

米糠油生物柴油-水乳化油的稳定性及燃料性能^{*}

董 英 林 琳 徐自明

【摘要】 采用乳化技术制备生物柴油-水乳化燃料,并对乳化液稳定性的影响因素,以及 W/O 和 O/W/O 乳化油的燃料特性和排放情况进行了实验研究。实验结果表明乳化剂加入量 0.5%,温度 30℃,乳化剂 HLB 值为 13 时乳化液稳定性最好,HLB 值为 6 时稳定性最差,在 O/W/O 乳化油中的分层情况也最为明显。乳化液的动力学粘度、体积质量和残碳量均高于生物柴油。W/O 乳化油比 O/W/O 乳化油的平均液滴尺寸小、分散相体积分数小,扣除其中水的热量,其热值高于纯生物柴油和 O/W/O 乳化油。乳化油的燃油消耗率高于生物柴油和普通柴油,CO 排放量低于普通柴油,但高于生物柴油,而 NO_x 排放量低于生物柴油和普通柴油。

关键词: 米糠油 柴油 生物柴油 乳化 燃料性能 稳定性

中图分类号: TE667

文献标识码: A

Stability and Fuel Properties of Rice Bran Oil Biodiesel-water Emulsion Fuel

Dong Ying¹ Lin Lin¹ Xu Ziming²

(1. Jiangsu University 2. Changzhou Institute of Light Industry Technology)

Abstract

The emulsification technology was applied to prepare two-phase W/O and three-phase O/W/O biodiesel emulsions. The effects of emulsifier dosage, temperature, HLB value on the emulsion stability, fuel properties of emulsion and emission were investigated by experiment. The experimental results showed that emulsifier dosage 0.5%, temperature 30℃ and surfactant mixture when $a_{HLB} = 13$ produced the highest emulsification stability, while $a_{HLB} = 6$ produced the lowest stability and the most significant extent of water-oil separation among the various HLB values for O/W/O emulsion. In addition, it was found that the W/O emulsion had a smaller mean droplet size and lower volumetric fraction of the dispersed phase than those of O/W/O emulsion respectively, and the heating value is higher than that of O/W/O emulsion and neat biodiesel if water content was deducted from the calculation of the heating value. The brake specific fuel consumption of emulsions was higher than that of neat biodiesel and diesel. CO emissions of emulsions were higher than those of neat biodiesel, but were lower than those of diesel. NO_x emissions of emulsions were lower than those of biodiesel and diesel.

Key words Rice bran oil, Diesel, Biodiesel, Emulsification, Fuel properties, Stability

引言

生物柴油含氧量高使燃烧效率得到提升,燃烧更加充分,从而降低 CO、PM(颗粒物)等气体污染物的排放,但燃烧温度升高也导致了 NO_x 的排放增

加。研究表明在内燃机中燃用乳化柴油可以显著降低 NO_x、PM、烟尘的排放量^[1],因此乳化生物柴油有望成为解决这个问题的重要途径。

目前,对于乳化柴油的研究大多局限在两相 W/O 乳化柴油^[2],国内尚未有关三相乳化生物柴油

收稿日期: 2007-03-20

^{*} 镇江市农业攻关项目(项目编号:NY2006018)

董 英 江苏大学食品与生物工程学院 教授 博士生导师, 212013 镇江市

林 琳 江苏大学食品与生物工程学院 博士生

徐自明 常州轻工职业技术学院 工程师, 213164 江苏省常州市

作为替代燃料以及其燃料特性的研究报道。本文利用自制的米糠油生物柴油(RBD)来制备两相 W/O 和三相 O/W/O 乳化生物柴油,对影响乳化油稳定性的因素、燃料特性与排放性能进行较为全面的研究,并将乳化油的燃料特性和纯生物柴油及普通柴油进行比较,以期找出这几种燃料各自的优缺点。

1 原料与实验方法

1.1 主要试剂及设备

实验试剂:柴油(市场购得的0号柴油),自制米糠油生物柴油,亲油表面乳化剂 Span-80(国药上海化学试剂厂),亲水表面乳化剂 Tween-80(国药上海试剂厂)。所用化学试剂均为分析纯。

实验设备:上海启双 WL500CY 型实验室乳化机, MW5-XRY-1 型氧弹热值仪, Jouan BR4i 型冷冻离心机, 江南 XD-101 型倒置显微镜, NDJ-8S 型粘度计, AVL735 型油耗仪, Horiba MEXA-7200D 型气体分析系统, AVL AFA335 型测功机。

1.2 实验方法

RBD 生物柴油的制备方法见文献[3]。

W/O 两相乳化生物柴油的制备方法较为简单,先将亲油表面乳化剂 Span-80 加入 RBD 中,并不断搅拌至完全溶解。再将蒸馏水缓慢加入,用乳化机搅拌至水滴均匀分散于油相中即可。而制备三相乳化液通常采用两步乳化法。①先将蒸馏水和亲水表面乳化剂 Tween-80 混合,然后将 RBD 缓慢加入并用乳化机不断搅拌,直到形成均匀的 O/W 乳化液。②将制得的 O/W 乳化液加入生物柴油和亲油表面乳化剂 Span-80 的混合液中,并不断搅拌制备得到 O/W/O 三相乳化液。实验中乳化机转速均设置为 3 000 r/min,生物柴油和水的比例均为 9:1。将制备好的乳化油装入 50 mL 的离心管中,将离心机在设定温度条件下离心 5 min,然后静置一段时间,观察乳化液出现分层的情况。因为两步乳化法要使用两种乳化剂,复合乳化剂的亲水亲油平衡值(HLB)为^[4]

$$a_{\text{HLB}} = \frac{a_{\text{HLB}1}x_1 + a_{\text{HLB}2}x_2 + \dots + a_{\text{HLB}n}x_n}{x_1 + x_2 + \dots + x_n} \quad (1)$$

式中 a_{HLB} ——复合乳化剂的 HLB 值

$a_{\text{HLB}n}$ 、 x_n ——第 n 种乳化剂的 HLB 值和加入量

2 结果与讨论

2.1 乳化剂用量对乳化液稳定性的影响

有研究表明乳化剂的加入量对乳化液的稳定性有着很大的影响^[5]。所以实验首先在 30℃ 条件下

分别加入 0.25%、0.5%、1%、2% (质量分数)的 Span-80 制备 W/O 的乳化液,考察乳化剂加入量对乳化液稳定性的影响。从图 1 可以看出,制备稳定乳化液需要的乳化剂量存在一个临界值,当乳化剂加入量为 0.25% 到 0.5% 时,乳化液稳定性随着乳化剂量增加而增加,但加入量继续增加时,乳化液的稳定性反而开始下降。这是由于在乳化剂量较少的时候,油滴凝聚导致乳化液稳定性较差。但当乳化剂量过高时,由于乳化液快速凝结而变得不稳定。所以加 0.5% 的乳化剂时乳化液稳定性最佳。

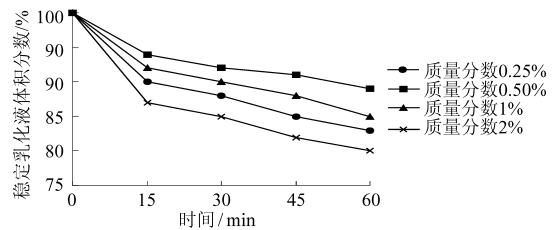


图 1 乳化剂用量对乳化液稳定性的影响曲线

Fig.1 Effect of emulsifier dosage on emulsion stability

2.2 温度对乳化液稳定性的影响

加入 0.5% 的 Span-80,制备 W/O 乳化液,进行实验。由图 2 可以看出乳化液的稳定性随着温度升高而增加,在 30℃ 时稳定性最好,当温度上升到 40℃,稳定性有所降低。这是由于在通常情况下,粘度和表面张力都随着温度升高而降低,温度升高将有利于形成稳定的乳化液。根据 Eotvos 方程

$$\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}} = k(T_c - T) \quad (2)$$

式中 γ ——表面自由能

M ——分子量 v ——比容

T_c ——临界温度 T ——温度

k ——普适常数,取 2.2

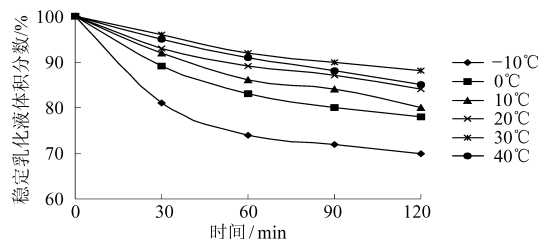


图 2 温度对乳化液稳定性的影响曲线

Fig.2 Effect of temperature on emulsion stability

存在临界温度,当温度达到临界温度时表面张力将消失,从而乳化液稳定性达到最佳。但当温度超过临界温度时,液体粒子容易凝结,从而破坏乳化液的稳定性。过高的温度也对乳化剂的表面吸附产生不利的影响,使原本松散的吸附在水和油表面的乳化剂,随着温度升高而与之分离。这将增加分子间的碰撞和结合,使乳化液失稳^[6]。

2.3 HLB值对O/W/O乳化液稳定性的影响

因为W/O乳化液和O/W/O乳化液形成原理十分相近,所以根据上面制备W/O乳化液的实验结果,本实验选择温度30℃,加入0.5%的乳化剂,配制500 mL的O/W/O乳化液需要2.5 g复合乳化剂,根据式(1)计算得加入乳化剂量如表1。

表1 不同HLB值的复合乳化剂中各组分含量

Tab.1 Components contents of surfactant mixture with different combined HLB values g

成分	a_{HLB}			
	6	8	10	13
Span-80	2.1	1.6	1.2	0.5
Tween-80	0.4	0.9	1.3	2.0

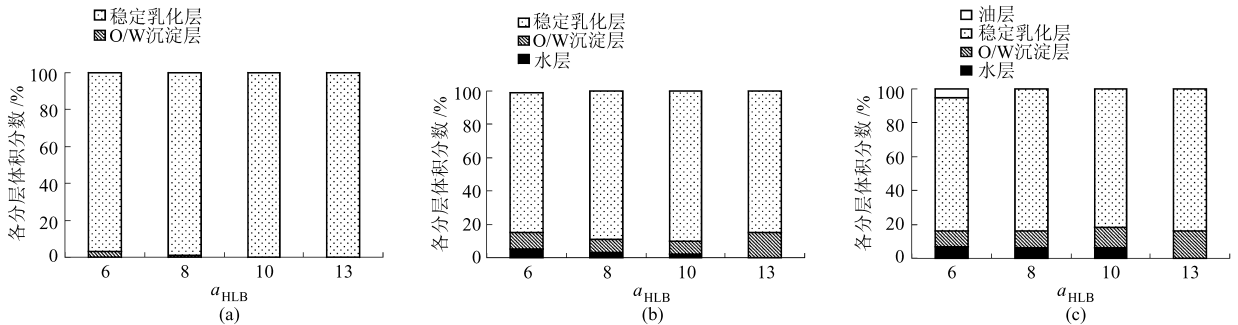


图3 不同HLB值条件下O/W/O乳化油的分层情况

Fig.3 Various layers volumetric fractions of O/W/O emulsion for surfactant mixtures with different HLB values

(a) 静置5 min (b) 静置30 min (c) 静置2 h

的乳化液稳定性最差。

2.4 乳化液粒径

从图4可以看出O/W/O乳化液中的分散相液滴,因为包裹着其内部油相,故而液滴的粒径较大。由于分散相从乳化液中分离的速度和分散相液滴直径成正比,有研究表明直径0.1、1、10 μm 的液滴移动速度分别为0.4 mm/d、40 mm/d、4 m/d^[7]。也就是说分散相从乳化液中分离的速度随着分散相液滴直径增加而增加,稳定性变差。因为W/O乳化液的平均粒径小于O/W/O乳化液,所以其稳定性要优于O/W/O乳化液。

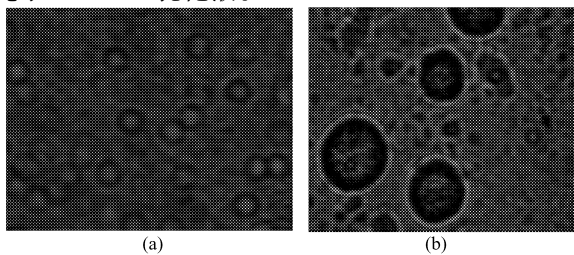


图4 乳化油放大照片(600×)

Fig.4 Microscope photographs of emulsion

at a magnification of 600

(a) W/O乳化油 (b) O/W/O乳化油

用 a_{HLB} 为6、8、10、13的复合乳化剂分别制备出4种O/W/O三相乳化油。如图3所示,静置5 min后,用 a_{HLB} 为6和8的乳化剂制备的乳化液出现了O/W沉淀,而用 a_{HLB} 为10和13的乳化剂制备的乳化液没有出现O/W沉淀。静置30 min后,各HLB值乳化剂制备的乳化液均出现了O/W沉淀,其中用 a_{HLB} 为6、8、10的乳化剂制备的乳化液都出现了水分层。当各乳化液静置2 h后,O/W沉淀层都逐渐增加,其中用 a_{HLB} 为6的乳化剂制备的乳化液有油层析出,水层和油层出现明显的分离。而用 a_{HLB} 为13的乳化剂制备的乳化液始终没有水层和油层析出,虽然其O/W沉淀层的体积在几种乳化液中最大。因此可以看出, a_{HLB} 为13的乳化剂配制出的乳化液最稳定, a_{HLB} 为6的乳化剂配制出

2.5 乳化液燃料特性

4种燃料的燃料特性如表2所示。

表2 4种燃料的特性

Tab.2 Properties of four kinds fuels

燃料特性	0号	RBD	W/O	O/W/O
	柴油		乳化油	乳化油
热值/ $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	44.7	40.0	39.0	38.6
去除水分后的热值/ $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	44.7	40.0	43.3	42.9
40℃动力学粘度/cst	2.51	4.33	7.19	7.54
密度/ $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.828	0.871	0.892	0.897
平均粒径/ μm			3.02	13.14
分散相所占比例/%			8.11	25.23
残碳量/g	0.013 6	0.001 5	0.007 5	0.005 4

2.6 乳化液燃烧及排放性能

实验使用YZ4102QF型水冷直喷4缸发动机,压缩比17.5,排量3.857 L,额定功率70.6 kW(3 200 r/min),最大扭矩245 $\text{N}\cdot\text{m}$ (2 200 r/min)。设定发动机转速为2 000 r/min,在不同的转矩下研究发动机的燃油消耗率和 CO 、 NO_x 排放情况。

发动机在低负荷情况下,摩擦力变化很小,随着

机械效率和输出功率的增加,燃油消耗率逐渐减小。 W/O 和 $O/W/O$ 两种乳化液的燃油消耗率相差并不明显,均高于RBD和普通柴油,因为燃油消耗率随着燃料热值增加而减小,4种燃料的热值大小顺序为:普通柴油、RBD、 W/O 乳化油、 $O/W/O$ 乳化油。但由于“微爆”现象的存在,提高了乳化油的燃烧效率,将乳化油中水分去除掉,可发现乳化生物柴油的实际油耗要低于纯生物柴油,实验结果如图5所示。

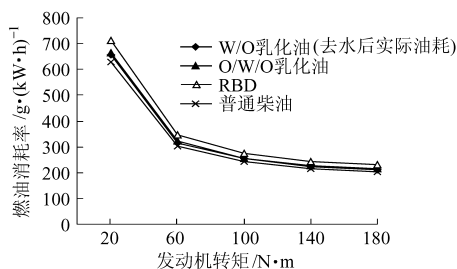


图5 不同转矩条件下的燃油消耗率变化曲线

Fig.5 Curves of BSFC at varied engine torque

由图6可以看出,CO排放量大小依次为:普通柴油、 W/O 乳化油、 $O/W/O$ 乳化油、RBD,这是因为乳化油和RBD均属于含氧燃料,可以使燃料燃烧的更加充分,降低CO的排放量。而乳化油中加入了10%的水,水的气化潜热大,要从燃料蒸汽中吸收热量,使燃烧温度降低,缩短了CO的氧化时间,增加了CO的排放量。还由于乳化油的粘度大,使喷注的贯穿距离增大,撞击在燃烧室壁面的油增加并堆积,致使燃油蒸发和与空气混合速度降低,燃烧室壁面及附近空间部分燃料不能迅速形成可燃混合气,使CO不能完全氧化,排放量增加。同时还可以发现 W/O 乳化油的CO排放量高于 $O/W/O$ 乳化油,这是由于 $O/W/O$ 乳化油水分散相内部还包裹着油相,使得其热释放速度较 W/O 乳化油慢,液滴的“微爆”没有 W/O 乳化油中那么强烈,后燃期增加,使得缸内气体温度升高,从而减少CO排放量^[8]。从图中还可以看出随着转矩增加,汽缸中燃烧温度也增加,加快了CO的氧化速度,使得CO排放量逐渐减少。而RBD和普通柴油随着转矩增加,CO排

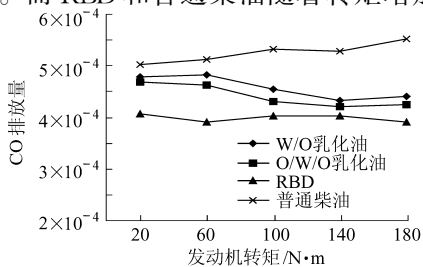


图6 不同转矩条件下的CO排放量变化曲线

Fig.6 Curves of CO emission at varied engine torque

放量的变化并不明显。

从图7可以看出,4种燃料的 NO_x 排放量大小依次为:RBD、普通柴油、 $O/W/O$ 乳化油、 W/O 乳化油。4种燃料的 NO_x 排放量均随着转矩增加而增加,这是因为随着发动机负荷增加,点火延迟期缩短,燃烧温度、气压峰值、燃料燃烧速度等均增加,从而增加了 NO_x 的排放量。 NO_x 生成的主要原因是:高温、富氧、高温持续时间^[9]。因为RBD含氧量高,且使得燃料燃烧温度升高,促使了 NO_x 的生成,导致 NO_x 排放高于普通柴油。而乳化油中含有高气化潜热的水相,由于“热沉效应”而使得缸内的工质温度下降,加之“微爆”现象加速燃烧过程,缩短了燃烧持续期和氮气在燃后高温区的停留时间,使 NO_x 排放量较之RBD和普通柴油都有所减少。同时,由于 $O/W/O$ 乳化油的粘度大于 W/O 乳化油,高粘度导致了雾化困难和液滴粒径较大。还由于 $O/W/O$ 乳化油的内部油相被水包裹,热释放速度慢,加之“微爆”没有 W/O 乳化油激烈,使得后燃期增加,缸内气体温度升高,促使 NO_x 的排放量增加。

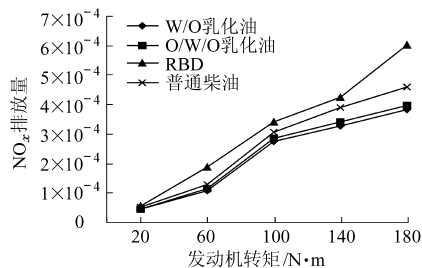


图7 不同转矩条件下的 NO_x 排放量变化曲线

Fig.7 Curves of NO_x emission at varied engine torque

3 结论

(1) 加入质量分数0.5%乳化剂制备的乳化油,温度30℃时,最为稳定。

(2) 使用Span-80和Tween-80配制复合乳化剂,当乳化剂 a_{HLB} 为13时,可以获得最稳定的乳化液。而使用 a_{HLB} 为6的乳化剂,乳化液的稳定性最差。

(3) 两种乳化生物柴油体积质量和动力学粘度均高于生物柴油和普通柴油。

(4) 生物柴油 $O/W/O$ 乳化液平均液滴大小和容积比都高于 O/W 乳化液。

(5) 如果除去水分的影响,乳化油的热值要高于RBD。因此,实际燃油消耗率要低于RBD。

(6) 乳化生物柴油的CO排放量高于生物柴油,但低于普通柴油。 NO_x 的排放量低于生物柴油和普通柴油。

参 考 文 献

- 1 Jamil Ghojel, Damon Honnery, Khaled Al-Khaleefi. Performance, emissions and heat release characteristics of direct injection diesel engine operating on diesel oil emulsion [J]. Applied Thermal Engineering, 2006, 26(4): 2132~2141.
- 2 Armas O R, Ballesteros R, Martos F J, et al. Characterization of light duty diesel engine pollutant emissions using water-emulsified fuel [J]. Fuel, 2005, 84(8): 1011~1018.
- 3 董英, 林琳, 徐自明, 等. 米糠油制备生物柴油的工艺优化和燃料特性[J]. 农业机械学报, 2007, 38(10): 80~84.
- 4 Hans Mollet, Arnold Grubenmann. 乳液、悬浮液、固体配合技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 55~100.
- 5 Nadeem M, Rangkuti C, Anuar K, et al. Diesel engine performance and emission evaluation using emulsified fuels stabilized by conventional and Gemini surfactants [J]. Fuel, 2006, 85(14~15): 2111~2119.
- 6 Chen Gonglun, Tao Daniel. An experimental study of stability of oil-water emulsion [J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(2): 499~508.
- 7 Cherng-Yuan Lin, Kuo-Hua Wang. Diesel engine performance and emission characteristics using three-phase emulsion as fuel [J]. Fuel, 2004, 83(5): 537~543.
- 8 Lin C Y, Lin H A. Diesel engine performance and emission characteristics of biodiesel produced by the per-oxidation process [J]. Fuel, 2006, 85(3): 298~305.
- 9 宫艳峰, 胡铁刚, 李跟宝, 等. 甲醇柴油混合燃料对柴油机性能的影响[J]. 农业机械学报, 2007, 38(1): 49~51.
- 10 董英, 林琳, 徐斌. 柴油-米糠油生物柴油-甲、乙醇混合燃料特性实验[J]. 农业机械学报, 2007, 38(11): 26~30, 35.

(上接第 45 页)

参 考 文 献

- 1 刘越琪. 发动机分析仪性能研究[J]. 交通与计算机, 2004, 22(2): 125~128.
- 2 赵亚男, 赵福堂, 靖苏铜. 基于虚拟仪器的 ECU 激励信号发生系统[J]. 农业机械学报, 2007, 38(6): 156~160.
- 3 李永刚. 汽油发动机综合测试仪的虚拟设计[D]. 广州: 华南农业大学, 1999.
- 4 范焱. 基于虚拟仪器技术的汽车发动机检测分析仪研究与开发[D]. 北京: 北京理工大学, 2006.
- 5 Wajdi M Ahmad, Brain Woodward, Jim Christensen. A LabVIEW-based mini-shed system for permeation determination of fuel system components [C]. SAE Paper 961111, 1996.
- 6 杨乐平, 李海涛, 赵勇, 等. LabVIEW 高级程序设计[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003.
- 7 李刚, 林凌. LabVIEW——易学易用的计算机图形化编程语言[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2001.
- 8 王贤松. 基于虚拟仪器的汽车示波器的设计[J]. 山东交通工程学院学报, 2002, 10(2): 46~48.
- 9 Russ Turley, Matthew Wright. Developing engine test software in LabVIEW [C]. AUTOTESTCON '97. 1997 IEEE Autotestcon Proceedings, 1997: 575~579.
- 10 胡新民. 发动机测试中数据的预处理[J]. 车用发动机, 1996(2): 32~34.
- 11 朱良清. 柴油机多功能测试系统开发研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2001.

(上接第 51 页)

量计算, 还需要专家经验和标准知识, 本文引入了参数化设计和专家知识库的技术手段, 在犁体曲面十二参数数学模型基础上, 研究犁体的参数化设计和

专家知识在参数化设计中的应用。该系统可完成符合国标^[5]的铧式犁犁体设计, 输出符合生产要求的犁体及零部件的二维工程图和三维造型图, 设计时间由几个月缩短为 20 min 左右。

参 考 文 献

- 1 郑德聪, 崔清亮, 赵美香, 等. 悬挂犁挂接参数的优化设计 [J]. 农业机械学报, 2007, 38(3): 75~81.
- 2 吴成武, 王建, 吴春京. 基于 MDT 和 ADSRX 的犁体曲面造型研究[J]. 农业机械学报, 2000, 31(6): 39~41.
- 3 吴成武, 董加礼. 犁体曲面设计的数学方法[J]. 农业机械学报, 1980, 11(4): 49~61.
- 4 袁中文, 王新忠, 陈翠英. 双翼翻土漏筛犁犁体的 2D+3D 设计研究[J]. 农业机械学报, 2000, 31(6): 36~38.
- 5 GB/T 14225.1—93 铧式犁 型式与参数[S].