

بهینه‌سازی استفاده از سورفکتانت برای تولید سوخت‌های امولسیون و نانوامولسیون آب-بیودیزل-گازوییل

محمد عبداللهی^۱، برات قبادیان^۲ و غلامحسن نجفی^۳

۱- دانشجوی کارشناس ارشد، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه تربیت مدرس، mohamad.abdollahi@modares.ac.ir

۲- استاد، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه تربیت مدرس (نویسنده مخاطب)، ghobadib@modares.ac.ir

۳- دانشیار، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه تربیت مدرس، g.najafi@modares.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۲۶، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۳۹۵/۱۲/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۶/۱/۲۷)

چکیده: هدف از انجام این تحقیق مصرف بهینه سورفکتانت در تولید سوخت‌های امولسیون و نانوامولسیون برای جلوگیری از مشکلات احتمالی استفاده بیش از اندازه آن و کاهش هزینه تولید با داشتن پایداری مناسب است. در این تحقیق، از دو سورفکتانت توئین ۸۰ و اسپن ۸۰ برای تولید سوخت‌های امولسیون و نانوامولسیون استفاده شد. سوخت‌های امولسیون و نانوامولسیون آب-بیودیزل-گازوییل در مقادیر و HLB های مختلف سورفکتانت تولید شدند. در تمامی آزمایش‌ها از سوخت B₅ به‌عنوان سوخت پایه و برای تولید امولسیون و نانوامولسیون از ۵ درصد حجمی آب استفاده شد. امولسیون‌های تولیدشده از نظر ظاهری، شیری‌رنگ و کدر بودند. بین امولسیون‌ها با HLB های مختلف، امولسیون در HLB=۶، با ۸ روز پایداری، دارای بیشترین پایداری بود. در ادامه، کمترین مقداری از سورفکتانت که برای تولید امولسیون آب-بیودیزل-گازوییل مناسب ارزیابی شد، ۱ درصد حجمی در HLB=۶ بود. همچنین، کمترین مقداری از سورفکتانت که نانوامولسیون در آن تولید شد، ۵ درصد حجمی با HLB=۸ بود.

کلیدواژگان: موتور دیزل، امولسیون، نانوامولسیون، سورفکتانت، عدد HLB

مقدمه

موتورهای دیزل از مهم‌ترین منابع قدرت کارآمد و اقتصادی برای انجام کارهای سخت و سنگین از جمله در ساخت‌وساز، حمل و نقل و بخش‌های مختلف کشاورزی محسوب می‌شوند. سوخت اصلی این موتورها، گازوییل نفتی است که از پالایش نفت خام به‌دست می‌آید. تولید گازهایی نظیر CO₂، CO، NO_x و UHC ناشی از سوختن یا سوختن ناقص سوخت‌های فسیلی است که از عوامل اصلی آلودگی هوا به‌شمار می‌روند. از طرف دیگر، کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، نیاز روزافزون به انرژی و ضرورت کاهش تولید گازهای گلخانه‌ای باعث شده تا محققان به‌دنبال پیدا کردن منابع سوخت‌های تجدیدپذیری برای جایگزین کردن آن‌ها با سوخت‌های فسیلی باشند.

در این میان، بیودیزل یکی از سوخت‌های مهم تجدیدپذیر بوده که برای استفاده در موتورهای دیزل، بدون نیاز به تغییر اساسی در ساختار این موتورها، مورد توجه بسیار قرار گرفته است. استفاده از این سوخت باعث کاهش انتشار منواکسیدکربن و هیدروکربن‌های نسوخته می‌شود [۱]. با وجود این، استفاده از بیودیزل باعث افزایش انتشار گازهای NO و NO₂ نسبت به همان حجم از گازوییل می‌شود [۲]. محققان دریافته‌اند که اکسیدهای نیتروژن تأثیر منفی بر سلامت انسان می‌گذارند [۳]. گازهای NO و NO₂ در دماهای اوج احتراق تولید شده و با کاهش دمای احتراق، می‌توان تولید این گازها را کاهش داد [۴].

1. Unburned Hydrocarbons

ترکیب آب با سوخت‌های دیزلی، به علت کاهش دمای محفظه احتراق، از راه‌های موثر برای کاهش انتشار NO_x در موتور دیزل است [۵]. دبنس و همکاران کاهش ۲۰ درصدی انتشار NO_x حاصل از احتراق سوخت امولسیون بر موتور تک‌سیلندر را ثبت کردند [۶]. در تحقیقی دیگر، تأثیر امولسیون آب-گازوییل بر موتور چهارسیلندر بررسی شد. نتایج این تحقیق کاهش ۳۰ تا ۵۰ درصدی انتشار NO_x در خروجی اگزوز موتور را نشان می‌دهد [۷]. احتراق سوخت‌های امولسیونی با پدیده میکروانفجار^۱ همراه است (شکل ۱). در این فرایند، قطرات سوخت به ذرات ریزتری تبدیل شده، آب موجود در سوخت گرم شده و پس از گرم‌شدن، منبسط می‌شود. انبساط سریع ذرات آب، باعث ریزش قطرات سوخت مایع اطراف آن شده و کوچک‌تر شدن قطرات سوخت باعث می‌شود تا سوخت وقت کافی برای احتراق داشته باشد. در نتیجه، احتراق کامل‌تری در سیلندر موتور انجام شده و گازهایی نظیر CO و UHC ، که حاصل احتراق ناقص سوخت‌اند، کاهش می‌یابند (شکل ۲). تزریق آب در موتور دیزل موجب می‌شود مقدار دوده و ذرات معلق گازهای خروجی از اگزوز نیز کاهش یابند [۸].

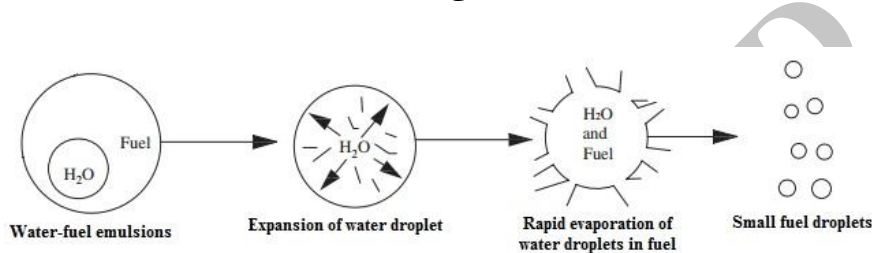


Figure 1- Steps of the micro-explosive phenomenon [9]

شکل ۱- مراحل پدیده میکروانفجار [۹]

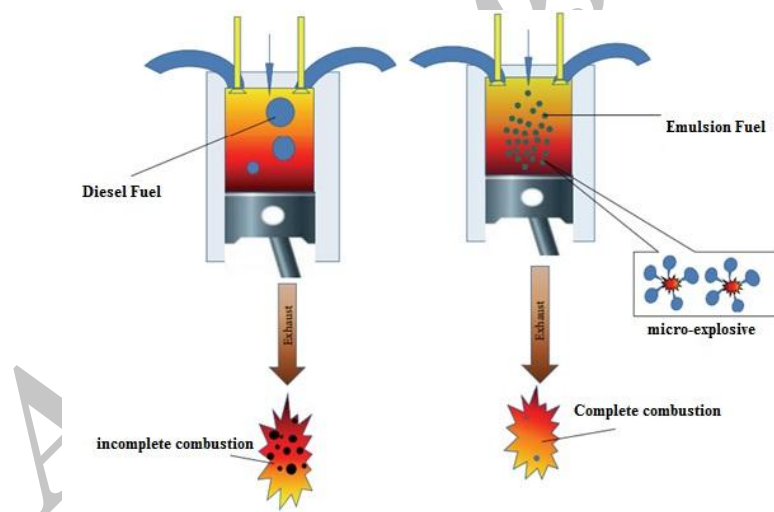


Figure 2- Complete combustion scheme with emulsion fuel [10]

شکل ۲- طرحواره احتراق کامل‌تر با سوخت امولسیون [۱۰]

به‌طور طبیعی نمی‌توان آب را با سوخت‌های دیزلی مخلوط کرد. با اضافه کردن یک سورفکتانت از چند نوع سورفکتانت^۲ می‌توان آب را در سوخت به‌صورت امولسیون درآورد. سورفکتانت یک ماده فعال در سطح بوده که دارای دو قسمت قابل حل در آب و قابل حل در روغن است و با قرارگرفتن در بین دو فاز آب و روغن، باعث تشکیل امولسیون می‌شود. انتخاب نوع سورفکتانت، برای رسیدن به یک امولسیون پایدار، بسیار مهم است.

1. Micro-explosion
2. Surfactant

محققان امولسیون‌ها را براساس اندازه ذرات پراکنده شده به سه دسته ماکروامولسیون (امولسیون)، میکروامولسیون و نانوامولسیون دسته‌بندی می‌کنند [۹]. ماکروامولسیون معمول‌ترین نوع امولسیون است که دارای رنگی مات بوده، اندازه ذرات آب در آن بزرگ‌تر از 0.4 میکرومتر (μm) است و این ذرات به راحتی در زیر میکروسکوپ قابل مشاهده‌اند. اندازه ذرات آب در میکروامولسیون بین 0.1 تا 0.4 میکرومتر است و دارای رنگی نیمه‌مات است. اما نانوامولسیون‌ها شفاف‌اند و ترکیب مواد در آن‌ها به آرامی صورت می‌گیرد. اندازه ذرات آب در نانوامولسیون‌ها کمتر از 0.1 میکرومتر است و می‌توان با مقدار کمتر سورفکتانت نسبت به میکروامولسیون‌ها تولید شوند.

طبیعی است که هر چه مقدار سورفکتانت به کار رفته در ترکیب سوخت‌های امولسیونی بیشتر باشد، پایداری آن‌ها نیز بیشتر خواهد بود. بهتر است، با اضافه‌نکردن بیش از حد این مواد، ترکیب اصلی سوخت تغییر نکند تا باعث مشکلات احتمالی از قبیل گرفتگی سر نازل‌ها نشود. از طرف دیگر، به علت قیمت بالای سورفکتانت‌ها، با استفاده کمتر از آن‌ها، می‌توان هزینه تولید امولسیون و نانوامولسیون را کاهش داد که در نهایت، باعث کاهش قیمت سوخت شود.

سورفکتانت‌ها را براساس میزان تمایل به حل شدن در آب یا روغن ارزیابی می‌کنند که این مقدار را با عدد HLB^۱ نشان می‌دهند. محدوده تغییرات این عدد از ۱ تا ۲۰ بوده و هر چه این عدد کوچک‌تر باشد، تمایل حل شدن آن سورفکتانت در روغن بیشتر است. سورفکتانت‌هایی که عدد HLB آن‌ها بین ۳ تا ۶ باشند برای تولید امولسیون‌های آب در روغن مناسب‌اند [۱۱]. بر همین اساس، تحقیق‌های مختلفی در زمینه دانستن مقدار بهینه عدد HLB و مقادیر مختلف سورفکتانت برای تولید امولسیون و نانوامولسیون با درصد‌های مختلف آب در سوخت انجام شده است که در زیر به برخی از این تحقیق‌ها اشاره خواهد شد.

کک و عبدالله، برای تولید نانوامولسیون آب-بیودیزل-گازوییل، $7/5$ درصد حجمی سورفکتانت آنیونی با $HLB=10/2$ به کار بردند [۱۲]. این تحقیق با $17/5$ درصد بیودیزل سویا در سه سطح ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد آب انجام شد. دبنس و همکاران از ۳ درصد حجمی مخلوط سورفکتانت چربی‌دوست اسپن ۸۰ و آب‌دوست توئین ۸۰ در HLB های $4/3$ ، ۵ و ۶ برای پایداری امولسیون آب-بیودیزل استفاده کردند [۶]. این تحقیق در دو سطح ۵ و ۱۰ درصد حجمی آب در بیودیزل پالم انجام شد و کمترین قطر ذرات آب در $HLB=6$ به دست آمد. راهمان و کوماری برای تولید امولسیون آب-بیودیزل-گازوییل از ترکیب اسپن ۸۰ و توئین ۸۰ در سه مقدار $0/5$ ، ۱ و ۲ درصد حجمی، در HLB های $4/3$ ، ۵ و ۶، استفاده کردند [۱۳]. بیشترین پایداری امولسیون با ۷۲ ساعت در $HLB=5$ رخ داد. آن‌ها، برای کاهش هزینه تولید سوخت، $0/5$ درصد حجمی سورفکتانت را برای تولید امولسیون آب-بیودیزل-گازوییل توصیه کردند.

از آنجا که در تحقیق‌های مختلف، نوع و درصد مواد تشکیل دهنده سوخت‌های امولسیونی از جمله آب، بیودیزل و سورفکتانت‌ها متفاوت‌اند، به منظور تهیه امولسیون و نانوامولسیون مورد نظر برای آزمون موتور، انجام این تحقیق ضرورت پیدا می‌کند. هدف از انجام تحقیق حاضر، پیدا کردن HLB بهینه مخلوط سورفکتانت‌ها برای تولید سوخت‌های امولسیون و نانوامولسیون آب-بیودیزل-گازوییل و استفاده از کمترین مقدار سورفکتانت برای تولید این سوخت‌ها به منظور کاهش قیمت سوخت است.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق، برای تولید امولسیون و نانوامولسیون، از سوخت B₅ (مخلوط گازوییل با ۵ درصد حجمی بیودیزل) به عنوان سوخت پایه استفاده شد. گازوییل استفاده شده در این آزمایش از یک ایستگاه سوخت در سطح شهر تهران تهیه شد تا با شرایط واقعی مورد مصرف نزدیک باشد. گرچه کیفیت این سوخت نامشخص است، لیکن فرض بر این است که مشخصات آن،

1. Hydrophilic Lipophilic Balance
2. Span 80
3. Tween 80

همان مشخصات سوخت گازوییل شماره ۲ عرضه شده در جایگاه‌های سوخت شهر تهران است. مشخصات سوخت گازوییل شماره ۲ در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- مشخصات سوخت گازوییل شماره ۲

Table 1- Diesel Fuel No. 2 Specifications

specifications	Estandard	Diesel Fuel	unit
Flash point	ASTM D-93	61	°C
Kinematic viscosity	ASTM D-445	4.1	mm ² /s
Density	ASTM D-4052	0.818	g/cm ³
Low thermal value	ASTM D-240	42.57	Mj/Kg
Molecular weight	-----	209	kg/mol
Carbon mass percentage	-----	86.5	%
Mass percentage of hydrocarbons	-----	13.5	%
Sulfur mass percentage	-----	0.71	%

بیودیزل مورد نیاز آزمایش از روغن پسماند آشپزخانه به روش ترانس استریفیکاسیون^۱ در آزمایشگاه بیودیزل دانشگاه تربیت مدرس تولید شد. برای اطمینان از کیفیت بیودیزل تولید شده، برخی از خواص مهم آن برای مقایسه با استانداردهای متداول اندازه‌گیری شد که در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- مشخصات سوخت بیودیزل به همراه استاندارد استفاده شده

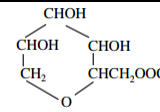
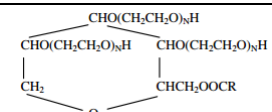
Table 2- Specifications of biodiesel Fuel with utilized standards

specifications	Test standard	Biodiesel	Allowed limit	unit
Flash point	ASTM D-93	176	>90	°C
Cloudy point	ASTM D-2500	11	3-12	°C
Pour point	ASTM D-97	5	10-15	°C
Cetane number	ASTM D-613	97.2	>47	-----
(Viscosity (at 40 °C	ASTM D-445	4.85	1.9-6	mm ² /s
(Density (at 15 °C	ASTM D-4052	0.8767	0.87-0.9	g/cm ³
Content of water and sediments	ASTM D-2709	0.05	<0.9	% Volume

برای تولید امولسیون و نانوامولسیون آب-بیودیزل-گازوییل از آب مقطر استفاده شد. مقدار آب در تمامی آزمایش‌ها برابر با ۵ درصد حجمی بود. در این آزمایش، از دو سورفکتانت چربی دوست اسپن ۸۰ و آب‌دوست توئین ۸۰ متعلق به شرکت مرک^۲ آلمان استفاده شد که فرمول شیمیایی و برخی از خواص آن‌ها در جدول شماره ۳ آورده شده است. هر دو ماده اسپن ۸۰ و توئین ۸۰ غیرسمی، غیرخورنده و بدون تولید محصولات جانبی سمی در طول فرایند احتراق در موتورند [۱۳].

جدول ۳- مشخصات سورفکتانت‌ها

Table 3- Surfactants specification

Surfactant type	Molecular formula	Chemical structure	HLBNumber
Span@ 80	C ₂₄ H ₄₄ O ₆		4.3
Polysorbate 80	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆		15

1. Transestrification
2. Merck

در تحقیق حاضر، از امواج فراصوت برای مخلوط کردن مواد استفاده شد. این امواج توسط دستگاه اولتراسونیک^۱ مدل UP400S شرکت هیلشیر^۲ آلمان تولید شد (شکل ۳). برای انتقال امواج فراصوت از دستگاه اولتراسونیک به سوخت، از سونوترو^۳ با جنس تیتانیوم و قطر ۱۴ میلی متر استفاده شد. این سونوترو^۳ برای کار با نمونه‌هایی با حجم ۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی لیتر از مایعات مناسب است [۱۴]. بعد از ساخت امولسیون، برای مشاهده اندازه ذرات آب در سوخت امولسیون، از آن‌ها عکس برداری میکروسکوپی به عمل آمد. برای مشاهده و عکس برداری میکروسکوپی نمونه‌ها، از میکروسکوپ BX51 مجهز به دوربین DP71 ساخت شرکت المپوس^۴ استفاده شد. همچنین، بعد از تولید نانوامولسیون‌ها، از دستگاه زتاسایزر^۵ ساخت شرکت مالورن^۶ انگلستان برای اندازه‌گیری ذرات آب در سوخت نانوامولسیون استفاده شد.



شکل ۳- دستگاه اولتراسونیک [۱۵]
Figure 3- Ultrasonic device [15]

تولید امولسیون

این قسمت از تحقیق شامل دو مرحله آزمایش بود. آزمایش اول به منظور پیدا کردن عدد HLB بهینه مخلوط سورفکتانت‌ها برای تولید امولسیون آب-بیودیزل-گازوئیل در HLB های مختلف انجام شد. در این آزمایش، از ۲ درصد حجمی سورفکتانت برای تولید امولسیون استفاده شد. ابتدا، از سورفکتانت اسپن ۸۰ برای تهیه امولسیون استفاده شد تا تولید امولسیون با استفاده از یک سورفکتانت چربی دوست در $HLB=4/3$ بررسی شود. در مرحله بعدی، از مخلوط دو سورفکتانت اسپن ۸۰ و توئین ۸۰ برای تولید امولسیون در HLB های ۵ تا ۱۰ استفاده شد. براساس کمترین ته‌نشین شدن و بیشترین پایداری بین امولسیون‌ها با HLB های مختلف، عدد HLB بهینه انتخاب شد.

آزمایش دوم برای صرفه‌جویی در مصرف سورفکتانت و کاهش هزینه‌های تولید سوخت امولسیون، در مقادیر مختلف سورفکتانت در عدد HLB بهینه به دست آمده از آزمایش اول، صورت گرفت. در این آزمایش، امولسیون با مقادیر ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد حجمی سورفکتانت، در عدد HLB بهینه، تولید شد و مورد بررسی قرار گرفت.

1. Ultrasonic
2. Hielscher
3. Sonotrode
4. Olympus
5. Zetasizer
6. Malvern

برای تولید امولسیون، در ابتدا، آب مقطر را داخل همزن مغناطیسی قرار داده و توئین ۸۰ را به‌طور آهسته به آن اضافه کرده و در دور ۵۰۰ بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه هم زده تا کاملاً به‌صورت محلول شوند (به‌جز $HLB=4/3$ که در آن از توئین ۸۰ استفاده نشده است). سپس، اسپن ۸۰، بیودیزل و گازیول را توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه در دور ۵۰۰ دور بر دقیقه هم زده تا به‌صورت کاملاً همگن درآیند. بعد از مخلوط کردن تمامی مواد با هم، آن‌ها برای اعمال امواج فراصوت در بشر قرار داده شده و به دستگاه اولتراسونیک منتقل شدند. میزان عمق نفوذ سونوتروود در سوخت، ۱ سانتی‌متر بود و مواد به مدت ۱ دقیقه در چرخه پیوسته با توان ۴۰۰ وات مخلوط شدند. در نهایت، برای مشاهده و ثبت مقدار پایداری و ته‌نشین شدن امولسیون‌ها، آن‌ها را در ظرف‌های مدرج قرار داده و در دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس) نگهداری شدند. کلیه آزمایش‌ها در ۳ تکرار انجام شد تا از نتایج آزمایش اطمینان حاصل شود.

تولید نانوامولسیون

برای تولید نانوامولسیون، در ابتدا، آب مقطر را داخل همزن مغناطیسی قرار داده و توئین ۸۰ را به‌طور آهسته به آن اضافه کرده و در دور ۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه هم زده تا کاملاً به‌صورت محلول شوند. سپس اسپن ۸۰، بیودیزل و گازیول را توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه در دور ۵۰۰ دور بر دقیقه هم زده تا به‌صورت کاملاً همگن درآیند. بعد از مخلوط کردن تمامی مواد با هم، آن‌ها برای اعمال امواج فراصوت در بشر قرار داده شده و به دستگاه اولتراسونیک منتقل شدند. میزان عمق نفوذ سونوتروود در سوخت، ۱ سانتی‌متر بود و مواد به مدت ۳ دقیقه در چرخه پیوسته با توان ۴۰۰ وات مخلوط شدند. در ابتدا، برای صرفه‌جویی در مصرف سورفکتانت و کاهش هزینه‌های تولید سوخت نانوامولسیون، این سوخت با ۳ درصد حجمی از مخلوط دو سورفکتانت اسپن ۸۰ و توئین ۸۰ در HLB های ۵ تا ۹ تولید شد. در صورت موفق نبودن در تولید نانوامولسیون با این مقدار از سورفکتانت‌ها، این آزمایش با مقادیر بیشتر سورفکتانت ادامه یافته تا در نهایت سوخت نانوامولسیون تشکیل شود. در ادامه آزمایش، وقتی سوخت‌ها به‌صورت شفاف درآمدند (نانوامولسیون تشکیل شد)، اندازه ذرات آب با دستگاه زتاسایزر^۱ اندازه‌گیری شد.

محاسبه عدد HLB

برای تولید امولسیون آب در روغن، از سورفکتانت با HLB های ۳ تا ۶ استفاده می‌شود. زمانی که از مخلوط دو سورفکتانت چربی‌دوست و آب‌دوست برای ساخت امولسیون استفاده می‌کنیم، به‌دلیل اثرات هم‌افزایی^۲ که بر هم دارند، دیگر HLB مناسب در این محدوده HLB قرار نمی‌گیرد [۱۶]. عدد HLB مخلوط دو سورفکتانت با استفاده از معادله (۱) تعیین می‌شود [۱۷].

$$HLB = \frac{(m_1 \times H_1) + (m_2 \times H_2)}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

در معادله (۱)، m_1 و m_2 جرم سورفکتانت‌ها و H_1 و H_2 عدد HLB سورفکتانت‌های استفاده شده جهت به‌دست آوردن عدد HLB مورد نیازند. عدد HLB سورفکتانت‌های اسپن ۸۰ و توئین ۸۰ به‌ترتیب برابر با $4/3$ و ۱۵ است. در این آزمایش، از اسپن ۸۰ برای $HLB=4/3$ و مخلوط آن با توئین ۸۰ برای به‌دست آوردن HLB های دیگر استفاده شد.

نتایج و بحث

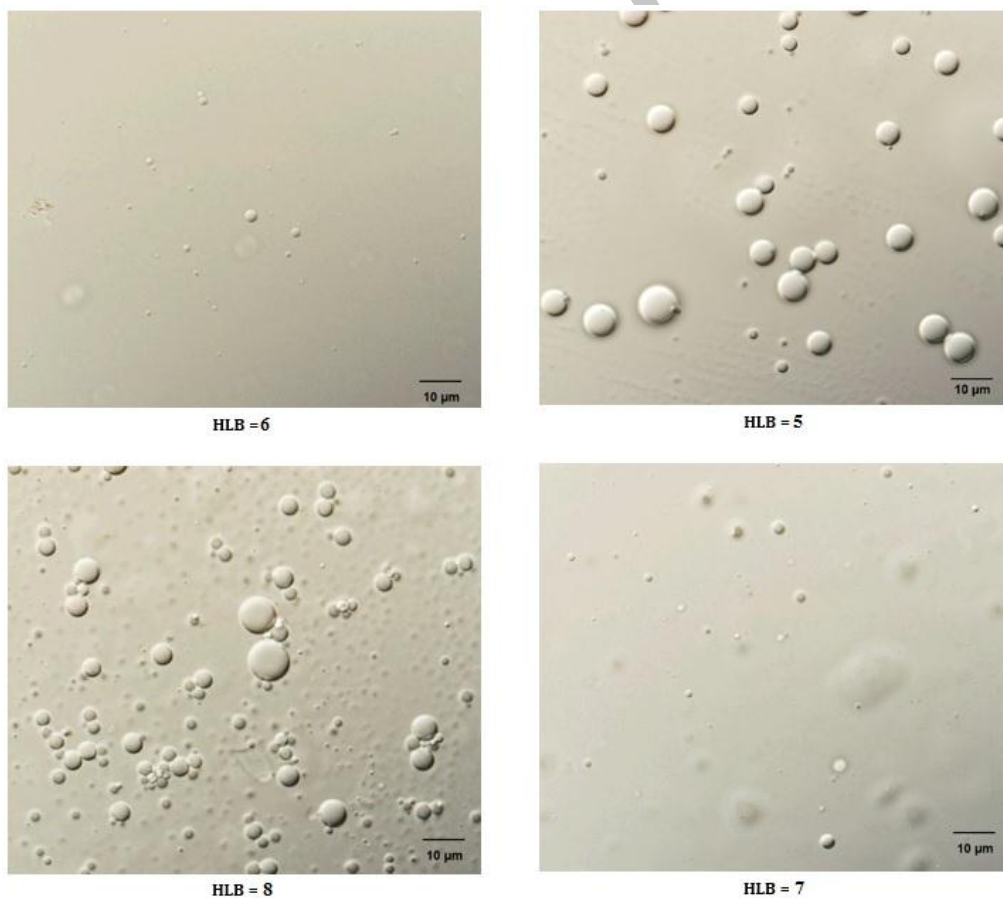
امولسیون در نمونه با $HLB=4/3$ تشکیل شد (این نمونه از اسپن ۸۰ به عنوان سورفکتانت تولید شده بود)، ولی بعد از چند ساعت شروع به ته‌نشین شدن کرد. امولسیون‌های تولیدشده در HLB های ۵ تا ۸ از نظر ظاهری، شیری‌رنگ بودند و کاملاً همگن به‌نظر می‌رسیدند. در HLB های ۹ و ۱۰ هیچ امولسیونی تشکیل نشد و آب به‌صورت شفاف در کف ظرف مشاهده شد (شکل ۴).

1. ZetaSizer
2. Synergistic



شکل ۴- امولسیون با HLB های مختلف بعد از سه روز نگهداری در دمای محیط (اعداد داخل تصویر، عدد HLB همان نمونه است).
Figure 4- Emulsion with different HLBs after three days of storage at ambient temperature (numbers inside the image, is the HLB number of same sample)

به منظور بررسی دقیق تر امولسیون با HLB های ۵ تا ۸، از آن ها عکس برداری میکروسکوپی شد که نتایج در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به عکس ها می توان به راحتی پی برد که امولسیون با HLB های ۶ و ۷ دارای ذرات ریزتری از آب نسبت به امولسیون با HLB های ۵ و ۸ هستند. در نهایت، مقدار ته نشین شدن امولسیون با HLB های ۵ تا ۸ به صورت روزانه بررسی می شدند. بررسی ها نشان داد امولسیون با HLB های ۵، ۶، ۷ و ۸ به ترتیب دارای ۳، ۸، ۶ و ۲ روز پایداری بودند.



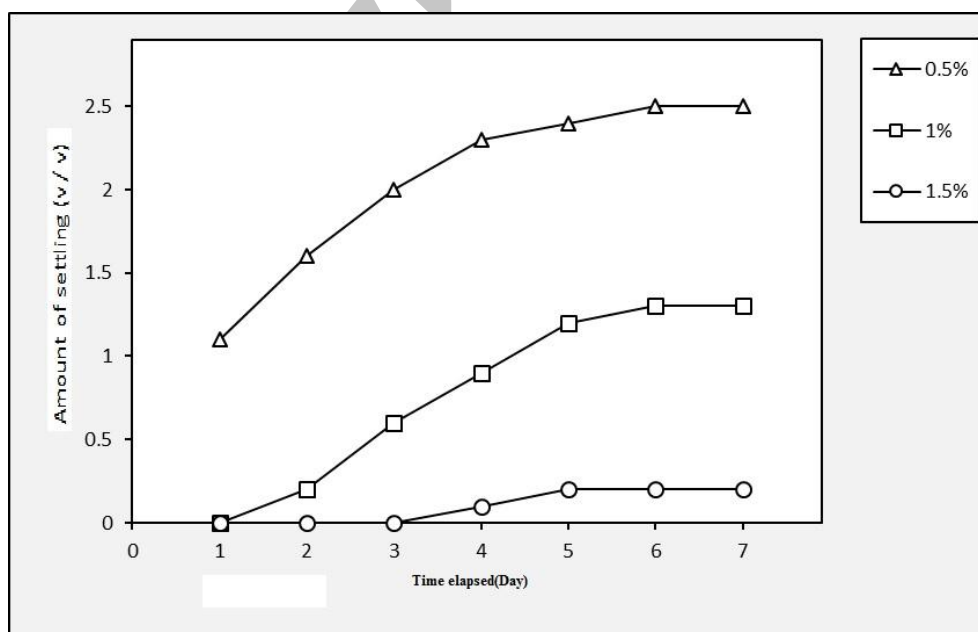
شکل ۵- عکس میکروسکوپی از امولسیون با HLB های مختلف
Figure 5- Microscopic photograph of emulsion with different HLBs

در مرحله بعدی آزمایش، امولسیون‌ها با مقدارهای ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد حجمی از مخلوط سورفکتانت‌ها در HLB بهینه (HLB=۶) تولید شدند. تمامی امولسیون‌های سوخت تولیدشده با مقادیر مختلف سورفکتانت، از نظر ظاهری، شیری‌رنگ بودند. در همان ابتدا، مقداری آب به صورت شفاف در امولسیون با ۰/۵ درصد سورفکتانت ته‌نشین شد (شکل ۶) که در بقیه امولسیون‌ها، حتی بعد از گذشت چند روز، دیده نشد. بعد از یک روز، ماده‌ای سفیدرنگ در این امولسیون شروع به ته‌نشین شدن کرد. مقداری ماده سفیدرنگ در امولسیون با ۱ درصد سورفکتانت از روز دوم در کف ظرف مشاهده شد. این اتفاق برای امولسیون حاوی ۱/۵ درصد سورفکتانت از روز چهارم مشاهده شد. مقدار ته‌نشین شدن امولسیون‌ها در هفته اول در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۶- امولسیون‌های مختلف بعد از یک روز نگهداری در دمای محیط (اعداد داخل تصویر، درصد حجمی سورفکتانت‌های همان نمونه است).

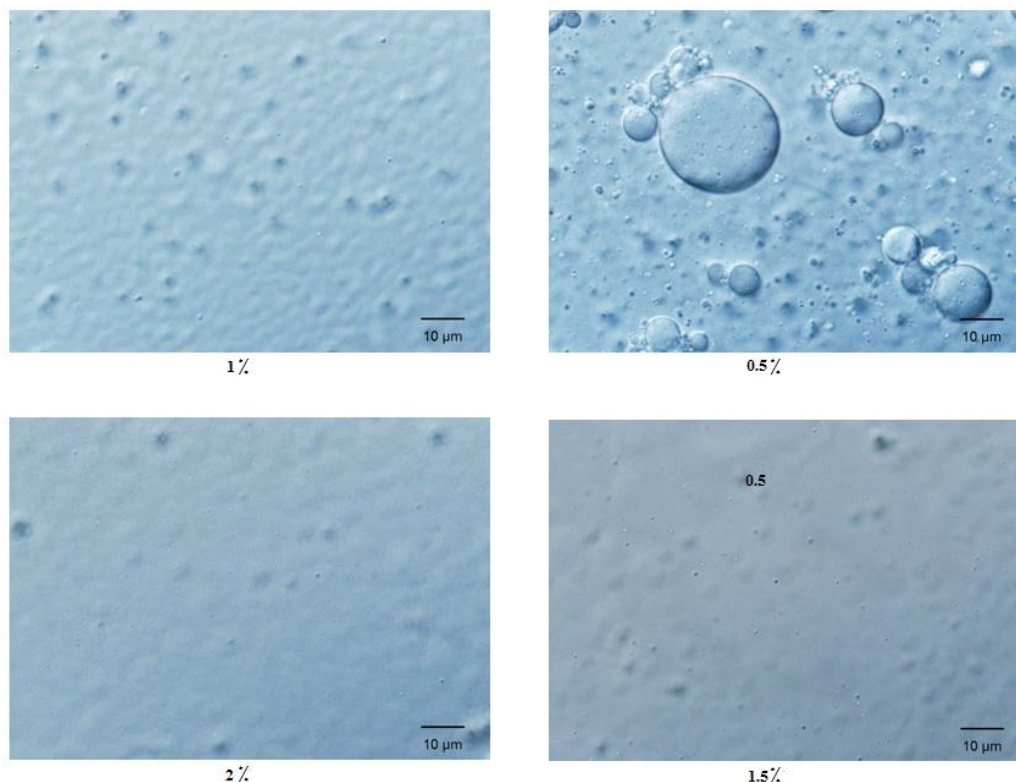
Figure 6- Different emulsion after one day storage at ambient temperature (numbers inside the Figure, is the volume Percentage of surfactants of same sample)



شکل ۷- مقدار ته‌نشین شدن امولسیون‌ها در سه مقدار ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد سورفکتانت

Figure 7- The amount of deposition emulsions in 0.5, 1 and 1.5% surfactant

بعد از تولید امولسیون‌ها با مقادیر مختلف سورفکتانت، از آن‌ها عکس‌برداری میکروسکوپی انجام شد. نتایج عکس‌برداری از نمونه‌ها در شکل ۸ آورده شده است. با توجه به عکس‌ها می‌توان به راحتی پی برد که امولسیون با ۰/۵ درصد سورفکتانت، دارای ذرات بسیار درشت‌تری از آب نسبت به سایر امولسیون‌هاست و علت جدا شدن سریع فاز آبی از روغنی همین است.



شکل ۸- عکس میکروسکوپی از امولسیون با مقادیر مختلف سورفکتانت
Figure 8- Microscopic photograph of emulsion with different surfactant

همان‌طور که دنبس و همکاران بیشترین پایداری را در $HLB = 6$ گزارش کرده بودند، در این تحقیق نیز بیشترین پایداری در $HLB = 6$ به دست آمد [۶]. در تحقیقی مشابه، راهمان و کوماری بیشترین پایداری امولسیون آب-بیودیزل-گازوییل را در $HLB = 5$ گزارش کردند. در تحقیق آن‌ها از ۱۰ و ۱۵ درصد آب و ۱۰ درصد بیودیزل جاتروفا^۱ استفاده شده بود [۱۳]. این اختلاف اندک در نتیجه می‌تواند به دلیل اختلاف در مقدار مواد تشکیل دهنده امولسیون، از جمله درصد بیودیزل و نوع روغنی که از آن تهیه شده است، باشد. برخلاف راهمان و کوماری، که بیشترین پایداری را به مدت ۳ روز گزارش کرده بودند، در این تحقیق، بیشترین پایداری با استفاده از ۲ درصد حجمی از سورفکتانت در $HLB = 6$ به مدت ۸ روز به دست آمد. این اختلاف در نتیجه می‌تواند به دلیل بیشتر بودن درصد آب در امولسیون آن‌ها باشد. روش تولید امولسیون (امواج فراصوت یا همزن مکانیکی) و مدت زمان به کار رفته برای تهیه آن نیز در پایداری امولسیون بسیار اثرگذار است.

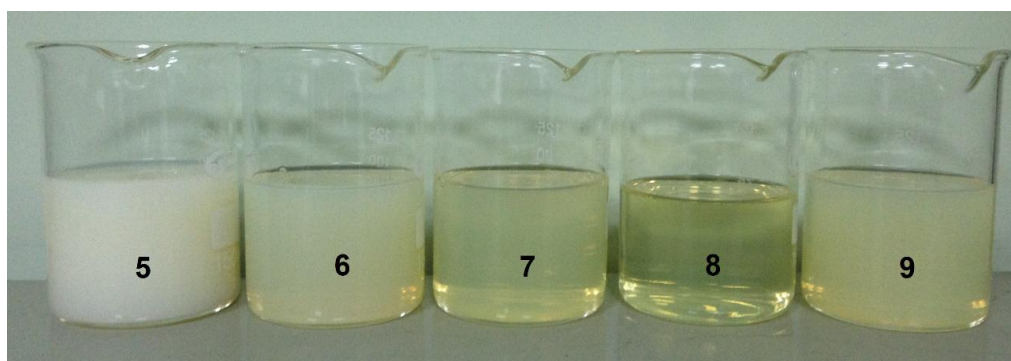
در ابتدا، برای تولید نانوامولسیون آب-بیودیزل-گازوییل از ۳ درصد حجمی سورفکتانت در HLB های ۵ تا ۹ استفاده شد. رنگ تمام نمونه‌ها در این مقدار از سورفکتانت کدر و شیری‌رنگ بود که نشانه عدم تشکیل نانوامولسیون بود. در مرحله بعدی، آزمایش را با ۴ درصد حجمی از سورفکتانت ادامه داده و تغییری در نمونه‌ها با HLB های ۷ و ۸ مشاهده شد. رنگ این دو نمونه به صورت نیمه‌شفاف در آمده که نشانه‌ای برای ریزتر شدن ذرات آب در نمونه بود. با توجه به نتایج قبل، آزمایش با ۵

1. Jatropha

درصد حجمی سورفکتانت ادامه داده شد. در این سری از آزمایش، رنگ نمونه با HLB های ۶، ۷ و ۹ به صورت نیمه شفاف در آمده و رنگ نمونه با $HLB = ۸$ نیز کاملاً شفاف بود (جدول ۴ و شکل ۹).

جدول ۴- رنگ نمونه های نانوامولسیون در مقادیر و HLB های مختلف از سورفکتانت
Table 4- Color of nano-emulsion of samples in different amounts of HLBs and surfactant

surfactant	HLB = 5	HLB = 6	HLB = 7	HLB = 8	HLB = 9
3%	opaque	opaque	opaque	opaque	opaque
4%	opaque	opaque	Semitransparent	Semitransparent	opaque
5%	opaque	Semitransparent	Semitransparent	transparent	Semitransparent



شکل ۹- عکس نمونه نانوامولسیون با ۵ درصد حجمی سورفکتانت در HLB های مختلف (اعداد داخل تصویر عدد HLB همان نمونه است.)

Figure 9- Nanomulsion sample with 5% volume of surfactant in different HLBs (numbers inside the Figure is the HLB number of same sample)

بعد از مشاهده شفاف شدن نمونه ها با ۵ درصد حجمی سورفکتانت، شعاع ذرات آب در این نانوامولسیون ها توسط دستگاه زتاسایزر اندازه گیری شد که نتایج در شکل ۱۰ آورده شده است. با توجه به نمودار، مشخص است نمونه در $HLB = ۸$ دارای کمترین اندازه ذرات آب است. اندازه ذرات آب در این نمونه کمتر از ۱۰۰ نانومتر (nm) است و همچنین میانگین شعاع ذرات آب در آن ۱۸ نانومتر است. براساس تعریف و تقسیم بندی امولسیون ها، در نمونه تولید شده با ۵ درصد حجمی از سورفکتانت در $HLB = ۸$ ، نانوامولسیون تشکیل شد. قابل ذکر است این نانوامولسیون بیش از ۶ ماه پایدار بود.

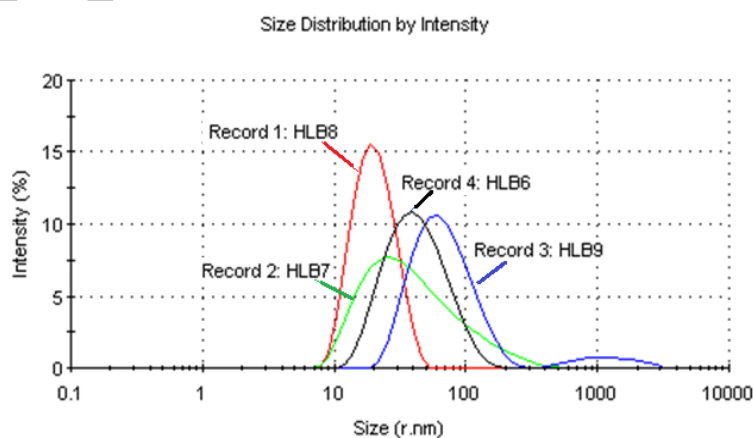


Figure 10- The size of the water particle radius and the percentage of dispersion of the nanoemulsions with different HLBs
شکل ۱۰- اندازه شعاع ذرات آب و درصد پراکندگی نانوامولسیون ها با HLB های مختلف

تحقیقات اندکی در زمینه ساخت نانوامولسیون انجام گرفته است که نتایج آن‌ها با نتیجه به‌دست آمده در این تحقیق مقایسه می‌شود. الدین و همکاران از مقادیر مختلف سورفکتانت اسپن ۸۰ و توئین ۸۰ در HLB های مختلف برای پیدا کردن شرایط بهینه تولید نانوامولسیون آب در گازوییل استفاده کردند. آن‌ها کمترین قطر ذرات را در ۱۰ درصد حجمی از سورفکتانت‌ها با $HLB = 10$ (شرایط بهینه) به‌دست آوردند [۱۸]. کک و عبدالله برای تولید نانوامولسیون آب-بیودیزل-گازوییل، از ۷/۵ درصد حجمی سورفکتانت آنیونی با $HLB = 10/2$ استفاده کردند [۱۲]. این اختلاف در مقدار و عدد HLB بهینه برای تولید نانوامولسیون‌ها به‌دلیل نوع و مقدار مواد تشکیل دهنده سوخت نانوامولسیون از جمله آب، بیودیزل و گازوییل است.

نتیجه‌گیری

با توجه به تحقیق صورت گرفته نتایج زیر حاصل می‌شود:

- هر چه اندازه ذرات آب در امولسیون کوچک‌تر باشند، امولسیون پایدارتر می‌شود.
- کمترین مقدار سورفکتانت که در آن امولسیون آب-بیودیزل-گازوییل تشکیل شد، برابر با ۱ درصد حجمی بود و بهترین عدد HLB برای تولید آن با بیشترین پایداری، از ترکیب دو سورفکتانت اسپن ۸۰ و توئین ۸۰ در $HLB = 6$ به‌دست آمد.
- بیشترین پایداری امولسیون آب-بیودیزل-گازوییل به مدت ۸ روز در امولسیون با ۲ درصد حجمی سورفکتانت در $HLB = 6$ به‌دست آمد و پایداری نانوامولسیون آب-بیودیزل-گازوییل بیش از ۶ ماه بود.
- کمترین مقدار استفاده‌شده از سورفکتانت، که در آن نانوامولسیون آب-بیودیزل-گازوییل تشکیل شد، برابر با ۵ درصد حجمی بود.
- بهترین عدد HLB برای تولید نانوامولسیون آب-بیودیزل-گازوییل با ذرات آب به‌اندازه ۱۸/۸۲ نانومتر از ترکیب دو سورفکتانت اسپن ۸۰ و توئین ۸۰ در $HLB = 8$ به‌دست آمد.

منابع

1. X. Jinlin, T. E. Grift and A. C. Hansen, "Effect of Biodiesel on Engine Performances and Emissions," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, No. 2, 2011, pp. 1098-1116.
2. S. Jiafeng, J. A. Caton and T. J. Jacobs, "Oxides of Nitrogen Emissions from Biodiesel-Fuelled Diesel Engines," *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, No. 6, 2010, pp. 677-695.
3. A. Alahmer, et al., "Engine Performance using Emulsified Diesel Fuel," *Energy Conversion and Management*, 51, No.8, 2010, pp. 1708-1713.
4. A. MA. and A. R. Kulchitskiy,, "Influence of the Structure of Water-in-Fuel Emulsion on Diesel Engine Performance," *Fuel*, 116, 2014, pp. 703-708.
5. H. Watanabe, et al., "An Experimental Investigation of the Breakup Characteristics of Secondary Atomization of Emulsified Fuel Droplet," *Energy*, 35, No. 2, 2010, pp. 806-813.
6. B. K. Debnath, S. Niranjana, and K. S. Ujjwal "Adjusting the Operating Characteristics to Improve the Performance of an Emulsified Palm Oil Methyl Ester Run Diesel Engine," *Energy Conversion and Management*, 69, 2013, pp. 191-198.
7. A. Maiboom, and T. Xavier, "NOx and PM Emissions Reduction on an Automotive HSDI Diesel Engine with Water-in-Diesel Emulsion and EGR: An Experimental Study," *Fuel*, 90, No. 11, 2011, pp. 3179-3192.
8. Z. Şahin, T. Mustafa, and D. Orhan, "Experimental Investigation of the Effects of Water Adding to the Intake Air on the Engine Performance and Exhaust Emissions in a DI Automotive Diesel Engine," *Fuel*, 115, 2014, pp. 884-895.
9. B. K. Debnath, K. S. Ujjwal, and S. Niranjana, "A Comprehensive Review on the Application of Emulsions as an Alternative Fuel for Diesel Engines," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 2015, pp. 196-211.
10. K. Yahaya, Mohammed, et al., "Current Trends in Water-in-Diesel Emulsion as a Fuel," *The Scientific World Journal*, 20, 2014, pp. 1-15.
11. A. M. Al-Sabagh, "The Relevance HLB of Surfactants on the Stability of Asphalt Emulsion," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 204, No.1, 2002, pp. 73-83.
12. A. B. Koc, and A. Mudhafar, "Performance and NOx Emissions of a Diesel Engine Fueled with Biodiesel-Diesel-Water Nanoemulsions," *Fuel Processing Technology*, 109, 2013, pp. 70-77.
13. H. Raheman, and K. Sweeti, "Combustion Characteristics and Emissions of a Compression Ignition Engine using Emulsified Jatropha Biodiesel Blend," *Biosystems Engineering*, 123, 2014, pp. 29-39.
14. http://www.hielscher.com/400s_p.htm, Accessed 4 November 2015.

15. <http://profilab24.com/Hielscher-UP400S-Powerful-Sonication-of-Larger-Samples>, Accessed 6 November 2015.
16. F., Zhisheng, et al., "Stabilization of Water-in-Octane Nano-Emulsion. Part I: Stabilized by mixed surfactant systems," *Fuel*, 89, No. 10, 2010, pp. 2838-2843.
17. L., Cherng-Yuan and H. Lin, "Effects of NOx-Inhibitor Agent on Fuel Properties of Three-Phase Biodiesel Emulsions," *Fuel Processing Technology*, 89, No. 11, 2008, pp. 1237-1242.
18. M. N. El-Din, S. H. El-Hamouly, H. M. Mohamed, M. R. Mishrif and A. M. Ragab, "Water-in-Diesel Fuel Nanoemulsions: Preparation, Stability and Physical Properties," *Egyptian Journal of Petroleum*, 22, No. 4, 2013, pp. 517-530.

English Abstract

The Optimization of Surfactants Use to Produce Biodiesel-Diesel-Water Emulsion and Nano-Emulsion Fuels

Mohammad Abdollahi, Barat Ghobadian and Gholamhassan Najafi

Department of Biosystems Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
(Received: 2016.6.16, Received in revised form: 2017.3.9, Accepted: 2017.4.16)

In the present study, we aimed to investigate the optimum amount of surfactants to be used in emulsion and nano-emulsion fuels. This would ideally overcome the probable setbacks rooted in surfactant over use and dramatically decrease fuel production expenses, while preserving the fuel stability. In this regard, tween80 and span80 were exploited to produce emulsion and nano-emulsion fuels. The biodiesel-diesel-water emulsion and nano-emulsion fuels were produced in different quantities and HLBs of surfactant. All evaluations were carried out using the B5 as the base fuel and water volume percentage of 5. The produced emulsions had milky and turbid appearance. Being stable for 8 days, the emulsion with HLB of 6 indicates the highest stability. The volume percentage of 1 at HLB of 6 was determined to be the minimum amount of the surfactants required to produce biodiesel-diesel-water emulsions. Moreover, the volume percentage of 5 with HLB of 8 is reported to be the minimum amount of surfactants required to produce nano-emulsion.

Keywords: Diesel Engine, Emulsion, Nano-emulsion, Surfactant, HLB number