

# 用旋转粘度计法研究非牛顿流体的流变性能

陈朝霞 管 民

(新疆大学化学化工学院 新疆乌鲁木齐 830008)

**摘 要** 本文主要介绍在 5 个不同减阻剂浓度(0 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L)和不同温度(15℃, 20℃, 25℃)下,用旋转粘度计法测定减阻剂样品在 7m in 内,剪切速率从 0 ~183.45/s 下,研究 0 号柴油及加入减阻剂后的流变性能。一般情况下,幂律模型适合于大部分非牛顿流体。加剂后的柴油溶液,与空白柴油相比较,稠度都有不同程度的提高。在低剪切速率下,大多数实验结果表现为牛顿流体流变行为,但 D-41(块)溶液例外,浓度为 300mg/L 的 15℃和 20℃及浓度为 400mg/L 的 25℃表现出假塑性流动行为。浓度与粘度的线性关系用关系和指数关系相对于乘幂关系拟合程度较高,而用乘幂关系拟合程度较低。粘度与温度间服从于阿累尼乌斯方程。

**关键词** 减阻剂 旋转粘度计 流变性能

## 前言

随着石油产品管输技术的发展,高分子减阻剂已广泛应用于原油和成品油的管输过程。高分子减阻剂本身属粘弹性体,其 10% 的减阻剂溶液呈现出非常高的粘弹性体,较难流动,可拔成很长的丝。高分子减阻剂能溶于原油或成品油中,但不溶于水,遇水将发生分子长链卷曲。减阻剂溶液呈非牛顿特性。低剪切率下粘度高达 3000Pa·s, 120℃以下不会分解,比较稳定<sup>[1]</sup>。目前减阻效应已在世界上得到广泛运用,特别是远距离流体输送,如原油及成品油的管输。减阻剂的使用将使动力消耗、能量消耗大大减小,或在能耗一定的情况下,可大大提高输油量,对管输的节能有着深远的意义。加入减阻剂后柴油的流变行为是评价减阻性能的一种有效方法,对过程设计、评价、建模起着重要作用。高分子减阻剂性能的好坏直接影响其实际应用,而对其性能的评价是多方面的。作为流变测量之一的粘度测量可以获得各种产品的性能、预期信息、处理效应、配方变化以及老化现象等等,以保持每批材料的一致性<sup>[2]</sup>。本文用旋转粘度计法研究加入减阻剂后柴油的流变性能的变化,根据粘度测量的结果能够更好地评价柴油的使用性能,进而指导工程上的实际应用。

## 1 试验部分

### 1.1 样品的制备

0 号柴油;  $\alpha$ -烯烃减阻剂系列:DR-142(自制块状样品);DR-142(将 DR-142 自制块状样品冷冻破

碎成粉末状);D-41(自制块状样品)组成,分子量分布  $2 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ 。

把不同的减阻剂样品制成粉末状,在天平上精确称重 0.100g,加入 200mL 的空白柴油,然后放在磁力搅拌器上,连续搅拌 24h,使高聚物充分溶解在柴油中,用量筒按不同比例配成不同浓度的溶液。本实验测定的浓度分别为:0mg/L, 100mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L。

### 1.2 旋转粘度计

本实验用的旋转粘度计是美国 Brookfield DV-II + 编程控制式粘度计,液晶显示信息包括粘度、温度、剪切应力/剪切率、扭矩、转子号/转速等。0 ~10mV 和 0 ~1V 的模拟信号输出端子可用于连接外部显示器件和记录设备,而 RS-232C 数字信号输出接口则可以用于连接电脑等外围数据处理系统<sup>[3]</sup>。

本实验使用规格:0 号 LV 转子(直径 25.15mm,有效长度 92.37mm);盛样容器(直径 27.62mm)。把大约 30mL 的样品倒入 UL 容器中,需要在恒定的温度中平衡 15m in。通过 TC-102 恒温水浴来控制所测的加剂柴油溶液的温度。

### 1.3 数据分析和计算

1.3.1 计算模型 用粘性流变模型评价加入减阻剂后的不同浓度柴油溶液,有必要通过所测定的剪切速率和剪切应力的变化,以表征加剂柴油的流动行为。采用幂律模型<sup>[4]</sup>:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

式中,  $\tau$  是剪切应力,  $\dot{\gamma}$  是剪切速率;当  $n=1$  时,  $K = \eta$ ,  $\tau = \eta\dot{\gamma}$ ;  $K$  是稠度系数 ( $Ns^n/m^2$ );  $n$  是流动指数。

采用下列方程测试柴油的浓度与粘度关系<sup>[6]</sup>：

$$\eta = aC^b \quad (2)$$

$$\eta = a \exp^{(Bc)} \quad (3)$$

$$\eta = a + bC \quad (4)$$

式中, C 测定溶液的浓度, a 和 b 模型计算参数。

温度与粘度的关系服从阿累尼乌斯方程<sup>[6]</sup>：

$$\eta = A \exp^{B/T} \quad (5)$$

式中, B 常数,  $B = E_a/R$  ( $E_a$  粘性流动的活化能, R 气体常数); T 绝对温度; A 频率因子。

1.3.2 模型参数 加入减阻剂溶液的模型参数、粘度与浓度的模型常数、不同浓度时粘度与温度的模型常数 ( $R^2$  是拟合曲线的方差) (见表 1~3)。

表 1 加入减阻剂溶液的模型参数

样品种类		DR-142 (块)			DR-142 (粉)			D-41 (块)		
浓度 (mg/L)	温度 (°C)	K (cP·s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	K (cP·s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	K (cP·s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
0	15	0.0353	1.0134	0.9999	0.0353	1.0134	0.9999	0.0353	1.0134	0.9999
	20	0.0312	1.007	0.9998	0.0312	1.007	0.9998	0.0312	1.007	0.9998
	25	0.0271	1.0118	0.9999	0.0271	1.0118	0.9999	0.0271	1.0118	0.9999
100	15	0.0515	0.9835	0.9994	0.0380	1.0179	0.9999	0.0439	0.9952	0.9998
	20	0.0437	0.9888	0.9992	0.0354	1.0096	0.9999	0.0343	1.0175	1.0000
	25	0.0377	0.9928	0.9996	0.0300	1.0150	0.9999	0.0296	1.0192	0.9999
200	15	0.0582	0.9838	0.9985	0.0433	1.0179	0.9997	0.0458	1.0081	0.9999
	20	0.0493	0.9865	0.9984	0.0379	1.0148	0.9996	0.0395	1.0074	0.9999
	25	0.0382	1.0227	0.9951	0.0343	1.0128	0.9997	0.0347	1.0067	0.9999
300	15	0.0716	0.9649	0.9950	0.0487	1.0114	0.9996	0.0844	0.8885	0.9994
	20	0.0499	1.0118	0.9950	0.0499	0.9832	0.9993	0.0782	0.8798	0.9994
	25	0.0493	0.9871	0.9939	0.0470	0.9805	0.9985	0.0370	1.0034	0.9999
400	15	0.0796	0.9608	0.9995	0.058	0.9953	0.9996	0.0960	0.9005	0.9987
	20	0.0710	0.9498	0.9989	0.0551	0.9780	0.9992	0.0675	0.9255	0.9998
	25	0.0656	0.9355	0.9987	0.0448	1.0156	0.9962	0.0918	0.8580	0.9985

表 2 粘度与浓度的模型常数 (剪切速率在 36.69 s<sup>-1</sup> 下)

样品种类	温度 (°C)	线性关系			指数关系			乘幂关系		
		a	b	R <sup>2</sup>	a	b	R <sup>2</sup>	a	b	R <sup>2</sup>
DR-142 (块)	15	4.0401	0.0068	0.9985	4.2226	0.0012	0.9994	1.4635	0.2513	0.9685
	20	3.4623	0.0056	0.9963	3.6094	0.0012	0.9985	1.2948	0.2432	0.965
	25	3.1303	0.0047	0.9948	3.2522	0.0011	0.9994	1.2357	0.2300	0.9535
DR-142 (粉)	15	3.6292	0.0043	0.9994	3.7193	0.0009	0.9984	1.6349	0.1947	0.9732
	20	3.1793	0.0044	0.9964	3.2762	0.0010	0.9904	1.2796	0.2221	0.9859
	25	2.6194	0.0050	0.9953	2.7617	0.0013	0.9939	0.8634	0.2756	0.9665
D-41 (块)	15	3.6292	0.0043	0.9994	3.7193	0.0009	0.9984	1.6349	0.1947	0.9732
	20	3.1993	0.0033	0.9955	3.2647	0.0008	0.9972	1.5623	0.1749	0.9617
	25	2.8494	0.0032	0.9918	2.9163	0.0009	0.9933	1.3395	0.1849	0.9457

表 3 不同浓度时粘度与温度的模型常数 (剪切速率在 36.69 s<sup>-1</sup> 下)

样品	浓度 (mg/L)	A	B	R <sup>2</sup>
空白柴油	0	0.0018	2225.2	0.9960
DR-142 (块)	100	0.0017	2278.1	0.9879
	200	0.0011	2448.4	0.9952
	300	0.0010	2514.2	0.9910
	400	0.0011	2518.3	0.9940
DR-142 (粉)	100	0.0019	2204.3	0.9978
	200	0.0029	2123.7	0.9979
	300	0.0185	1613.2	0.9991
	400	0.0127	1752.9	0.9581
D-41 (块)	100	0.0033	2044.5	0.9940
	200	0.0015	2306.4	0.9975
	300	0.0033	2096.0	0.9659
	400	0.0024	2219.5	0.9820

3 种不同样品 20°C 时剪切速率与剪切应力的关系 (见图 1~3)。

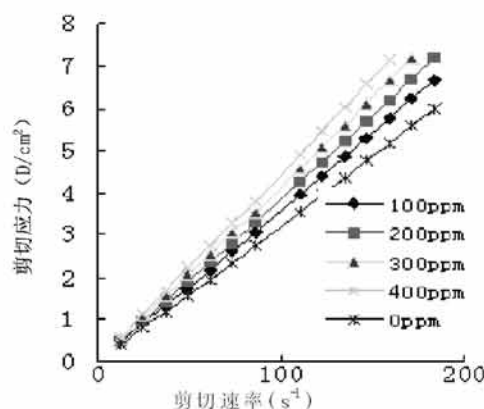


图 1 D-41 (块) 剪切速率与剪切应力关系

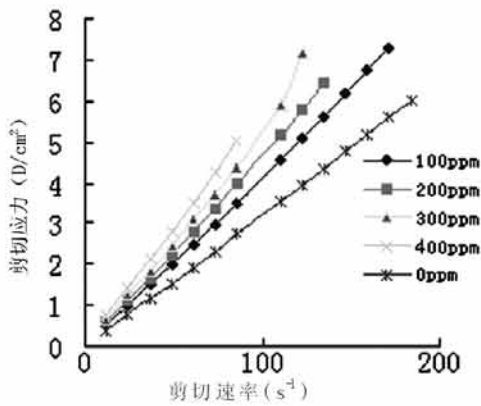


图2 DR-142(块)剪切速率与剪切应力关系

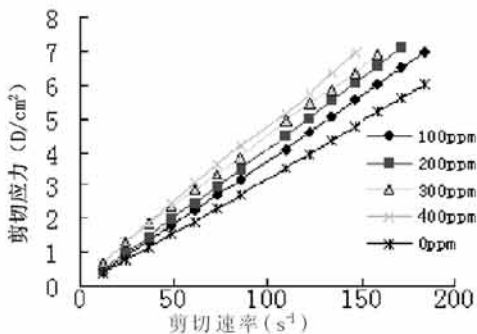


图3 DR-142(粉)剪切速率与剪切应力关系

注:1mg/L=1ppm;10D/cm<sup>2</sup>=1N/m;1mPa·s=1cP

## 2 结果与讨论

### 2.1 高分子溶液的牛顿行为和非牛顿行为

根据表1得出如下规律:加入减阻剂后的K值与空白柴油相比较,都有不同程度的提高。浓度较低时,随着温度的降低,有向假塑性转变的趋势;浓度较高时,随着温度的升高,也有向假塑性转变的趋势。20℃时,空白柴油及加入减阻剂DR-142(块),DR-142(粉)和D-41(块)后柴油的流变行为的比较(见图1~3)。其中加入DR-142(块)的柴油溶液,K值增加的幅度较大,即较大的增加柴油的稠度,经实验室环道测定<sup>[6]</sup>,在浓度为10mg/L时,其减阻率可达到45%,减阻性能较好;而DR-142(粉)的柴油溶液,K值增加的幅度较小,其减阻率在相同浓度下只有28%,其减阻性能较差。加入减阻剂D-41(块)的溶液,K值接近DR-142(粉)的柴油溶液,测定在相同浓度下减阻率仅28%,其减阻性能也较差。

加入减阻剂DR-142(块)的5个不同浓度溶液,在15~25℃的大部分实验结果的n值接近1,但溶液浓度为400mg/L,温度在20℃和25℃时,柴油有向假塑性变化的趋势,n值稍微偏离1。DR-142(粉)在所测的浓度和温度范围内,n值非常接近于1。加入减阻剂D-41(块)的柴油,当浓度为100mg/L和200mg/L时的3个温度点,所拟合的n值接近

于1,浓度为300mg/L在15℃和20℃时,n值为0.8885和0.8798,溶液的流动已经表现出假塑性行为。溶液浓度在400mg/L时,在3个温度点都表现出假塑性流动行为,n值都偏离1较大。在低剪切速率下,所测的溶液的实验结果,都较高地符合幂律模型。低剪切速率下,大分子处于高度缠结的拟网状结构,流动阻力很大。由于剪切速率低,虽然能够部分破坏缠结结构,但破坏的速度又等于形成的速度,故粘度保持恒定的最高值,表现为牛顿流体流动行为<sup>[7]</sup>。而对于加入减阻剂D-41(块)后的柴油溶液,浓度较高时,剪切速率相对于样品DR-142(块)和DR-142(粉)较高,大分子在剪切力作用下发生构象变化,粘度并不恒定,表现出假塑性流体流动行为。

### 2.2 粘度与浓度间的依赖关系

表2给出表观粘度在剪切速率为36.69s<sup>-1</sup>下的回归模型参数。实验数据拟合出的相关系数较高,说明本文所提出的模型可以充分描述浓度的变化。对于线性关系,减阻剂DR-142(块)和D-41(粉)溶液所拟合的参数a随着温度升高而下降,DR-142(粉)的参数a随着温度升高而上升,所有的减阻剂参数b随着温度升高而下降。对于指数关系和乘幂关系,参数a随着温度升高而下降。指数关系中,参数b随温度的变化不明显。对于减阻剂DR-142(块)和D-41(块)溶液,参数b的变化类似于线性关系,但样品DR-142(粉)参数b随着温度升高反而上升。三种减阻剂的粘度与浓度有很清晰的线性关系,拟合程度接近1。参数a和b基本上随着温度升高而减小,说明这三种减阻剂样品的表观粘度与浓度的依赖性较小<sup>[8]</sup>。

### 2.3 粘度与温度间的依赖关系

本文用阿累尼乌斯方程研究粘度与温度的关系,测定粘度温度范围在15~25℃。对于牛顿流体,剪切应力斜率就决定高分子溶液粘度。而对于非牛顿流体,是在一定剪切速率下来测定表观粘度。表3是通过实验数据,用指数模型拟合出的系数,可看出拟合程度相当高,说明它服从于阿累尼乌斯方程。表中列出频率因子、表观活化能和相关系数。减阻剂DR-142(块)溶液拟合出的B值,随着柴油量的增加而减小,这是在预料中,由于柴油量增加,会导致粘度和表观活化能下降。DR-142(粉)溶液拟合出B值与DR-142(块)溶液拟合出B值变化恰好相反,随着柴油量增加而增加。在相同的溶剂量的情况下,浓度最高的减阻剂溶液,活化能最低的是

加入减阻剂 DR-142(粉)溶液,减阻剂 DR-142(块)溶液活化能最高,与其他两个减阻剂样品相比,它受温度影响较大。

### 3 结论

本文研究柴油加入减阻剂后的流变性能,并分析温度和浓度的变化关系,得出以下结论:(1)加入减阻剂样品 DR-142(块)DR-142(粉)和 D-41(块)后的柴油溶液,K 值与空白柴油相比较,稠度都有不同程度提高,可见都有一定的减阻性能。其中加入减阻剂样品 DR-142(块)柴油溶液,稠度增加幅度较大,其减阻性能较好。在低剪切速率下,大多数实验结果表现为牛顿流体流变行为。但 D-41(块)溶液在浓度为 300mg/L 的 15℃ 和 20℃ 及浓度为 400mg/L 的 25℃ 表现出假塑性流动行为。浓度较高时,剪切速率相对于样品 DR-142(块)和 DR-142(粉)较高,大分子在剪切力作用下发生构象变化,粘度并不恒定,表现出假塑性流体流动行为。(2)加减阻剂后柴油溶液浓度与粘度的关系用线性关系和指数关系相对于幂律模型拟合程度较高,而用乘幂关系拟合程度较低。从线性关系上可看出,3 种减阻剂样品表观粘度与浓度的依赖性较小<sup>[6]</sup>。(3)加减阻剂后柴油溶液粘度与温度间服从于阿累尼乌

斯方程。在相同溶剂量的情况下,浓度最高的减阻剂溶液,活化能最低的是样品 DR-142(粉),减阻剂 DR-142(块)溶液的活化能最高,与其他两个减阻剂样品相比,它受温度影响较大。

### 参考文献

- 1 于慎卿. 减阻技术在我国石油管道上的应用[J], 油气储运, 9(2)
- 2 张钦哉. 流变学及粘度检测技术新发展, 石油仪器, 1997, 11(1)
- 3 DV-II\_P 0 perating Instructions 粘度计说明书
- 4 沈崇棠, 刘鹤年. 非牛顿流体力学及应用[M], 北京: 高等教育出版社, 1989
- 5 Michele Marcotte, Ali R. Taherian Hoshahili, H. S. Ramaswamy, Rheological property of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. Food Research International 2001, 34
- 7 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M], 北京: 化学工业出版社, 1996
- 6~8 F. S. Güner, M. Baranak, S. Soytaş, A. T. Erçiyes, Flow behavior of oil-modified polymer solutions. Progress in Organic coatings. 2004
- 9 管民, 李惠萍, 卢海鹰. 减阻剂室内环道评价方法[J], 新疆大学学报(自然科学版), 2005, (1)

## Study on rheological properties of non-new tonian fluids by using a rotational viscom eter

Chen Zhaoxia Guan Min

(College of Chem istry and Chem ical engineering, Xinjiang University, Urum qi 830046)

**Abstract** In this paper, rheological properties of diesel oil that was dissolved drag reduction polymers was evaluated by using a rotational viscometer at five concentrations (0~400mg/L) and three temperatures (15, 20 and 25℃). Samples were subjected to a programmed shear rate increasing 0~183.45s<sup>-1</sup> in seven minutes. In general, the power law model fitted most of non-Newtonian fluids. For diesel oil of drag reduction polymer solutions, compared with the diesel oil, viscosity was advanced to some extent. At the low shear rate, most of the experimental results behaved as Newtonian fluids. D-41 solutions were exceptions, behaved as pseudoplastic fluids. Three models (leaner, exponential, power) were used to evaluate the viscosity-concentration relationship. It shows that leaner and exponential models were higher than power model. Arrhenius model was used to investigate the viscosity-temperature relationship. After comparing with the three samples, we suggested that nubby sample (DR-142) was mostly affected by temperature.

**Key words** Drag reduction polymers Rotational viscometer Rheology