

# 乳化剂对油水乳化液流变性的影响

张健<sup>1</sup>, 许晶禹<sup>1\*</sup>, 朱平辉<sup>2</sup>, 高梦忱<sup>1</sup>, 郭军<sup>1</sup>, 王淑京<sup>1</sup>, 吴应湘<sup>1</sup>

(1 中国科学院力学研究所, 100190, 北京, Email: zhangjian8704@gmail.com)

2 解放军后勤学院后方专业勤务系油料教研室, 100858, 北京)

\*通讯作者, Tel.: +86 10 8254 4179; Fax: +86 10 6256 1284, E-mail: xujingyu@imech.ac.cn (Dr. J-y Xu)

**摘要:**文中采用 HAAKE RS6000 流变仪对非稳态油水乳化液的流变性进行系统的实验研究。实验中的液体分别为白油(97mPa s, 860kg/m<sup>3</sup>)和水(1mPa s, 998kg/m<sup>3</sup>), 含油率范围为 0~100%。文中对一定含油率的混合液采用电动搅拌器进行充分的均匀混合, 分别制备不添加乳化剂和添加乳化剂的非稳态乳化液。文中得出, 在不同的含油率的情况下, 非稳态乳化液均表现出不同程度的非牛顿流体的特性, 即黏度随剪切速率的不同而发生变化。在固定的剪切速率条件下, 不同含油率乳化液的黏度出现一个峰值, 在低于这个峰值时, 乳化液随着含油率的增加其表观黏度值逐渐的增加, 而后随着含油率的增加表观黏度值逐渐的减小至纯油时的黏度值。同时, 实验中得出不添加乳化剂的乳化液的表观黏度略高于同样条件下添加乳化剂制备的非稳态乳化液的表观黏度。

**关键词:**油水乳化液, 流变性, 表观黏度, 非牛顿流体

## 1 引言

油水乳化液广泛的存在于石油的开采及运输的过程中, 在设计生产和运输系统时, 油水混合液的物性参数起到至关重要的作用。油水混合液为其中一相以分散液滴的形式分布于另一相中的不相容的两相混合液。油水均匀混合液主要有两种形式, 一种是以油为连续相水均分散于油中<sup>[1]</sup>, 另一种为以水为连续相油均匀分散于水中。在石油、化学工业中, 经常会遇到油水两相互不相溶的流体在管内共同流动的现象, 这种情况下流体的流动现象非常复杂, 且混合液表现为非牛顿流体的特征, 要想清楚的了解其流动特性必须对油水混合液的非牛顿流变学行为进行细致的研究<sup>[2-3]</sup>。

流体的流变特性可以通过流体应力和应变率之间的关系, 或者流体的黏度来表达, 从宏观上来讲就是流体流动和变形之间的关系。对于牛顿流体, 黏度可以定义为一种物理参数, 而对于非牛顿流体, 黏度不能作为自身的物理参数, 因为其黏度受剪切应力和流动的水力特性等流场性质的影响。所以对于非牛顿流体一般采用表观黏度的定义来描述其流变行为<sup>[4]</sup>。

目前, 国内外已初步开展了对油水完全乳化液的流变学性质的研究。张劲军等<sup>[5]</sup>对流变性的测量及影响因素给出了较全面的概括, 指出必须高度重视乳状液的制备方法, 控制影响混合液流变性的因素, 以此来准确的反映生产实际。吴东垠等<sup>[6]</sup>通过实验研究了乳化剂的添加和分散相含率对混合液黏度的影响。江延明和李传宪<sup>[7]</sup>设计了一套利用搅拌器测量油水混合液的流变性, 其误差小于 10%。Dou D.和 Gong J<sup>[8]</sup>对混合液有效黏度的预测开展了工作。

本研究针对非稳态的油水乳化液<sup>[9]</sup>进行了实验研究,分别讨论了添加乳化剂十二烷基硫酸钠和曲拉通 X-100 情况下乳化液流变学特性的变化。同时,给出了不同含油率情况下乳化液的黏度变化情况。

## 2 实验装置及方法

本研究中使用的装置大致分为两类,一类为非稳态油水均匀混合液的制备装置,另一类为混合液流变性的测试系统。实验中采用装有三叶片螺旋桨式搅拌桨的电动搅拌器对不同含油率的混合液进行搅拌混合,其中搅拌器为一种无极调速电机驱动,可以连续的调节搅拌的速度,以此通过搅拌速度的调节和搅拌的时间可以配置成稳定性不同的油水混合液。对混合液的流变性的测量,采用了德国赛默飞公司开发生产的 HAKKE RS6000 流变仪。此为一种旋转式流变仪,可以分别通过控制剪应力或剪切应变率来对样品进行测量,并配有多种转子来满足不同黏度的物质的流变性测量。同时,流变仪配有温度控制和监测系统,可以在很大的范围内调节测试环境的温度,以此来测量温度对物质的流变性的影响。本文的研究中,均采用同轴圆筒和光滑转子对非稳态的油水混合液进行测量。实验中采用的油相为脱色原油,也称为白油,其为牛顿流体。水相为自来水,常温下的物性参数如表 1 所示。

表 1 油和水的物性参数 (温度  $T=20^{\circ}\text{C}$ )

	密度, $\rho / (\text{kg}/\text{m}^3)$	动力黏度, $\mu / (\text{mPa}\cdot\text{s})$
白油	860	97
水	998	1

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 油水乳化液的流变学特性

凡是剪应力与剪切速率之间的关系不服从线性关系的流体统称为非牛顿流体,即非牛顿流体的黏度随剪切速率的变化而变化。近代非牛顿流体可以分为以下三类:广义牛顿流体,包括拟塑性流体、宾汉姆塑性流体和胀塑性流体;黏弹性流体和触变性流体<sup>[10]</sup>。本节对不同含油率下水油乳化液的流变学特性,即黏度随剪切速率的变化进行了实验研究。实验中,配制了含油率为 5%~90%,分别添加乳化剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、曲拉通 X-100 和不添加乳化剂的非稳态油水乳化液。在配置乳化液

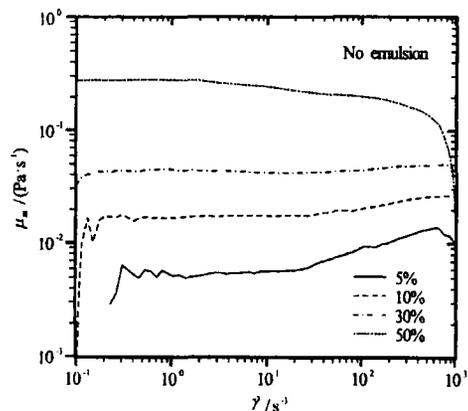


图 1 不添加乳化剂水为连续相乳化液黏度曲线

的过程中可以发现,在不添加乳化剂的情况下,乳化液的含油率在低于 60%时水为连续相,高于 60%时油为连续相,因此把 60%含油率的点称为相转变点。图 1 至图 3 分别给出了,水为连续相时不同含油率下的黏度随剪切速率的变化曲线。从图 1 中可以看出,在含油率为 5%、10%和 30%时,乳化液的黏度随着剪切速率的增加而出现不同程度的增加,为剪切变稠流体,而在含油率为 50%的情况下,乳化液为剪切变稀流体。对于添加乳化剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和曲拉通 X-100 的混合液,在图 2 和图 3 中可以看出,乳化液均表现为不同程度的剪切变稀现象,且剪切变稀的程度明显的高于不添加乳化剂时的情况。

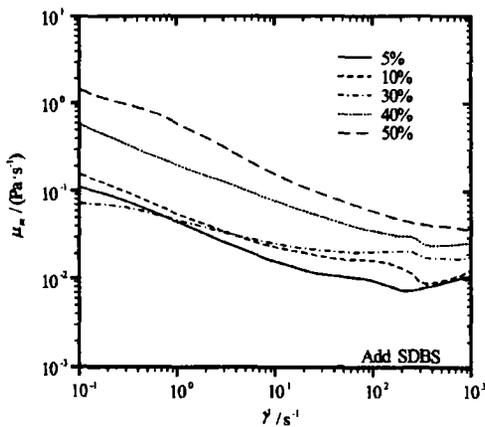


图 2 添加乳化剂 SDBS 水为连续相乳化液黏度曲线

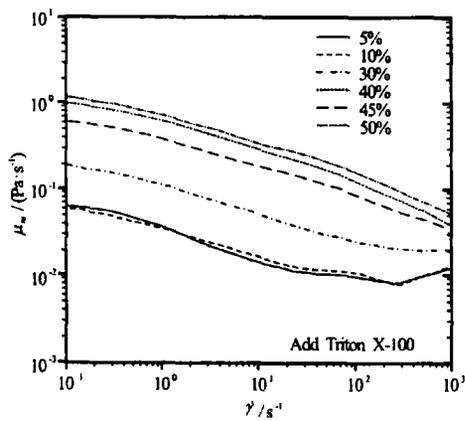


图 3 添加曲拉通 X-100 水为连续相黏度曲线

图 4 至图 6 分别给出了油为连续相时,不添加乳化剂、添加十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和曲拉通 X-100 三种情况下的黏度变化曲线。图中可以看出,不同情况下的混合液均表现为剪切变稀流体的性质,但不同的是,添加乳化剂的乳化液黏度在一定的剪切速率下会出现一个较明显的台阶。对于不添加乳化剂的情况,从图 4 中可以看出,随着含油率的增加,乳化液的黏度变化趋势有所减缓,90%含油率的乳化液在剪切速率低于 500 s<sup>-1</sup>的情况下黏度基本保持不变。因此可以得出,随着含油率的增加混合液非牛顿性质的程度逐渐的减小,更加趋于牛顿流体的性质。对于添加乳化剂的情况,从图 5 和图 6 中可以看出,同样表现为这种现象。

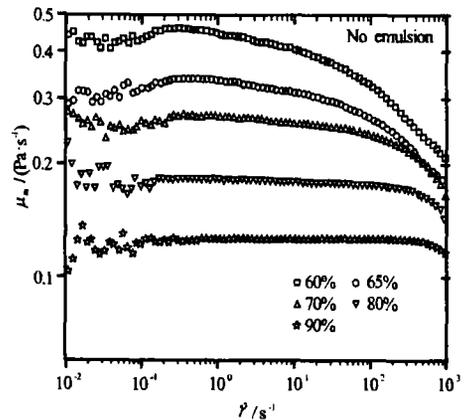


图 4 不添加乳化剂油为连续相乳化液黏度曲线

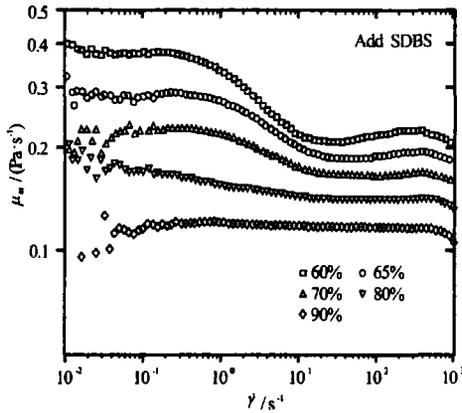


图 5 添加乳化剂 SDBS 油为连续相乳化液黏度曲线

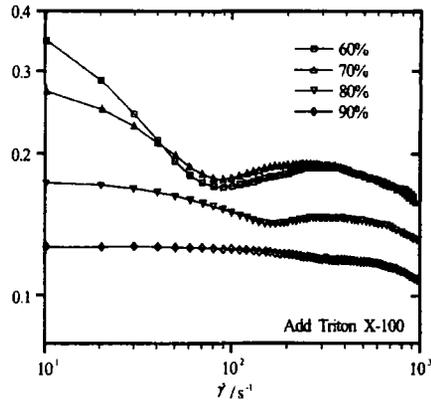


图 6 添加曲拉通 X-100 油为连续相乳化液黏度曲线

### 3.2 表观黏度分析

非稳态的油水乳化液由前一节所述，均表现出非牛顿流体的特性，其表观黏度受多种因素的影响。主要包括连续相流体的黏度  $\mu_c$ 、分散相的体积分数  $\phi$ 、分散相液滴的直径  $d_d$ 、分散相流体的黏度  $\mu_d$ 、温度  $T$  和剪切速率  $\gamma'$ 。表观黏度受各参数的影响可以用以下函数来描述：

$$\mu_e = f(\mu_c, \phi, d_d, \mu_d, T, \gamma)$$

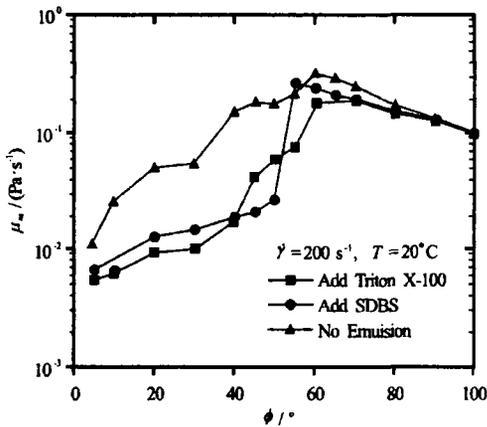


图 7 不同含油率乳化液的表现黏度

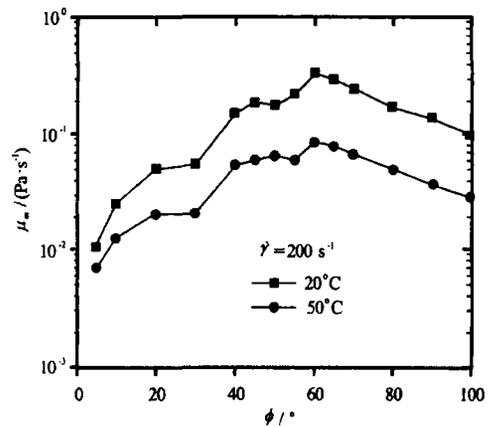


图 8 不同含油率乳化液的表现黏度

本节中，固定温度、剪切速率和油水两相的黏度，并且统一制备混合液的条件即消除分散相的粒径对液体黏度的影响，分析分散相的体积分数对非稳态均匀油水混合液黏度的影响。图 7 给出了温度为  $20^\circ\text{C}$ 、剪切速率为  $200\text{ s}^{-1}$  时不添加乳化剂、添加十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 和曲拉通 X-100 各种情况不同含油率的黏度变化情况。从图中可以看出，三种情况下乳化液表观黏度的变化趋势基本相同，在含油率 50%-60% 区间内出现峰值，且在峰值处发生了相转变。然而，在同样的条件下，添加乳化剂的表现黏度值大都低于不添加乳化剂的情况，并且

在含油率较低时表现的较明显。在含油率低于相转变点时,乳化液中水为连续相,油为分散相;在含油率高于相转变点时正好相反,油为连续相,水为分散相。目前,对于混合液相转变点的研究国内外学者已经开展了大量的研究工作,也有学者提出相转变为一个区域,在这个区域内相转变过程是循序发生的。对于水为连续相时,可以看出随着分散相油含率的增加,混合液的表现黏度总体呈增加的趋势。对于油为连续相时,图中可以看出随着分散相水含率的增加,混合液的表现黏度逐渐的增加。因此,可以得出,分散相的加入均使乳化液的表现黏度出现增加<sup>[11]</sup>。图 8 给出了温度分别为 20℃和 50℃时,乳化液的表现黏度随含油率的变化曲线。图中可以看出,两种温度下曲线的变化趋势基本相同,只是温度的升高使乳化液的黏度降低<sup>[12]</sup>。

## 4 结论

文中对非稳态的油水乳化液的流变学特征进行了研究。实验中采用同轴旋转流变仪分别对不添加乳化剂、添加乳化剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和曲拉通 X-100 的乳化液的流变学特性进行了测量,混合液的含油率范围为 0-100%。通过对实验结果的分析可以得出:

(1) 非稳态的油水乳化液均表现为非牛顿流体的性质,乳化剂的添加对低含油率乳化液的流变特性影响比较显著,使乳化液由剪切变稠转变为剪切变稀的性质,且乳化剂的添加使同等条件下非稳态乳化液的表现黏度均有不同程度的降低。对高含油的乳化液均表现为剪切变稀的现象。

(2) 不同含油率的乳化液在含油率为 60%附近出现相转变的现象。在相转变之前水为连续相,随着含油率的增加,乳化液的表现黏度呈现逐渐的增加趋势;相转变之后油为连续相,随着含油率的增加,乳化液的表现黏度逐渐的降低至纯油的黏度值。

## 参 考 文 献

- 1 Masalova I., Malkin A Y, Slatter P, et al. The rheological characterization and pipeline flow of high concentration water in oil emulsions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2003, 112: 101-114
- 2 Zhang Hong-xia, Wang De-zhong, Gu Wei-guo, et al. Effects of temperature and concentration on rheological characteristics of surfactant additive solutions. *Journal of Hydrodynamics*, 2008, 20(5): 603-610.
- 3 杨炜, 林建忠. 纤维悬浮流中纤维取向分布和流变特性研究. *水动力学研究与进展A辑*, 2011, 26(1): 116-122. Yang Wei, Lin Jian-zhong. Research on the fiber orientation distribution and rheological property in the fiber suspensions. 2011, 26(1): 116-122.
- 4 Cheng N, Law A W K. Exponential formula for computing effective viscosity. *Powder Technology*, 2003, 129(1-3): 156-160.
- 5 张劲军, 严大凡. 原油流动性测量及在管输应用中的若干问题. *油气储运*, 1997, 16(4): 5-9. Zhang Jingjun, Yan Dafan. Measurement of the crude oil flowing and the questions of its application in pipe

- transport. Oil Gas Storage and Transportation, 1997, 16(4): 5-9.
- 6 吴东垠, 全利娟, 姚季, 等. 乳化剂和分散相含量对乳化液粘度的影响. 西安交通大学学报, 2010, 11 (44) : 6-11.
- Wu Dongyin, Tong Lijuan, Yao Ji, et al. Influence of emulsifier and dispersed phase volume fraction on the viscosity of emulsion. Journal of Xian Jiaotong University, 2010, 11 (44) : 6-11.
- 7 江延明, 李传宪. 利用搅拌器测量油水混合体系的流变性. 油气田地面工程, 2000, 19 (3) : 7-9.
- Jiang Yanming, Li Chuanxian. Measurement of the rheology of oil-water mixtures by using stirrer. Oil and gas field surface engineering, 2000, 19 (3) : 7-9.
- 8 Dou D, Gong J. Apparent viscosity prediction of non-Newtonian water in crude oil emulsions. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2006, 53: 113-122.
- 9 Chen G, Tao D. An experimental study of stability of oil water emulsion. Fuel Processing Technology, 2005, 86: 499-508.
- 10 江体乾. 化工流变学. 上海: 华东理工大学出版社, 2004.
- Jiang Tiqian, Chemical engineering rheology. East China University of Science and Technology Press, Shanghai, 2004.
- 11 Toda K, Furuse H. Extension of Einstein's viscosity equation to that for concentrated dispersions of solutes and particles. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2006, 102(6): 524-528.
- 12 Marco A F, Roberto C O, Jorge N C, et al. Viscosity of water in oil emulsions: variation with temperature and water volume fraction. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2005, 48: 169-184.

## The influence of emulsifier of the rheological properties of oil-water emulsions

ZHANG Jian<sup>1</sup>, XU Jing-yu<sup>1\*</sup>, ZHU Ping-hui<sup>2</sup>, GAO Meng-chen<sup>1</sup>, GUO Jun<sup>1</sup>, WANG Shu-jing<sup>1</sup>, WU Ying-xiang<sup>1</sup>

(1 Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences. 100190, Beijing, Email: [zhangjian8704@gmail.com](mailto:zhangjian8704@gmail.com)

2 Research Room of Oil, Department of Rear Professional Service, Logistics College of the CPLA, 100858, Beijing)

\*Corresponding Author, Tel.: +86 10 8254 4179; Fax: +86 10 6256 1284

E-mail: [xujingyu@imech.ac.cn](mailto:xujingyu@imech.ac.cn) (Dr. J-y Xu)

**Abstract:** The rheological property of unsteady oil-water emulsions is investigated in this work by using HAAKE RS6000 Rheometer. White oil (97mPa s, 860kg/m<sup>3</sup>) and water (1mPa s, 998kg/m<sup>3</sup>) are used as the experimental liquids, and the oil volume fraction at the range of 0-100%. The unsteady oil-water emulsions are made by using a stirrer at the certain oil holdup, and three kinds of emulsions are obtained included adding SDBS, Triton X-100 and nothing. From this work, unsteady

oil-water emulsions are always displayed the properties of Non-Newton fluid at the condition of different oil volume fractions, the apparent viscosity is changed as the different shear rates. The apparent viscosity of oil-water emulsion has a peak while the changing of oil holdup at the same shear rate, the apparent viscosity increases as when less than the peak while decreases as the increasing of oil holdup when bigger than the peak. At the same time, the rheological properties are investigated of the three kinds of emulsions in the different oil holdups.

**Key words:** Oil-water emulsion, Rheology, Apparent viscosity, Non-Newton fluid