

牛顿流体全黏度范围黏度测量的理论与实验

赵贯甲*, 张兴, 尹建国, 马素霞

太原理工大学电气与动力工程学院, 循环流化床高效清洁燃烧与利用山西省重点实验室, 山西 太原 030024

摘要 为解决表面光散射法在临界振荡区测量偏差较大的问题, 探索该方法应用于全黏度牛顿流体黏度测量的途径。修正表面光散射小角度仪器加宽效应, 考虑气液界面表面波在近临界振荡区体相耗散效应, 建立可以精确刻画牛顿流体全黏度范围的表面波频域色散方程, 利用离散快速傅里叶变换将获得的时域相关数据转化为频域数据, 并开发了多元频域拟合算法, 以确保在任意黏度范围可以精确获得其黏度和表面张力值, 并能给出统计学意义的不确定度。本研究提供了一种绝对的、全黏度范围牛顿流体黏度测量的表面光散射理论、方法和系统。

关键词 测量; 表面光散射; 频域分析; 黏度; 色散方程; R1336mzz; 十四酸乙酯

中图分类号 TK121

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.2212001

Theory and Experiment for Viscosity Measurement of Newtonian Fluids in Full Viscosity Range

Zhao Guanjia*, Zhang Xing, Yin Jianguo, Ma Suxia

College of Electrical and Power Engineering, Shanxi Key Laboratory of Efficient and Clean Combustion and Utilization of Circulating Fluidized Bed, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

Abstract This study is conducted to solve the problem of large measurement errors in the critical oscillation region by the surface light scattering method and explore the ways to apply this method to measure the viscosity of Newtonian fluids in the full viscosity range. To this end, we correct the instrumental broadening effect of small angles in surface light scattering and establish the frequency-domain dispersion equation of surface waves that can precisely describe the full viscosity range of Newtonian fluids considering the dissipation effect of the bulk phases of surface waves at the gas-liquid interface in the near-critical oscillation region. The discrete fast Fourier transform is adopted to transform the time-domain correlation data into the frequency-domain data. A multivariate frequency-domain-based fitting algorithm is developed to ensure the accurate determination of the viscosity and surface tension in any viscosity range and give the uncertainty of statistical significance. This study provides the absolute viscosity measurement theory, method, and system of surface light scattering for full-viscosity-range Newtonian fluids.

Key words measurement; surface light scattering; frequency-domain analysis; viscosity; dispersion equation; R1336mzz; ethyl myristate

1 引言

黏度是重要的流体热物理性质, 是涉及流体流动、传热和传质等科学研究和能源化工等领域相关装备研发和工艺流程优化的重要基础数据。牛顿流体黏度的测量方法有旋转法、落体法、毛细管法、旋转晶体法、振动弦法等, 这些方法均为相对测量方法, 测量前需要采用标准物质进行标定, 且测量精度和量程往往受限于标准物质的精度和黏度区间, 超范围测量往往会导致

较大的偏差。在宽温区应用中, 流体黏度随着温度一般呈指数减小, 其黏度往往会跨越若干数量级, 采用单一的黏度探头很难覆盖全黏度范围的测量需求。

表面光散射法是一种借助激光探针测量流体黏度和界面张力的光学方法, 是一种绝对、平衡态和非接触的黏度测量方法, 已经成功应用于多种高黏度 [$Y = \rho\sigma / (4q\eta^2) \ll 1$, 其中, ρ 为液相黏度, σ 为表面张力, q 为波数, η 为动力黏度]^[1] 和低黏度 ($Y \gg 1$)^[2] 流体黏度测量。当趋近表面波临界振荡点 ($Y \rightarrow 1$) 时, 流体体相耗

收稿日期: 2022-03-31; 修回日期: 2022-05-12; 录用日期: 2022-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(51976132)、山西省自然科学基金(201901D211048)

通信作者: *xjtthermo@foxmail.com

散对于表面波产生的影响不能忽略,表面光散射法测量黏度的偏差急剧增大^[3]。

近年来,诸多学者利用表面光散射法测量不同 Y 值范围的流体黏度。赵贯甲等^[2,4-5]研究了 Ethanol、R134a 和 n -Hexadecane 三种流体不同温度下的黏度,其黏度和 Y 值范围分别是 $0.04\sim 0.94$ mPa·s、 $0.06\sim 0.18$ mPa·s、 $0.22\sim 1.13$ mPa·s 和 $6.48\sim 88.37$ 、 $20.59\sim 91.08$ 、 $4.71\sim 38.65$ 。Koller 等^[6]在不同温度下研究了 n -Octacosane 的黏度,其黏度和 Y 值范围是 $0.25\sim 1.34$ mPa·s 和 $3.24\sim 35.06$ 。Fröba 等^[7-8]研究了两种标定物质 Toluene 和 Diisodecyl Phthalate 的黏度,其黏度和 Y 值范围分别是 $0.25\sim 0.88$ mPa·s、 $38.01\sim 265.60$ mPa·s 和 $13.41\sim 79.26$ 、 $1.63\times 10^{-4}\sim 7.25\times 10^{-3}$ 。Hasse 等^[1]研究了高黏度离子液体 [EMIM][OCSO₄] 在不同温度下的黏度,其黏度和 Y 值范围是 $80.90\sim 3894.80$ mPa·s 和 $9.16\times 10^{-7}\sim 1.77\times 10^{-3}$ 。上述研究涉及的流体黏度覆盖范围较大,但研究方法均为时域方法,未考虑近临界振荡点流

体表面波受体相耗散效应的影响,因此在临界振荡区会导致较大的测量偏差^[3]。也有部分研究直接在频域获得散射光的频谱数据,但却仅用近似的洛伦兹方程拟合频谱,获得表面波的参数,因此也未考虑到近临界振荡点体相的耗散^[9-10]。

因此,本文的工作主要解决趋近临界振荡区 ($0.04 < Y < 1.00$)^[3]时流体体相耗散对于表面波色散方程的影响,通过快速傅里叶变换将时域内获得的时间相关数据变换到频域,进而通过多元拟合算法同时获得流体黏度、表面张力及具有统计意义的不确定度,将表面光散射法的应用范围推广至全黏度牛顿流体。

2 表面波色散方程理论分析

2.1 含气相的表面波色散方程

在体相分子热运动的作用下,流体气液相界面处会激发起振幅为纳米级、波长为微米级的表面波,其色散方程可以通过求解基本的运动控制方程获得^[11]:

$$D(S) = Y + \frac{\rho^2 - \rho'^2 + 2R\rho\rho'}{(\rho + \rho')^2} \frac{\eta(M-1) - \eta'(M'-1)}{\eta(M+1) + \eta'(M'+1)} S + \frac{\rho \eta(M^2+1) + \eta'[M-1 + M'(M+1)]}{M-1} + \rho' \frac{\eta'(M'^2+1) + \eta[M'-1 + M(M'+1)]}{M'-1} \frac{1}{(\rho + \rho')[\eta(M+1) + \eta'(M'+1)]} S^2, \quad (1)$$

式中: η' 、 η 和 ρ' 、 ρ 分别为流体的气、液相黏度和密度;

$$R = \frac{\eta/\rho - \eta'/\rho'}{(\eta + \eta')/(\rho + \rho')}; M = \left(1 + 2 \frac{\rho + \rho'}{\rho + \rho' + R\rho'} S\right)^{1/2},$$

$$M' = \left(1 + 2 \frac{\rho + \rho'}{\rho + \rho' - R\rho} S\right)^{1/2}; S = i\alpha\tau_0, \quad \tau_0 =$$

$$\frac{\rho + \rho'}{2(\eta + \eta')q^2}, \alpha \text{ 为复频率, } \alpha = \omega_q + i\tau_c^{-1}, q, \omega_q \text{ 和 } \tau_c \text{ 分别为}$$

$$\text{表面波波数、频率和弛豫时间; } Y = \frac{\rho + \rho'}{4(\eta + \eta')^2 q} \left[\sigma +$$

$$\frac{g(\rho - \rho')}{q^2} \right] \text{ 为无量纲数, } g \text{ 为重力加速度, } \sigma \text{ 为流体的}$$

界面张力。

2.2 忽略气相的表面波色散方程

对于饱和蒸气压较低的流体,如高黏度流体,其气相对于表面波色散方程的贡献可以忽略不计,此时色散方程^[12]可以简化为

$$Y + (1 + S)^2 - \sqrt{1 + 2S} = 0, \quad (2)$$

式中: $Y = \rho\sigma/(4q\eta^2)$; $S = i\alpha\rho/(2q\eta^2)$ 。当 $Y = 0.145$, 对应 $\omega_q = 0$, 表面波不传播,因此 $Y = 0.145$ 称为临界振荡点; $Y > 0.145$ 时,表面波呈振荡衰减模式,式(2)可以简化为一阶近似形式,即

$$S_{1,2} \approx \pm i\sqrt{Y} - 1; \quad (3)$$

$Y \ll 0.145$ 时,表面波呈过阻尼模式,表面波不传播,式

(2) 可以简化为一阶近似形式,即

$$S_1 \approx -0.45, S_2 \approx -Y. \quad (4)$$

图 1 给出了表面波色散方程理论解与一阶近似解的对比。由图 1 可见,仅在 Y 取较大或较小的值时,方可以采用一阶近似式来求取流体的黏度和表面张力。大多数情况下,尤其是在临界振荡区时,不能采用一阶近似式。图 1 中 $|S_1|$ 、 $|S_2|$ 为两个实数根, $|S_1^{1st}| = 0.45$ 为一阶近似, $|S_2^{1st}| = Y$ 为一阶近似, $|S_1|$ 、 $|S_R|$ 分别为复数根虚、实部, $|S_1^{1st}| = Y^{0.5}$ 为虚部一阶近似, $|S_R^{1st}| = 1$ 为实部一阶近似。

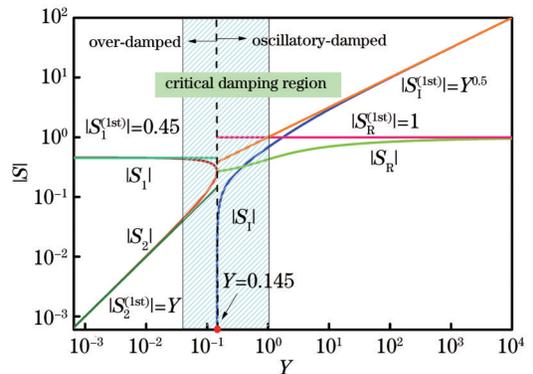


图 1 表面波色散方程理论解与一阶近似解的对比

Fig. 1 Comparison between theoretical solution and first-order approximate solution of dispersion equation for capillary waves

2.3 表面波体相耗散效应

当表面波处于图 1 中的临界振荡区 ($0.04 < Y < 1.00$) 时^[3], 构建色散方程时需考虑到体相涡流的耗散

效应,即在表面波沿 z 轴方向的位置^[13]需满足:

$$\overline{v_{zq}(z,0)\zeta_q^*(0)}=0, \quad (5)$$

式中: $v_{zq}(z,0)$ 、 $\zeta_q^*(0)$ 分别为给定波数 q 下 z 轴的速度和位移。式(5)说明在给定波数 q 下,表面波沿 z 轴的速度 $v_{zq}(z,0)$ 与位移 $\zeta_q^*(0)$ 不相关。利用波动-耗散理论可以推导获得此时的色散方程^[13]为

$$P(\omega)=\frac{Y}{\sigma_q} \cdot \frac{\tau_0}{q^2} \cdot \frac{k_B T}{\pi \omega \tau_0} \operatorname{Im}\left[D(i\omega\tau_0)\right]^{-1}, \quad (6)$$

式中: $\sigma_q=\sigma+\frac{\rho-\rho'}{q^2}$; $\tau_0=\frac{\rho+\rho'}{2(\eta+\eta')q^2}$; T 为温度; k_B 为波尔兹曼常数, $k_B=1.3806505 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; ω 为频域下各个时域通道点对应的频率; $D(i\omega\tau_0)$ 为表面波色散方程; $\operatorname{Im}\left[D(i\omega\tau_0)\right]$ 表示提取 $D(i\omega\tau_0)$ 的虚部。

3 实验系统

表面光散射实验系统的作用是获取表面波的特征参数,即特定表面波数 q 下的表面波弛豫时间 τ_c 和频

率 ω_q 。图 2 为表面光散射系统,实验中采用功率为 1 W 的单纵模激光器,经过透镜准直后,光分为两束:透射的一束作为探测光,反射的一束作为参考光。探测光经过 1/2 零级波片和偏振分光棱镜后偏振状态被调整为水平偏振(垂直于纸面),经反射镜 m2、m3 和 m4 入射至样品池内气液界面处用于激发散射光。反射镜 m4 被安装在高精度转台上,可以精确测量入射角度 θ_1 ,进而确定所研究的表面波波数 $q(q \approx 2\pi\lambda_0^{-1}\sin\theta_1, \lambda_0$ 为激光的波长)。参考光通过中性密度片组的衰减后,同样经过 1/2 零级波片和偏振分光棱镜后将偏振状态调整为水平偏振,在合束镜表面与散射光混频。混频信号经反射镜 m5 进入光纤,经分光后被导入两个光子计数器进行光电转化,电信号在数字相关器进行时间互相关运算,获得时域内的表面波时间相关数据。根据光子相关理论,表面波的频率 ω_q 和弛豫时间 τ_c 可以通过拟合散射光强度的二阶时间相关方程 $G_{\text{SLS}}^2(\tau)$ 获得:

$$G_{\text{SLS}}^2(\tau)=A+B\cos(\omega_q|\tau|+\varphi)\exp(-|\tau|/\tau_c), \quad (7)$$

式中: A 、 B 、 φ 为拟合参数。

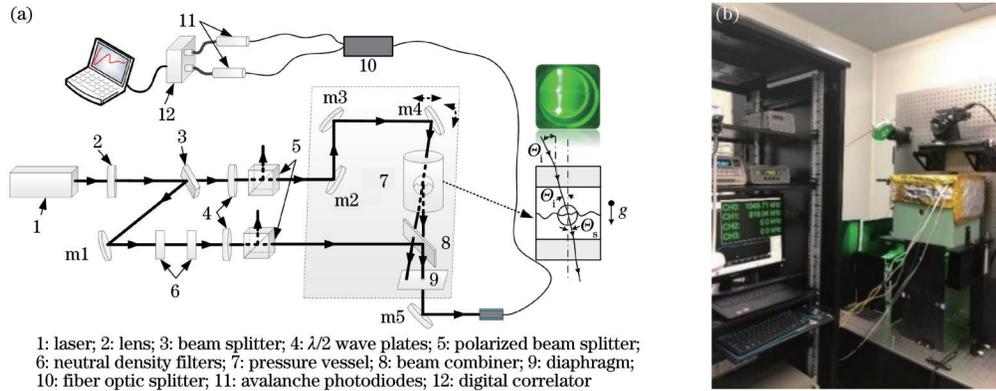


图 2 表面光散射实验系统。(a)示意图;(b)实物图

Fig. 2 Diagrams of surface light scattering experimental system. (a) Schematic diagram; (b) physical diagram

4 数据处理与结果分析

4.1 实验材料

制冷剂 R1336mzz(E) 和 R1336mzz(Z) 由上海锐一环保科技有限公司提供,十四酸乙酯由 Aladdin 公司

提供,详细的信息如表 1 所示,其中, T_c 为临界点温度, p_c 为临界压力, M 为摩尔质量。在使用十四酸乙酯和 R1336mzz(Z) 前用孔径为 $2 \mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯过滤器去除液相中的固体细颗粒, R1336mzz(E) 采用真空充灌。

表 1 制冷剂 R1336mzz(E)、R1336mzz(Z) 和十四酸乙酯的基本物理参数

Table 1 Basic physical parameters of R1336mzz(E), R1336mzz(Z) and Ethyl myristate

Sample	CAS (Chemical Abstracts Service) No.	Chemical formula	T_c /K	p_c /MPa	M /(g·mol ⁻¹)	Purity (mass fraction)
R1336mzz(E)	66711-86-2	C ₃ H ₂ F ₆	403.53	2.7792	164.05	0.99510
R1336mzz(Z)	692-49-9	C ₃ H ₂ F ₆	444.50	2.8950	164.05	0.99940
Ethyl myristate	124-06-1	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	705.18	1.3380	256.42	0.99700

4.2 仪器加宽效应

表面光散射实验中,由于选择散射光的小孔(图 2 中的光阑)具有一定的物理直径,所以实验中选择特定波数 q 下的表面波,实际上选择的是 $q \pm \Delta q$ 空间立体角内的一系列表面波,因此会在频谱上有附加展宽,导

致测量表面张力值偏小、黏度值偏大。若考虑激光光束为高斯光束,可在式(7)中增加展宽项 β 进行修正:

$$G_{\text{SLS}}^2(\tau)=A+B\cos(\omega_q|\tau|+\varphi)\times \exp(-|\tau|/\tau_c)\exp(-\beta^2\tau^2/4). \quad (8)$$

图 3 为波数 $q=2.04 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ 时, 采用式 (7)、(8) 拟合相关数据的结果。从图 3 中可以看出, 增加展宽修正后, 式 (8) 的拟合效果明显好于式 (7), 同时未修正获得的弛豫时间偏短而频率差异不大, 导致黏度测量值偏大而表面张力基本不变。

为进一步验证式 (8) 对于小角度仪器加宽效应修

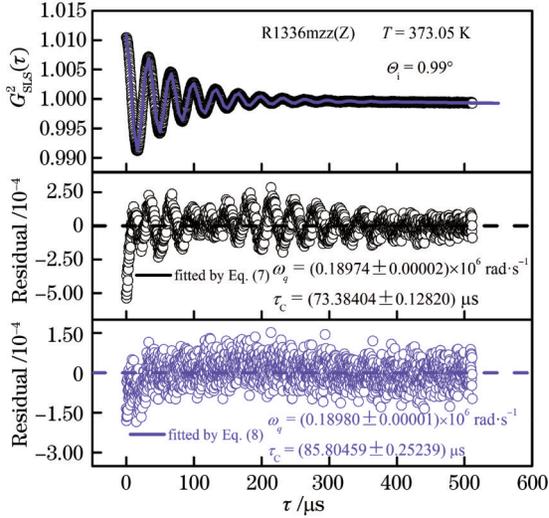


图 3 散射光强相关方程

Fig. 3 Normalized intensity correlation function of scattering signals

正的可靠性, 本文对参考物质 R1336mzz(Z) 饱和状态下温度为 $T=373.05 \text{ K}$ 、入射角度 θ_i 为 $1.2^\circ \sim 3.2^\circ$ 时进行了表面光散射实验研究, 并利用式 (7) 和式 (8) 处理相关数据, 获得的相关实验数据如表 2 和图 4 所示, 表 2 中, η_β 为基于修正仪器加宽效应计算的动力黏度, σ_β 为基于修正仪器加宽效应计算的表面张力, 液相密度 ρ 、气相密度 ρ' 、气相黏度 η' 为输入数据, 分别来自实验数据^[14]、PR(Peng-Robinson)方程^[15]和扩展对比态^[16]预估。如图 4 所示, 展宽修正对于表面张力的影响可以忽略不计, 但对于黏度却至关重要, 尤其是在小角度下, 未加修正获得的黏度会显著高估。当 $\theta_i > 1.4^\circ$, 采用式 (8) 的展宽修正即可有效地抑制仪器加宽, 获得较为可靠的黏度; 更小的散射角度会在测量中引入位置因素^[17]。

4.3 表面波频域分析

在大多数情况下, 色散方程 [式 (1)] 已经足够精确, 仅当表面波处于临界振荡区时, 需采用更为严格的式 (6)。采用式 (1)、(2) 计算获得黏度和表面张力时, 需在时域内首先通过将数字相关器获得的相关数据拟合成式 (7)、(8) 的形式, 获取表面波的频率和弛豫时间, 进而求解复数方程 [式 (1)、(2)], 获得表面张力和黏度。采用式 (6) 时, 需在频域内进行拟合, 一般有两种选择: 一是直接获取表面波的频谱数据; 二是将时域数据通过傅里叶变换转化为频谱数据, 然后通过直接

表 2 在不同入射角度下利用式 (7)、(8) 获得的 R1336mzz(Z) 表面张力和黏度

Table 2 Surface tension and viscosity of R1336mzz(Z) obtained by Eqs. (7) and (8) at different incident angles

$\theta_i / (^\circ)$	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho' / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\eta' / (\mu\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\eta / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	$\sigma / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\eta_\beta / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	$\sigma_\beta / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
1.188	1142.2	45.8	12.9	0.1930	5.51	0.1735	5.50
1.386	1142.2	45.8	12.9	0.1842	5.37	0.1647	5.36
1.584	1142.2	45.8	12.9	0.1780	5.48	0.1641	5.47
1.782	1142.2	45.8	12.9	0.1734	5.50	0.1630	5.49
1.980	1142.2	45.8	12.9	0.1725	5.55	0.1632	5.54
2.178	1142.2	45.8	12.9	0.1713	5.63	0.1639	5.62
2.376	1142.2	45.8	12.9	0.1697	5.60	0.1634	5.60
2.574	1142.2	45.8	12.9	0.1668	5.57	0.1596	5.56
2.772	1142.2	45.8	12.9	0.1657	5.60	0.1611	5.59
2.970	1142.2	45.8	12.9	0.1663	5.60	0.1622	5.60
3.168	1142.2	45.8	12.9	0.1655	5.60	0.1605	5.59

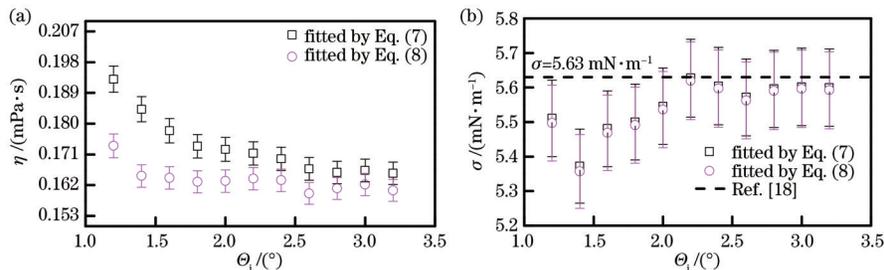


图 4 采用式 (7)、(8) 计算获得的表面张力和黏度随角度的变化。(a) 液相黏度; (b) 表面张力

Fig. 4 Surface tension and liquid viscosity calculated by Eqs. (7) and (8) varying with angle. (a) Liquid viscosity; (b) surface tension

拟合式(6)获得表面张力和黏度。本文采用第二种方式。频域拟合的优势还在于可以同时获取这两个物性参数具有统计意义的不确定度。

频域分析主要包括以下几个步骤:

1) 获取零通道数据。提取特定波数 q 下的相关原始数据,拟合时间相关方程 $G_q(\tau)$,获得零通道($\tau=0$)拟合值。

2) 数据折叠。将零通道数据点加入原始数据点,通过反转加入原始数据点,删除重复的数据点。数据折叠不影响后续生成的频谱,但可以消除边界处的高频噪声。

3) 傅里叶变换。对折叠后的数据进行离散快速傅里叶变换,获得频谱数据并通过计算获得对应的频率。

4) 频域拟合。利用获得的频谱数据拟合式(6),即可获得表面张力和黏度及其对应的不确定度。

5) 多波数频率拟合。通过将多个波数的数据同时进行拟合,获得表面张力和黏度及其对应的不确定度。

为验证上述频域分析的可靠性,本文采用 R1336mzz(E)、R1336mzz(Z)和十四酸乙酯三种参考物质在不同的 Y 值范围进行了验证,实验数据列于表 3 中,其中, η_t 、 η_w 分别为时域、频域计算的动力黏度, σ_t 、 σ_w 分别为时域、频域计算的表面张力, $100u_t(\eta)$ 为黏度的相对标准不确定度, $100u_t(\sigma)$ 为表面张力的相对标准不确定度。图 5 所示为 R1336mzz(Z) 在不同波数 q 下的表面波散射光强时间相关方程与频谱。图 6 为十四酸乙酯在不同波数下的表面波散射光强时间相关方程和频谱。可以看出, R1336mzz(Z) 的表面波振荡较强,频谱峰值尖锐,展宽较窄,对应低黏流体;而十四酸乙酯的表面波振荡较弱,频谱展宽较宽,峰值频率趋近于零,对应高黏流体。

表 3 R1336mzz(E)、R1336mzz(Z)和十四酸乙酯的表面张力和黏度实验数据

Table 3 Surface tension and viscosity of R1336mzz (E), R1336mzz (Z) and Ethyl myristate obtained by experiment

Reference material	T/K	Y	$\theta_i / (^\circ)$	$\eta_t / (\text{mPa}\cdot\text{s})$	$\sigma_t / (\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\eta_w / (\text{mPa}\cdot\text{s})$	$100u_t(\eta) (k=1)$	$\sigma_w / (\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$100u_t(\sigma) (k=1)$
R1336mzz (Z)	373.05	157.62	1.188	0.1930	5.51	0.1919	0.73	5.53	0.06
	373.05	143.67	1.386	0.1842	5.37	0.1862	0.90	5.38	0.09
	373.05	136.84	1.584	0.1780	5.48	0.1783	0.64	5.49	0.06
	373.05	128.14	1.782	0.1734	5.50	0.1737	0.54	5.51	0.05
	373.05	117.41	1.980	0.1725	5.55	0.1736	0.62	5.55	0.06
	373.05	109.60	2.178	0.1713	5.63	0.1722	0.47	5.63	0.05
	373.05	101.83	2.376	0.1697	5.60	0.1709	0.58	5.61	0.06
	373.05	96.65	2.574	0.1668	5.57	0.1692	0.86	5.58	0.09
	373.05	91.14	2.772	0.1657	5.60	0.1671	0.80	5.60	0.09
	373.05	84.62	2.970	0.1663	5.60	0.1719	0.90	5.61	0.12
R1336mzz (E)	373.05	79.95	3.168	0.1655	5.60	0.1698	1.07	5.61	0.13
	303.20	59.35	$\pm 3.000, \pm 3.100, \pm 3.200$	0.2711	9.29	0.2780	0.96	9.31	0.14
	323.39	67.91	$\pm 3.000, \pm 3.100, \pm 3.200$	0.2115	6.93	0.2162	0.93	6.94	0.13
	343.08	71.48	$\pm 3.000, \pm 3.100, \pm 3.200$	0.1652	4.85	0.1695	1.18	4.86	0.15
	363.23	66.88	$\pm 3.000, \pm 3.100, \pm 3.200$	0.1245	2.90	0.1273	1.35	2.90	0.16
Ethyl myristate	383.19	45.46	$\pm 3.000, \pm 3.100, \pm 3.200$	0.08841	1.19	0.0927	1.48	1.19	0.20
	298.14	1.34	1.386	3.4463	21.35	3.9903	0.63	22.94	0.44
	298.14	1.11	1.584	3.5987	22.18	4.0763	0.59	23.68	0.44
	298.14	1.00	1.782	3.6553	23.22	4.1300	0.60	24.28	0.46
	298.14	0.88	1.980	3.7394	23.53	4.1638	0.74	24.54	0.59
	298.14	0.76	2.178	3.8554	23.90	4.1534	1.18	24.50	0.96
	298.14	0.70	2.376	3.9066	24.73	4.1779	1.14	24.70	0.95

4.4 频域与时域对比分析

当 $Y \gg 1$ 时,利用 R1336mzz(Z)和 R1336mzz(E)两种低黏度制冷剂进行验证。由图 7 所示,采用时域拟合和频域拟合获得的表面张力基本重合,黏度数据也均在不确定度范围之内。考虑多个波数同时拟合获

得的数据与较大角度获得的黏度和表面张力数据一致,说明多波数拟合方法在一定程度上可以抑制小角度散射引入的仪器加宽效应。图 8 所示为 R1336mzz(E)的温度区间为 303.20~383.19 K 时,利用时域和频域方法获得的表面张力和黏度对比,结果证明了在

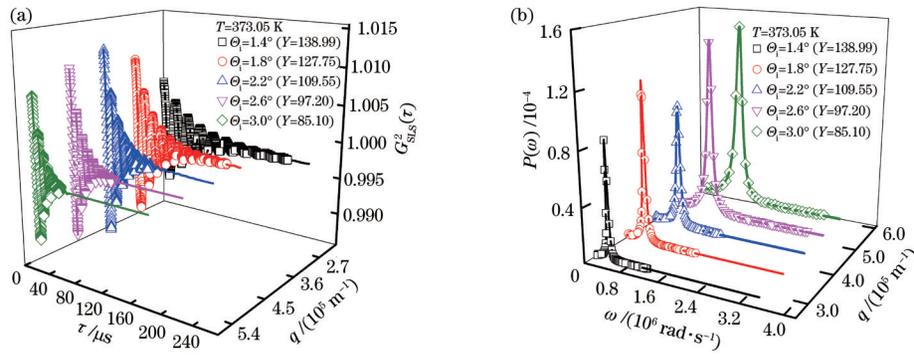


图 5 R1336mzz(Z)不同波数 q 下的表面波散射光强相关方程与频谱。(a)光强相关函数;(b)功率谱函数
Fig. 5 Normalized intensity correlation function and power spectrum of capillary wave at given wave number q for R1336mzz (Z).
(a) Normalized intensity correlation function; (b) power spectrum function

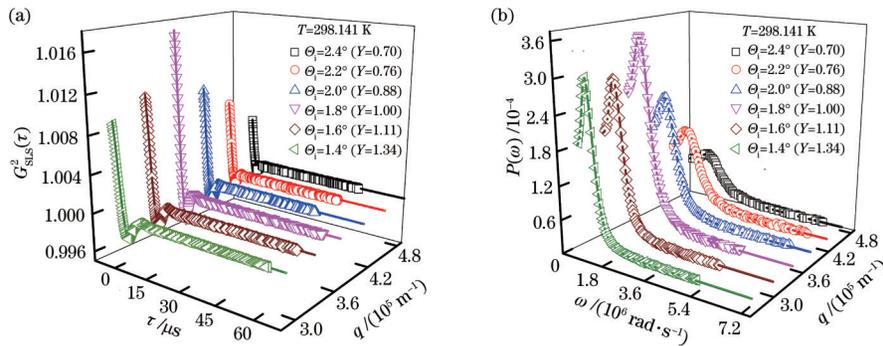


图 6 十四酸乙酯在不同波数 q 下的表面波散射光强相关方程与频谱。(a)光强相关方程;(b)功率谱函数
Fig. 6 Normalized intensity correlation function and power spectrum of capillary wave at given wave number q for Ethyl myristate.
(a) Normalized intensity correlation function; (b) power spectrum function

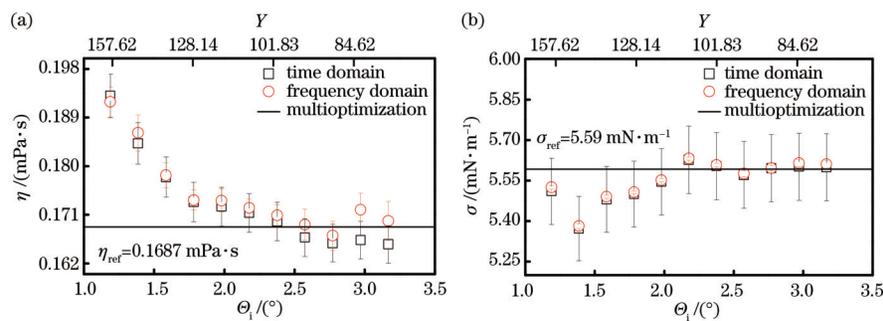


图 7 R1336mzz(Z)在温度为 373.05 K、不同角度下的时域、频域表面张力和黏度数据对比。(a)液相黏度;(b)表面张力
Fig. 7 Comparison of surface tension and liquid viscosity of R1336mzz (Z) at different angle in time and frequency domains at 373.05 K. (a) Liquid viscosity; (b) surface tension

不同温度和较大的 Y 值下,采用色散方程[式(1)]和采用频域方法获得的结果是一致的,均在不不确定度范围内。

当 $Y \rightarrow 1$ 时,采用具有较高黏度的十四酸乙酯作为参考物质进行验证。图 9 所示为温度为 298.14 K 且入射角度为 $1.4^\circ \sim 2.4^\circ$ 时从时域和频域获得的表面张力和黏度对比。参考数据来自 Aissa 等^[19]利用安东帕黏度计(SVM3000/G2)测量获得的黏度数据。由图 9 可以看出,采用考虑了体相耗散效应的频域方法获得的黏度与参考值一致,在测量不确定范围之内,未考虑体相耗散效应的时域方法低估了黏度值,且其远不能被

频域方法计算获得的不确定度包含。因此,当 Y 值趋近于 1 时,对于黏度测量,表面波的体相耗散不能忽略。对于表面张力,频域方法获得的数据更为稳定,随着 Y 值或入射角度的变化较时域方法更为平缓。

5 结 论

本文提供了一种绝对的、全黏度范围牛顿流体黏度测量的表面光散射理论、方法和系统。分析了流体气液界面表面波的色散方程,借助表面光散射实验系统,研究了小角度散射仪器加宽效应修正和频域内色散方程求解。当远离临界振荡区时,采用时域和频域

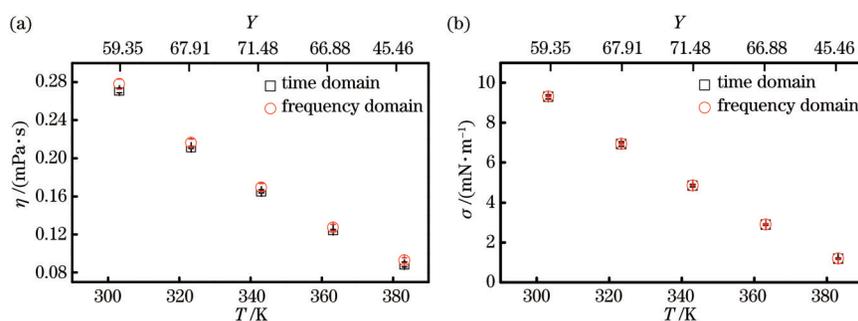


图 8 时域和频域获得的 R1336mzz(E) 表面张力和黏度数据对比。(a) 液相黏度; (b) 表面张力

Fig. 8 Comparison of surface tension and viscosity obtained in time and frequency domains for R1336mzz(E). (a) Liquid viscosity; (b) surface tension

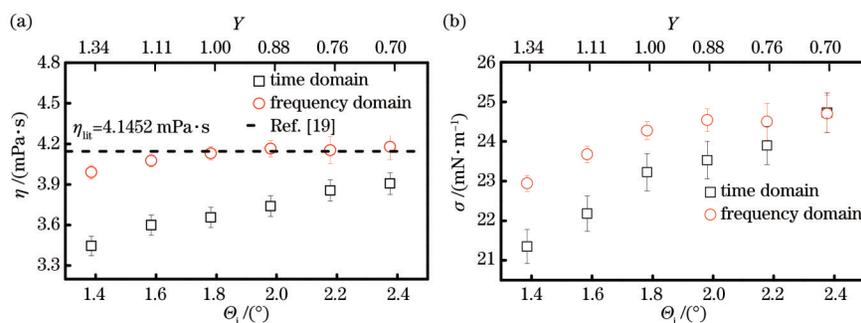


图 9 时域和频域获得的温度为 298.14 K 下十四酸乙酯表面张力和黏度数据随角度的变化。(a) 液相黏度; (b) 表面张力

Fig. 9 Surface tension and viscosity obtained in time and frequency domains at 298.14 K for Ethyl myristate. (a) Liquid viscosity; (b) surface tension

色散方程得到的结果一致,均在不确定度范围内,但频域方法可以给出具有统计意义的不确定度估计,而时域方法仅能给出估计的不确定度值;当进入临界振荡区时,采用时域色散方程获得的黏度值被严重低估,而频域色散方程可以准确刻画表面波体相耗散的影响,可以获得准确的黏度值及其不确定度,对于表面张力的计算,频域色散方程也更为可靠。多波数频域拟合方法可以较为有效地削弱仪器加宽效应的影响,同时可以获得更为可靠的黏度和表面张力不确定度的统计估计值。

参 考 文 献

- [1] Hasse B, Lehmann J, Assenbaum D, et al. Viscosity, interfacial tension, density, and refractive index of ionic liquids [EMIM][MeSO₃], [EMIM][MeOHPO₂], [EMIM][O₂SO₄], and [BBIM][NTf₂] in dependence on temperature at atmospheric pressure[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, 54(9): 2576-2583.
- [2] 赵贯甲, 元泽民, 张兴, 等. 近临界区表面光散射法乙醇界面性质的实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2021, 42(8): 2027-2034.
Zhao G J, Yuan Z M, Zhang X, et al. Experimental investigation of interfacial properties of ethanol near the critical point by surface light scattering method[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2021, 42(8): 2027-2034.
- [3] 赵贯甲, 毕胜山, 吴江涛. 表面光散射法高黏度流体黏度测量机理[J]. *光学学报*, 2017, 37(4): 0424001.
Zhao G J, Bi S S, Wu J T. Measurement principles of viscosity of high viscous fluids with surface light scattering method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(4): 0424001.
- [4] 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]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(4): 1366-1371.
- [5] 赵贯甲, 元泽民, 毕胜山, 等. 表面光散射法正十六烷高温热物理性质研究[J]. *工程热物理学报*, 2021, 42(3): 559-564.
Zhao G J, Yuan Z M, Bi S S, et al. Thermophysical properties of n-hexadecane at elevated temperatures by surface light scattering[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2021, 42(3): 559-564.
- [6] Koller T M, Klein T, Giraudet C, et al. Liquid viscosity and surface tension of n-dodecane, n-octacosane, their mixtures, and a wax between 323 and 573 K by surface light scattering[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, 62(10): 3319-3333.
- [7] Fröba A P, Leipertz A. Viscosity and surface tension of saturated toluene from surface light scattering (SLS)[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2001, 22(1): 41-59.
- [8] Fröba A P, Leipertz A. Viscosity of diisododecyl phthalate by surface light scattering (SLS) [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2007, 52(5): 1803-1810.
- [9] Langevin D. Light scattering from the free surface of

- water[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1974, 70: 95-104.
- [10] Dorshow R B, Swofford R L. An adjustable-resolution surface laser-light scattering spectrometer and its application to the measurement of interfacial tension and viscosity in crude oil systems[J]. Colloids and Surfaces, 1990, 43(2): 133-149.
- [11] Lucassen-Reynders E H, Lucassen J. Properties of capillary waves[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1970, 2(4): 347-395.
- [12] 赵贯甲. 表面光散射法黏度和表面张力实验系统的研制与应用[D]. 西安: 西安交通大学, 2013: 47-48.
Zhao G J. Development of surface laser light scattering apparatus for liquid viscosity and surface tension measurement and its applications[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2013: 47-48.
- [13] Bouchiat M A, Meunier J. Spectre des fluctuations thermiques de la surface libre d'un liquide simple[J]. Journal de Physique, 1971, 32(7): 561-571.
- [14] Tanaka K, Ishikawa J, Kontomaris K K. $p\rho T$ property of HFO-1336mzz(E) (trans-1, 1, 1, 4, 4, 4-hexafluoro-2-butene) [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2017, 62(8): 2450-2453.
- [15] Peng D Y, Robinson D B. A new two-constant equation of state[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976, 15(1): 59-64.
- [16] Huber M L. Models for viscosity, conductivity, thermal, and surface tension of selected pure fluids as implemented in REFPROP v10.0[EB/OL]. (2018-08-01) [2020-03-31]. <http://doi.org/10.6028/NIST.IR.8209>.
- [17] Koller T M, Cui J W, Schmidt M, et al. Surface light scattering in reflection geometry: capabilities and limitations[J]. Applied Optics, 2021, 60(29): 9042-9053.
- [18] Iwasaki S, Kondou C, Higashi Y. Correlation assessment and temperature dependence check of surface tension and parachor for new low-GWP pure refrigerants [J]. Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 2020, 37(1): 73-80.
- [19] Aissa M A, Ivaniš G R, Radović I R, et al. Experimental investigation and modeling of thermophysical properties of pure methyl and ethyl esters at high pressures[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(7): 7110-7122.