



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107365999 A

(43)申请公布日 2017.11.21

(21)申请号 201710611274.8

(22)申请日 2017.07.25

(71)申请人 马鞍山联邦机电工程有限公司

地址 243000 安徽省马鞍山市慈湖高新区
霍里山大道1669号

(72)发明人 周美祥 程伟 赵飞

(74)专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理
有限公司 34112

代理人 方琦

(51) Int. Cl.

C23G 1/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末
清洗剂及清洗工艺

(57)摘要

本发明公开了一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂,由下列原料制备制成:氢氧化钠、碳酸钠、五水偏硅酸钠、硅硅酸有机羧酸聚合改性物、十二烷基苯磺酸、苯甲酸钠、柠檬酸钠、羟基合成醇聚氧乙烯醚、丙烯酸马来酸共聚物、脂肪醇聚氧乙烯醚、聚乙二醇2000、三(羟甲基)氨基甲烷、多巴胺、磁流体、二甲亚砩适量、三氯甲烷适量、无水醋酸酐适量、无水乙醚适量、无水乙醇适量、氢氧化钠适量、0.9%氯化钠适量、盐酸适量、去离子水适量;本发明制备的粉末清洗剂不含磷,对环境友好,清洗效果优于常规的前处理除油工艺,使用寿命更为持久,对环境无毒无害,节省人力物力,使用范围广,且产生的废水更易处理。

1. 一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂,其特征在于,由下列重量份的原料制备制成:氢氧化钠13-15、碳酸钠22-25、五水偏硅酸钠4-5、硅硅酸有机羧酸聚合改性物13-15、十二烷基苯磺酸2.8-3.3、苯甲酸钠0.7-0.9、柠檬酸钠1.1-1.5、羟基合成醇聚氧乙烯醚1.4-1.6、丙烯酸马来酸共聚物1.6-1.9、脂肪醇聚氧乙烯醚1.1-1.3、聚乙二醇200015-18、三(羟甲基)氨基甲烷3-6、多巴胺10-12、磁流体1.2-1.5、二甲亚砷适量、三氯甲烷适量、无水醋酸酐适量、无水乙醚适量、无水乙醇适量、氢氧化钠适量、0.9%氯化钠适量、盐酸适量、去离子水适量。

2. 根据权利要求1所述一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂,其特征在于,由下列具体步骤制备制成:

(1) 将从石油污染的不同环境中采集土壤样品作为菌源,分别加到去离子水中制成浓度为0.25g/ml的土壤溶液,搅拌30min后静置沉淀,将上清液混合搅拌均匀后加入0.2g/ml未污染肥沃土壤的浸提液,控制温度在30℃,pH值为7.5,将菌落接种到原油无机盐培养基上进行富集培养,测定石油的降解率,选取降解率高的菌作为目的菌种;

(2) 将步骤(1)得到的目的菌种培养液进行菌种的驯化,利用原油无机盐培养基进行曝气驯化培养,控制温度为35℃,pH值为8.5,混合液曝气驯化1天后测定残油含量,然后定量补充7#机油、无机磷和无机氮,使其满足碳:氮:磷为100:5:1,其中碳含量为驯化液中质量分数的1%,将原油降解速率快、菌落形态和菌体形态一致的菌落作为纯种予以保留;

(3) 在氮气的保护下将聚乙二醇2000加到11-13总倍量的二甲亚砷和三氯甲烷的混合溶液中,其中二甲亚砷和三氯甲烷按照体积比为3:1-1.5,搅拌溶解后加入适量的无水醋酸酐在室温下以200-300r/min的转速搅拌9-11h,反应结束后用无水乙醚沉淀,然后置于真空干燥箱中室温干燥;

(4) 将三(羟甲基)氨基甲烷加到盐酸溶液中制成10mmol/L的浓度,pH调节成8-8.5,加入磁流体超声分散30min,分散均匀后加入多巴胺盐酸盐,在室温下搅拌2.5-3h后对固体产物进行磁分离,用无水乙醇和去离子水多次洗涤后干燥,然后按照固液比1:10分散到甲醇溶液中,调节pH值为4.5-5.5,加入步骤(3)制备的产物,在30℃下搅拌1h后调体系pH值为6-6.5,继续搅拌1-1.5h,反应结束后磁铁分离,产物用无水乙醇和去离子水反复洗涤呈中性后干燥备用;

(5) 将步骤(2)曝气驯化得到的菌种接种到牛肉膏蛋白胨培养基中,在30℃、150r/min恒温振荡器上培养3h,使各菌株均处于对数生长期,制成菌种悬浮液,以5%的接种量接种到100ml牛肉膏蛋白胨培养基中,然后加入1wt%步骤(4)制备的产物,于30℃转速为160rpm的摇床内反应15-18h,离心除去上清液,下层用0.9%的氯化钠溶液洗涤数次,所得固定化菌体室温自然干燥备用;

(6) 将氢氧化钠、碳酸钠、五水偏硅酸钠和步骤(5)制备的产物搅拌混合3-5min,再加入其余剩余的产物搅拌5-10min,包装即可得到复合型粉末清洗剂。

3. 根据权利要求2所述一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂,其特征在于,所述原油无机盐培养基的配方为:7#机油0.2-0.3%、氯化钠0.5-0.6%、硫酸铵0.1-0.15%、硫酸镁0.025-0.03%、硝酸钠0.2-0.25%、磷酸二氢钾0.5-0.6%、磷酸氢二钾1.0-1.5%、琼脂1.6-2%;所述牛肉膏蛋白胨培养基的配方为:牛肉膏3-4g/L、蛋白胨10-11g/L、氯化钠5-5.5g/L、琼脂15-16g/L、加去离子水至1L,调节pH为7-7.2,121℃灭菌20min。

4. 一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂的清洗工艺, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 将复合型粉末清洗剂加到去离子水中配置成浓度为55-65g/L的清洗液, 加到清洗槽中, 调整体系pH值为11-12.5;

(2) 将工件置于清洗槽中, 在55-60℃下溢流浸泡5-10min。

一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂及清洗工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及金属表面处理剂技术领域,尤其涉及一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂及清洗工艺。

背景技术

[0002] 金属在进行处理前,必须清洗掉表面的防锈油、切削液等污垢,传统的金属表面清洗液以碱、磷酸盐助洗剂、壬基酚或辛基酚类表面活性剂为主配制而成,清洗时的工作温度一般大于80℃,该工艺能耗大,使用的含酚类表面活性剂有生物毒性,难降解,在水中残留时间长,废液处理时其中的磷酸盐若未被彻底处理,其中的磷元素会大量进入自然水体,从而引起水体的富营养化问题。

[0003] 张晓明在《钢铁件无磷除油粉的研究》一文中通过对比试验测试了不同的无磷及代磷助洗剂的性能,综合考虑助洗效果及对钙镁离子的束缚力等性能,选择了硅硅酸有机羧酸聚合改性物作为助洗剂,用以替代磷酸盐助洗剂,这种助洗剂不含磷,从根本上解决了废液中磷的处理和排放问题,同时采用了一种以植物油醇为原料合成、环保性能出色的表面活性剂—改性醇乙氧基化物表面活性剂EH,作为清洗的关键成分,这种表面活性剂相对于广泛使用的伯醇乙氧基化物和壬基酚聚氧乙烯醚而言,润湿性和去污力更强,复配以阴离子表面活性剂和其他非离子表面活性剂,提高了清洗的效率,使清洗温度降低至60℃,明显的降低了工作能耗;并且通过在实际生产中的检验,对配方进行优化用于实际电镀企业中,具有清洗速率快、效率高的优点,对不同油污具有较好的清洗能力,不需要处理废液中的磷酸盐,简化了处理工序,减少了除油粉的使用量,降低了成本,降低了废液的COD,降低处理难度的特性。虽然该文章中提供的方法具有环保、成本低和清洗速率快等的优点,但是去油粉中具有较高浓度的碱,不适合于合金的前处理,限制了应用领域,并且在使用过程中不可避免的产生大量的含油废液,虽然能够清洗钢铁表面的油污却不能分解油污,所以为了解决上述问题,还需对其进一步改性使其同时具备除油和分解油污功能,并且扩大使用范围,以期满足各种型材的清洗。

发明内容

[0004] 本发明目的就是为了弥补已有技术的缺陷,提供一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂及清洗工艺。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:

一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂,由下列重量份的原料制备制成:氢氧化钠13-15、碳酸钠22-25、五水偏硅酸钠4-5、硅硅酸有机羧酸聚合改性物13-15、十二烷基苯磺酸2.8-3.3、苯甲酸钠0.7-0.9、柠檬酸钠1.1-1.5、羟基合成醇聚氧乙烯醚1.4-1.6、丙烯酸马来酸共聚物1.6-1.9、脂肪醇聚氧乙烯醚1.1-1.3、聚乙二醇200015-18、三(羟甲基)氨基甲烷3-6、多巴胺10-12、磁流体1.2-1.5、二甲亚砩适量、三氯甲烷适量、无水醋酸酐适量、无水乙醚适量、无水乙醇适量、氢氧化钠适量、0.9%氯化钠适量、盐酸适量、去离子水

适量。

[0006] 所述一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂,由下列具体步骤制备制成:

(1) 将从石油污染的不同环境中采集土壤样品作为菌源,分别加到去离子水中制成浓度为0.25g/ml的土壤溶液,搅拌30min后静置沉淀,将上清液混合搅拌均匀后加入0.2g/ml未污染肥沃土壤的浸提液,控制温度在30℃,pH值为7.5,将菌落接种到原油无机盐培养基上进行富集培养,测定石油的降解率,选取降解率高的菌作为目的菌种;

(2) 将步骤(1)得到的目的菌种培养液进行菌种的驯化,利用原油无机盐培养基进行曝气驯化培养,控制温度为35℃,pH值为8.5,混合液曝气驯化1天后测定残油含量,然后定量补充7#机油、无机磷和无机氮,使其满足碳:氮:磷为100:5:1,其中碳含量为驯化液中质量分数的1%,将原油降解速率快、菌落形态和菌体形态一致的菌落作为纯种予以保留;

(3) 在氮气的保护下将聚乙二醇2000加到11-13总倍量的二甲亚砜和三氯甲烷的混合溶液中,其中二甲亚砜和三氯甲烷按照体积比为3:1-1.5,搅拌溶解后加入适量的无水醋酸酐在室温下以200-300r/min的转速搅拌9-11h,反应结束后用无水乙醚沉淀,然后置于真空干燥箱中室温干燥;

(4) 将三(羟甲基)氨基甲烷加到盐酸溶液中制成10mmol/L的浓度,pH调节成8-8.5,加入磁流体超声分散30min,分散均匀后加入多巴胺盐酸盐,在室温下搅拌2.5-3h后对固体产物进行磁分离,用无水乙醇和去离子水多次洗涤后干燥,然后按照固液比1:10分散到甲醇溶液中,调节pH值为4.5-5.5,加入步骤(3)制备的产物,在30℃下搅拌1h后调体系pH值为6-6.5,继续搅拌1-1.5h,反应结束后磁铁分离,产物用无水乙醇和去离子水反复洗涤呈中性后干燥备用;

(5) 将步骤(2)曝气驯化得到的菌种接种到牛肉膏蛋白胨培养基中,在30℃、150r/min恒温振荡器上培养3h,使各菌株均处于对数生长期,制成菌种悬浮液,以5%的接种量接种到100ml牛肉膏蛋白胨培养基中,然后加入1wt%步骤(4)制备的产物,于30℃转速为160rpm的摇床内反应15-18h,离心除去上清液,下层用0.9%的氯化钠溶液洗涤数次,所得固定化菌体室温自然干燥备用;

(6) 将氢氧化钠、碳酸钠、五水偏硅酸钠和步骤(5)制备的产物搅拌混合3-5min,再加入其余剩余的产物搅拌5-10min,包装即可得到复合型粉末清洗剂。

[0007] 所述一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂,所述原油无机盐培养基的配方为:7#机油0.2-0.3%、氯化钠0.5-0.6%、硫酸铵0.1-0.15%、硫酸镁0.025-0.03%、硝酸钠0.2-0.25%、磷酸二氢钾0.5-0.6%、磷酸氢二钾1.0-1.5%、琼脂1.6-2%;所述牛肉膏蛋白胨培养基的配方为:牛肉膏3-4g/L、蛋白胨10-11g/L、氯化钠5-5.5g/L、琼脂15-16g/L、加去离子水至1L,调节pH为7-7.2,121℃灭菌20min。

[0008] 一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂的清洗工艺,包括以下步骤:

(1) 将复合型粉末清洗剂加到去离子水中配置成浓度为55-65g/L的清洗液,加到清洗槽中,调整体系pH值为11-12.5;

(2) 将工件置于清洗槽中,在55-60℃下溢流浸泡5-10min。

[0009] 本发明的优点是:金属在进行处理前,必须清洗掉表面的防锈油、切削液等污垢才能进行后一步的处理,传统的磷系清洗剂虽然具有良好的清洗效果,但是对水体的富营养

化严重已渐渐被无磷粉末清洗剂取代,但是无磷清洗剂的碱性太弱则很难清洗掉油脂、脏污,碱性太强则对金属基材具有很强的腐蚀性,若过多的使用含酚类表面活性剂,虽然清洗效果好,但是有生物毒性,难降解,在水中残留时间长,并且不能分解油污,废液处理难度大、成本高,针对这些难题本发明采用从石油污染的环境中采集菌种样品,作为菌源进行富集驯化培养筛选出降解石油率高的菌株,固定化酶技术作为一种非常有效的方法,能够增强酶的选择性和环境稳定性,并且实现回收和利用,可连续化操作,降低成本,而磁性纳米微球由于具有高比表面积、可移动性、高传质能力和可回收性使用范围广,多巴胺在温和的条件下可以被溶解氧氧化自聚成聚多巴胺,聚多巴胺具有优良的粘附特性,聚乙二醇具备界面自由能低、水合作用强,分子构象柔性好的优点,本发明采用将聚乙二醇氧化,然后和磁性聚多巴胺混合制备柔性高亲和力的磁性载体材料,具有良好的稳定性、耐受性和重复使用性能,通过吸附作用将降解菌固定,和筛选出的无磷助洗剂、表面活性剂等进行复配制成复合型粉末清洗剂,不仅能够清洗工件表面的油污,对含油废水具有很好的分解、催化作用,降低COD值,降低了废水的处理难度和处理成本,并且磁性载体固定的降解菌能够磁性回收利用,降低成本,本发明制备的粉末清洗剂不含磷,对环境友好,清洗效果优于常规的前处理除油工艺,使用寿命更为持久,对环境无毒无害,节省人力物力,使用范围广,且产生的废水更易处理。

具体实施方式

[0010] 一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂,由下列重量份(公斤)的原料制备制成:氢氧化钠13、碳酸钠22、五水偏硅酸钠4、硅硅酸有机羧酸聚合改性物13、十二烷基苯磺酸2.8、苯甲酸钠0.7、柠檬酸钠1.1、羟基合成醇聚氧乙烯醚1.4、丙烯酸马来酸共聚物1.6、脂肪醇聚氧乙烯醚1.1、聚乙二醇200015、三(羟甲基)氨基甲烷3、多巴胺10、磁流体1.2、二甲亚砷适量、三氯甲烷适量、无水醋酸酐适量、无水乙醚适量、无水乙醇适量、氢氧化钠适量、0.9%氯化钠适量、盐酸适量、去离子水适量。

[0011] 所述一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂,由下列具体步骤制备制成:

(1) 将从石油污染的不同环境中采集土壤样品作为菌源,分别加到去离子水中制成浓度为0.25g/ml的土壤溶液,搅拌30min后静置沉淀,将上清液混合搅拌均匀后加入0.2g/ml未污染肥沃土壤的浸提液,控制温度在30℃,pH值为7.5,将菌落接种到原油无机盐培养基上进行富集培养,测定石油的降解率,选取降解率高的菌作为目的菌种;

(2) 将步骤(1)得到的目的菌种培养液进行菌种的驯化,利用原油无机盐培养基进行曝气驯化培养,控制温度为35℃,pH值为8.5,混合液曝气驯化1天后测定残油含量,然后定量补充7#机油、无机磷和无机氮,使其满足碳:氮:磷为100:5:1,其中碳含量为驯化液中质量分数的1%,将原油降解速率快、菌落形态和菌体形态一致的菌落作为纯种予以保留;

(3) 在氮气的保护下将聚乙二醇2000加到11总倍量的二甲亚砷和三氯甲烷的混合溶液中,其中二甲亚砷和三氯甲烷按照体积比为3:1,搅拌溶解后加入适量的无水醋酸酐在室温下以200r/min的转速搅拌9h,反应结束后用无水乙醚沉淀,然后置于真空干燥箱中室温干燥;

(4) 将三(羟甲基)氨基甲烷加到盐酸溶液中制成10mmol/L的浓度,pH调节成8,加入磁

流体超声分散30min,分散均匀后加入多巴胺盐酸盐,在室温下搅拌2.5h后对固体产物进行磁分离,用无水乙醇和去离子水多次洗涤后干燥,然后按照固液比1:10分散到甲醇溶液中,调节pH值为4.5,加入步骤(3)制备的产物,在30℃下搅拌1h后调体系pH值为6,继续搅拌1h,反应结束后磁铁分离,产物用无水乙醇和去离子水反复洗涤呈中性后干燥备用;

(5)将步骤(2)曝气驯化得到的菌种接种到牛肉膏蛋白胨培养基中,在30℃、150r/min恒温振荡器上培养3h,使各菌株均处于对数生长期,制成菌种悬浮液,以5%的接种量接种到100ml牛肉膏蛋白胨培养基中,然后加入1wt%步骤(4)制备的产物,于30℃转速为160rpm的摇床内反应15h,离心除去上清液,下层用0.9%的氯化钠溶液洗涤数次,所得固定化菌体室温自然干燥备用;

(6)将氢氧化钠、碳酸钠、五水偏硅酸钠和步骤(5)制备的产物搅拌混合3min,再加入其余剩余的产物搅拌5min,包装即可得到复合型粉末清洗剂。

[0012] 所述一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂,所述原油无机盐培养基的配方为:7#机油0.2%、氯化钠0.5%、硫酸铵0.1%、硫酸镁0.025%、硝酸钠0.2%、磷酸二氢钾0.5%、磷酸氢二钾1.0%、琼脂1.6%;所述牛肉膏蛋白胨培养基的配方为:牛肉膏3g/L、蛋白胨10g/L、氯化钠5g/L、琼脂15g/L、加去离子水至1L,调节pH为7,121℃灭菌20min。

[0013] 一种磁性聚乙二醇固定降解菌复合型粉末清洗剂的清洗工艺,包括以下步骤:

(1)将复合型粉末清洗剂加到去离子水中配置成浓度为55g/L的清洗液,加到清洗槽中,调整体系pH值为11;

(2)将工件置于清洗槽中,在55℃下溢流浸泡5min。

[0014] 对实施例制备的无磷粉末清洗剂配置成清洗液,将45#钢和LY12铝合金分别浸渍清洗5min,取出观察:表面无油花,药液澄清,说明该粉末清洗剂具有快速清洗和分解油污的功效。