

## 柴油微乳液拟三元相图的绘制及燃烧性能测定

### 1. 实验背景

Schulman 在1959 年首次报道微乳液以来,微乳的理论和应用研究获得了迅速发展。1985年, Shah定义微乳液为两种互不相溶的液体在表面活性剂界面膜的作用下生成的热力学稳定、各向同性的透明的分散体系。由于微乳液能形成超低界面张力,具有高稳定性、大增容量、以及粒径小等特殊性质,已引起人们广泛关注。

燃油掺水是一个既古老又新兴的课题。早在一百多年前就有人使用掺水燃油。由于油、水在表面活性剂作用下形成的W/O或O/W乳液在加热燃烧时水蒸气受热膨胀后能够产生微爆,使得燃油二次雾化燃烧更加充分,提高了燃烧效率,大大降低了废气中的有害气体的含量。但是由于一般的乳状液稳定时间短,易分层,使得这一技术的应用受到了很大的限制。

微乳燃料的制备比较简单,只需要把油、水、表面活性剂、助表面活性剂按合适的比例混合在一起就可以自发形成稳定的微乳燃料。微乳燃油可长期稳定,不分层,且制备简单,并能使燃烧更完全,燃烧效率更高,其节油率可达5%~15%,排气温度下降20%~60%,烟度下降40%~77%, $\text{NO}_x$ 和CO的排放量降低25%,在节能环保和经济效益上都有较为可观的效果,已成为世界各国竞相开发的热点。随着近年来对两亲分子有序组合体研究的不断深入,微乳液理论在乳化燃油领域取得了突破性进展,开发透明、稳定、性能与原燃油差不多的微乳液燃料成为了研究热点。

近年来,随着我国农业和交通运输业的飞速发展,对石油的需求量增大,而石油资源有限,于是出现了石油供应不足、价格上涨的趋势。2004全年我国进口原油12,272吨,2005年中国的石油日需求量比去年增11%;2006年石油消费量增长了6.7%。我国进口原油的30%用于汽车消耗,据预测,中国未来能源供需缺口将越来越大,即使在采用先进技术、推进节能,加速可再生能源开发利用以及依靠市场力量优化资源配置的条件下,2010年仍将短缺能源8%,石油进口依存度,预计2010年将上升为23%。现在我国年耗汽油和柴油总量约为1.15亿吨,进口原油及成品油已成为国家财政的沉重负担而且天然石油的储备是有限的,人类面临日益严峻的能源危机。但经济的可持续发展必须是在保护生存环境、节约宝贵资源和降低能耗的前提下的发展。因此,如何提高燃油燃烧效率和减少环境污染,研究新型节油防污染技

术，包括最为人们青睐并具有节能效率高，减少尾气污染的燃料乳化以及微乳化技术，已成为人们十分关心的问题。

## 2. 微乳柴油燃烧与节能减排机理

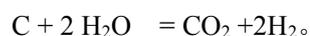
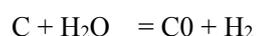
乳化燃油与通常的乳状液一样，也分为油包水型(W/o)和水包油型(O/W)，在油包水型乳化燃料油中，水是以分散相均匀地悬浮在油中，被称为分散相或内相，燃料油则包在水珠的外层，被称为连续相或外相。我们目前所见的大多数乳化燃料油都为油包水型乳化燃料。乳化燃料燃烧是个复杂的过程，对其节能降污机理较为成熟的解释是乳化燃料中存在的“微爆”现象和水煤气反应，也就是从燃料的物理过程和化学过程来解释。一些燃烧机理包括：

### 2.1 物理作用—“微爆现象”

二十世纪六十年代初，前苏联科学家伊万诺夫等人发现了乳化燃料的“微爆”现象，从而为乳化燃料的节能、降污机理提供了理论基础。油包水型分子基团，油是连续相，水是分相，由于水沸点(100℃)低于燃油沸点(130℃以上)。在气缸温度急剧升高时，水微粒先沸腾气化，体积在万分之一秒内瞬间增大了1500倍左右，其气化膨胀相当于一次极小的爆炸。当油滴中的压力超过油的表面张力及环境压力之和时。水蒸气产生的巨大压力将冲破油膜的束缚，无数小液珠产生的阻力使油滴发生爆炸，油雾化成更细小的油滴。小油滴与空气接触的比表面积成倍提高，形成二次燃烧的雾化条件，爆炸后的细小油滴更易燃烧，其燃烧表面比纯燃油增加了104倍左右。因此，减少了物理上的不完全燃烧和排烟损失，提高了燃烧效率，使内燃机达到节能的效果。微爆产生的为数甚多的爆炸波，冲破了包围火焰面的CO<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>惰性气体抑制层，促使空气形成强烈的紊流，紊流使空气、燃油蒸气在燃烧室内做更均匀分布，同时使温度场也变得更加均匀，从而加快了燃烧速度，减少了后燃现象，避免了燃烧区间局部高温而产生的热解和裂化，使燃烧更加完全。

### 2.2 化学作用—“水煤气反应”

在缺氧条件下，油燃烧产生热裂解，形成难以燃烧的碳，使排烟冒黑烟，而在水煤气存在时，水微粒高速汽化中所含的氧与碳粒子充分结合，并被完全燃烧而形成二氧化碳，从而大大提高喷燃雾化效果，使发动机燃烧效率提高，达到增强发动机动力、节省燃料的效果。





上述反应过程中，提高了乳化燃料的燃烧率，降低了排烟中的烟尘含量。同时由于乳化水的蒸发作用，均衡了燃烧时的温度场，从而抑制了NO<sub>x</sub>的形成，达到节能环保的目的。

### 2.3 掺混效应

微爆产生的爆炸波冲破了包围在火焰周围的CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>惰性气体层，促使空气形成强烈的紊流，紊流使空气和柴油蒸汽在燃烧室内做更均匀的分布，同时温度场也变得更加均匀，从而加快了燃烧速度，减少了后燃现象，避免了在燃烧区间的局部高温而产生的热解和裂化，使燃烧完全。

### 2.4 抑制NO的生成

NO的生成主要有三个重要途径：(1)由空气中的NO<sub>2</sub>在高温区反应生成的热反应NO<sub>x</sub>；(2)火焰面上生成的活性NO<sub>x</sub>；(3)燃料中氮元素生成的燃料NO<sub>x</sub>。因此，生成的NO可分为温度型NO<sub>x</sub>和燃料型NO<sub>x</sub>，其中以温度型NO<sub>x</sub>为主。

影响NO生成的因素有：可燃混合物的组成，燃料在反应区停留时间，燃料温度和工作压力等。根据J. B. Howcr机理，NO<sub>x</sub>的生成速度为：

$$d[\text{NO}_x]/dt = A \cdot \exp[-E_a/RT] \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}$$

可见无论在内燃机或是其它燃烧装置上，NO<sub>x</sub>的生成量与反应温度呈指数关系增加。如果空燃比高，燃烧强度大，反应温度高，停留时间长，NO<sub>x</sub>则急剧增加。燃烧乳化油时，由于水滴汽化、产生微爆均需吸热，由此可降低气缸工作温度，防止燃烧火焰局部高温，缩短燃烧时间，而且油掺水燃烧改善了空气和燃料混合比例，可以用较小的过量空气系数，即[N<sub>2</sub>]、[O<sub>2</sub>]浓度大幅度降低，从而显著降低温度型和燃料型NO<sub>x</sub>的生成，抑制NO<sub>x</sub>对环境的污染。

## 3. 水-柴油微乳液的配制与研究方法

对微乳柴油的研究通常包括为微乳燃油配方选择合适的表面活性剂和助表面活性剂，并考察各组份对可增溶水量的影响，确定最佳的微乳燃油配方比例。然后针对微乳柴油体系，通过相图、电导、NMR、FT-IR、分子光谱、荧光光谱、黏度法、电子显微镜等方式研究微乳液的结构，并进行燃烧性能与尾气排放量测定。

### 3.1 拟三元相图的研究方法

研究平衡共存的相数、组成和相区边界最方便、最有效的工具就是相图。在等温等压下三组分体系的相行为可以采用平面三角形来表示，称为三元相图。对四组分体系，需要采用

立体正四面体。而四组分以上的体系就无法全面的表示。通常对四组分或四组分以上体系，采用变量合并法，比如固定某两个组分的配比，使实际独立变量不超过三个，从而仍可用三角相图来表示，这样的相图称为拟三元相图。

对柴油微乳液的研究可采用拟三元相图的方法研究，相图绘制简单，根据相图可以初步推测体系的结构状态，能够比较直观地反映微乳体系相的变化，当体系有液晶相、凝胶相出现时，也能对微乳液及其相边界进行直观表示。

在表面活性剂和助剂含量一定情况下，将水往油中滴加，水量很少时为油包水型的球形微乳液，继续滴加水，水与油的比例将会变动，体系发生这样的变化：对称性水的球体—不对称性柱体—层状结构—水为外相的各种结构，最终为对称性油的球体，这是体系内部引力变动而引起各种结构迭变的结果，而研究此方面最方便有效的工具就是相图，因此，表面活性剂相图的研究一直受到人们的关注。

也可以在水量一定的情况下，将复合表面活性剂往油中滴加，通过观察体系相的状态的变化以及体系中物质的重量比，通过拟三元相图的绘制，研究体系中物质的相溶性以及形成微乳液的条件。本实验采用此种方法进行乳化柴油的绘制。

### 3.2 柴油微乳液性质测定-电导法

电导行为是微乳液的重要性质之一。关于微乳液的电导研究，基本上围绕微乳液体系的导电行为和根据电导测量研究微乳液体系的相行为。尽管电导测量不能直接反映各种条件对微乳液粒子的大小的影响，但微乳液的电导率在某种程度上反映了微乳液的结构，例如W/O或O/W结构，因此，通常可通过对微乳体系电导率的测定判别微乳体系的结构。

## 4. 实验研究目的与实验内容

### 4.1 实验目的

本实验学习柴油微乳体系拟三元相图的绘制与研究方法，并根据相图，选择合适的柴油微乳液，通过氧弹卡计进行燃烧性能测定，比较柴油、微乳柴油燃烧时其燃烧效率的不同，对微乳柴油的经济与环保价值进行评价。

### 4.2 实验试剂与仪器

**实验试剂：**柴油0#、油酸（化学纯）、十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）（化学纯）

氨水、正丁醇

**实验仪器：**燃烧热测定装置一套、磁力搅拌器、搅拌子（中）、电导率仪、电子分析天平（每组一台）；烧杯（50ml）20个；200ml 4个、镊子、滤纸、PH试纸、玻棒、洗耳球等、移液管（10ml、1ml）胶头滴管 6支

### 4.3 实验内容

#### 1. 水-柴油体系拟三元相图绘制 (实验3)

(1) 复合乳化剂配比: 油酸66.15% 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)0.91% 氨水9.1%,  
正丁醇 23.8%

(2) 复合乳化剂配制: 室温下, 将油酸36.5克放入100ml的烧杯中, 加入 5克氨水, 搅拌, 反应15分钟, 形成乳白色膏状物质; 加入0.5克CTAB、13.2克正丁醇, 在磁力搅拌器上不断搅拌至溶解 (时间约15分钟) 此时所得复合乳化剂清晰、透亮, 放置备用。(复合乳化剂配置时间控制在30分钟内完成)。

#### (3) 柴油-水-复合乳化剂微乳液柴油的制备与拟三元相图绘制

在一定温度下(通常为室温), 称取(10g)的水-柴油, 其中 [m(柴油<sup>0</sup>):m(水)分别为 9:1、8:2、6:4、4:6、3:7、2:8,]样品, 分别放在 50ml烧杯中, 逐渐往烧杯中滴加复合乳化剂, 并不断在磁力搅拌器上搅拌至溶液刚好变澄清, 静置约20 min 后观察, 如仍透明, 则记录所加复合表面活性剂的用量。根据重量差减法记录加入的复合乳化剂重量, 并根据体系中所含有的柴油、水的重量, 计算柴油-水-复合乳化剂拟三元体系达到透明状态时各物质的重量%, 根据各不同配比拟三元体系中各个物质的重量%, 把复合乳化剂作为一个组分, 另两个组分分别为油和水, 绘制拟三元相图, 用以观察柴油微乳液体系的相行为。图1为水-柴油微乳体系拟三元相图示意图。

从图1可见, 显示曲线右方是不共溶区域, 中间为临界线, 其余部分均为共溶区 (即形成柴油-水-复合乳化剂微乳液柴油)。通过拟三元相图可分析形成柴油-水-复合乳化剂微乳液燃料时不同柴油-水配比与复合乳化剂加入量的关系, 并选择合适的柴油-水乳化燃料进行燃烧性能的测定与比较 (具体燃烧热测定方法与原理可详见《物理化学实验》教材)。

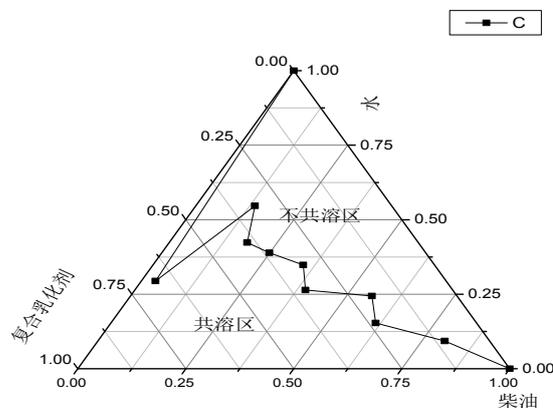


图1 柴油-水-复合乳化剂微乳液柴油的拟三元相图

#### (4) 乳液性质测定（电导法）

以水为外相的o/w型乳状液有较好的电导性能，而W/O型乳状液的电导性能很差，实验中分别测定水、柴油以及不同配比的乳化柴油的电导率，以判定不同配比乳化柴油的结构性能，依据微乳柴油燃烧减排机理[6][7]，选择W/O型乳化柴油进行燃烧性能测定。

## 2. 乳化柴油燃烧值的测定与燃烧性能评价（实验4）

通过对乳化柴油的燃烧热的测定，掌握燃烧热的定义，学会测定物质燃烧热的方法，了解恒压燃烧热与恒容燃烧热的差别；了解氧弹卡计的主要部件的作用，掌握氧弹卡计的量热技术；熟悉雷诺图解法校正温度改变值的方法。

### (1) 量热法与氧弹量热装置及结果表示方法

量热法是热化学研究的基本实验方法，氧弹量热计的基本原理为能量守恒定律。样品完全燃烧放出的热量促使卡计及周围的介质（本实验用水）温度升高，测量介质燃烧前后体系温度的变化值，可求算该样品的恒容燃烧热。柴油为石油分馏产品，其中各烃分子所含碳原子数不同，通常以测定柴油燃烧过程中 $Q_v$ 的变化来衡量柴油燃烧效率的大小。

在氧弹量热计与环境没有热交换情况下，其关系式为：

$$m_{\text{样}}Q_v = W(\text{卡计+水}) \cdot \Delta T - m(\text{点火丝}) \cdot Q(\text{点火丝}) \quad (1)$$

$m_{\text{样}}$ 为柴油的质量（克）； $Q_v$ 为柴油的恒容燃烧热（焦/克）； $W$ （卡计+水）为氧弹卡计和周围介质的热当量（焦/度），其表示卡计和水温度每升高一度所需要吸收的热量， $W$ （卡计+水）一般通过经恒重的标准物如苯甲酸标定。苯甲酸的恒容燃烧热为26459.6焦/克。 $\Delta T$ 为柴油燃烧前后温度的变化值。 $m$ （点火丝）为点火丝的质量， $Q$ （点火丝）为点火丝（铁丝）的恒容燃烧热，其值为6694.4焦/克。在实验过程中无法完全避免“热漏”现象的存在，因此，实验中必须经过雷诺作图法或计算法校正柴油燃烧前后温度的变化值。通过（1）式，计算柴油燃烧的恒容热效应 $Q_v$ （焦/克）。

为了避免平行测定中称量的差异对实验的影响，可通过 $\Delta T/m$ （K/g）（单位质量柴油燃烧引起温度的变化值）或 $Q_v/g$ （J/g）（单位质量柴油燃烧放出的热量），研究柴油和微乳柴油燃烧效率的不同；通过 $\Delta T/\Delta t$ （K/s）（即单位时间柴油燃烧时燃烧温度随时间的变化率）研究柴油和微乳柴油燃烧速率的不同。

具体实验原理、方法和雷诺作图法请详见《物理化学实验》中“燃烧热测定实验”。

## (2) 柴油与乳化柴油燃烧性能测定

实验中选择柴油0#、W/0乳化柴油作为燃烧体系，分别将约1.0克燃油体系放入坩埚，将铁丝接在氧弹卡计的两极上，并将铁丝浸没柴油中，向氧弹量热计中充以氧气，弹内的氧气压力冲至0.9Mpa，在燃油不完全燃烧的条件下，通过测定燃烧过程中 $\Delta t$ 、 $\Delta T$ 值以及燃烧残渣的重量，计算 $Q_v/m$ 、 $\Delta T/m$  (K/g)、 $\Delta T/\Delta t$  (K/s)，比较柴油与乳化柴油的燃烧效率以及燃烧速率不同，并对燃烧结果进行评价。

## 6. 实验数据处理与结果讨论，包括：

- (1) 柴油乳化体系拟三元相图绘制
- (2) 不同柴油乳化体系乳化性质测定（电导法）
- (3) 柴油0#、乳化柴油燃烧效率测定
- (4) 根据以上结果对乳化柴油的形成过程、经济价值与社会与环境价值进行初步评估。

## 7. 问题思考

- (1) 柴油的主要成分是什么？其燃烧后可能形成的产物有那些？
- (2) 乳化柴油与微乳柴油的区别？制备方法上有什么不同？
- (3) 乳化柴油为什么不稳定？其对柴油发动机产生的损害是什么？
- (4) 为什么要进行柴油微乳液的研究？形成微乳柴油的通常条件是什么？其中各组分的作用是什么？
- (5) 什么是相图？什么是拟三元相图？绘制微乳柴油拟三元相图的作用是什么？
- (6) 确定微乳液结构性质的简单方法（W/0型乳液或O/W型乳液）有那些？其原理是什么？
- (7) 为什么将柴油微乳化可提高柴油的燃烧效率，减少尾气排放？其可能的机理有那些？
- (8) 氧弹量热技术的测量原理是什么？如何通过氧弹量热计测定微乳柴油的燃烧值？燃油的完全燃烧与不完全燃烧有什么区别？
- (9) 本实验乳化剂配方中，各种物质的作用是什么？

## 8. 参考资料（自查）

物理化学研究室 （2018年9月18日）