

839586

5(3)

7131

消除 有害泡沫技术

马洛平 著

化学工业出版社

消除有害泡沫技术

马洛平 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书对近几十年来国内外消除有害泡沫技术方面的文献,做了较为系统的归纳整理;并叙述了作者从事这项工作多年的心得体会。书中深入浅出地论述有关起泡和消泡的机理;对天然产物、聚醚、聚硅氧烷、聚硅氧烷聚醚、固体颗粒、聚烯烃及有机氟材料、高碳醇及二元醇等各种类型消泡剂的制作、加工方法作了详细介绍;对消泡技术在石油开采和炼制、化工、食品、发酵、纺织、造纸、机械、医疗、环保、建材等部门中的应用方法和效果均有不少例证。本书对有关部门(包括我国广大乡镇工厂)的技术人员和熟练工人,有一定实用价值;同时,也是有关高等、中专、技工学校师生的有益参考读物。

消除有害泡沫技术

马洛平 编著

责任编辑:刘师学

封面设计:季玉芳

•

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

•

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $9^{7/8}$ 字数218千字印数1—2,370

1987年12月北京第1版1987年12月北京第1次印刷

统一书号15063·3962定价2.05元

作者前言

许许多多行业、部门都需要掌握消泡技术。二十几年前，我从学校毕业不久，即参加了消泡剂研究组的创建工作，在解决消泡技术问题的过程中，深感有对这一工作进行书面总结的必要。

研究组工作阶段无力系统写作，待到能写出文章时，十年动乱开始了，有关消泡技术的资料无从发表。仅在公出中，曾应邀去兰州炼油厂研究所等十余个协作单位介绍过消泡技术，并将有关资料打字油印、主动寄送到数十个兄弟单位，供他们参考应用。多年来，不断有各单位来人或来函索取消泡资料，随着工作进展及较深入查阅资料，发现以往的认识尚存有片面性、甚至还有错误。近年来通过参加会议及浏览国内刊物、书籍时，发现有些论文、科普文章仍在误传我当初写成的油印本，更加激发了写好一本消泡技术图书，争取作为正式出版物的愿望。

写书计划得到化工部二局及晨光化工研究院领导的鼓励和支持。不幸，在本书稿刚要动笔时，身体突患重病。我曾思考：书还写不写？回忆与数十个协作单位解决消泡问题的往事，使我想到消泡技术与国民经济息息相关，涉及到每年上亿元的损失能否挽回的大事，而当年的同事、领导大多已改行，有的已去世。当时从事这项工作的同志中仅余我一人，出于责任感我坚定了写完此书的决心。面对浩繁的资料、众多的头绪，作为重病患者毕竟时常感到力不从心，喘息着、

克服着头疼眼花、曾二十余次口鼻大量流血……，现在终于写成，感到无限欣慰。

书中必有许多缺点和不足，限于体力、精力，只好先将此稿奉献给读者，以收抛砖引玉之效。相信不久将有更加完整、成熟的消泡专著问世，这才是我的衷心希望。

书中引用了国内同行的一些成果；李立鸣、刘嘉姝同志曾协助画图；蔡治平同志协助画图並协助完成医疗应用一节，在此一并致谢。

一九八五·十一·十四

34216/1

目 录

第一章 绪论	1
一、泡沫的定义与类型	1
二、起泡的危害和消泡的意义	3
三、消泡技术发展简史	4
参考文献	6
第二章 泡沫的性质及一般消泡方法	7
一、起泡原因	7
1. 气液接触	7
2. 含有助泡物	7
3. 发泡速度高于破泡速度	8
二、泡沫的性质	10
1. 单独泡膜的性质	10
2. 泡沫是热力学不稳定体系	13
3. 泡沫体系的三阶段变化	14
4. 体系起泡后性质的变化	16
三、影响泡沫稳定性的因素	18
1. 泡径大小	18
2. 溶液所含助泡物的类型和浓度	19
3. 表面活性剂的协同作用	22
4. 起泡液的粘度	24
5. 气体通透速率	26
6. 溶质、溶剂的配合情况	26
7. 温度	27
8. 表面电荷	29
9. pH值	29
10. 受冲击程度	30
四、一般消泡方法	30
1. 排除起泡原因	30

2. 物理法	32
3. 机械法	35
4. 化学法	39
参考文献	40
第三章 消泡剂的作用机理及使用知识	41
一、消泡剂的作用机理	41
1. 罗斯假说	41
2. 与稳泡因素有关的几种消泡机理	43
二、破泡剂与抑泡剂的区别	50
1. 定义及结构上的区别	50
2. 作用机理上的区别	50
三、破泡剂与抑泡剂的相互关系	51
四、对消泡作用的动力学研究	52
五、对消泡剂的要求	53
1. 对消泡剂整体的要求	53
2. 对消泡剂活性成份的要求	53
六、消泡剂的组份	55
七、影响消泡剂效力的因素和消泡剂失效的原因	57
1. 影响消泡剂效力的因素	57
2. 消泡剂失效原因	61
八、提高消泡剂效力的重要途径——消泡剂的 协同作用及增效作用	63
九、使用消泡剂的方法及注意事项	65
1. 添加方法	65
2. 添加消泡剂的注意事项	67
3. 添加量及添加时机	68
十、消泡剂的贮存及失效消泡剂的处理	69
十一、消泡剂消泡效力的测定方法	69
1. 直接测定泡沫法	70
2. 间接测定法	72
参考文献	74
第四章 消泡剂的合成工艺	76
一、概述	76

二、以天然产物为基础的消泡剂	77
1. 直接使用天然产物	77
2. 天然产物的加工制品	80
三、聚醚型消泡剂	82
1. 类型	83
2. 制备方法	87
3. 质量标准	94
4. 分析方法	95
四、有机硅型消泡剂	98
1. 概述	98
2. 本体型有机硅消泡剂	102
3. 用于水体系的有机硅消泡剂	106
4. 用于油体系的有机硅消泡剂	117
5. 有机硅消泡效力的改进	122
五、聚硅氧烷聚醚共聚型消泡剂	125
1. 聚硅氧烷聚醚型消泡剂的特性	126
2. 聚硅氧烷聚醚型消泡剂的合成方法	130
3. 聚硅氧烷聚醚型消泡剂分子结构与性能的关系	145
4. 共聚物与其它成份的配合	150
六、聚烯烃及有机氟材料消泡剂	160
1. 聚乙烯	160
2. 聚丁烯	162
3. 聚氯乙烯	163
4. 聚四氟乙烯	164
5. 其它有机氟材料	165
七、高碳醇及二元醇型消泡剂	167
1. 高碳醇	167
2. 合成二元醇型	167
八、固体颗粒型	177
1. 作用原理	178
2. 固体颗粒规格及其疏水处理工艺	178
3. 由二氧化硅配制的配方	181
4. 由其它固体颗粒配制	183

九、结合型	184
1. 酰胺类为主的配方	185
2. 脂肪醇类为主的配方	188
3. 烃类油为主的配方	189
4. 聚醚类为主的配方	190
5. 由其它品种结合的配方	190
十、其它类型	192
1. 酸、酯、皂类等	192
2. 胺、酰胺类等	194
3. 消泡剂颗粒内含水的新类型	197
4. 某些稀有品种	199
参考文献	203
第五章 消除有害泡沫技术在各行业中的应用	208
一、化学工业	208
1. 高聚物的合成及加工过程	208
2. 水性涂料的制作和使用过程	213
3. 湿法吸收	220
4. 其他化工过程	225
二、石油工业	229
1. 钻井过程	229
2. 采油过程	230
3. 原油的集输	235
4. 精炼加工	238
5. 渣油的贮存及加工	240
三、造纸工业	244
1. 制浆工艺	244
2. 抄纸工艺及涂布纸制作	247
3. 造纸工厂中的循环水及污水	250
四、纺织工业	252
1. 纺织前纤维的预处理	252
2. 染色工艺	255
3. 制作地毯及地毯的染色	259
4. 织物整理等	261

五、机械工业	261
1. 润滑油	261
2. 液压油	267
3. 切削油等	272
六、食品工业与发酵工业	273
1. 食品加工工艺	273
2. 发酵方法制作食品	278
3. 发酵方法制取医药品	281
七、医疗应用	284
1. 治疗肺水肿	285
2. 胃肠道消泡剂	290
3. 治疗家畜胃肠腹胀	293
八、其它工业部门	296
1. 锅炉	296
2. 制盐	296
3. 混凝土	297
4. 无泡去污剂	297
5. 污水处理	298
6. 感光材料的显影定影	299
7. 光学玻璃研磨	300
8. 陶瓷釉及陶瓷型精密铸造	300
9. 印刷业	300
10. 光刻	301
11. 农药配制	301
12. 除尘、海水淡化等等	302
参考文献	303

第一章 绪 论

一、泡沫的定义与类型

对于泡沫,还没有公认的统一定义。现在,泡沫问题已经在全世界数百种行业中,引起了科学工作者的兴趣,因此,对泡沫的定义和分类,提出了许多说法。一般来说,泡沫是气体在液体中的粗分散体,属于气-液非均相体系。

早期,泡沫定义为“气/液”粗分散体,与此对应,雾沫定义为“液/气”粗分散体。本世纪六十年代初,美国胶体化学家奥希波(L. I. Osipow)说^[1]:由于泡沫的液体壁厚薄不同,泡沫的比重,高可近于液体,低可近于气体。

后来,逐渐认识到,“气/液”粗分散体,随气、液比例不同,有不同形态、不同性质^[2],于是有人提出^[3]:泡沫是大量气体在小量液体中的分散体。对不互相影响的、分散在液体中的球状气泡组成的体系,称为“气体乳液”。并且指出,减少“气体乳液”中液体对气体的比例,最终形成高比表面积、由液膜包裹气泡所组成的泡沫。有的定义强调:当气泡之间只由几个 μm 厚度的液膜隔开的时候,即聚集为泡沫。

七十年代以来,对泡沫所下的定义,突出强调了气体与液体的比例。

美国道康宁公司(Dow Corning Co.)的史密斯(R. F. Smith)^[4]对泡沫下了这样的定义:体积密度接近气体、而不接近液体的“气/液”分散体。

近年对消泡问题研究较多的日本信越公司的伊藤光一^[5]说：液体容积比气体容积大的时候，气泡基本上是球形，彼此之间的作用弱，真正的泡沫是密集的，形成泡沫时，液体成为薄膜、构成多面体气泡而堆积起来。

有许多研究者，将泡沫进一步按以下方式分为若干类型。

(1) 分为寿命几秒钟之内的“短暂泡沫”，和不干扰能维持几小时、甚至几天不破灭的“持久性泡沫”^[6]。

或者，分为类似于啤酒泡沫的“稳定性泡沫”，和类似于海浪上白沫的“不稳定性泡沫”^[7]。

(2) 按产生泡沫的力和破灭泡沫的力之间的平衡。据此分为两种类型：不断接近平衡状态的“不稳定性泡沫”，和平衡过程受阻的“亚稳定性泡沫”^[8]。

(3) 分为气泡分散在液体中所组成的“气泡分散体”、

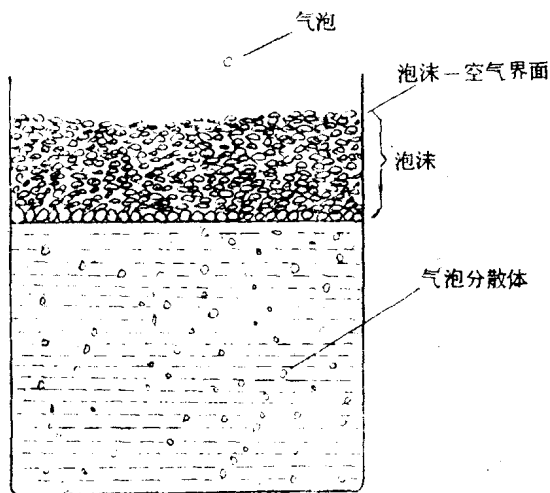


图 1-1 气泡、气泡分散体、泡沫

被薄液膜隔开的许多气泡构成的“泡沫”，二者的最小单位是“气泡”。在不必区分为“气泡”、“气泡分散体”、“泡沫”的场合，统称为“泡”。

我国目前还没有对泡沫类型进行统一命名。可以参照上述情况，将液膜包覆住气体的单个气泡，称为“气泡”；将“气/液”粗分散体，分为液多气少的“气泡分散体”，和气多液少的“泡沫”，这样如图1-1所示的三种类型。

二、起泡的危害和消泡的意义

泡沫浮选、制造泡沫塑料等工艺中，需要利用起泡性；但是在绝大多数生产过程中，泡沫会给生产带来困难，因而希望抑止起泡或破灭泡沫。

起泡的危害性如下。

(1) 减小生产能力 在发酵罐、反应釜、蒸煮锅等设备中，为了容纳泡沫、防止溢出，投料系数要降低30%左右。消除有害泡沫，即可挖掘被泡沫占用的有效容量，在现有设备中实现大幅度增产。

(2) 引起原料浪费 如果设备容积不能留有容纳泡沫的余地，起泡就会引起原料流失、造成浪费。造纸厂洗浆工序、制糖厂饱充工序、纺织厂纤维上油工序等，都常因起泡而引起溢出，有时到达十分严重的程度。消除有害泡沫，即可防止这种浪费。

(3) 延长反应周期、消耗动力 当化学反应产物包含液体、气体时，泡沫会使气体滞留，延长反应周期、消耗动力。

(4) 降低产品质量 印染、涂敷等工艺过程中，如液体原料含大量气泡，会导致斑痕、疵点；纸浆浆液泡沫，使

纸张产生孔洞；果酒酿造中，泡沫引起气液接触过久，增加了氧化程度，使得酒含酸量增高，含醇量降低。

(5) 造成操作波动 泡沫覆盖液面时会干扰液面计，而且液体中含有泡沫会影响相对密度，随着起泡程度的变化，相对密度会发生变化。因而，在反应釜、吸收塔、蒸馏塔中，起泡会造成操作波动。

这几方面的危害，都会造成不同程度的经济损失。

消除有害泡沫，除了可以防止上述几方面的危害而外，往往还是采用新技术的重要措施。例如：喷射染色，高效快速，但富含表面活性剂的染液，受到剧烈冲击时，起泡十分严重，不配合使用高效消泡剂，就不能实现喷射染色。混凝土中添加某些合成橡胶乳液，能够使抗张强度提高一倍以上，同时改进许多其它性能。但是，添加合成橡胶乳液后，水泥浆起泡性大大增加，又会导致混凝土强度下降，只有配合使用有效的消泡剂，才能采用添加合成橡胶乳液这一新技术。

油品起泡，还会引起火灾。1958年，美国加州某炼油厂，因残渣油在起泡状态下增加了易燃程度，一场火灾几乎烧光了全厂，损失900万美元。这一事故发生的第二年，美国全国消防协会提出，应该在炼油厂残渣油中添加消泡剂^[9]。

此外，泡沫会引起人体、动物体的某些疾病的加重，甚至危及生命。医用消泡剂，是一类重要的药物^[10]。

三、消泡技术发展简史

煮稀粥、豆浆时，不时用勺子舀起、再倾入，即有消泡、防止溢出的作用。我国有句成语“扬汤止沸”，就是说的这种作用。扬汤止沸方法，可以说是一种简单的机械消泡法。

我国民间做豆腐，当豆浆煮沸，要过滤之前须淋洒植物

油以消除豆浆泡沫，实际上就是用植物油作为消泡剂。这一消泡技术的历史，肯定十分悠久。^①

国外一般公认，德国实验物理学家奎因克（Quincke，1834~1924）首先提出用化学方法来消泡^[11]，例如用乙醚蒸气可消除肥皂泡。

十九世纪的胶体化学家普拉蒂（J. Plateau）曾对液体起泡性进行过研究^[12]，1873年他提出：表面张力小、粘度大的液体起泡性强。

总的来说，对泡沫的研究开始进行得较早，但长时期以来，没有做很深入的研究。美国化学文摘从1913年开始报道有关消泡的文章。美、苏、日三套化学文摘，至1982年已见登载3千余篇有关消泡的文献。明显看出，对消泡问题进行大量研究，始于三十年代后期，即始于第二次世界大战。

日本学者中恒正幸^[12]，战后对美国在大战期间进行的消泡研究工作，做了文献调查，发现对泡沫所进行的基础性研究，未受到战争影响。

美国胶体化学家罗斯（Ross, S.），二次大战期间，受美国航空咨询委员会委托，研究润滑油的消泡问题。之后，他连续发表了十余篇关于消泡的研究报告，他在消泡领域活跃了三十余年。特别是对消泡剂的作用机理，做出了突出贡献。

日本胶体化学家佐佐木恒孝，在二次大战之前即开始研究泡沫问题^[13]，战后连续发表许多文章，成为消泡方面的一位专家。

1952年，美国道康宁公司的柯里（C. C. Currie）^[14]对当时的化学消泡剂文献，做了较大规模的整理，共参考258篇文献，其中专利文献173篇。可以看出，美国对造纸、发酵、

① 作者曾到一些豆腐作坊中查看，至今使用此法还很普遍。

锅炉几方面的消泡技术,研究得较早、较多。

1955年,我国铁路部门,进行了蒸汽锅炉中的消泡研究。五十年代后期,我国化工部门、轻工部门,对发酵、造纸等工业的消泡问题,进行了探索性研究。

六十年代初,我国建立消泡剂研究专题,开始了比较系统的研究工作。先后解决了若干种润滑油、传动油的消泡问题,从而有助于飞机、内燃机车、舰艇、轿车方面的发展。后来又进行了造纸、印染、发酵、天然气脱硫、混凝土等方面的消泡研究,并研制了抢救肺水肿患者、治疗腹胀的医用消泡剂。

七十年代以来,我国聚醚型消泡剂的研究与生产,获得蓬勃发展。

目前,世界各国对消泡技术的研究,仍处在不断发展之中。

参 考 文 献

- [1] Osipow, L.I.: "Surface Chemistry" Reinhold Publishing Corp, 1962.
- [2] Kouloheris, A.P.: Chemical Engineering, 77(16), 143~146, (1970).
- [3] Roymond, L.B.: TAPPI, 58(2), 83, (1975).
- [4] Smith, R.F.: Oil and Gas J., 77(31), 186~192, (1979).
- [5] 伊藤光一: 油化学, 26(10), 627~634, (1977).
- [6] Kitchener, J. A.: Chem. Ind. (London), 984~985, (1960).
- [7] Gaden, E.L.: Chem. Eng. 63(10) 173~184, (1956).
- [8] Bryant, J.: Methods Microbiol, (2), 187~203, (1970).
- [9] Waddill, P.M.: Oil and Gas J., 59(9), 85~87, (1961).
- [10] 晨光化工研究院:《国外医用高分子》, 40~50页, 科技文献出版社重庆分社, 1975.
- [11] "Encyclopedia of chemistry Technology", 2nd Edition, No. 6, 776~777, 1963.
- [12] 中恒正幸: 化学の領域, 2, 165~169, (1948).
- [13] 佐佐木恒幸: "泡沫现象", 河出书房, 1940.
- [14] Currie, C.C.: "Foams: theory and industrial applications", 297~330, Reinhold publishing Co., 1952.

第二章 泡沫的性质及一般消泡方法

一、起 泡 原 因

各行各业中有形形色色的泡沫，其具体产生原因则是多种多样的。不过，归纳其共性，不外气液接触、含助泡物、发泡速度高于破泡速度三个方面的原因。

1. 气液接触 因为泡沫是气体在液体中的粗分散体，产生泡沫的首要条件，就是气体与液体发生接触。而且，往往只在气体与液体连续、充分地接触时，才会产生过量泡沫。气液接触，大致有以下两类情况：

(1) 气体从外部进入液体，例如：搅拌液体时混入气体、湿法吸收等工艺需吹入气体。

(2) 气体从液体内部产生，例如：锅炉、蒸发器等在温度升高时部份液体气化；石油采运中压力变化时有气体逸出；某些化学反应中从液体反应物里产生气体。

各种气液接触所产生的泡沫，性质基本相同。只是，气体从液体内部产生时形成的泡沫，一般气泡较小、较稳定。

生成泡沫所需要的最小功，等于体系表面积的增加量和液体表面张力的乘积。这些功转化为泡沫体系的表面自由能。液体转化为泡沫，是自由能增加的过程，所以有的研究者，把向体系提供能量也作为一个起泡条件。实际上，在气液接触的同时，也就对液体做了功，给泡沫体系提供了能量。

2. 含有助泡物 罗斯(Ross, S.)曾经发现在未加助泡剂、