

水/甲醇和柴油乳化液的黏度特性实验研究

盛宏至, 张宏策, 吴东垠, 魏小林, 徐永香

(中国科学院力学研究所工程科学部, 北京 100080)

摘要: 为研究水/甲醇和柴油乳化液的流变特性与黏度, 实验采用了 Span 80 和 Tween 60 配制的 3 种复合乳化剂 Y01、Y02 和 Y03, 它们的 HLB 值分别为 5.36、4.83 和 4.51。Y03 为牛顿流体, 动力黏度约为 1.5 Pa·s。在高剪切速率下, Y01 与 Y02 近似为牛顿流体, 动力黏度分别为 Y03 的 88% 和 92%。乳化液中水相(水与甲醇)总量为 10%~50%, 乳化剂含量 0.8%~8%, 动力黏度约在 0.003 Pa·s 到 0.02 Pa·s 之间, 为牛顿流体。实验结果表明, 如果其它条件不变, 乳化液黏度变化规律为: 乳化剂 HLB 值的不同对乳化剂黏度有较大影响; 乳化剂含量对乳化液黏度有显著影响, 特别当水相含量高于 40% 时, 影响特别显著; 提高水相含量(不超过 50%), 乳化液黏度上升, 当水相含量超过 40% 时, 乳化剂含量低于 2% 和高于 4% 对乳化液的黏度影响规律明显不同; 水相中水与甲醇的比例变化时, 对乳化液的黏度影响比较复杂。用乳化液相间界面特征和 HLB 特征可以从理论上解释上述现象。

关键词: 乳化液; 流变特性; 黏度; 界面现象

中图分类号: O37 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8740(2004)03-0202-05

Experimental Study of Rheological Properties of Water/ Methanol, Diesel Emulsions

SHENG Hong-zhi, ZHANG Hong-ce, WU Dong-yin, WEI Xiao-lin, XU Yong-xiang

(Division of Engineering Sciences, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 10080, China)

Abstract: This paper studies the rheological properties and viscosities of the emulsions, made up of water, methanol and diesel fuel. The Span 80 and Tween 60 were employed to make three emulsifying agents Y01, Y02 and Y03 with an HLB (hydrophile-lipophile balance) value of 5.36, 4.83 and 4.51, respectively. Agents Y01 and Y02 are approximately Newtonian fluids, but Y03 is Newtonian fluid. The viscosity of Y03 is 1.5 Pa·s, the viscosities of Y01 and Y02 are 88% and 92% of Y03. All the emulsions are Newtonian fluid, in which the percentage of the aqueous phase (water and methanol) is in the range of 10% and 50%, the percentage of emulsifying agent added is 0.8%—8.0%, and the viscosity is 0.003—0.02 Pa·s. The experiment results show the following rules if other conditions are fixed: The different kinds of emulsifying agents with different HLB values have significant influence on the viscosity of the emulsions, even if the viscosities of the agents have a little difference. The different percentages of emulsifying agents have significant influences on the viscosities of the emulsions, especially when the aqueous phase content is higher than 40%. With the increase of the aqueous phase content in the emulsions (not more than 50%), the viscosities of the emulsions will increase, and the increase tends to be different for different agent contents when the aqueous phase is more than 40%, the gap between the agent content is between 2% and 4%. If the ratio of water to methanol in the emulsion is changed, the behaviors of emulsions will be complicated. All these phenomena mentioned above can be explained by the properties of the interface between the aqueous phase and the oil phase in emulsions and the HLB value of emulsifying agents.

Keywords: emulsions; rheological properties; viscosity; interface phenomena

* 收稿日期: 2004-01-14.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19682010).

作者简介: 盛宏至(1951—), 男, 工学博士, 研究员, hz-sheng@imech.ac.cn.

在液体碳氢燃料中加入醇类或其它有含氧基团的液体,可以大幅度改善燃烧排放特性,特别是可以减少柴油机碳烟和氮氧化物的排放。由于醇类与碳氢化合物互溶性不好,乳化成为重要的应用方式。但乳化燃料的黏度、表面张力等物理性质对喷雾特性有重要影响,从而影响乳化液燃烧与“微爆”过程^[1~3]。而上述物理性质受乳化液的制备方式、添加剂种类、含量等的影响很大,且目前难于找到相关资料。因此,本文对水/甲醇和柴油乳化液的黏度进行了系统研究,得到的数据对于乳化液的喷雾特性和进行燃料供给系统设计有重要参考价值。

1 乳化剂配制、特性和实验设备

乳化液在工业上应用广泛,通常由两种互不相溶的液体组成,一般是水和油,分别以水相和油相存在。根据连续相和分散相存在的形态,可以分成油包水(W/O)型,或水包油(O/W)型乳状液。少量醇与石油基液体一般不互溶,因此,含少量醇的石油基燃料一般也要制成乳化液,而且制备时常要加入少量水。醇类可以与水无条件互溶,在乳化液中醇类与水合称为水相。乳化液相间有很大的界面面积,具有较高的体系自由能,是热力学不稳定体系。为了得到比较稳定的乳化液,常需要加入乳化剂降低界面张力,常采用表面张力很小的表面活性剂作为乳化剂。采用亲水亲油平衡值——HLB描述乳化剂的特征:亲水性弱的乳化剂HLB值较小(3~6),易形成W/O型乳化液,亲水性强的乳化剂HLB值较大(8~18),易形成O/W型乳化液。乳化剂吸附在分散相外形成界面膜时,如果乳化剂分子间有较强的“侧向吸引力”,使膜有足够强度,可以延长乳化液的保存时间。

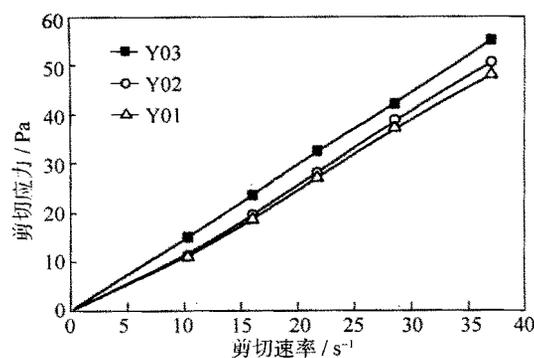
本文采用失水山梨醇单油酸酯(Span 80,HLB值为4.3)和聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯(Tween 60,HLB值14.9)配制成3种复合乳化剂Y01、Y02和Y03,它们的HLB值分别为5.36、4.83和4.51,形成的W/O型乳状液,保存期可以达到2~3个月。

乳化剂的流变特性试验采用成都仪表厂的NXS—11旋转黏度计,主要技术指标如下:

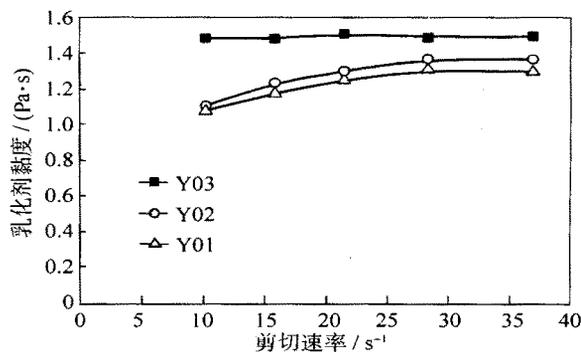
黏度测量范围	0.002 8~17 800 Pa·s
量程	0-1-10-100-1 000-10 000
剪切应力	27.67~21 970 Pa
剪切速率	1.23~996 s ⁻¹
转速范围	5.6~360 r/min
环境温度	5~35

物料温度范围 室温~95 (用超级恒温器)

本试验优化配制的3种复合乳化剂(Y01、Y02、Y03)流变和黏度特性见图1。由图可见,Y03基本为牛顿流体,Y01和Y02近似于牛顿流体。柴油的动力黏度约为0.001 7 Pa·s,水为0.001 Pa·s,甲醇为0.001 23 Pa·s。Y03动力黏度约为1.5 Pa·s,约为水的1 500倍,甲醇的1 200倍,柴油的870倍。在较高的剪切速率下,Y01与Y02的动力黏度为Y03的88%和92%。



(a) 流变特性曲线



(b) 黏度特性曲线

图1 3种乳化剂的流变和黏度特性

2 乳化液的流变特性

配制乳化液时采用上述3种复合乳化剂,分别按照0.8%、2.0%、4.0%、4.8%和8.0%5种乳化剂含量,配制11种水相含量不同的乳化液,共计165种。配制时使用超声波发生器。

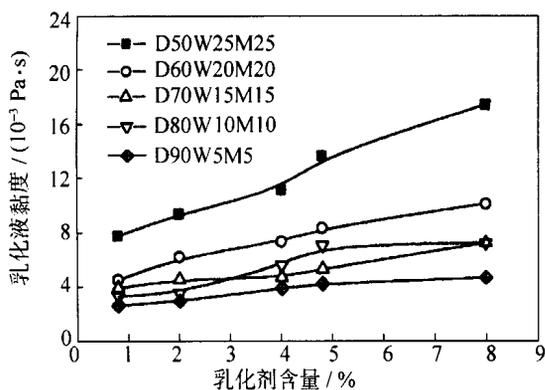
乳化液中柴油、甲醇和水含量见表1。表中字母D、W和M和后面的数字分别表示柴油、水和甲醇及其乳化液中相应的质量分数。如D80W10M10表示乳化燃料中含柴油80%、水10%和甲醇10%。乳化液配制时先将水/甲醇和柴油按比例混合后加入乳化剂,因此,该命名方式未将乳化剂含量标注在内。

表 1 乳化液中柴油、水和甲醇质量分数

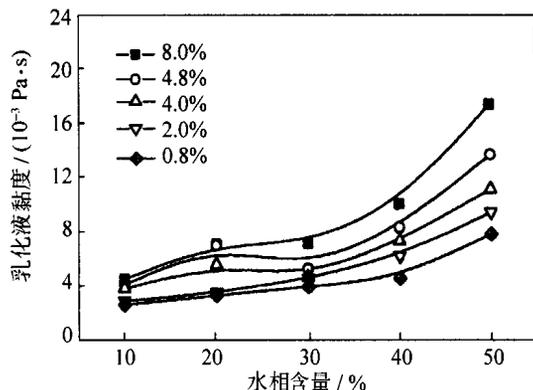
D90W5M5	D80W10M10		D70W15M15	D60W20M20	D50W25M25
			D70W20M10		
D90W10	D80W20	D75W25	D70W30	D60W40	

乳化液流变特性实验表明,与以往认为该类乳化液是假塑性流体的结果不同^[4,5],在实验的配比范围内,柴油、水和甲醇 DWM 乳化液以及水和柴油 DW 乳化液的流变特性基本为牛顿流体(详见文献[6]).由

于乳化液是牛顿流体,动力黏度是常数,因此,采用 5 种剪切速率测量剪切应力值,计算得到动力黏度值后取平均值,成为该工况点的黏度值.图 2~图 5 中每个数据点都是 5 次实验测量结果的平均值.

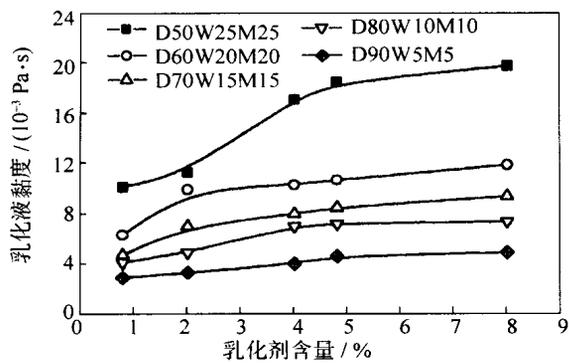


(a) 黏度随乳化剂含量的变化

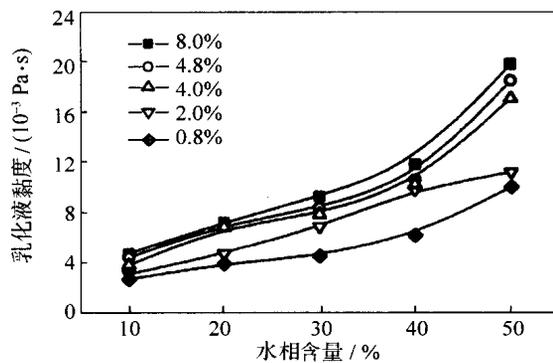


(b) 黏度随水相含量的变化

图 2 Y01 乳化剂时,水、甲醇和柴油三元乳化液的黏度特性

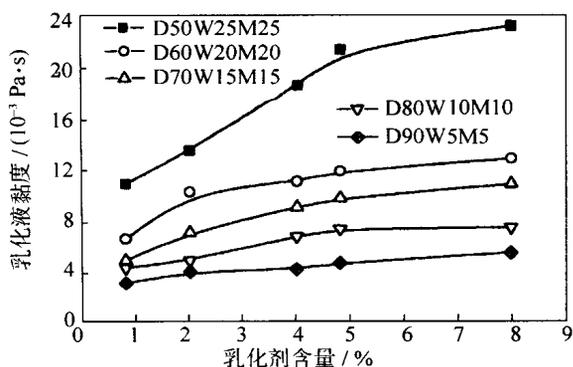


(a) 黏度随乳化剂含量的变化

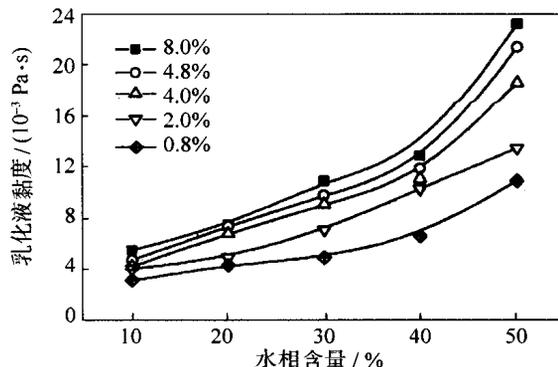


(b) 黏度随水相含量的变化

图 3 Y02 乳化剂时,水、甲醇和柴油三元乳化液的黏度特性



(a) 黏度随乳化剂含量的变化



(b) 黏度随水相含量的变化

图 4 Y03 乳化剂时,水、甲醇和柴油三元乳化液的黏度特性

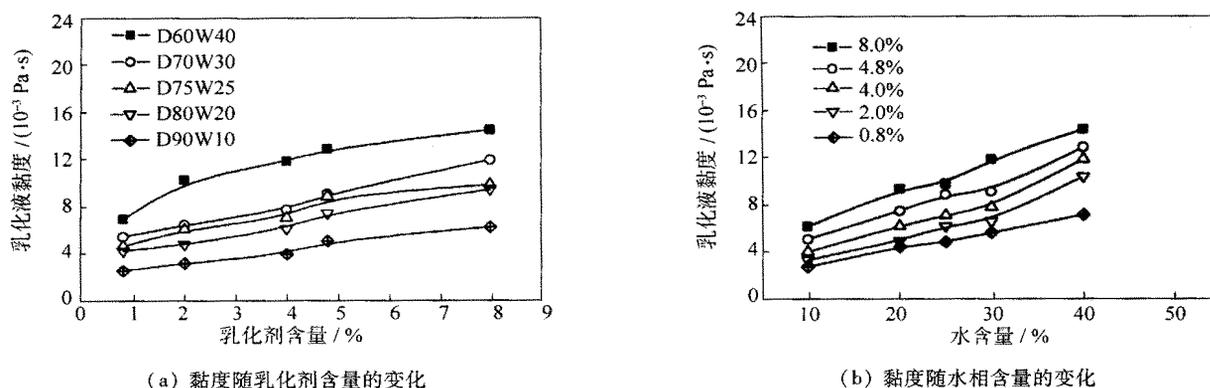


图5 Y03 乳化剂时,水、柴油二元乳化液的黏度特性

乳化液的动力黏度在 $0.003 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 到 $0.02 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的范围内.保持甲醇与水的比例不变,增加水相含量,乳化液黏度亦增加.当水相含量和乳化剂含量较高时,黏度比纯柴油 ($0.0017 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) 高 11 倍,比水高约 20 倍,因而对乳化液的雾化和混合特性有显著的影响^[6].

乳化剂的种类对乳化液的黏度具有显著的影响,尽管乳化剂含量很少,但会大幅度改变乳化液的黏度.乳化剂 Y03 比 Y01 黏度(高剪切速率结果)高 12%,但用 Y03 配制的乳化液比用 Y01 配制的乳化液黏度高 15%~40%,尤其是水相含量高达 50% 时,用 Y03 配制的乳化液的黏度高出 Y01 配制的乳化液 35%~40%.可以认为,水、油相比接近时,乳化剂增加黏度的作用更加明显.其原因可能是由于乳化剂的 HLB 值不同造成.

乳化剂的含量也大幅度改变乳化液的黏度.当水相含量低于 40% 时,乳化液黏度随乳化剂含量增加而加大,但增幅不大.当水相含量高于 40% 时,乳化液黏度随乳化剂含量增加而明显增加.

当乳化液中水相含量较低时,乳化液的黏度接近柴油.如果乳化液中水相含量和乳化剂含量均很高时,乳化液的黏度比水、甲醇要大 20 倍左右,比柴油高 11 倍.增加乳化液中水相含量,乳化液的黏度大幅度上升,在水相含量超过 40% 时增幅变大.此时,乳化剂含量低于 2% 的黏度变化规律与高于 4% 不同,乳化剂含量低的乳化液黏度随水相含量增加缓慢,乳化剂含量高的乳化液黏度随水相含量增加迅速.

图 5 表明水、柴油二元乳化液也有与水-甲醇-柴油三元乳化液相似的黏度变化规律.

仔细比较图 4 和图 5 的相同水相含量的数据,可以看出改变水相中水和甲醇的比例,乳化液黏度变化规律比较复杂.原因可能与水、甲醇与不同乳化剂之间的亲和能力不同有密切关系,还需要进一步研究.总的

说,水相中水的比例高时,乳化液的黏度随乳化剂含量增加较快,当乳化剂含量高时特别明显.

3 讨论

传统流变特性研究认为,乳化液黏度主要与分散相含量有关,经验公式有改进的 Hatschek 公式等,分散相体积分数不超过 0.6 时,还可以采用 Dougherty 和 Krieger 从硬球分散体模型导出的相对黏度与体积分数间的关系式.但是,前人虽然注意到分散相尺寸分布及乳化剂性质对黏度有影响,注意到了界面流变特性,但缺乏 W/O 型乳化燃料的相应数据.

本文配制的乳化剂有良好降低界面张力的作用和乳化剂分子间较强的“侧向吸引力”,乳化液内分散相(水/甲醇)的粒度一般在 $1\sim 5 \mu\text{m}$ 的范围内,而且两相间界面膜的强度较高,使制备的乳化液不易破乳分层,可以保存较长时间.

由于乳化剂吸附在分散相与连续相之间,厚度可达 10 nm 以上,在分散相外还吸附了一些连续相物质,这个吸附层可能达到 5 nm,形成整体不易变形的微团,尺寸大于分散相尺寸,从而减少了分散相之间可以自由变形的连续相间隙.由于乳化剂在分散相与连续相之间形成的界面强度较高,因此,在剪切流场中,分散相难于变形与破坏,可以近似为硬球分散体,使分散相之间的连续相变形时的局部速度梯度加大,从而增加了乳化液的表现黏度.这就是乳化液的黏度可能远大于分散相液体与连续相液体各自黏度的原因.

在 3 种乳化剂中, Y03 的黏度略高,但由于 HLB 值最低,当乳化剂含量较高时,可能有部分高黏度乳化剂溶解在连续相(油相)中,使乳化液黏度大幅度增加.同时, Y03 对油相的吸附能力最强,吸附层最厚,使前述微团的尺寸相对较大,更增加了连续相变形的难度,

并明显增加乳化液的表现黏度。因此,乳化剂的性质和含量对乳化液的黏度有重要影响。

提高水相含量,会加大分散相体积,减少分散相之间的连续相间隙,使连续相在剪切流场中变形困难,从而使乳化液表现黏度增加。此时,如果乳化剂含量不足(例如由于经济原因,乳化剂添加不足),可能会使分散相尺寸增加,黏度提高的幅度有限;而加大乳化剂含量,可以扩大界面面积,减小分散相尺寸,增加分散相粒子数量,使分散相之间的连续相间隙变薄,使乳化液黏度大幅度增加。

通过本文实验可以认为,乳化液黏度的变化,相当大程度上依赖于分散相与连续相之间的界面状态,这与 Hatschek 公式, Dougherty 和 Krieger 公式等认为主要与分散相黏度和分散相体积分数有关的传统观点有所不同。

4 结 论

1) 不同 HLB 值的乳化剂黏度稍有差异,但对乳化液的黏度有较大影响。

2) 乳化剂含量变化对乳化液黏度有显著影响,当水相含量高于 40% 时,影响特别显著。

3) 提高水相含量(不超过 50%),乳化液黏度上升,当水相含量超过 40% 时,乳化剂含量低于 2% 和高于 4% 对乳化液的黏度影响规律明显不同。

4) 水相中水与甲醇的比例变化时,对乳化液的黏

度影响比较复杂,可能与乳化剂和水/甲醇之间的配伍有关,还需要进行深入细致的机理研究。

5) 采用乳化液两相间界面特征和乳化剂 HLB 特征,可以从理论上解释水/甲醇和柴油乳化液的黏度随乳化剂类型、黏度、含量和水相(水与甲醇)含量变化的规律。

参考文献:

- [1] Sheng H Z, Chen L. Experimental investigation on atomization and evaporation of droplets in spray by ruby laser off-axis holography[A]. In: *The Proc of 4th ICLASS*[C]. Sendai, Japan: The Fuel Society of Japan, 391—396.
- [2] Sheng H Z, Chen L, Zhang Z P, et al. The droplet group microexplosions in water-in-oil emulsion sprays and their effects on diesel engine combustion[A]. In: *Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion* [C]. The Combustion Institute, 1994: 175—181.
- [3] Sheng H Z, Chen L, Wu C K. The droplet group microexplosions in water-in-oil diesel fuel emulsion sprays[A]. In: *SAE Paper*[C]. 1995, 950855.
- [4] 傅茂林,李海林,王海,等. 柴油机燃用柴油-甲醇-水复合乳化燃料的研究[J]. *内燃机学报*, 1995, 13(2): 101—109.
- [5] 赵镇南,吴挺. 相变乳状液的流变和传热性能研究[J]. *工程热物理学报*, 2001, 22(5): 589—592.
- [6] 盛宏至,吴东垠,张宏策. 柴油、甲醇和水三组元乳化液流变特性的研究[J]. *西安交通大学学报*, 2002, 36(10): 1079—1083.