

研究论文

# 一种界面活性剂减阻溶液的流变特性

魏进家<sup>1</sup>, 姚志强<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049;

<sup>2</sup> 中国人民武装警察部队学院科研院所, 河北 廊坊 065000)

**摘要:** 利用 ARES 流变仪对具有湍流减阻作用的阳性界面活性剂 CTAC/NaSal 水溶液的剪切黏度进行了测量。溶液的质量浓度范围为  $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ , 温度范围为  $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 。对实验数据的分析发现, Giesekus 模型可较好地拟合不同浓度和温度下界面活性剂溶液的剪切黏度。得到了不同溶液浓度下 Giesekus 模型参数与温度的关联式, 从而揭示了溶液减阻特性与其流变特性的内在联系。利用对向喷嘴装置 RFX 流变仪对 CTAC/NaSal 水溶液的拉伸黏度进行了测量。

**关键词:** 流变特性; 界面活性剂; 减阻; Giesekus 模型

中图分类号: TQ 316

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 02-0335-06

## Rheological characteristics of drag-reducing surfactant solution

WEI Jinjia<sup>1</sup>, YAO Zhiqiang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University,

Xi'an 710049, Shaanxi, China; <sup>2</sup> Institute of Research, Chinese People's Armed

Police Force Academy, Langfang 065000, Hebei, China)

**Abstract:** The shear viscosities of a turbulence drag-reducing cationic surfactant solution, cetyltrimethyl ammonium chloride (CTAC) /sodium salicylate (NaSal) aqueous solution were measured with ARES rheometer. The concentration and temperature of the solution ranged from  $5 \times 10^{-5}$  to  $2 \times 10^{-4}$  and  $20^\circ\text{C}$  to  $40^\circ\text{C}$ , respectively. The Giesekus model was found to fit the measured shear viscosities well for different temperatures and concentrations of the surfactant solution. The model parameter values obtained by fitting were correlated with temperature at certain solution concentrations, and the relationship between drag reduction and rheological characteristics of the surfactant solution was established. The elongational viscosities of CTAC/NaSal surfactant solution were also experimentally investigated with an opposing jet RFX rheometer.

**Key words:** rheological characteristics; surfactant; drag reduction; Giesekus model

## 引 言

高分子和界面活性剂可降低湍流流动阻力, 在工业管道流动中常用到的 Reynolds 数范围内, 湍

流阻力降低量可高达 80% 以上<sup>[1-3]</sup>。与高分子添加物减阻相比, 界面活性剂溶液比较稳定且受到破坏后容易自身修复而不会降低减阻性能<sup>[4]</sup>, 因而逐渐成为一种很有发展前景的减阻添加物被人们所接

2006-01-11 收到初稿, 2006-04-20 收到修改稿。

联系人: 姚志强。第一作者: 魏进家 (1971—), 男, 博士, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10602043, 50521604, 50536020); 教育部留学回国人员科研启动基金项目。

Received date: 2006-01-11.

Corresponding author: Prof. YAO Zhiqiang. E-mail: yaozq\_kys@126.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (10602043, 50521604, 50536020) and SRF for ROCS, SEM.

受, 并吸引了许多研究者进行界面活性剂减阻特性及减阻机理的实验和理论分析。通过运用直接数值模拟的方法可定量揭示减阻流动与换热特征, 但在动量和能量方程中需要表征溶液剪切应力与应变关系的本构方程。这就要求对界面活性剂溶液的流变特性有较深入的了解以找到或提出适合于界面活性剂溶液的本构关系。由于过去对界面活性剂减阻的工业应用价值重视不够和与高分子溶液相比测量困难等原因, 对界面活性剂溶液的流变特性数据报道较少。最近, 低浓度 ( $3 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ ) 的十六烷基三甲基氯化铵界面活性剂减阻溶液 (CTAC) 已被发现可降低湍流阻力高达 70%~80%<sup>[5-6]</sup>, 是一种非常有希望的减阻剂。本文对低浓度的 CTAC/NaSal 界面活性剂溶液的剪切黏度和拉伸黏度进行了测量分析, 找出了适合于描述该稀薄界面活性剂溶液的本构关系模型, 揭示了界面活性剂减阻与其流变特性的关系。

### 1 实验装置及测量

剪切黏度由美国 Rheometrics Scientific F. E. Ltd. 制造的高级应变控制流变仪 ARES 进行测量。ARES 流变仪结构如图 1 (a) 所示。测量流体填充于双壁同心圆筒所形成的库特环形空间内, 当外圆柱筒转动时, 形成库特流动。通过测量该装置的输入力矩和旋转角速度, 即可得到剪切黏度。该装置的主要结构尺寸列于表 1。液体温度通过德国 Julabo Labortechnik GMBH 公司生产的 Julabo F25 冷却循环装置控制。测量的应变率范围为  $10 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ , 按顺时针和逆时针两个方向进行测量, 测量时间和延迟时间均设为 5 min。在稳态应变扫描测量之前, 测量液体先在剪切应变率  $10 \text{ s}^{-1}$  下预剪切 20~40 min 以使溶液温度达到设定温度。

拉伸黏度的测量在流变学中一直是一个难点。对于高黏度的高分子和界面活性剂溶液, 有一些有效的测量方法如均匀拉伸、收缩流、开式虹吸等<sup>[6]</sup>。但这些方法都不适合稀疏的低黏度界面活性剂溶液。目前最佳的可选测量装置是 Fuller 等<sup>[7]</sup>首次提出的 RFX 流变测量装置。该装置利用一对具有一定间隔的对向喷嘴来产生拉伸流, 结构如图 1 (b) 所示。利用口径为 1、2、3 mm 的喷嘴来产生  $100 \sim 9000 \text{ s}^{-1}$  范围内的拉伸应变率。设定喷嘴之间的间隔与喷嘴口径相等。RFX 装置浸没在测

量溶液之中, 其中一个喷嘴置于可移动的金属臂上, 另一个喷嘴置于力矩平衡传感器上。利用注射泵保持恒定的流量将测试溶液吸入喷嘴从而在喷嘴之间产生拉伸流。利用计算机从力矩平衡传感器上读取数据并转化为拉伸黏度。液体温度通过德国 Julabo Labortechnik GMBH 公司生产的 Julabo F25 冷却循环装置控制。在测量中, 等待、延迟和测量时间分别为 2、2、4 s。实验测量 3 次, 并将平均值作为最终实验测量值。

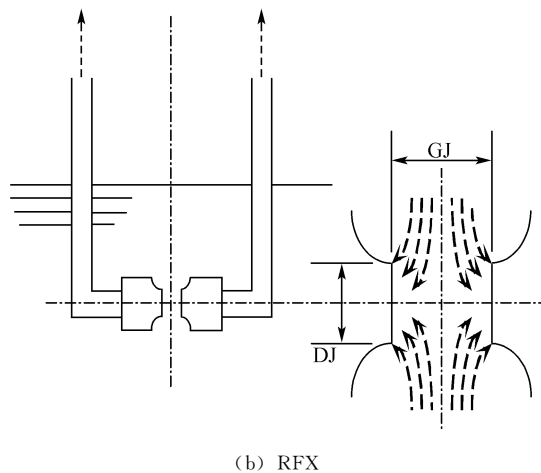
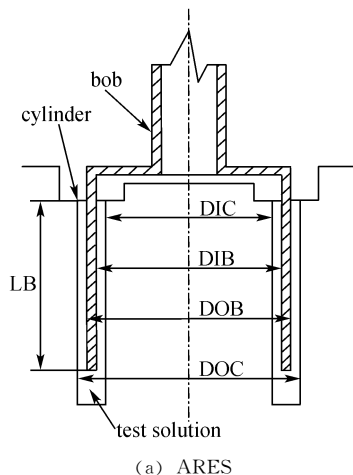


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental apparatus

表 1 流变仪几何尺寸

Table 1 Geometry of rheometer

Rheometer	Dimension
ARES (double wall Couette)	DIC = 27.94 mm; DIB = 29.50 mm; DOB = 32.00 mm; DOC = 34.00 mm; LB = 31.90 mm
RFX (opposing jet)	DJ = 1.0 mm, 2.0 mm, 3.0 mm; GJ = DJ

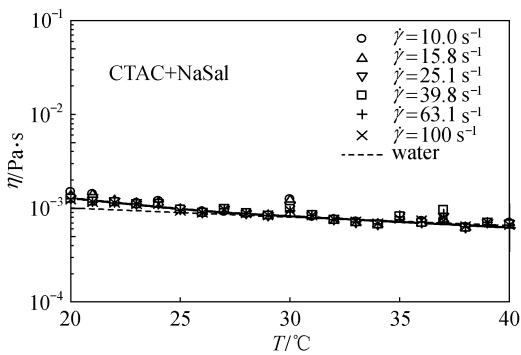
测试流体为CTAC。为了使界面活性剂溶液内引起减阻的网状结构变得更加稳定，溶液中加入等质量浓度的水杨酸钠 (NaSal)。本文中界面活性剂溶液的浓度是指界面活性剂 CTAC 的浓度，分别为  $5 \times 10^{-5}$ 、 $7.5 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-4}$  和  $2 \times 10^{-4}$ ，溶液温度在  $20 \sim 40^\circ\text{C}$  之间。

## 2 实验结果与讨论

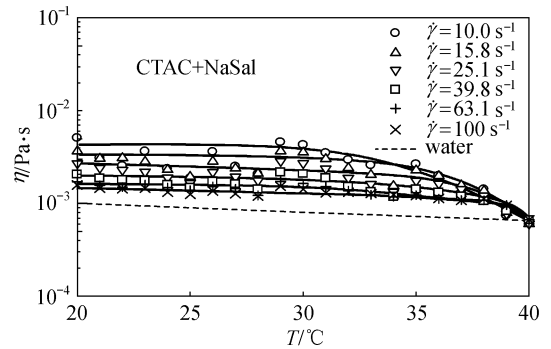
图 2 (a) ~ 图 2 (d) 分别显示了界面活性剂溶液质量分数 ( $C_m$ ) 为  $5 \times 10^{-5}$ 、 $7.5 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-4}$  和  $2 \times 10^{-4}$  时所测得的剪切黏度  $\eta$  与溶液温度  $T$  和剪切率  $\dot{\gamma}$  之间的关系。为了比较，将水的黏度在图中用虚线表示出来。图中实线是不同剪切率下实验数据的最小二乘拟合曲线。从图 2 (a) 可看出，剪切黏度  $\eta$  随温度  $T$  增加而缓慢降低，剪切率  $\dot{\gamma}$  对  $\eta$  的影响非常小且测量的剪切黏度与水的黏度非常接近。因此  $5 \times 10^{-5}$  的界面活性剂溶液在剪切黏度上显示了牛顿流体特性。但是，对于较高浓度情况，如图 2 (b) ~ 图 2 (d) 所示，所有测得

的剪切黏度均比水高；对于一定的剪切率，均存在一个临界温度  $T_c$ 。在临界温度  $T_c$  之上，剪切黏度快速下降至水的黏度值。除  $2 \times 10^{-4}$  的溶液在低剪切率情况外，温度对剪切黏度的影响在  $T_c$  之前并不明显。一般地，在  $T_c$  之前，剪切黏度随剪切率的增加而减小，显示了剪切稀化特征。溶液出现较高的剪切黏度是由于其内部形成了胶束粒子网状构造，而临界温度则是对应于网状结构开始遭到破坏的温度。临界温度  $T_c$  随溶液浓度的增加而降低。在  $C_m = 7.5 \times 10^{-5}$  时为  $38^\circ\text{C}$  且与剪切率无关，但在  $C_m$  为  $1 \times 10^{-4}$  和  $2 \times 10^{-4}$  时与剪切率有关，分别处于  $31 \sim 36^\circ\text{C}$  和  $26 \sim 29^\circ\text{C}$  的范围内。

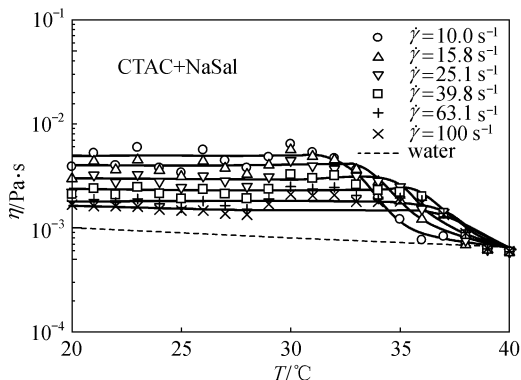
界面活性剂溶液从其流变特性上来说是一种非常复杂的体系。因此简单的线性 Maxwell 模型和准线性 Oldroyd 的流体 B 模型不能充分描述界面活性剂溶液的流变特性。本文选择非线性应力项的 Giesekus 模型来与实验数据进行对比，以考察该模型的适用性。



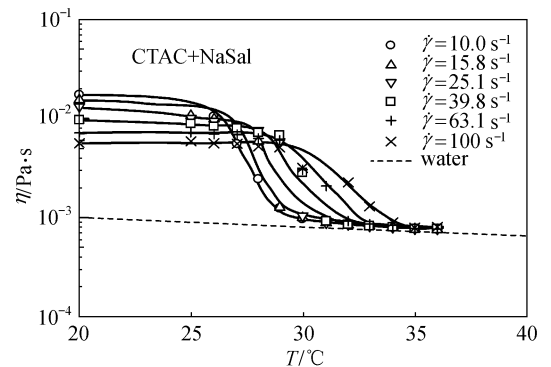
(a)  $C_m = 5 \times 10^{-5}$



(b)  $C_m = 7.5 \times 10^{-5}$



(c)  $C_m = 1 \times 10^{-4}$



(d)  $C_m = 2 \times 10^{-4}$

图 2 剪切黏度与温度的关系

Fig. 2 Shear viscosities versus temperature

Giesekus 推导出的本构方程为<sup>[8]</sup>

$$\tau = \tau_s + \tau_p = \tau_p + \eta_s \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\alpha \frac{\lambda}{\eta_p} \tau_p^2 + \tau_p + \lambda \dot{\tau}_p = \eta_p \dot{\gamma} \quad (2)$$

其中，下角标 s 和 p 分别代表溶剂和界面活性剂。 $\dot{\tau}_p$  为应力  $\tau_p$  的上对流微分。

从上述方程可得到稳态剪切黏度为

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{4(1-\alpha)}{\sqrt{f+1}[\sqrt{f+1} + \sqrt{2(1-2\alpha)}]} \quad (3)$$

其中

$$f = \sqrt{1+16\alpha(1-\alpha)\lambda^2\dot{\gamma}^2} \quad (4)$$

在式 (3) 和式 (4) 中有 3 个参数，松弛时间  $\lambda$ 、零剪切应力黏度  $\eta_0$  和迁移率因子  $\alpha(0 \leq \alpha \leq 1)$ 。当  $\alpha=0$  时，Giesekus 模型就简化为 Maxwell 模型。

图 3 为利用 Giesekus 模型对不同质量分数和温度下的界面活性剂溶液剪切黏度进行最小二乘拟合的结果。从图中可以看出，通过选择合适的模型参数，Giesekus 模型能够很好地拟合实验数据。在 20~28℃ 和  $7.5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$  (质量分数) 范围内，拟合所得的迁移率因子  $\alpha$  是一个非常小的值 (0.003) 且与  $C_m$  和  $T$  无关，但零剪切应力黏度  $\eta_0$  和松弛时间  $\lambda$  是  $C_m$  和  $T$  的函数。图 4 显示了  $\eta_0$  与  $T$  和  $C_m$  的关系。为了比较，水的数据在图 4 中用虚线表示。可以看到与水不同的是溶液的  $\eta_0$  随  $T$  的降低而快速增加， $\eta_0$  随  $C_m$  的增加而单调上升。最高质量分数  $2 \times 10^{-4}$  与  $7.5 \times 10^{-5}$  和  $1 \times 10^{-4}$  相比， $\eta_0$  随  $T$  的减少而增加得更快，从而导致了图 2 (b)~图 2 (d) 中的较小临界温度。图 5 显示了  $\lambda$  与  $T$  和  $C_m$  的关系。 $\lambda$  如同  $\eta_0$  一样随  $T$  的降低而快速上升，但它先随  $C_m$  的增加而增加，当  $C_m > 1 \times 10^{-4}$  时，又随  $C_m$  的增加而降低。松弛时间  $\lambda$  ( $\lambda = \eta_0/G$ ,  $G$  为模量) 可用于描述界面活性剂溶液的黏弹性，黏弹性随  $\lambda$  的增加而增大。对于虎克弹性固体来说， $\lambda$  为无限大；对于牛顿黏性流体来说， $\lambda=0$ 。从图 5 可以看出本文研究的界面活性剂溶液的  $\lambda$  介于 0.1~1.0 s 之间且随温度降低而增大。因此，黏弹性随温度降低而升高，导致低温下较大的减阻性能。对减阻 Giesekus 流体的直接数值模拟也表明了减阻值随  $\lambda$  的增加而上升<sup>[9-10]</sup>。 $\eta_0$  和  $\lambda$  在  $C_m$  为  $7.5 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-4}$  和  $2 \times 10^{-4}$  时与温度的指数关联式列于表 2 中。

图 6 显示了实测剪切黏度与 Giesekus 模型预测值的比较。不同温度和浓度下的模型参数  $\eta_0$  和  $\lambda$

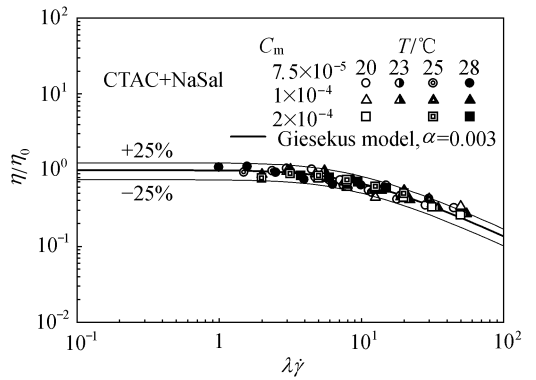


图 3 实测剪切黏度与 Giesekus 模型比较  
Fig. 3 Comparison of Giesekus model with measured shear viscosities

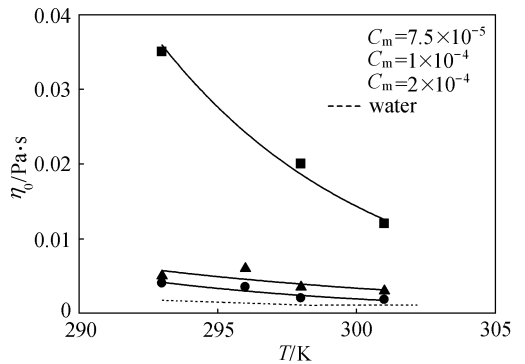


图 4  $\eta_0$  与  $T$  和  $C_m$  的关系  
Fig. 4 Relationship of  $\eta_0$  with  $T$  and  $C_m$

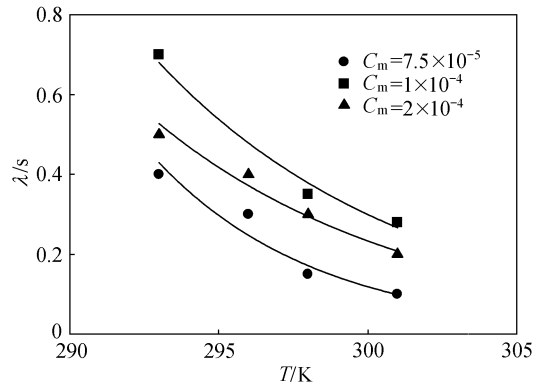


图 5  $\lambda$  与  $T$  和  $C_m$  的关系  
Fig. 5 Relationship of  $\lambda$  with  $T$  and  $C_m$

从表 2 所列的关联式得到。从图 6 中可以看出有 70% 的数据与 Giesekus 模型预测的偏差在  $\pm 27.3\%$  之内。因此，Giesekus 模型可用于描述在 20~30℃、 $7.5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$  范围内的界面活性剂 CTAC/NaSal 水溶液的剪切黏度。本文所得的  $\eta_0$  和  $\lambda$  关联式可为 CTAC/NaSal 减阻流的直接数值模拟提供合适的模型参数。

表 2 不同  $C_m$  下  $\eta_0$  与  $\lambda$  的关联式

Table 2 Correlations of  $\eta_0$  with  $\lambda$  and  $T$  for different  $C_m$

$C_m$	$\eta_0$ / Pa · s	$\lambda$ / s
$7.5 \times 10^{-5}$	$4.62 \times 10^{11} \exp(-0.1104T)$	$9.55 \times 10^{22} \exp(-0.1835T)$
$1 \times 10^{-4}$	$2.64 \times 10^7 \exp(-0.07595T)$	$5.24 \times 10^{14} \exp(-0.1163T)$
$2 \times 10^{-4}$	$1.99 \times 10^{-15} \exp(-0.1316T)$	$3.28 \times 10^{14} \exp(-0.1170T)$

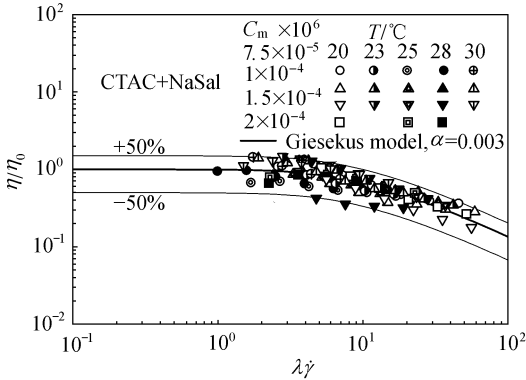


图 6 Giesekus 模型的预测

Fig. 6 Prediction of Giesekus model

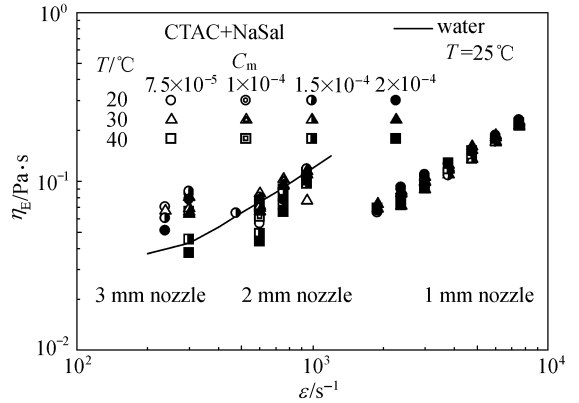


图 7 拉伸黏度与拉伸率的关系

Fig. 7 Elongational viscosities versus elongation rate

拉伸黏度可由施加在对向喷嘴流变仪 RFX 的固定喷嘴臂上的力算出。力传感器的满量程为 1.3 g。假设测量误差为满量程的 1/1000，则在力测量中小于 0.01 g 的数据将在数据整理中被剔除。图 7 为实测拉伸黏度  $\eta_E$  在  $C_m$  为  $7.5 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $1.5 \times 10^{-4}$  和  $2 \times 10^{-4}$  时与拉伸率  $\dot{\epsilon}$  和温度  $T$  的关系，利用口径为 1、2、3 mm 的喷嘴来产生  $100 \sim 9000 \text{ s}^{-1}$  范围内的拉伸应变率。喷嘴口径越小，所得拉伸率就越大。从图中可以看出，拉伸黏度在一定程度上受喷嘴尺寸的影响。这可能是由于低浓度界面活性剂溶液具有非常复杂的流变特性，测量本身往往会引起测试样品的性能变化。温度对拉伸黏度在大的拉伸率下的影响很小。在小拉伸率时，拉伸黏度随温度增加而降低。浓度对拉伸黏度的影响也很小。为了比较，图 7 也给出了 RFX 所测得的水的数据。可以看出，所测界面活性剂溶液与水的拉伸黏度没有明显的差别。对于水得到的拉伸黏度与拉伸率有关，这是不合理的。众所周知，RFX 只局限于测量一定范围内的低黏度液体。Dontula 等<sup>[11]</sup>建议 RFX 只可用来作为测定溶液拉伸黏度的定性指标而不能获得定量数据。因此，如何能够精确定量测量低剪切黏度下界面活性剂的拉伸黏度并确定其与减阻现象的联系还是目前面临的一个挑战。

### 3 结 论

- (1) Giesekus 模型可用于描述在  $20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $7.5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ （质量浓度）范围内的界面活性剂 CTAC/NaSal 水溶液的剪切黏度。
- (2) 通过实验数据拟合所得的  $\eta_0$  和  $\lambda$  与温度关系可定性揭示减阻现象，其关联式可为 CTAC/NaSal 减阻流的直接数值模拟提供合适的模型参数。
- (3) 利用 RFX 对界面活性剂 CTAC/NaSal 水溶液和水的拉伸黏度进行测量和对比表明，精确定量地测量低剪切黏度下界面活性剂的拉伸黏度还是一个亟待解决的问题。

### References

- [1] Li P W, Kawaguchi Y, Yabe A. Transitional heat transfer and turbulent characteristics of drag-reducing flow through a contracted channel. *Enhanced Heat Transfer*, 2001, **8**: 23-40
- [2] Li P W, Kawaguchi Y, Daisaka Y, Yabe A, Hishida A, Maeda M. Heat transfer enhancement to the drag-reducing flow of surfactant solution in two-dimensional channel with mesh-screen inserts at the inlet. *ASME Journal of Heat Transfer*, 2001, **123**: 779-789
- [3] Li F C, Wang D Z, Kawaguchi Y, Hishida K. Simultaneous measurement of velocity and temperature

- fluctuations in thermal boundary layer in a drag-reducing surfactant solution flow. *Experiments in Fluids*, 2004, **36**: 131-140
- [4] Ohlendorf D, Interthal W, Hoffmann H. Surfactant system for drag reduction: physic-chemical properties and rheological behavior. *Rheologica Acta*, 1986, **25**: 468-486
- [5] Yu B, Li F C, Kawaguchi Y. Numerical and experimental investigation of turbulent characteristics in a drag-reducing flow with surfactant additives. *Int. J. Heat Fluid Flow*, 2004, **25**: 961-974
- [6] Lu B. Characterization of drag-reducing surfactant systems by rheology and flow birefringence measurements [D]. Ohio: The Ohio State University, 1997
- [7] Fuller G G, Cathey C A, Hubbard B, Zebrowski B E. Experimental viscosity measurements for low-viscosity fluids. *Journal of Rheology*, 1987, **31**: 235-249
- [8] Giesekus H. A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1982, **11**: 69-109
- [9] Yu B, Kawaguchi Y. Effect of Weissenberg number on the flow structure; DNS study of the drag-reducing Giesekus fluid flow with MINMOD scheme//The 5th International Symposium on Engineering Turbulence Modelling and Experiments. Mallorca, Spain, 2002: 617-626
- [10] Yu B, Kawaguchi Y, Takagi S, Matsumoto Y. Numerical investigation on turbulent structures in a drag-reducing flow with surfactant additives in a 2D channel—comparison of artificial diffusion scheme and MINMOD scheme//The 5th JSME-KSME Fluids Engineering Conference. Nagoya, Japan, 2002
- [11] Dontula P, Pasquali M, Scriven L E, Macosko C W. Can extensional viscosity be measured with opposed nozzle devices? *Rheologica Acta*, 1997, **36**: 429-448