

典型微藻生物油的润滑性能和作用机理研究

徐玉福*, 胡献国, 俞辉强, 胡立人
(合肥工业大学 摩擦学研究所, 合肥 230009)

摘要: 鉴于对生物质能源的需求日益增长, 将典型微藻生物油添加到 CD 15W-40 柴油机油中实现部分替代. 采用四球摩擦磨损试验机考察了生物油的润滑性能, 利用现代表面分析技术探讨了其作用机理. 结果表明: 微藻生物油有很好的润滑效果; 随柴油机油中生物油添加量的增大, 摩擦系数逐渐降低, 钢球磨斑直径先减小后增大; 当生物油的添加质量百分数为 10% 时, 柴油机油的摩擦学性能较优. 其中, 利用 La_2O_3 催化液化制备的生物油的润滑性能优于直接液化制备的生物油, 能显著降低摩擦系数和钢球磨斑直径. 就润滑机理而言, 润滑油中的含 C、N 有机物在摩擦副接触表面吸附、沉积形成润滑膜, 同时摩擦副滑动表面经摩擦化学反应生成由 Fe_2O_3 和 FeN 组成的保护膜, 从而起到良好的润滑防护作用. 相关研究结果可望为拓展生物油的应用提供参考.

关键词: 微藻; 生物油; 润滑性能; 作用机理

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2014)03-0291-06

Lubrication Performance and Mechanism of Bio-oils Made from Typical Microalgae

XU Yu-fu*, HU Xian-guo, YU Hui-qiang, HU Li-ren
(*Institute of Tribology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*)

Abstract: With a view to ever-increasing demand for biomass energy, bio-oils were made from typical microalgae and introduced into CD 15W-40 diesel engine oil as partial alternatives. The lubrication performance of the bio-oils was evaluated with a four-ball friction and wear tester, and their action mechanism was investigated with various modern surface analytical techniques. Results show that as-prepared bio-oils had excellent lubrication performance. Namely, with the increase of bio-oil content in diesel engine oil, the friction coefficient gradually declined, and the wear scar diameter of the steel balls initially declined but rose later therewith. Particularly, the diesel engine oil containing 10% (mass fraction) of bio-oil had desired tribological properties. Besides, the bio-oil obtained via catalytic liquefaction with La_2O_3 catalyst possessed better lubrication performance than the one obtained via direct liquefaction without catalyst, and the former was able to significantly reduce the friction coefficient and wear scar diameter of the steel balls. In terms of the lubrication mechanism, C- and N-containing organic compounds in the lubricating oil can be adsorbed and deposited on contact surfaces of the steel sliding pair to form a lubricating film, while a protective film composed of Fe_2O_3 and FeN was formed on sliding steel surfaces via tribochemical reactions. As a result, good lubrication and protection efficacy was acquired. The present research, hopefully, is to help to provide reference to broadening the application scope of bio-oil.

Key words: microalgae, bio-oil, lubrication performance, action mechanism

Received 22 September 2013, revised 8 November 2013, accepted 4 December 2013, available online 28 May 2014.

* Corresponding author. E-mail: xuyufu@hfut.edu.cn, Tel: +86-551-62901359.

The project was supported by the National High-Tech Research and Development Program of China (863) (2012AA051803) and National Natural Science Foundation of China (51275143) and the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (11040606Q37, 1408085ME82) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2012HGBZ0857).

国家高技术研究发展计划项目(863)(2012AA051803)、国家自然科学基金(51275143)、安徽省自然科学基金(11040606Q37和1408085ME82)和中央高校基本科研业务费专项资金(2012HGBZ0857)资助.

随着环保排放标准和要求的提升,对化石燃油中的抗磨元素如硫的限制日趋苛刻(以欧 IV 和欧 V 标准为例,前者规定汽油中硫含量为百万分之五十,后者则规定汽油中硫含量降至百万分之十).低硫燃油的应用,造成了主要依靠燃油润滑的汽车发动机部件如喷油嘴、泵等恶性磨损问题^[1-2];因此,燃油的润滑性研究近年来开始受到人们的重视.

作为化石能源的一种代用燃料,生物油具有含硫量低、可再生等优势,得到了广泛研究^[3-4].和化石燃料相比,生物油主要存在含氧量高、热值低和腐蚀性较强等缺点,这限制了其规模化应用.事实上,由于生物油本身的含硫量极低,其润滑性能也值得深入研究.我们曾研究了以稻壳为原料制备的生物油的润滑性能,发现稻壳生物油的减摩性能优于柴油,但抗磨性能较差;而利用乳化等技术可以提升生物油的润滑性能^[5-7].业已发现,原料与制备方法均对生物油的性能产生较大影响;与其他陆地生物质相比,微藻具有更高的光合作用效率、更快的生长速率及更高的单位面积产量,以藻类为原料的生物油已成为国内外生物质能源研究领域的热点^[8-10].然而,针对典型微藻生物油的润滑性能的研究尚未见报道.

本文作者立足于通过两种典型微藻-螺旋藻(俗称“蓝藻”)和小球藻(俗称“绿藻”)共液化制备的微藻生物油^[11],考虑到微藻生物油中含有一定量的 N 元素,其作为燃料用使用时去除难度较大且成本较高,而 N 是一种很好的环保型抗磨元素,因此我们将其作为一种可再生的环保型润滑油替代部分化石润滑油,研究了其摩擦学性能,分析了其润滑机理,以期拓展微藻生物油的应用提供实验依据.

1 实验部分

1.1 试验材料

螺旋藻和小球藻均购自无棣绿奇生物工程有限公司,两种微藻生物油均按照文献^[11]报道的方法制备;其中 CON 代表无催化剂直接液化得到的微藻生物油, COL 代表 La_2O_3 催化液化制备的微藻生物油.两种微藻生物油的元素分析结果见表 1. CD 15W-40 柴油机油购自长城润滑油股份有限公司.

1.2 摩擦磨损试验

采用济南试验机厂制造的 MQ-800 型四球摩擦磨损试验机,参照 SH/T 0189 标准方法(润滑油抗磨性能测定法)测定润滑油(CD 15W-40 柴油机油及含不同质量分数生物油的柴油机油)的摩

擦学性能;摩擦磨损试验条件如下:载荷 $392 \pm 4 \text{ N}$, 转速 1450 r/min , 试验时间 30 min . 所用钢球为上海钢球厂生产的 $\phi 12.7 \text{ mm}$ 的 GCr15 标准钢球,其硬

表 1 两种微藻生物油的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis results of the two kinds of microalgal bio-oils

Oil samples	Element composition, w/%			
	C	H	O	N
CON	53.81	5.29	37.74	3.16
COL	56.16	6.61	34.20	3.03

度为 HRC59~61. 试验机实时记录摩擦过程中的摩擦力,经所附软件自动计算转换成摩擦系数;对每个被测油样进行 3 次重复试验,取 3 次试验的平均值作为本文报道的试验结果.

1.3 钢球磨损表面分析

摩擦磨损试验结束后,拆卸摩擦副;采用丙酮超声清洗钢球表面,待溶剂挥发后,采用光学显微镜(TPF-1 型,日本 Olympus 公司)分别测量 3 个下试球的磨斑直径,取平均值.采用表面粗糙度测量系统(HT-SURF 型,哈尔滨海太精密量仪有限公司)沿垂直摩擦方向测量上试球磨损表面轮廓;并利用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6490LV 型,日本电子制造)观察上试样磨痕表面形貌.此外,采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250 型,美国 Thermo 公司)分析上试球磨损表面的元素分布及价态.

2 结果与讨论

2.1 生物油的减摩性能

图 1 示出了生物油添加量对平均摩擦系数的影响.由图 1 可见:随着生物油添加量的增加,钢球摩

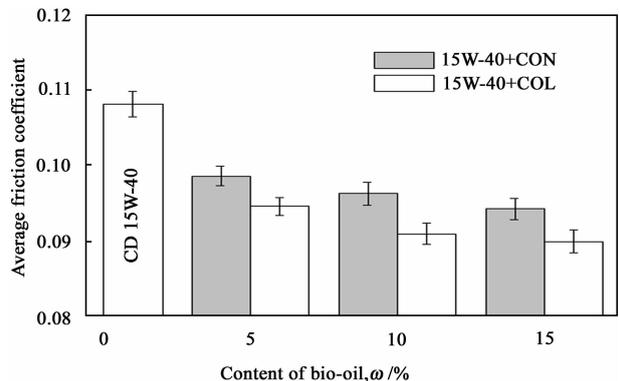


Fig. 1 Effect of bio-oil content on average friction coefficient

图 1 生物油添加量对平均摩擦系数的影响

擦副的平均摩擦系数呈明显下降趋势,这表明微藻生物油具有良好的减摩润滑效果.但当生物油添加量从10% (质量百分数;下同)增加到15%后,平均摩擦系数的降低幅度趋缓.此外,在相同添加量下,利用 La_2O_3 催化液化制备的COL的减摩性能优于利用直接液化制备的CON.这可能是由于COL的酯类成分含量更高所致^[11];这些酯类中的极性基团能在金属摩擦副表面形成良好的吸附油膜,从而起润滑作用.随着COL添加量的增加,吸附油膜的完整性和强度提高,摩擦系数降低幅度增大;但当摩擦表面形成饱和吸附油膜后,继续增加含极性基团的生物油的含量对吸附油膜的完整性和强度的影响几乎趋于恒定,故相应的摩擦系数降幅趋缓^[12].

图2示出了柴油机油和含10%微藻生物油的柴油机油润滑下的摩擦系数-时间曲线.由图2可以看出:随着摩擦时间增加,CD 15W-40柴油机油润滑下的摩擦系数呈缓慢上升趋势.添加10%微藻

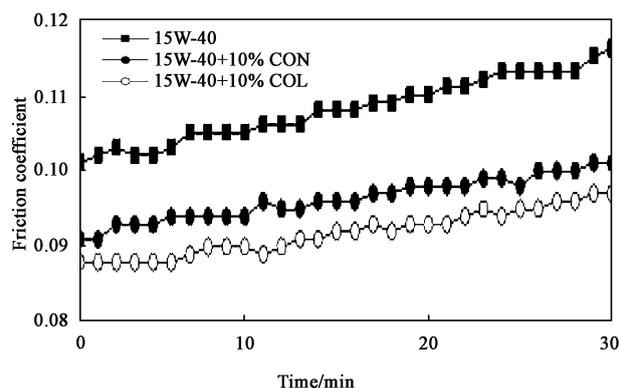


Fig. 2 Friction coefficient versus time curves of various lubricants

图2 摩擦系数随时间的变化关系曲线

生物油 CON 或 COL 后,摩擦系数明显降低(平均摩擦系数的降幅分别达10.9%和15%)且随时间的变化趋于相对平稳.因此,添加生物油不仅有利于降低摩擦系数,而且能增加摩擦系数的长时稳定性.其原因可能在于,相对于常规润滑油的碳氢分子链与摩擦副表面的吸附作用而言,生物油中的极性基团与摩擦表面形成的吸附油膜具有更强的氢键等次级键作用^[13],能在较长时间的摩擦过程中保持良好的润滑保护作用.

2.2 生物油的抗磨性能

不同润滑油润滑下的钢球磨斑直径柱状图如图3所示.由图3可以看出:当CD 15W-40柴油机油中添加生物油后,钢球的磨斑直径显著减小.当生物

油质量百分数从5%增加至15%时,钢球平均磨斑直径先减小后增大.添加10%的CON或COL后,油品的抗磨性能最好;与未添加生物油的CD 15W-40相比,平均磨斑直径降低幅度分别达29.7%和31.4%.当添加量相同时,COL的抗磨性能略优于CON;这与其减摩性能相似.值得一提的是,当生物油添加量增加至15%后,钢球磨斑直径反而增大;这可能与生物油中所含的少量有机酸性成分导致钢球表面腐蚀有关^[6,14].

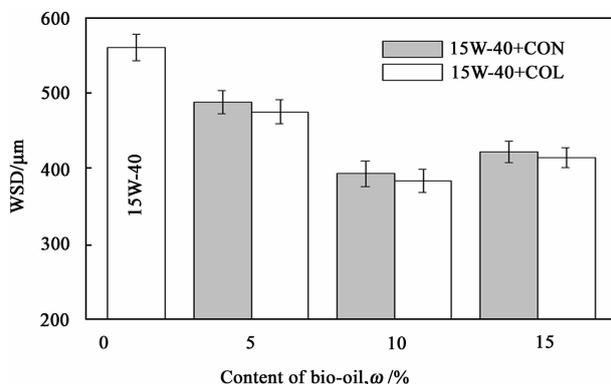


Fig. 3 Effect of bio-oil content on average wear scar diameter (WSD) of steel balls

图3 生物油添加量对钢球平均磨斑直径的影响

2.3 生物油的润滑机理分析

图4示出了不同油品润滑下的上试球磨痕SEM照片.由图4可以看出:CD15W-40润滑下的钢球表面磨痕宽而粗,黏着磨损较严重^[15];而含5%生物油的柴油机油润滑下的钢球表面犁沟较为细密、磨损减轻.当添加量增加至10%时,生物油的润滑效果更为突出,磨损犁沟更加细密,磨损表面相对光滑;且在相同添加量下,COL的润滑效果优于CON.然而,当生物油添加量增加至15%时,钢球表面发生明显的腐蚀磨损,形成大量腐蚀磨屑与凹坑.这主要是由于生物油中的酸性有机成分对金属表面产生腐蚀作用,磨屑在摩擦作用下局部冷焊、聚集或撕裂脱落所致^[16].当生物油添加量较少时(如5%,10%),生物油中的酸性成分含量较低、对钢球的腐蚀作用较弱,而各种极性基团如羟基和酯基等吸附在摩擦表面,主导减摩抗磨作用^[17].当生物油添加量增大时,生物油中的酸性有机成分对摩擦表面的腐蚀作用增强;在饱和吸附条件下极性基团的减摩抗磨作用增强有限.因此,当生物油添加量达到15%后,生物油的腐蚀作用占主导地位,此时尽管摩擦系数有所降低,但磨损反而加剧.总体而言,

CD15W-40 柴油机油中的生物油添加量以 10% 较为适宜。

与此同时,我们采用轮廓仪分析了柴油机油及含 10% 生物油的柴油机油润滑下的上试球磨损表面.图 5 所示为三种油润滑下的上试球磨痕垂直摩擦方向的轮廓曲线.可见柴油机油润滑下的钢球磨

损表面犁沟深而宽;而含生物油的柴油机油润滑下的磨损表面犁沟变浅、变窄,与相应的扫描电镜观察结果吻合.磨损表面的粗糙度如图 6 所示.可见含 10% 生物油的柴油机油润滑下的钢球磨损表面粗糙度明显较小,且生物油 COL 的润滑效果优于 CON^[18].

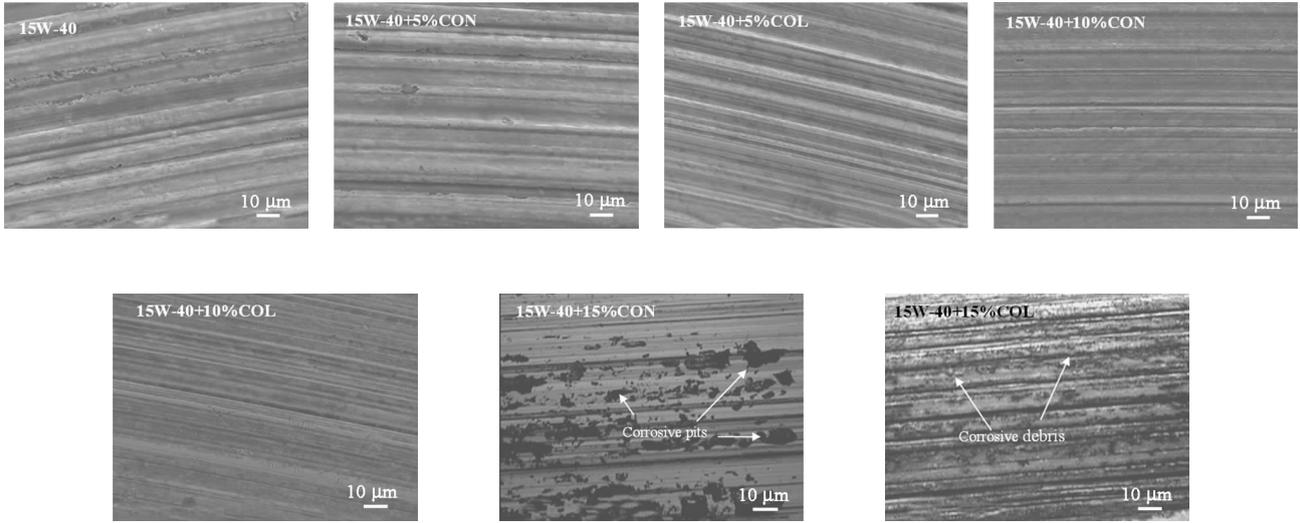


Fig. 4 SEM micrographs of wear scars of upper ball lubricated with different oils

图 4 不同油品润滑下的上试球磨痕 SEM 照片

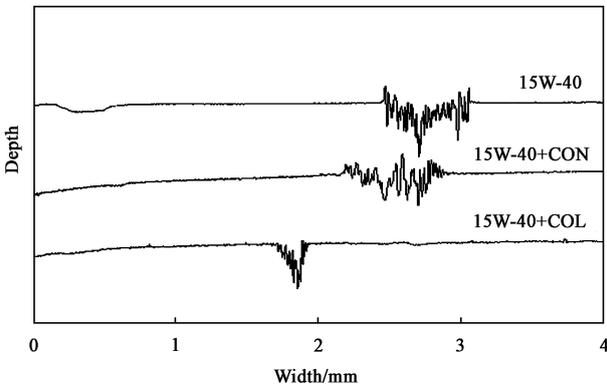


Fig. 5 Worn surface profiles of wear scars of upper ball lubricated with different oils

图 5 两种油品润滑下的上试球磨痕轮廓曲线

采用 XPS 分析了摩擦表面典型元素的化学状态及元素含量,其结果见图 7.由图 7 可以看出:位于 710.9 和 724.6 eV 处的 Fe2p 谱峰对应于 Fe₂O₃,据此可以推测,钢球摩擦表面 Fe 元素发生摩擦氧化形成氧化膜.在 15W-40 柴油机油润滑下,钢球磨损表面还检测到了归属于单质 Fe 的 Fe2p 谱峰(707 和 719.8 eV),这表明此时钢球摩擦副接触表面形

成的氧化膜不完整.此外,含 COL 生物油的柴油机油润滑下的钢球磨损表面在 709.4 eV 处出现归属于 FeN 的较弱 Fe2p 谱峰^[19],可能是由于生物油中的 N 元素与基体发生摩擦化学反应所致.位于 529.7 和 531.4 eV 的 O1s 谱峰分别归属于 Fe₂O₃ 和羟基化合物中的氧,主要来自于摩擦氧化以及润滑油中含羟基化合物的极性基团的吸附.添加生物油

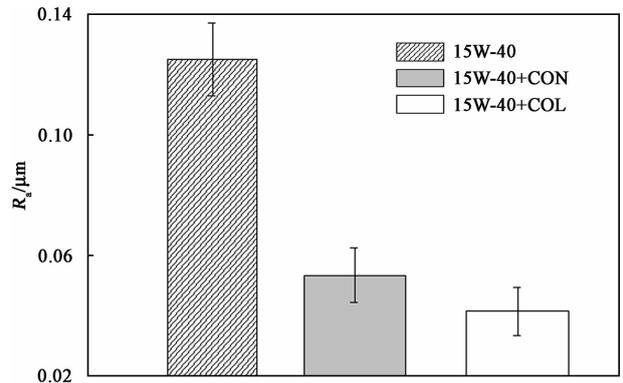


Fig. 6 Surface roughness of wear scars of upper ball lubricated with different oils

图 6 两种油品润滑下的上试球磨痕表面粗糙度

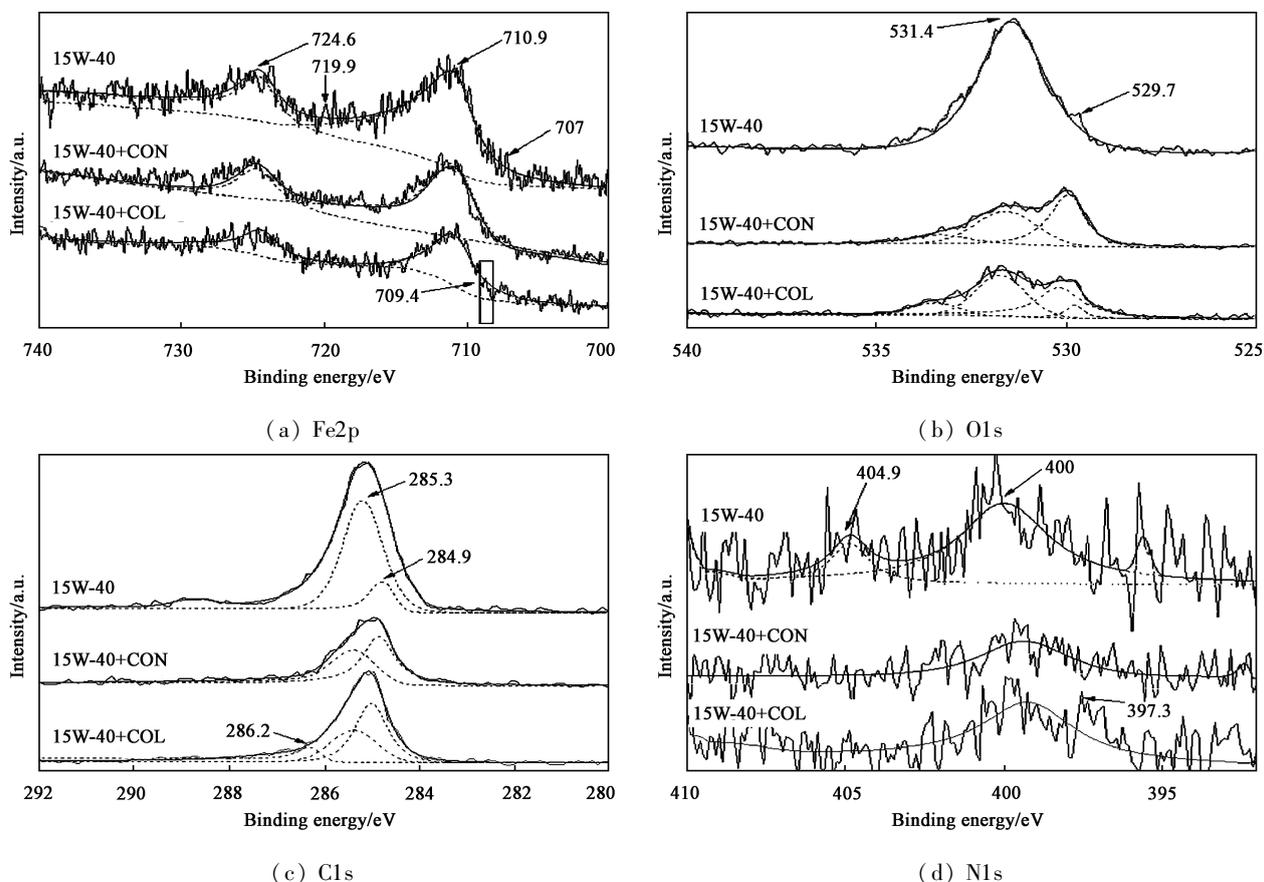


Fig. 7 XPS spectra of typical elements on worn steel surfaces lubricated with different oils

图7 不同油品润滑下钢球磨损表面典型元素的XPS图谱

后,氧化膜的峰面积相对增大,表明此时形成的氧化膜更完整,这与相应的Fe2p测试结果吻合。位于284.9 eV的C1s谱峰归属于C—C或者C—H,位于285.3 eV的C1s谱峰归属于C—O—C或C—O—H,而位于286.2 eV的C1s谱峰归属于C—OH峰,均源于油品中的碳链或极性基团在磨损表面的吸附和沉积。与此同时,三种油润滑下的钢球磨损表面均显示位于400 eV、归属于N—C的N1s谱峰;柴油机油润滑下的钢球磨损表面还在404.9 eV出现归属于—NO₂的N1s谱峰,而添加生物油后该N1s谱峰消失。这可能是由于生物油在摩擦表面形成含N—C有机物从而掩盖—NO₂的N1s谱峰所致,表明N在摩擦过程中也会在钢球摩擦表面沉积成膜。此外,添加COL生物油后,钢球磨损表面显示位于397.3 eV的归属于FeN峰的N1s谱峰,这源于摩擦化学反应成膜^[20],与相应的Fe2p谱峰对应。

钢球磨损表面各典型元素的相对原子百分含量见表2。由表2可以看出:15W-40润滑下的钢球磨损表面的C含量相对较高,而Fe、O含量较低;这表明15W-40的润滑作用主要归因于含碳有机物在

表2 不同油品润滑下钢球磨损表面典型元素的相对原子含量

Table 2 Relative atomic content of typical elements on worn steel surfaces lubricated with different oils

Worn steel surface	Atomic content/%			
	Fe	O	C	N
Lubricated by 15W-40	6.6	31.5	59.9	2
Lubricated by 15W-40+CON	8.2	34.8	54.9	2.1
Lubricated by 15W-40+COL	7.8	29.1	58.6	4.5

摩擦表面的吸附和沉积成膜。而添加CON生物油后,相应的钢球磨损表面的Fe、O含量明显增大,这表明此时摩擦氧化膜主导润滑作用。值得一提的是,尽管COL的N含量比CON的更低(见表1),但含COL的柴油机油润滑下的钢球磨损表面的N含量最高,结合上述XPS分析结果可知COL可由摩擦化学反应生成FeN,从而起到有效的减摩抗磨作用,这也可能是COL的润滑效果较优的原因之一。

综合以上分析结果,我们认为,典型微藻生物油的润滑机理可归结于多种润滑保护膜的共同作用。一方面,基础油和生物油所含的C、N以及部分含O

极性基团通过吸附和沉积在摩擦表面形成边界润滑和沉积膜. 另一方面, 摩擦副基体通过摩擦化学反应形成 Fe_2O_3 摩擦氧化膜, 含 N 有机物在摩擦过程中生成 FeN 摩擦化学反应膜; 而添加适量的 CON 生物油有利于提高摩擦氧化膜的完整性, 添加 COL 有利于促进 FeN 化学反应膜的形成. 上述润滑保护膜共同作用, 从而起到良好的减摩抗磨作用.

3 结论

a. 典型微藻生物油具有较好的润滑性能; 随生物油添加量的增加, 钢球摩擦副的摩擦系数逐渐降低, 长时摩擦系数趋于平稳, 磨损量先减小后增大.

b. 柴油机油中生物油的合适添加量为 10%; 相应的摩擦系数降低 10.9% ~ 15%, 钢球磨斑直径减小 29.7% ~ 31.4%. 其中采用 La_2O_3 催化液化制备的 COL 生物油的润滑性能更好.

c. 基础油和生物油添加剂通过形成边界润滑膜和沉积膜, 以及摩擦化学反应膜而起润滑和抗磨作用, 其中 COL 的摩擦化学效应更强, 与其润滑性能更优相对应.

参考文献:

[1] Galle J, Verhelst S, Siereus R, *et al.* Failure of fuel injectors in a medium speed diesel engine operating on bio - oil [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 40: 27 - 35.

[2] Hu Z X, Li C S, Zhou L K, *et al.* The origin of problems on diesel fuels lubricity and the current state of research [J]. *ACTA Petrolei Sinica (Peroleum Processing Section)*, 2005, 21 (1): 18 - 25 (in Chinese) [胡泽祥, 李春生, 周立坤, 等. 柴油润滑性问题的由来和研究现状[J]. *石油学报(石油加工)*, 2005, 21 (1): 18 - 25].

[3] Capunitan J A, Capareda S C. Characterization and separation of corn stover bio - oil by fractional distillation [J]. *Fuel*, 2013, 112: 60 - 73.

[4] Chaiwong K, Kiatsiriroat T, Vorayos N, *et al.* Study of bio - oil and bio - char production from algae by slow pyrolysis [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 56: 600 - 606.

[5] Xu Y F, Wang Q J, Hu X G, *et al.* Preparation and tribological performance of micro - emulsified bio - oil [J]. *ACTA Petrolei Sinica (Peroleum Processing Section)*, 2009, S1: 53 - 56 + 85 (in Chinese) [徐玉福, 王琼杰, 胡献国, 等. 微乳化生物质燃料的摩擦学特性[J]. *石油学报(石油加工)*, 2009, S1: 53 - 56 + 85].

[6] Xu Y F, Wang Q J, Hu X G, *et al.* Characterization of the lubricity of bio - oil/diesel fuel blends by high frequency reciprocating test rig [J]. *Energy*, 2010, 35 (1): 283 - 287.

[7] Xu Y F, Yu H Q, Wei X Y, *et al.* Friction and wear behaviors of a cylinder liner - piston ring with emulsified bio - oil as fuel

[J]. *Tribology Transactions*, 2013, 56 (3): 359 - 365.

[8] Xu Y F, Yu H Q, Zhu L H, *et al.* Preparation of bio - fuel from *Chlorella pyrenoidosa* by hydrothermal catalytic liquefaction [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28 (19): 194 - 199 (in Chinese) [徐玉福, 俞辉强, 朱利华, 等. 小球藻粉水热催化液化制备生物油[J]. *农业工程学报*, 2012, 28 (19): 194 - 199].

[9] Daroch M, Geng S, Wang G. Recent advances in liquid biofuel production from algal feedstocks [J]. *Applied Energy*, 2013, 102: 1 371 - 1 381.

[10] Pragya N, Pandey K K, Sahoo P K. A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 24: 159 - 171.

[11] Xu Y F. Preparation and characterization of tribological performance of bio - oil from typical microalgae [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2012 (in Chinese) [徐玉福. 典型微藻生物油的制备及其摩擦学特性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012].

[12] Grahm M, Naveira - Suarez A, Pasaribu R. Effect of ZDDP on friction in fretting contacts [J]. *Wear*, 2011, 273 (1): 70 - 74.

[13] McFadden C, Soto C, Spencer N D. Adsorption and surface chemistry in tribology [J]. *Tribology International*, 1997, 30 (12): 881 - 888.

[14] Xu Y F, Hu X G, Yu H Q, *et al.* Effect of bio - oil on the tribological performance of engine cylinder [J]. *Tribology*, 2013, 33 (5): 514 - 521 (in Chinese) [徐玉福, 胡献国, 俞辉强, 等. 生物油对发动机缸套摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2013, 33 (5): 514 - 521].

[15] Han Y, Tian X F, Yin Y S. Effect of ceramic fiber content on tribology properties of semi - metal friction material [J]. *Tribology*, 2008, 28 (1): 63 - 67 (in Chinese) [韩野, 田晓峰, 尹衍升. 硅氧铝陶瓷纤维含量对半金属摩擦材料摩擦磨损性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2008, 28 (1): 63 - 67].

[16] Fu J, Papadopoulos K, Lu Y, *et al.* Ostwald ripening: a decisive cause of cylinder corrosive wear [J]. *Tribology Letters*, 2007, 27 (1): 21 - 24.

[17] Yanagisawa M. Water adsorption on lubricated surfaces for magnetic storage devices [J]. *Tribology Transactions*, 2001, 44 (2): 197 - 202.

[18] Liu W M, Xu J, Feng X B, *et al.* The research status and prospect of synthetic lubricating oils [J]. *Tribology*, 2013, 33 (1): 91 - 104 (in Chinese) [刘维民, 许俊, 王晓波, 等. 合成润滑油的研究现状及发展趋势[J]. *摩擦学学报*, 2013, 33 (1): 91 - 104].

[19] Kim W, Kang H J, Noh S K, *et al.* Magnetic and structural properties of Fe ion - implanted GaN [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 316 (2): 199 - 202.

[20] Gong C Z, Zhu Z T, Shi J W, *et al.* Plasma immersion ion implantation of cylindrical bore using self - excited radio - frequency glow discharge [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204 (18 - 19): 2 996 - 2 998.