

УДК 629.4.082.52

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ОТ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАСТВОРАМИ ПАВ

© 2007 А.П. Бобров¹, С.В. Цаплин², П.П. Пурыгин³

Разработаны методики очистки металлических деталей от смазочных материалов растворами ПАВ и контроля качества обезжиривания, изучена и проанализирована их моющая способность. Экспериментально определены коэффициенты поверхностного натяжения воды от добавки растворов синтамида-5, волгоната, ОП-10, синтанола ДС-10. На основе сплайн интерполяции экспериментальных результатов определена параболическая зависимость коэффициента поверхностного натяжения от концентрации добавок. Исследовано поверхностное натяжение раствора синтанола ДС-10 путем введения в раствор различных солей натрия. Были вычислены для различных ПАВ критические концентрации мицеллообразования и их поверхностные активности. Определена степень очистки различных деталей растворами ПАВ и обнаружена высокая эффективная моющая способность этих деталей раствором ОП-10.

Сегодня, в связи с непрерывно возрастающим производством и потреблением ПАВ, одним из основных требований к применению моющих и чистящих средств является их экологическая безопасность. Поверхностно-активные вещества, входящие в состав бытовой химии, должны обладать наиболее быстрым и полным биоразложением (биологическим разложением).

Под биоразложением понимается биохимическая разлагаемость использованных ПАВ под действием ферментов, производимых бактериями и другими микроорганизмами. Конечными продуктами биоразложения ПАВ являются вода и диоксид углерода. Чем выше уровень биоразложения ПАВ, тем он безопаснее для окружающей среды.

Большинство ПАВ, которые использовались для создания моющих и чистящих средств, в прошлом трудно или практически не поддавались био-

¹Бобров Алексей Петрович, Самарский государственный университет путей сообщения, 443066, Россия, г. Самара, 1-й Безымянный пер., 18.

²Цаплин Сергей Васильевич (tsaplin@ssu.samara.ru), кафедра физики твердого тела и неравновесных систем Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

³Пурыгин Петр Петрович, кафедра органической химии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

логическому разложению. Накапливаясь с годами в водоемах, почве они создавали угрозу не только водным обитателям и растениям, но также и человеку, так как загрязняли питьевую воду и поступали в организм вместе с пищей. ПАВ также являлись причиной усиленного пенообразования в канализационных трубах, реках, озерах, куда попадают промышленные и бытовые стоки. Биоразложение ПАВ очень сильно зависит от структуры молекул: разветвленные молекулы плохо поддаются разложению, по сравнению с линейными молекулами [1].

В настоящее время приняты законы, разрешающие производство и применение ПАВ, биоразлагаемость которых не менее 80%. Хорошей биоразлагаемостью (на 80–98%) обладают некоторые из анион-активных ПАВ, например, алкилсульфонаты. Но наиболее полной (100%) биоразлагаемостью обладают неионогенные ПАВ.

В качестве объектов исследования нами были выбраны следующие поверхностно-активные вещества:

1. Алкамон ДС — катион-активное ПАВ, четвертичная аммониевая соль диэтиламинометилового эфира. Вязкая масса желтого цвета
2. Волгонат — синтетическое ПАВ, смесь изомерных натриевых солей алкилсульфоновых кислот, анион-активное ПАВ. Содержание натриевых солей в продукте не менее 60%. Представляет собой пасту желтого цвета.
3. ОП-10 — неионогенное ПАВ, полиэтиленовый эфир диалкилфенола (алкильный остаток содержит 8–10 атомов углерода) с 10–12 молями окиси этилена. Представляет собой пасту желтого цвета.
4. Синтаמיד-5 — оксиэтилированный моноалкиламид, неионогенное ПАВ. Обладает мягким действием на кожу рук, имеет хорошую эмульгирующую способность. рН 1%-го водного раствора — 7,0–8,0. Представляет собой пасту желтого цвета.
5. Синтанол — ДС-10 — неионогенное ПАВ, смесь полиэтиленгликолевых эфиров синтетических первичных спиртов фракции С10-С18, получаемых гидратированием метиловых эфиров синтетических жирных кислот. Представляет собой пасту белого цвета.
6. Сульфол-НП-3 — синтетическое ПАВ, смесь натриевых солей алкилбензолсульфоновых кислот, получаемых на основе олефинов от термического крекинга парафинов [2].

Поверхностно-активные вещества, исследованные в работе, брались в том виде, в котором они выпускаются промышленностью, без предварительной очистки.

1. Экспериментальное определение коэффициента поверхностного натяжения ПАВ

Одной из важных характеристик поверхностно-активных веществ является их величина поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение рас-

творов ПАВ определялось методом стагагмометра, или методом отрыва капель при температуре 21,5 [3].

Расчет поверхностного натяжения проводился по формуле:

$$\sigma_i = \sigma_0 \frac{\bar{n}_0 \rho_i}{\bar{n}_i \rho_0} \approx \frac{\bar{n}_0}{\bar{n}_i} \sigma_0. \quad (1)$$

Поскольку для разбавленных растворов можно принять, что их плотности одинаковы и равны плотности воды $\rho_i = \rho_0$. Поверхностное натяжение воды σ_0 (мДж/м²) вычисляют по формуле:

$$\sigma_0 = 73,48 - 0,153(T - 15),$$

где T — температура, при которой проводится эксперимент (°C).

Результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 1–4.

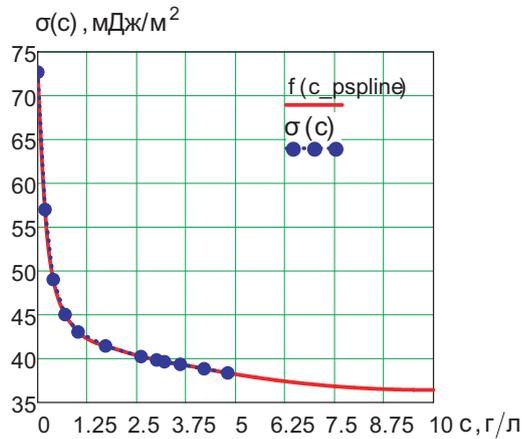


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения воды от добавки синтамида – 5. Сплошная кривая – результаты параболической сплайн аппроксимации. Точки – результаты экспериментальных значений

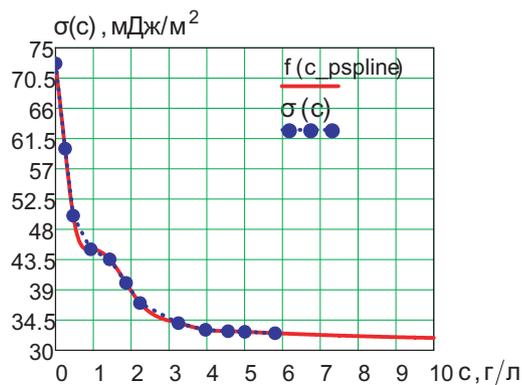


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения воды от добавки раствора волганата. Сплошная кривая – результаты параболической сплайн аппроксимации. Точки – результаты экспериментальных значений

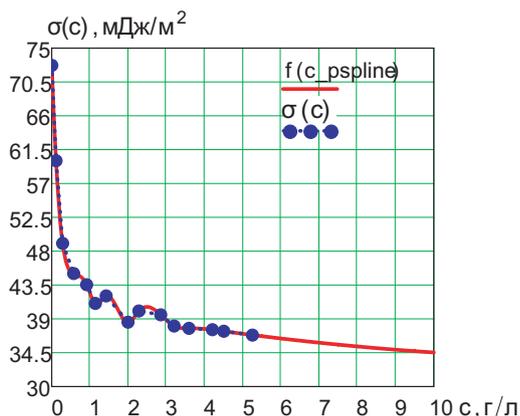


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения воды от добавки раствора ОП-10. Сплошная кривая – результаты параболической сплайн аппроксимации. Точки – результаты экспериментальных значений

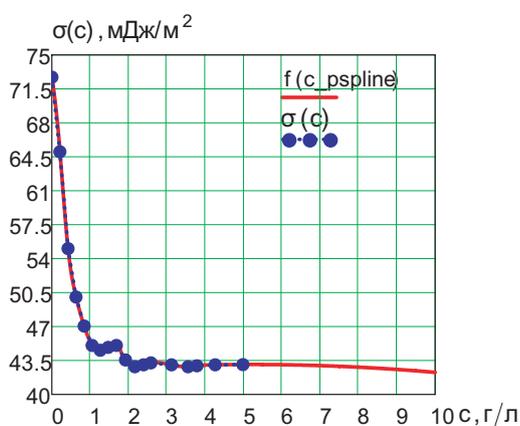


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения воды от добавки раствора синтанола ДС-10. Сплошная кривая – результаты параболической сплайн аппроксимации. Точки – результаты экспериментальных значений

Экспериментальные результаты коэффициентов поверхностного натяжения воды от добавок: растворов синтамида — 5, волганата, ОП — 10, синтанола ДС-10 обрабатывались с помощью параболической сплайн аппроксимации, как более близкой к ее экспериментальной зависимости [4]. Наличие изменений в графической зависимости коэффициента поверхностного натяжения от концентрации ПАВ приведенных на рисунках 1–3 свидетельствуют о влиянии солей в воды, поскольку вода в исходном состоянии использовалась водопроводная. Анализ графической зависимости коэффициента поверхностного натяжения воды от концентрации ПАВ свидетельствует о его понижении до 32–43 дин/см². Так коэффициент поверхностного натяжения у синтанола ДС-10 составляет 36,37 дин/см², волганата — 31,79 дин/см², ОП — 10–34,47 дин/см², синтамида — 5–42,217 дин/см².

2. Исследование поверхностного натяжения синтанола ДС-10 от содержания солей натрия

Нами была предпринята попытка снизить величину поверхностного натяжения раствора синтанола ДС-10 введением в раствор различных солей натрия. К растворам синтанола ДС-10 с концентрацией 3 и 5 г/л добавляют триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, фосфат натрия Na_3PO_4 , силикат натрия(гидрат) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ и оксалат натрия из расчета 1, 3, 5 г/л [5]. Затем измерялось поверхностное натяжение растворов. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость поверхностного натяжения растворов синтанола ДС-10 от концентрации солей натрия

Соли Na	С соли, г/л	С синтанола, г/л	
		3	5
Поверхностное натяжение, дин/см ²			
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	0	39.15	39.15
	1	36.50	35.97
	3	36.50	36.10
	5	36.56	35.95
Na_3PO_4	1	35.86	35.63
	3	36.28	35.42
	5	35.66	35.24
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$	1	36.44	35.52
	3	36.21	35.87
	5	36.0	35.88
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1	35.84	36.56
	3	35.66	35.89
	5	35.74	35.41

Как видно из таблицы, добавки этих солей снижают поверхностное натяжение синтанола ДС-10.

3. Исследование моющей способности ПАВ

Для более полной характеристики моющей способности ПАВ были вычислены величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и величина поверхностной активности (G).

За ККМ принимается точка пересечения двух линий, из которых одна выражает концентрационную зависимость свойств молекулярно-дисперсионного раствора ПАВ, а другая — такую же зависимость для мицеллированного раствора. За величину поверхностной активности принимается

тангенс угла наклона касательной к кривой поверхностного натяжения к оси абсцисс (рисунок 1–4) [6].

Экспериментальные значения величин поверхностного натяжения, критической концентрации мицеллообразования и поверхностной активности представлены в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные значения коэффициентов поверхностного натяжения, поверхностной активности, критической концентрации мицеллообразования для исследуемых ПАВ

ПАВ	σ , мДж/м ²	G , дин*л/см*г	ККМ, г/л
Синтанол ДС-10	39.15	150.09	0.20
ОП-10	36.83	109.44	0.30
Синтамид-5	32.41	105.06	0.63
Сульфолол-НП-3	31.00	64.84	0.80
Алкамон-ДС	30.68	53.60	0.90
”Волгонат”	31.10	53.01	0.91
”Прогресс”	31.55	34.56	1.35

При сопоставлении данных табл. 2 можно сделать предположение о том, что лучшими моющими свойствами будут обладать ПАВ, имеющие высокую поверхностную активность и небольшое значение ККМ. Это предположение было подтверждено экспериментально. Так, нами было найдено, что растворы алкамона ДС, ”Волгоната”, ”Прогресса” обладают низким моющим действием по сравнению с остальными исследуемыми ПАВ при данной температуре, и имеют низкие значения поверхностной активности и большие значения ККМ. Далее растворы алкамона ДС, ”Волгоната” и ”Прогресса” нами не рассматривались.

Самые низкие значения ККМ среди исследуемых ПАВ имеют синтанол — ДС и ОП-10. Величина ККМ важна и с экономической точки зрения, так как позволяет определить оптимальный расход ПАВ, необходимый для обеспечения наиболее эффективного моющего действия [7].

Проведём сравнение результатов коэффициентов поверхностного натяжения полученных с помощью параболической сплайн аппроксимации и результатов табл. 2. Результаты сравнения этих коэффициентов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Таблица сравнения коэффициентов поверхностного натяжения

ПАВ	σ мДж/м ²	σ мДж/м ² воды с добавкой ПАВ
Синтанол ДС-10	39.15	36.37
Волгонат	31.10	31.79
ОП-10	36.83	34.47
Синтамид-5	32.41	42.217

Из табл. 3 видно снижение коэффициентов поверхностного натяжения воды с добавкой ПАВ отличается от исходных значений ПАВ синтанола ДС-10, волгоната, ОП-10, это отличие обусловлено наличием солей в воде. Исключением является Синтаמיד-5

4. Определена степень очистки различных деталей растворами ПАВ

Экспериментальные исследования качества обезжиривания металлических поверхностей растворами ПАВ осуществлялись фотоэлектроколориметрическим методом по следующей методике [8].

Замасленные машинной смазкой металлические детали обезжиривались в течение 5 минут при постоянном перемешивании в 40 мл водного раствора ПАВ (исследовались растворы ПАВ с концентрацией 3; 2; 1; 0,75; 0,5; 0,25 г/л при температуре 21,5°C). Затем детали вынимали из раствора, промывали горячей (65–70°C) и в завершении промывали холодной водой, высушивали при температуре 98–100°C в течение 15 минут. После этого детали промывали в 15 мл бензина БР-I и измеряли оптическую плотность раствора. По калибровочной кривой определяли концентрацию смазки в г/л в бензине. Количество смазки на поверхности каждой детали г/м² определяли по формуле:

$$P = \frac{C \cdot V}{S},$$

где C — содержание масла в 1 л бензина (г), V — количество бензина (л), взятое для контроля, S — замасленная поверхность образца (м²).

По рассчитанным значениям P была определена степень очистки каждого типа деталей растворами указанных выше ПАВ [9]. Результаты представлены в виде диаграмм на рис. 5–7.

Из приведенных выше диаграмм видно, что достаточно эффективным средством для обезжиривания сталей является раствор синтанола ДС-10 (концентрация 2 г/л). Обращает на себя внимание тот факт, что сталь ШХ—4 лучше отмывается от смазки растворами всех рассматриваемых ПАВ. Возможно, это явление связано с различным классом обработки поверхностей деталей. Для алюминия АК-8 хорошая степень очистки достигается с помощью раствора синтамида-5. В водных растворах синтамида-5, содержащего гидрофильные цепи, происходит образование прочных гидратных оболочек, препятствующих тесному сближению частиц смазки и их обратному осаждению на отмытую поверхность.

Из сравнения диаграмм видно, что лучшее моющее действие всех растворов ПАВ для всех типов деталей достигается при концентрации ПАВ 2 г/л. С увеличением концентрации ПАВ их моющее действие ухудшается. По-видимому, при небольших концентрациях, близких к критической концентрации мицеллообразования моющее действие ПАВ определяется наличием в водных растворах достаточного количества

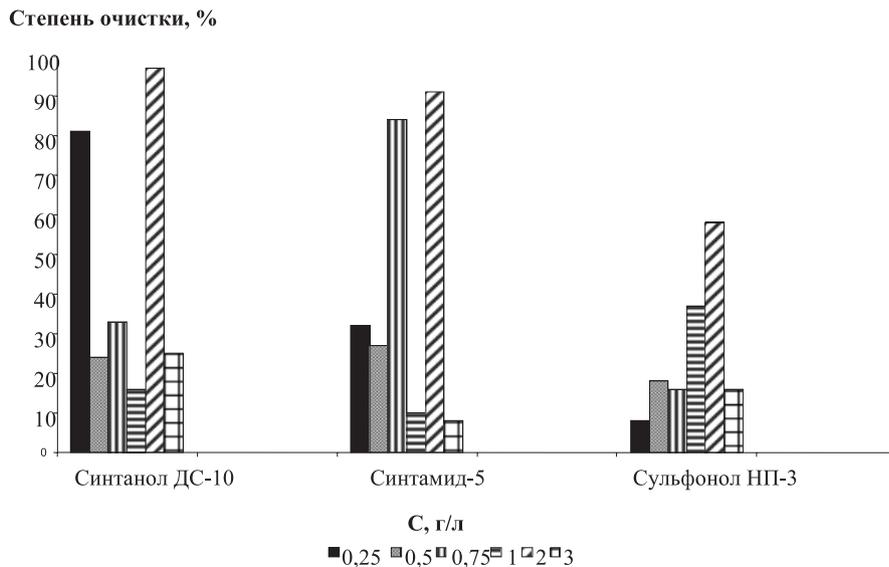


Рис. 5. Степень очистки стали ШХ-4 растворами ПАВ

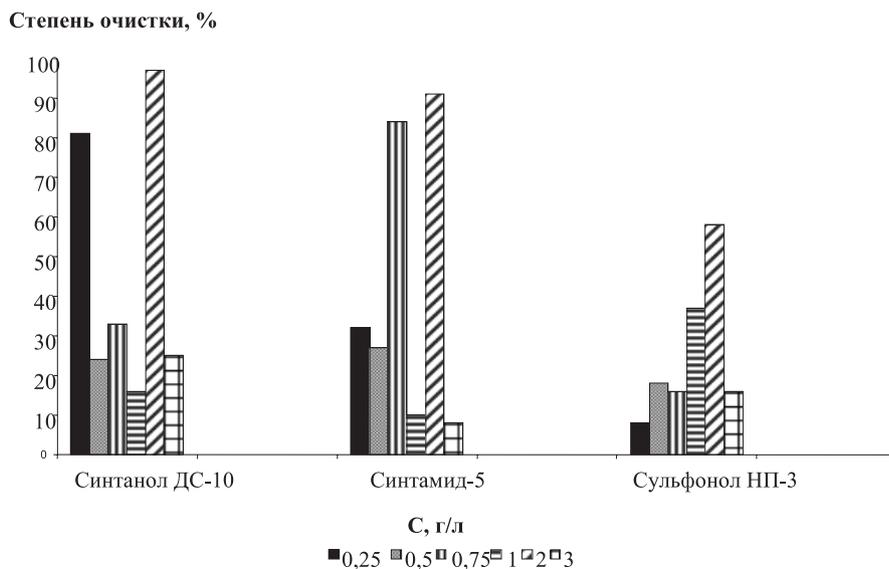


Рис. 6. Степень очистки стали ШХ-15 растворами ПАВ

мицелл сферической формы, хорошо удерживающих масляные загрязнения. С увеличением концентрации ПАВ в растворе идет перестройка мицелл, при этом могут образовываться слоистые мицеллы Мак-Бена или смешанные мицеллы, которые, вероятно, дополнительно солюбилизируют смазку и, таким образом, до определенной концентрации ПАВ в растворе степень очистки возрастает [10]. Для раствора ОП-10 при контрольном

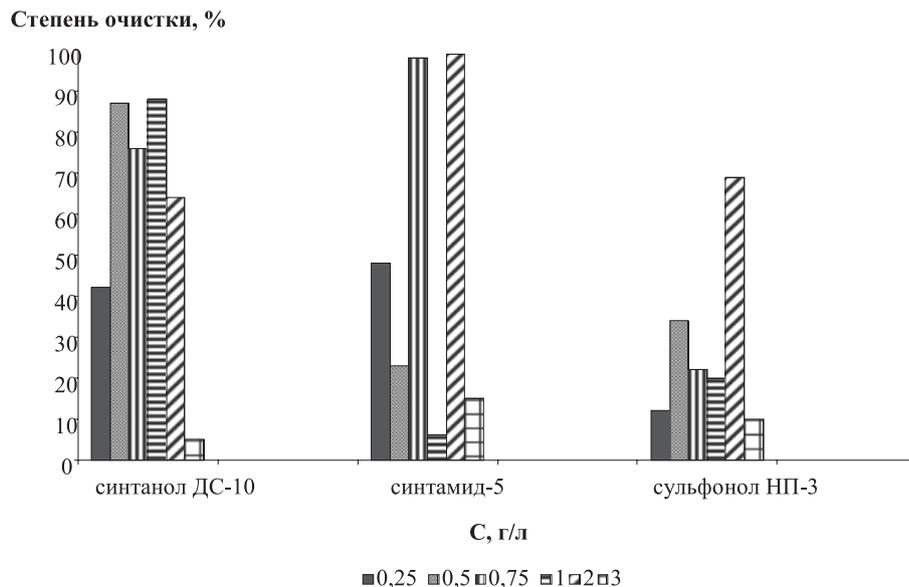


Рис. 7. Степень очистки алюминия АК-8 растворами ПАВ

обезжиривании были получены значения оптической плотности, лежащие за пределами чувствительности прибора, что свидетельствует о высоком моющем действии раствора ОП-10.

Литература

- [1] Волков, В.А. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилители химической чистки / В.А. Волков. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 200 с.
- [2] Ковалев, В.М. Технология производства синтетических моющих средств / В.М. Ковалев. – М.: Химия, 1992. – 273 с.
- [3] Зимон, А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М.: Химия, 1995. – 336 с.
- [4] Поверхностно активные вещества: справочник /Абрамзон А.А. [и др.] / под ред. А.А. Абрамзон и Г.М. Гаевого. – Л: Химия, 1979, 376 с.
- [5] Крутос, Е.Б. Техника мойки изделий в машиностроении / Крутос, Е.Б., М.И. Некрич. – М.: Машиностроение, 1969. 63 с.
- [6] Кочеткова, З.И. Физико-химические методы исследования: сборник / З.И. Кочеткова. – Тула, 1973, С. 80–83.
- [7] Технология и организация производства / В.А. Терентьев [и др.]. – №6,50 (1976)
- [8] Сидельников А.Н. Научные труды Кузбасского политехнического института. – 1972. – 130 с.

- [9] Спиринг, С. Очистка металлов / С. Спиринг. – М.: Мир, 1966. – С. 152–155.
- [10] Маркина, З.Н. [и др.] Коллоидный журнал. – 1965. – 27. – №2,242.

Поступила в редакцию 12/*XII*/2006;
в окончательном варианте — 12/*XII*/2006.

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF PROCESS OF CLEARING OF METAL DETAILS FROM LUBRICANTS SOLUTIONS OF PEAHENS

© 2006 A.P. Bobrov,⁴ S.V. Tsaplin,⁵ P.P. Purygin⁶

Techniques of clearing of metal details from lubricants are developed by solutions of surfactants and quality assurance of degreasing, their detergent power is investigated and analysed. Factors of interfacial tension of water from the additive of sintamid-5, volgonat, OP-10, DS-10 sintanol solutions are experimentally determined. On a basis a spline interpolation of experimental results parabolic dependence of factor of interfacial tension on concentration of additives is determined. Interfacial tension of a solution DS-10 sintanol is investigated by introduction in a solution of various salts of sodium. Critical concentration of micelle formation and their superficial activity have been calculated for various surfactants. The degree of clearing of various details is determined by solutions of surfactants and high efficient detergent power of these details is found out by solution OP-10.

Paper received 12/*XII*/2006.

Paper accepted 12/*XII*/2006.

⁴Bobrov Alexey Petrovich, Samara State University of Railway Communications, Samara, 443066, Russia.

⁵Tsaplin Sergey Vasilevich (tsaplin@ssu.samara.ru), Dept. of Solid State Physics and Non-equilibrium Systems, Samara State University, Samara, 443011, Russia.

⁶Purygin Pyotr Petrovich, Dept. of Organic Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russia.