

# 纳米级合成磺酸钙制备技术与产品浊度的关系研究

## Study on Relations Between Preparation Technology and Turbidity of Nanoscale Calcium Sulphonate

姚文钊, 刘雨花, 刘玉峰

(中国石油兰州润滑油研究开发中心, 兰州 730060)

YAO Wen zhao, LIU Yu-hua, LIU Yu-feng

(Petrochina Lanzhou Lubricating Oil R & D Institute, Lanzhou 730060, China)

**摘要:** 研究了高碱度合成磺酸钙产品(T106)浊度与胶体结构及其稳定性之间的关系, 考察了高碱度磺酸盐清净剂产品制备过程中, 助溶分散剂及其用量、高碱度化工艺条件、后处理工艺条件等因素对产品浊度的影响, 从根本上认识并解释了载荷胶团的形成过程, 为更好的控制产品的质量及性能提供了依据。

**关键词:** 高碱度磺酸钙; 碳酸钙; 碱值; 浊度; 胶体结构

**中图分类号:** TE624.82    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0132-05

**Abstract:** The relations between turbidity and micellar structure of overbased calcium sulphonate were studied. The influence factors of turbidity, such as different copromoters, overbased process, post-process condition in the preparation of calcium sulphonate were studied, and the forming reason of loading carrying micelle was explained, so the product can have better quality and performance.

**Key words:** overbased calcium sulphonate; carbonate; TBN; turbidity; micellar structure

润滑油添加剂对改进润滑油性能起着重要作用, 纳米级磺酸盐作为内燃机油金属清净剂中用量最大的主剂, 由于原料易得, 成本较低, 而使用性能可以适应各种不同要求(如低碱度磺酸盐分散作用好, 而高碱度磺酸盐具有特优的中和能力及高温清净性, 所有的磺酸盐又均具有一定的防锈性能), 因此发展快, 应用广。尽管磺酸盐可制备成各种不同类型, 具有各种不同特性, 但仅靠各种不同类型的磺酸盐还是远不足以保证满足现代各种发动机油对清净分散剂使用性能的要求。

近年来随着汽车工业的迅猛发展, 润滑油及其添加剂产品用量日益扩大。伴随着加氢基础油及合成基础油的推广使用, 作为内燃机油主剂的磺酸盐产品在油品中的稳定性不足等问题日益突出。因此通过开展产品浊度与胶体结构及其稳定性之间的关系研究, 了解高碱度磺酸钙的制备过程, 掌握影响反应的控制因素, 寻求改善产品浊度及其使用性能, 具有一定的必要性和现实意义。

通过高碱度合成磺酸钙产品(T106)浊度与产品胶体结构及其稳定性之间的关系研究, 考察了高碱度磺酸盐清净剂产品制备过程中各因素对产品浊度的影响, 从根本上认识了制备工艺及胶体结构与浊度的关

系, 解释了载荷胶团的形成过程, 对于解决我国润滑油清净剂生产过程中产品浊度偏高且不稳定等长期存在的问题有一定的指导意义, 从而可以更好地控制产品的质量及性能。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料及其性质

主要原材料及其理化性能分析结果见表1。

### 1.2 实验方法

- (1) 添加剂中总碱值测定法: SH/T0251
- (2) 添加剂中金属钙含量测定法: SH/T0297
- (3) 石油产品运动粘度测定法: GB/T265
- (4) 润滑油清净剂浊度测定法: SH/T0028

## 2 研究结果与讨论

### 2.1 浊度与产品胶体结构及其稳定性关系研究

浊度是一种光学效应, 是光线透过液层时受到阻碍的程度, 表示液层对于光线散射和吸收的能力。它不仅与悬浮物的含量有关, 而且还与产品中杂质的成

表 1 主要原材料及其理化性能分析结果

Table 1 Physical chemical properties of main materials

Material	Manufacture	Property
Alkyl benzenesulfonic acid	Jinzhou petrochemical CO. LTD	TAN 106mgKOH/ g
Promoter	Lanzhou lubrizol lanlian additive CO. LTD	Purity> 98%
T115B	Lanzhou lubrizol lanlian additive CO. LTD	TBN 256mgKOH/ g, S 2. 3%, Ca 9. 0%
T 106	Jinzhou petrochemical CO. LTD	TBN 324mgKOH/ g, Ca1 2. 25%
H VIW H 500	Lanzhou petrochemical CO. LTD	$U_{100℃}= 11. 61\text{ mm}^2/\text{s}$ , $U_{40℃}= 101. 6\text{ mm}^2/\text{s}$ , Flash point264℃

分、颗粒大小、形状及其表面的反射性能有关。对于金属清洗剂产品而言, 产品中颗粒物的形状、大小以及含量的高低, 不但取决于产品的基本组成及结构, 而且也取决于加工处理工艺。因此, 影响产品浊度大小的因素主要有产品的基本组成结构及粗产品的加工处理工艺。组成结构的变化是一种化学控制过程, 只有在一定的化学反应条件下, 才能得到满足要求的产品; 而加工处理工艺是一种物理控制过程, 可以保证产品中颗粒物含量满足一定的要求。

金属清洗剂的有效组分是由含约 20% ~ 35% 的碳酸盐与含约 18% ~ 30% 的吸附在碳酸盐表面上的表面活性剂所组成的稳定的载荷胶团、游离的表面活性剂分子及其胶束所构成的。一般地说, 载荷胶团粒子必须小于 80nm, 否则将引起产品混浊, 胶体稳定性变差以致影响其使用性能, 较好的载荷胶团粒子粒径应在 20nm 以下, 且分布较均匀<sup>[1]</sup>。其胶体结构示意图如图 1, 典型的载荷胶团结构示意图见图 2。典型清洗剂产品浊度与产品胶体结构之间的关系见表 2 和图 3, 浊度与产品稳定性之间的关系见表 3。

图 3 及表 2 结果表明, 在碱值相近的情况下, 胶体粒子粒径越小、粒子分布越均匀, 其粘度、浊度越小。所有清洗剂产品的胶体粒子粒径均小于 80nm, 其中 T106 B 和 T106 C 的胶体粒子分布极为均匀, 粒子分布范围较窄, 粒径分布在10~ 20nm 之间; T 106 A 的

粒子粒径较大, 分布不均匀, 这与其在使用中存在胶体稳定性较差有很好的 consistency。

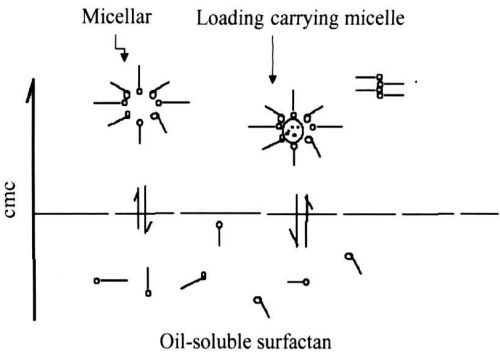


图 1 金属清洗剂胶体结构示意图

Fig. 1 Colloid structure of detergent calcium

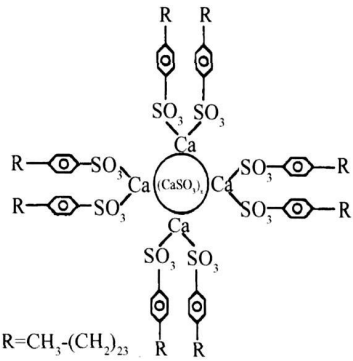


图 2 典型的载荷胶团结构示意图

Fig. 2 Micellar structure of overbased sulphonates

表 2 不同结构清洗剂产品理化性能分析结果

Table 2 Physical chemical properties of different detergent

Item Specimen	TBN/ (mgKOH • g <sup>-1</sup> )	Ca/ %	S/ %	Turbidity JT U	$U_{100℃}$ /( m m <sup>2</sup> • s <sup>-1</sup> )
T 106 A	321	12. 24	1. 34	311. 5	96. 8
T 106 B	300	12. 33	1. 66	105. 5	63. 1
T 106 C	290	11. 31	1. 84	25. 8	51. 4

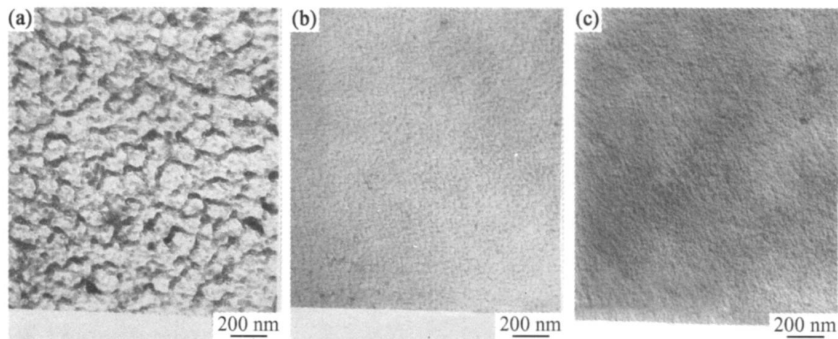


图 3 不同清洗剂产品胶体结构观测结果 (a) T106 A; (b) T106 B; (c) T106 C  
Fig 3 Electron micrograph of different detergent (a) T106 A; (b) T106 B; (c) T106 C

表 3 浊度与产品稳定性关系研究结果<sup>[2]</sup>

Table 3 Variation of turbidity with stability

Additive	Mass fraction of mechanical impurity/ %	Mass fraction of water/ %	Turbidity JT U	Deposit/ mL
T 106	0. 019	0. 10	286. 5	1. 2
T 106 2*	0. 010	T race	117. 8	1. 1
T 115B	0. 019	0. 25	285. 5	0. 03
T 115 B 2*	0. 010	T race	24. 8	0. 015

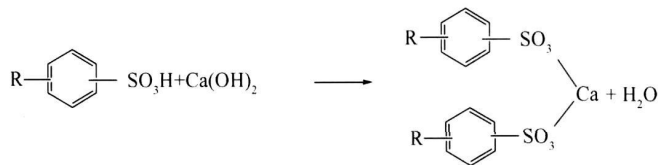
\* Re centrifugal subsidence

表 3 结果表明, 同类产品, 机杂及水分含量越大, 其浊度越大, 相应的胶体稳定性越差。这是因为颗粒物或悬浮物越多, 对光线的散射作用越大, 相应浊度就越大。

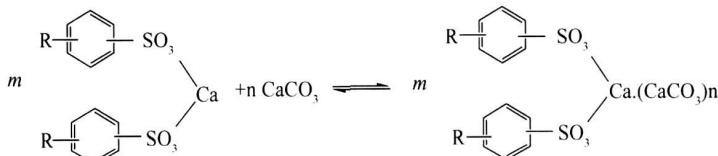
2 2 高碱度合成磷酸钙制备工艺与产品浊度之间的关系研究

在烷基苯磺酸钙碱式盐的制备中, 氧化钙或氢氧

(1)中和反应:



(2)高碱度化反应:  $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{CO}_2=\text{CaCO}_3+\text{H}_2\text{O}$



2 2 1 助溶分散剂及其加入量对产品浊度的影响

众所周知, 制备高碱度金属清洗剂产品的关键在于如何生成小而均匀的载荷胶团, 而通过引入某种强吸附能力的表面活性剂可使载荷胶团粒径更小, 更稳定。研究中分别选用不同类型的助溶分散剂, 考察了其在制备过程中对产品浊度的影响情况, 结果见表 4。助溶分散剂加入量考察结果见表 5。

化钙先与烷基苯磺酸通过中和反应生成烷基苯磺酸钙, 之后过量的氢氧化钙再与二氧化碳反应生成碳酸钙, 最后碳酸钙被烷基苯磺酸钙表面活性剂胶束所包裹而形成碱式烷基苯磺酸钙盐清洗剂。据文献报道, 整个反应过程需在促进剂、助溶分散剂等的帮助下来完成<sup>[4]</sup>, 而高碱度化反应至关重要。

主要反应如下:

从表 4 中可以看出, 选用不同类型及结构的助溶分散剂, 均能制备出合格的高碱度磷酸钙, 但不同助剂作用下得到的产品, 其浊度大不相同, 其中以引入 B 和 D 后得到的产品浊度较低, 这是由于磺酸钙分子在非极性溶剂中形成胶束的聚集数分布较窄, 苯溶剂中磺酸钙聚集数在 20~ 22 之间, 表现出明显的临界胶束浓度特征, 当磺酸钙分子与助溶分散剂混合后, 形成一

表 4 不同助溶分散剂对产品浊度的影响结果<sup>[2]</sup>

Table 4 Influence of different surfactant on turbidity

Surfactant	TBN	Mass fraction of	Turbidity
	$/(\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1})$	Ca/ %	JTU
A	303	12.67	> 800
B	305	12.39	102.0
C	294	12.23	179.8
D	305	12.21	114.0
E	298	12.06	166.0
F	317	13.28	172.2

表 5 助溶分散剂用量对产品浊度的影响结果

Table 5 Influence of amount of surfactant on turbidity

Specimen	Mass fraction of	TBN	Mass fraction of	Turbidity
	surfactant/ %	$/(\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1})$	Ca/ %	JTU
1	5.0	106	3.89	> 800
2	10.0	311	12.50	53.0
3	15.0	341	13.31	181.5
4	20.0	291	11.87	218.4

2.2.2 高碱度化反应条件的影响

如上所述, 高碱度化过程, 是载荷胶团的形成过程。该反应过程直接决定了载荷胶团的生成速度, 胶体粒子的大小及其分布状态。而除了反应温度、溶剂以及助溶分散剂外, 二氧化碳的通入量甚至通入速率、

促进剂的选择及其用量对高碱度化过程起着重要的作用。研究中固定其它反应条件, 分别考察了促进剂加入量及二氧化碳的通入量对产品浊度的影响, 结果见表 6、图 4。

在高碱度清净剂制备中, 通常使用的促进剂主要

表 6 甲醇用量对浊度的影响考察

Table 6 Influence of amount of methanol on turbidity

Specimen	Methanol/ mL	TBN	Mass fraction of	Turbidity
		$/(\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1})$	Ca/ %	JTU
1	40	241	10.35	509
2	60	311	12.50	53.0
3	80	368	11.05	442

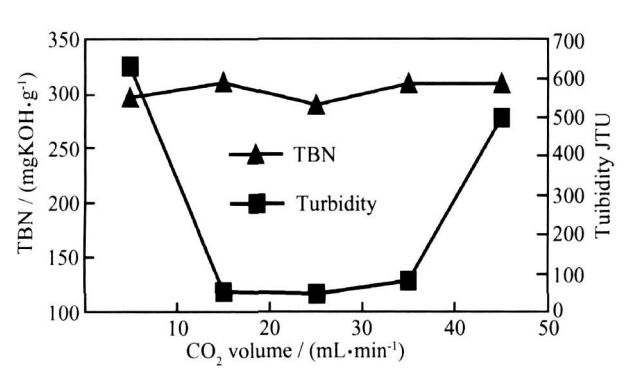


图 4 高碱度化反应中二氧化碳通入量对浊度的影响

Fig 4 The curve of turbidity and amount of CO<sub>2</sub>

是碳链较短的甲醇。甲醇作为无机相和有机相的载体, 在高碱度化过程中能使反应混合物中气、液、固三态及油溶液和水溶液两相混和均匀, 亦可促进胶体粒子的形成。从表 6 中可以看出, 产品碱值及浊度随着甲醇用量的变化而变化, 控制甲醇用量在合适的范围内, 可以得到高碱值、低浊度的满足使用要求的产品。图 4 结果表明, 当气体通入量达到一定程度后, 产品碱值随通气量的变化基本趋于稳定, 但产品浊度的变化受气体量的影响较大, 过大及过小的气体量均不利于得到高碱值低浊度的产品。这一

变化可运用新型的纳米化学理论进行解释: 该理论认为碳酸盐粒子的形成是在由表面活性剂形成的反相胶束所构成的微反应器中进行的, 这种由反相胶束所构成的微反应器为碳酸盐粒子的成核、生长提供了纳米级反应空间。在一般纳米化学文献中对微反应器模型的描述如图 5 所示。

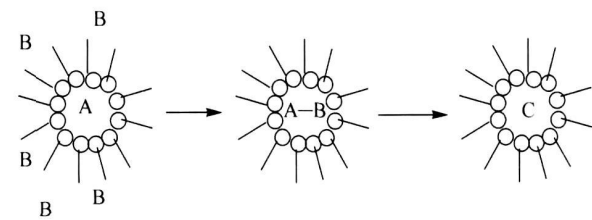


图 5 纳米级胶体粒子形成示意图  
Fig 5 Formation of nanoscale colloid

上述模型中的 A 可被视为已被表面活性剂与油相隔开的含有水、醇类促进剂及氢氧化物的水相, B 可被视为以鼓泡形式扩散进入体系的 CO<sub>2</sub> 气体。由文献<sup>[3]</sup>知, 在 25℃, 101325Pa(即常压)时, CO<sub>2</sub> 在油中的溶解度为 0.56g · L<sup>-1</sup>, 而在水中的溶解度为 1.49g · L<sup>-1</sup>。因此当 CO<sub>2</sub> 气泡在油相中扩散至油水界面时, 较大量的 CO<sub>2</sub> 优先进入微反应器的水相内, 溶于水溶液中, 与醇、水及金属氢氧化物等在油水界面附近反应形成纳米级的碳酸盐粒子。同时“微反应器”也在不停地做布朗运动, 当它们互相碰撞时, 其中的物质还可穿过界面进入另一个“微反应器”中进行化学反应, 此时反应产物(即碳酸盐等)微粒将生长增大。而表面活性剂膜的强度大小限定了反应生成的纳米颗粒的大小和形状, 所以表面活性剂的类型、数量(或浓度)等参数控制着纳米级微粒的粒径大小、粒度分布<sup>[4]</sup>。

另外, 碳酸化反应前所形成的反相胶束的大小与溶剂的极性有关。研究表明在极性较小的溶剂中形成的是聚集数较大的反相胶束, 在极性较大的溶剂中形成的是聚集数较小的反相胶束。反应过程中水可以进入胶核内部并溶解氢氧化钙。碳酸化反应时, 进入反相胶束中的氢氧化钙首先与二氧化碳反应生成碳酸钙与水, 随着二氧化碳的不断通入, 碳酸钙将不断生成, 聚集变大形成胶核, 反应生成的水一部分从胶束中分离出进入体系中, 一部分会留在胶束内部。随着二氧化碳的持续通入, 特别是超过反应的等当量值后, 胶束中的碳酸钙在有水条件下, 会转化为水溶性的碳酸氢钙, 影响胶体的质量和稳定性。在溶液体系中, 水量过大, 也会溶解部分氢氧化钙, 碳酸化后形成的碳酸钙极易聚集长大, 变成结晶型, 从体系中沉淀出来<sup>[5]</sup>。

正如上面已指出, 各种反应是错综复杂地分别在水相、油相以及油水界面处进行的, 而且包括扩散、反应、形成稳定胶团(伴有一定量沉淀生成)等不同阶段。当各种纳米级微小粒子在油、水两相界面处形成后, 若不能及时扩散到油相中与正盐表面活性剂形成稳定胶束, 则还可大量在水相自行凝聚成较大粒子, 形成悬浮物或沉淀物, 因而无法形成预期的高碱值产品。Jearphilippe Roman 以及 C. Belle 等先后通过实验研究已经证实, 稳定的胶态粒子确实是在油相中不断生长的, 高碱度化过程中稳定胶粒的形成的确是一个扩散控制的过程<sup>[6,7]</sup>。

2 2 3 加工处理工艺对产品浊度的影响

研究表明, 制备工艺可以影响产品的基本组成结构, 而对粗产品的加工处理则可减少杂质的含量, 除去产品中不稳定的大颗粒物质。研究中分别用两种不同条件对粗产品进行处理, 结果见表 7。

表 7 加工处理工艺对产品浊度的影响

Table 7 Influence of after treatment technology on turbidity

Specimen	Dilution ratio	Centrifugal speed	TBN	Mass fraction of	Turbidity
	/(mL · mL <sup>-1</sup> )	/(r · min <sup>-1</sup> )	/(mgKOH · g <sup>-1</sup> )	Ca/%	JTU
1	1: 1	3500	322	12.44	> 800
	2: 1	4000	294	12.23	179.8
2	1: 1	3500	348	13.39	> 800
	2: 1	4000	341	13.31	181.5
3	1: 1	3500	309	12.43	> 800
	2: 1	4000	290	12.30	46.7

从表中可知, 加大溶剂稀释比和离心速率能显著降低产品浊度, 同时碱值和钙含量也有所降低, 说明产品中未除尽的悬浮钙渣是影响浊度的主要原因。这些钙渣没有被表面活性剂包围形成载荷胶团, 而是以不

均匀颗粒状悬浮于产品中, 处于不稳定状态, 只有足够的稀释比和离心力才能将其分离出来, 否则这些碳酸盐颗粒不仅影响产品浊度, 而且在使用过程中, 成为

(下转第 141 页)

4 结论

(1) 304 不锈钢经第一道次挤压后, 其内部明显出现  $\alpha'$  和  $\varepsilon$  两种形变诱发马氏体, 且  $\alpha'$  马氏体含量较  $\varepsilon$  马氏体含量增幅要大。 $\varepsilon$  马氏体主要成平行分布,  $\alpha'$  马氏体主要在一些剪切带的交叉处出现。

(2) 经第一次 740 ℃+ 20min 退火处理后,  $\alpha'$  马氏体含量显著下降,  $\varepsilon$  马氏体相对上升。经第二道次挤压后,  $\alpha'$  马氏体和  $\varepsilon$  马氏体含量较 740 ℃ 后有所增加, 但增幅比第一道次后要小得多。以上现象与  $\alpha'$  马氏体主要在滑移面附近的位错堆垛区形成而  $\varepsilon$  马氏体主要在层错堆积区附近形成的形成机理有关。

(3) 经第二次 740 ℃+ 20min 退火处理后,  $\alpha'$  马氏体和  $\varepsilon$  马氏体含量的变化趋势与第一次退火处理后相似。

(4) 奥氏体含量只在第一道次挤压后才有显著下降, 后续的等径角挤压和退火处理等工艺对其含量影响均较小。

参考文献

[ 1 ] VALIEV R Z , ISLANGALIEV R K , ALEXANDROV I V . Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation [ J ] . Progress in Materials Science , 2000 , 45 : 103– 189 .  
[ 2 ] 高永亮, 杨钢, 王立民, 等. 等通道热挤压变形制备奥氏体不锈钢纳米级组织[ J ] . 钢铁研究学报, 2006 , 18 ( 10 ) : 41– 44 .  
[ 3 ] LECROSIEY F , PINEAU A . Martensitic transformations in

duced by plastic deformation in the Fe-Ni-Cr-C system[ J ] . Metall Trans , 1972 , 3 : 387– 396 .  
[ 4 ] MANGONON JR L , THOMAS G . Structure and mechanical properties of tempered martensite and lower bainite in Fe-Ni-Mn-C steels[ J ] . Metall Trans , 1970 , 1 : 1587– 1598 .  
[ 5 ] SUZUKI T , KOJIMA H , SUZUKI K , et al . An experimental study of the martensite nucleation and growth in 18/8 stainless steel[ J ] . Acta Metall , 1977 , 25 : 1151– 1162 .  
[ 6 ] BROOKS J W , LORETTO M N H , SMALLMAN R E . In situ observations of the formation of martensite in stainless steel[ J ] . Acta metall , 1979 , 27 : 1829– 1838 .  
[ 7 ] CULLITY B D , STOCK S R . Elements of X-ray diffraction[ M ] . 3rd ed . New Jersey : Prentice Hall , 2001 .  
[ 8 ] AMAR K D , DAVID C M , MARTIN C M , et al . Quantitative measurement of deformation induced martensite in 304 L stainless steel by X-ray diffraction[ J ] . Scripta Materialia , 2004 , 50 : 1445 – 1449 .  
[ 9 ] 范雄. 金属 X 射线学[ M ] . 北京 : 机械工业出版社 , 1988 . 159– 176 .  
[ 10 ] 杨钢, 刘正东, 龚志华, 等. 奥氏体不锈钢的组织超细化技术[ J ] . 钢铁研究学报, 2006 , 18 ( 4 ) : 32– 36 .

基金项目: 国家自然科学基金(50871041)  
收稿日期: 2008-06-18; 修订日期: 2008-08-20  
作者简介: 郑志军(1974—), 男, 讲师, 在职博士, 主要从事纳米材料的制备及性能研究. 联系地址: 广州市五山华南理工大学机械与汽车工程学院(510641). E-mail: zjzheng@scut.edu.cn

(上接第 136 页)  
磨料, 加速缸套的磨损。

3 结论

纳米级磺酸盐清净剂产品浊度与其稳定性有着紧密的关系。影响产品浊度的主要因素是产品的基本组成结构及加工处理工艺。组成结构的变化是一种化学控制过程, 通过对高碱度化学反应条件的控制, 可得到满足浊度要求的产品。而加工处理工艺是一种物理控制过程, 通过对加工处理工艺路线的改进, 可以控制产品的质量及性能。

参考文献

[ 1 ] 张景河. 现代润滑与燃料添加剂[ M ] . 北京 : 中国石化出版社 , 1991 . 33– 36 .  
[ 2 ] 姚文钊, 付兴国, 刘雨花, 等. 影响润滑油清净剂产品浊度的因素分析及对策研究[ J ] . 润滑油 , 2007 , 22 ( 2 ) : 45– 49 .

[ 3 ] 黄建彬. 工业气体手册[ M ] . 北京 : 化学工业出版社 , 2002 . 92– 94 .  
[ 4 ] 丁丽芹. 几种镁盐清净剂金属化规律研究[ D ] . 西安 : 西安石油大学硕士学位论文 , 2004 . 15– 17 .  
[ 5 ] 刘依农, 付兴国, 刘维民. 高碱度烷基水杨酸钙碳酸化反应过程研究[ J ] . 石油学报 , 2000 , 16 ( 4 ) : 26– 30 .  
[ 6 ] JEAN-PHILIPPE RPMAN , PIERRE HOORNAERT , DOMINIQUE FAURE , et al . Formation and astructure of carbonate particles in reverse microemulsion[ J ] . Colloid Interface Sci , 1991 , 144 ( 2 ) : 324– 339 .  
[ 7 ] BELLE C , GALLO R , JACQUET F . The overbasing of detergent additives : behaviour of promoters and determination of factors controlling the overbasing reaction[ J ] . Lubrication Science , 1992 , 4 ( 5 ) : 11– 30 .

收稿日期: 2008-06-26; 修订日期: 2008-08-18  
作者简介: 姚文钊(1969—), 男, 高级工程师, 主要从事润滑油添加剂的研究工作, 联系地址: 兰州中国石油兰州润滑油研究开发中心(730060). E-mail: ywz@luberdi.com.cn