

乳化油的性质及其制备方法研究

中国科学院力学研究所 吴东垠 田文栋 黎军 盛宏至

山东胜利发电厂 马玉峰 牡丹江第二发电厂 徐峰

摘要: 乳化油不仅广泛应用于内燃机和重油锅炉等设备,而且在材料制备工艺等其它领域亦有应用。本文介绍了乳化油微爆机理、物理性质、制备方法等问题。

关键词: 乳化油 性质 制备

1 前言

剑桥大学的 Hopkinson 教授于 1913 年首先开始内燃机燃油掺水的试验,其目的是为了内燃机内部介质的冷却。后来,人们为了提高奥托发动机的出力,经常采用燃油掺水技术。在第二次世界大战时曾经应用于增压式发动机上。当时,在压燃式发动机中,应用燃油掺水技术的确有一定的节能和降低排气污染的作用,但由于缺乏对燃烧机理的深入了解,许多技术问题尚未解决,无法指导具体的实践,因而乳化掺水柴油的应用实践虽然形成几次高潮但都无法坚持和提高。而且当时该技术主要应用于旧机型,并不在新设计的机型中使用。到了本世纪六、七十年代,随着乳化添加剂与超声乳化技术的发展,特别是 V. M. Ivanov 等发现了乳化油油滴微爆现象以及随后的深入研究,加之目前环保呼声的日益高涨,燃油掺水技术又引起人们的注意并开始系统的理论工作。

发动机应用乳化油的节油效果并不显著,而在降低排气污染方面却有较好的效果。石油是内燃机及汽车的主要燃料,燃油的排放物是城市污染的主要来源,在我国的许多城市由于机动车的尾气排放以及煤和石油的低效燃烧,大气中悬浮物、SO₂ 和 NO_x 浓度远远超过国家标准造成严重的空气污染,每年空气污染所造成的经济损失达千亿元。为了控制空气污染,开发乳化油燃烧技术不失为一种有效措施。

机动车燃用乳化油不仅可以有效地降低排气污染,另外,由于乳化油本身不易燃烧,若机动车油箱

受到挤压或漏油时,不易引起火灾,有利于机动车的安全运行;作为军事燃料,若坦克、飞机等的油箱被击中,泄露的燃料若不烧坏武器,就会增强战斗力,因此,开发乳化油技术,推广使用乳化油具有重要的现实意义。

2 乳化油微爆机理的研究

乳化油微爆机理的研究是目前有关乳化油研究的热点,详细的研究还有待于深入,本文仅介绍其一般机理。

1965 年, V. M. Ivanov 等在进行乳化油滴蒸发和燃烧的研究时首先提出了微爆的概念,这一概念的提出,立即引起了人们极大的兴趣,纷纷用挂丝、自由落体和悬浮油滴等实验验证这一现象,在实验中也发现了乳化油滴的微爆现象。其基本原理可以这样解释:乳化液的粘度较大,在相对静止的环境中(相当于液滴内部环流较弱),由于扩散过程较慢,当水和油两种组份的挥发性(沸点)相差较大时,易挥发组份—水由于扩散阻力而被留在液滴的内部中心区,而不易挥发的组份—油则聚集在外部,内部水分的沸点低于油的沸点,经过热后首先均相成核,体积急剧膨胀,从而导致液滴的剧烈破碎,这就是微爆现象。当然,以上解释仅是表面现象,更深层的机理还有待于深入。

1988 年,盛宏至(Sheng H Z)等研究了乳化掺水柴油喷雾高温和高压环境中的微爆及燃烧节油机理,采用多脉冲离轴激光全息技术得到了若干张有价值的全息照片,通过目视和照片再现观察到乳化油喷雾在高温高压下会出现较大强度的“团状微

爆”,能大大扩大油束区域,改善油气混合过程,提高燃烧速率,不同微团的微爆时刻与强度均不相同,其中一个微团内的液滴微爆几乎是同步的,对于一定介质压力和确定直径的液滴,存在一个最佳的“微爆温度”范围,当环境温度升高时(环境压力维持在4.0MPa左右),并未抑制微爆的发生,但由于气体密度上升,使其喷射距离缩短,喷射压力对微爆则无明显的影响。与此同时,通过全息照片还发现乳化油滴在雾化和蒸发过程中存在“无水层”现象,即油滴在运动过程中,离散相的水滴集中在液滴中心,外层为连续相,即“无水层”,该“无水层”的存在对乳化油是否发生微爆有重要的意义。在此基础上,对微爆现象产生的条件及“无水层”产生的机理进行了讨论,随后,研究者采用高速摄影技术记录了乳化掺水柴油的燃烧过程,进一步验证了激光全息术的试验结果,证实了乳化油燃烧时存在“团状微爆”现象并详细地比较了纯柴油和乳化油燃烧特征的差别,在此基础上用数值模拟技术进一步研究了发动机燃用乳化柴油的节油机理。1998年,清华大学的葛阳、傅维标研究了单滴乳化燃料的微爆模型和微爆规律等,将乳化燃料的蒸发过程分为不稳定阶段、局部混合阶段、过热阶段和微爆阶段,并解释了乳化油滴的“冷滴”和“无水层生成”等机理,在研究中发现,微爆发生的强弱与油的品质及含水量有关,如挥发性较差的油,其乳化液的微爆强度就大,而易挥发(沸点低)的汽油则无明显的微爆,含水量的影响并不是单调的,存在一个有利于发生微爆的最佳范围,含水量过低或过高都不利于微爆的发生,微爆发生的强弱取决于微爆发生时油滴内剩余水份的多少,含水量越多,膨胀冲破油滴的能力越强。在一定范围内,环境温度越高,微爆延迟时间越短;液滴直径越大,微爆延迟时间越长;研究者认为高的环境温度和压力均对油滴微爆不利,进一步支持了前述的“无水层”理论。

只要存在沸点差别大的双(多)组元液雾喷入高温高压气体环境,就可能发生微爆,微爆呈团状,具有足够的能量扩大液雾区域,可以有效改善液雾与环境气体的宏观与微观的雾化与混合,提高燃烧速度,利用微爆能量可以改进雾化过程,如改进发动机的燃料混合和燃烧特性、材料制备工艺及炼油厂催化裂化的节能工艺等,进一步研究有望解决超音速燃烧等问题。因此,了解乳化油的性质和制备

方法,不仅有利于乳化油的推广应用,而且为深入进行乳化油燃烧、蒸发和微爆机理的研究提供物质条件,具有重要的现实意义。

3 乳化油的物理性质

将两种不相混容的液体(如水和油)放在一起搅拌时,其中一种液体成为液珠分散在另一种液体中,形成乳状液,这种过程叫乳化(Emulsification)。

将两相互不相溶的物质放在一起,可以用外力使一相分散于另一相中,一般将从一个相到另一个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。表面自由能或表面张力是描述表面状态的主要物理量,显然,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三组份,该组份易在两相的界面上吸附、富集,在两相界面形成稳定的吸附层,使分散系的不稳定性降低,以便形成具有一定稳定性的乳状液,加入的第三组份就是乳化剂(Emulsifier)。因此,凡是使油、水两相发生乳化,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。

3.1 乳化油的分类和物理性质

组成乳状液有两相,将以小液滴形式存在的相称为分散相或内相,也称为不连续相;把另外的、连成一片的相叫分散介质或外相,也称为连续相。

组成乳化液的两相,一般有一个是“水”相,另一相是与“水”不相溶的非极性液体,通常称为“油”相。按照“水”相和“油”相在乳化液中所处的不同地位,通常把乳化液分为两种类型。一种是水为连续相,油为分散相,称之为水包油型乳化油,英文为 oil in water,简称 O/W;一种是水为分散相,油为连续相,称之为油包水型乳化油,water in oil,简称 W/O。

乳化液是一种液体以液珠的形式分散于另一种液体中而形成的多相分散体系。乳状液中液珠大小并不是完全均匀的,而是大小不一,并且具有一定的分布。一般的乳状液由于光的色散作用,外观常呈乳白色,是一种不透明的液体,因此称之为乳状液。乳状液的此种外观是与其分散相质点的大小密切相关的。根据经验,把乳状液的外观与分散相液珠的

大小之间的关系列于表 1。

表 1 乳状液液珠大小与外观

液珠大小	外 观
大滴	可分辨出两相
$> 1\mu\text{m}$	乳白色乳状液
$0.1 \sim 1\mu\text{m}$	蓝白色乳状液
$0.051 \sim 0.1\mu\text{m}$	灰白色半透明液体
$0.05\mu\text{m}$ 以下	透明液体

乳状液的颜色与液珠直径、分散介质的折射率、入射光的波长等参数有关,一般来讲,乳状液是乳白色的、不透明液体,如果分散相及分散介质颜色较深时,乳状液亦有颜色。当分散相与分散介质的折射率相同时,乳状液可以是透明的液体;若折射率相同,但色散率不同时,则乳状液是不透明的液体,而且是五颜六色的,即所谓彩色乳状液。但多相分散体系中分散相与分散介质的折射率通常是不相同的,当光照射在分散质点上时,会发生折射、反射、散射等现象,当液珠直径远大于入射光波长时,主要发生光的反射(也可能有折射、吸收),体系为不透明状;当液珠直径远小于入射光波长时,则光可以完全透过,体系为透明状;当液珠直径稍大于入射光波长时,则有光的散射现象发生,体系呈半透明状。一般乳状液的液珠直径大小为 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ (甚至更大),可见光的波长为 $0.4 \sim 0.8\mu\text{m}$,故乳状液中光的反射比较显著,因此,乳状液一般为乳白色的、不透明的液体。

乳化液的一个主要性质是电导,电导的性质决定乳化液的外相。一般来说,O/W型乳化液比W/O型乳状液的电导大,该种性质可用于辨别乳化液的类型和研究乳化液的变型过程。其次,可以采用稀释法,乳化液能与其外相液体相混溶,因此,可以用“水”或“油”对乳化液作稀释试验。如果被“水”稀释,说明是O/W型乳化液;如果被“油”稀释,说明是W/O型乳状液。以上仅是比较简单可行的方法,要得到可靠的结果,往往需要几种方法互相印证。

因为水的比热比纯油大,并且随着含水量的增大而增大,若液滴直径一样,比热大其热容就大,液滴升温就慢,水的汽化潜热大于纯油,则乳化油汽化所需的热量比纯油大,因此,相比纯油而言,乳化油不易蒸发和汽化,同时,油滴的水分汽化和向外输运,稀释了液滴外的燃料蒸汽浓度,也不利于液滴着

火,这就是前述的乳化油本身不易燃烧,有利于机动车和武器安全的原因所在。

3.2 乳化剂的作用

乳化剂是表面活性剂的一种,表面活性剂可以这样定义:当该物质加入量很小时,就能使溶剂的表面张力或液—液界面张力大大降低;当它达到一定浓度时,在溶液中缔合成胶团。因而产生湿润或反湿润、乳化或破乳、起泡或消泡等作用,以达到实际要求。

乳化作用是一种界面作用,“水”—“油”两个不相溶的相组成一种分散体系时,两相界面间的面积大大增大,因此,体系的界面能增加了,这就造成了体系的不稳定性。为了提高该体系的稳定性,可以采取两项措施,一是加入表面活性剂或其它物质(如固体粉末),作为乳化剂,在“水”—“油”界面吸附,形成具有一定强度的界面膜,改变“水”—“油”界面状态;二是机械方法,即使用一定的乳化设备,提高液珠的分散程度。因此,要形成乳化液必须加入乳化剂,同时施以机械力,两者缺一不可。

为了定量表示乳化剂的特性,定义亲水亲油平衡(Hydrophilic and Lipophilic Balance),简称HLB。易溶于油(亲水性弱)的乳水剂,HLB值的范围为8~18,如Tween 80(化学成分:聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯 HLB 值为15)和Tween 60(化学成分:聚氧乙烯失水山梨醇单硬桂酸酯 HLB 为值14.9)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O/W型乳状液;易溶于水(亲水性强)的乳化剂,HLB值的范围为3~6,如Span 80(失水山梨醇单油酸酯 HLB 值为4.3)和Span 85(失水山梨醇三油酸酯 HLB 值1.8)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,复合型乳化剂的HLB值是可以预测的:

例如复合型乳化剂的掺和物为10%的Tween 80(HLB 值为15)和90%的Span 85(HLB 值为1.8),其HLB值可按如下公式计算:

$$10\% \times 15 + 90\% \times 1.8 = 3.12$$

该复合型乳化剂表现为易溶于水(亲水性强),在油水混合过程中加入适量的该复合型乳化剂,则

混合液易形成 W/O 型乳状液。乳化剂的添加量一般不超过 10% , 以免增加成本并影响乳化油的本身特性。

4 乳化液的制备方法

为了制备合乎要求的乳化液, 需要采取适当的乳化方法和乳化设备。乳化液的制备方法很多, 如 J. E. Nicholls 与 CAV 公司的 G. Greeves 等人采用的进气管喷水方案, 马元骥等人采用引汽乳化法, 另外还有缸内喷水法等。

在实际生产中, 按乳化设备分类, 常用的乳化技术主要有以下四种方法:

(1) 搅拌混合器: 此种搅拌器有许多类型。最简单的类型是在桶内装一个高速螺旋桨, 当然, 搅拌器也可以比较复杂。前述的引汽乳化法就是将高压空气或蒸汽通入油水混合物并在搅拌混合器进行搅拌, 这是工业中最常用的方法, 但该方法对很多体系只能产生较粗的乳状液, 应用搅拌混合器制得初步乳状液之后, 再用胶体磨或均化器来处理粗制品, 以便得到稳定性良好的乳化液, 因此, 能量消耗很大。在工业应用时, 对乳化液的混合要求不高, 一般只用搅拌混合器初步乳化即可, 胜利石油管理局胜利发电厂于 1997 年 5 月 5 日至 6 月 24 日在燃烧器改造后的 DG—670/13.7—8A 型燃煤锅炉上进行了奥里乳化油的燃烧试验, 取得令人满意的燃烧效果, 其乳化油的制备就是采用蒸汽乳化技术。

(2) 胶体磨: 胶体磨的主要部分是固定子和转子, 转子转速、固定子与转子之间的间隙均可调节, 液体通过高速旋转的转子与固定的定子之间的间隙受到巨大的剪切力而使液体乳化, 显然, 这种方法设备比较复杂。

(3) 均化器: 均化器的操作原理是将欲乳化的混合物在很高的压力下自一小孔挤出, 以达到乳化的目的。该方法结构复杂而且可靠性差, 如长时间运行, 其孔径可能变粗, 影响乳化效果。

(4) 超声波法: 超声波乳化器的原理是采用压电晶体或用钛酸钡作为换能器产生超声波, 并将超声波传给液体, 通过超声震动使水分裂成小滴, 达到乳化的目的, 该方法结构简单, 处理能力大。近年来超声乳化技术日臻成熟, 与其它几种方法相比较而言, 超声波乳化器能制得颗粒最小、分布最均匀, 而且是最稳定的乳化液, 是目前常用的方法, 作者推荐采用超声波乳化法配置乳化液。

此外, 根据不同的加料方式, 配置乳化液的主要方法又可以分如下几种方法:

(1) 剂在“水”中法: 即将乳化剂直接溶入“水”中, 在激烈的搅拌下将“油”加入, 可直接产生 O/W 型乳化液, 如果想要得到 W/O 乳状液, 则继续加“油”直至发生变型。此种方法适用于采用亲水性强的乳化剂, 直接制成 O/W 型乳化液比较合适。

(2) 剂在油中法也叫转向乳化法: 即将乳化剂直接溶入“油”中, 在激烈的搅拌下将“水”加入, 可直接产生 W/O 型乳化液, 如果想要得到 O/W 型乳状液, 则继续加“水”直至发生变型, “油”由内相转至外相, 在转相范围使亲水性—亲油性达到适当平衡, 转相后再乳化, 往往比直接乳化效果更好。

(3) 轮流加液法: 将水和油轮流加入乳化剂, 每次只加入少量的水或油, 同时施加外力乳化, 直至达到要求。

乳化效果的好坏除与乳化设备密切相关外, 还与乳化温度、乳化体系的成分、混合技巧等其它因素有关。在乳化液的制备过程中, 除加料方式和乳化设备之外, 乳化时的温度控制对乳化效果有很大的影响, 一般常使油相温度控制在高于其熔点 10~15℃, 而水相温度稍高于油相温度。乳化后的降温也应适当控制, 通常是较高的降温速度能获得较细的粒子。

5 结束语

乳化油应用相当广泛, 不仅应用于内燃机和重油锅炉等设备, 在前述的材料制备工艺等其它领域亦有广泛的应用, 同时, 高温高压下多组元高速射流液雾的相变过程知识是目前物理界缺乏的领域, 对物理现象进行较深入的探讨和分析, 研究结果可加深对相关知识的理解, 对应用基础研究有较重要的意义。可见, 进行乳化油蒸发、燃烧和微爆等机理的研究十分必要, 在此基础上, 将研究成果与实践相结合, 如蒸汽雾化机理及雾化蒸汽参数的选择等, 有较强的工程应用背景, 因此, 了解乳化油的性质和制备方法, 具有重要的现实意义, 是进行乳化油研究的物质保障。

工业常用油包水型乳化油, 建议配置乳化油的设备选用超声波发生器, 配制方法采用剂在“水”中法, 添加易溶于水(亲水性强的)乳化剂, 不仅设备简单, 而且易于实现。

参考文献(略)