

# 水力空化法制备环氧大豆油的实验研究

陈卫<sup>1</sup>, 聂勇<sup>1\*</sup>, 吴振宇<sup>1</sup>, 卢美贞<sup>1</sup>, 尉刚<sup>2</sup>, 计建炳<sup>1</sup>

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室, 浙江杭州 310014;

2. 山东锦江生物能源科技有限公司, 山东莱阳 265200)

**摘要:**水力空化技术是一种新型的液-液非均相体系强化技术, 被用于制备环氧大豆油。设计了一套水力空化反应装置, 运用正交实验法, 在甲酸自催化体系中考察循环流量、HCOOH用量、温度和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量4个主要因素对环氧化反应的影响, 并比较了水力空化法和机械搅拌法对反应的强化效果。实验结果表明, 各因素对反应的影响程度: 循环流量 > HCOOH用量 > 温度 > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量; 在优化条件下, 水力空化对大豆油环氧化反应的强化效果优于机械搅拌, 缩短了反应时间, 降低了能耗。产品的碘值为2.7 g/(100 g), 环氧值为6.24。

**关键词:**水力空化; 环氧化; 大豆油; 液-液非均相体系

**中图分类号:** TQ414.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)03-0066-05

## Preparation of epoxy soybean oil with hydrodynamic cavitation technology

CHEN Wei<sup>1</sup>, NIE Yong<sup>1\*</sup>, WU Zhen-yu<sup>1</sup>, LU Mei-zhen<sup>1</sup>, WEI Gang<sup>2</sup>, JI Jian-bing<sup>1</sup>

(1. Zhejiang Province Key Laboratory of Biofuel, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Shandong Jinjiang Bioenergy Science and Technology Co., Ltd.,

Laiyang 265200, China)

**Abstract:** Hydrodynamic cavitation is a new technology for the process intensification of a heterogeneous liquid-liquid system, which is applied in the preparation of epoxy soybean oil (ESO). A hydrodynamic cavitation reactor device is designed. In formic acid autocatalytic system, the effects of four key parameters on epoxidation of ESO are investigated with orthogonal experimental method, which includes the circulation rate, the amount of HCOOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and the temperature. The effects of hydrodynamic cavitation and mechanical stirring are also studied. The experimental results show that the degree of influence on epoxidation reaction is shown as follows: circulation rate > HCOOH > temperature > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. At the optimum conditions, hydrodynamic cavitation can provide better mass transfer rate than mechanical stirring in a liquid-liquid system. The reaction time and energy consumption are significantly reduced. The iodine value and oxirane value (%) of the product are 2.7 g/(100 g) and 6.24, respectively.

**Key words:** epoxidation; hydrodynamic cavitation; soybean oil; liquid-liquid system

长期以来, 塑料行业主要采用邻苯二甲酸酯类产品作增塑剂。而研究表明, 该类物质易于进入人体产生毒害, 且在制造和燃烧过程中会产生致癌物质<sup>[1]</sup>。因而, 开发绿色环保增塑剂成为了化工领域研究的热点<sup>[2]</sup>。利用动、植物油或生物柴油等可再生资源制备的环氧增塑剂能很好地满足上述要求, 其具有良好的耐光热性、挥发度低和无毒性等优点, 广泛地应用于塑料、涂料、橡胶和新型高分子等工业领域<sup>[3-4]</sup>。

目前, 国内外环氧增塑剂市场主要以环氧脂肪酸甲酯 (EFAME)、环氧大豆油 (ESO) 两类为主<sup>[5-6]</sup>, 而其中 ESO 因具有环氧值高的优势而更受认可。就生产现状而言, 生产环氧增塑剂工艺条件仍然比较落后, 多采用效率低下的间歇生产, 产品质量较不稳定<sup>[7-9]</sup>。因此, 探寻一种新型的化工过程

强化技术, 用以实现液-液两相的充分混合, 具有十分重要的意义。现有的过程强化手段主要有超临界流体法、超声强化法、水力空化强化法和微波法等<sup>[10-13]</sup>。相比之下, 水力空化技术具有操作方便、设备简单和能耗低等优点, 易于实现工业化<sup>[13-16]</sup>。

鉴于水力空化技术在废弃油脂制备生物柴油领域的成功应用<sup>[17-19]</sup>, 证明了其对液-液非均相体系的传质过程强化作用, 笔者利用自制的水力空化反应器, 研究水力空化过程操作参数对大豆油环氧化过程的影响, 以实现两相传质的强化、反应时间的减少和产品质量的提高等目标。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

精制大豆油 (碘值 126 g/(100 g), 酸值 < 0.1

收稿日期: 2014-10-01

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863”计划) (2014AA022103)

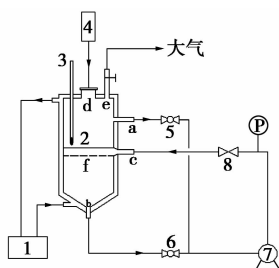
作者简介: 陈卫 (1990-), 男, 硕士, 研究方向为新能源、增塑剂, chenwei6731151@163.com; 聂勇 (1976-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为生物质能源化工, 通讯联系人, ny\_zjut@zjut.edu.cn。

mg(KOH)/g);FA(88%,AR);H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(50%,工业级)等。

## 1.2 实验装置

### 1.2.1 水力空化实验装置

水力空化实验装置如图1所示,主要由水力空化反应器、循环泵和管路组成的封闭循环系统。水力空化反应器为玻璃夹套器,分布器(“f”)是一根柱形玻璃管,并沿4个方向均匀分布4根带孔的玻璃管。循环泵从上出口(“a”)和下出口(“b”)吸入油水两相混合物,通过截止阀产生空化作用,混合物再经入口(“c”)回到反应器内。系统通过调节循环泵控制循环流量;调节截止阀控制空化压力;调节管路路上的球阀(“5、6”)来控制油相、水相的空化比例。



1—超高级恒温槽;2—水力空化反应器;3—温度计;4—高位槽;  
5、6—球阀;7—循环泵;8—截止阀;a—上出口;b—下出口;  
c—入口;d—加料口;e—放空口;f—分布器

图1 水力空化实验装置示意图

### 1.2.2 机械搅拌实验装置

机械搅拌反应装置主要由机械搅拌器、恒温槽、铁架台和三口烧瓶组成。

## 1.3 实验原理

### 1.3.1 大豆油环氧化反应原理

在甲酸自催化体系中,大豆油环氧化反应原理可分为4步:①HCOOH(FA)与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在水相生成过甲酸(PFA);②PFA从水相转移至油相;③PFA与油脂中的不饱和双键反应,生成FA,同时伴有环氧化物的开环反应发生;④FA由油相转移至水相进行循环。如图2所示。

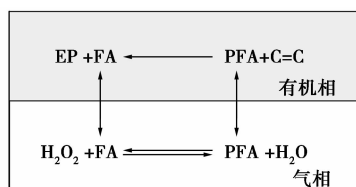


图2 大豆油环氧化原理图

## 1.4 实验方法

### 1.4.1 水力空化法制备环氧大豆油

首先将大豆油和FA混合物通过进料口加入到

水力空化反应器内,开启循环泵和循环水浴,预热物料至60℃,然后通过高位槽将H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>滴加到反应器中,反应开始计时。整个滴加过程持续30 min,滴加至15 min时,调节截止阀达到预定的空化压力,滴加结束后,升至反应温度,让整个反应持续9 h。在反应过程中每隔1.5 h取样分析样品碘值、环氧值和酸值。

### 1.4.2 机械搅拌法制备环氧大豆油

参考水力空化设备优化得到的配比条件,首先将170.0 g大豆油和FA混合加入250 mL的三口烧瓶中,用水浴加热至60℃。然后通过高位槽将H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>滴加到三口烧瓶中,同时开动机械搅拌并开始计时,滴加30 min后完毕,升至反应温度,整个反应持续7.5 h。在反应过程中每隔1.5 h取样分析。

## 1.5 分析方法

按GB/T 1677—2008测定环氧值;按GB/T 1676—81测定碘值;按GB/T 1668—2008测定酸值。

## 1.6 正交实验设计

水力空化法影响反应的7个因素:反应温度、FA用量、循环流量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量、反应时间、空化油水体积比、空化压力。综合考虑后,确定4个主要因素:反应温度、FA用量、空化循环流量和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量。

依据经验设计了一个4因素3水平的正交表,如表1所示。通过正交实验考察他们对大豆油环氧化反应的影响主次,并筛选出优化条件,为后期的单因素实验提供依据。

表1 正交因素和水平表

因素	水平1	水平2	水平3
FA用量/g	17	21	25
循环流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	20	35	50
反应温度/℃	60	65	70
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 用量/g	94	117	140

## 2 结果与讨论

### 2.1 水力空化法制备环氧大豆油实验结论

#### 2.1.1 正交实验的结论

按照正交实验表2进行9组实验,在实验过程中定时取样,测量样品的碘值和环氧值,并对实验结果进行数据分析。从极差分析可以看出,正交实验中的4个因素对反应影响的顺序为:循环流量 > FA用量 > 温度 > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量。

表 2 正交实验结果及极差分析

实验号	因素				结果	
	甲酸用量(A)	循环流量(B)	温度(C)	双氧水量(D)	碘值	环氧值
1	1	1	1	1	48.34	4.09
2	1	2	2	2	12.55	5.99
3	1	3	3	3	10.44	6.15
4	2	1	2	3	38.45	4.79
5	2	2	3	1	2.98	6.18
6	2	3	1	2	3.17	6.19
7	3	1	3	2	28.25	5.29
8	3	2	1	3	9.47	6.12
9	3	3	2	1	2.81	6.15

碘值						
极差	10.27	32.88	6.44	4.79		
主次顺序	B > A > C > D					
优组合	A3B3C3D2					

环氧值						
极差	0.42	1.35	0.38	0.2		
主次顺序	B > A > C > D					
优组合	A3B3C3D2					

其中,循环流量的影响非常显著,FA 用量对反应的影响次之。原因在于循环流量的增加,体系的空化次数也增加,使得水油两相接触面积增大,从而使体系传质效果更好。FA 用量的增加使其在两相中的浓度均会增大,体系中 FA 浓度的增加不仅可催化环氧化反应的进程,而且有利于水相中 PFA 的生成,进一步加快大豆油中不饱和双键的环氧化过程。从正交实验表中可看出,水平 3 的 FA 用量对反应最为有利。 $H_2O_2$  用量对反应的影响较小,原因在于实验中所用的  $H_2O_2$  量为过量水平,对生成 PFA 的反应作用有限。但从表 2 中也可以看出,水平 2 的反应效果最好,因为当  $H_2O_2$  用量过小时,PFA 的生成速率慢,限制了环氧化反应的速率;而当  $H_2O_2$  用量过大时,水相 FA 浓度被稀释,不仅不利于 PFA 的生成,而且对环氧化反应的催化作用也减弱,从而导致环氧化反应受阻。另一方面,反应温度作为环氧化反应的主要因素,升温不仅能增加分子活化能量,而且使得油相黏度降低,促进了 FA 和 PFA 的扩散作用,有利于液-液两相体系间的传质过程,从而加快环氧化的反应速率。但是,过高的温度不利于环氧反应的选择性,所以工业上尽可能将反应温度控制在  $70^\circ\text{C}$  左右。正交实验筛选出的温度水平也为  $70^\circ\text{C}$ ,这与实际生产过程相符。

通过上述正交实验对 4 个因素的初步考察,得到了优化组合,即 FA 用量为 25 g,循环流量为  $50\text{ mL}/\text{min}$ ,反应温度为  $70^\circ\text{C}$ , $H_2O_2$  用量为 117 g。对 FA 用量、空化压力和油水体积比进行单因素考察,从而筛选综合的优化反应条件。

### 2.1.2 FA 用量对反应的影响

鉴于正交实验中 FA 用量仅考察到 3 水平,而 FA 用量对环氧化反应的选择性影响最大,所以该部分对 FA 用量做进一步的单因素考察。反应条件为:大豆油质量为 170 g, $H_2O_2$  质量为 117 g,反应温度为  $70^\circ\text{C}$ ,截止阀入口压力为 0.5 MPa,循环流量为  $50\text{ mL}/\text{min}$ ,FA 用量分别为 21、25 g 和 30 g。FA 用量对碘值和环氧值的影响分别如图 3 和图 4 所示。

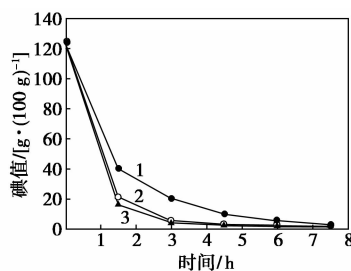
1— $m(\text{FA}) = 21\text{ g}$ ; 2— $m(\text{FA}) = 25\text{ g}$ ; 3— $m(\text{FA}) = 30\text{ g}$ 

图 3 FA 用量对碘值的影响

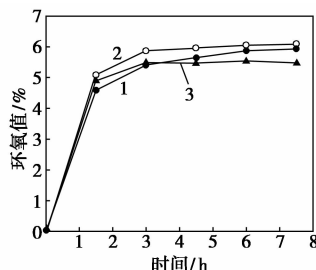
1— $m(\text{FA}) = 21\text{ g}$ ; 2— $m(\text{FA}) = 25\text{ g}$ ; 3— $m(\text{FA}) = 30\text{ g}$ 

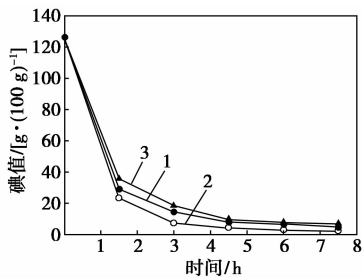
图 4 FA 用量对环氧值的影响

由图 3 和图 4 可知,随着 FA 用量的增加,大豆油中不饱和双键的转化速率均有增加,但当用量超过 25 g 后反应速率变化不太明显。原因是 FA 用量的增加致使其在两相中的浓度均会增大,体系中 FA 浓度的增加不仅可催化环氧化反应的进程,而且有利于水相中 PFA 的生成,进一步加快大豆油中不饱和双键的环氧化过程。而继续增加 FA 用量时,由于体系中大豆油不饱和双键的浓度已很低,限制了环氧化的反应速率。同时,从图 4 中也可发现,当 FA 用量为 30 g 时,反应的环氧值偏低,且在反应后期更有降低的趋势。因此,可以认为该 FA 用量过大,会造成环氧大豆油的开环反应。综合考虑环氧

化反应的转化率和选择性,FA用量的优化水平为25 g。

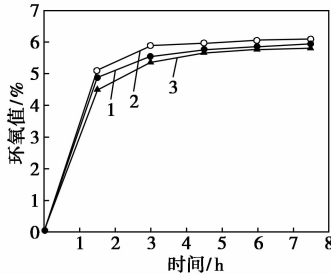
### 2.1.3 油相、水相体积比对反应的影响

通过调节水力空化反应器上、下出口球阀的开度,使油相、水相体积比分别为4:1、2.5:1、1.4:1和1:2,考察了油相、水相体积比对大豆油环氧化反应的影响。反应条件为:大豆油为170 g,  $H_2O_2$  为117 g, FA 为25 g, 反应温度为70℃, 截止阀入口压力为0.5 MPa, 循环流量为50 mL/min。油相、水相体积比对碘值和环氧值的影响如图5、图6所示。



1— $V(\text{油相}):V(\text{水相})=4:1$ ; 2— $V(\text{油相}):V(\text{水相})=2.5:1$ ;  
3— $V(\text{油相}):V(\text{水相})=1:1$

图5 油相、水相体积比对碘值的影响



1— $V(\text{油相}):V(\text{水相})=4:1$ ; 2— $V(\text{油相}):V(\text{水相})=2.5:1$ ;  
3— $V(\text{油相}):V(\text{水相})=1:1$

图6 油相、水相体积比对环氧值的影响

由图5和图6可知,当油相和水相体积比为2.5:1时,大豆油环氧化反应的速率最快,选择性也最高。在油水相体积比低于2.5:1时,反应速率随比值的增加而增加,但当超过2.5:1后,反应速率反而降低。基于水力空化理论,水力空化的对象为,单位时间内水相通过空化元件的孔面积越大,则产生的空泡越多,空化现象也越剧烈,两相混合效果越好。因此,水相体积的过少不利于空化效果,这也解释了油水相体积比值过大(大于2.5:1)时反应速率变慢的现象。反之,当水相体积过大时,环氧化反应过程中油相的循环次数过少,致使PFA无法与足量的大豆油接触,而造成反应速率下降。因此,鉴于反应转化率和选择性的考虑,选择油相、水相体积比为

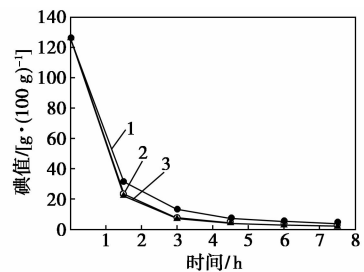
2.5:1。

### 2.1.4 截止阀入口压力对反应的影响

不同截止阀入口压力下的空化数如表3所示。水力空化过程的反应条件为:大豆油质量为170 g,  $H_2O_2$  质量为117 g, FA 质量为25 g, 反应温度为70℃, 循环流量为50 mL/min, 截止阀入口压力为0.3、0.5和0.9 MPa。截止阀入口压力对碘值和环氧值的影响如图7、图8所示。由图7和图8可知,截止阀入口压力为0.5 MPa比0.3 MPa下的反应速率快,这归因于空化气泡溃灭条件的改变,由于空化压力的增大,致使冲击波的能量加大,引起液体的湍动加剧,从而强化了乳化作用。

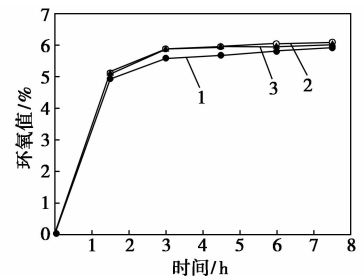
表3 不同截止阀入口压力下的空化数和液滴平均分布粒径

$P/\text{MPa}$	空化数	平均分布粒径/nm
0.3	0.4	140
0.5	0.2	90
0.9	0.1	60



1— $P=0.3\text{ MPa}$ ; 2— $P=0.5\text{ MPa}$ ; 3— $P=0.9\text{ MPa}$

图7 截止阀入口压力对碘值的影响



1— $P=0.3\text{ MPa}$ ; 2— $P=0.5\text{ MPa}$ ; 3— $P=0.9\text{ MPa}$

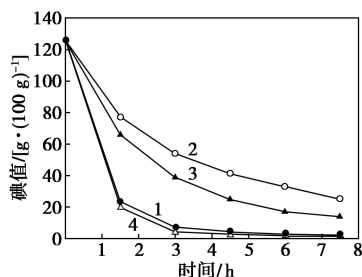
图8 截止阀入口压力对环氧值的影响

根据空化理论,当空化数低于0.3时,体系才得以实现有效的空化作用,由表3可以看出,当截止阀入口压力为0.3 MPa时,空化数为0.4,明显低于标准值,所以进一步说明了反应速率慢的原因。实际上,从表3也可以看出,截止阀入口压力为0.5 MPa比0.3 MPa下的液滴平均分布粒径小,这将产生更大的相界面,从而有利于传质过程的进行。

但随着空化压力进一步增大到 0.9 MPa, 反应速率不再增大。因此, 当空化压力超过 0.5 MPa 后, 反应主要由反应本征动力学控制, 仅通过强化混合效果已经无法加快反应速率。由图 8 可发现, 0.9 MPa 时, 反而在反应后期对环氧化物不利, 致使其开环加剧。因此, 考虑到工业应用时的安全和成本问题, 选择 0.5 MPa 作为截止阀入口压力的优化条件。

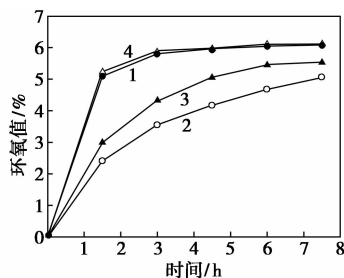
### 2.1.5 水力空化和机械搅拌对反应的影响

工业上因考虑到材料需耐腐蚀、耐氧化和耐酸等因素, 环氧大豆油的生产普遍使用搪瓷搅拌釜来实现, 其转速一般为 63、85 r/min 和 135 r/min。对比水力空化和机械搅拌 2 种混合方式对大豆油环氧化反应的影响。水力空化法的反应条件: 大豆油质量为 170 g,  $H_2O_2$  质量为 117 g, FA 质量为 25 g, 反应温度为 70℃, 循环流量为 50 mL/min, 截止阀入口压力为 0.5 MPa; 机械搅拌法的反应条件: 大豆油质量为 80 g,  $H_2O_2$  质量为 55 g, FA 质量为 11.7 g, 反应温度为 70℃, 机械搅拌转速分别为 63、85 r/min 和 135 r/min。水力空化和机械搅拌对碘值和环氧值的影响分别如图 9、图 10 所示。



1—水力空化; 2—机械搅拌(63 r/min);  
3—机械搅拌(85 r/min); 4—机械搅拌(135 r/min)

图 9 水力空化和机械搅拌对碘值的影响



1—水力空化; 2—机械搅拌(63 r/min);  
3—机械搅拌(85 r/min); 4—机械搅拌(135 r/min)

图 10 水力空化和机械搅拌对环氧值的影响

由图 9 和图 10 可知, 低于 85 r/min (工业上普遍采用的转速) 时, 水力空化法的反应速率要远远大于机械搅拌法的反应速率。在水力空化条件下,

空化气泡的溃灭产生强烈的冲击波和脉冲流, 增强了油水两相间的湍动和交互作用, 使液滴平均分布粒径可以达到 100nm 左右 (表 3), 从而实现油水两相的微观混合, 因此, 两相间的相界面增大, FA 和 PFA 的传质得到增强。相比之下, 机械搅拌法主要依靠叶桨旋转提供的剪切力达到两相混合的目的, 混合尺度停留在微米级, 较大液滴内的无效分子无法释放出来, 其将不利于 FA 和 PFA 的传质效果。因此, 当前转速下 FA 和 PFA 的传质速率依然是反应的控制步骤。

另一方面, 从图 9、图 10 中也可发现, 当机械搅拌的转速达到 135 r/min 时, 大豆油的转化速率和选择性与水力空化的效果几乎相同。由此可见, 在较小的容器内, 机械搅拌法产生的剪切力对两相体系的混合有较好的作用, 但是在实际的机械搅拌放大试验时, 将产生更多的旋涡现象, 造成体系上下流动困难, 两相间传质效果变差。同时, 在机械搅拌釜内的器壁边缘和角落出现死区, 极不利于反应物的传质过程。因此, 与机械搅拌相比较, 在水力空化条件下, 整个体系都可以通过空化元件实现空化, 这使得液-液非均相体系不仅可以在小试阶段实现微观混合, 而且放大试验也能实现同样的效果。

### 3 总结

在 FA 自催化体系下, 通过正交实验得出 4 个因素对环氧化反应的影响程度: 循环流量 > FA 用量 > 温度 >  $H_2O_2$  用量; 结合单因素法优化的反应条件是: 大豆油/FA/ $H_2O_2$  质量比为 170/25/117, 循环流量为 50 mL/min, 油相、水相体积比为 2.5:1, 截止阀入口压力为 0.5 MPa, 反应时间为 6 h; 在优化条件下, 发现水力空化对大豆油环氧化反应的强化效果优于机械搅拌, 反应速率更快, 缩短了反应时间, 降低了能耗; 产品的碘值为 2.7 g/(100 g), 环氧值为 6.24, 大豆油不饱和双键的转化率为 98%, 环氧化反应的选择性为 81%。

### 参考文献

- [1] 雍奎刚, 刘忠科. PVC 无毒增塑剂的应用和发展[J]. 塑料科技, 2007, 35(6): 88-90.
- [2] 钱伯章. 增塑剂的国内外发展现状(上)[J]. 上海化工, 2010, 36(1): 36-38.
- [3] Adhvaray A, Erhan S Z. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants[J]. Industrial Crops and Products, 2002, 15: 247-254.

### 1.3 水泥浆的滤失量测定

水泥浆的滤失量过大会影响水泥浆的流变性能,从而使稠化时间变短,易造成水敏性层段坍塌,严重时导致固井失败。水泥浆滤失量测定参照石油行业标准 SY/T 6453—2000。

### 1.4 水泥石抗压强度测试

水泥石如果没有足够的强度抗击地层应力作用可能会发生破裂,从而影响水泥石的使用寿命及相应的性能。水泥石的抗压强度测试参照石油行业标准 SY/T 5276—2000。

### 1.5 水泥石的制作

将一定质量的乳化剂(质量比  $m(\text{Span80}) : m(\text{Tween80}) = 1 : 8$ )中的 Span80、Tween80 分别加入到油和水中进行搅匀,然后将溶有 Tween80 的水倒入溶有 Span80 的油杯中进行初步搅匀,两者混合液用高速乳化机乳化 15 min,依次向乳液中加入一定质量的水泥灰、PGW、减阻剂、降失水剂、石英砂和氯化钙粉末,每加一样后都用玻璃棒搅匀,加剂完毕后将水泥浆用带搅拌杆的电机在 900 r/min 下高速搅拌约 5 min,使得各添加剂在水泥浆中混合均匀。将配好的水泥浆倒入磨具中封口,放置到温度为 70℃ 的水浴锅中恒温 36 h 左右,将凝固后的水泥块取芯,修整两端面,然后用砂纸打磨平整。后将制好的岩芯洗净放置在 100℃ 的烘箱中烘烤 6 h 左右,再将水泥岩芯分 2 组,分别放入地层水和柴油中浸泡

24 h,最后进行岩芯流动性实验。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 水灰比的确定

在油水体积比为 0.4,  $\text{CaCl}_2$  质量分数为 0.9% (占油水灰三者总质量分数),减阻剂 Sxy-2 质量分数为 0.4%,降失水剂 SZ1-2 质量分数为 1.5%,石英砂质量分数为 30%,PGW 质量分数为 2%,乳化剂质量分数为 3% (其他占水泥质量分数)的条件下,确定水泥浆的水灰质量比,实验结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,水灰比在 0.5~0.7 范围内流动性及渗透性较好。综合水泥浆的流动性、抗压强度、渗透率,选取水灰比为 0.5 比较合适,因为水灰比为 0.6 和 0.7 的水泥浆流动性很好,但是对石英砂的悬浮能力较弱,与水灰比为 0.5 的水泥浆相比较三者的渗透率变化相差不多,而水灰比为 0.5 的岩芯抗压强度更高。因此,选用水灰比为 0.5 的浆体,既可以满足灌注的要求,凝固后又有足够的抗压强度和渗透率。

表 1 不同水灰比下的水泥浆的物理特性

水灰比	0.43	0.5	0.6	0.7
密度/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1.85	1.73	1.64	1.57
稠度系数/K	6.683	0.521	0.170	0.088
油相渗透率/ $\mu\text{m}^2$	2.357	5.979	6.533	6.869
油驱后抗压强度/MPa	16.33	13.58	8.67	5.25

(上接第 70 页)

- [4] M Rusch gen Klaas, Warwel S. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis[J]. *Industrial Crops and Product*, 1999, 9: 125-132.
- [5] Faria-Machado A F, Silva M A, Vieira M G A, et al. Epoxidation of modified natural plasticizer obtained from rice fatty acids and application on polyvinylchloride films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(5): 3542-3549.
- [6] Xu Y Q, Qu J P. Mechanical and rheological properties of epoxidized soybean oil plasticized poly(lactic acid)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(6): 3185-3191.
- [7] 沈健,章金富,王艳涛,等.一种改性脂肪酸酯增塑剂的制备方法:中国,201010298464.7[P].2010-09-30.
- [8] 赵敏仲,孙达,赵占群.一种地沟油生产环氧脂肪酸甲酯的方法:中国,201110072671.5[P].2011-08-04.
- [9] 李祥庆.利用废弃油脂生产环氧增塑剂的方法:中国,200710022603.1[P].2007-05-22.
- [10] 梁斌.生物柴油的生产技术[J].*化工进展*, 2005, 24(6): 577-585.
- [11] Gol'dberg K M, Fal'kovich M M, Zarskii I A. Continuous alcoholysis [of vegetable oils] with sonic vibrations[J]. *Journal Written in*

Russian, 1966, 2: 62-67.

- [12] 计建炳,徐之超,王建黎,等.水力空化制备生物柴油的方法:中国,20071301312.1[P].2007-01-21.
- [13] Breccia A, Esposito B, Fratadocchi G B, et al. Reaction between methanol and commercial seed oils under microwave irradiation[J]. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1999, 34(1): 2-8.
- [14] Senthil Kumar P, Siva Kumar M, Pandit A B. Experimental quantification of chemical effects of hydrodynamic cavitation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(9): 1632-1639.
- [15] 李志义,张晓冬,刘学武,等.水力空化及其对化工过程的强化作用[J].*化学工程*, 2004, 32(4): 27-29.
- [16] 张林夫,夏维洪.空化与空蚀[M].南京:河海大学出版社,1989: 3-8.
- [17] 何相君,聂勇,陆向红,等.水力空化强化制备生物柴油过程的研究[J].*精细石油化工进展*, 2011, 12: 47-51.
- [18] 周燕君,陆向红,俞云良,等.水力空化技术强化高酸值油脂脱酸反应[J].*太阳能学报*, 2010, 31(12): 1531-1536.
- [19] Pandit A B, Joshi J B. Hydrolysis of fatty oils-effect of cavitation [J]. *Chemical Engineering Science*, 1993, 48(19): 3440-3442. ■