

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2017.04.013

一种环保型玻璃清洗剂的研制及其性能研究

李波, 满瑞林, 秘雪, 符磊

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 为应对日益严苛的环保要求, 研发了一种新型环保型玻璃清洗剂。其配方选用可生物降解的表面活性剂, 且通过正交试验确定了其最优配方组合: 氢氧化钠的质量分数为 2.0%, 十二烷基硫酸钠的质量分数为 0.3%, 脂肪酸甲酯磺酸钠的质量分数为 0.3%, 十二烷基葡萄糖苷的质量分数为 0.3%, 乙醇的质量分数为 7.5%, 乙二醇的质量分数为 7.5%, 柠檬酸钠的质量分数为 0.2%, 三乙醇胺的质量分数为 0.2%, 乙二胺四乙酸二钠的质量分数为 0.5%。并对清洗工艺条件进行了优化, 且在此基础上进行了重复清洗实验。通过生物摇床实验测定了试液中的 COD 含量, 评价了清洗剂的生物降解性能。研究表明: 当清洗温度为 25 ℃、清洗时间为 4 min 时, 清洗剂的清洗效果最好, 污垢去除率和玻片透光率分别为 99.46% 和 88.05%; 重复清洗 7 次后, 对污垢仍有较好的清洗效果, 去除率高达 98.99%; 28 d 后, 试液 COD 的质量浓度下降了 95.99%, 具有良好的生物降解性能。

关键词: 环保; 表面活性剂; 玻璃清洗剂; 可生物降解

中图分类号: TQ649; TQ413.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9833(2017)04-0071-06

Research on the Preparation and Properties of an Eco-Friendly Glass Cleanser

LI Bo, MAN Ruilin, MI Xue, FU Lei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In view of the increasingly stringent environmental requirements, a new type of eco-friendly glass cleanser has been developed. The optimal combination of formula has been obtained as follows: NaOH 2.0 wt%, SDS 0.3 wt%, FAMES 0.3 wt%, APG 0.3 wt%, ethanol 7.5 wt%, ethylene glycol 7.5 wt%, sodium citrate 0.2 wt%, triethanolamine 0.2 wt%, and EDTA disodium 0.5 wt%. The cleaning process has been optimized and repeated cleaning experiments have been carried out on this basis. The biodegradability of the glass cleanser has been investigated by measuring the COD content of the test solution based on shaking-bottle incubating tests. The results show that the cleaning efficiency proves to be the highest when the glass specimens are supersonically rinsed for 4 min at 25 ℃, with its removal rate being 99.46% and light transmittance being 88.05%. After seven times of repeated cleaning, the removal rate is as high as 98.99%; and 28 days later, COD of the test solution content has decreased by 95.99%, thus verifying the good biodegradability of the new type of glass cleanser.

Keywords: eco-friendly; surfactant; glass cleanser; biodegradability

收稿日期: 2017-03-14

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目(2013ZX07504-001-04-02)

作者简介: 李波(1991-), 男, 湖南邵阳人, 中南大学硕士生, 主要研究方向为精细化工, 废水处理, 环境化工, E-mail: 1138755053@qq.com

通信作者: 满瑞林(1955-), 男, 湖南郴州人, 中南大学教授, 博士生导师, 主要从事化工冶金, 精细化工, 环境化工金属材料表面处理, 化工模拟与计算方面的研究, E-mail: realman@csu.edu.cn

1 研究背景

玻璃有着 5 000 多年的发展历史,是由高纯度硅、硼、钠、钾、锌、铅、镁、钙、钡等的氧化物按特定配方制备而成的。玻璃具有独特的透光性,因而被广泛地应用于建筑、食品、军事、能源、生物医疗、信息通讯等领域^[1]。

玻璃是无定形硅酸盐的固熔体,其微观结构中,每个阳离子都被一定络合数的氧离子所包围。其内部多数阳离子体积较小,具有较大的场强。在玻璃内部,键力处于平衡状态,而在玻璃表面却有剩余的键力,因而表现出强烈的表面作用力。由于玻璃微观结构的特殊性,使得其表面很容易受酸、碱、水以及潮湿空气的侵蚀。此外,还极易吸附污垢,并侵入玻璃内部,发生不可逆的化学反应,形成难以去除的顽固污垢,影响玻璃的使用和美观^[2-3]。

玻璃在加工或使用过程中,需要对这些过程中产生的切削液、油污、保护漆、有机溶剂、灰尘以及色斑等污染物进行去除,一旦这些污染物被玻璃以化学吸附方式吸附在玻璃表面形成污垢后,将很难去除。

目前,国内外常用玻璃清洗方法可分为干法清洗和湿法清洗两类^[4]。干法清洗包括紫外-臭氧法^[5]、氧等离子法^[6]、高温热解法^[7]和激光清洗法^[8]等。利用光氧化、高温热解、超声振动、激光光解等作用可以有效地去除玻璃表面的有机物,甚至可被应用在食品玻璃器皿的清洗中,如紫外-臭氧法。湿法清洗一般是指利用酸、碱、溶剂和表面活性剂等化学试剂配制清洗剂,通过润湿、乳化、溶解、螯合、分散等作用,将污垢进行去除的一种化学清洗方法。干法清洗对粉尘类易结块的污垢去除效果不理想,需先使用湿法清洗进行预处理,且干法清洗设备制造造价较高、清洗条件要求苛刻,很难实现工业化大规模应用。相比之下,湿法清洗具有显著的优点:不仅可有效去除玻璃表面的污染物,还能对清洗对象表面进行亲水化处理^[9],因而被广泛地应用在实际工业中。

传统的玻璃清洗剂成分较为简单,碱性较强,对玻璃具有腐蚀性,对人体皮肤有刺激作用,漂洗困难,并且易对环境产生污染。现有市售的大部分玻璃清洗剂又具有清洗工序复杂,需大量清洗原料,生物降解性差等不足。因此,研制出性能优良的环保型玻璃清洗剂意义重大^[10-12]。

本研究选用可生物降解阴离子表面活性剂和非离子型表面活性剂、环保无磷型助剂,研制出一种对人体皮肤刺激性小、操作简单、重复清洗效果好的环保型玻璃清洗剂,并研究了清洗温度、清洗时间对清洗性能的影响,且对其清洗工艺条件进行了优化;

测试了清洗剂的重复清洗性能及其生物降解性能。

2 实验部分

2.1 清洗机理

传统玻璃清洗剂的主要成分为强碱性溶液,通过浸泡或喷射玻璃,再使用机械力使污垢与玻璃分离。因其对玻璃表面具有腐蚀性,且对人体皮肤有刺激性,已逐渐淡出历史舞台。针对传统玻璃清洗剂的不足,逐渐发明了以表面活性剂为主要成分的新型玻璃清洗剂。其通过削弱污垢与玻璃表面的黏附作用,并施加机械力,使污垢从玻璃表面脱离^[11]。

2.2 实验

2.2.1 材料与试剂

实验选用普通玻璃基片,其中, SiO₂ 的质量分数为 70.0%~73.0%, Na₂O + K₂O 的质量分数为 13.0%~15.0%, CaO 的质量分数为 7.0%~12.0%, MgO 的质量分数为 1.0%~4.5%, Al₂O₃ 的质量分数为 1.0%~2.0%, Fe₂O₃ 的质量分数为 0.05%~0.20%, SO₃ 的质量分数低于 0.3%; 试样尺寸为 50 mm × 10 mm × 3.7 mm; 以空气为参比, 400~750 nm 波长下的最大透光率为 89%。

氢氧化钠,天津彩云飞化工销售有限公司。

十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)、乙二胺四乙酸二钠,西陇化工股份有限公司。

十二烷基葡萄糖苷(alkyl polyglucoside glucoside, APG)、脂肪酸甲酯磺酸钠(fatty acid methyl ester sulfonate, FAMES),青岛优索化学科技有限公司。

柠檬酸钠、三乙醇胺,河南焦作市化工三厂。

无水乙醇,天津市富宇精细化工有限公司。

乙二醇、硫酸银、1,10-菲绕啉,广东光华科技股份有限公司。

重铬酸钾,上海化学试剂总厂。

浓 H₂SO₄、液体石蜡,衡阳市凯信化工试剂有限公司。

(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O,江苏强盛功能化学股份有限公司。

FeSO₄·7H₂O,国药集团化学试剂有限公司。

邻苯二甲酸氢钾,天津市大茂化学试剂厂。

实验用试剂均为分析纯,实验用水均为蒸馏水。

2.2.2 主要仪器

紫外-可见分光光度计,UV-2401PC/2450型,岛津公司生产;

电子分析天平,AUY220型,Princeton公司生产;

电热恒温鼓风干燥箱,DHG-907型,上海精密

实验设备有限公司生产。

2.2.3 玻璃试片的制备

实验选用的玻璃基片,一般使用湿法清洗。尺寸略小于实验室 10 mm 比色皿,以方便后续的实验透光率测量。实验制备的玻璃试片,污垢成分包含了油脂、糖浆、灰尘、色素和蛋白质等典型污物,具体的组成为: 20.0 g 液体石蜡, 20.0 g 酱油, 20.0 g 食用油, 20.0 g 泥灰, 20.0 g 红糖浆。其中,泥灰取自花园土,且实验前进行了预处理,即将其经 (60 ± 2) °C 恒温干燥箱干燥 8 h 至恒重后,过 80 目筛。

具体的玻璃试片制备步骤如下:取洁净玻璃片,均匀涂抹制备的污垢,并平放在洁净的搪瓷盘中,然后置于 (60 ± 2) °C 恒温干燥箱中 10 h,取出,并于干燥器中冷却、老化 2 h。

2.2.4 清洗性能表征

1) 去除率

采用质量法表征清洗剂的清洗能力,去除率的计算公式如下:

$$\omega = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\%$$

式中: ω 为去除率, %;

m_1 、 m_2 分别为洁净玻璃片涂片烘干前后的质量, m_3 为使用玻璃清洗剂清洗后烘干的质量,单位均为 g。

2) 透光率

以空气为参比,使用紫外可见分光光度计测量清洗后烘干玻璃片的透光率,且设定测定波长范围为 400~750 nm。

2.2.5 配方的筛选

通过前期的文献调研^[13-15],本清洗剂配方选用生物降解性能较好、对人体刺激较小的表面活性剂,且配以螯合剂、缓蚀剂和防冻成膜剂以防止玻璃表面的腐蚀及金属离子的再沉积。通过正交复配试验对配方进行筛选,正交试验配方见表 1。

表 1 正交复配试验设计

Table 1 Design of the orthogonal experiment %

试验号	A	B	C	D	NaOH	缓蚀剂	螯合剂
1	0.1	0.2	0.3	15.0	2.0	0.4	0.5
2	0.1	0.3	0.4	25.0	2.0	0.4	0.5
3	0.1	0.4	0.5	35.0	2.0	0.4	0.5
4	0.2	0.2	0.4	35.0	2.0	0.4	0.5
5	0.2	0.3	0.5	15.0	2.0	0.4	0.5
6	0.2	0.4	0.3	25.0	2.0	0.4	0.5
7	0.3	0.2	0.5	25.0	2.0	0.4	0.5
8	0.3	0.3	0.3	35.0	2.0	0.4	0.5
9	0.3	0.4	0.4	15.0	2.0	0.4	0.5

注: A 为 SDS, B 为 FAMES, C 为 APG, D 为质量比为 1:1 的乙醇和乙二醇,缓蚀剂为质量比为 1:1 的柠檬酸钠和三乙醇胺,螯合剂为乙二胺四乙酸二钠盐。

3 结果和讨论

3.1 正交试验结果与产品性能测试结果

对正交复配试验各配方制备的玻璃清洗剂清洗试样玻璃,然后测定其透光率。清洗后玻璃的透光率结果见表 2。

表 2 正交复配试验结果

Table 2 Results of the orthogonal experiment %

试验号	透光率	试验号	透光率	试验号	透光率
1	72.10	4	70.15	7	67.05
2	73.30	5	85.10	8	83.90
3	71.30	6	68.95	9	81.25

比较表 2 中各清洗后玻璃的透光率,综合考查各影响因素,确定清洗剂的优化配方如下:氢氧化钠的添加质量分数为 2.0%,十二烷基硫酸钠的添加质量分数为 0.3%,脂肪酸甲酯磺酸钠的添加质量分数为 0.3%,十二烷基葡萄糖苷的添加质量分数为 0.3%,乙醇的质量分数为 7.5%,乙二醇的质量分数为 7.5%,柠檬酸钠的添加质量分数为 0.2%,三乙醇胺的添加质量分数为 0.2%,乙二胺四乙酸二钠的添加质量分数为 0.5%。

参照国标 QB/T 4086—2010 《玻璃清洗剂》^[16] 的规定,对优化配方后的玻璃清洗剂进行了产品性能测试,所得结果见表 3。

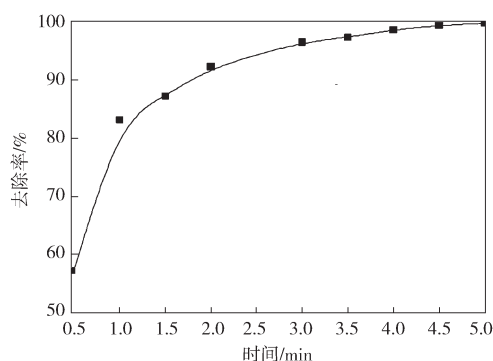
表 3 玻璃清洗剂产品性能测试结果

Table 3 Performance test results of the glass cleaner

指标	测试结果
pH 值 (25°C)	8~9
外观	无悬浮物或沉淀
气味	无异味
表面张力	≤ 32 mN/m
稳定性	测试前后外观无明显变化

3.2 清洗时间对清洗效果的影响

于室温条件下,对制备的清洗剂在不同清洗时间下对污垢的去除率和玻璃样品的透光率进行了测定,所得结果见图 1。



a) 去除率

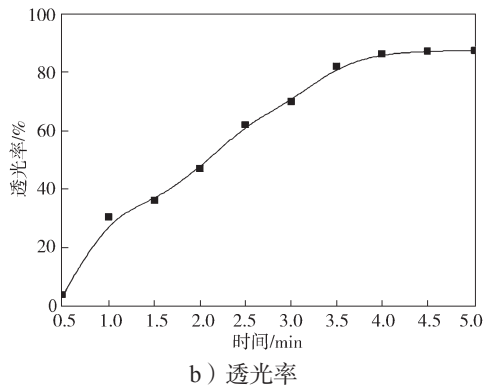


图1 清洗时间对清洗效果的影响

Fig. 1 Influence of cleaning time on cleaning effects

由图1可以得知,污垢的去除率和玻璃的透光率均随实验时间的延长而增大,当清洗时间为4 min后,试片上污垢的去除率为98.82%,且玻璃的透光率已接近最大值。

3.3 清洗温度对清洗效果的影响

控制清洗时间为4 min,探究温度与清洗剂清洗性能的关系,所得结果见图2。

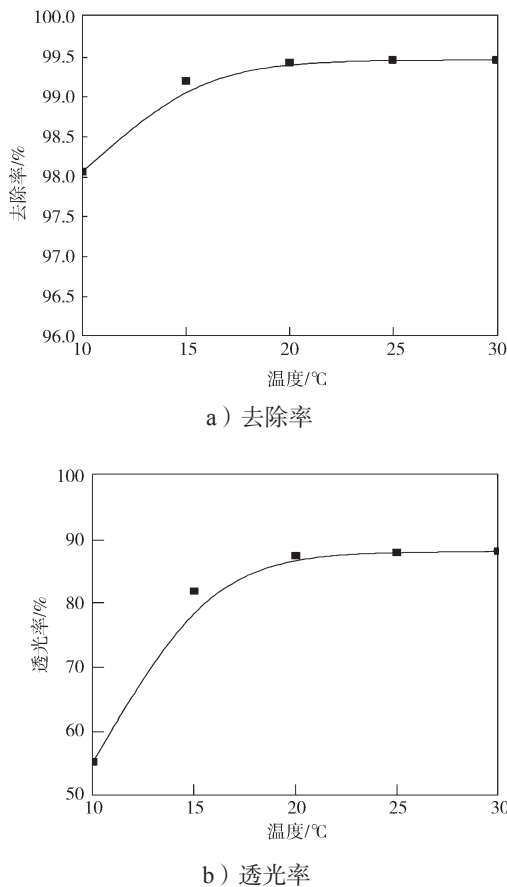


图2 清洗温度对清洗效果的影响

Fig. 2 Influence of cleaning temperature on cleaning effects

由图2可以得知,温度对清洗剂的污垢去除率的影响较小,相对而言,当清洗温度为25 °C时,清洗

剂的清洗效果最好,污垢的去除率和玻璃的透光率分别为99.46%和88.05%。当清洗温度范围为15~30 °C时,清洗剂对污垢具有较好的去除率且玻璃的透光率较高,能适应室温条件下的清洗,相比一些需辅助加热清洗的玻璃清洗剂,具有更好的实用意义。当清洗温度低于15 °C时,玻璃的透光率受温度影响较大。分析其原因可能是温度太低时,清洗剂对污垢的溶解、渗透能力被削弱,从而导致污垢的去除率下降,玻璃的透光率降低。

3.4 重复清洗实验

在室温条件下,控制清洗时间为4 min,对清洗剂的重复清洗性能进行实验测试,所得结果如图3所示。

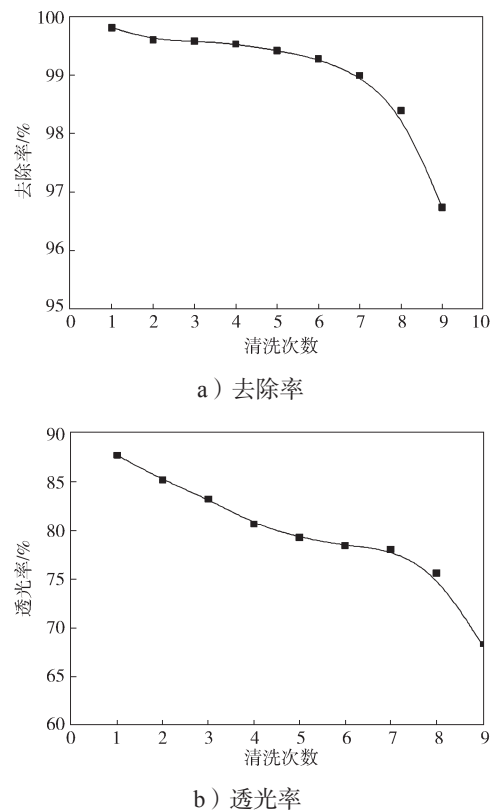


图3 重复清洗实验结果

Fig. 3 Results of repeated cleaning experiments

由图3可以得知,经重复清洗7次以后,本实验所配制的清洗剂仍然具有良好的清洗性能,其对污垢的去除率仍高达98.99%,清洗后的玻璃表面洁净,透光率良好,为78.10%。可见,所制备的清洗剂的重复清洗性能良好,因而可以有效地降低清洗剂的使用量以及清洗后废液的排放量,做到节能减排,是一种环保型玻璃清洗剂。

3.5 生物降解性能测试

对清洗剂生物降解性能的测定采用生物摇床实验方法^[17-18],具体操作如下:

1) 取 100 g 花园土, 并溶于 1 000 mL 的自来水中, 充分搅拌后沉淀 2 h; 用粗滤纸过滤沉淀后溶液, 并弃去最初的 200 mL 滤液, 其余的作为含微生物的培养液, 备用。

2) 在 3 000 mL 的大烧杯中, 用自来水配制 2 000 mL 质量分数为 5% 的清洗剂工作液, 并加入 10 mL 上述含微生物培养液。

3) 实验开始后, 用 GB11914—1989《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》^[19] 定期测定试液的 COD (chemical oxygen demand) 浓度, 所得结果见图 4。

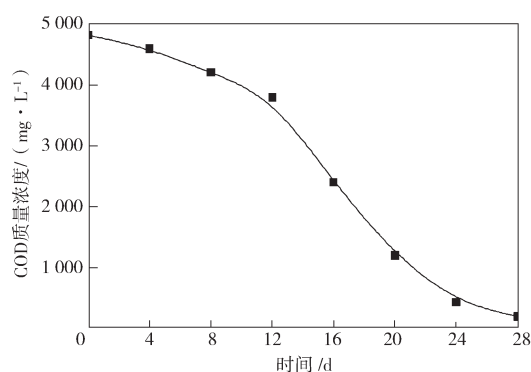


图4 试液中 COD 质量浓度变化曲线

Fig. 4 Variation curves of COD concentration in the test solution

由图 4 可知, 在试验期间, 试液中 COD 的质量浓度下降了 95.99%, 说明本实验配制的玻璃清洗剂具有良好的生物降解性能。

4 结论

1) 综合考虑各因素, 选用可生物降解的表面活性剂, 利用正交实验法确定了其最优配比, 各用料的质量分数分别为: 氢氧化钠 2.0%, 十二烷基硫酸钠 0.3%, 脂肪酸甲酯磺酸钠 0.3%, 十二烷基葡萄糖苷 0.3%, 柠檬酸钠 0.2%, 三乙醇胺 0.2%, 乙二胺四乙酸二钠 0.5%。

2) 对配置的玻璃清洗剂进行了性能测试, 所得结果表明: 所配制的清洗剂外观无沉淀、性质稳定、无异味; 清洗 4 min 后, 污垢的去除率近 99%; 且温度对清洗剂去除率的影响较小, 当清洗温度范围为 15~30 ℃时, 具有较好的污垢去除率且玻璃的透光率良好, 因而能适应室温条件下的清洗; 重复清洗 7 次以后, 清洗剂对污垢的去除率仍高达 98.99%, 可见其重复清洗性能良好, 节能减排。

3) 综合考虑清洗时间、温度对污垢去除率和玻璃透光率的影响, 最终确定: 最优的清洗时间为 4 min, 最优的清洗温度为 25 ℃; 在此条件下,

污垢的去除率可高达 99.46%, 玻璃的透光率可达 88.05%。

4) 对清洗剂的生物降解性能实验结果表明, 在设定的试验周期内, 试液中 COD 的质量浓度下降明显, 约下降了 95.99%, 表明本玻璃清洗剂具有良好的生物降解性能, 为环保型配方。

参考文献:

- [1] 徐美君. 世界玻璃的分类与用途: 连载一 [J]. 玻璃, 2008(7): 43-49.
XU Meijun. Classification and Use of World Glass: Serial One[J]. Glass, 2008(7): 43-49.
- [2] 王慎敏, 刘莹, 姜文勇. 洗涤剂配方设计、制备工艺与配方实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 293-299.
WANG Shenmin, LIU Ying, JIANG Wenyong. Detergent Formulation Design, Preparation Process and Formulation Examples[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 293-299.
- [3] 顾大明, 刘辉, 刘丽丽. 工业洗涤剂: 示例·配方·制备方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 1-31.
GU Daming, LIU Hui, LIU Lili. Industrial Detergents: Examples·Formulations·Preparation Methods[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 1-31.
- [4] DEY T, NAUGHTON D. Cleaning and Anti-Reflective (AR) Hydrophobic Coating of Glass Surface: A Review from Materials Science Perspective[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 77(1): 1-27.
- [5] KERN W. Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science Technology and Applications[M]. Park Ridge: Noyes Publications, 1993: 233-263.
- [6] YAMAMOTO T, OKUBO M, IMAI N, et al. Improvement on Hydrophilic and Hydrophobic Properties of Glass Surface Treated by Nonthermal Plasma Induced by Silent Corona Discharge[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2004, 24(1): 1-12.
- [7] AEGERTER M A, MENNIG M. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users[M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004: 19-22.
- [8] WENG T S, TSAI C H. Laser-Induced Backside Wet Cleaning Technique for Glass Substrates[J]. Applied Physics A, 2014, 116(2): 597-604.
- [9] 常浩, 陈柱, 聂立波. 石英晶片表面处理方法的对比 [J]. 湖南工业大学学报, 2011, 25(4): 91-94.
CHANG Hao, CHEN Zhu, NIE Libo. Comparison Between Quartz Crystal Surface Treatments[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2011, 25(4): 91-94.
- [10] 于志辉, 李静, 孙志信, 等. 新型玻璃清洗剂的研制 [J]. 北京工业大学学报, 1997, 23(3): 124-127.

- YU Zhihui, LI Jing, SUN Zhixin, et al. Development of a New Type of Glass Cleaning Agent[J]. Journal of Beijing Polytechnic University, 1997, 23(3): 124-127.
- [11] 钟劲茅, 唐星华, 凌雪梅, 等. 环保型玻璃清洗剂的研制[J]. 南昌航空工业学院学报(自然科学版), 2003, 17(4): 45-47.
- ZHONG Jinmao, TANG Xinghua, LING Xuemei, et al. Development of Environmentally-Friendly Detergent for Glass[J]. Journal of Nanchang Institute of Aeronautical Technology (Natural Science), 2003, 17(4): 45-47.
- [12] 谢飞. 中国清洗行业整体淘汰 ODS 清洗剂政策及替代技术汇编[M]. 北京: 电子工业出版社, 1999: 73-76.
- XIE Fei, Chinese Cleaning Industry as a Whole Eliminating ODS Cleaning Agent Policy and the Compilation of Alternative Technologies[M]. Beijing: Electronic Industry Press, 1999: 73-76.
- [13] 李东光. 洗涤剂化妆品原料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 1-4, 74-76.
- LI Dongguang. Detergent Cosmetics Raw Materials Handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 1-4, 74-76.
- [14] 徐宝财, 韩富, 周雅文. 工业清洗剂配方与工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 20-21.
- XU Baocai, HAN Fu, ZHOU Yawen. Industrial Detergent Formulas and Process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 20-21.
- [15] 刘云. 洗涤剂: 原理·原料·工艺·配方[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2012: 46, 51-73.
- LIU Yun. Detergent: Principle·Raw Material·Process·Formula[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 46, 51-73.
- [16] 中国轻工业联合会. 玻璃清洗剂: QB/T 4086—2010[S]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011: 1-2.
- China Light Industry Council. Glass Cleansers: QB/T 4086—2010[S]. Beijing: China Light Industry Press, 2011: 1-2.
- [17] 刘振法, 张利辉, 闫美芳, 等. 一种环保型化学清洗剂的研制及性能研究[J]. 清洗世界, 2011, 27(6): 9-12, 40.
- LIU Zhenfa, ZHANG Lihui, YAN Meifang, et al. Preparation and Performance Research of an Environmentally Friendly Chemical Cleaning Agent[J]. Cleaning World, 2011, 27(6): 9-12, 40.
- [18] 周建辉, 陈郁明, 周玉成, 等. 铝镁合金用超声波环保水基清洗剂的研制[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(6): 31-35.
- ZHOU Jianhui, CHEN Yuming, ZHOU Yucheng, et al. Study and Preparation of Environmentally-Friendly Water-Based Ultrasonic Cleaning Agent for Aluminum-Magnesium Alloys[J]. Electroplating & Finishing, 2013, 32(6): 31-35.
- [19] 国家环境保护局. 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法: GB/T11914—1989[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989: 1-4.
- National Environmental Protection Agency. Water Quality-Determination of the Chemical Oxygen Demand-Dichromate Method: GB/T 11914—1989[S]. Beijing: Standards Press of China, 1989: 1-4.

(责任编辑: 廖友媛)