

# Preparation Study of Hemicellulose Heavy Oil and Its Calorific Value and Viscosity Valuation

Yunlong Ge, Xiuhua Zhao, Wengang Li, Yongbin Meng, Ziqi Feng, Xiaoli Sun, Yuangang Zu\*

Key Laboratory of Forest Plant Ecology, Northeast Forestry University, Ministry of Education, Harbin Heilongjiang  
Email: \*zygorl@yahoo.com.cn

Received: May 5<sup>th</sup>, 2016; accepted: May 23<sup>rd</sup>, 2016; published: May 26<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

In this paper, viscosity reducer of 180# heavy oil was chosen, and the preparation of hemicellulose crude oil was optimized using single factor method. Calorific value, kinematic viscosity and boiler burner test of hemicellulose crude oil were examined. The optimized conditions were as follows: the mass ratio of heavy oil and viscosity reducer was 8:2, the HLB of hemicellulose crude oil was 11.5, the addition amount of hemicellulose solution was 30%, the emulsification time was 30 min, and the emulsification temperature was room temperature. Barrel calorific value of hemicellulose crude oil was 35.12 MJ/kg, which was close to 37.22 MJ/kg of 180# heavy oil. Moreover, kinematic viscosity of hemicellulose crude oil dropped down from 180 mm<sup>2</sup>/s to 28.5 mm<sup>2</sup>/s. The obviously reduced viscosity solved the problem of preheating of heavy oil in its storage, transshipment and burning.

## Keywords

Hemicellulose, 180# Heavy Oil, Hemicellulose Heavy Oil, Viscosity, Calorific Value, Burning Test

# 半纤维重油制备工艺研究及其热值和粘度评价

葛云龙, 赵修华, 李汶罡, 孟永斌, 冯子奇, 孙晓莉, 祖元刚\*

东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨  
Email: \*zygorl@yahoo.com.cn

\*通讯作者。

文章引用: 葛云龙, 赵修华, 李汶罡, 孟永斌, 冯子奇, 孙晓莉, 祖元刚. 半纤维重油制备工艺研究及其热值和粘度评价[J]. 化学工程与技术, 2016, 6(3): 78-84. <http://dx.doi.org/10.12677/hjct.2016.63010>

收稿日期：2016年5月5日；录用日期：2016年5月23日；发布日期：2016年5月26日

## 摘要

本文介绍了180#重油的降粘剂的选择，以及采用单因素优化法制备半纤维素重油的工艺研究[1]，并且对半纤维素重油进行了热值、运动粘度和锅炉燃烧试验的考查。其优化工艺确立为重油与降粘剂的质量比为8:2，半纤维重油的HLB值为11.5，半纤维素溶液添加量为30%，乳化时间为30 min，乳化温度为常温。经检测制备的半纤维素重油弹筒热值为35.12 MJ/kg，与180#重油的37.22 MJ/kg相当，而运动粘度由180 mm<sup>2</sup>/s降低至28.5 mm<sup>2</sup>/s，粘度显著降低，解决了传统重油在储存、转运、燃烧过程中需要预热耗能的问题。

## 关键词

半纤维素，180#重油，半纤维素重油，粘度，热值，燃烧试验

## 1. 引言

重油是石油提炼中的下脚料，其主体组分中含有15%~30%左右的胶质、沥青质，并含有多种金属、非金属、灰分、水分以及硫分等有害物质[2] [3]。同时，它也是一种高热值的燃料油，含碳量高达85%左右，热值在9000大卡以上，闪点达120℃以上，具有良好的储运安全性能，是冶金、建材、化工、轻工、食品、电力、航运等行业的重要热能源，尤其在能源较为短缺的沿海工业发达地区及高耗能企业已成为其主要燃料[4] [5]。作为燃料，重油的凝点高、粘度大、流动性差，使燃烧雾化效果受到严重影响，而且随石油产品加工深度的不断提高，重油燃烧性能大幅下降，造成燃烧不完全，燃料消耗浪费严重，并加大了污染物质的排放[6]。为了改善重油在常温下的粘度和燃烧状况，国内外已发展了很多技术，一般是在重油中加入水合乳化剂，加热乳化，形成由粒径1~100 μm分散相的油包水或水包油乳液，在乳化后直接进入燃烧器以改善重油的燃烧状况，或改善乳化剂品种和增大用量，使重油乳液在常温下有较低的粘度和较长时间的稳定性[7] [8]。但所有一切措施都只是限于使重油成为乳化油，生产所得的乳化重油虽然具有较好的燃烧性和尾气排放性，粘度也较重油得到了一定的改善，但依然存在粘度大、含水后燃烧热值大大降低的缺点[9]。

半纤维素广泛存在于植物中，针叶材含15%~20%，阔叶材和禾本科草类含15%~35%，在造纸行业产生的黑色黑液中的含量也极为丰富，但一直没有得到很好的应用[10]。半纤维素作为一种生物高分子，具有较高的热能，并在碱水中具有很高的溶解度[11]。本工艺就是基于该思路提出以造纸等行业提取纤维素后的黑液为原料，采用酸析法获得木质素和半纤维素混合物，加入氨水和双氧水将木质素转化为水溶性铵化木质素，沉淀即为半纤维素，溶于碱水获得高浓度的半纤维素溶液。然后以丙酮作为降粘剂溶解重油，同半纤维素溶液进行纳米乳化混合形成半纤维素重油，形成一种新的生物质液体燃料。该燃料较传统的乳化重油相比具有粘度低、流动性好、热值高、着火性好的特点。

## 2. 材料与amp;方法

### 2.1. 材料

半纤维素，来源于本实验林源活性物质分离后剩余物中分离，其中半纤维的含量不低于20%。180#重油(购于辽宁盘锦)；十六烷基三甲基溴化铵(天津市大茂化学试剂厂，分析纯)；司班-80(天津市博迪化工有限公司，分析纯)；氢氧化钠(天津市光复精细化工研究所，分析纯)。

## 2.2. 研究方法

### 2.2.1. NaOH/半纤维素浓度对半纤维溶解度的影响

在常温下状态下，将 30 g 半纤维素加入 100 ml 的 4%、6%、8%、10%、12% 不同浓度氢氧化钠碱溶液中，搅拌均匀使其充分溶解。观察半纤维素在不同浓度氢氧化钠碱溶液中的溶解情况。

在常温下状态下，将 20 g、25 g、30 g、35 g、40 g 的半纤维素加入 100 ml 10% 氢氧化钠溶液中，搅拌均匀使其充分溶解。观察半纤维素在不同浓度氢氧化钠碱溶液中的溶解情况。

### 2.2.2. 180#重油降粘剂的筛选

分别选取丙酮、石油醚、正己烷、环戊烷、乙醇五种溶剂与 180#重油进行混合，超声 10 min，静止观察重油的溶解状态和粘度。

### 2.2.3. 180#重油 HLB 值的测定

将重油与水按照质量表 9:1 混合，加入 HLB = 9、9.5、10、10.5、11、11.5、12、12.5 和 13 的乳化剂 1%，置于 25℃ 水浴中采用电动搅拌器充分搅拌乳化 30 min，乳化完毕后进行稳定考察。(HLB 值即为乳化值，是指表面活性剂为具有亲水基团和亲油基团的两亲分子，表面活性剂分子中亲水基和亲油基之间的大小和力量平衡程度的量，定义为表面活性剂的亲水亲油平衡值。)

稳定性考察：将乳化油置于 25℃ 的恒温箱中放置 12 h，观察水的析出情况。按析出水的毫升数作为稳定性指标(析水率 = 析出水量/含水量)。

### 2.2.4. 半纤维素重油的制备

将重油与半纤维素溶液按照质量表 7:3 混合，加入一定量的 HLB = 11.5 的乳化剂，置于 25℃ 水浴中采用电动搅拌器充分搅拌乳化一定时间，乳化完毕后进行稳定考察。

稳定性考察：将乳化油置于 25℃ 的恒温箱中放置 12 h，观察水的析出情况。按析出水的毫升数作为稳定性指标(析出水量)。

考察影响：1) 乳化剂用量分别考察 0.25%、0.5%、1%、1.5% 和 2% 五个水平；2) 乳化时间分别考察 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min。

### 2.2.5. 半纤维素重油的粘度评价

委托黑龙江省质量监督检测研究院按照 GB/T 265-1988《石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法》规定的检测程序进行粘度检测。

### 2.2.6. 半纤维素重油的热值评价

委托黑龙江省质量监督检测研究院按照 GB/T 384-1981《石油产品热值测定法》规定的检测程序进行粘度检测。

### 2.2.7. 半纤维素重油锅炉燃烧试验

将半纤维素重油倒入重油锅炉(金威特燃烧机，供热量：150,000 kcal/h)燃烧器的料箱中，将料箱的温度调至“0”刻度，进行常温点火燃烧，启动燃烧器开关进行燃烧试验，观察半纤维素重油的流动情况、着火情况及燃烧时的火焰情况。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 氢氧化钠溶液浓度测定结果

经测定，从表 1 中可知，在常温状态下 30 g 半纤维素可以完全溶解于 100 ml 10%、12% 浓度的氢氧

化钠溶液中，因此氢氧化钠溶液的最优浓度为 10%。

### 3.2. 半纤维素浓度测定结果

经测定，从表 2 中可知，在常温状态下 30 g 半纤维素可以完全溶解于 100 ml 10% 浓度的氢氧化钠溶液中，因此半纤维素溶液的最优浓度为 30%。

### 3.3. 180#重油降粘剂的筛选结果

经测定，从表 3 中可知，在常温状态下丙酮与 180#重油可以互溶，所得溶液粘度较低，为重油的产物乳化奠定了基础。

### 3.4. 180#重油 HLB 值的测定结果

经测定，从表 4 中可知，不同 HLB 条件下所得乳化重油放置 12 h 后析水率的结果，由图 1 可知，HLB = 11.5 的乳化重油析出水量最低，故重油的 HLB = 11.5。

**Table 1. Solubility chart of hemicellulose in different concentrations of sodium hydroxide solution**

**表 1. 半纤维素与不同浓度的氢氧化钠溶液溶解表**

氢氧化钠溶液浓度	半纤维素	溶解情况
4% 100 ml	30 g	少量溶解
6% 100 ml	30 g	部分溶解
8% 100 ml	30 g	大量溶解
10% 100 ml	30 g	完全溶解
12% 100 ml	30 g	完全溶解

**Table 2. Solubility chart of hemicellulose in 10% concentration of sodium hydroxide solution**

**表 2. 不同质量的半纤维素与 10% 浓度的氢氧化钠溶液溶解表**

氢氧化钠溶液浓度	半纤维素	溶解情况
10% 100 ml	20 g	完全溶解无沉淀
10% 100 ml	25 g	完全溶解无沉淀
10% 100 ml	30 g	完全溶解无沉淀
10% 100 ml	35 g	完全溶解少量沉淀
10% 100 ml	40 g	完全溶解大部分沉淀

**Table 3. Solubility chart of 180# heavy oil in different kinds of solvent**

**表 3. 180#重油与溶剂混溶表**

溶剂	是否溶解	粘度
丙酮	完全溶解	粘度小
石油醚	少量溶解	上层粘度小，下层粘度大
正己烷	少量溶解	上层粘度小，下层粘度大
环戊烷	部分溶解	上层粘度小，下层粘度大
乙醇	不溶解	上层粘度小，下层粘度大

### 3.5. 半纤维素重油的制备结果

#### 3.5.1. 乳化剂用量的影响结果

经测定,从图 2 中可知,不同乳化剂用量条件下所得乳化重油放置 12 h 后析水率的结果,由图可见,随着乳化剂用量的增加析水率降低,乳化剂用量超过 1% 后变化趋于平衡,故选择乳化剂用量为 1%。

#### 3.5.2. 乳化剂时间的影响结果

经测定,从图 3 中可知,不同乳化时间条件下所得乳化重油放置 12 h 后析水率的结果,由图可见,在 10~30 min 时间范围内,随着乳化时间的增加析水率降低,30 min 后析水率基本保持不变,故乳化时间选择 30 min。

### 3.6. 半纤维素重油的粘度评价结果

经检测,40℃、50℃、70℃和 90℃温度条件下半纤维素重油和 180#重油的运动粘度如表 5 所示,可

Table 4. Syneresis rates of emulsion heavy oil with different HLB

表 4. 不同 HLB 条件下乳化重油的析水率

HLB 值	9	9.5	10	10.5	11	11.5	12	12.5	13
析水率	80.10%	65.20%	31.90%	21.60%	12.80%	10.30%	13.50%	20.80%	37.00%

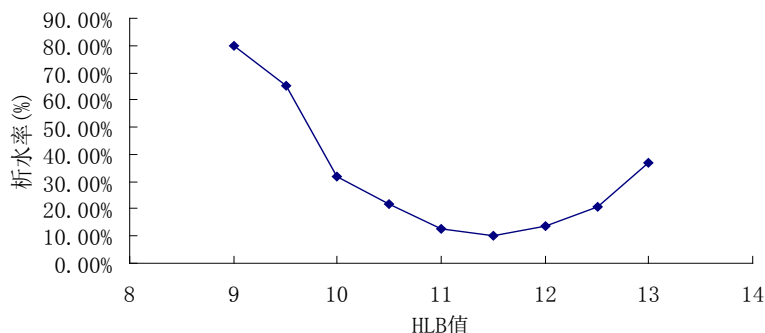


Figure 1. Syneresis rate curve of emulsion heavy oil with different HLB

图 1. 不同 HLB 条件下乳化重油的析水率变化曲线

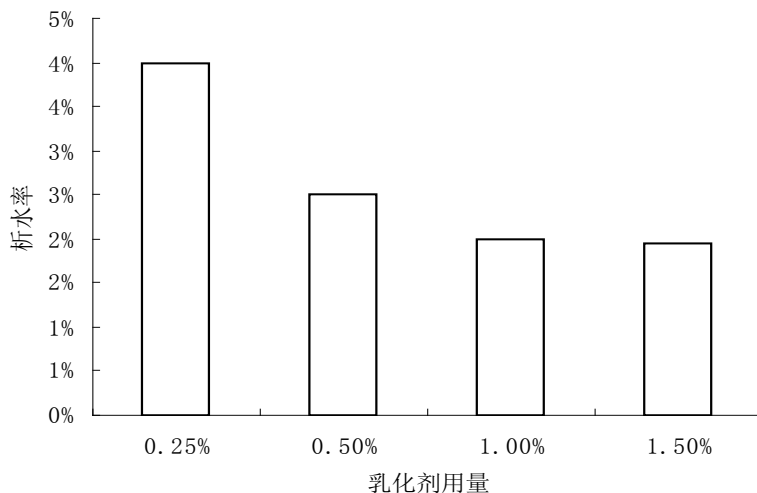


Figure 2. Syneresis rate curve of emulsion heavy oil with different HLB

图 2. 不同 HLB 条件下乳化重油的析水率变化曲线

可以看出,中温状态下两者粘度相差较大,半纤维素重油的粘度降低,也就是说增加了其低温流动性。40℃时半纤维素重油和 180#重油的粘度分别为 337 mm<sup>2</sup>/s 和 451 mm<sup>2</sup>/s,50 度则相应变化为 28.5 mm<sup>2</sup>/s 和 180 mm<sup>2</sup>/s,半纤维素重油的粘度和流动相显著降低,解决了传统重油在储存、转用、燃烧过程中需要预热耗能的问题。

### 3.7. 半纤维素重油的热值评价结果

经检测,半纤维素重油和 180#重油的弹筒热值如表 6 所示,可以看出,半纤维素重油弹筒热值为 35.12 MJ/kg,与 180 号重油的 37.22 MJ/kg 相当。虽然半纤维素重油中重油的替代量为 30%,但其热值损失率仅为 5.64%。

### 3.8. 半纤维素重油锅炉燃烧试验结果

经过试验,如图 4 所示,常温状态下半纤维素重油的流动性良好,在燃烧器压缩空气的作用下可以

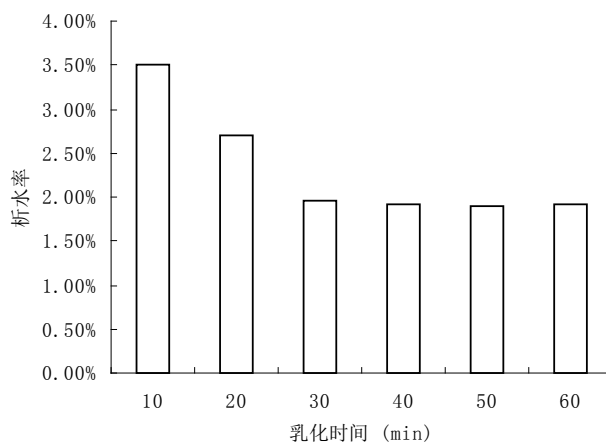


Figure 3. Syneresis rates of emulsion heavy oil with different emulsification time

图 3. 不同乳化时间条件下乳化重油的析水率变化曲线

Table 5. Kinematic viscosity of hemicellulose crude oil and 180# heavy oil in different temperature conditions  
表 5. 不同温度条件下半纤维素重油和 180#重油的运动粘度

温度(℃)	运动粘度 mm <sup>2</sup> /s	
	半纤维素重油	180#重油
40	337	451
50	28.5	180
70	29.9	33.7
90	8.7	14.0

Table 6. Barrel calorific value of hemicellulose crude oil and 180# heavy oil  
表 6. 半纤维素重油和 180#重油的弹筒热值

样品名称	弹筒热值(MJ/kg)
半纤维素重油	35.12
180#重油	37.22



Figure 4. Boiler burner test results of hemicellulose crude oil  
图 4. 半纤维素重油锅炉燃烧试验结果

充分雾化；半纤维素重油常温点火顺利，成功率高，不需要进行预热；半纤维素重油燃烧时能观察到明显的油滴微爆的现象，燃烧时产生的黑烟较少。

#### 4. 讨论

通过试验以丙酮作为 180#重油的降粘剂，解决了重油乳化需要高温加热的问题；通过乳化方式将半纤维素以分子态形式与重油进行乳化混合，形成生物质能源的一个新品种，其中半纤维素溶液在重油中的质量百分含量不低于 30%，实现了重油替代；本实验首次采用半纤维素作为乳化重油的能量增强剂，有效解决乳化重油虽烟度低，但热量降低的问题。经过检测制备的半纤维素重油弹筒热值为 35.12 MJ/kg，与 180 号重油的 37.22 MJ/kg 相当，而运动粘度由 180 mm<sup>2</sup>/s 降低至 28.5 mm<sup>2</sup>/s，粘度显著降低，解决了传统重油在储存、转用、燃烧过程中需要预热耗能的问题。因此可以解决林源活性物质分离纯化后剩余物质中大量废弃生物质的高值化资源化利用的问题，该技术还可以推广应用于所有生产过程中产生大量林草木质纤维素废弃物相关行业，在技术上具有普适性，为生物质重油提供新的产品形式。

#### 基金项目

林业公益性行业科研专项(201304601)。

#### 参考文献 (References)

- [1] 肖红飞, 邓云丽. 影响乳化重油粘度因素的实验研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 2000, 15(3): 61-65.
- [2] 陈树宝. 重油乳化技术的开发[J]. 江苏化工, 1990(4): 34-36.
- [3] 卓俭明. 渣油乳化降粘应用的研究[J]. 石油炼制, 1993, 24(2): 56.
- [4] 刘四吉. 重油掺水乳化技术的应用和效益评价[J]. 节能技术, 1994(1): 32-33.
- [5] 朴万成. 重油乳化剂性能的研究及工业燃烧试验[J]. 有色矿冶, 1998(5): 45-46.
- [6] 朱崇基, 王新雷, 沈云彪, 徐航. 柴油掺水乳化油雾化特性的研究[J]. 内燃机学报, 1993, 11(4): 349.
- [7] Gollanalli, S.R. (1984) Combustion and Emission Characteristics of Burning Sprays of a Residual Oil and Its Emulsions with Water. *Combustion and Flame*, 55, 93-102. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180\(84\)90152-4](http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180(84)90152-4)
- [8] 薛继明, 张博. 燃油掺水乳化技术在油田加热炉上的应用[J]. 石油规划设计, 1999, 10(5): 44.
- [9] 徐强. 重油掺水乳化燃烧技术的试验与研究[J]. 硫酸工业, 1997(5): 14-17.
- [10] 张伯坤, 张美云, 李金宝. 半纤维素提取技术及综合利用研究进展[J]. 黑龙江造纸, 2009, 37(3): 12-14.
- [11] 彭园花, 卢红梅, 曾祥钦. 半纤维素制备条件优化[J]. 环保科技, 2007, 13(1): 44-46.