

高沸硅油制备有机硅消泡剂的工艺研究

李书兵, 王文金, 黄 潇, 潘 潇

(兴发集团有机硅分厂, 湖北宜昌 443007)

摘要: 采用高沸硅油为原料制备了有机硅消泡剂, 研究了高沸硅油与甲基硅油质量比、白炭黑质量分数、硅膏制备温度等对消泡剂性能的影响。结果表明: 反应温度 140℃、白炭黑质量分数 1.5%、高沸硅油与二甲硅油质量比 0.75:0.25 时, 制备的有机硅乳液消泡剂综合性能最优。

关键词: 高沸硅油, 白炭黑, 消泡剂, 乳液, 比表面积, 粒径

中图分类号: TQ264.1+2 文献标识码: A doi: 10.11941/j.issn.1009-4369.2016.03.009

在造纸、发酵、水处理等诸多领域, 因搅拌、振动、沸腾、干燥等工序常会产生泡沫, 不仅因占用设备大量有效空间降低生产能力, 且因泡沫传质、传热效率低, 易产生大量不合格品而增加成本。因此, 为消除或抑制泡沫, 工业生产装置中普遍需加入消泡剂^[1-3]。有机硅消泡剂具有用量少、表面张力低、化学惰性、无污染、应用范围广等特点, 但制备成本比非硅类消泡剂高。因此, 在不降低其消泡能力的前提下, 降低成本成为研究热点^[4-8]。本实验采用廉价有机硅高沸硅油部分替代价格较高的甲基硅油制备了高效、稳定、低成本的有机硅乳液消泡剂, 研究了制备条件对消泡剂性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料及仪器

高沸硅油: 25℃黏度 50 ~ 150 mPa·s, 自制; 亲水型白炭黑: $d_{50} = 7 \sim 10 \mu\text{m}$, 比表面积 300 m^2/g , 工业级, 宜昌汇富硅材料有限公司; 二甲硅油: 25℃黏度 500 ~ 700 mPa·s, 工业级, 宜昌科林硅材料有限公司; Span-80: AR, 西陇化工股份有限公司; Tween-80: AR, 国药集团化学试剂有限公司; 聚乙烯醇: 工业级, 常州艾迪尔进出口有限公司。

增力无级恒速搅拌机: DW-1, 常州国宇仪器制造有限公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S, 巩义市予华仪器有限责任公司; 低噪音气泵: AP-1688, 北京中恒日鑫科技有限公司; 旋转黏度计: NDJ-5S, 上海尼润智能科

技有限公司; 台式离心机: TGL-16, 湖南凯达科学仪器有限公司; 平氏黏度计: 上海默西科学仪器有限公司。

1.2 有机硅消泡剂的制备

硅膏制备: 在三口烧瓶中按一定比例加入二甲硅油、高沸硅油和亲水型白炭黑, 加热至一定温度反应 5 ~ 8 h, 得白色、流动性较好的硅膏(改性二氧化硅), 降至室温备用。

有机硅消泡剂制备: 在三口烧瓶内加入一定量硅膏、少量由 Span-80 与 Tween-80 复配的乳化剂, 混合均匀后再加入一定量去离子水和聚乙烯醇, 搅拌一段时间后即得消泡剂。

起泡液制备: 奥妙洗衣粉、十二烷基苯磺酸钠、烷基酚聚氧乙烯醚(TX-10)、水按质量比 0.5:0.5:0.5:98.5 加入广口瓶中, 搅拌 30 min 混合均匀即得。

1.3 有机硅消泡剂性能测试

消泡性能: 将 25 mL 起泡液加入 100 mL 具塞量筒中, 上下震荡使泡沫高度升至 100 mL, 再加入质量分数 0.02% 的消泡剂, 同时启动秒表测定泡沫消失所用时间。

抑泡性能: 消泡性能测完后连接并启动气泵鼓泡, 同时启动秒表, 泡沫高度升至 100 mL 的时间为抑泡时间, 抑泡时间越长表明消泡剂抑泡性能越好。

收稿日期: 2015-05-28。

作者简介: 李书兵(1974—), 男, 高级工程师, 主要从事有机硅氯硅烷单体生产工作。

E-mail: 283771551@qq.com。

稳定性能: 将消泡剂放入离心机中, 转速 3 000 r/min 离心 30 min, 观察消泡剂是否分层。

2 结果与讨论

2.1 高沸硅油与二甲基硅油质量比对消泡剂性能的影响

按前述步骤, 硅油总质量及其它条件保持不变, 调整高沸硅油与二甲基硅油质量比, 所得各消泡剂性能见表 1。

表 1 硅油质量比对消泡剂性能的影响

甲基硅油与 高沸硅油质量比	消泡 时间/s	抑泡 时间/min	稳定性
1:0	50	36.2	分层
0.75:0.25	43	25.3	不分层
0.5:0.5	31	13.4	不分层
0.25:0.75	23	10.3	不分层
0:1	21	3.2	不分层

由表 1 可知, 随着高沸硅油质量增加, 消泡时间与抑泡时间均持续下降, 即消泡性能提高而抑泡性能降低, 离心稳定性由不稳定变为稳定。这可能是因为: 消泡剂分子通过扩散至泡沫表面, 快速铺展、渗透, 取代部分原泡沫壁, 造成泡沫因表面张力不均而破灭^[9]; 而高沸硅油黏度较低 (50 ~ 150 mPa·s), 主要由短链聚硅氧烷组成, 表面张力低, 易于分散而起消泡作用, 但同时其在起泡液中的溶解度较大, 消泡效果持久性较弱, 即抑泡性能较差; 二甲基硅油黏度较高 (500 ~ 700 mPa·s), 主要由长链聚硅氧烷组成, 乳化困难, 难溶于亲水性物质, 扩散能力较差, 消泡效果较小, 但其在起泡溶液中溶解度较小, 消泡效果持久性较强, 即抑泡性能较强。综合考虑消泡剂性能及制备成本, 选择高沸硅油与二甲基硅油质量比 0.75:0.25^[10~11]。

2.2 白炭黑质量分数对消泡剂性能的影响

按前述步骤, 高沸硅油与二甲基硅油质量比 0.75:0.25 及其它条件保持不变, 调整白炭黑质量分数, 所得各消泡剂性能见表 2。

表 2 白炭黑质量分数对消泡剂性能的影响

白炭黑质量分数/%	消泡时间/s	抑泡时间/min	稳定性
0.5	62	3.7	不分层
1	44	8.5	不分层
1.5	23	10.3	不分层
2	20	12.5	轻微分层
2.5	27	11.1	分层

由表 2 可知, 随白炭黑质量分数增加, 消泡时间先下降后上升, 抑泡时间则相反, 稳定性逐渐变差。这可能是因为: 气相白炭黑比表面积大, 密度小, 是一种良好载体, 疏水处理 (制成硅膏) 后表面羟基含量减少, 表面自由能降低, 分散性得到改善, 有助于增强硅油在起泡体系中的分散能力, 且能阻碍已乳化硅油小液滴的合并^[12]。消泡剂分子必须达到一定粒径才能在泡沫膜上进入到一定深度, 从而使泡沫因表面张力不均而破裂^[13]。当白炭黑质量分数较低时, 乳液中消泡剂粒径过小, 在泡膜上不能进入到一定深度, 消泡和抑泡性均不理想; 随白炭黑质量分数提高, 粒径增大, 消泡性能与抑泡性能变好; 但当白炭黑质量分数进一步增加时, 消泡剂乳液虽然有更好的消泡活性, 但粒子也更易聚集, 最终导致消、抑泡性能同时下降, 且消泡剂粒子过大时, 在离心分离过程中也不稳定^[14~16]。综上考虑, 选择白炭黑质量分数 1.5%。

2.3 硅膏制备温度对消泡剂性能的影响

按前述步骤, 高沸硅油与二甲基硅油质量比 0.75:0.25 及其它条件保持不变, 改变制备硅膏时的温度, 所得各消泡剂性能见表 3。

表 3 硅膏制备温度对消泡剂性能的影响

制备温度/℃	消泡时间/s	抑泡时间/min	稳定性
80	85	1.2	分层
100	61	3.3	分层
120	43	6.7	轻微分层
140	23	10.3	不分层
160	21	11.7	不分层

由表 3 可知, 随着硅膏制备温度上升, 消泡剂的消、抑泡性能均逐渐增强, 但增强幅度逐渐缩小, 稳定性提高。这可能是因为: 亲水性白炭

黑表面含大量 Si—OH，随着硅膏制备温度升高，更易与硅油反应，即—OH 被其它疏水基团替代，体系内亲水型白炭黑表面羟基越来越少，具有疏水基团的白炭黑越来越多，表面自由能降低，分散性改善，因而提高了硅油在起泡体系中的分散能力，增强消、抑泡性能及离心稳定性。综合考虑，硅膏制备温度选择 140℃。

3 结论

采用廉价高沸硅油制备有机硅乳液消泡剂，较佳的制备条件为硅膏制备温度 140℃、白炭黑质量分数 1.5%、高沸硅油与二甲基硅油质量比 0.75:0.25；由此得到的有机硅乳液消泡剂具有较好的消、抑泡性能和离心稳定性，且无毒无污染、成本较低、应用范围扩大，有一定的开发前景。

参考文献

- [1]李春静,卢义和,宫素芝,等.聚醚改性硅油消泡剂的合成[J].日用化学工业,2006,36(5):284-287.
- [2]GYORGY R,KALMAN K,DA RSH T. Mechanisms of anti-foam Deactivation [J]. J Colloid Interface Sci, 1996,181(1):124-135.
- [3]赵玉素. 工业生产过程中的泡沫及消泡技术[J]. 浙江工业大学学报,1997,27(3):260-263.
- [4]张宝银,孙军玲,夏红兵,等. 复合型有机硅乳液消泡剂的制备[J]. 山东化工,2001,30(2):9-10.
- [5]殷树梅,王志浩. 高效有机硅消泡剂的研究[J]. 有机硅材料,2010,24(4):218-221.
- [6]李艳华,娄桂艳,刘玉杰. 复配有机硅乳液消泡剂量的研制[J]. 沈阳工业大学学报,2003,25(6):539-541.
- [7]姜湘波,周宇鹏. BX-3 有机硅消泡剂的研制[J]. 有机硅材料,2000,(14):15-16.
- [8]韩克达,冯绍森,张玉平. 聚醚改性有机硅消泡剂量的研制[J]. 北京学院学报,1999,19(1):57-59.
- [9]李想. 有机硅消泡剂的消泡机理及其应用[J]. 化学工程师,2009,160(1):47-48.
- [10]王雨华. 复合型高效有机硅乳液消泡剂的研制[J]. 辽阳石油化工高等专科学校学报,1996,12(2):26-31.
- [11]黄良仙,安秋凤,郭锐,等. 高效乳液型有机硅消泡剂的制备及性能研究[J]. 陕西科技大学学报,2009,27(1):37-41.
- [12]蒋丽妍,刘莉,吴利民. 气相法白炭黑在消泡剂中的应用[J]. 广东化工,2006,33(7):10-12.
- [13]孙华. 消泡机理的研究[J]. 华东化工学院学报,1992,18(5):19.
- [14]王芸,吴飞,曹治平. 粒径颁布对有机硅消泡剂乳液性能的影响[J]. 化学工程师,2008,149(2):50-52.
- [15]JOSHI K S,JEELANIA S A K,BLICKENSTORFER C, et al. Influence of fatty alcohol anti-foam suspensions on foam stability [J]. Colloids Surf A, 2005,(263):239-249.
- [16]谢文峰,李新莹. 高效复合有机硅消泡剂的研制[J]. 化学世界,1996,(7):364-367.

Study on Silicone Defoamer by High-Boiling Silicone Oil

LI Shu-bing, WANG Wen-jin, HUANG Xiao, PAN Xiao

(Factory of Organic Silicon, Xing-fa Group, Yichang 443007, Hubei)

Abstract: The paper introduced the silicone defoamer prepared by the high boiling silicone oil. Effects of the ratio of the high boiling silicone oil and the silicone oil, the mass fraction of the fumed silica, the reaction temperature on the properties of the defoamer were studied. Results show that the defoamer has the optimum property when the reaction temperature is 140℃, the mass fraction of fumed silica is 1.5%, the mass ratio of the high boiling silicone oil and the silicone oil was 0.75 to 0.25.

Keywords: high boiling silicone oil, fumed silica, defoamer, emulsion, specific surface area, particle size