

柴油乳状液与微乳液的制备及节能效果研究

戴乐蓉* 龙 飞

(北京大学物理化学研究所 北京 100871)

摘 要 研究了用非离子表面活性剂制备含水柴油乳状液和微乳液的条件,测定了掺水柴油在不同燃烧条件下的放热量.结果表明,在供氧充分的条件下,水的掺入对燃烧热无贡献.若在大气中燃烧,掺水柴油以喷燃方式进料,一般掺水量以 10% ~ 20% (W/W) 时燃烧效率较高.若水中含有某些金属离子,掺水量达 30%,仍有较高的热效率.柴油微乳液的稳定性虽比柴油乳状液好,但只要两者的含水量相同,燃烧时的放热量相同.

关键词 非离子表面活性剂,柴油乳化,燃烧效率

在燃料中掺水,能提高油料的燃烧效率,降低燃烧废气中有害气体的含量^[1~5]. 本工作以柴油为原料,考虑到解决内燃机中残留沉积物的问题,采用非离子表面活性剂作为乳化剂,对制备柴油乳状液和微乳液的条件进行试验,在不同燃烧条件下测定掺水柴油的燃烧效率,并结合燃烧机理对节能效果进行探讨.

1 实验部分

1.1 试 剂

十二烷基聚氧乙烯(3)醚($C_{12}(EO)_3$),十二烷基聚氧乙烯(12)醚($C_{12}(EO)_{12}$),壬基酚聚氧乙烯(2)醚($NP(EO)_2$),辛基酚聚氧乙烯(10)醚(TX 100),失水山梨醇单油酸酯(Span 80)、失水山梨醇单月桂酸酯(Span 20)、聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯(Tween 80),聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯(Tween 60). 前 4 种为 Aldrich 产品,其余为 Fluka 产品. 市售 10[#] 柴油.

1.2 实验方法

1.2.1 柴油乳状液的制备 在室温下,将水 柴油 乳化剂= 30 69 1,置于具塞刻度试管内,振荡 100 次,使其混合,用 SB200 型超声仪(上海必能信超声有限公司)超声分散 10 min. 用 CAPA-500 型离心式颗粒自动分析仪(Horiba 公司)测定乳状液颗粒大小. 将制得的乳状液在室温下放置,观察与记录乳状液中析出的水量,以了解柴油乳状液的稳定性.

1.2.2 微乳液相区的确定与微乳液的制备 在 9 个小试管中分别称取不同质量比的表面活性剂与柴油混合样品约 0.25 g,将试管样品恒温,用细针头向样品管中滴加一滴水(约 5 mg)准确称重后,在振动混匀器上混匀,在恒温槽中静置,观察到体系为透明的均相液体后,继续加一滴水重覆上述操作,直至体系出现浑浊为止,必要时可借助偏光显微镜观察以确定相的变化. 在相图上标出各点的组成与相态,画出均相的微乳区范围.

根据相图的结果,在室温下,称取 15 g $C_{12}(EO)_3$ 溶于 65 g 柴油中,逐滴加入 20 g 水,经搅拌可得到完全透明的,含水量为 20% 的柴油微乳液,长期放置无任何变化,以此样品做各种燃烧实验.

1.2.3 喷雾燃烧实验 为模拟燃烧炉的条件,自制的小型喷雾燃烧装置如图 1 所示。炉上方为铝制盛水容器,内装 300 g 冷水,下部桶状金属燃烧室内有一铁网,可放置点火引燃物(吸有 0.3 g 柴油的小棉花球),室左侧为燃料喷入口,底上侧开有气孔,顶部为锯齿形,可保证气流畅通。实验时,点燃棉花球用喷雾器将燃料喷入,使其燃烧。用 1/10 刻度温度计测量燃烧前后水温的变化和称量所消耗的燃烧重量,计算燃烧时每克燃料样品的燃烧放热量(其中扣除引燃物的放热量),每种样品作 3 次燃烧测量,取其平均值(相对偏差不高于 7%),以此作为本喷雾燃烧炉中燃烧放热值。

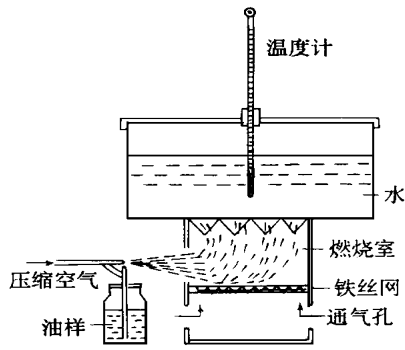


图 1 喷雾燃烧装置

2 结果与讨论

2.1 柴油乳状液最佳 HLB 值的确定及乳状液性质

本实验中将 Tween80 (HLB= 15) 与 Span80 (HLB= 4.3) 复配成混合乳化剂,改变二者之间的比例,以调节混合乳化剂的 HLB 值,其数值与各乳化剂在混合物中所占的质量分数 $m\%$ 有关,可表示为^[6]:

$$HLB_{混合} = HLB_{Tween80} \cdot m_{Tween80} \% + HLB_{Span80} \cdot m_{Span80} \%$$

用不同 HLB 值的混合乳化剂,制出柴油乳状液,在离心机中以 2000 r/min 的速度离心,观察它们开始破乳的时间,以比较不同 HLB 值的乳化剂制得乳状液的相对稳定性,图 2 表明乳化剂的 HLB 值在 5.4 时制得的柴油乳状液稳定性最好,乳化剂 HLB 值在 4.3 ~ 6.4 的范围内,乳状液也具有相当的稳定性。

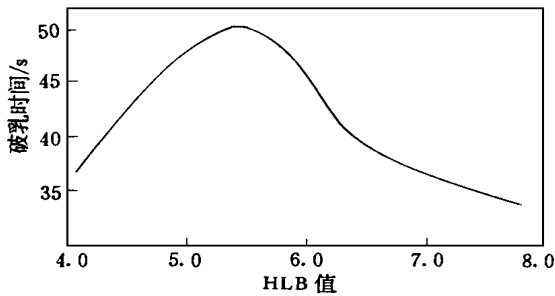


图 2 W/O 型柴油乳状液在离心场中的破乳时间与乳化剂 HLB 值的关系

在其它乳化剂复配体系,例如 Span80+ C₁₂(EO)₁₂(9 1) 和 Span80+ TX100(9 1),对应的 HLB 值分别为 6.4 与 5.2,皆在上述 HLB 值范围之中,都可得到稳定的乳状液(见表 1 中 5~9 行)。各种不同非离子表面活性剂制备的柴油乳状液性质如表 1 所示,不论单

表 1 各种乳化剂制备的柴油乳状液性质

乳化剂	HLB 值	水滴平均直径/ μm	放置稳定性
Span80	4.3	5.8	> 30 d
Span80+ Tween80(9 1)	5.4	5.8	> 30 d
Span80+ Tween80(8 2)	6.4		> 30 d
Span80+ Tween80(7 3)	7.5		6 min 后有水析出
Span80+ Span20(9 1)	4.7		> 30 d
Span80+ Tween60(15 1)	5.0	5.0	> 30 d
Span80+ TX100(9 1)	5.2	5.8	> 30 d
Span80+ C ₁₂ (EO) ₁₂ (9 1)	6.4	6.4	> 30 d
Span80+ Span20+ TX100(15 1 1)	5.2		> 30 d

一或混合非离子表面活性剂,只要其 HLB 值适当,用量为 1%,按前述方法乳化,皆可制得具有聚结稳定性的 W/O 型柴油乳状液。虽然水滴的平均直径约在 $5 \sim 6 \mu\text{m}$,但放置一个月后,无大水珠出现,表明乳化剂在油-水界面上的吸附膜具有一定强度,水滴之间的凝并现象不明显。由于水滴的平均直径较大,同时柴油与水的密度差也较大,乳状液放置后会出现水滴下沉的聚集现象。在使用时稍加搅动,乳状液又能恢复均匀分布的状态。

2.2 微乳液的制备

实验中分别采用 $\text{C}_{12}(\text{EO})_3 + \text{C}_{12}(\text{EO})_{12}$ 和 $\text{NP}(\text{EO})_2 + \text{TX100}$ 混合表面活性剂试制柴油-水微乳液。在图 3 及图 4 的相图中,水与柴油互相混溶的均相区,以符号 I 标出。实验中所得的微乳液试样具有很高的稳定性,长期放置皆为透明的溶液,不发生混浊和分层现象。

在 $\text{C}_{12}(\text{EO})_3 + \text{C}_{12}(\text{EO})_{12}$ -柴油-水体系中, $\text{C}_{12}(\text{EO})_3$ 亲油性较强,可溶于柴油中, $\text{C}_{12}(\text{EO})_{12}$ 亲水性强,易溶于水,不溶于柴油中。自图 3 知,使用单一的 $\text{C}_{12}(\text{EO})_3$ 作乳化剂,在 20 与 40 时,形成单相区的面积分别占相图总面积的 39.7% 与 28%。 $\text{C}_{12}(\text{EO})_3$ 用量为 15% 时,柴油微乳液中含水量分别为 28% 及 17%,随温度升高,微乳液中含水量明显下降。 $\text{C}_{12}(\text{EO})_3$ 与 $\text{C}_{12}(\text{EO})_{12}$ 的质量比分别为 2 : 1 与 1 : 1 时,20 微乳区在相图中的面积减少到 15.5% 与 11%,柴油微乳液中最大含水量也相应减少。实验说明,欲制备 W/O 型柴油微乳液,两者复配不及使用单一的 $\text{C}_{12}(\text{EO})_3$ 效果好。

在 $\text{NP}(\text{EO})_2 + \text{TX100}$ -柴油-水体系中, $\text{NP}(\text{EO})_2$ 为油溶性表面活性剂,单独使用它时,形成微乳液的区域极小(图 4)。20 时只占相图面积的 4%。 $\text{NP}(\text{EO})_2$ 与亲水性的 TX100 复配后,随后者的比例逐渐增加,微乳液区的面积明显增大,两者质量比分别为 2 : 1 与 1 : 1 时,微乳相区占相图总面积的比例对应为 25% 与 41%。此外,在混合表面活性剂浓度为 15% 时,微乳液中的含水量对应可达 8% 与 17%。混合乳化剂中 TX100 的比例若再增加,相图中微乳液区部分地被溶致液晶相所取代,逐渐变小。

温度变化,微乳区的大小与形状也随之变化。因此,必须选择合适的混合乳化剂配比与温度,才能得出较好的制备条件。

为降低成本,应尽可能地减少表面活性剂的用量,

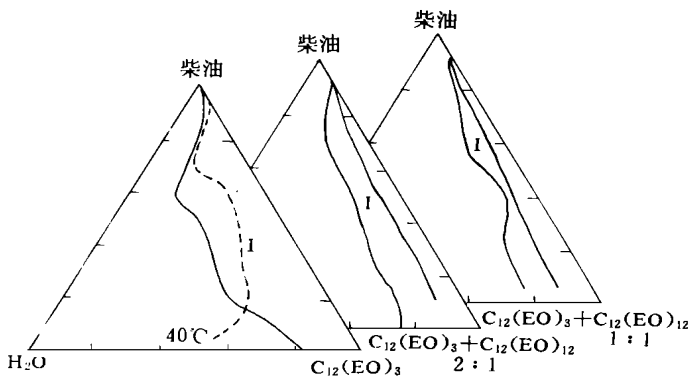


图 3 $\text{C}_{12}(\text{EO})_3 + \text{C}_{12}(\text{EO})_{12}$ -柴油-水体系的部分相区图(20)

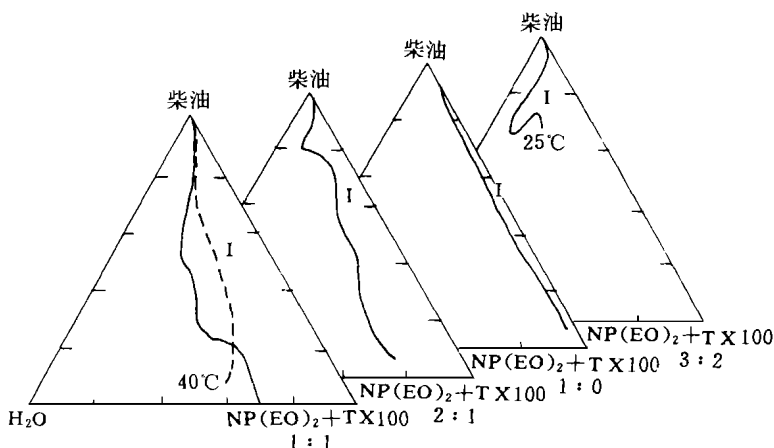


图 4 $\text{NP}(\text{EO})_2 + \text{TX100}$ -柴油-水体系的部分相区图(20)

经多次实验得出, 在 25℃, NP(EO)₂ 和 TX100 的复配比为 3 : 2 时, 用浓度为 7.7% 的混合乳化剂, 可制备出含水量高达 25% 的柴油微乳液. 若使用 C₁₂(EO)₃ 其用量约增加一倍, 方能制出相同含水量的柴油微乳液.

2.3 燃烧实验

2.3.1 氧弹中的燃烧 将纯柴油, 含水量为 20% 的柴油微乳液, 含水量为 30% 的柴油乳状液分别放入氧弹中燃烧, 每克燃料的放热量列于表 2 中. 表中数据表明, 在充分供氧的条件下, 它们的放热量虽不同, 但各样品中 1 克柴油放热量数值都相当(相对误差 ≤ 2%, 属于实验测试的误差范围). 这证明掺入油中的水对最终燃烧热值无贡献.

表 2 在氧弹中掺水柴油燃烧结果

样品	乳化剂及用量	含水量/ %	放热量/ J · g ⁻¹	柴油放热量/ J · g ⁻¹
纯柴油		0	41953	41953
微乳液	C ₁₂ (EO) ₃ (15%)	20	33054	41318
乳状液	Span20(1%)	30	30020	42886

2.3.2 静置燃烧 将定量柴油置于金属皿中, 可用火柴点燃, 燃烧时产生大量黑烟, 油能完全燃尽. 而 30% 的含水柴油用火柴也不易点燃, 需将烧着的火柴棍放入其中引燃. 在燃烧过程中可见到水珠爆裂, 出现小火花, 有噼啪声. 燃烧产生的黑烟略少于纯柴油, 乳状液表面有油层析出, 燃烧至火焰自动熄灭时, 皿中残留部分油及乳液. 该实验表明, 在一般静置条件下燃烧, 掺水柴油若被引燃, 可使燃烧的黑烟减少些, 但是由于水的存在, 出现引燃困难和不能烧尽的问题, 随着柴油中的含水量增大, 这个问题愈加突出.

2.3.3 喷雾燃烧 将定量的燃料样品在前述的喷雾燃烧装置中燃烧, 在本装置的热效率下, 以纯柴油放热量为基准, 比较掺水柴油的相对热效率. 相对热效率按下式求算:

相对热效率= $\frac{\text{掺水柴油中每克柴油的发热量}}{\text{每克纯柴油的发热量}} \times 100\%$

各种掺水柴油的相对热效率列入表 3 中, 由表中结果知:

(1) 含水量不同的柴油, 每克样品的发热量不同, 只有加水量为 10% 的样品与相同重量的纯净柴油发热量相同. 含水量高于 10%, 各种样品的发热量皆低于同重量的纯柴油发热量.

表 3 掺水柴油的相对热效率

掺水柴油样品	纯柴油	10%	20%	20%	30%	30% 乳状液(水中含 0.3% 金属离子)			
		乳状液	乳状液	微乳液	乳状液	Cr ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺
1 克样品放热量/ J · g ⁻¹	11514	11534	10120	10104	8569	9397	8950	10786	9869
样品中 1 克柴油放热量/ J · g ⁻¹	11514	12816	12650	12630	12241	13424	12786	15409	14099
相对热效率/ %	100	111	110	110	106	117	111	134	122

注: 表中乳状液皆用浓度为 1% 的 Span 20 做乳化剂.

各种掺水柴油中, 每克柴油的放热量都有不同程度的提高, 含水 10% ~ 20% 的样品相对热效率较高, 比纯柴油提高 10% 左右, 而含水量为 30% 的样品相对热效率低于前二者, 并非加水越多节能效果越好.

(2) 含水量相同, 乳化形式不同的样品, 如含水量皆为 20% 的柴油微乳液与乳状液, 虽然前者的稳定性比后者好得多, 但在燃烧时放热效果相同. 可以认为, 作为燃料用的乳液在燃烧时, 对乳液的颗粒大小及稳定性方面要求不必很高. 若制备柴油微乳液, 所需的表面活性剂用量比制备乳状液的用量高得多.

(3) 掺水柴油与纯柴油相比, 在喷燃时黑烟显著减少, 火焰呈兰色, 有爆裂声. 掺水柴油在

空气中燃烧效率提高,主要是由于分散在油中的水滴在燃烧炉中受热后迅速汽化,体积大大膨胀,产生巨大压力,成为微爆中心,使喷雾时形成的小油滴爆裂为更细小的油珠,油与空气的接触面积增大,同时微爆作用使空气与燃油微滴受到搅动,使燃烧反应进行得更充分. 氧弹燃烧实验是在高压($P_{O_2} = 2.53 \times 10^7$ Pa)与恒容的条件下进行的,温度超过 200 °C 水才能汽化,汽化时体积亦不能大大膨胀,因而发生微爆的可能性极小. 另一方面氧弹中氧气充足,不论柴油含水与否,皆能 100% 的燃烧尽. 假设乳化柴油能发生某些爆裂作用,在富氧燃烧的条件下,这种局部的中间过程,对燃烧的最终结果毫无影响. 因此,在氧弹中乳化柴油的热效率与纯柴油相同是可以理解的.

(4) 纯柴油燃烧不完全时,产物中含有 C 与 CO. 乳化油中含水,在高温下水汽的存在也可促进燃烧反应加速进行. 为了加快燃烧过程的中间反应,在掺入水中加进各种不同的金属离子(在水中的含量为 0.3%),制成含水量为 30% 的柴油乳状液,并在喷雾燃烧实验中测其发热量. 有趣的是加入某些金属离子后,每克样品的放热量皆高于不加金属离子含水为 30% 的柴油乳状液的放热量. 同时相对热效率大大提高,其中提高效率的次序为 $Ni^{2+} > Fe^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+}$. 加 Ni^{2+} 含水 30% 的柴油乳状液相对热效率可达 134%.

参 考 文 献

- 1 吴绍情. 化学通报, 1989; (3): 17
- 2 罗列凡. 自然杂志, 1984; 7(9): 671
- 3 Lissant K J. Emulsion and Emulsion Technology Part 1, New York, Marcel Dekker Inc, 1984
- 4 Torrey S. Emulsion and Emulsifier Application Recent Development, Park Ridge, Noyes Data Co. 1984
- 5 贺占博. 化学世界, 1995; (1): 6
- 6 Becher P, Birkmeier R L. *J Am Oil Chemists Soc*, 1964; 41: 169

Preparation of Emulsion and Microemulsion of Diesel Oil and Energy Saving Effect

Dai Lerong^{*}, Long Fei

(*Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The preparation of water-containing diesel oil emulsion and microemulsion by using nonionic surfactants as emulsifiers was studied. The combustion heat of water-doped diesel oil was measured under different combustion conditions. The results showed that the incorporation of water in diesel oil did not improve the combustion efficiency under rich oxygen condition (in the oxygen bomb), but the calorific efficiency was improved when the diesel oil containing water was atomized directly into the combustion chamber under atmospheric condition. To get a higher combustion efficiency, the amount of water incorporated in diesel oil generally should be about 10% ~ 20%, but it can be up to 30% in the presence of some metallic ions in water. The diesel oil microemulsion is much more stable than the emulsion containing equal content of water, but the combustion heat in both of them is all the same.

Keywords nonionic surfactant, emulsification of diesel oil, combustion efficiency