳极区生成的氧气气泡较大,它可以除去吸附在基底表面直径较大的固体颗粒等。

贾学阁^[31-32]对比了先阳极后阴极、先阴极后阳极、阴极、阳极四种电解脱脂方式,四种电解方式的电化学参数如表 1 所示。得出了阴极电解之后试片表面活性较高的结论,究其原因同样是因为在电解脱脂过程中,阴极电解发生析氢反应,氢气分子具有体积小浮力大,气泡小而多的特点,所以它的脱脂能力特别强;而当试片作阳极时,基底发生析氧反应,因为氧气分子体积大,浮力相对氢气泡小,气泡大而少的特点,其脱脂能力能力较弱,但是除去大颗粒附着物的能力较强。赖玲^[33]用一种自制的脱脂剂对电解脱脂过程中的电流密度进行了研究,研制了一种水基金属电解脱脂剂,在电流密度为 4~16 A/dm²、40 °C条件下脱脂 10 s,实验结果如图 8 所示,其通过测定脱脂率得到在电流密度较低的情况下,随着电流密度的升高,脱脂率呈升高趋势,但是电流密度到了 10 A/dm²之后,电流密度再增加脱脂率依旧保持在 99%左右不变,这说明电解过程对基底上油污的作用在电流密度达到 10 A/dm²已经达到饱和状态,综合作用已达到最强。

表 1 不同电解脱脂过程的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of different electrolytic degreasing processes

清洗方式	$\Phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}$
先阳极后阴极	-0.634	48.38
先阴极后阳极	-0.635	26.22
阴极	-0.648	35.66
阳极	-0.623	34.52
未脱脂原板	-0.490	14.47

3 脱脂率检测方法

3.1 差量法

差量法是在研究脱脂剂脱脂效果过程中最常用的方法之一,其基本原理是定量在基底上附着油

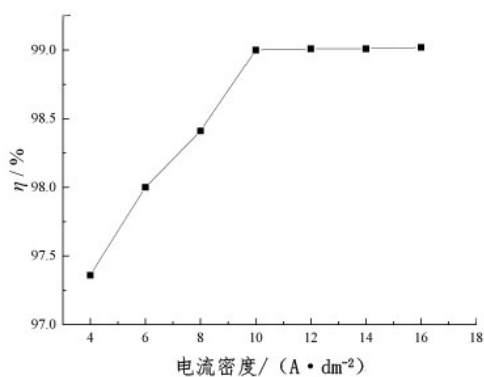


图8 不同电流密度下的脱脂率

Fig.8 Degreasing rate at different current densities

污,经过脱脂剂的清洗之后再通过称量质量得到去脱脂污的质量,以此计算脱脂率。郝建军等^[34]在测试过程中用普通碳钢片,脱脂过程采用浸泡法,具体操作为:试片预脱脂(金属脱脂剂,浓度10%,60℃)→吹干→烘干(40℃,30min)→称重→涂油→称重→脱脂(自制水基无磷脱脂剂)→水洗→吹干→烘干(40℃,30min)→称重。房春媛^[35]在实验过程中参照JB/T4323.2-1999水基金属清洗剂试验方法:将涂油的试片放入清洗溶液中(25℃)浸泡3min,再摆洗30min,用水漂,5s后吹干,放入干燥器中恒重20min,称其重为 W_2 ,其脱脂率为:

$$\text{脱脂率} = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_0 为未涂油试片重量; W_1 为涂油后试片重量; W_2 为油污完全除尽的洁净试片重量。

Liu等^[36]使用 SCCO_2 清洗,建立了一个CPI公式用来表征试片的清洁度:

$$\text{CPI} = \left(1 - \frac{m_{\text{cleaned}} - m_{\text{unsoiled}}}{m_{\text{soiled}} - m_{\text{unsoiled}}}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_{soiled} 是涂油后的试片质量, m_{unsoiled} 是未涂油的试片质量, m_{cleaned} 是脱脂后试片质量。

其本质就是差量法。差量法优点在于精度较高,缺点是受外界干扰较大、烘干和恒重过程不完全会影响质量的读取。

3.2 水膜面积法

水膜面积法是脱脂效果表征的另一个常用方法。采用目测检测脱脂效果,将经过脱脂和纯水洗涤的试片表面放在光亮处,肉眼观察,若试片表面完全被水湿润,不挂水珠,即可以说明脱脂过程进

行得比较完全。如果试片表面不完全被水湿润,呈现许多水珠,即认为脱脂不完全。估算不挂水珠的面积(即连续水膜面积)占基底总表面积的比例,然后取试片两面的平均值。

谢丽燕等^[37]利用水膜面积法测定脱脂率,以清洗后不挂水珠的面积进行评分,比较不同表面活性剂之间的脱脂效果。张为玲等^[38]利用水膜面积法测定脱脂率,并且直接用脱脂率来评价脱脂剂脱脂效果。这种方法的优点是易于操作几乎无耗材的消耗,但是缺点是精确度不高,不同的人来判断脱脂率会有不同的结果。赖俐超等^[39]用铜膜面积法来观察脱脂率,是水膜面积法的一个改进,将脱脂后的铁片放入硫酸铜溶液3min,取出洗净表面上的硫酸铜溶液,脱脂完全的地方铜膜是平整且连续的,脱脂不完全的地方置换反应难以发生,铜膜会凹凸不平且不连续。这种方法的优点是易于观察,精度也比较高,缺点是耗材十分巨大。

3.3 接触角法

接触角法也可以称为润湿法。接触角是界面化学中的一个概念,是指气、液、固三相交点处所作的气-液界面的切线,此切线在液体一方的与固-液交界线之间的夹角 θ 。接触角是润湿程度的量度。一般来说,脱脂后试片与水的接触角 $\leq 15^\circ$ 即可满足工业上脱脂过程的需要。

刘梅英等^[40]利用接触角法,测定了表面活性剂和脱脂剂在静态、动态的接触角,并以其为标准得出了低温脱脂剂的配方,其具体方法分静态和动态两种:第一种是静态研究方法,在恒温水浴40~80℃条件下将带有油脂的钢板放在脱脂剂中清洗,再用水和毛刷冲洗钢板表面,干燥后测定接触角,评价脱脂脱脂效果;第二种的动态研究方法,将脱脂剂以1.5~2个大气压的压力喷淋在钢板上,让钢板以200m/min的速度走线,然后依次用压力为3至4个大气压的去离子水和纯水刷洗,用热空气带走钢板表面的水之后用接触角测定仪测定接触角,以此来评价脱脂效果。接触角法的优点是易测得,缺点是脱脂过程较为复杂,仅仅只依靠接触角的大小难以真实反映试样的脱脂效果。

3.4 表面张力法

表面张力法是测定脱脂剂脱脂效果的一个有效方法。脱脂剂本质上就是改变液体的表面张力,使两个不相容的液相能够以乳状液的形式暂时结合在一起,通过建立表面张力和脱脂效果之间的关系,利用表面张力来判断脱脂效果。郭振良^[41]利用

测定表面张力方法中的最大气泡法,测定了不同表面活性剂的表面张力,同时测定了脱脂剂的表面张力。其他测定表面张力的方法诸如吊环法、毛细管上升法等都可以归为表面张力法之内。表面张力法的优缺点和接触角法的类似,表面张力容易测得,但仅仅依靠表面张力难以反映真实的脱脂效果。

4 工艺参数

4.1 使用温度

为了满足节能降耗的要求,通用水基脱脂剂的使用温度都在向中低温发展。王珏等^[42]在2008年开发的脱脂剂使用温度为50℃,孟令东等^[43]在2011年开发的脱脂剂的使用温度为20~50℃,张玉军等^[37]在2013年开发的脱脂剂的使用温度在20~40℃,李高峰^[22]在2018年开发的脱脂剂使用温度为25~35℃。工业生产中为了产品质量,一般超声波浸泡脱脂温度维持在55℃左右。

5.2 脱脂时间

工业自动生产线和人工生产线中常用浸泡脱脂、电解脱脂和喷淋脱脂,生产线各道工序之间是相互紧密联系的,而自动生产线各工序之间关联程度还要高于半自动化和人工。生产线中速度最慢的步骤是整个生产线的决速步,关系到生产效率,所以脱脂时间必定要和后续的电镀、磷化等步骤相适应。

一般装饰铬镀层电镀时间在10~15 min左右,故超声波浸泡脱脂时间一般控制在3~10 min。电解脱脂工艺一般在超声波浸泡脱脂之后,也存在单独使用电解脱脂的情况,由于电解脱脂过程中存在外加的电解作用、电解脱脂之前的超声脱脂已经可以将脱脂率控制在90~95%左右,所以电解脱脂时间一般为3~4 min。对于汽配常使用的喷淋脱脂而言,由于外加的机械力较强,脱脂时间更加短,基本控制在0.5~3 min。

2005吴松^[44]开发的DH-1新型水基除油剂浸泡时间为10 min,2012谷中芳等^[45]开发了一款常温使用的脱脂剂,脱脂时间也在10 min,2015张岚^[6]开发的水基金属脱脂剂的脱脂时间为5 min。虽然近十年来脱脂剂的脱脂时间略有下降,但脱脂时间需要和生产线各工序相适应,并不是越低越好,应当和生产线同步发展,现阶段在5~10 min为宜。

5 总结与展望

可持续发展问题是整个世界的问题,可持续的环保脱脂技术正是其不可或缺的一部分。环保脱脂技术的发展方向应该从高效脱脂、降低能源消耗、可回收利用、可再生等方向考虑。湿法脱脂所用的脱脂剂发展方向是常温脱脂,高效脱脂,脱脂剂的回收再利用。双子表面活性剂具有更低的表面张力,对常温、高效脱脂剂的研发具有很好的应用前景;利用温度、光、电控制表面活性剂的形态得到温致破乳、光致破乳、电致破乳技术或者是通过固相催化剂催化油水分离以达到脱脂剂的循环利用是脱脂剂的回收再利用一个较好的方向。电化学脱脂中极化作用影响脱脂效果的机理尚未深入研究。超临界清洗技术和微生物脱脂将成为工业脱脂的未来。

参考文献

- [1] 沈继洲. 锌件脱脂研究[D]. 武汉: 武汉材料保护研究所机械科学研究院, 2004.
Shen J Z. Study of degreasing for zinc substrates[D]. Wuhan: Institute of Mechanical Science, Wuhan Research Institute of Materials Protection, 2004.
- [2] 李建鄂. 三氯乙烯脱脂剂的腐蚀效应[J]. 材料保护, 1981, 4:27-32.
Li J E. Corrosive effect of trichloroethylene degreaser[J]. Material Protection, 1981, 4:27-32.
- [3] Shi W S. Supercritical carbon dioxide paper artifacts cleaning[J]. Advances in Engineering Research, 2017, 123:424-427.
- [4] 王奋善, 路瑞林, 杨小杰, 等. 铝材表面脱脂脱脂清洗剂的研究[J]. 清洗世界, 2011, 27(11):18-20.
Wang F S, Lu R L, Yang X J, et al. Study of aluminum surface degreasing cleaning agent[J]. Cleaning World, 2011, 27(11):18-20.
- [5] 杨立会, 谷中芳, 张柯等. 新型脱脂剂的研究[J]. 涂装与电镀, 2011, 5:15-19.
Yang L H, Gu Z F, Zhang K, et al. Study on new degreasing agent[J]. Electroplating and Finishing, 2011, 5:15-19.
- [6] 张岚. 水基金属脱脂剂中表面活性剂的选择[J]. 广东化工, 2015, 42(21):68-69.
Zang L. The selection of surfactant in water-based degreasant for metal materials[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(21):68-69.
- [7] 张玉军. 一种新型金属表面高效脱脂剂的开发[J]. 科技资讯, 2013, 21:71-72.

- Zhang Y J. Development of a new type of highly effective degreaser of metal surfaces [J]. *Science and Technology Information*, 2013, 21:71-72.
- [8] 郭颖浩. 新型涂装前处理工艺研究[D]. 山东:大连工业大学, 2010.
- Guo Y H. Study on coating process of new pre-treatment [D]. Shandong: Dalian Polytechnic University, 2010.
- [9] 罗晓冬. 硬质合金球齿类产品超声清洗的研究和应用[J]. *设备管理与维修*, 2017, 12:116-118.
- Luo X D. Research and application of ultrasonic cleaning of hard alloy spherical gear products [J]. *Plant Maintenance Engineering*, 2017, 12:116-118.
- [10] 李高峰. 低温高效低泡水基冷轧钢板脱脂剂的研制[J]. *电镀与精饰*, 2017, 39(7):16-20.
- Li G F. Research and development of high efficiency, low foam and low temperature, water-based degreasing agent for cold-rolled steel sheet [J]. *Plating and Finishing*, 2017, 39(7):16-20.
- [11] 戴毅, 刘宇明, 邢秋丽. 稀有金属板带脱脂生产线的设计应用[J]. *金属材料与冶金工程*, 2014, 42(5):36-38.
- Dai Y, Liu Y M, Xing Q L. Design and application of degreasing production line for rare metal strips [J]. *Metal Materials and Metallurgy Engineering*, 2014, 42(5):36-38.
- [12] 王一民. 环保型电解脱脂剂的研制[J]. *煤炭技术*, 2010, 29(7):182-185.
- Wang Y M. Development of environmental-friendly electrolytic degreasing agent [J]. *Coal Technology*, 2010, 29(7):182-185.
- [13] 陈钢, 闫晓萌. 浅析冷轧生产中的电解清洗技术[J]. *冶金管理*, 2008, 7:54-56.
- Chen G, Yan X M. Analysis of electrolytic cleaning technology in cold rolling production [J]. *Metallurgical Management*, 2008, 7:54-56.
- [14] 李淑芬, 张敏华. 超临界流体技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2014.
- Li S F, Zhang M H. Supercritical fluid technology and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [15] 王磊, 惠瑜, 高差群, 等. 超临界二氧化碳(SCCO₂)无损清洗[J]. *微纳电子技术*, 2010, 47(2):65-70.
- Wang L, Hui Y, Gao C Q, et al. Damage-free cleaning technology with supercritical CO₂ [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2010, 47(2):65-70.
- [16] 高超群, 李全宝, 刘茂哲, 等. 绿色二氧化碳超临界清洗设备[J]. *微细加工技术*, 2008, 4:50-52.
- Gao C Q, Li Q B, Liu M Z, et al. Green carbon dioxide supercritical cleaning equipment [J]. *Microfabrication Technology*, 2008, 4:50-52.
- [17] 苏宝根. 超临界CO₂微乳液的热力学性质研究[D]. 浙江:浙江大学, 2007.
- Su B G. Study on the thermodynamic properties of microemulsion formed in supercritical carbon dioxide [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2007.
- [18] Jan K, Marek H. Porous membrane cleaning using supercritical carbon dioxide. Part1: Experimental investigation and analysis of transport properties [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 136:12-20.
- [19] Jan K, Patrick J, Marek H. Porous membrane cleaning using supercritical carbon dioxide. Part2: Development of mathematical model and CFD simulations [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 136:1-11.
- [20] 谭德友. 一种高效微生物脱脂剂的制备方法[P]. CN109735855A, 2019.
- Tan D Y. Preparation method of high-efficiency microbial degreasing agent [P]. CN109735855A, 2019.
- [21] 杨达彬, 宋国. 一种微生物脱脂剂的制备方法[P]. CN105177609B, 2018.
- Yang D B, Song G. Preparation method of microbial degreasing agent [P]. CN105177609B, 2018.
- [22] Wendler B, Wolters R, Schmidt B, et al. Degreasing bath care in the steel and metal working industry [J]. *Desalination*, 2010, 250(3):1031-1033.
- [23] 李高峰. 水基高效脱矿物油用清洗剂的开发[J]. *清洗世界*, 2018, 34(4):38-43.
- Li G F. Development of high efficiency water based cleaning agent on the removal of mineral oil [J]. *Cleaning World*, 2018, 34(4):38-43.
- [24] 何东宁, 陈富强, 陈显义, 等. 水基低泡环保金属清洗剂的研制[J]. *广州化工*, 2016, 44(19):55-57.
- He D N, Chen F Q, Chen X Y, et al. Development of water-based low foam degreaser environmentally friendly metal clean agent [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(19):55-57.
- [25] Rakowska J, Radwan K, Slosorz Z, et al. Selection of surfactants on the basis of foam and emulsion properties to obtain the fire fighting foam and the degreasing agent [J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 2014, 51(3):215-219.
- [26] 邢伟平. 锌、锰螯合物的合成研究[D]. 河南:郑州大学化工与能源学院, 2018.
- Xing W P. Synthesis and study of zinc and manganese chelates [D]. Henan: Zhengzhou University, 2018.
- [27] 李雪梅, 史建波, 高鑫. 无磷三元共聚奥和分散剂的生产及应用探讨[J]. *印染助剂*, 2019, 36(3):48-51.
- Li X M, Shi J B, Gao X. Production and application of phosphorus-free ternary copolymer chelating dispersant

- [J]. *Textile Auxiliaries*, 2019, 36(3):48-51.
- [28] 牛龙飞,贾宝申,李可欣等. 超声空化效应移除工件表面颗粒污染理论分析与实验研究[J]. *清洗世界*, 2016, 32(8):16-22.
Niu F L, Jia B S, Li K X, et al. Theoretical analysis and experimental study on surface ultrasonic cavitation removed particle pollution workpiece[J]. *Cleaning World*, 2016, 32(8):16-22.
- [29] 庞昊斐,祝锡晶,王璟等. 温度对超声清洗中空化泡动力学特性的影响[J]. *表面技术*, 2016, 45(8):150-155.
Pang H F, Zhu X J, Wang J, et al. Effect of temperature on the dynamics of cavitation bubble on ultrasonic cleaning[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(8):150-155.
- [30] 罗晓冬,谭宏. 硬质合金铣刀片合金产品的超声清洗和实际应用[J]. *清洗世界*, 2019, 35(7):7-9.
Luo X D, Tan H. Ultrasonic cleaning and practical application of cemented carbide milling insert alloy products[J]. *Cleaning World*, 2019, 35(7):7-9.
- [31] 贾学阁,张书弟,安成强. 不同电解脱脂方式对甲基磺酸盐镀锡的影响[J]. *电镀与精饰*, 2015, 37(10):9-11.
Jia X G, Zhang S D, An C Q. The effects of different electrolytic degreasing ways on MSA tin-plating[J]. *Plating and Finishing*, 2015, 37(10):9-11.
- [32] 贾学阁. 脱脂清洗工艺对MSA电镀锡性能影响的研究[D]. 辽宁:沈阳理工大学, 2015.
Jia X G. The research on the degrease process for the performance on MSA plating tin[D]. Liaoning: Shenyang Ligong University, 2015.
- [33] 赖玲. 用于钢铁件的高效水基金属电化学脱脂液的研制[D]. 黑龙江:哈尔滨工业大学, 2018.
Lai L. Development of high efficiency hydrate metal electro-chemical degreasing solution for steel parts[D]. Heilongjiang: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [34] 郝建军,王立军,安成强. 环保型脱脂剂的研制[J]. *沈阳理工大学学报*, 2005, 24(1):50-52.
Hao J J, Wang L J, An C Q. Research and development on environment friendly degreaser[J]. *Transactions of Shenyang Ligong University*, 2005, 24(1):50-52.
- [35] 房春媛. 新型高效水基金属清洗剂的研制[D]. 辽宁:辽宁师范大学, 2018.
Fang C Y. Development of new high-efficiency water-based metal cleaning agent[D]. Liaoning: Liaoning Normal University, 2018.
- [36] Wei W L, Ming Z L, Tim S, et al. Supercritical carbon dioxide cleaning of metal parts for remanufacturing industry[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 93:1-8.
- [37] 谢丽燕,曾振欧,张晓明,等. 中低温低泡脱脂剂的研制[J]. *电镀与涂饰*, 2011, 30(8):49-53.
Xie L Y, Zeng Z O, Zhang X M, et al. Study on low foam degreaser at low-and-medium temperature[J]. *Electroplating and Finishing*, 2011, 30(8):49-53.
- [38] 张为玲,田伟. 铝合金型材新型脱脂剂的研制[J]. *天津化工*, 2000, 1:19-19.
Zhang W L, Tian W. Development of a new type of degreasing agent for aluminum alloy profiles[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2000, 1:19-19.
- [39] 赖颖超,唐春保,张丰如. 常温环保型金属脱脂剂的研制[J]. *电镀与涂饰*, 2014, 33(21):929-931.
Lai L C, Tang B C, Zhang F R. Development of environmentally friendly room temperature metal degreaser[J]. *Electroplating and Finishing*, 2014, 33(21):929-931.
- [40] 刘梅英,朱日东. 低温脱脂剂的研制及其应用[J]. *电镀与涂饰*, 2013, 32(9):51-53.
Liu M Y, Zhu R D. Preparation and application of low temperature degreasing agent[J]. *Electroplating and Finishing*, 2013, 32(9):51-53.
- [41] 郭振良,任淑华,杨迎霞. 常温油积碳垢金属脱脂剂的研制[J]. *鲁东大学学报(自然科学版)*, 2007, 23(3):253-255.
Guo Z L, Ren S H, Yang Y X. Development of metal degreasing agent for oil deposited carbon scale at room temperature[J]. *Ludong University Journal (Natural Science Edition)*, 2007, 23(3):253-255.
- [42] 王珏,朱孔浩,郑文芳. PVP在金属清洗用无磷脱脂剂中的应用研究[J]. *表面技术*, 2008, 37(6):91-93.
Wang J, Zhu K H, Zheng W F. Research on applications of PVP in degreaser for metal cleaning[J]. *Surface Technology*, 2008, 37(6):91-93.
- [43] 孟令东,杨军伟,桥玉林,等. 环保型水基金属清洗剂的研制[J]. *新技术新工艺*, 2007, 6:82-84.
Meng L D, Yang J W, Qiao Y L, et al. Development of the water-base metal cleaning agent of environmental protection type[J]. *New Technology and New Process*, 2007, 6:82-84.
- [44] 吴松,崔淑玲,赵择卿. DH-1新型水基除油剂的研制[J]. *表面技术*, 2005, 34(4):78-79.
Wu S, Cui S L, Zhao Z Q. Preparation of new DH-1 water based oil remover[J]. *Surface Technology*, 2005, 34(4):78-79.
- [45] 谷中芳,杨立会,张柯,等. 一种常温高效脱脂剂[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(4):345-348.
Gu Z F, Yang L H, Zhang K, et al. An efficient degreasing agent used at normal temperature[J]. *Corrosion and Protection*, 2012, 33(4):345-348.