

乳化剂和分散相含量对乳化液黏度的影响

吴东垠¹, 仝利娟¹, 姚季¹, 申琪¹, 李海鹏¹, 盛宏至²

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

摘要: 采用旋转黏度计分别测量了当乳化剂和分散相的质量分数变化时, 柴油-甲醇-水三相乳化液以及柴油-水二相乳化液的黏度. 实验发现, 乳化剂和分散相的质量分数均对乳化液黏度有影响: 当乳化剂的质量分数小于 4.8% 时, 柴油-甲醇-水三相乳化液的黏度均大于柴油-水二相乳化液的黏度; 当乳化剂的质量分数大于 4.8% 时, 若分散相质量分数小于 20%, 三相乳化液的黏度小于二相乳化液的黏度, 若分散相质量分数大于 20%, 则三相乳化液的黏度大于二相乳化液的黏度, 且随着分散相含量的增加, 两者的黏度差也增大; 就柴油-甲醇-水三相乳化液而言, 即使分散相的质量分数相同, 若甲醇和水的比例不同, 其黏度也有差异; 乳化剂含量对乳化液黏度的影响要小于分散相含量的影响.

关键词: 乳化液; 黏度; 乳化剂; 分散相

中图分类号: TK124 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2010)11-0006-06

Influence of Emulsifier and Dispersed Phase on Viscosity of Emulsion

WU Dongyin¹, TONG Lijuan¹, YAO Ji¹, SHEN Qi¹, LI Haipeng¹, SHENG Hongzhi²

(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: A rotating viscometer was used to measure the viscosity of the three-phase emulsion composed of diesel, methanol and water, and the two-phase emulsion composed of diesel and water, respectively. An experiment was conducted to investigate the influence of the mass fraction of the emulsifier and the dispersed phase on the emulsion viscosity. The results show that the viscosity of the three-phase emulsion is greater than that of the two-phase emulsion when the mass fraction of the emulsifier is less than 4.8%. If the mass fraction of the emulsifier is greater than 4.8% and the mass fraction of the dispersed phase is less than 20%, the viscosity of the three-phase emulsion is less than that of the two-phase emulsion. However, the viscosity of the three-phase emulsion is greater than that of the two-phase emulsion when the mass fraction of the dispersed phase is greater than 20%, and their difference increases with the increase in the mass fraction of the dispersed phase. For the three-phase emulsion, even if the mass fraction of the dispersed phase is same, the viscosity will vary with the different proportion of methanol to water. In addition, the influence of the emulsifier mass fraction on the emulsion viscosity is weaker than that of the dispersed phase mass fraction.

Keywords: emulsion; viscosity; emulsifier; dispersed phase

大量研究与实践证明: 乳化液具有节能、燃烧效率高和明显减少尾气污染等优点^[1]. 很多专家预测, 乳化液作为一种代用燃料技术, 将成为 21 世纪的主要能源之一. 自 Ivanov 等^[2]发现了乳化液滴的微爆

现象以来,人们越来越重视乳化液的研究,并不断拓展其研究范围,在掺水柴油的基础上,又加入了甲醇等醇类燃料。甲醇是含氧燃料,含碳量较少,在燃烧过程中能够产生自供氧效应,具有明显降低烟度的作用。甲醇的低位发热量比柴油低,汽化潜热又远大于柴油,降低了燃烧区域的温度,同时,由于乳化液滴的微爆效应,局部高温区和碳粒高温等均受到抑制,减少了碳颗粒的形成和排放,提高了碳热值的利用率。因此,含醇类乳化液作为含氧燃料,本身的排放比较清洁,必将在代用燃料中占据重要的地位。

乳化液黏度是最基本的物性参数,直接关系到乳化液的应用和理论研究,而影响乳化液黏度的因素较多。许多人对分散相质量分数(也称“含水率”)与乳化液黏度的关系进行了研究,并由此拟合了若干与含水率相关的乳化液黏度的多项式模型^[3-6],但是这些研究只关注了分散相为单质水的情况,并未研究分散相为混合液时其组成成分对乳化液黏度的影响。本文比较了柴油-水二相乳化液和柴油-甲醇-水三相乳化液的黏度,并分析了分散相和乳化剂的质量分数对这 2 种乳化液黏度的影响。

1 实验条件

1.1 实验工质

本次实验所配制的柴油-甲醇-水三相乳化液和柴油-水二相乳化液均为油包水型,系牛顿流体。选用的 3 种复合乳化剂亦为牛顿流体,代号分别为 Y01、Y02 和 Y03,其黏度依次递增。对乳化液也进行了编号,以 D、M 和 W 分别表示柴油、甲醇和水,其后面的数字分别表示复合乳化燃料中柴油、甲醇和水所占的质量百分数,例如 D70M20W10 表示复合乳化燃料中柴油、甲醇和水所占的质量分数分别为 70%、20%和 10%^[7]。

1.2 实验仪器

采用成都仪表厂生产的 NXS-11 型旋转黏度计。这种黏度计属于同轴圆筒式旋转黏度计,适于测量牛顿流体,主要技术指标可参见文献[8]。

2 实验结果及分析

影响乳化液流变特性的因素有很多,主要因素有连续相的黏度及含水率、分散相液滴的大小及分布、乳化剂和界面膜的特性与电性质、环境温度及压力等^[9-10]。本文所涉及的黏度实验均在常温、常压情况下进行,而界面膜的特性与电性质、液滴的大小及分布等很难定量分析,因此本文重点分析乳化剂的

质量分数、含水率及分散相的组成等因素对乳化液黏度的影响。由实验可知,尽管乳化液的含水率和乳化剂含量相同,但是柴油-甲醇-水三相乳化液和柴油-水二相乳化液的黏度却不同,对柴油-甲醇-水三相乳化液而言,即使其他条件相同,只要甲醇和水的配比不同,相关乳化液的黏度也有差异。

2.1 三相乳化液和二相乳化液的黏度比较

本次实验得到了分别采用不同乳化剂(Y01、Y02 和 Y03)、不同乳化剂质量分数(用 $w(E)$ 表示,取值分别为 0.8%、2%、4%、4.8%和 8%)以及不同含水率(以质量分数计,用 $w(W)$ 表示,取值分别为 10%、20%、30%、40%和 50%)时,柴油-甲醇-水三相乳化液及柴油-水二相乳化液的黏度(用 η 表示),所有数据反映的规律基本相同。图 1~图 5 为采用 Y03 乳化剂时具有代表性的一组数据,显示柴油-甲醇-水三相乳化液及柴油-水二相乳化液的黏度随乳化液含水率的变化。

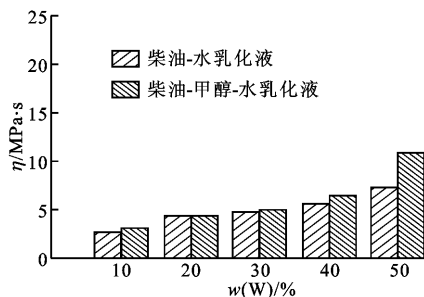


图 1 $w(E)=0.8\%$ 时 2 种乳化液的黏度与含水率的关系

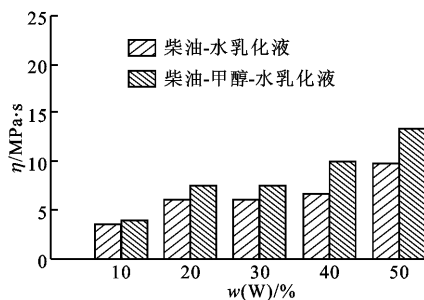


图 2 $w(E)=2\%$ 时 2 种乳化液的黏度与含水率的关系

从图 1~图 5 可以看出,当采用同一种乳化剂且乳化剂的质量分数相同时,随着乳化液含水率的增加,柴油-甲醇-水三相乳化液黏度的增幅大于柴油-水二相乳化液的增幅,原因是甲醇的密度低于水的密度,即甲醇水溶液的密度低于水的密度,在含水率相同的情况下,乳化液中水的体积分数要比甲醇水溶液中的小,因此,柴油-甲醇-水三相乳化液的分散相液滴体积分数要大于柴油-水二相乳化液的分

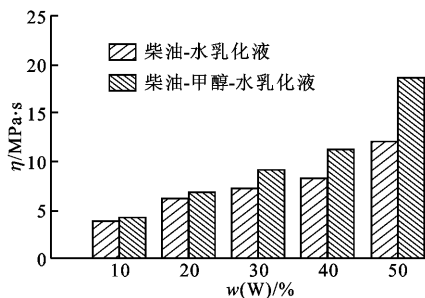


图3 $w(E)=4\%$ 时2种乳化液的黏度与含水率的关系

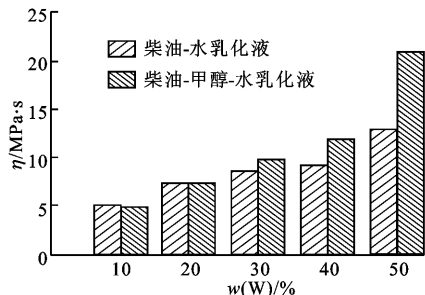


图4 $w(E)=4.8\%$ 时2种乳化液的黏度与含水率的关系

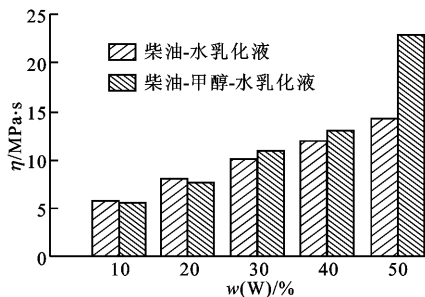


图5 $w(E)=8\%$ 时2种乳化液的黏度与含水率的关系

散相液滴体积分数,而且随着含水率的增加,2种液体中分散相液滴体积分数的差距将越来越大,所以柴油-甲醇-水三相乳化液黏度的增幅要大于柴油-水二相乳化液黏度的增幅。

从实验结果还可以发现,当乳化剂的质量分数小于4.8%时,柴油-甲醇-水三相乳化液的黏度总是大于柴油-水二相乳化液的黏度。当乳化剂的质量分数大于4.8%时,情况比较复杂:若含水率小于20%,柴油-甲醇-水三相乳化液的黏度小于柴油-水二相乳化液的黏度;若含水率大于20%,柴油-甲醇-水三相乳化液的黏度则大于柴油-水二相乳化液的黏度。不仅甲醇对乳化液黏度的影响较大,而且各组分对乳化液的黏度也有影响,表现在以下3个方面。

(1)乳化液各相之间的缔合程度决定其黏度,而且乳化液的黏度正比于乳化液各组分间的整体缔合

程度,整体缔合程度越大,乳化液的黏度就越大。

(2)乳化液各组分间整体缔合程度仅取决于各相的缔合关系,也就是互溶关系,部分互溶(微溶)时缔合程度弱,完全互溶时缔合程度强。因为柴油不含氢键,也无自由羟基,所以柴油与水不相溶,二者之间不发生缔合。甲醇有亲油甲基($-CH_3$)和亲水羟基($-OH$),起乳化剂的作用,与油和水相溶,可发生缔合;甲醇和水之间完全互溶,因此具有缔合关系,形成环状二聚体的缔合分子,缔合程度强。

(3)各相间的缔合关系对整体缔合程度的影响取决于各组分间质量分数的变化,当缔合关系中任何一方的质量分数增大时,其相关的缔合程度也随之增大。

从各组分对乳化液黏度的影响可知,柴油-水二相乳化液的缔合关系主要有油-乳化剂缔合、水-乳化剂缔合;柴油-甲醇-水三相乳化液的缔合关系主要有油-乳化剂缔合、水-乳化剂缔合、油-甲醇缔合、水-甲醇缔合和甲醇-乳化剂缔合。

当乳化剂质量分数小于4.8%时,柴油-水二相乳化液中的缔合分子和 $-CH_2-$ 对乳化作用的影响较弱,但是在柴油-甲醇-水三相乳化液中,甲醇(CH_3-OH)左端的亲油基团嵌入油相,右端的亲水基团嵌入水相,促进了油和水的结合,可起到乳化作用,增强乳化效果,提高乳化液的稳定性,同时使乳化液的黏度增大。由此可见,柴油-甲醇-水三相乳化液分散相中缔合分子、 $-CH_2-$ 和乳化剂的综合作用对黏度变化的影响要大于柴油-水二相乳化液分散相中乳化剂分子和水之间的氢键作用对黏度变化的影响,因而柴油-甲醇-水三相乳化液的黏度大于柴油-水二相乳化液的黏度。

当乳化剂的质量分数大于4.8%、含水率低于20%时,三相乳化液的黏度小于二相乳化液的黏度。在柴油-水二相乳化液中,乳化剂的亲水基可以与水分子发生强烈的电性吸引作用生成氢键,氢键的作用使分散相液滴的界面张力降低,乳化液趋于稳定;在柴油-甲醇-水三相乳化液中,分散相甲醇水溶液中的水分子和甲醇分子之间能够通过氢键缔合形成缔合分子,缔合分子和 $-CH_2-$ 的存在增强了乳化剂对缔合分子的吸附作用,但是此时柴油-甲醇-水三相乳化液分散相中的缔合分子和 $-CH_2-$ 对黏度的影响要小于柴油-水二相乳化液中氢键的影响,这是由于分散相的份额较小,分散相与连续相之间的缔合和拆分不能达到平衡,在三相乳化液中甲醇和乳化剂都不能很好地促进油-水的结合,所以三相乳

化液的黏度小于二相乳化液的黏度,而且稳定程度较差.

当乳化剂的质量分数大于 4.8%、含水率增加到大于 20%时,又出现了三相乳化液黏度小于二相乳化液黏度的情况.这是由于本文所使用的复合乳化剂是由 2 种非离子表面活性剂配制而成的,分别为亲水性乳化剂和亲油性乳化剂,随着二相乳化液中分散相水溶液质量分数的增加,复合乳化剂中亲水性乳化剂溶解于水中的浓度也随之增加,且处于溶解状态的亲水性乳化剂的疏水基存在于水环境中,隔断了周围水分子原有的氢键结构,也减弱了乳化剂的乳化作用,而在三相乳化液中,随着分散相甲醇水溶液质量分数的增加,油-乳化剂、水-乳化剂和甲醇-乳化剂的缔合程度较大,促进了乳化液整体缔合,使缔合分子和-CH₂-的数量增加,乳化剂对缔合分子的吸附量增加,因而乳化作用增强^[11-12].由此可见,二相乳化液中氢键对黏度的影响程度要小于三相乳化液分散相中缔合分子和-CH₂-的影响程度,因而随着乳化液含水率升高,三相乳化液的黏度要比二相乳化液的黏度大.另外,甲醇水溶液的密度与柴油的密度大致相同,使分散相和连续相的密度差减小,从而降低了分散相液滴的沉降速度,使乳化液趋于稳定.

2.2 甲醇与水的质量比对三相乳化液黏度的影响

实验发现,当柴油-甲醇-水三相乳化液中分散相的质量分数相同但分散相的组成比例不同时,相应乳化液的黏度也不同.实验中测量了具有不同质量分数的 3 种乳化剂对 D70M15W15 乳化液和 D70M10W20 乳化液黏度的影响,发现黏度的变化规律一致.限于篇幅,图 6 仅列出了 D70M15W15 和 D70M10W20 乳化液的黏度与 Y03 型乳化剂质量分数的关系,可以看到尽管乳化剂的质量分数相同,但 2 种乳化液的黏度并不相同.

分散相中的缔合分子减小了甲醇分子中甲基对乳化的副作用,而甲醇分子易于通过疏水效应嵌入

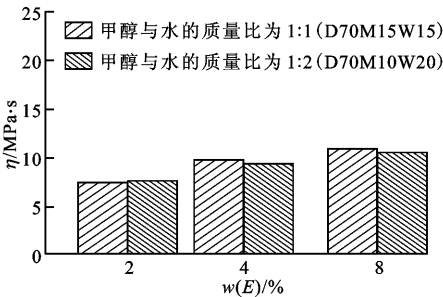


图 6 三相乳化液的黏度随乳化剂质量分数的变化

乳化剂之间吸附,使乳化剂分子的定向排列更紧密,乳化剂对缔合分子的吸附作用增强,所以乳化作用得到加强.此外,乳化剂分子中与亲水基相连或接近的少数-CH₂-呈亲水性,水容易渗入其周围,通过缔合分子中的水分子向这些-CH₂-的渗入,增强了乳化剂对缔合分子的吸附作用,形成更为牢固的界面膜^[13].因此,当甲醇水溶液的质量分数不同时,通过氢键缔合形成的缔合分子数量也不同,导致对乳化剂的作用有差异,因而影响乳化液的黏度,这也是相同含水率的乳化液在甲醇和水的质量比不同时,黏度测量结果出现差异的原因.但是,以上这些作用的规律性并不明显,相关的研究还需要补充实验数据,进行详细的实验和理论分析.

2.3 乳化液黏度影响因素的比较

针对柴油-甲醇-水三相乳化液,实验过程中还比较了乳化液的含水率以及乳化剂的 HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) 值和质量分数对乳化液黏度的影响. HLB 值反映表面活性剂亲水或亲油能力的大小^[14],一般 HLB 值小于 10 为亲油性, HLB 值大于 10 为亲水性.本次实验所配制的乳化液连续相为柴油,所以乳化剂的 HLB 值应该表现为亲油性, Y01、Y02 和 Y03 的 HLB 值分别为 5.36、4.83 和 4.81.

从图 7 和图 8 可以看出,在含水率较低的情况下,乳化剂的 HLB 值和质量分数对乳化液的黏度影响较小,但随着乳化液含水率的增加,影响程度逐渐增大.

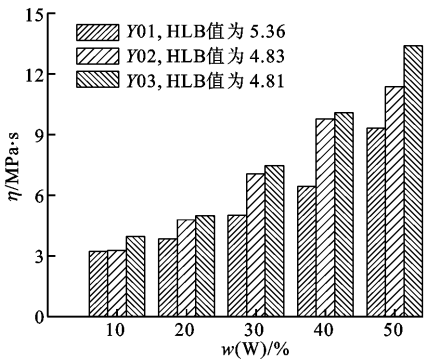


图 7 乳化剂 HLB 值和乳化液含水率对乳化液黏度的影响

由图 7 和图 8 的对比可知,乳化剂的 HLB 值和质量分数对乳化液黏度的影响要小于乳化液含水率对乳化液黏度的影响,而且三相乳化液的含水率越高,乳化液黏度也越大,当乳化液的含水率从 10% 升至 50% 时,其黏度增大了近 4 倍.这是因为当分散相中的含水率从 10% 上升到 50% 时,使得液体的

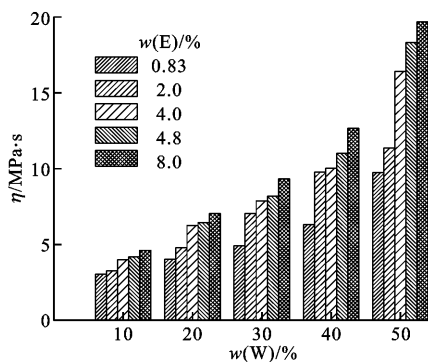


图8 乳化剂质量分数和乳化液含水率对乳化液黏度的影响

内摩擦及两相间的界面张力作用增强,而这2种作用力主要受连续相的黏度和含水率的影响。

前已述及,尽管采用相同的乳化剂,而且分散相的质量分数相同,但三相乳化液的黏度与二相乳化液的黏度仍有所区别,这也说明分散相的影响较大,特别是甲醇在其中起关键作用,进行这方面的研究,可以为合理利用甲醇资源提供技术支持。此外,由于甲醇可以由煤炭制得,这对我国富煤少油的能源现状具有重要的现实意义。

3 结 论

乳化液应用于燃烧设备时,需要考虑乳化液的黏度特性。在配制乳化液时,不仅要考虑乳化液的保存时间和发热量等因素,也要兼顾乳化液的黏度特性。实验发现:乳化液黏度与乳化剂和分散相的质量分数、分散相的组成等密切相关,因此,通过调整上述参数,可以得到黏度适宜的乳化液。

当乳化液的分散相体积增大时,将使相间的表面增大,分散相液滴间隔减小,连续相在剪切流动中变形困难,导致黏度上升。同时,乳化剂的HLB值和质量分数直接影响液滴的尺寸和分布,从而影响乳化液的黏度。

当乳化剂质量分数小于4.8%时,柴油-甲醇-水三相乳化液的黏度总是大于柴油-水二相乳化液的黏度。当乳化剂质量分数大于4.8%时,若乳化液的含水率小于20%,则三相乳化液的黏度小于二相乳化液的黏度,若乳化液的含水率大于20%,则三相乳化液的黏度大于二相乳化液的黏度,说明甲醇对乳化液黏度的影响较大。其次,随着乳化液含水率的升高,三相乳化液黏度的上升速度要比二相乳化液黏度的上升速度快,而且随着含水率的增加,两者的黏度差距有增大的趋势。

通过比较各个因素对乳化液黏度的影响发现,

乳化剂的HLB值和质量分数对乳化液黏度的影响随着乳化液含水率的增大而增强,相对于乳化液的含水率,乳化剂的HLB值和质量分数对乳化液黏度的影响要小一些。

参考文献:

- [1] 蒋德明,黄佐华,吴东垠,等. 内燃机替代燃料燃烧学[M]. 西安:西安交通大学出版社,2007:57-61.
- [2] IVANOV V M, NEFEDOV P I. Experimental investigation of the combustion process in natural and emulsified fuels, NASA TT F-258 [R]. Washington, DC, USA: NASA, 1965.
- [3] PAL R. Evaluation of theoretical viscosity models for concentrated emulsions at low capillary numbers [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 81(1/3):15-21.
- [4] PAL R. Novel viscosity equations for emulsions of two immiscible liquids [J]. Journal of Theology, 2001, 45:509-520.
- [5] DOU D, GONG J. Apparent viscosity prediction of non-Newtonian water-in-crude oil emulsions [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2006, 53(1/2):113-122.
- [6] BULLARD J W, PAULI A T, GARBOCZI E J, et al. A comparison of viscosity-concentration relationships for emulsions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 330(1):186-193.
- [7] 盛宏至,张宏策,吴东垠,等. 三组元 W/O 乳化液的表面张力和雾化特性[J]. 燃烧科学与技术, 2004, 10(2): 97-101.
SHENG Hongzhi, ZHANG Hongce, WU Dongyin, et al. Study of surface tension and atomization of W/O emulsions [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2004, 10(2):97-101.
- [8] 盛宏至,吴东垠,张宏策. 柴油甲醇和水三组元乳化液的流变特性研究[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.
- [9] 焦学瞬,贺明波. 乳状液与乳化技术新应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006:53-56.
- [10] 方展. 三相柴油乳化液的制备及其性能研究[D]. 杭州:浙江大学机械工程与能源学院,2006:9-17.
- [11] 赵国玺,朱步瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京:中国轻工业出版社,2003:23-25.
- [12] 刘永启,王延遐. 柴油甲醇水复合乳化的机理研究[J]. 淄博学院学报, 2002, 4(3):32-35.

LIU Yongqi, WANG Yanxia. Study on emulsification mechanism of diesel oil-methanol-water composite fuels [J]. Journal of Zibo University, 2002, 4(3):32-35.

[13] 吴东垠,盛宏至,张宏策,等. 柴油与水乳化液的流变特性[J]. 燃烧科学与技术,2007,13(6):563-566.

WU Dongyin, SHENG Hongzhi, ZHANG Hongce, et al. Rheological characteristics of the emulsions made of diesel and water [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2007, 13(6):563-566.

[14] 王立达,刘有智,焦纬洲,等. 柴油-甲醇-水复合化燃料乳化剂的最佳 HLB 值研究[J]. 化工中间体,2009,5(6):62-65.

WANG Lida, LIU Youzhi, JIAO Weizhou, et al. The optimum HLB number of emulsion of diesel-methanol emulsification fuel [J]. Chemical Intermediate, 2009, 5(6):62-65.

(编辑 葛赵青 荆树蓉)