

# 再制造零件表面油漆的熔盐清洗去除作用

孙一航<sup>1a,1b</sup>, 张保财<sup>1a,1b</sup>, 贾秀杰<sup>1a,1b</sup>, 李方义<sup>1a,1b</sup>, 张健<sup>1a,1b</sup>, 王光存<sup>2</sup>

(1.山东大学 a.机械工程学院 b.机械工程国家级实验教学示范中心, 济南 250061;  
2.江苏徐工工程机械研究院有限公司, 江苏 徐州 221116)

**摘 要:** **目的** 针对再制造零件表面油漆去除效率低、清理不彻底的问题, 使用熔盐清洗技术对油漆进行清洗, 针对熔盐清洗去除机理展开深入研究, 并探究熔盐清洗比高温热分解处理去除效率高的原因。**方法** 利用 SEM 电镜对油漆微观形貌进行观察, 分析了油漆内部结构特点及元素分布, 并以此为基础进一步阐释了熔盐清洗的气化、热膨胀以及氧化作用。通过热重实验, 确定油漆、油漆与熔盐混合物最大失重速率的发生温度, 并采用 Coats-Redfern 积分法对热解过程进行动力学分析, 计算油漆高温热分解和在熔盐中反应对应的活化能。**结果** 油漆内部呈现明显的分层结构, 由环氧树脂类底漆和聚氨酯类面漆组成, 主要组分为有机物, 在高温环境下表面会发生软化, 因此熔盐热膨胀作用的除漆效果不明显, 熔盐去除机理中的气化和氧化作用为主要去除作用。热重实验结果表明, 熔盐在 300 °C 左右具有良好的热稳定性和较大的热容, 与高温热分解相比, 熔盐使油漆最大分解速率发生温度从 350 °C 降至 305 °C, 使油漆分解活化能由高温热分解所需的 114.4 kJ/mol 降至 74.1 kJ/mol。**结论** 熔盐清洗的主要去除作用为气化和氧化作用, 能够有效降低油漆最大分解速率的发生温度和油漆分解反应所需的活化能, 提高油漆去除效率, 降低反应温度。

**关键词:** 再制造; 油漆去除; 熔盐清洗; 气化; 热膨胀; 氧化; 活化能

**中图分类号:** TG154 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)09-0279-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.037

## Removal Effect of Molten Salt Cleaning for Paint Coatings on Remanufactured Parts

SUN Yi-hang<sup>1a,1b</sup>, ZHANG Bao-cai<sup>1a,1b</sup>, JIA Xiu-jie<sup>1a,1b</sup>, LI Fang-yi<sup>1a,1b</sup>, ZHANG Jian<sup>1a,1b</sup>, WANG Guang-cun<sup>2</sup>

(1.a. School of Mechanical Engineering, b. National Demonstration Center for Experimental Mechanical Engineering Education, Shandong University, Jinan 250061, China; 2.XCMG Research Institute, Xuzhou 221116, China)

**ABSTRACT:** For the problems of remanufactured parts including low surface paint removal efficiency and incomplete cleaning, the work aims to use molten salt cleaning technology for cleaning, study removal mechanism of molten salt cleaning thoroughly, and compare the reasons of high removal efficiency of molten salt cleaning with those of thermal decomposition treatment. Micro-morphology of the paint was observed by SEM. Besides, internal structural characteristics and element distribution of the paint were analyzed. Based on former results, gasification, thermal expansion and oxidation effects of molten salt cleaning

收稿日期: 2018-06-03; 修订日期: 2018-08-09

Received: 2018-06-03; Revised: 2018-08-09

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (51375278); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20170246); 企事业单位委托项目 (11381704)  
**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51375278), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20170246), Enterprise Commissioned Project (11381704)

**作者简介:** 孙一航 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为再制造熔盐清洗。

**Biography:** SUN Yi-hang (1994—), Male, Master, Research focus: molten salt cleaning in remanufacturing.

**通讯作者:** 贾秀杰 (1963—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为绿色制造与再制造。

**Corresponding author:** JIA Xiu-jie (1963—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: green manufacturing and remanufacturing.

were further explained. Thermogravimetric experiment was used to determine temperature at which the maximum weight loss rate of paint and paint and molten salt mixture occurred, kinetic analysis of pyrolysis process was carried out in Coats-Redfern integration method, and corresponding activation energy of thermal decomposition and in the molten salt was calculated. A distinct layered structure consisting of an epoxy resin primer and a polyurethane-based finish appeared inside the paint. Main components of the structure were organic substances. The surface would be softened under high-temperature conditions. Therefore, thermal expansion effect of the molten salt did not significantly affect paint removal, and gasification and oxidation effects in the molten salt removal mechanism were the main removal effects. According to the thermogravimetric experiment result, it could be seen that the molten salt exhibited good thermal stability and large heat capacity at about 300 °C. Compared with high temperature thermal decomposition, the molten salt made the maximum decomposition rate of the paint reduce from 350 °C to 305 °C, and decomposition activation energy of the paint reduce from 114.4 kJ/mol to 74.1 kJ/mol. Main removal mechanisms of molten salt cleaning are gasification and oxidation, which can effectively reduce the maximum decomposition rate of paint and activation energy required by decomposition reaction, improve efficiency of paint removal, and reduce reaction temperature.

**KEY WORDS:** remanufacturing; paint removal; molten salt cleaning; gasification; thermal expansion; oxidation; activation energy

工程机械产品是再制造工程的重点应用对象,通过再制造提高其可再服役性能,保留产品蕴含的高附加值,实现优质、高效、节能、节材、环保准则,推动资源节约型、环境友好型社会建设<sup>[1-3]</sup>。再制造清洗是再制造系列工艺中的首要环节,是对再制造零部件进行后续检测和修复的前提,再制造零部件的清洗质量直接影响检测 results 和修复质量<sup>[4-5]</sup>。

工程机械零部件经过长期服役,其表面漆层会出现不同程度的开裂、氧化、老化和脱落现象<sup>[6]</sup>,若漆层不能被彻底清除,基体上的裂纹、蚀坑等缺陷就不能被及时发现,无法对产品进行可制造性评价,影响再制造修复环节的进行,因此再制造零部件表面的油漆污染物是再制造工程的重要清洗对象。目前针对油漆清除的主要应用方法有高温热分解、抛丸(喷砂)、高压水射流处理以及激光清洗等<sup>[7-8]</sup>,其中高温热分解处理需在 400 °C 以上保持 4~5 h,才可将零件表面油漆完全裂解,待冷却后使用压力喷淋设备清洗掉表面油漆裂解残留的固体粉末<sup>[9]</sup>,其油漆去除效率低,能源消耗大,且需经后续抛丸(喷砂)过程对残留附着物进行二次处理,处理过程噪声大、粉尘严重。高压水射流处理去除效率低,去除量小且不均匀,对零件表面油污、油泥等附着力小的污染物有非常好的清理效果,但对油漆的去除效果差<sup>[10]</sup>,且会在水中添加防锈剂等成分,增加水循环处理成本<sup>[11]</sup>。激光清洗利用激光的热效应和冲击效应清除污染物,环境污染小,清洗质量高<sup>[12]</sup>,但限于光斑大小、传导光路设置以及设备要求,无法满足大面积复杂结构以及内腔表面污染物的去除,且前期设备投入大、清洗成本高。而熔盐介质具有黏度低、流动性好、蒸汽压低、应用温度范围广、热传导率高等特点<sup>[13-14]</sup>,熔盐清洗去除污染物效率高,不受产品形状结构限制,对复杂结构和内表面型腔附着物具有很好的清洗效果<sup>[15]</sup>。

目前,国内外相关学者针对熔盐清洗技术做了大

量研究,Long Y<sup>[16]</sup>研究了  $w(\text{NaNO}_3):w(\text{NaOH})=1:1$ 、清洗温度为 482 °C 时对 G2 铸铁、1145 碳钢进行熔盐清洗,试验结果表明,熔盐清洗未对铸铁和碳钢机械性能造成不利影响,对铸铁表面硬度具有良好的改善提升作用。葛顺鑫<sup>[17]</sup>利用差示扫描热量法和蓝宝石法对  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$  混合熔盐的热物性和比热容进行分析,确定了  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$  最佳的工作范围为 170~400 °C,并在此范围内进行混合熔盐的黏度测量和表面张力测量。发现在 190~250 °C 范围内,混合熔盐的黏度保持在 4 mPa·s 以下,并且随着清洗温度的提高,熔盐的黏度值逐渐降低,在 200~250 °C 范围内,熔盐的表面张力范围为 115.07~124.58 mN/m,表明其浸润效果显著,进一步阐明了熔盐的物理性质,为清洗工艺参数的最优化处理提供了基础。聂延艳<sup>[18]</sup>提出了熔盐去除作用的主要机制为热冲击作用、表面张力作用和化学反应作用,并设计熔盐清洗试验,使用周期模型和 2 min 清洗力模型探究不同配比熔盐配方的去除效果,确定了熔盐清洗部分污染物的最佳工艺参数和最佳清洗配方。姚帅帅等<sup>[19]</sup>通过设计混料实验得到了新型多元熔盐配方,并针对温度和  $\text{NaNO}_2$  质量分数进行工艺参数优化,获得了清洗周期关于温度和  $\text{NaNO}_2$  质量分数的回归方程,并确定了熔盐清洗的最佳工艺参数为:温度 330~360 °C,  $\text{NaNO}_2$  质量分数在 40% 以上。综上所述,当前国内外学者对于熔盐清洗技术的熔盐配方、工艺参数优化以及基体材料影响情况做了大量研究,形成了完备的工艺体系,但对熔盐清洗的去除作用机理以及污物去除效率高的原因缺乏相关研究。

本文选用再制造零件表面油漆作为清洗对象,采用熔盐清洗方式进行去除,分析研究再制造毛坯表面油漆微观形貌、成分以及熔盐清洗过程的去除作用,利用热重分析法进行动力学分析,从化学反应活化能角度对比熔盐清洗技术和高温热分解技术,揭示熔盐

清洗去除效率更高的原因,为熔盐清洗技术在再制造清洗领域的实际应用提供前期理论研究基础。

1 油漆微观形貌及成分分析

1.1 微观形貌分析

本实验选用服役期满的工程机械零件为清洗对象,使用 SEM 电子显微镜对零件表面油漆微观形貌进行观察。通过图 1 可看出,500 倍下可看到油漆表面较平整,分布有均匀暗色条纹和密集白色光点;

5000 倍下可进一步看到,白色光点密集地排布在表面且大小不一;10 000 倍下放大可发现,油漆表面光滑圆润,没有明显凹坑、裂纹;进一步在 20 000 倍下观察发现,白色颗粒尺寸大小在 200~600 nm 不等,呈不规则状。根据 SEM 成像原理可得,发亮白色颗粒是油漆中掺杂的金属颗粒。进一步观察油漆剖面,500 倍下可发现面漆、底漆、基体间明显的分界线,漆层整体厚度为 100 μm 左右。经前期试验和文献调研获知,底漆主要成分是环氧树脂类,面漆主要成分是聚氨酯类。

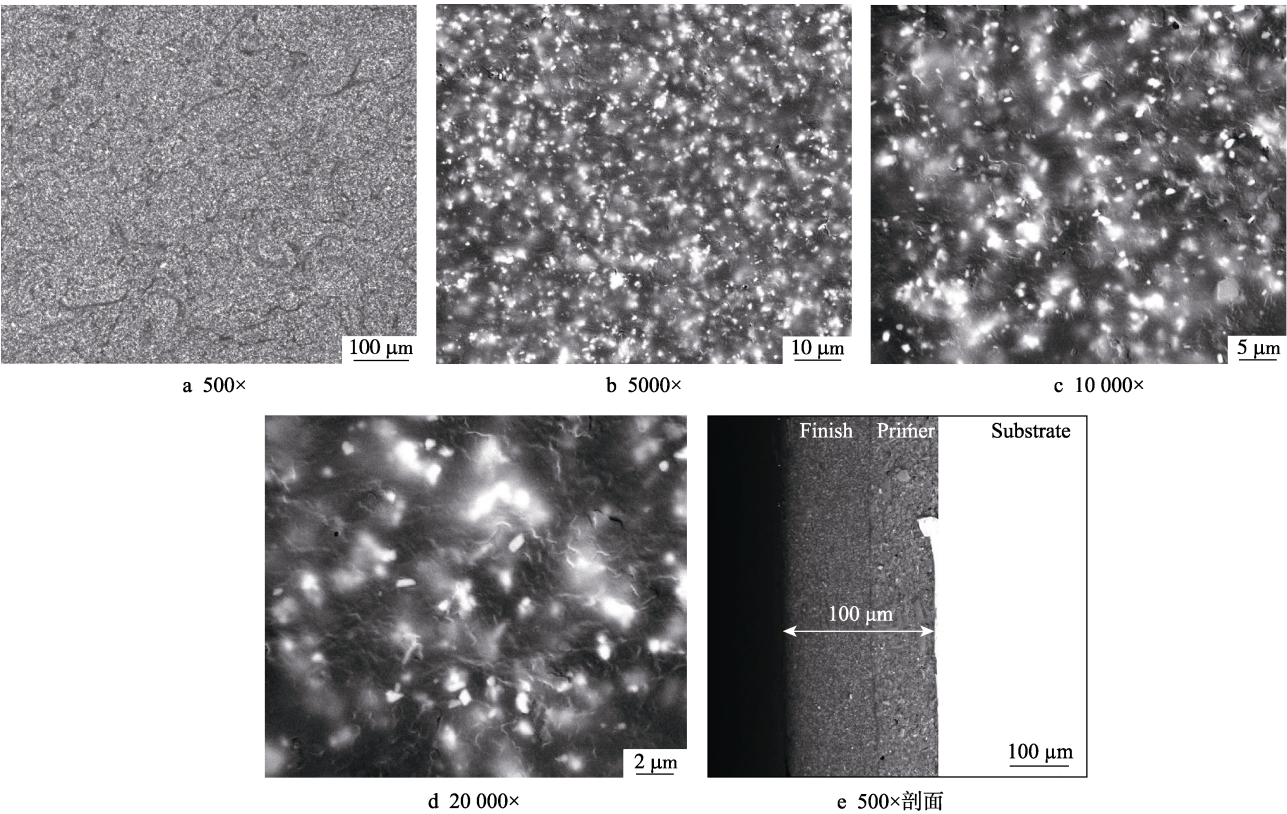


图 1 不同放大倍数下油漆微观形貌  
Fig.1 Micromorphology of paint at different magnification

1.2 元素分析

利用能谱仪(EDS)对面漆、底漆成分进行分析,面漆和底漆的元素分布见表 1—2。由表 1—2 可发现,虽然两种油漆在成膜物质上具有重大差异(一种是聚氨酯,一种是环氧树脂),但包含的主要元素及所占比例相近。在各种元素中,C、O 元素的所占比例最高,其总量达到各元素总质量分数的 70%以上,主要存在于油漆中的有机高分子。除了 C、O 元素外,油漆中还含有 10%左右的 Al、Ti、Cr、Fe 等金属元素,主要来源于油漆中防腐抗蚀等添加剂,Pb 元素则来源于油漆中的着色剂,而少量 Si 元素存在于油漆中掺杂的灰尘颗粒。

表 1 聚氨酯面漆中元素分布								
Tab.1 Elemental distribution in polyurethane finish								
Element	C	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Pb
Mass fraction/%	57.86	23.15	0.37	0.62	4.75	2.77	0.51	9.97
Atomic fraction/%	74.00	22.22	0.21	0.34	1.52	0.82	0.14	0.74

表 2 环氧树脂底漆中元素分布								
Tab.2 Element distribution in epoxy primer								
Element	C	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Pb
Mass fraction/%	45.57	28.30	0.47	0.47	3.86	4.79	0.68	15.87
Atomic fraction/%	64.77	30.19	0.30	0.29	1.37	1.57	0.21	1.31

熔盐清洗过程中,油漆中有机高分子分解形成低沸点的气体,因此油漆中 C、O 元素主要以气体形式逸出,金属元素和 Si 元素无法分解形成气体,主要以沉淀形式存在于熔盐中。Cr、Pb 是危害较大的重金属元素,面漆中质量分数为 12.74%,底漆中质量分数高达 20.66%。熔盐清洗过程可有效吸收 Cr、Pb 等重金属,清洗后熔盐凝固成块状,便于进行后期处理,可大幅度减轻重金属对环境造成的污染。

## 2 熔盐清洗去除作用机理

依据油漆污染物表面、剖面微观形貌以及元素分布,确定油漆内部主要由面漆和底漆两部分组成,表面光滑、圆润,没有明显凹坑、裂纹,油漆中 C、O 元素含量最高,表明其主要成分为有机物,少量金属颗粒混杂其中。基于以上分析和熔盐清洗相关性质,针对熔盐清洗过程中的气化作用、热膨胀作用、氧化作用进行试验分析,并采用热重实验从动力学角度探究熔盐清洗去除效率明显高于高温热分解处理的原理,进一步揭示熔盐清洗去除作用机理。

### 2.1 气化作用

再制造零件表面油漆一般附着有油污。清洗过程中,熔盐清洗首先作用于油漆表面附着的油污。油污主要成分为碳氢化合物,标况下其沸点如表 3 所示。由表 3 可知,300 ℃左右的清洗温度可气化  $C_{13}$  以下的碳氢化合物;对于  $C_{13}$  以上的碳氢化合物,由于高温裂解作用,裂解成低沸点碳氢化合物,从而达到油

污去除的目的,且在油污气化过程中,会对油漆表面产生一定的气化冲击,与熔盐氧化、热膨胀协同作用,加快油漆分解、脱落、去除。

表 3 碳氢化合物沸点  
Tab.3 Boiling point of hydrocarbons

Carbon number	1~5	5~10	10~13	13~25	25~30	≥30
Boiling point/℃	≤30	30~170	170~250	250~350	350~500	≥500

### 2.2 热膨胀作用

常温下,钢材与油漆的热膨胀系数有较大差异,钢材的热膨胀系数为  $12.7 \times 10^{-6}$ ,而油漆的热膨胀系数为  $1 \times 10^{-6}$ 。将线膨胀系数差异明显的涂层与金属基体同时升温到 300 ℃,涂层表面会产生裂纹、皱纹及剥落等现象。通过设置试验验证热膨胀作用的去除效果,发现将油漆件加热至 300 ℃保温 5 min 后,油漆表面未发生明显变化,加热前后对比如图 2 所示。探究其原因为:虽然热膨胀系数差异会导致涂层产生裂纹、皱纹及剥落等现象,但由于油漆的主要成分为有机物,温度对油漆线膨胀系数和杨氏模量的影响程度较大,在升温过程中会使油漆表面发生软化,导致其脆性降低,弹性增强。故热膨胀作用并不能对油漆形成有效的去除,但软化的表面更易与熔盐发生浸润作用,这种浸润作用会增加熔盐-油漆反应界面的离子浓度,加快油漆与熔盐界面处的反应速率以及离子交换速率,加快油漆碎片脱落。

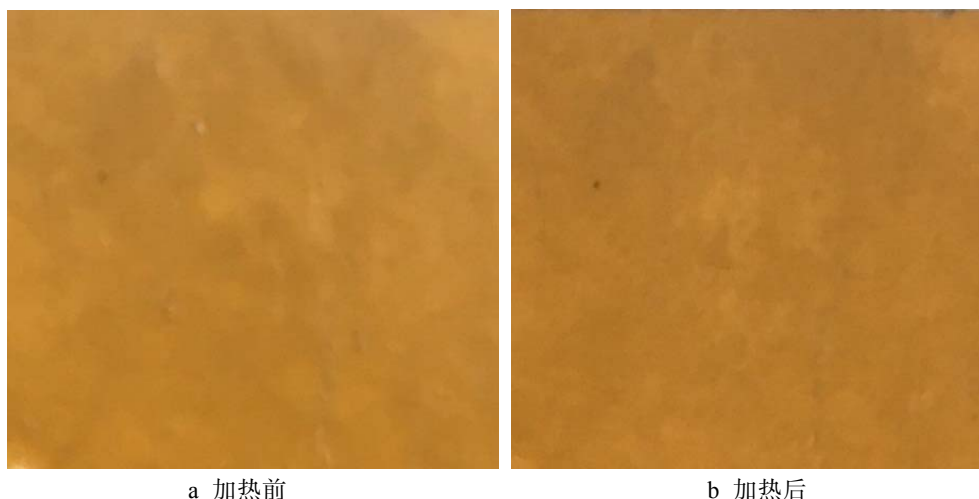


图 2 加热前后油漆表面

Fig.2 Paint surface before and after heating: (a) before heating;(b) after heating

### 2.3 氧化作用

油漆在进行熔盐清洗去除的过程中,伴有大量气体产生,该气体为油漆与熔盐的化学反应产物,因此

可依据反应生成气体以及油漆成分和元素分布,逆向分析确定清洗过程中发生的化学反应。利用 GC-MS (气相色谱-质谱联用仪) 对过程中产生的气体进行分析,分析结果如图 3 所示。

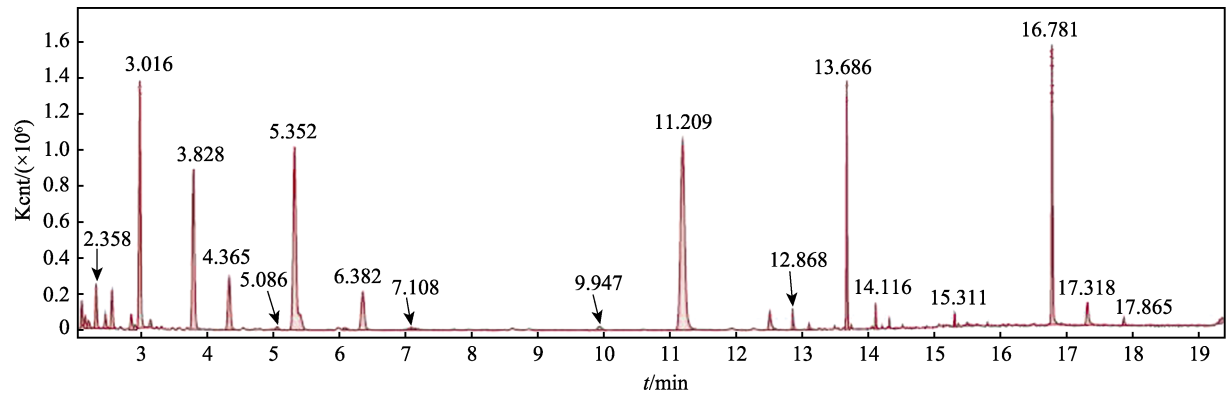


图 3 气体产物 GC 图谱  
Fig.3 GC atlas of gas products

对 GC 图谱各谱峰进行 MS 定性鉴定, GC 图谱各谱峰对应的化合物及谱峰面积百分比如表 4 所示。由表 4 可得, 复杂有机废气中共有 18 种化合物, 其中烃类 7 种、醛类 5 种、酯类 3 种、酮类 2 种、醇类 1 种, 分别占总组分的 54.46%、34.65%、7.41%、2.69%、0.8%。其中烃类化合物主要来源于油漆高分子化合物的裂解反应, 醛类化合物主要来源于熔盐清洗过程的不完全氧化反应, 并且在清洗后的废盐中检测出大量碳酸盐, 说明清洗过程中产生了大量 CO<sub>2</sub>, 与油漆发生了完全氧化反应, 故熔盐清洗去除油漆反应是裂解、氧化共同作用的结果, 其反应方程式为:

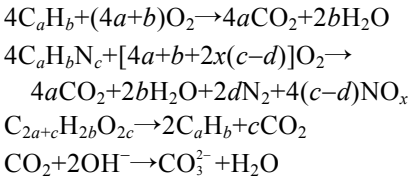


表 4 气体产物 GC-MS 定性及面积比  
Tab.4 GC-MS qualitative and area ratio of gas products

Retention time/min	Components	Area proportion
2.14	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	1.10
2.194	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	0.66
2.358	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2.28
2.498	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0.74
2.6	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	2.19
2.885	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	0.97
3.016	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	14.22
3.175	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	0.41
3.828	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	11.84
4.365	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	4.28
5.352	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	19.02
6.382	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	3.89
11.209	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	26.47
12.525	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1.41
12.868	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> OSi <sub>5</sub>	0.79
13.686	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	8.54
14.116	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	0.80
15.311	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	0.40

油漆层的破坏过程发生了不完全氧化和完全氧化反应, 其中不完全氧化反应主要受氧气在熔盐中的溶解度限制。而气体产物中并未出现 CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等酸性气体, 这是由于 NaOH 的吸收作用。NaOH 配方组分持续消耗也是导致熔盐清洗能力下降的原因之一。

2.4 热重实验

与熔盐清洗去除过程相比, 高温热分解除漆工艺同样包含气化、热膨胀及氧化作用机制, 但高温热分解除漆去除效率明显低于熔盐清洗。因此, 采用热重分析法从动力学角度探究其原因。

2.4.1 试验设计

试验采用瑞士梅特勒-托利多公司 TGA1 热重分析仪, 载气为空气, 升温速率为 10 ℃/min。试验选取徐工工程机械研究院提供服役期满的零件表面油漆, 研磨至粉末状。所用熔盐原料 NaNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>、NaOH 均为分析纯, 清洗配方各组分为 w(NaNO<sub>3</sub>): w(KNO<sub>3</sub>): w(NaOH)=35%: 35%: 30%。试验各样品编号、组成及质量如表 5 所示。

表 5 样品编号、组成及质量  
Tab.5 Sample number, composition and mass

Procedure	Composition	Mass/mg
1	Paint	1.8
2	Molten salt	4.0
3	Mixture of molten salt and paint	0.8+3.2

2.4.2 结果与讨论

以油漆和熔盐的单独分解为基础试验, 得到样品 1、2 的 TG (热重) 曲线, 如图 4 所示。从图 4a 可得, 油漆分解可分为 3 个阶段: 第一阶段 (60~230 ℃), 质量出现轻微上升现象, 因为油漆发生轻微氧化; 第二阶段 (230~480 ℃), 质量迅速下降, 因为发生大分子链断裂形成气态物质逸出; 第三阶段 (高于 480 ℃), 质量保持稳定, 油漆分解基本完成。从图 4b 可得, 温度达到 130 ℃时, 熔盐失重约 10%, 这是由于熔盐中的结晶水析出所致; 130~550 ℃间熔盐质量稳

定,能够提供一个稳定、均匀的传热环境;550℃之后,质量下降迅速,因为熔盐在高温下劣化分解,逸出挥发性组分。

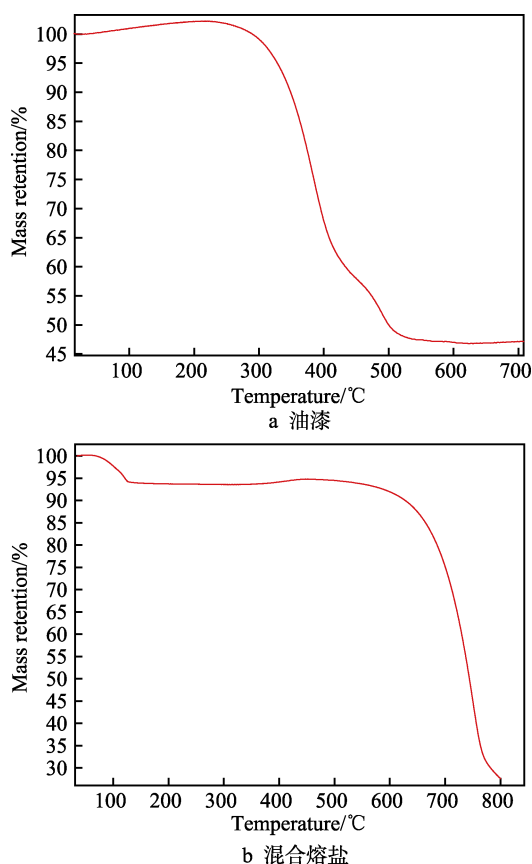


图4 油漆和熔盐的TG曲线

Fig.4 TG curve of paint and molten salt:(a)TG curve of paint; (b)TG curve of mixed molten salt

油漆在混合熔盐介质中分解的TG曲线如图5所示。由图5可知,混合熔盐中油漆大量分解起始温度为280℃,高于油漆单独分解的起始温度;终止温度为470℃,低于单组分时的分解终温。原因是混合熔盐比热大于油漆,同时受热时熔盐达到加热炉温度所用时间比油漆长,导致整体混合物分解起始温度后移;而开始分解后,熔盐热介质提供了更好的传热质环境,加快了分解过程,使分解终温前移。

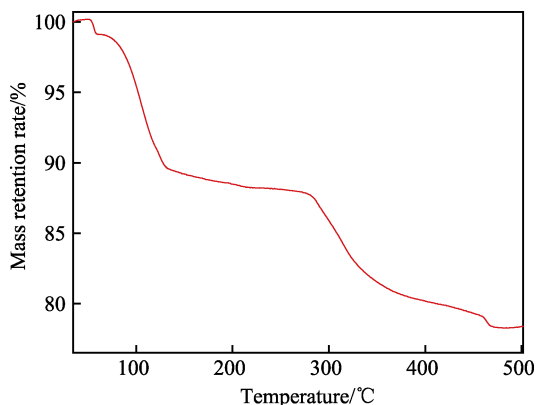


图5 油漆和熔盐混合物TG曲线

Fig.5 TG curve of mixture of paint and molten salt

计算样品1、3在200~500℃间的失重速率,得到油漆不同情况下的DTG(微分热重)曲线,如图6所示。由图6可得,油漆在熔盐中分解时的最大失重速率在305℃左右,低于油漆单独分解最大失重速率所在的温度350℃,表明混合熔盐可降低油漆的最大分解速率发生温度。

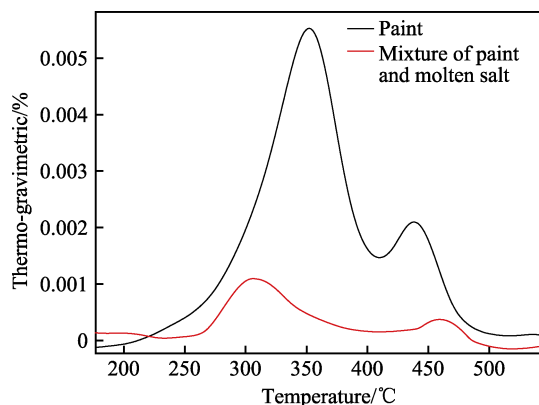


图6 油漆在不同介质中的DTG曲线  
Fig.6 DTG curve of paint in different medium

## 2.4.3 动力学分析

在无限小的时间间隔内,非等温过程可看作等温过程,本试验采用Coats-Redfern积分法对油漆进行动力学分析,计算相关动力学参数,即指前因子 $A$ 、活化能 $Ea$ 、分解过程反应机理函数 $f(\alpha)$ 。

油漆的热解速率方程可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

式中: $\frac{d\alpha}{dt}$ 为转化速率; $\alpha$ 为转化率, $\alpha=(m_0-m)/m_0$ ,其中 $m_0$ 为初始质量, $m$ 为 $t$ 时刻质量, $m_f$ 为反应终止时质量; $k(T)$ 为化学反应速率常数; $f(\alpha)$ 为分解过程反应机理函数; $t$ 为时间; $T$ 为热力学温度。

$k(T)$ 由Arrhenius方程表示:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: $A$ 为指前因子( $\text{min}^{-1}$ ); $Ea$ 为活化能( $\text{kJ/mol}$ ); $R$ 为气体摩尔常数,等于 $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

由于试验采用等速升温法,升温速率 $\beta=dT/dt$ ,则式(1)可变换为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

积分式(3)得:

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{ART^2}{\beta Ea} \left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right) e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (4)$$

两边同时乘以 $1/T^2$ 并取自然对数得:

$$\ln \frac{F(\alpha)}{T^2} = -\frac{Ea}{RT} + \ln \left[ \frac{AR}{\beta Ea} \left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right) \right] \quad (5)$$

假设油漆分解属于一级反应动力学,反应机理函数可表示  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ , 其中反应级数  $n=1$ , 则式(5)可表示为:

$$\ln \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \left[ \frac{AR}{\beta E_a} \left( 1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] \quad (6)$$

本试验中,温度范围为 298~873 K,  $E_a$  范围通常在 100 kJ/mol 左右,  $R=8.314 \times 10^{-3}$  kJ/(mol·K), 因此,  $0 < 2RT/E_a < 1$ , 进而式(6)中的  $\ln \left[ \frac{AR}{\beta E_a} \left( 1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right]$  近似为常数。通过试验可得各温度下油漆转化率  $\alpha$ , 以  $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$  对  $1/T$  作图, 并对得到的曲线进行线性拟合, 如果反应机理正确, 其应是一条线性相关度很高的直线, 通过拟合直线的斜率和截距可以分别计算出活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ , 样品 1、3 的线性拟合图线如图 7 所示。

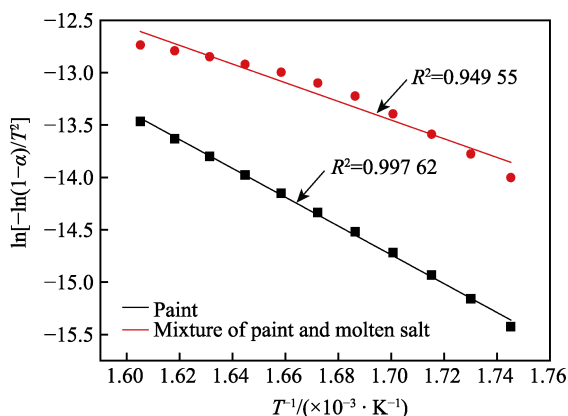
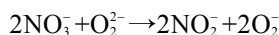
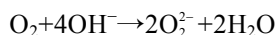
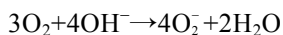


图 7 样品 1、3 的线性拟合图线  
Fig.7 Linear fitting lines of sample 1 and 3

由图 7 可得, 利用 Coats-Redfern 积分法得出的样品 1、3 在相同升温速率下的  $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$  对  $1/T$  曲线, 都可用一条直线表示, 且线性相关度均较高, 线性相关系数 ( $R^2$ ) 分别为 0.997 62、0.949 55, 表明本试验样品分解符合一级反应动力学假设可行。通过计算可知, 油漆单独分解的活化能为 114.4 kJ/mol, 在混合熔盐中分解的活化能为 74.1 kJ/mol, 明显低于单独分解活化能。故从活化能角度考虑, 盐浴能够有效降低油漆分解所需的活化能, 显著提高油漆去除效率。

活化能的降低是由于  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaOH}$  熔盐体系在反应过程中可起到桥梁作用, 为氧气提供良好的溶解环境。氧气溶于熔盐形成过氧根离子 ( $\text{O}_2^{2-}$ )、超氧根离子 ( $\text{O}_2^-$ ), 这两种离子比氧气更具化学活性, 这也是有机物更易在熔盐中破坏分解的原因。而硝酸根离子可以进一步促进过氧根离子 ( $\text{O}_2^{2-}$ ) 向超氧根离子 ( $\text{O}_2^-$ ) 转化, 提高熔盐清洗去除油漆的能力, 其反应方程式为:



综上所述, 熔盐清洗去除作用中, 气化和氧化作用是主要作用, 对零件表面油漆污染物有很好的去除效果。而由于油漆在高温下的杨氏模量变化明显, 导致其表面发生软化, 弹塑性增强, 故热膨胀对油漆去除效果不明显, 但软化的表面更易与熔盐发生浸润作用, 该作用会增加熔盐-油漆反应界面处的离子浓度, 进而加快界面处的反应速率以及离子交换速率。为进一步阐释熔盐清洗去除作用机理, 并探究熔盐清洗除漆去除效率明显高于高温热分解的原因, 通过热重实验获得油漆和混合熔盐的 TG、DTG 曲线, 试验结果表明, 熔盐热介质为油漆分解去除提供了更好的传热传质环境, 降低了油漆最大分解速率发生温度, 有效降低了油漆分解所需活化能, 为氧气提供良好的溶解环境, 并增加了更具化学活性的  $\text{O}_2^{2-}$  和  $\text{O}_2^-$  的浓度, 增强了氧化作用, 进而显著提高了油漆去除效率。

### 3 结论

1) 熔盐清洗去除作用机理主要有气化、氧化和热膨胀作用, 其中气化和氧化作用是油漆分解去除的主要作用, 由于油漆在高温环境下表面会发生软化, 弹塑性增强, 因此热膨胀作用去除油漆的效果不明显, 但软化的表面更易与熔盐发生浸润作用, 加快油漆与熔盐界面处的反应速率以及离子交换速率, 进而提升油漆去除效率。

2) 热重实验结果表明, 熔盐在 300 °C 左右具有良好的热稳定性, 较大热容为油漆分解提供良好的热环境, 使油漆最大分解速率发生温度从 350 °C 降至 305 °C, 可以此为依据确定熔盐清洗具体工艺参数。

3) 通过分析熔盐清洗去除油漆反应的动力学特性, 发现熔盐可有效降低油漆分解所需活化能, 增加更具化学活性的  $\text{O}_2^{2-}$  和  $\text{O}_2^-$  的浓度, 增强氧化作用, 提高反应速率, 可以活化能为依据优化熔盐清洗去除油漆配方。

### 参考文献:

- [1] 徐滨士, 董世运, 史佩京. 中国特色的再制造零件质量保证技术体系现状及展望[J]. 机械工程学报, 2013, 49(20): 84-90.  
XU Bin-shi, DONG Shi-yun, SHI Pei-jing. States and prospects of China characterized quality guarantee technology system for remanufactured parts [J]. Journal of mechanical engineering, 2013, 49(20): 84-90.
- [2] 李恩重, 史佩京, 徐滨士, 等. 我国再制造政策法规分析与思考[J]. 机械工程学报, 2015, 51(19): 117-123.  
LI En-zhong, SHI Pei-jing, XU Bin-shi, et al. Analysis of policies and regulations of China remanufacturing[J]. Journal of mechanical engineering, 2015, 51(19): 117-123.

- [3] 徐滨士. 中国再制造工程及其进展[J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 1-6.  
XU Bin-shi. Remanufacture engineering and its development in china[J]. China surface engineering, 2010, 23(2): 1-6.
- [4] 徐滨士. 工程机械再制造及其关键技术[J]. 工程机械, 2009, 40(8): 1-7.  
XU Bin-shi. Remanufacturing of construction machinery and its key technologies[J]. Construction machinery and equipment, 2009, 40(8): 1-7.
- [5] PENG S, LI T, TANG Z, et al. Comparative life cycle assessment of remanufacturing cleaning technologies[J]. Journal of cleaner production, 2016, 137: 475-489.
- [6] 杨宏波, 刘朝辉, 丁逸栋, 等. 金属表面耐高温防腐涂料的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 216-222.  
YANG Hong-bo, LIU Zhao-hui, DING Yi-dong, et al. Research progress of high temperature resistant anticorrosive coatings on metal surface[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 216-222.
- [7] 施曙东, 杜鹏, 李伟, 等. 1064 nm 准连续激光除漆研究[J]. 中国激光, 2012, 39(9): 58-64.  
SHI Shu-dong, DU Peng, LI Wei, et al. Research on paint removal with 1064 nm quasi-continuous-wave laser[J]. Chinese journal of lasers, 2012, 39(9): 58-64.
- [8] JI Xiao-chao, ZHANG Wei, YU He-long, et al. Research progress of the green cleaning technologies in the remanufacturing of mechanical and electrical products[J]. Materials review, 2012(s2): 126-129.
- [9] HAN J, YANG S M, CAI D C. Part cleaning technologies in engineering machinery remanufacturing[J]. Mechanical engineering & automation, 2013(2): 228.
- [10] 郭琦, 李方义, 姚帅帅, 等. 面向再制造的 HT250 毛坯除漆技术及工艺优化[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(1): 77-81.  
GUO Qi, LI Fang-yi, YAO Shuai-shuai, et al. Decoating technology and process optimization of blank HT250 based on remanufacturing[J]. Journal of Central South University(Science and technology), 2016, 47(1): 77-81.
- [11] 郭琦. 面向再制造的高压水射流清洗研究与应用[D]. 济南: 山东大学, 2015: 11-48.  
GUO Qi. The research and application of high-pressure water jet cleaning based on remanufacturing[D]. Jinan: Shandong University, 2015: 11-48.
- [12] 王海将, 刘伟崑, 余跃, 等. 金属表面污染物的激光清洗研究现状与展望[J]. 内燃机与配件, 2016(8): 75-78.  
WANG Hai-jiang, LIU Wei-wei, YU Yue, et al. Research status and prospect of laser cleaning of metal surface contamination[J]. Internal combustion engine & parts, 2016(8): 75-78.
- [13] PANDETI S, BUCKLEY S G. Molten salt oxidation of chlorobenzene[J]. Combustion science & technology, 2004, 176(2): 257-276.
- [14] SADAT-SHOJAI M, BAKHSHANDEH G R. Recycling of PVC wastes[J]. Polymer degradation & stability, 2011, 96(4): 404-415.
- [15] 姚帅帅, 贾秀杰, 王兴, 等. 面向再制造的熔盐清洗积碳机理研究及工艺优化[J]. 功能材料, 2015, 46(18): 18121-18128.  
YAO Shuai-shuai, JIA Xiu-jie, WANG Xing, et al. Mechanism research and process optimization about molten salt cleaning carbon deposition of remanufacturing parts[J]. Functional materials, 2015, 46(18): 18121-18128.
- [16] LONG Y, LI J, TIMMER D H, et al. Modeling and optimization of the molten salt cleaning process[J]. Journal of cleaner production, 2014, 68: 243-251.
- [17] 葛顺鑫. 再制造盐浴清洗技术分析与应用[D]. 济南: 山东大学, 2014: 45-52.  
GE Shun-xin. Analysis and application of salt bath cleaning in remanufacturing[D]. Jinan: Shandong University, 2014: 45-52.
- [18] 聂延艳. 再制造发动机典型污垢的熔盐清洗工艺研究[D]. 济南: 山东大学, 2015: 25-41.  
NIE Yan-yan. Molten salt cleaning process research of remanufacturing engine typical fouling[D]. Jinan: Shandong University, 2015: 25-41.
- [19] 姚帅帅, 贾秀杰, 王兴, 等. 发动机气门积碳的熔盐清洗工艺[J]. 中国表面工程, 2015, 28(4): 121-126.  
YAO Shuai-shuai, JIA Xiu-jie, WANG Xing, et al. Molten salt cleaning process of carbon deposition on engine valve[J]. China surface engineering, 2015, 28(4): 121-126.