

奥里油

的热利用

AOLIYOU DE RELIYONG

■ 梁平 龙新峰 编著 ■

华南理工大学出版社

奥里油的热利用

梁 平 龙新峰 编著

华南理工大学出版社
·广州·

内 容 简 介

奥里油是一种近期才出现的水包油型乳化燃料,随着我国对奥里油的大量进口以及随之而来的广泛应用,其雾化燃烧特性与污染排放问题就显得越来越突出。本书汇总了 20 世纪 80 年代末以来国内外在奥里油储运及其热利用方面取得的研究经验和关键技术,从多学科角度出发,全面介绍了奥里油的流动、传热、雾化扩散、燃烧及排放、环境保护等理论与技术。内容涉及紊流流体的流动和传热,乳化燃料掺水乳化机理与技术,乳化燃料节能降污机理,奥里油的储运工艺、雾化技术、燃烧与排放特性,燃烧排放物的控制技术以及灰分中钒、钠和镁的测定与回收,同时提供了解决奥里油燃烧与排放过程中所涉及的技术问题的思路与方法等。

本书资料翔实,理论与实践相结合,为我国奥里油的研究和开发利用提供了一个平台。适合于从事奥里油热利用研究和奥里油发电工作的有关人员参考,也可作为新能源发电课程的教材,供热能动力工程专业的研究生和大学生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

奥里油的热利用/梁平,龙新峰编著. —广州:华南理工大学出版社,2006.7
ISBN 7-5623-2377-1

I. 奥… II. ①梁… ②龙… III. 乳化-燃料-利用-研究 IV. TQ517.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 044891 号

总 发 行:华南理工大学出版社(广州五山华南理工大学 17 号楼,邮编 510640)

发行部电话:020-87113487 87110964 87111048(传真)

E-mail:scutc13@scut.edu.cn

<http://www.scutpress.com.cn>

责任编辑:林炳清

印 刷 者:广东省农垦总局印刷厂

开 本:787×1092 1/16 印张:15.25 字数:381 千

版 次:2006 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

定 价:32.00 元

版权所有 盗版必究

前 言

奥里油(Orimulsion)可采量巨大,发热量在 $27\sim 29\text{MJ/kg}$,流动性好,价格低于其他燃料油,是一种新型乳化燃料;可用常规原油设施进行储存运输,适合于大型热电厂和化工厂、陶瓷厂、玻璃厂、炼钢厂、化肥厂等工业锅炉和工业炉窑的烧油大户使用,是一种煤、油或天然气潜在的替代燃料。我国从能源安全的战略高度出发,在几届国家领导人直接关心下,2001年4月在时任国家主席江泽民访问委内瑞拉时与其签署了价值60亿美元的联合开发奥里油项目协议。协议规定:委内瑞拉为中国供应这种燃料30年,并共建一座年产 $650\times 10^4\text{t}$ 的奥里油加工厂,所产奥里油全部返销我国使用。2004年12月委内瑞拉总统查韦斯对我国访问期间,又签署了8项政府间合作协议,确定进一步开放委方的油气储备,允许中国参与委内瑞拉油田运作,投资建设新的加工厂。届时,奥里油将大量进入我国燃料油市场,各行业燃用奥里油的时期即将到来。

为配合上游奥里油开发,重点配套工程——湛江港内6座 $10\times 10^4\text{m}^3$ 的奥里油储罐和湛江奥里油发电厂($2\times 650\text{MW}$),计划于2006年6月建成投产,二期工程($2\times 650\text{MW}$)已通过预审,宁波谢大奥里油发电厂($2\times 600\text{MW}$)也在筹划中。2003年4月10日胡锦涛总书记在视察湛江港油库施工现场时指示,要做好奥里油这一引进项目。

我国人均所占有的能源资源储量贫乏,燃料油十分紧缺,奥里油的大量引进是国家为缓解能源紧张而采取的措施,不是短期行为。尽管国内外已投入大量人力物力致力于奥里油热能利用问题的相关研究,但以往的工作更多地采用了分专业、分系统、局部化的还原式方法,没有专门的文献对奥里油利用中所涉及的相关技术问题进行系统的介绍。实际上,奥里油燃烧与排放过程涉及许多复杂的因素,是典型的复杂动力系统问题。因此,我们应当以复杂动力系统的研究思路和方法,把奥里油的储运、雾化、蒸发、混合燃烧和污染物排放的预测、评价与控制予以综合考虑,从系统整体行为生成的角度出发,深入、系统化地研究相关的科学问题以及进行实用技术的开发,使奥里油燃烧与排放问题的研究达到一个新的水平,为我国合理利用奥里油提供一个全面综合的理论与技术基础。基于这一目的,特编写了本书。

本书的特色和创新之处在于从系统整体行为生成的角度出发,采用多学科交叉的研究方法,综合黏性流体力学、工程热物理、雾化技术、燃烧化学、传热传质学、化学动力学、非线性动力系统和人工智能等领域的知识,从理论分析、数值模拟和实验论证等方面对典型条件下奥里油的流动、传热、雾化扩散、燃烧与

排放问题进行了深入系统的研究。内容涉及:幂律流体的流动与传热;乳化燃料掺水乳化机理与技术;乳化燃料节能降污机理;奥里油的储运工艺、雾化技术、燃烧与排放特性;燃烧排放物的控制技术以及灰分中钒、钠和镁的测定与回收等。作者希望通过本书不仅为读者提供奥里油热能利用问题的一般研究结果,而且还为读者提供解决奥里油燃烧与排放过程中所涉及的技术问题的思路与方法。

本书在创作过程中得到了华南理工大学电力学院领导的大力支持与帮助,对于他们在技术资料的提供和有关内容的审定方面所给予的协助,表示衷心的感谢!

本书在编写过程中,作者参阅了许多国内外最新发表的文献资料,力求使本书能反映这一领域的最新发展情况,由于奥里油热能利用技术发展迅速,所涉及的内容也较为广阔,限于作者理论水平和实践经验有限,虽经多次校正,力求严谨,但仍恐有所疏漏、缺陷和错误,诚盼专家和读者批评指正。

特别感谢广东省自然科学基金(05006518)对本书研究内容的资助。

作 者

2005 年于广州华南理工大学

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 非牛顿流体理论概述	1
1.2 乳状液基本理论	3
1.2.1 乳状液形成理论	3
1.2.2 乳化油类型及判别方法	4
1.2.3 乳状液的物理性质及评价方法	5
1.2.4 乳状液不稳定性的表现形式	7
1.3 奥里油概述	7
1.3.1 奥里油特性	7
1.3.2 奥里油的热利用	8
1.3.3 奥里油在生产沥青中的应用	10
1.3.4 奥里油在我国的应用前景	10
1.4 本书内容概述	11
参考文献	13
第 2 章 N 幂律流体的流动与传热	15
2.1 幂律流体顺流运动平板边界层及其相似解	15
2.1.1 边界层方程	15
2.1.2 流函数和相似变量	16
2.1.3 Crocco 变量和相似变换	17
2.2 幂律流体逆流运动平板边界层及其分歧解	17
2.2.1 边界层方程	18
2.2.2 流函数和相似变量	18
2.3 N 幂律广义反应扩散方程	19
2.4 流动与传热模型	20
2.4.1 流动阻力分析模型	20
2.4.2 二维边界层的流动和传热	21
2.4.3 管内充分发展的对流换热	22
参考文献	24
第 3 章 燃油乳化技术及其节能降污机理	26
3.1 乳化燃料制备技术	26
3.1.1 乳化剂的选择	26
3.1.2 乳化过程	27
3.1.3 乳化方法与设备	27
3.2 乳化燃料的稳定性	28

3.2.1 乳状液的不稳定性	28
3.2.2 乳状液稳定性的评价方法	29
3.2.3 影响乳状液稳定的因素	30
3.3 乳化燃料燃烧机理	35
3.3.1 化学反应机理	35
3.3.2 微爆雾化机理	36
3.3.3 水煤气反应机理	37
3.4 乳化燃料的节能降污	37
3.4.1 水的作用	38
3.4.2 乳化燃料燃烧过程	39
3.4.3 乳化燃料燃烧节能降污机理	40
参考文献	40
第4章 奥里油的开发与物理特性	42
4.1 奥里诺科沥青资源与开发利用状况	42
4.2 奥里油的生产加工	44
4.3 奥里油性质与特点	46
4.3.1 奥里原油的性质	46
4.3.2 奥里油的性质	46
4.3.3 奥里油的乳化特性	49
4.4 奥里油储运的稳定性	49
4.4.1 奥里油失稳的几种形态	49
4.4.2 影响稳定性的主要因素	50
4.4.3 储运奥里油过程中的技术与工艺问题	52
4.5 奥里油泄漏对环境的影响及处理	53
4.5.1 奥里油压水中的扩散行为与自净能力	54
4.5.2 对海洋生物的影响作用	55
4.5.3 船舶压载污水的处理	55
4.5.4 400 号奥里油在水体中的行为表现	56
参考文献	58
第5章 奥里油燃烧特性与雾化性能	60
5.1 单滴奥里油燃烧特性	60
5.2 奥里油雾化燃烧特性	63
5.3 水包油型乳化油微爆燃烧模型	67
5.3.1 无水油膜边界的形成	67
5.3.2 微爆强度的定义与计算	67
5.4 燃料油雾化理论	69
5.4.1 射流破碎理论	69
5.4.2 液膜破碎雾化理论	70
5.5 奥里油的雾化燃烧技术	71

5.5.1 气动旋流雾化式燃烧	71
5.5.2 Y型蒸汽雾化式燃烧	72
5.5.3 气泡雾化燃烧技术	75
5.5.4 AFJ型雾化器燃烧技术	77
5.6 奥里油燃烧特性的数值模拟	78
5.6.1 数学模型	79
5.6.2 数学模型的实验验证	82
5.6.3 模拟结果与讨论	83
5.7 奥里油在电厂锅炉中的燃烧特性	85
5.7.1 基础性研究	85
5.7.2 试验性和商业性试烧研究	86
参考文献	88
第6章 奥里油在电力工业中的应用	90
6.1 奥里油使用典例	91
6.2 试烧奥里油电厂的经验	91
6.2.1 南海发电厂的试用经验	91
6.2.2 胜利发电厂的试用经验	92
6.2.3 上海石化总厂热电厂的试烧经验	96
6.2.4 湛江奥里油发电工程的特点	100
6.3 奥里油电厂技术与经济评价	101
6.3.1 技术评价	101
6.3.2 经济评价	104
6.4 燃用奥里油锅炉的技术问题及解决措施	104
6.4.1 奥里油特性对锅炉的影响	105
6.4.2 奥里油锅炉应关注的关键技术	108
6.4.3 奥里油在电厂中应用须注意的问题	110
6.5 燃烧奥里油的机组选型	114
6.5.1 国内超临界机组的设计制造状况	115
6.5.2 超临界机组与亚临界机组的比较	115
6.5.3 超临界机组比亚临界机组节约燃料及其费用	116
6.5.4 超临界机组比亚临界机组减少污染物排放量	117
6.5.5 超临界机组比亚临界机组初投资大	117
6.5.6 敏感性分析	117
6.5.7 机组选型比较分析	118
6.6 飞灰的产生与处理	119
6.6.1 奥里油灰分的特点	119
6.6.2 除灰水的特点	120
6.6.3 灰分回收处理	121
6.7 高温与低温腐蚀	122

6.7.1 高温腐蚀与高温积灰	122
6.7.2 低温腐蚀与低温积灰	124
6.8 用于燃气-蒸汽联合循环发电的奥里油气化特性	126
6.8.1 IGCC 工艺流程简介	126
6.8.2 气化装置设备概要	127
6.8.3 奥里油气化特性分析	130
参考文献	134
第 7 章 奥里油燃烧排放物及其控制技术	136
7.1 燃烧奥里油电站锅炉产生 CO 和 CO ₂ 的特点	137
7.1.1 CO 的特点	137
7.1.2 CO ₂ 的特点	139
7.2 SO _x 的形成特性及控制技术	139
7.2.1 奥里油电站锅炉的 SO _x 排放特点	141
7.2.2 SO _x 的控制技术与经验	144
7.3 NO _x 的形成机理及控制技术	146
7.3.1 氮氧化物的形成机理	147
7.3.2 各燃料 NO _x 排放的比较	149
7.3.3 NO _x 的控制技术与经验	153
7.4 超细颗粒物的形成及其控制	160
7.4.1 超细颗粒物的来源与危害	161
7.4.2 燃用奥里油电厂产生的超细颗粒物特点	162
7.4.3 燃用奥里油电厂排放的细颗粒物粒径分布	163
7.4.4 细颗粒物的控制技术与经验	164
7.4.5 降低排放污染的控制思路及研究方向	170
7.5 痕量元素	172
7.5.1 痕量元素对人体的毒害	174
7.5.2 燃烧过程中痕量元素的迁出	176
7.5.3 燃用奥里油电厂锅炉产生的痕量元素特点	179
7.5.4 痕量元素的控制技术	181
7.5.5 燃烧过程中痕量元素排放研究的若干方向	183
7.6 其他环境问题	184
7.6.1 有害空气污染物	184
7.6.2 污水和固体废料处理和处置	186
7.6.3 运输和泄漏	187
参考文献	187
第 8 章 奥里油燃烧中的腐蚀及其防治技术	190
8.1 低温露点腐蚀	190
8.1.1 低温露点腐蚀的机理	190

8.1.2 低温受热面烟气侧的腐蚀过程	192
8.1.3 减轻和预防低温腐蚀的方法	193
8.2 高温腐蚀与热腐蚀	197
8.2.1 重质燃料油中腐蚀性元素的存在形态	197
8.2.2 高温下 SO_2 引起的腐蚀	198
8.2.3 腐蚀机理	199
8.2.4 燃烧过程中所产生高温腐蚀的防护	202
8.3 钒氧化物体系及基本性质	203
参考文献	204
第 9 章 奥里油及其雾化燃烧的检测	207
9.1 奥里油中水分的测量	207
9.1.1 卡尔费休库仑法测定的步骤	208
9.1.2 测定条件的选择及注意事项	208
9.1.3 卡尔费休库仑法精度测试	209
9.2 奥里油中钒、钠和镁的测定	210
9.2.1 测量前的准备	210
9.2.2 数据处理	211
9.3 氧弹法测定奥里油的热值	213
9.3.1 试验仪器与方法	213
9.3.2 试验分析	213
9.4 乳化液喷雾与微爆现象的激光全息测量系统	214
9.5 超细颗粒物的采样和分析方法	215
9.6 细颗粒物中痕量元素的形态分析	216
9.7 烟气中的痕量元素形态分析	217
参考文献	218
第 10 章 奥里油雾化燃烧与排放的非线性机理与智能评价	220
10.1 奥里油的研究现状及存在问题	220
10.2 储运稳定性与雾化的分形	221
10.3 雾化、蒸发和混合燃烧过程的混沌与突变	222
10.4 奥里油在锅炉燃烧中的排放特性和人工智能技术	224
10.5 技术路线与实验系统	225
10.5.1 奥里油流变特性测试系统	225
10.5.2 雾化分析系统	226
10.5.3 燃烧与排放测试系统	230
10.6 可行性分析	233
参考文献	233

第1章 绪 论

随着我国对盛产于北美委内瑞拉奥里油(Orimulsion)的大量进口以及随之而来的广泛应用,奥里油的热能利用与燃烧排放物的处理问题就显得越来越突出。奥里油作为一种假塑性非牛顿流体水包油型(O/W, bitumen - in - water)乳化燃料,对它的研究与利用涉及非牛顿流体流动与传热理论、乳状液基本理论、乳化燃料燃烧理论和奥里油的物理化学特性等。本书从奥里油利用中所涉及的相关知识开始,采用多学科交叉的研究方法,在广泛综合黏性流体力学、工程热物理、雾化技术、燃烧化学、传热传质学、化学动力学、非线性动力系统和人工智能等领域的知识和奥里油最新研究进展基础上,从理论分析、数值模拟和实验论证等方面对典型条件下奥里油的流动、传热、雾化扩散、燃烧与排放问题进行深入、系统的研究,目的在于能通过本书不仅为读者提供奥里油热能利用问题的一般研究结果,而且还为读者提供解决奥里油燃烧与排放过程中所涉及的技术问题的思路与方法。

1.1 非牛顿流体理论概述

黏性流体的流动、传热及广义反应扩散问题,主要包括动量传输、热量传输和质量传输三个方面的内容。三者具有类似的机理,也相互关联和相互作用。尤其是动量传输,它是运动流体体系中或流体掠过固体表面时热量传输和质量传输的基础。因此,研究黏性流体的动量传输问题具有非常重要的意义^[1]。

牛顿(Isaac Newton)在1687年发表的名著《自然哲学的数学原理》中,对几乎所有普通流体的黏性性状进行了这样的描述:“流体的两部分由于缺乏润滑性而引起的阻力,同流体两部分彼此分开的速度成正比。”我们称之为不可压缩流体的牛顿内摩擦定律。在简单剪切流中(见图1-1),不可压缩流的牛顿内摩擦定律可以表示为

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (1-1)$$

式中 τ ——剪切应力;

μ ——流体的动力黏度(Dynamic viscosity),它在一定的温度和压力下是常数;

du/dy ——速度梯度。

符合牛顿内摩擦定律的流体,被称为牛顿流体。许多流体,如空气和水等,都是常见的牛顿流体。微积分为该类型流体力学的研究提供了强有力的分析工具,使流体力学获得了

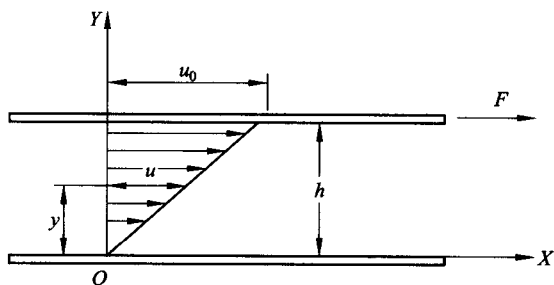


图1-1 牛顿流体的简单剪切流

充分的发展。至 19 世纪末,这一理论已发展到相当完善的程度。这期间,伯努利(Daniel Bernoulli)、欧拉(Leonhard Euler)、达朗贝尔(J. le R. d'Alembert)、拉格朗日(J. Lagrange)和拉普拉斯(P. S. Laplace)都对这一学科的发展做出了重要的、甚至是奠基性的贡献。

虽然水和空气等流体符合牛顿内摩擦定律,但也有许多流体不满足关系式(1-1),或者说应力和应变速度之间存在着非线性关系,一般称这样的流体为非牛顿流体。非牛顿流体在自然界和工程技术中是非常普遍的,典型的非牛顿流体有高分子熔体和高分子溶液,如建筑材料中的沥青、水泥浆,下水道中的污泥,食品工业中的奶油、蜂蜜和蛋白,大多数油类和润滑脂,高聚物熔体和溶液以及人体的血液等都是非牛顿流体。实验证明,奥里油具有非牛顿流体性质,是一种水包油型非牛顿流体。在过去 30 年中,科学家们从数学和力学的角度研究了非牛顿流体的力学性能,推动着这门学科快速发展。

严格地讲,空气和水可以看作是非牛顿流体的一种特殊情形,在自然界和工程技术中,非牛顿流体是普遍存在的,而牛顿流体仅是非牛顿流体的一个特例^[2~4]。非牛顿流体具有一系列区别于牛顿流体的奇特的物理现象。如:韦森堡效应(爬杆现象)(Weissenberg)^[5]、挤出物胀大、黏弹性流体具有高拉伸黏度等。在过去几十年中,为研究这些不寻常特性与流量之间的关系,人们花费了很多精力,已发现了十多种异常现象。

如何预测非牛顿流体在运动中的行为,并将牛顿流体理论中得到的一系列成果应用于非牛顿流体,一直是科学家们关注的问题。普朗特(L. Prandtl)根据实验观察提出的边界层理论(1904)是黏性流体研究的划时代进展,它也标志着近代流体力学的形成。将普朗特边界层理论应用于非牛顿流体,最困难的问题是如何描述剪切应力与速度梯度间的关系。Schowalter^[6]和 Acrivos 等^[7]首先研究了幂律流体边界层问题。在大量经验、实验和理论分析的基础上,人们认识到对多数非牛顿流体,其剪切应力与速度梯度之间的关系可以用“幂律”法则来描述:

$$\frac{1}{\rho} \tau_{xy} = -K \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right|^{N-1} \frac{\partial u}{\partial y} \quad (1-2)$$

显然, $N=1$ 对应于牛顿流体, $N>1$ 对应于胀塑性非牛顿流体, $0<N<1$ 时,式(1-2)描述的是假塑性非牛顿流体。图 1-2 所示的是牛顿流体与非牛顿流体所服从的内摩擦规律。在标准初始边值条件下, Schowalter 和 Acrivos 等推导了非牛顿流体绕流一些特殊表面的二维和三维边界层方程;对二维流动情况,证明其类似于牛顿流体,边界层方程存在相似解。

对非牛顿流体各种流动现象的理论研究和实验研究已日益引起人们的重视,但目前还未找到适用于所有非牛顿流体的本构方程(应力张量和应变张量之间的关系式),现在的研究方法是把非牛顿流体分成若干类,如黏弹性流体、宾汉流体以及幂律流体等,通过理论和实验研究找到它们各自的本构方程,分别研究它们的流动现象,得出各种流动问题的解。幂律流体作为非牛顿流体的一种在工程中较为常见,如石油工业中的钻井液、水泥浆,化工中的聚合物溶液以及本文要研究的奥里油等,均可看作幂律

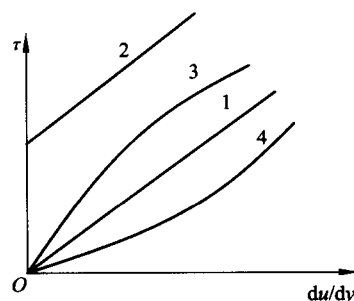


图 1-2 牛顿流体与非牛顿流体的内摩擦规律

1—牛顿流体;2—塑性流体;
3—假塑性流体;4—胀塑性流体

流体。与牛顿流体相比,非牛顿流体的流动方程要复杂得多,目前也只是在某些特殊情况下对一些简单流动现象进行了研究。Nachman 和 Taliaferro^[8], Nachman 和 Callegari^[9] 分别研究了在简单初始边值条件(如流体和平板之间无相对运动,平板无抽吸及渗透影响等)下,假塑性非牛顿流体流过半无限大平板时的边界层问题,利用相似变换和 Crocco 变量变换,他们将边界层方程转化成常微分方程的奇异非线性边值问题,并给出了解的存在性、惟一性和解析性的充分条件。近年来,郑连存等人^[10~16] 对于非常规条件下的幂律流体边界层流动及传热问题进行了研究,得到了一系列很好的结果。

1.2 乳状液基本理论

乳状液是一种或几种液体以液滴(微粒或液晶)形式分散在另一种与它不相混溶的液体中构成的多相分散体系。在乳状液体系中,以液滴形式被分散的一相称为内相,由于其不连续性又称为不连续相或分散相,直径一般为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。连成片的另一相称为外相,由于其是连续的又称为连续相或分散介质。乳状液体系内由于两液相的界面面积增大,界面能增加,属热力学不稳定体系,但如果加入可降低体系界面能的第三种组分——乳化剂,则可使分散体系的稳定性大大提高。油水形成的乳状液,根据其分散情形又可分为两类:油分散在水中一般形成水包油型乳状液,以 O/W 表示;水分散在油中则形成油包水型乳状液,以 W/O 表示。此外,还可能形成水包油包水(W/O/W)或是油包水包油(O/W/O)型复杂乳状液。

水是极性化合物,原油由非极性化合物烃类组成,水和油互不相溶,需借助外力并加入乳化剂和表面活性稳定剂,才能使其中一相液体均匀分散在另一相液体中,成为相对稳定的乳状液。由燃料油(煤油、汽油、柴油、重油、渣油)和水组成的乳状液称为乳化燃料或乳化油。按分子中亲水基团性质,乳化剂可分为^[17]:①阴离子型乳化剂,如羧酸盐型、硫酸酯盐型、磺酸盐型、磷酸盐型;②阳离子型乳化剂,如季铵盐型、胺盐型;③非离子型乳化剂,如酯类、醚类、胺类和酰胺类;④两性乳化剂,如磷脂、淀粉、蛋白质衍生物等。

1.2.1 乳状液形成理论

目前,乳化液的形成和稳定还没有比较完整的理论,常见的理论有 Bancroft 规则、定向楔理论、Davies 聚结速度理论、界面膜稳定理论、界面张力理论、电效应理论和分子聚集理论。

Bancroft 规则和“定向楔”理论是定性理论^[18]。Bancroft 规则是用来解释 O/W 或 W/O 型乳液形成的,在油水两相中,对乳化剂溶解度大的一相为外相。乳化剂在油水界面上发生吸附与取向,可能使界面两边产生不同的界面张力,即乳化剂的亲水端与水相之间的界面张力可能与乳化剂疏水基与油相之间的界面张力不同。1929 年由哈金斯(Harkins)提出的定向楔理论是以乳化剂在界面定向吸附并有一定分子空间构型为考虑基点的,该理论认为在界面上乳化剂密度最大,乳化剂分子以横截面较大的一端定向地指向分散介质,总是以“大头朝外,小头朝里”的方式,像木楔一样插入内相,在小液滴的外面形成保护膜。从能量角度来说这是符合能量最低原则的,因而形成的乳化液相对稳定。Davies 提出的聚结速度理论是一个定量理论,其观点是油、水、乳化剂振荡时,形成哪一种类型的乳状液取决于液滴聚结速度,哪种液滴聚结速度最大,就易形成哪种液体为外相的乳状液;若两者相差不大,则两种

类型的乳状液都可能形成。

界面张力理论认为乳化液是多相粗分散体系,界面能很高,亦是热力学不稳定体系。加入表面活性剂,能降低界面张力,使总的界面能下降,促使乳化液稳定。界面膜稳定理论可以归结为:乳化剂分子的极性基指向水,非极性基指向油,这样不仅降低了界面张力,而且由于非极性部分在液滴表面构成比较牢固且有一定机械强度的薄膜,从而形成稳定的油包水型乳化液。电效应理论对乳状液的解释是:对于 W/O 型乳化液来说,若乳化剂是离子型的表面活性剂,则在界面上,主要由于电离、吸附等作用使得乳化剂的液滴带电,其电荷大小与电离强度有关;而对于非离子表面活性剂,则由于吸附、摩擦等作用使得液滴带电,其电荷大小与外相离子浓度及介电与摩擦常数有关。乳化液的带电液滴在界面的两侧构成双电层结构,双电层的排斥作用可防止乳化液由于相互碰撞而被破坏,因而能形成稳定的乳化液。上述理论均可以归结为:在油-水非连续体系中加入复合乳化剂后,乳化剂在油-水界面作定向吸附,极性基伸向水相,非极性基伸向油相,这样,不仅可以降低界面张力,而且可以形成一层致密的界面撮合膜,对液滴起保护作用。另外,由于吸附和摩擦等作用使得液滴带电,带电液滴在界面的两侧形成双电层结构,液滴间双电层的排斥作用使得液滴难以聚集,因而提高了乳化液的稳定性。

分子聚集理论认为,流体分子一般并不全以单分子形式存在,而是有相当一部分分子结合成为二聚体、三聚体和多聚体等。聚集是流体分子所具有的普遍现象。流体分子聚集度的大小随物质的结构不同而异。而对同一种物质而言,与其所处的物态(气态、液态,超临界态)有关。对于处于同一物态的不同物质,极性强的物质如乙醇要高于极性弱的或非极性的物质如碳氧化合物。除此之外,流体的聚集度还与体系的压力、温度和外力场(如磁场、电场)密切相关。如果在某一纯物质中加入另一种新物质,假如新物质的分子聚集性比原物质小,则此时加入的新物质的分子聚集性将起着一种“破坏”原聚集状态的作用。也就是说,原流体分子是处于某种取向的“有序化”状态,新物质分子对原物质分子起着“分隔”作用,这样在这种混合物中不仅存在同分子聚集体而且也存在异分子聚集体。

1.2.2 乳化油类型及判别方法

Ostwald 以纯几何观点提出的相体积理论认为:对于一定体积而言,相体积分数在 0.26~0.74 之间时, W/O 与 O/W 型乳状液都可形成;相体积分数小于 0.26 或大于 0.74 时,只存在一种类型的乳状液。后来,许多研究工作者以油-水-乳化剂边界接触角不同为基础,解释两种类型乳化液的形成。^[19]

判别乳化油类型主要有以下方法^[20]:①水中法。取乳化油一滴,投放于清水中。如果乳化油滴很快扩散于水表面,此种乳化油即属于水包油型;如果乳化油滴漂浮于水面,并不发生扩散的情况,此种乳化油属于油包水型。②油中法。取乳化油一滴投入纯油中,由于乳化油滴比重大于纯油,此时乳化油滴将慢慢地下沉至油底,如果在下沉的过程中,乳化油滴不扩散,则可判定它是 W/O 型乳化油,反之亦然。③电导法。测定乳状液的导电性,导电性好的为 O/W 型,导电性差的为 W/O 型,这是因为多数的油皆是不良导体,而水通常是良导体,故测定电导可以判断哪个组分是外相。④电容法。油、水介电常数相差较大(水的相对介电常数约为 81,油约为 2.2),利用这种性质测定乳化油外相的电容量即可判定乳化油的类型。此方法在实际测定中被认为是一种可靠的方法,被测乳化油的外相电容量为小者即

属 W/O 型乳化油,外相电容量为大者即属 O/W 型乳化油。

此外,乳化油类型判别方法还有荧光法、染料法、冲淡法、润湿滤纸法、显微镜法等,它们都可提供判别乳化油类别的可靠依据,可适当选择应用。

1.2.3 乳状液的物理性质及评价方法

乳状液的物理性质主要包括分散相粒径分布、流变性、稳定性和界面膜的性质等,其定义和评价方法如下^[21]。

1.2.3.1 分散相粒径分布

乳状液液滴粒径大小及其分布是乳状液的重要标志之一。大多数实验中测得的是在各种尺寸范围内的颗粒数目,在液滴的粒径为单分散的情况下,可以用一个光滑的连续函数来表征液滴的粒径分布,称为分布函数。Schwarz 和 Bezemer^[22]提出的乳状液液滴粒径分布模型如下:

$$\frac{dD}{dn} \cdot \frac{100}{N} = \frac{100}{6} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{\beta} + \frac{\alpha^2}{2\beta^2} + \frac{\alpha^3}{6\beta^3}} \cdot \frac{\alpha^4}{\alpha^5} e^{-\frac{\alpha}{\beta}} \quad (1-3)$$

式中 D ——液滴直径;

n ——直径为 D 的液滴的数量;

N ——液滴总数;

α, β ——参数。

乳状液液滴粒径分布测定可采用显微统计法、激光散射法、超声波法和超速离心机法,其中应用得最广的是激光散射法。近年来,准弹性光散射仪的出现使得多分散胶体颗粒粒径分布的测定精度大大提高,准弹性光散射仪与光导纤维的结合使胶体粒子粒径的在线和现场测量成为可能。

1.2.3.2 流变性

乳状液流变性非常复杂,它是温度、剪切速率、含水率等变量的函数,研究人员对油水混相在实验基础上进行了许多研究。20 世纪 70 年代 Sherman 提出流变性影响因素之间存在复杂的内在联系,以致一种研究获得的数据与另一种研究所获得的数据很难作比较。因此,许多研究机构只对实际工作中原油乳状液进行研究^[23]。大多数浓乳状液多是非牛顿流体,包括塑性和假塑性,它们的流变曲线遵从幂律模式:

$$\tau = K \cdot \gamma^n \quad (1-4)$$

式中 τ ——剪切应力,Pa;

γ ——剪切速率, s^{-1} ;

K ——黏度系数, $Pa \cdot s$;

n ——流性指数。

根据不同乳状液流变曲线的拟合结果,可按下式计算相应的表观黏度:

$$\eta = K \cdot \gamma^{n-1} \quad (1-5)$$

乳化油的黏度与流动、雾化、燃烧、滑润有很大关系。乳化油黏度大,流动性不好,雾化就差,燃烧也不会好,使耗油量增大,从而达不到节油效果。所以在实际工作中,掌握与控制好黏度指标是非常重要的。

1.2.3.3 稳定性

乳状液是一种分散度较高(但比溶胶的分散度低)、十分复杂的多相体系。这种体系总界面能较高,液珠有自发聚集并降低界面能的倾向。乳状液的稳定性只是一个相对概念,从热力学角度而言,乳状液是不稳定的体系。乳状液的稳定性是从动力学的角度来考虑的,主要是根据实际需要,在一定条件下,如果在实际需要的时间内,乳状液的性能基本未改变,则可认为乳状液是稳定的。由于乳状液在实际应用中的重要性,所以从 20 世纪 70 年代以来乳状液稳定性研究一直是人们所关注的重要课题。研究的方面主要包括乳状液的应用,乳状液稳定技术、稳定机理、稳定性的测定手段以及制备等^[21,24]。

乳状液的稳定性研究是一个较为复杂的问题,涉及表面化学、物理化学等学科方面的知识。乳状液性能的好坏与制备过程的机械特性、原料特性及操作特性有关。一般认为^[23]:在油-水非连续体系中加入复合乳化剂后,乳化剂在油-水界面作定向吸附,极性基伸入水相,非极性基伸向油相,这样不仅可以降低界面张力,而且可以形成一层致密的界面复合膜,包裹在液滴表面,起保护作用,阻止液滴之间聚并,增加稳定性。此外,由于吸附和摩擦等作用使得液滴带电,带电液滴在界面的两侧形成双电层结构,液滴间双电层的排斥作用使得液滴难以聚集,因而提高了乳状液的稳定性。

1.2.3.4 界面膜的性质

界面膜的形成,是因为在油-水体系中加入乳化剂后,由于乳化剂的两亲分子结构使得它既亲水又亲油,这就必然要吸附在油-水界面上,亲水基伸入水中,亲油基伸进油中,定向排列在油-水界面上形成界面膜,如图 1-3 所示。一般情况下,乳状液中的液珠频繁地相互碰撞,如果在碰撞过程中界面膜破裂,液珠聚并,此过程继续下去的最终结果将导致乳状液的破坏。液珠聚并是以界面膜破裂为前提。因此,界面膜机械强度与紧密程度是乳状液稳定性的决定因素^[25]。

若界面膜中吸附分子排列紧密,不易脱附,膜具有一定强度与黏弹性,则能形成稳定的乳状液。通常制备乳状液时,必须加入一定量的乳化剂方能形成稳定的乳状液,这是因为需要有足够的乳化剂分子吸附在油-水界面上。若乳化剂浓度较低,在界面上吸附的分子较少,膜中分子排列松散,界面膜的强度较低,形成的乳状液则是不稳定的;当乳化剂浓度增加到一定程度后,界面上就会形成由定向吸附的乳化剂分子紧密排列组成的界面膜,虽然此膜厚度仅为 1~5nm,但具有较高的强度,足以阻碍液珠聚并,因此可提高乳状液的稳定性。

形成界面膜的乳化剂的结构、性质及浓度对界面膜的性质具有十分重要的影响。一般情况下,混合物形成的界面膜比单一物质的紧密。同一类型的乳化剂中直链结构的膜比带有支链结构的膜紧密。实践经验也证明,在相同的总浓度下,往往混合乳化剂比单一乳化剂得到的乳状液更稳定。混合表面活性剂可以更多地降低表面张力,有利于乳化过程的进行。但更重要的是界面层的膜强度增加,这是由于^[24]:①在界面层中分子能较紧密地排列。

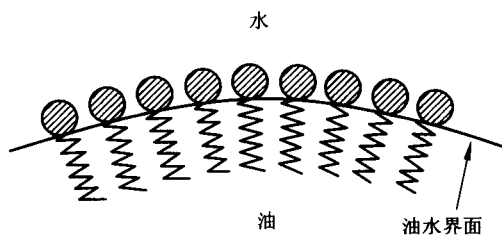


图 1-3 亲水基与亲油基表面活性剂
化学结构示意图



②在液珠表面形成混合液晶的中间相。③在表面上乳化剂组分之间形成分子复合物。这些结果增强了乳状液对聚并的稳定性。

1.2.4 乳状液不稳定性的表现形式

乳状液由于存在巨大的相界面,是热力学上的不稳定性体系,最终是要被破坏的。乳状液的不稳定性表现为:

(1)变型。由 O/W 型乳状液变成 W/O 型或相反的现象称为乳状液的变型。变型的实质是原来的分散相(液珠)经过聚并变成了连续相,而原来的连续相被分裂成液滴的过程。影响变型的主要因素有相体积分数、高价金属离子、温度和电解质。

(2)分层。乳状液分层并非乳状液真正破坏,而是形成了相体积分数不相等的两个乳状液,这是由于油水两相的密度差造成的。

(3)絮凝。乳状液的液珠可以通过范德华吸引力,聚集形成松散的絮团。该过程是可逆的,通过搅动施以一定的力可以使絮团重新分散。在乳状液中若加入电解质可使带电液珠表面的双电层受到压缩,而使其容易产生絮凝。絮凝现象的出现意味着乳状液已开始不稳定,因此絮凝可以说是破乳的前奏。

(4)聚结。处于絮团中的液珠,当其界面膜受到破坏,液珠就会发生聚并,由小液珠变成大液珠的过程称为聚结。这是不可逆过程,变大的液珠会因两相密度差的原因导致油水分离,乳状液完全被破坏,所以说聚结是乳状液破坏的直接原因和结果。

(5)破乳。乳状液发生油水分层,此时乳状液完全被破坏了。

1.3 奥里油概述

奥里诺科沥青是一种环烷基超重质原油,分布在东西长 700 km、南北宽 50~100 km,面积约 $5.4 \times 10^4 \text{ km}^2$ 的委内瑞拉 Orinoco 重油带区,已探明的地质储备总量约 $1944 \times 10^8 \text{ t}$,其中技术可开采储量达 $432 \times 10^8 \text{ t}$,是世界原油可开采储量的 1/4。按现有开采速度($3000 \times 10^4 \text{ t/a}$),可连续开采 1440 年,这是迄今为止世界上发现的最大的碳氢化合物矿藏。

这种超重质原油的成分接近于沥青,常温下黏度大、流动性极差,很难用传统方法开采、装卸、加工、运输与储存;也很难用常规的炼油工艺提取更高价值的烃类成品。为了利用这一巨大资源,委内瑞拉国家石油公司(PDVSA)所属的 Intevep 研究院在 20 世纪 80 年代初同英国石油公司(BP)和日本三菱重工经过 4 年的合作研究,找到了商业性开采的技术和方法,并经进一步乳化和添加乳化稳定剂研制出了操作性能良好的奥里油。

1.3.1 奥里油特性

奥里油外观呈黑色黏稠状,具有石油气味。它是以奥里诺科沥青为原料,加入 29%~30% 水、0.1%~0.2% 乳化剂和 0.03%~0.05% 表面活性稳定剂,经机械混合乳化而成的一种假塑性非牛顿流体油品,属于水包油型乳化燃料,英文商品名为 Orimulsion。

到目前为止,只有 100 号和 400 号两种型号奥里油。因最初生产的 100 号奥里油乳化过程中加入的 0.1% 壬基苯酚乙氧基化物(NPE)作为表面活性乳化稳定剂会对野生动植物和水体产生污染,1999 年后遭淘汰。取而代之的是 Bitor 公司根据各国试烧情况而最新研