# 表面光散射法高黏度流体黏度测量机理

赵贯甲1,毕胜山2,吴江涛2

<sup>1</sup>太原理工大学电气与动力工程学院,山西太原 030024; <sup>2</sup>西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室,陕西西安 710049

**摘要** 理论上求解了高黏度流体表面波的色散方程,发现此类表面波随无量纲数Y值增大,存在一极值点Y≈ 0.145,跨越该点时表面波的弛豫特征由指数衰减转变为振荡衰减,同时流体表面波的色散方程也发生根本变化。为了验证上述推论的正确性,利用表面光散射法研究了温度在286.27~373.32K范围内时高黏度流体邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)的弛豫特征和黏一温特性。结果表明:Y值随温度升高而减小,当Y<0.145时,表面波以指数形式衰减且不传播,此时黏度测量值与文献值的平均偏差不超过±1.5%;当Y>0.145时,表面波以振荡衰减形式传播,此时黏度测量值与文献值的平均偏差不超过±2%;当Y→0.145时,黏度测量偏差急剧增大,不能可靠地获得流体黏度。研究结果有助于认识高黏度流体表面波的弛豫特征,为利用表面光散射法精确、可靠地测量高黏度流体黏度奠定了基础。

关键词 表面光学;表面光散射;表面波;黏度 中图分类号 TK121 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201737.0424001

## Measurement Principles of Viscosity of High Viscous Fluids with Surface Light Scattering Method

Zhao Guanjia<sup>1</sup>, Bi Shengshan<sup>2</sup>, Wu Jiangtao<sup>2</sup>

<sup>1</sup> College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China; <sup>2</sup> MOE Key Laboratory of Thermal-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University,

Xi'an, Shaanxi 710049, China

Abstract The present work solves the dispersion equation for high viscous fluid surface waves. It is found that the relaxation characteristics of surface waves change from exponential decay to oscillation decay, and the dispersion equation for fluid surface waves makes a fundamental change when the waves step over the extreme point ( $Y \approx 0.145$ ) with the increasing of dimensionless number Y. To verify the correctness of the proposed result, the relaxation and viscosity-temperature characteristics of fluid di iso decyl phthalate (DIDP) with high viscosity fluid by using surface light scattering method while the temperature is in the range of 286.27-373.32 K. The results show that Y value decreases with the increase of the temperature. When Y < 0.145, surface waves decay in exponential form and do not spread. The average deviation of measured viscosity and the viscosity in the reference is within  $\pm 1.5\%$ . When Y > 0.145, surface waves spread with oscillation decay form. The average deviation increases sharply, and we cannot get reliable fluid viscosity. The present work will be helpful to understand the relaxation characteristics of high viscous fluid surface wave and offer the theoretical background for accurate and reliable measurement of the viscosity of high viscous fluid with surface light scattering method.

Key words surface optics; surface light scattering; surface wave; viscosity

OCIS codes 240.6690 ; 040.2840; 040.378

E-mail: xjtuthermo@foxmail.com

收稿日期: 2016-09-23; 收到修改稿日期: 2016-12-20

基金项目:国家自然科学基金(51506140,21276142)

作者简介:赵贯甲(1984—),男,博士,讲师,主要从事热力学和激光热物性方面的研究。

## 1 引 言

黏度是流体工质的输运性质,表征其内摩擦力的大小。在很多工业设备设计和化工工艺流程优化的过程中,流体工质的黏度都是重要基础数据,其精度直接影响工业设备的制造成本和将来的运行成本。尤其对于石油、吸附式制冷等行业所关心的流体(如高碳烷烃和吸收剂等)往往具有较高的黏度,而要在较宽的温度范围内快速、准确地获取这些流体的黏度或黏-温变化规律很难。传统的黏度测量方法大多采用相对测量方法,如毛细管法、振动盘法和振动弦法等,这些方法往往具有很多限制:首先,这些方法需要采用标准物质去标定,例如毛细管法需要在整个测量的温区标定毛细常数,一方面标准物质数据的不确定度会直接影响测量精度,另一方面由于标准物质纯度造成的不确定度无法估计;其次,这些方法均为接触式、宏观测量方法,实验测量时要求对系统的扰动足够大以产生较强的反馈信号,同时又要求该扰动足够小以避免系统偏离平衡状态过多而造成较大的测量偏差。相比而言,表面光散射(SLS)法是一种绝对、非接触和平衡态测量方法,它通过分析携带流体气液界面表面波色散信息的散射光的强度时间相关方程,提取出特定波数下表面波的 弛豫特征参数,进而通过数值求解表面波的色散方程获得流体的黏度。本课题组研制的 SLS 实验系统已经成功应用于制冷剂<sup>[11]</sup>、清洗剂和清洁燃料<sup>[21]</sup>等低黏度流体[Y= $\rho\sigma/(4q\eta^2)>0.145$ ]的黏度测量。对于高黏度流体,由于其表面波可能跨越临界振荡点(Y≈0.145),因此需要研究 Y≤0.145 时 SLS 测量黏度的机理和方法。本文将从理论和实验上进一步研究 SLS 高黏度流体的黏度测量机理和方法,以拓展此方法在石油产品和离子流体等高黏工质黏度测量方面的应用。

## 2 实验原理

## 2.1 气液界面表面波的色散方程

气液界面表面波的波动由流体表面张力和重力驱动,同时因气液相黏度存在而衰减。对于高黏度或饱 和蒸气压较低的流体,其气相组分对表面波波动的影响可以忽略不计,此时表面波的色散方程可以表示为<sup>[3]</sup>

 $(i\alpha + 2\eta q^2/\rho)^2 + \sigma q^3/\rho + gq - 4\eta^2 q^4 [1 + i\alpha \rho/(\eta q^2)]^{0.5}/\rho^2 = 0,$  (1) 式中: $\alpha$  为复频率, $\alpha = \pm \omega + i\Gamma, \omega$  为表面波的圆频率, $\Gamma$  为表面波频谱半峰全宽, $\Gamma = 1/\tau_{\rm C}, \tau_{\rm C}$  为表面波弛豫 时间; $\eta,\sigma$  和 $\rho$  分别为流体的动力黏度、表面张力和密度;q 为流体表面波波数, $q = 2\pi/\lambda_{\Lambda}, \lambda_{\Lambda}$  为流体表面波 的波长。(1)式为复杂复数方程,可以通过定义无量纲数 Y 和表面波对比频率 S<sup>[4]</sup>:

$$Y = \rho \sigma / (4q\eta^2), \qquad (2)$$

$$S = i\alpha \rho / (2\eta q^2), \qquad (3)$$

将表面波的色散方程(1)式简化为

$$Y + (1+S)^2 - (1+2S)^{1/2} = 0_{\circ}$$
(4)

#### 2.2 高黏度流体的两类表面波弛豫特征

通过数值方法可以求解(4)式的根,如图 1 所示,当 Y<0.145 时,方程有两个实数解,对比频率 S 为实数,表面波以两个不同的弛豫时间( $\tau_{Cs}$ 和  $\tau_{Cf}$ ,分别表示慢波和快波)衰减;当 Y>0.145 时,方程有虚数解,对比频率 S 为虚数,其虚部 S<sub>i</sub>和实部 S<sub>i</sub>的绝对值随 Y 值的增大而增大,表面波处于振荡衰减区;当 Y→0.145





时,对比频率 S 的虚部  $S_i \rightarrow 0$ ,即表面波的频率  $\omega \rightarrow 0$ ,表示在这一点上表面波只衰减而不传播。由于临界点 Y=0.145 表征了表面波在特定条件下传播形式发生突变,定义这一点为表面波的临界振荡点,以区别物质 的热力学临界点。当 Y $\ll 0.145$  时, $\tau_{cs} \gg \tau_{cf}$ ,表面波呈指数衰减,此时很难观察到快波分量。表面波被激发 后不能传播只能衰减,对应于高黏度流体;当 Y=0.145 时, $\tau_{cs} = \tau_{cf}$ ,且有  $S_1 = S_2 \approx 0.267$ 。考察(2)式中 Y 值的定义,当忽略重力时, $Y \propto \rho \sigma \eta^{-2}$ 。高黏度流体的密度和表面张力随温度变化较小,其值随温度升高均线 性减小;但黏度却随温度变化而剧烈变化,其值随温度升高而呈指数减小,因此高黏度流体的 Y 值也随流体 温度升高而急剧减小,甚至跨越表面波的临界振荡点。

#### 2.3 波数 q 的选择

由(1)式可知,精确选择所研究的表面波波数或波长,是 SLS 测量高黏度流体的关键问题之一。考虑 到入射、散射光子与热光子之间存在动量迁移且满足动量守恒关系,即

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}_{\mathrm{I}} - \boldsymbol{k}_{\mathrm{S}}, \tag{5}$$

式中 $|k_1|$ 和 $|k_s|$ 分别为入射和散射光波数。表面光为准弹性光散射,则 $|k_1| \approx |k_s|$ 成立。如图 2 所示的 几何关系,若使散射光沿竖直方向,即使散射角 $\theta_s$ 等于折射角 $\alpha$ ,并考虑到折射定律,也可以通过控制和测 量入射角 $\theta_1$ 来实现沿水平方向表面波波数的精确选择,即:

$$|\boldsymbol{q}| = |\boldsymbol{k}_{\mathrm{I}}| \sin \theta_{\mathrm{I}}_{\circ} \tag{6}$$

为简化方程表达形式,本文中用 $q_{k_1}$ 和 $k_s$ 分别表示表面波波数、入射光和散射光的模|q|、 $|k_1|$ 和 $|k_s|$ 。



图 2 表面光散射几何图 Fig. 2 SLS geometric diagram

## 3 实验系统

图 3 所示为 SLS 实验系统的示意图,其中 BS 为分光镜,PBS 为偏振分光镜,详细介绍参考已发表的论  $\chi^{[1,5]}$ 。激光光源采用波长为 532 nm 的单纵模连续型固体激光器(光谱物理,型号:Excelsior),其功率为 300 mW,偏振状态为垂直偏振。利用焦距为 2 m 的长焦透镜将激光光束聚焦至流体表面,以获得较强的散 射光强度。考虑到 SLS 的光强度极弱,为了有效抑制环境杂光的影响,本文采用外差探测方案,即将一部分 特定光强度和偏振状态的本振激光光束与流体表面散射光混频,并且满足本振光强度远大于散射光强度的 条件。混合信号经由小孔 1 和 2 确立的空间立体角,进入双通道光电倍增管(PMT,德国 ALV,型号:SIPC-III)将光信号转变为电信号,进而通过高速线性相关器(德国 ALV,型号:ALV-LinCorr)进行相关运算,提取 出与流体表面波弛豫特征相关的特征参数,即圆频率  $\omega$  和弛豫时间  $\tau_c$ 。实验中,可以通过置于一维手动位 移台上的高精度电控旋转台(北京大恒,型号:GCD-011080)控制入射角  $\theta_1$ ,实现不同波数的表面波的快速、 精确选择。

## 4 数据处理与结果分析

## 4.1 实验样品

采用 Aladdin 生产的邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP),质量分数为 99.142%。由于 DIDP 具有较低的蒸气



图 3 SLS 实验系统示意图

压、较强的吸水能力,水分对 DIDP 黏度的影响较大,1×10<sup>-2</sup>%的水分可以降低 0.6%的黏度<sup>[6-7]</sup>。因此,实验前必须对 DIDP 进行蒸馏处理,并测试实验前后 DIDP 的水分含量。水分测试使用库伦法卡尔费休水分测定仪(瑞士万通,型号:831)。表1列出了蒸馏前和实验前后 DIDP 的水分测试结果。

	表↓	水分检测结果
--	----	--------

Table 1 Water content test result of DIDP

No.	$c^{a}/10^{-6}$	$c^{b}/10^{-6}$	$c^{c}/10^{-6}$
1	378	118	164
2	337	115	161
3	384	116	160

Note: c-water content, c<sup>a</sup>-before distillation, c<sup>b</sup>-after distillation, c<sup>c</sup>-after experiment

## 4.2 数据处理

对于高黏度流体(如本文研究的 DIDP),其黏度随温度的升高呈指数衰减,因此随着温度升高,此类流体的表面波有可能跨越临界振荡点。在外差探测条件下,这一类物质的表面波时间相关方程可以由指数函数或指数函数与余弦函数的乘积描述。考虑到由温度波动所驱动的体相散射可能对时间相关方程的基线有贡献,而远离临界点时体相散射的弛豫时间远远大于表面波的弛豫时间,因此本文尝试通过在指数函数的基础上增加线性项来修正体相散射的影响。考虑到表面光散射中入射激光的电磁场很小,可以认为表面波对于激光的微弱扰动的响应是线性的。由微扰理论可知,解析这样的系统实际上可以考察去除一个系统时,另外一个系统的响应,更确切地讲,可以利用被表面波所散射的散射光的强度时间相关方程 G<sup>(2)</sup>(τ)来描述表面波的弛豫特征。表面波处于过阻尼区 Y<0.145 和振荡衰减区 Y>0.145 所对应的散射光强度的时间相关方程可以分别表示为

$$G^{(2)}(\tau) = A + B\exp(-\Gamma|\tau|) + C\tau, \qquad (7)$$

$$G^{(2)}(\tau) = A + B\cos(\omega |\tau| + \varphi)\exp(-\tau/\tau_c) + C\tau, \qquad (8)$$

式中:A、B、C、 $\omega$ 、 $\varphi$ 、 $\tau_c$ 为拟合参数;A为方程的基线;B为比例带,对于外差探测要求 B<0.02;C为线性 项; $\omega$ 为表面波的频率; $\varphi$ 为相位偏移量。图4所示为 DIDP在T=333.23 K,流体表面波波数q=6.11938× 10<sup>5</sup> m<sup>-1</sup>时,利用相关函数(7)式拟合得到的表面波弛豫时间 $\tau_c$ =(1.7439±0.0572) $\mu$ s,拟合偏差为 3.28%。此时 Y=0.0427,比较接近临界振荡点。由图4中的偏差图可以看出,实验值与拟合得到的(7)式的最大偏 差不超过 0.2%且分布均匀,说明(7)式可以很好地描述流体表面波过阻尼区的弛豫特征。

DIDP 的黏度随着温度升高急剧衰减,相应的 Y 值也在急剧增大,当 Y>0.145 时,DIDP 的表面波会表 现出振荡衰减特征。图 5 所示为 DIDP 在 T=373.32 K,流体表面波波数  $q=6.11938\times10^5$  m<sup>-1</sup>时,利用相 关函数式(8) 拟合得到的表面波频率  $\omega_q = (1.3267 \pm 0.1767)$  MHz,表面波弛豫时间  $\tau_c = (0.7931\pm0.2764) \mu_s$ 。表面波频率和弛豫时间的拟合偏差分别为 13.3%和 34.8%。可以计算得到 Y=

Fig. 3 Schematic of SLS experimental system

0.3958,表面波处于振荡衰减区且非常接近临界振荡点。由图 4 和图 5 可以看出,温度由 T=333.23 K 升高 至 T=373.32 K 的过程,在给定的波数下,在此温度区间的某个温度点,DIDP 的表面波弛豫特征发生了根 本性改变,由只衰减、不传播的过阻尼衰减区过渡到同时发生衰减和传播的振荡衰减区。







图 5 T=373.32 K 时 DIDP 的相关函数拟合及拟合偏差 Fig. 5 Correlation function fitting and fitting deviation of DIDP when T=373.32 K

#### 4.3 结果分析

本文测量了温度范围为 286.27~353.26 K 时 DIDP 在过阻尼区的黏度,如表 2 所示。其中密度和表面 张力来自文献[8],不确定度分别为 0.05%和 0.5%。温度测量采用标定过的四线制 Pt100 铂电阻温度计,精 度为±3 mK;测温仪为 ALS F200,测量精度为全量程±10 mK;整个测量过程的温度波动度不超过 ±10 mK,因此温度测量的合成扩展不确定度为±29 mK(k=2)。

本文将过阻尼区 DIDP 的黏度实验数据拟合成 Vogel 方程形式:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T-C}\right),\tag{9}$$

式中, 拟合参数  $\eta_0$  = 862.20 mPa • s, B = 838.31 K, C = 183.39 K。如图 6 所示, 将本文数据、Fröba 和 Harris 的数据与本文方程相比较。Fröba 等<sup>[7]</sup>采用 SLS 法, 黏度测量不确定度为±1.4%, DIDP 样品纯度为 99.5%。Harris 等<sup>[9]</sup>采用振动弦法, 黏度测量不确定度为±2.0%, 样品 A 纯度为 99%, 样品 B 纯度为 99.8%。在温度范围为 286.27~333.23 K内, 由 Y 值可以确定 DIDP 流体表面波的远离临界振荡点, 如图 6 偏差图所示, 本文方程与 Fröba 的数据和方程的偏差均在 2%之内,数据偏小 1%左右,最大偏差为1.76%, 平均偏差为 1.25%;本文方程与 Harris 采用的样品 B 和样品 A 数据的偏差大致在±2%之内,其中样品 B 纯度较高,实验值与本文的较为接近,最大偏差为 1.96%,平均偏差为 0.6%;样品 A 的黏度数据相比本文方程偏小,最大偏差为-2.6%,平均偏差为 -1.21%。考虑到本文采用的 DIDP 含水量约为 160×10<sup>-6</sup>,因此可以推断水分可能导致的黏度值偏小约 0.9%,与 Fröba 的数据和 Harris 的样品 B 的数据吻合,均在各自的测量不确定度之内。在温度范围为 343.26~363.28 K内, 由 Y 值可以确定 DIDP 流体表面波非常接近临界振荡点,尤其当 T = 353.26 K时, Y = 0.1186, 趋近于临界振荡点 0.145,在此温度点下本文测量数据与拟合方程的偏差高达 11.20%。在近临界振荡点产生较大测量偏差的原因有两个:一是色散方程(1)式或(4)式未考虑表面波在界面上传播和衰减会渗透到两相而引起体相涡流,当接近临界振荡点时,体相涡流对表面波的耗散效应不可以忽略。利用波动耗散理论,此时的色散方程的功率谱  $P_a(\omega)$ 可以写为<sup>[4]</sup>

$$P_{q}(\omega) = -\frac{k_{\rm B}qT\tau_{0}^{2}}{\pi\rho\alpha} {\rm Im}\left[\frac{1}{D(S)}\right]_{S=i\alpha\tau_{0}},\tag{10}$$

式中: $k_B$  为波尔兹曼常数; $\tau_0$  为流体特征黏性时间, $\tau_0 = \rho/2\eta q^2$ ;D(S)为色散方程。理论上,(10)式可以更为精确地描述流体表面波接近临界振荡点时的色散特征。但实际上,当 $Y \rightarrow 0.145$ 时,散射光信号的信噪比总是较低,如图 5 所示,表面波频率和弛豫时间的提取偏差均比较大,因此产生了较大的测量偏差。由表 2 所列的 Y 值数据可以推断,当 Y < 0.04 时,可以认为表面波已经远离临界振荡点,此时利用 SLS 技术可以精确地获取流体的黏度。





Fig. 6 Relation of DIDP temperature and viscosity

表 2	DIDP	的黏度实验值(过阻尼区 Y<0.145)	
-----	------	----------------------	--

Table 2	Viscosity	experimental	value of	DIDP(overdamping	area	Y < 0.145)
---------	-----------	--------------	----------	------------------	------	------------

T /K	$\rho /(\mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}^{-3})$	$\sigma /(mN \cdot m^{-1})$	$\eta /(mPa \cdot s)$	Y
286.27	971.3	30.67	201.37	0.0003
288.30	969.9	30.52	172.20	0.0004
293.30	966.3	30.16	121.21	0.0007
298.28	962.8	29.80	87.03	0.0015
303.28	959.2	29.44	64.97	0.0027
308.27	955.7	29.07	48.03	0.0046
313.25	952.2	28.71	37.29	0.0068
323.24	945.1	27.98	23.12	0.0188
333.23	938.1	27.25	15.53	0.0427
343.26	931.0	26.52	11.31	0.0763
353.26	923.9	25.78	8.92	0.1186

表 3 所示为温度分别为 363.28 K 和 373.32 K 时 DIDP 在振荡衰减区的黏度及其与文献值的比较。当 表面波处于振荡衰减区时,考虑到流体表面波以频率为ω进行传播,因此可以同时获取流体的黏度和表面 张力。

由表 3 所列黏度值与文献参考数据比较可知,在温度为 363.28 K 和 373.32 K 时,偏差分别为 0.8%和 2%,均在各自的测量不确定度范围内。对于表面张力,由于 Y→0.145 时 ω→0,因此很难准确提取,同时考虑到色散方程(1)式在此区域的近似性,导致很难获取精确的表面张力值。一般当 Y>1 时,才可以认为表面波已经远离临界振荡点,此时利用 SLS 技术可以精确地获取流体的黏度和表面张力。

表 3 DIDP 黏度实验值(振荡衰减区 Y>0.145)

Table 5 Viscosity experimental value of DiDr (oscillation decay area $1 > 0.143$ )						
T /K	ho /(kg•m <sup>-3</sup> )	$\sigma /(mN \cdot m^{-1})$	$\eta /(mPa \cdot s)$	$\eta_{ m ref}/({ m mPa} \cdot { m s})$	Y	
363.28	916.85	23.90	6.20	6.25	0.2173	
373.32	909.73	25.01	4.79	4.89	0.3958	

le 3 Viscosity experimental value of DIDP(oscillation decay area Y>0.145

## 5 结 论

本文从理论上分析了高黏度流体表面波的两种弛豫特征,并通过利用 SLS 技术测量高黏度流体 DIDP 验证了理论分析结果,进而深入研究了 SLS 技术测量高黏度流体的机理。研究表明,在远离表面波临界振荡时(Y<0.04 或 Y>1),SLS 可以用于高精度地测量流体黏度;当趋近表面波临界振荡时(0.04<Y<1), 黏度和表面张力的测量偏差均急剧增大,SLS 很难同时高精度地测量流体黏度和表面张力。

### 参考文献

[1] Zhao G J, Bi S S, Fröba A P, et al. Liquid viscosity and surface tension of R1234yf and R1234ze under saturation

conditions by surface light scattering[J]. J Chem Eng Data, 2014, 59(4): 1366-1371.

- [2] Bi Shengshan, Zhao Guanjia, Wu Jiangtao, *et al*. Surface tension and viscosity of HFE7000 and HFE7200[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2015, 49(7): 1-5.
  毕胜山,赵贯甲,吴江涛,等. HFE7000, HFE7200 的表面张力和黏度实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2015, 49 (7): 1-5.
- [3] Langevin D. Light scattering by liquid surfaces and complementary techniques [M]. New York: M. Dekker, 1992.
- [4] Bouchiat M A, Meunier J. Light scattering from surface waves on carbon dioxide near its critical point[J]. Physical Review Letters, 1972, 23(14): 752-755.
- [5] Zhao Guanjia, Bi Shengshan, Wu Jiangtao. Development of light scattering system for transport properties measurement[J]. Laser & Optoeletronics Progress, 2016, 53(1): 012901.
   赵贯甲,毕胜山,吴江涛.光散射法流体迁移性质光学测量实验系统[J].激光与光电子学进展, 2016, 53(1): 012901.
- [6] Caetano F J, Fareleira J M, Fernandes A C, et al. Di iso decyl phthalate (DIDP)—a potential standard of moderate viscosity: Surface tension measurements and water content effect on viscosity[J]. Fluid Phase Equilib, 2006, 245(1): 1-5.
- [7] Fröba A P, Leipertz A. Viscosity of di iso decyl phthalate by surface light scattering (SLS)[J]. J Chem Eng Data, 2007, 52(5): 1803-1810.
- [8] Caetano F J, Fareleira J M, Fröba A P, *et al*. An industrial reference fluid for moderately high viscosity[J]. J Chem Eng Data, 2008, 53(9): 2003-2011.
- [9] Harris K R, Bair S. Temperature and pressure dependence of the viscosity of diisodecyl phthalate at temperatures between (0 and 100) °C and at pressures to 1 GPa[J]. J Chem Eng Data, 2007, 52(1): 272-278.