

## 柴油与水乳化液的流变特性

吴东垠<sup>1</sup>, 盛宏至<sup>2</sup>, 张宏策<sup>2</sup>, 魏小林<sup>2</sup>, 徐永香<sup>2</sup>

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049; 2. 中国科学院力学研究所, 北京 100080)

**摘要:** 采用自行配置的复合型乳化剂, 通过超声波方法制得了柴油和水乳化液, 并进行了相应乳化液的黏度特性实验. 乳化液在给定组分配比下近似为牛顿流体. 乳化剂种类、质量分数以及乳化液组分等均对乳化液的流变特性具有显著的影响. 组分相同的乳化液, 黏度随着乳化剂质量分数和黏度的增加而增加; 当乳化剂质量分数和黏度相同时, 乳化液的黏度随着乳化液中柴油质量分数(柴油不少于 50%)的减少而增加.

**关键词:** 乳化液; 乳化剂; 流变特性; 黏度

中图分类号: V231.22

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2007)06-0563-04

## Rheological Characteristics of the Emulsions Made of Diesel and Water

WU Dong-yin<sup>1</sup>, SHENG Hong-zhi<sup>2</sup>, ZHANG Hong-ce<sup>2</sup>, WEI Xiao-lin<sup>2</sup>, XU Yong-xiang<sup>2</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** The rheological characteristics of the emulsions, which are made of diesel fuel and water by using composite emulsifying agents through supersonic treatment was studied in this paper. The experiment results show that the emulsions are proximately Newtonian fluid in the experimental composition; the types percentages as well as the composition of the emulsions have significant influence on the rheological characteristics of the emulsion. For the emulsions with the same composition, the higher the percentage and/or the viscosity of emulsifying agent added into the emulsions is, the higher the viscosity of the emulsion is. Meanwhile the lower the percentage of diesel fuel is, the higher the viscosity of emulsion is, when the percentage and viscosity of the emulsifying agent is the same and the diesel fuel is more than 50% of emulsion.

**Keywords:** emulsion; emulsification; rheological characteristics; viscosity

2005年我国进口原油约为1.26亿吨,随着国民经济的发展,我国的原油消耗还有增大的趋势,在可预见的将来,中国的原油供给不会有明显的增加,石油短缺是不容回避的严峻现实. 发展替代燃料是缓解石油短缺的有效途径,柴油类乳化液不仅具有低排放特性,而且有一定的节油效果,具有广阔的应用前景.

乳化液喷雾在高速加热的过程中可以发生“团状微爆”现象,微爆也称“二次雾化”,可以有效地改善燃

料与气体的宏观与微观混合,提高燃烧速度,降低NO<sub>x</sub>和碳烟等的排放<sup>[1]</sup>. 多组元液雾的相变过程还有许多未知的领域,为了加深对相关物理概念的理解,需要进行深入的理论分析,以往理论分析不完善的原因除了微爆机理本身的复杂性之外,乳化液物性参数(如黏度和表面张力等)的选取不当可能是其中的主要原因. 人们对乳化液的燃烧、微爆和排放特性进行了较多的研究<sup>[2-4]</sup>,有关乳化液流变特性的研究并不多<sup>[5]</sup>,笔者研

收稿日期: 2006-12-11.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19682010;50576075);中国博士后研究基金资助项目(2004035515).

作者简介: 吴东垠(1966—),男,博士,副教授.

通讯作者: 吴东垠, dongyinwu@xjtu.edu.cn.

究了甲醇、水和柴油乳化液及乙醇、水和柴油乳化液的流变特性<sup>[6-8]</sup>,笔者以柴油、水乳化液为研究对象,采用实验方法研究了柴油、水乳液的流变特性。

## 1 测量仪器

采用成都仪表厂生产的 NXS-11 型旋转黏度计测量乳化液的流变性能。主要技术指标为:黏度测量范围为 0.002 8 ~ 0.800 Pa·s;量程为 0 - 1 - 10 - 100 - 1 000 - 10 000;剪切应力为 27.67 ~ 21 970 Pa;剪切速率为 1.23 ~ 996 s<sup>-1</sup>;转速范围为 5.6 ~ 360 r/min;环境温度为 5 ~ 35 ;用超级恒温器时,物料温度范围为室温至 95 ;供电电源为 220 V。

## 2 乳化剂的流变特性

将两种相互不混溶的液体(如水和柴油)放在一起,可以用外力(如搅拌等)使其中一种液体成为液珠分散在另一种液体中,形成乳状液,本次实验采用超声波技术配制水和柴油乳状液。将两种相互不溶的液体通过外力放在一起,从一种液体(一相)到另一种液体(另一相)的过渡层称为物质相与相的分界面,简称界面。界面具有一定的厚度,约几个分子厚。界面的性质与相邻的两个体相的性质不同,是由两个相邻体相所含物质的性质决定的。

乳化会使相界面的面积增加,使体系的不稳定性增加,一旦停止外力的作用,很快又分成两个不相溶的相。在上述两相体系中加入第 3 组分,该组分易吸附在两相的界面上,形成稳定的吸附层,使分散系的不稳定性降低,形成具有一定稳定性的乳状液,加入的第 3 组分就是乳化剂。凡是使两种相互不混溶的介质发生乳化,形成稳定乳状液的物质就叫乳化剂。乳化剂通常是表面活性剂类物质,也可用固体粉末作乳化剂。

为了定量表示乳化剂的特性,定义亲水亲油平衡 HLB (hydrophilic and lipophilic balance), 易溶于水(亲油性弱)的乳化剂,HLB 值的范围为 8 ~ 18,如 Tween80 (化学成分:聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯,HLB 值为 15)和 Tween60 (化学成分:聚氧乙烯失水山梨醇单硬桂酸酯,HLB 值为 14.9)为亲水性乳化剂,在油水混合过程中加入适量的亲水性乳化剂,则混合液易形成 O/W 型乳状液;易溶于油(亲油性强)的乳化剂,HLB 值的范围为 3 ~ 6,如 Span80 (化学成分:失水山梨醇单油酸酯,HLB 值为 4.3)和 Span85 (化学成分:失水山梨醇三油酸酯,HLB 值为 1.8)为亲油性乳化剂,在油水混合过程中加入适量的亲油性乳化剂,则混合液易形

成 W/O 型乳状液。同时,HLB 值有加合性,复合型乳化剂有利于乳化液的稳定,即亲水性乳化剂和亲油性乳化剂按一定的比例混合形成复合型稳定剂,复合型稳定剂的 HLB 值是可以计算的,如 90% 的 Span80 和 10% 的 Tween60 配制的复合型乳化剂的 HLB 值可用下式计算:

$$r = 0.9 \times 4.3 + 14.9 \times 0.1 = 5.36$$

本次实验以 W/O 型乳状液为研究对象,因此,自行配制了 3 种亲油性乳化剂,乳化剂编号分别为 Y01 号、Y02 号和 Y03 号,相应 HLB 值的范围为 3.05 ~ 4.11,该乳化剂均近似为牛顿流体,其中,Y03 号乳化剂黏度最大,Y02 号乳化剂黏度次之,Y01 号乳化剂黏度最小<sup>[6-8]</sup>。

## 3 乳化液的流变特性

为了配合本次实验,配制了若干种乳化液,为了以后实验和分析方便,将乳化液进行了编号,并以 D 和 W 分别表示柴油和水,其后面的数字分别表示乳化燃料中柴油和水所占的质量分数,例如 D70W30 复合乳化燃料表示乳化燃料中柴油和水所占的质量分数分别为 70% 和 30%。

本次实验所配制的柴油和水乳化液,若以该体系的质量分数计算,适用范围为:柴油 50% ~ 90%;水 10% ~ 50%。乳化剂以柴油和水总质量的质量分数计算,适用范围为 0.8% ~ 8%。

### 3.1 乳化液组分对乳化液流变特性的影响

分别采用 Y01 号乳化剂、Y02 号乳化剂和 Y03 号乳化剂,得到了 DW 乳化液 D90W10、D80W20、D70W30、D60W40 和 D50W50,其乳化剂质量分数分别为 8%、4.8%、4%、2% 和 0.8%,通过实验得到乳化液的流变特性,大量的实验数据表明其基本趋势大致相同,而且所有乳化液的黏度均大于柴油和水任意一种液体的黏度。为了简化篇幅,以下优选了一组有代表性的数据。图 1 为采用 Y03 号乳化剂,乳化剂质量分数为 8% 时,乳化液 D90W10、D80W20、D70W30、D60W40 和 D50W50 的流变特性,其他实验结果类似,此处不再赘述。

从图 1 可以看出,柴油、水乳化液的流变特性曲线均近似直线,而且通过原点,因此可以认为在本次实验配制的柴油、水乳化液的比例范围内,乳化液近似为牛顿流体,尽管乳化剂的质量分数很低,但对乳化液的黏度具有显著的影响。

图 2 为水的质量分数对乳化液黏度的影响。从图中还可以发现,随着乳化液中柴油质量分数的降低,乳

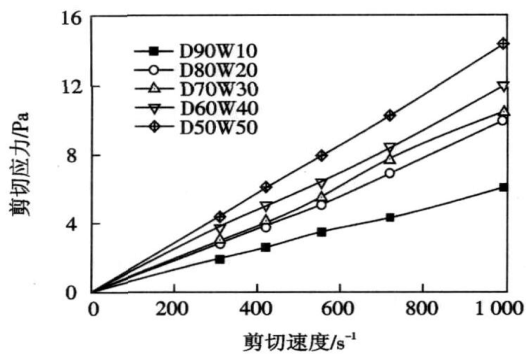


图1 5种乳化液的流变特性

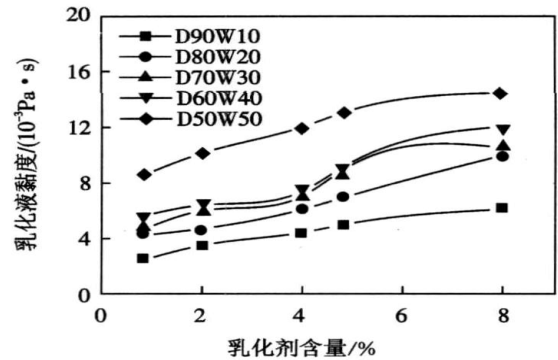


图3 乳化剂质量分数对乳化液黏度的影响

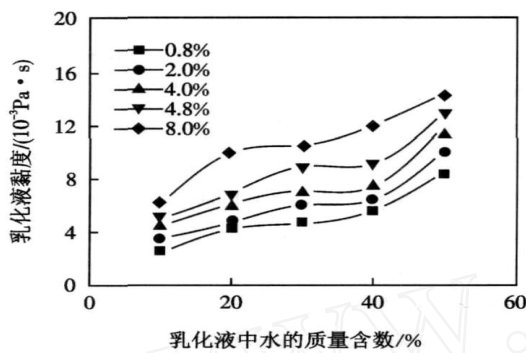


图2 水的质量分数对乳化液黏度的影响

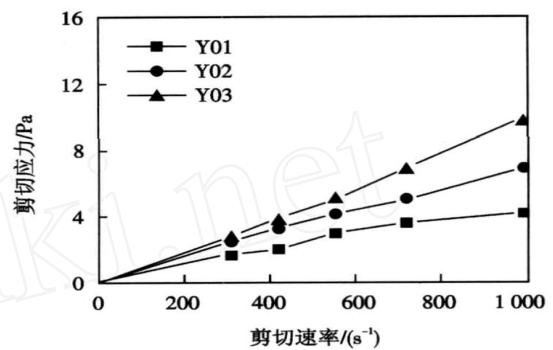


图4 不同乳化剂时 D70W30 乳化液的黏度

化液的黏度随之增加,而且增幅变大.其次,柴油的黏度小于任一种乳化液的黏度,当乳化液中的柴油质量分数较高(90%)而且乳化剂的质量分数较低(0.8%)时,柴油的黏度与乳化液接近;当乳化液中的柴油质量分数较低(约50%)而且乳化剂的质量分数较高时,乳化液的黏度是柴油的3到4倍.

### 3.2 乳化剂的质量分数对乳化液流变特性的影响

如前所述,实验过程中得到了较多乳化剂质量分数对乳化液黏度影响的实验数据,大量的实验数据表明其基本趋势大致相同,为了简化篇幅,下文选择一组有代表性的实验结果,图3为Y03号乳化剂,在乳化剂质量分数分别为8.0%、4.8%、4.0%、2.0%和0.8%时,5种DW乳化液的黏度特性曲线.

从图3可见,对于组分相同的乳化液,加入同一种乳化剂,随着乳化剂质量分数的增加,乳化液的黏度也随之增加,而且增幅逐渐增大.

### 3.3 乳化剂的黏度对乳化液流变特性的影响

乳化剂的黏度与乳化液的黏度直接相关,实验发现,对于组分相同的乳化液,即使乳化剂的质量分数相同,若采用高黏度乳化剂,相应乳化液的黏度也高.大量的流变特性实验证实了以上规律,为了简化篇幅,这里不再罗列数据.图4列出了D70M30乳化液采用3种

乳化剂,乳化剂质量分数均为2%时的流变特性.如前所述,Y01号乳化剂、Y02号乳化剂和Y03号乳化剂的黏度是逐渐增加的,因此,所配制的相应D70M30乳化液的黏度亦逐渐增加.

### 3.4 分析与讨论

乳化液具有流体的一般特征,液体的黏性是衡量流体内部摩擦大小的尺度,是流体内部阻碍其相对运动的一种特性,液体的黏性基本上取决于其分子间的凝聚力.根据黏性随速度梯度的变化规律,分为牛顿流体、非牛顿流体两大类,描述流体切应力和应变速度之间关系的方程式称为本构方程或流变模式,牛顿内摩擦定律表示牛顿流体的流变模式;非牛顿流体的黏度随速度梯度变化,但呈现非线性特点.非牛顿流体黏度随速度梯度变化规律可能很复杂,目前国内外非牛顿流体常用的模式主要有两参数、三参数和四参数等三种类型<sup>[5]</sup>.

乳化液是热力学不稳定体系,会自然趋向减少界面面积来降低体系的能量,一定条件下组成乳化液的微粒总按能量最小的原则趋于最佳排列.当条件发生变化时,微粒总存在恢复或松弛到最佳排列的趋势,因而乳化液表现出一定的黏弹性.乳化液内部存在分散相(水滴),与各组分互溶的纯柴油相比,乳化液必然会

具有较高的黏度。

传统的研究认为乳化液黏度主要与分散相质量分数有关,并给出了相应的经验公式<sup>[9]</sup>。前人虽然注意到分散相尺寸及乳化剂有一定影响,但研究不够深入。

为保持乳化液的稳定,需要加入乳化剂,应用较多的是复合乳化剂,该类乳化剂系两亲分子,在柴油-水界面形成薄膜,其亲油基一端深入到柴油内,并溶于柴油,吸附在界面柴油一侧;其亲水基一端深入到水内,并溶于水,吸附在界面水一侧,形成具有一定机械强度的膜,阻止分散相——水珠因相互碰撞(布朗运动)而积聚变大,亲水与亲油两种不同分子在界面交叉紧密排列,使膜的强度明显增大,有利于乳化液的稳定。

提高水的质量分数,会减少分散相之间的连续相厚度,使连续相在剪切流场中变形加剧,而使乳化液表面黏度增加。同时,乳化剂分子中与亲水基相连或接近的少数—CH<sub>2</sub>—呈亲水性,水容易渗入其周围。在乳化时,通过缔和分子中的水分子对这些—CH<sub>2</sub>—的渗入,增强了乳化剂对缔和分子的吸附作用,形成更牢固的界面膜。此时,如果乳化剂质量分数不足,可能会使内相尺寸增加,黏度提高的幅度有限,而加大乳化剂质量分数,可以加大界面面积,在柴油-水的界面上发生吸附形成较为牢固的界面膜,而且有利于减小内相尺寸,使分散相之间的连续相厚度变薄,提高乳化液的黏度。

#### 4 结 语

当乳化剂的质量分数和黏度相同时,减少乳化液中柴油的质量分数(柴油不少于 50%),乳化液的黏度随之增加。

乳化剂的种类和质量分数对乳化液的黏度也具有显著的影响。对于组分相同的乳化液,加入同一种乳化剂,随着乳化剂质量分数的增加,乳化液的黏度也随之增加;对于组分相同的乳化液,即使乳化剂的质量分数相同,若采用高黏度乳化剂,相应乳化液的黏度也高,说明乳化剂对乳化液的物理性质有显著的影响。因此,当乳化液的组分固定时,若想改变所配制乳化液的黏度,可通过选择乳化剂的黏度和质量分数来实现。

#### 参考文献:

- [1] Sheng H Z, An C, Chen L, et al. The droplet croup micro-explosions in W/O diesel fuel emulsion sprays and their effects on diesel engine combustion [C]// *The Twenty-Fifth International Symposium on Combustion*. California, USA: Combustion Institute, 1994: 175-181.
- [2] Lin Chengyuan, Chen Liwei. Engine performance and emission characteristics of three-phase diesel emulsions prepared by an ultrasonic emulsification method [J]. *Fuel*, 2006, 85 (5/6): 593-600.
- [3] Law C K. Multicomponent droplet combustion with rapid internal mixing[J]. *Combustion and Flame*, 1978, 26(2): 219-233.
- [4] Presser C, Gupta A K, Avedisian C T, et al. Combustion of methanol and methanol/dodecanol spray flames[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1992, 8(3): 553-559.
- [5] 康万利, 刘桂范, 李金环. 油水乳化液流变性研究进展[J]. *日用化学工业*, 2004, 34(1): 37-39.  
Kang Wanli, Liu Guifan, Li Jinhuan. Progress on rheologic behavior of crude oil water emulsion[J]. *China Surfactant Detergent and Cosmetics*, 2004, 34(1): 37-39 (in Chinese).
- [6] Sheng Hongzhi, Wu Dongyin, Zhang Hongce, et al. The viscosity, surface tension and atomization of ater/methanol and diesel emulsions[J]. *Atomization and Sprays*, 2006, 16(1): 1-14.
- [7] 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.  
Sheng Hongzhi, Wu Dongyin, Zhang Hongce. Study of rheological characteristics of the emulsions made of diesel, methanol and water[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2002, 36(10): 1079-1083 (in Chinese).
- [8] 盛宏至, 吴东垠, 魏小林, 等. 柴油、乙醇和水三组元乳化液流变特性的研究[J]. *工程热物理学报*, 2005, 26(2): 357-359.  
Sheng Hongzhi, Wu Dongyin, Wei Xiaolin, et al. Study of rheological characteristics of the emulsions made of diesel, ethanol and water[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2005, 26(2): 357-359 (in Chinese).
- [9] Ken D K, Kim S S. Investigation of dynamic surface tension of coal-water slurry (CWS) fuels for application to atomization characteristics[C]// *Proceedings of the 18th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel System*. Florida, USA: 1993: 637-648.