

# 玉米油乳化液的相转换特性

张 军<sup>1</sup>, 张园春<sup>2</sup>, 陈怀民<sup>1</sup>

(1. 集美大学机械与能源工程学院, 福建省清洁燃烧与能源高效利用工程技术研究中心, 福建 厦门 361021;

2. 长庆油田分公司勘探开发研究院, 陕西 西安 710181)

**[摘要]** 针对食品工程中油水分离及油污处理, 对玉米油水乳化液相转换时的物理性质进行了试验测试, 分析了含水率对乳化液性质的影响。试验表明: 随着含水率增大, 黏度先升高然后下降, 黏度的最大值大约出现在含水率为 40%~50% 的范围内; 当含水率小于 40% 时, 乳化液的电导率几乎为 0, 此时为油包水 (W/O) 乳化液, 随后电导率随着含水率的增大而增大。黏度与电导率的变化规律表明玉米油乳化液发生相转换的区域在含水率为 40%~45% 的范围。W/O 乳化液平均粒径也随含水率的增大而增大。同时还采用耗散粒子动力学方法 (dissipative particle dynamics) 对不同含水率乳化液的形态进行了模拟, 揭示了乳化液形态的演变及相转换时的介观特性。

**[关键词]** 油水乳化液; 相转换; 耗散粒子动力学; 模拟

**[中图分类号]** TQ 027

## Phase Inversion of Corn Oil Emulsion

ZHANG Jun<sup>1</sup>, ZHANG Yuanchun<sup>2</sup>, CHEN Huaimin<sup>1</sup>

(1. Cleaning Combustion and Energy Utilization Research Center of Fujian Province, College of Mechanical and

Energy Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. Research Institute of Changqing Oil Exploration and Development, Xi'an 710018, China;)

**Abstract:** For the purposes of oil-water separation and treatment of waste oil in food engineering, the physical properties of the corn oil-water emulsion during phase inversion process were tested and the effect of water cut on emulsion properties was analyzed. Results showed that with the increase of water cut, the emulsion viscosity increases firstly and then decreased. The maximum viscosity appeared when the moisture content range from 40% to 50%. The emulsion electric conductivity was almost zero when the moisture content was less than 40%, and then the conductivity increase with moisture content increase. The variations of viscosity and conductivity indicated that the phase inversion occurred when the moisture content range from 40% to 45%. The droplet size also increases until the moisture content reached 40%. In addition, the dissipative particle dynamics approach was used to simulate the morphology of oil and water emulsion and some mesoscopic features during phase inversion process were revealed.

**Keywords:** oil-water emulsion; phase inversion; dissipative particle dynamics; simulation

**[收稿日期]** 2016-02-03

**[修回日期]** 2016-03-15

**[基金项目]** 福建省高校专项 (JK2012027); 福建省科技计划项目 (2014H6019); 福建省自然科学基金资助项目 (2014J05062)

**[作者简介]** 张军 (1966—), 男, 副教授, 博士, 从事多相流动方向研究。

## 0 引言

油水乳化液是由互不相溶的油和水在乳化剂的作用下，形成的较为稳定的分散体系，其中一相（离散相）以微小液滴的形式分散于另一相（连续相中）。乳化液一般有 2 种常见形态，即油包水乳化液（W/O）和水包油乳化液（O/W）。乳化液的相转换（phase inversion）是指在一定条件下，离散相转换为连续相或连续相转换为离散相的现象，即 W/O 与 O/W 之间的形态变化<sup>[1-2]</sup>。由于相转化会使得乳化液的性质发生较大变化，因此，相转化技术已广泛应用于食品、建材、医药制品中<sup>[1-6]</sup>。在油水分离及污油（W/O 乳化液）和污水（O/W）处理时，对于不同形态乳化液需采取不同的技术，这就必然涉及到乳化液的相转换问题<sup>[7-8]</sup>。如文献 [9] 对高温高压油水乳化液相转换时黏度预测进行了实验研究；文献 [10] 则采用测试乳化液流动压降的方法，建立乳化液黏度计算模型，并确定了乳化液发生相转换时的含水率；文献 [11] 则对水/甲醇和柴油三元乳化液的黏度进行了实验测试，并分析了含水率对乳化液黏度的影响；文献 [12-13] 对相转换技术制备纳米乳化液的应用进行了研究，并对纳米乳化液粒径分布及稳定性进行了分析。这些研究多是关注乳化液相转化技术的应用，或是关注含水率对不同类型乳化液黏度影响及相转换时的黏度变化。而对乳化液相转换过程的有关理论模拟还相对较少，仅有文献 [14-15] 等利用突变理论（catastrophe theory）对油水系统的稳定性进行了研究，并对相突变过程进行了定性描述；文献 [16] 对向日葵油-卵磷脂-水乳化液的突变转相（catastrophic phase inversion）进行了实验研究，对温度、盐度及油水比等对相突变的影响进行了分析，解释了一些相突变的动力学特性，但总体而言，该方法与实验结果差距较大，并且也不尽直观。

近些年来，基于耗散粒子动力学方法在微流体模拟中得到广泛应用<sup>[17-19]</sup>，目前已成为模拟复杂流体（如多相流、聚合物、胶体溶液等）微介观形态的有力工具之一<sup>[20-24]</sup>。为此，本文对玉米油乳化液的相转化中的黏度、电导率、离散相滴径等物理性质变化进行综合的测试分析，并采用耗散粒子动力学方法对相转换过程进行了介观模拟，以揭示相转换时乳化液形态的演变规律，为乳化液相转换的预测及乳化液类型识别提供一定的参考依据。

## 1 玉米油乳化液相转换时物理性质试验测试

### 1.1 材料与方法

分别以玉米油、水为介质，用羊毛脂为添加剂（添加量约为 500 mg/L），在室温下以 200 r/min 速度搅拌 0.5 h，制备不同含水率的油水乳化液。乳化液的黏度用 NDJ-7 型旋转黏度计（测量误差在  $\pm 5\%$  以内）测试，电导率采用 DDS-320 型精密电导率仪（准确度为 0.5%）测试，离散相滴径用 Winner 99 显微颗粒图像分析仪（图象分辨率达  $0.1 \mu\text{m}/\text{pixel}$ ）测试。玉米油的主要物性参数为：黏度  $34.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，密度  $912 \text{ kg}/\text{m}^3$ ，表面张力  $0.0312 \text{ N}/\text{m}$ 。

### 1.2 试验结果及分析

采用 1.1 中的测试方法及仪器对乳化液测试不同含水率时的物理性质。图 1 为不同含水率时的乳化液显微照片。图 1a、图 1b 为油包水（W/O）乳化液，图 1c 为水包油（O/W）乳化液。当含水率  $\varphi_w$  为 10% 时，离散滴较小，在空间分散性也较好；当含水率达到 30% 时，离散滴有所增大，离散滴之间的间距变小（有些滴有聚合的趋势），空间分散性变坏；当含水率为 80% 时，水为离散滴，滴间距变大，空间分散性也变好。

图 2 为试验测得的乳化液平均粒径  $D$  与含水率  $\varphi_w$  的关系，本次试验只测试了 W/O 乳化液的粒径。图 2 表明，W/O 乳化液的平均滴径随含水率的增大而增大。这主要是因为含水率增大，将水破碎成水滴的破碎能量的需求也大，而本文所有乳化液制备时的机械搅拌速度均一致，因此，含水率越高，破碎所获得的离散滴也就越大。

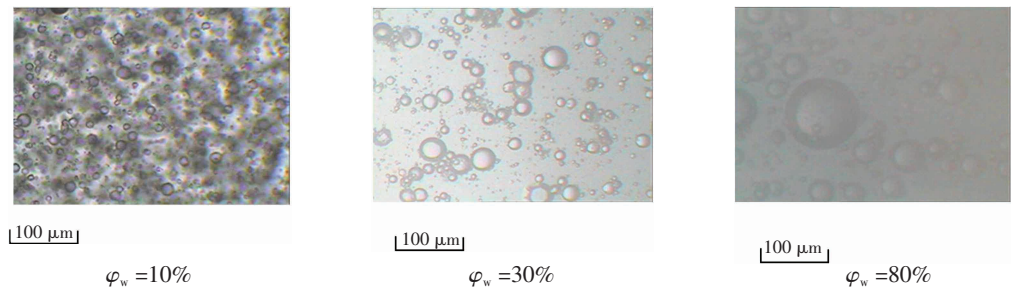


图 1 玉米油乳化液显微照片

Fig.1 Micrographs of corn oil-water emulsion

图 3 及图 4 分别为测得的乳化液黏度  $\mu$  及电导率  $k$  与含水率  $\varphi_w$  的关系。乳化液的黏度不仅与油水两相介质黏度有关, 也与两者含量有关。由于油和水的黏度差别较大, 油水乳化液由于连续相的不同, 使得 W/O 乳化液的黏度要比 O/W 乳化液的黏度高。在相转换点附近, 由于离散液滴浓度很高, 液滴之间碰撞概率更大, 使黏度达到一个峰值。由图 3 可见, 随着含水率的增大, 黏度先增大后减小, 在相转换附近黏度达到最大值 (约 188 mPa · s)。图 3 表明, 本文所制备的玉米油乳化液在含水率为 40% ~ 50% 时, 发生相转换。因此, 含水率小于 40% 时, 为 W/O 乳化液; 含水率大于 50% 时, 为 O/W 乳化液。相对而言, O/W 乳化液的黏度要比 W/O 乳化液黏度更低些。由于油水两相电导率差异极大 (油为绝缘体, 水为导体), 因此电导率的大小能表征乳化液的类型。从电导率的变化规律来看, 当含水率小于 40% 时, 由于此时为 W/O 乳化液, 连续相为油, 油为绝缘体, 故此电导率几乎为 0; 含水率在 40% ~ 60% 范围内, 电导率有所增大; 含水率大于 60% 时, 电导率会急剧增大, 因为此时水已彻底变为连续相。图 3 及图 4 还表明, 采用黏度及电导率相结合的测试方法, 能够较为准确地判断乳化液的相转换区域。

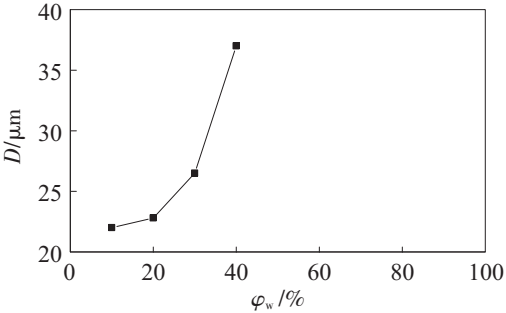


图 2 乳化液平均粒径与含水率的关系

Fig.2 Relationship of average droplet size and moisture content

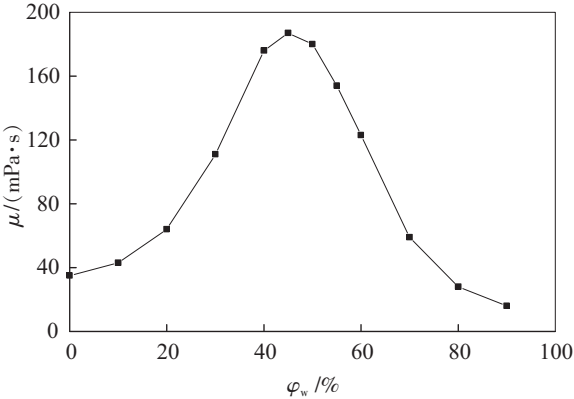


图 3 乳化液黏度与含水率的关系

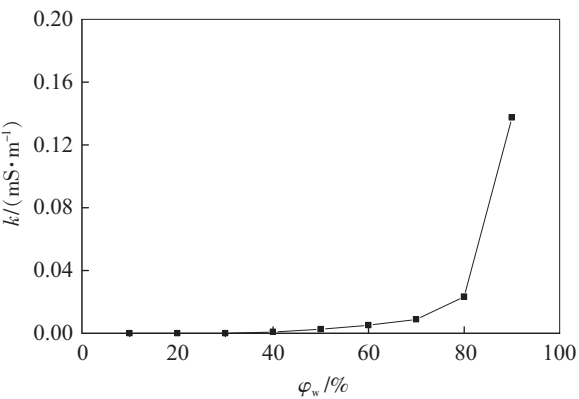


图 4 乳化液电导率与含水率的关系

Fig.3 Relationship of viscosity and moisture content

Fig.4 Relationship of electric conductivity and moisture content

2 相转换过程的介观模拟

2.1 模拟模型

为了直观揭示乳化液的相转换特性, 本文采用耗散粒子动力学的方法对乳化液的形态及相转换过程进行了介观模拟。根据耗散粒子动力学 (dissipative particle dynamics, DPD), 流体由许多粒子构成, 任一粒子  $i$  随时间的演变可由牛顿运动方程表征为:

$$d\mathbf{r}_i/dt = \mathbf{v}_i, \quad (1)$$

$$d\mathbf{v}_i/dt = \mathbf{f}_i, \quad (2)$$

其中  $t$  为时间;  $\mathbf{r}$  为粒子位移;  $\mathbf{v}$  为粒子速度;  $\mathbf{f}$  为粒子所受力, 它包含 3 种粒子间的成对作用力, 即保守力  $\mathbf{F}_{ij}^C$ 、耗散力  $\mathbf{F}_{ij}^D$  及随机力  $\mathbf{F}_{ij}^R$ , 故可表达为:

$$\mathbf{f}_i = \sum_{i \neq j} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R) \quad (3)$$

保守力可表达为:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - \gamma_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} & (\gamma_{ij} < \gamma_c) \\ 0 & (\gamma_{ij} \geq \gamma_c) \end{cases} \quad (4)$$

其中:  $\mathbf{r}_{ij}$  表示  $i$  粒子和  $j$  粒子间的位置向量, 即  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ;  $\gamma_{ij}$  为  $i$  粒子和  $j$  间的距离,  $\gamma_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ ;  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  为  $\mathbf{r}_{ij}$  的单位向量,  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}|$ ;  $\gamma_c$  为截断半径, 当两粒子间距离  $\gamma_{ij}$  大于  $\gamma_c$  时, 粒子间作用力忽略;  $a_{ij}$  为粒子  $i$  和粒子  $j$  间最大斥力强度。

耗散力和随机力可分别表达如下:

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma\omega_D(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (5)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma\omega_R\xi_{ij}\Delta t^{-1/2}\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (6)$$

其中  $\xi_{ij}$  是均值为 0, 方差为 1 的高斯分布的随机数;  $\mathbf{v}_{ij}$  为  $i$  粒子和  $j$  粒子间的相对速度,  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ ;  $\Delta t$  为时间步长,  $\gamma$  和  $\sigma$  分别为耗散力强度和随机力强度,  $\omega_D$  和  $\omega_R$  为权重函数, 它们必须满足耗散涨落理论<sup>[24-26]</sup>:

$$\omega_D = \omega_R^2 \quad (7)$$

$$\gamma = \sigma^2/2K_B T \quad (8)$$

其中  $K_B T$  为 DPD 系统温度, 权重函数采用 Groot<sup>[18]</sup> 的表达式:

$$\omega_D = \omega_R^2 = \begin{cases} (1 - \gamma_{ij})^2 & (\gamma_{ij} < \gamma_c) \\ 0 & (\gamma_{ij} \geq \gamma_c) \end{cases} \quad (9)$$

对于两相不相溶的流体, Groot 等给出两种流体之间的保守力系数  $a$  与 Flory-Huggins 关系式中  $x$  参数的关系。模拟时采用不同的排斥力强度  $a_{ij}$  来区分油水不同流体, 其中油粒子和油粒子之间排斥力强度取为 25, 水粒子之间取为 50, 水粒子和油粒子之间取为 150。随机力强度  $\sigma$  取为 3, 耗散力强度  $\gamma$  取为 4.5。模拟时算法采用速度修正 Verlet 算法<sup>[18]</sup>, 时间步长  $\Delta t$  取为 0.01。

## 2.2 模拟结果

按照 2.1 模型、算法及参数取值, 计算了 3 种含水率时的乳化液形态, 每种情况下迭代 3000 次。图 5 为模拟结果。图 5a 在  $12 \times 12$  的空间 (DPD 无量纲长度, 以下参数均为无量纲参数) 布置了 961 个流体粒子, 其中油粒子 701 个, 含水率约为 27%, 图 5b 在  $13.2 \times 13.2$  空间布置了 1156 个流体粒子, 其中油粒子为 626 个, 含水率约为 45%; 图 5c 在  $12 \times 12$  空间布置了 961 个流体粒子, 其中油粒子为 405, 含水率约为 58%。3 种情况下的流体密度 (单位面积的粒子数) 均为 6.6 个。模拟时计算空间的上下左右边界均采用周期性边界条件。假定初始时刻, 水为连续相, 油为 9 个离散的油滴 (图 5 中黑色粒子, 油滴尺寸稍有差异), 则图 5 揭示了不同时刻油水形态的演变。从图 5a 来看, 当含水率为 27% 时, 虽然初始时刻油为离散滴, 但随着时间的推移, 油滴之间的水会逐渐形成离散水滴, 而油滴将聚合形成连续相, 当时间达到 30 时, 系统达到稳定, 形成稳定的油包水乳化液。当含水率为 45% 时 (见图 5b), 随着时间的推移, 油滴间的水形成水滴, 油滴也会聚合形成连续相, 但仍有部分水以连续相的形式存在, 此时实际处于油包水与水包油的相转换过渡阶段。当含水率达到 58% 时 (见图 5c), 随着时间推移, 油滴虽然时有聚合及破碎出现, 但由于含水率较高, 油始终以离散滴形式分散在连续相水中。这 3 个图直观演示了不同含水率时乳化液的形态及相转换过程。

本次模拟仅考虑了油水两相系统, 未考虑乳化剂的作用, 但对于揭示乳化液的相转换特性及不同含水率下乳化液形态演变仍有一定参考意义。

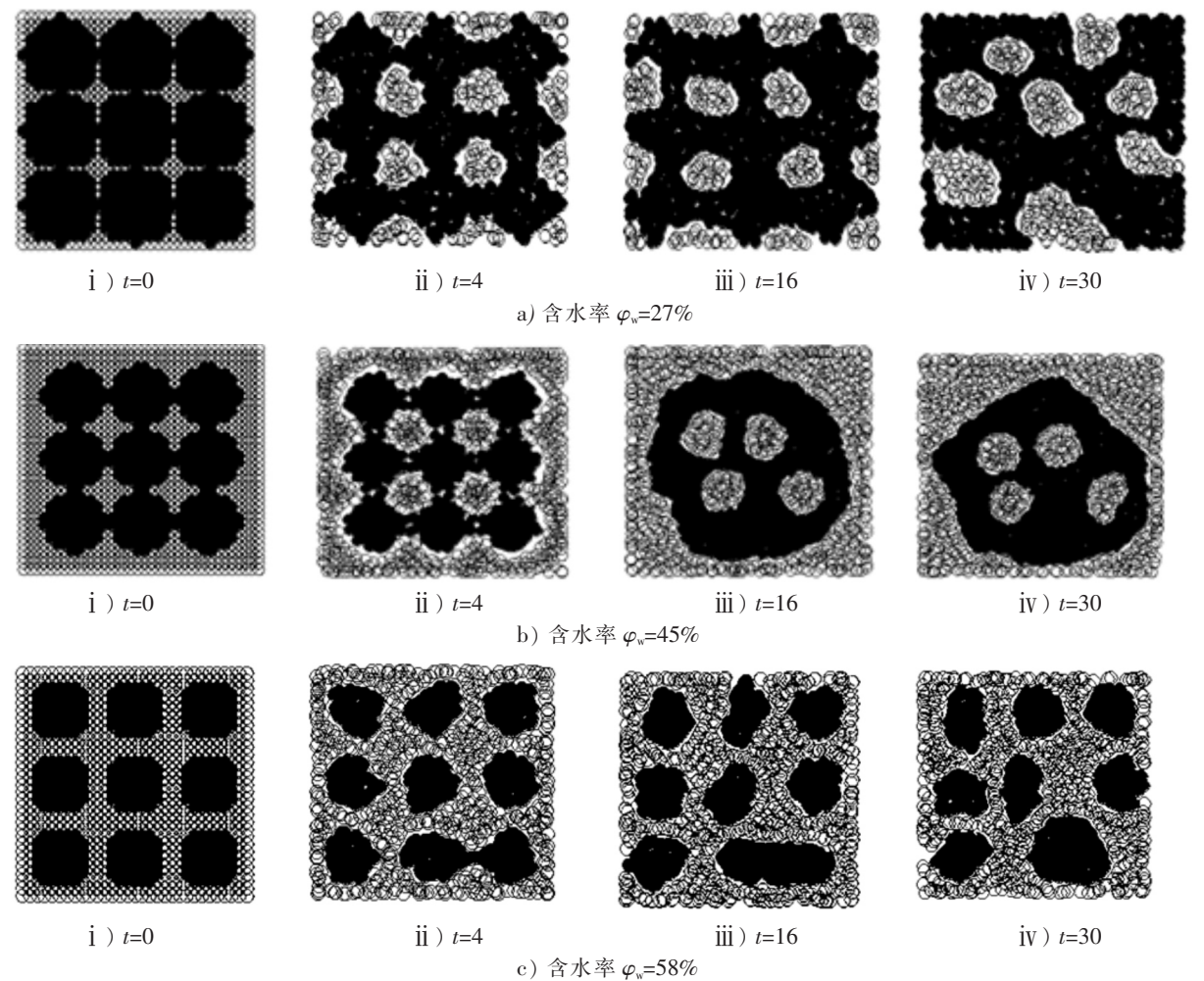


图5 不同含水率乳化液的形态  
Fig.5 Morphologies of emulsion under different water cuts

3 结论

通过对玉米油乳化液不同含水率的物理参数测试, 结合两相形态的介观模拟, 发现: 在含水率处于40%~45%区域时, 玉米油乳化液将出现相转换。发生相转换时, 乳化液的物理性质会发生急剧变化。随着含水率增大, 黏度先升高然后下降, 黏度的最大值大约出现在含水率为40%~45%的范围内; 当含水率小于40%时, 乳化液的电导率为0, 随后, 电导率随着含水率的增大而增大。黏度与电导率的变化规律表明玉米油乳化液发生相转换的区域在含水率为40%~45%的范围。W/O 乳化液平均滴径也随含水率的增大而增大, 在相转换区域附近达到最大。显然, 本研究对乳化液物理参数综合测试的结果对于合成油及食品加工处理中乳化液的突变相转换点的准确判别有一定的借鉴作用。耗散粒子动力学在一定程度上可对相转换的出现进行预测, 并能直观演示相转换过程中乳化液的形态变化, 这对于理解相转换中两相的相互作用及相含率对相转换的影响也具有一定的学术意义。

[ 参考文献 ]

[1] 李传宪, 杨飞. 乳状液的转相特性研究 [J]. 化学进展, 2009, 21(6): 1124-1133.  
[2] 董英, 林琳, 徐自明. 米糠油生物柴油-水乳化油的稳定性及燃料性能 [J]. 农业机械学报, 2008, 39(3): 32-  
<http://xuebaobangong.jmu.edu.cn/zkb>

36.

- [3] 曾友明, 丁泉水. 牛乳饮品中乳化剂的作用机理及其选用原则 [J]. 中国食品添加剂, 2003(5): 58-61.
- [4] 郑敏英, 刘峰, 刘杨, 等. 鱼油微乳液的制备与特性研究 [J]. 食品与药品, 2011, 13(1): 14-18.
- [5] 王忠合, 朱俊晨, 陈惠音. 双层原花青素微胶囊的试验研究 [J]. 食品科学, 2007, 28(1): 102-106.
- [6] 徐琼, 姚晓琳, 王娜娜, 等. 共轭亚油酸水包油型乳液的物理化学稳定性 [J]. 农业工程学报, 2013, 29(11): 270-277.
- [7] 张军, 郑捷庆. 玉米油乳液电破乳时离散液滴的电聚结和电分散特性 [J]. 农业工程学报, 2010, 26(7): 374-379.
- [8] MARTINE LEFSAKER. Characterization of alkyd emulsions [M]. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2013.
- [9] 秦积舜, 张星, 耿宏章, 等. 油水乳化转相黏度预测试验研究 [J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(4): 132-135.
- [10] 胡志华, 刘磊, 周芳德, 等. 油水两相乳化液流动特性的实验研究 [J]. 上海交通大学学报, 2005, 39(2): 314-316.
- [11] 盛宏至, 张宏策, 吴东垠, 等. 水/甲醇和柴油乳化液的黏度特性实验研究 [J]. 燃烧科学与技术, 2004, 10(3): 202-206.
- [12] FERNANDEZ P, ANDRÉ V, RIEGER J, et al. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 251(1): 53-58. DOI:10.1016/j.colsurfa.2004.09.029.
- [13] EE S L, DUAN X, LIEW J, et al. Droplet size and stability of nano-emulsions produced by the temperature phase inversion method [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1): 626-631. DOI:10.1016/j.cej.2007.12.016.
- [14] VAESSEN G E J, STEIN H N. The applicability of catastrophe theory to emulsion phase inversion [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 176(2): 378-387. DOI:10.1006/jcis.1995.9954.
- [15] SMITH D H, LIM K H. An experimental test of catastrophe and critical-scaling theories of emulsion inversion [J]. Langmuir, 1990, 6(6): 1071-1077. DOI:10.1021/la00096a008.
- [16] THAKUR R K, VILLETTE C, AUBRY J M, et al. Dynamic emulsification and catastrophic phase inversion of lecithin-based emulsions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 315(1): 285-293. DOI:10.1016/j.colsurfa.2007.08.017.
- [17] HOOGERBRUGGE P J, KOELMAN J. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics [J]. EPL (Europhysics Letters), 1992, 19(3): 155-160. DOI:10.1209/0295-5075/19/3/001.
- [18] GROOT R D, WARREN P B. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation [J]. The Journal of Chemical Physics, 1997, 107: 4423-4435. DOI:10.1063/1.474784.
- [19] WILLEMSSEN S M, VLUGT T J H, HOEFSLOOT H C J, et al. Combining dissipative particle dynamics and Monte Carlo techniques [J]. Journal of Computational Physics, 1998, 147(2): 507-517. DOI:10.1006/jcph.1998.6099.
- [20] MARTYS N S. Study of a dissipative particle dynamics based approach for modeling suspensions [J]. Journal of Rheology, 2005, 49: 401-424. DOI:10.1122/1.1849187.
- [21] LIU M, MEAKIN P, HUANG H. Dissipative particle dynamics simulation of multiphase fluid flow in microchannels and microchannel networks [J]. Physics of Fluids (1994-present), 2007, 19(3): 033302. DOI:10.1063/1.2717182.
- [22] MOEENDARBARY E, NG T Y, ZANGENEH M. Dissipative particle dynamics: introduction, methodology and complex fluid applications—a review [J]. International Journal of Applied Mechanics, 2009, 1(4): 737-763. DOI:10.1142/S1758825109000381.
- [23] 梁晓艳, 廖黎琼, 付一政, 等. PA6/PPS 共混物介观形貌的 DPD 模拟 [J]. 分子科学学报, 2012, 28(2): 162-166.
- [24] 郭营艳. 表面活性剂在油水界面上聚集行为的介观模拟研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [25] 李小波, 刘曰武, 李树蛟, 等. 乳化和润湿反转现象的耗散粒子动力学研究 [J]. 石油学报, 2009, 30(2): 259-266.
- [26] ESPANOL P, WARREN P. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics [J]. EPL (Europhysics Letters), 1995, 30(4): 191-196. DOI:10.1209/0295-5075/30/4/001.

(责任编辑 朱雪莲 英文审校 马 英)