

# 低温制冷系统发泡原因及解决措施<sup>\*</sup>

张翼<sup>1</sup> 王承泉<sup>2</sup> 刘蕾<sup>1</sup> 张妍<sup>1</sup> 刘文杰<sup>1</sup> 任思忠<sup>2</sup>

(1.大庆石油学院化学化工学院 2.中国石油大庆油田有限责任公司天然气分公司)

张翼等.低温制冷系统发泡原因及解决措施.天然气工业,2006,26(3):131-133.

**摘要** 实验室模拟了实际生产中的天然气制冷系统,对乙二醇介质的黏度、表面张力、相组成、矿化度等作了分析检测,研究了发泡原因,对适合该制冷系统的消泡剂进行了筛选优化,并进行了复合型消泡剂的研制,制备了复合型有机硅乳液消泡剂 YFB。通过室内实验得出了消泡剂各组分的合适配比:二甲基硅油 20.0%、二氧化硅 2.5%、复合乳化剂(Span-60、Tween-60)3.0%、液体石蜡 3.0%、分散剂 20%,去离子水余量。该消泡剂在温度为-5℃时的消泡速率达到了 28.4 mm/s,在-25℃时的消泡速率也在 20 mm/s 以上。实验还表明,YFB 复合消泡剂在弱碱性溶液中的消泡速率更高,达到 30.0 mm/s。

**关键词** 低温 制冷 系统 泡沫 消泡剂 乙二醇 二甲基硅油 乳化

大庆油田喇压气站浅冷装置低温制冷系统运行不稳定。检修后发现,二级三相分离器进出口压差在 0.005 MPa 左右,憋压时最高压差达到 0.05 MPa,处理后才恢复正常;对乙二醇取样化验时,发现发泡现象严重,只有将乙二醇全部更换掉,系统才暂时恢复正常。为此,必须找出原因并解决问题。

## 一、实验方法

### 1. 仪器与试剂

表面张力仪(SR-200,江苏堰市分析仪器厂),黏度计(593,沈阳市玻璃仪器厂),低温浴槽(KF-2,辽阳市恒温仪器厂),罗氏泡沫仪(MC,广东玻璃标准件厂);二甲基硅油(AR),二氧化硅(AR,津科精细化工研究所),液体石蜡(CP),Span-60、Span-80、Tween-60、Tween-80(CP)(纵横兴经贸有限公司),乙二醇(AR)。

### 2. 乙二醇物性分析

用萃取分离法确定实际体系样品中有机物体积含量,蒸馏法测定出液相中乙二醇和水的体积含量,用重量法测定水的矿化度,用气相色谱(HP5880)分析了气体组成。这是一个多相体系,气相中含有低碳烃、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、N<sub>2</sub>等,液相有油、水和乙二醇等,悬

浮固体中有 FeS、FeO 和酸不溶物等。

### 3. 泡沫的形成及稳定性

据拉普拉斯方程,一般当表面张力低,膜的强度高时,不论是稳定泡沫,还是不稳定泡沫,起泡力都较好,形成泡沫时液体的表面积增大。所以,表面张力小有利于起泡。另外,虽然泡沫本身是热力学不稳定体系,但表面活性物质的存在是泡沫相对稳定存在的一些因素,即表面或液膜的弹性(Gibbs Marangoni 效应),表面黏度、溶液黏度、电双层斥力和熵双层斥力等都是影响泡沫稳定的因素。其中表面弹性和表面黏度是主要影响因素<sup>[1-5]</sup>。

## 二、发泡模拟试验

### 1. 乙二醇含量与体系黏度关系

为了测定黏度对乙二醇溶液起泡能力的影响,实验室模拟了天然气制冷系统,测定了不同百分含量的乙二醇在不同温度下的黏度。

所要测定的乙二醇的百分含量分别为 40%、50%、60%、70%、80%、90%,每 5℃测一次黏度,每个点测 3~5 次,然后取平均值。其结果见图 1,从中可看出,温度的改变对乙二醇溶液的黏度影响较大。对于同一百分含量的乙二醇溶液来说,其黏度随着

<sup>\*</sup> 本研究受到黑龙江省自然科学基金(B0310)资助。

**作者简介:**张翼,女,1964年生,博士,教授;从事油田应用化学方面的研究工作。地址:(163318)黑龙江省大庆市。电话:(0459)6503426,13936885356。E-mail:zhang\_93@sina.com

温度的降低而增大,40%、50%、60% 的乙二醇溶液黏度增加得比较缓慢,而 70%、80%、90% 的乙二醇溶液黏度变化的范围就比较大;对于不同百分含量的乙二醇溶液来说,在同一温度下,其黏度随着乙二醇含量的增加而增大。这将是导致泡沫稳定存在的一个重要因素。

图 1 温度对不同百分含量的乙二醇溶液黏度的影响图

2.不同乙二醇含量下的表面张力

用表面张力仪测定含量分别为 40%、50%、60%、70%、80%、90% 的乙二醇溶液在 0~−30 ℃ 的表面张力,每 5 ℃ 为一个测定点,每点多测几次,实验数据取平均值,结果见图 2。由图 2 可见,不同百分含量的乙二醇体系的表面张力都较高,而且随着温度变化的范围也不大;同一百分含量的乙二醇溶液表面张力随温度变化的趋势是一致的,即在−5~−30 ℃ 范围内,表面张力随着温度的降低而增大,而在 0~−5 ℃ 这一范围内,表面张力则是随温度降低而降低的,但不同含量的乙二醇液体张力变化幅度基本一致(在 10 mN/m 以内)。这是体系泡沫易于生成的主要原因。

图 2 温度对不同百分含量的乙二醇溶液表面张力的影响图

3.低温下不同含量乙二醇体系的发泡能力

乙二醇泡沫体系的起泡能力可以通过在低温下的起泡高度来进行评价。实验结果见表 1。

由表 1 可见,总的趋势都是随温度降低体系泡沫高度升高,但随着乙二醇含量的增加,随温度变化的幅度在下降。在同一温度下,随着乙二醇含量的

表 1 不同体积含量乙二醇溶液在低温下的起泡高度表

| 温度<br>(℃) | 起泡高度(mm) |      |      |      |      |      |
|-----------|----------|------|------|------|------|------|
|           | 40%      | 50%  | 60%  | 70%  | 80%  | 90%  |
| 0         | 38.3     | 37.6 | 29.4 | 22.2 | 13.2 | 12.0 |
| −5        | 40.2     | 40.4 | 31.3 | 25.7 | 15.5 | 14.3 |
| −10       | 43.3     | 42.2 | 36.7 | 33.3 | 17.6 | 17.2 |
| −15       | 44.5     | 43.5 | 38.4 | 35.4 | 18.3 | 17.9 |
| −20       | 46.7     | 45.1 | 41.5 | 39.3 | 21.6 | 20.1 |
| −22       | 48.8     | 47.3 | 42.8 | 41.5 | 24.1 | 23.7 |
| −24       | 49.7     | 49.1 | 45.2 | 42.8 | 25.3 | 25.4 |
| −26       | 52.4     | 52.3 | 46.3 | 44.3 | 28.0 | 27.1 |
| −28       | 54.3     | 53.5 | 49.1 | 47.6 | 29.4 | 28.2 |
| −30       | 55.6     | 55.0 | 50.0 | 48.7 | 30.8 | 29.6 |

增加,起泡能力有所降低,但是却不能避免起泡,尤其是 70% 和 80% 的乙二醇溶液在 −20 ℃ 时泡沫高度相差非常大,从 39.3 mm 迅速地降到了 21.6 mm,含量过高对发泡不利。而实际体系中乙二醇体积含量在 50%~70% 之间,此时正是起泡高度值处于最高水平阶段。说明乙二醇的含量对起泡能力有很大影响,并且从上面实验结果可看出,导致泡沫稳定的主要原因是乙二醇在低温下黏度增大,使得泡沫的壁增厚、弹性增强,因而使泡沫相对稳定性增强。

三、YFB 型消泡剂的研制

1.消泡剂的复配

根据该体系的组成和环境特点,借助于消泡剂的离心稳定性、分散性、耐酸碱性等和消泡力等因素的评价<sup>[6-8]</sup>,确定了有机硅乳液消泡剂 YFB 的成分和质量百分含量为:二甲基硅油用量为 20%,二氧化硅用量为 3.0%,乳化剂 Span:Tween=1.4:1,液体石蜡为 3.0%,二甲基硅油与分散剂 A 的质量比为 1:1。

2.消泡性能评价

消泡包括两个方面,将已产生的泡沫消除,称为消泡;防止泡沫的产生,称为抑泡。

在罗氏泡沫仪中加入 250 mL 发泡液,以持续的空气流通过浸在发泡液中的喷头鼓,当泡沫达到一定高度后,用胶头滴管加入一定量(发泡液质量的 0.5%)的有机硅乳液消泡剂 YFB,同时启动秒表,10 s 后测量残余泡沫的高度。消泡率  $v$  由下面的公式计算: $v=(h_0-h)/t$  ( $h_0$  表示空白泡沫高度,mm; $h$  表示残余泡沫高度,mm; $t$  表示消泡时间,s)。

消泡速率随温度的变化如图 3 所示,在 −5 ℃ 时消泡速率达到 28.4 mm/s,随着温度的降低,消泡速率逐渐降低,但是仍然在 20 mm/s 以上。

测定结果表明,消泡剂 YFB 的抑泡效果明显,在最初的 10 s 内抑泡效果最好,抑泡率为 5.0,随着时间的增加抑泡率逐渐降低,1 h 时抑泡率始终在 3.0 以上。

四、结 论

- (1)乙二醇体系在低温下表面张力较低,而且随温度降低变化也不大,这对泡沫的稳定有利。
- (2)乙二醇体系在低温下黏度增加很大,所以增强了泡沫的稳定性。
- (3)有机硅乳液消泡剂 YFB 的成分为:20%的二甲基硅油,3.0%的二氧化硅,乳化剂 Span : Tween=1.4 : 1,液体石蜡为 3.0%,二甲基硅油与分散剂 A 的质量比为 1 : 1。
- (4)有机硅乳液消泡剂 YFB 对于消除和抑制低温制冷系统中的泡沫有很好的效果,在-5℃时消泡速率为 28.4 mm/s,-25℃时消泡率仍在 20 mm/s 以上。乙二醇含量 70% 时,消泡速率仍在 24 mm/s 以上;随着时间的增加抑泡率逐渐降低,但 1 h 时抑泡率仍在 3.0 以上。

参 考 文 献

[1] 徐江伟.消泡剂的复合及其消泡机理探讨[J].中国甜菜糖业,2002,12(4):31-32.

[2] COLLIER H L. Defoam and Antifoam Differences [J]. Industrial Paint & Powder, 2005,81(4):40-40.

[3] 龚盛昭,郑荣辉,骆雪萍.消泡剂在造纸工业中的应用和发展趋势[J].造纸科学与技术,2000(2):42-43.

[4] 梁百胜,王睿.有机硅消泡剂的应用[J].化学工程与工艺技术,2002,23(4):6-7.

[5] 赵国玺.表面活性剂物理化学[M].北京:北京大学出版社,1984.

[6] DENKOV N. Mechanisms of foam by oil-based anti-foams[J]. Langmuir, 2004,20(22):9463-9505.

[7] O'NEIL VIRGINIA, KUCH SHAWN, JIANREN ZENG, et al. Raking in the benefits of silicone defoamers [J]. Asia Pacific Coatings Journal, 2004,17(3):22-24.

[8] KRASTANKA G, SLAVKA TCHOLAKOVA, DENKOV N, et al. Model studies on the mechanism of deactivation (exhaustion) of mixed oilsilica antifoams [J]. Langmuir, 2003,19(17):3084-3089.

(修改回稿日期 2005-12-14 编辑 居维清)

图 3 消泡速率随温度变化曲线图

消泡速率随着乙二醇含量的变化见图 4。随着乙二醇含量的变化消泡速率的变化也比较明显,在 40% 的乙二醇溶液中,消泡速率为 28.5 mm/s,随着乙二醇含量的增加,消泡速率逐渐下降,但是仍然在 20 mm/s 以上,乙二醇含量 70% 时,消泡速率仍在 24 mm·s<sup>-1</sup> 以上。

图 4 消泡速率随乙二醇含量的变化曲线图

可见消泡剂在碱性环境中消泡效果更好,这与体系成分组成和活性剂结构有关。

3. 抑泡效果实验

采用气流法测定抑泡性,以空气为气源。在吹起时间和气流速率等相同的测定条件下,产生的泡沫高度越低,则消泡剂性能越好,泡沫高度随着吹起时间而增加,其升泡速率为: $v=dh/dt$  ( $h$  表示在时间  $t$  内的泡沫高度。在稳定的气流条件下,定义抑泡率( $\varphi$ )为: $\varphi=v_0/v$ ;  $v_0$ 、 $v$  分别表示不含有消泡剂和含有消泡剂时的升泡速率)。 $\varphi$  越大,表示该消泡剂的抑泡性能越好,试验测定结果如表 2 所示。

表 2 抑泡效果试验表

| $t(s)$      | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| $h_0(mm)$   | 60   | 113  | 160  | 198  | 221  | 253  |
| $h(mm)$     | 12   | 25   | 40   | 57   | 71   | 87   |
| $v_0(mm/s)$ | 6    | 5.65 | 5.4  | 4.95 | 4.42 | 4.22 |
| $v(mm/s)$   | 1.2  | 1.25 | 1.33 | 1.42 | 1.43 | 1.44 |
| $\varphi$   | 5.00 | 4.52 | 4.06 | 3.50 | 3.10 | 3.09 |