Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Ашихмин Александр Евгеньевич

ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОДНОФАЗНОМ МИКРОЭМУЛЬСИОННОМ ТОПЛИВЕ

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника
Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Кандидат физико-математических наук, доцент
Пискунов Максим Владимирович

Томск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 6

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОДНОФАЗНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ 22

1.1. Общие сведения об эмульсионных жидкостях и методах их приготовления 23

1.2. Физико-химические свойства микроэмульсионных жидкостей 25

1.3. Процессы тепломассообмена в многокомпонентных однофазных жидкостях 29

1.4. Применение микроэмульсионных топлив на практике 31

Выводы по первой главе 33

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОПЛИВНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ 35

2.1. Компонентный состав микроэмульсий и их приготовление 35

2.2. Реологические свойства микроэмульсий 39

2.2.1. Динамическая вязкость и напряжение сдвига 41

2.2.2. Кинематическая вязкость и плотность 43

2.3. Физико-химические свойства микроэмульсионного топлива 45

2.3.1. Фазовая диаграмма 45

2.3.2. Размеры капель дисперсной фазы 47

2.4. Изменение физико-химических свойств микроэмульсий в процессе хранения 48

Выводы по второй главе 53

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОПЛИВНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ 55

3.1. Фазовое поведение микроэмульсий в диапазоне температур от -21 °C до 80 °C 55

3.1.1. Точка инверсии фаз и соответствующая концентрация эмульгатора58

3.1.2. Область резкого снижения нижней температуры помутнения микроэмульсии 60

3.2. Термическая стабильность топливных и биотопливных микроэмульсий в зависимости от природы и концентрации эмульгатора 63

3.2.1 Влияние типа со-эмульгатора на термическую стабильность ... 63

3.2.2 Влияние содержания со-эмульгатора на термическую стабильность 65

3.2.3 Использование водного раствора соли в качестве дисперсной фазы 67

3.2.4 Влияние концентрации воды в составе микроэмульсии на термическую стабильность 70

3.3. Температурно-зависимая динамическая вязкость топливных и биотопливных микроэмульсий 74

3.3.1 Влияние температуры, концентрации воды и биотоплива в составе микроэмульсии на реологические характеристики 74

3.3.2 Структура капель дисперсной фазы. Практическое применение результатов..... 78

Выводы по третьей главе..... 80

ГЛАВА 4. ТЕПЛОМАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ КАПЕЛЬ ТОПЛИВНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ..... 82

4.1. Влияние природы и концентрации эмульгатора на времена фрагментации капель топливных микроэмульсий в зависимости от температуры поверхности взаимодействия 83

4.1.1 Характеристики взаимодействия капли с поверхностью при разных свойствах эмульгатора 86

4.1.2 Зависимость характеристик испарения от размера капель дисперсной фазы 89

4.1.3 Характеристики соударения капли с поверхностью в зависимости от концентрации эмульгатора 91

4.2 Влияние концентрации биодобавки в составе биодизельной микроэмульсии на площадь испарения одиночной капли при кондуктивно-конвективном теплообмене 97

4.3. Модель для оценки теплового потока на границе «твердое нагретое тело - эмульсионная жидкость» 100

4.3.1. Время контакта капли при соударении с нагретой поверхностью в режиме пузырькового кипения 101

4.3.2. Оценка теплового потока при соударении капли с нагретой стенкой в режиме пузырькового кипения 112

4.4. Задержка зажигания капель биотоплива с разной массовой долей биокомпонента при конвективно-лучистом теплообмене 116

Выводы по четвертой главе 120

ГЛАВА 5. ПРОЦЕССЫ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ РАСПЫЛЕННОГО МИКРОЭМУЛЬСИОННОГО ТОПЛИВА 123

5.1. Испытательный стенд и методика исследования характеристик тепломассопереноса 123

5.2. Характеристики горения биодизельного микроэмульсионного топлива при варьировании его компонентного состава 125

5.2.1. Температура дымовых газов при стационарном горении топлива 125

5.2.2. Анализ состава дымовых газов при стационарном горении топлива 127

5.3. Интегральный показатель эффективности использования топливных микроэмульсий 131

Выводы по пятой главе 134

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 135

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 138

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 139

ВВЕДЕНИЕ

В условиях ужесточения экологических стандартов и истощения запасов ископаемого сырья разработка альтернативных топлив для моторного транспорта и энергетических объектов малой мощности является важнейшей задачей энергетического сектора. В качестве экологически безопасных заменителей традиционного нефтяного дизеля активно рассматриваются возобновляемые биотоплива и водотопливные смеси [1–3]. Особый научный и практический интерес представляют однофазные микроэмульсионные топлива [4–6]. Они представляют собой термически стабильные смеси нефтяной основы, полярного компонента (воды или спиртов) и оптимизированной системы поверхностно-активных веществ (ПАВ/со-ПАВ) [7]. В отличие от кинетически нестабильных макроэмульсий, данные системы обладают оптической прозрачностью, пониженной вязкостью и наноразмерной структурой дисперсных капель (обычно 10-100 нм). Это позволяет длительное время хранить их без риска фазового расслоения и использовать в дизельных двигателях без серьезной модернизации их топливной системы, а также энергетических установках с подобными системами подачи топлива [2,8].

Эффективность сжигания микроэмульсионных топлив в камерах сгорания напрямую определяется процессами тепломассопереноса при нагреве, испарении и вторичном распылении капель. В отличие от чистых углеводородов, испарение многокомпонентных микроэмульсионных систем не может быть описано в рамках известных моделей [9,10]. Экспериментальные исследования показывают, что при нагреве капель многокомпонентных жидкостей развиваются сложные, сопряженные конвективные процессы [11,12].

Динамика испарения таких систем имеет ярко выраженный нелинейный характер из-за сложных межфазных взаимодействий. При температурах до ~80 °C диаметр капель уменьшается линейно, однако при дальнейшем нагреве интенсифицируются процессы коалесценции и пузырькового кипения дисперсной фазы [13,14]. В интервале локальных температур 120-150 °C из-за сильного перегрева низкокипящего полярного компонента (воды или спирта) происходит

взрывное парообразование, приводящее к эффектам частичного распада или полным микровзрывам капли [12,15–17]. Данные явления резко увеличивают площадь межфазной поверхности, интенсифицируют турбулентное смешение с воздухом и снижают локальные температурные максимумы пламени за счет высокой скрытой теплоты испарения воды. Как следствие, в реальных энергетических установках это обеспечивает снижение задержки воспламенения, стабилизацию фронта пламени и одновременное сокращение выбросов оксидов азота (NO_x), монооксида углерода (CO), сажи и твердых частиц (PM) [18,19]. Разработка альтернативных видов топлива, применимых к двигателям внутреннего сгорания и энергетическим установкам потенциально может смягчить энергетические и экологические проблемы.

Применение биодизеля считается перспективным благодаря его многочисленным преимуществам, таким как возобновляемость, снижение выбросов и углеродная нейтральность. Кроме того, биодизель производится с использованием экологически чистых методов из природных ресурсов, таких как рапс, соя, сельскохозяйственные отходы, микроводоросли и отработанное масло. Предыдущие исследования показали, что использование биодизеля в качестве присадок к дизельному топливу может эффективно снижать выбросы благодаря правильной корректировке цетанового числа, содержанию кислорода в топливе и более низкому содержанию серы в биодизеле по сравнению с ископаемым топливом [20,21].

Однако производство биодизеля путем переэтерификации приводит к образованию большого количества глицерина в качестве побочного продукта. Увеличение производства биодизеля привело к значительному росту производства глицерина. Следует отметить, что в процессе производства биодизеля образуется сырой глицерин (80-88%), чистота которого значительно ниже, чем у промышленного (98%) и очищенного (99%) [22]. Очистка сырого глицерина требует дополнительных энергетических затрат, эксплуатационных расходов и приводит к увеличению выбросов углерода [23]. С другой стороны, возможно использование сырого глицерина с водой. Этот подход применяют для

производства гидротоплива [24], совместного сжигания с топливом [25], использования сырого глицерина в качестве топливной добавки [26,27] и в качестве сырья для производства биопропанола [28]. Тем не менее для снижения стоимости конечного топлива экономичнее использовать биодизель не в чистом виде, а в качестве добавки к дизельному топливу или в качестве одного из компонентов эмульсионного топлива. Такой подход помогает уменьшить объем побочных продуктов и повысить экономическую целесообразность всей производственной цепочки.

Согласно исследованиям [29,30], одним из основных факторов, влияющих на качество биодизеля во время хранения, является микробиологический фактор. Сырье, используемое для производства биодизеля, оказывает существенное влияние на его стабильность. Авторы утверждают, что масла с высоким содержанием насыщенных жирных кислот более подвержены микробному загрязнению, в то время как масла, содержащие полиненасыщенные жирные кислоты, проявляют большую устойчивость к росту микроорганизмов. Кроме того, увеличение концентрации метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) в топливе снижает микробиологическую стабильность смеси. Поэтому для обеспечения эффективного использования топлива, содержащего добавки МЭЖК, необходим комплексный подход к анализу физико-химических свойств топлива в процессе хранения.

Исследования с эмульгированным топливом показывают, что определенное количество воды, смешанной с дизельным топливом, может улучшить распыление и эффективность сгорания в ДВС, что делает дизельные эмульсии одним из наиболее ценных альтернативных источников энергии [28,31]. Предыдущие исследования показали, что эффективность сгорания повышается не только в ДВС [28,32], но и в промышленных котлах [33] благодаря улучшенным условиям смешивания воздуха и топлива, связанным с явлением микровзрыва водно-эмульгированных топлив.

Reham и др. [34] отмечают увеличение плотности, вязкости и цетанового числа эмульсионного топлива с увеличением концентрации воды. Однако это

также снижает теплоту сгорания. Несмотря на это, более низкая теплота сгорания эмульсионного биотоплива увеличивает удельный расход топлива при торможении, тормозную мощность и крутящий момент. Ашихмин и др. [35] обосновывают возможность использования микроэмульсионного топлива при низких температурах в экстремальных северных условиях. Микроэмульсионное топливо, стабилизированное неионогенными поверхностно-активными веществами, сохраняет однородную структуру в широком диапазоне температур от -20 ºC до 70 ºC, что указывает на высокую термическую стабильность. Высокая термическая стабильность является основным преимуществом микроэмульсионного топлива по сравнению с другими многокомпонентными топливами, что делает его одним из наиболее перспективных. Bora и др. [36] сообщают о разработке гибридного биотоплива на основе микроэмульсии с использованием этанола в качестве дисперсной фазы и бутанола-2 в качестве вспомогательного поверхностно-активного вещества. Ключевые преимущества этого топлива, включая отсутствие химической реакции, образования побочных продуктов и требований к тепловой энергии, делают процесс микроэмульгирования для производства биотоплива энергоэффективным и экономически выгодным. Qi и др. [37] демонстрируют, что микроэмульгирование является эффективным методом снижения вязкости смесей тунгового масла, дизельного топлива и этанола до уровня, близкого к вязкости дизельного топлива с объемной долей этанола до 40 %. Такие микроэмульсионные топлива могут использоваться в дизельных двигателях с непосредственным впрыском без каких-либо модификаций. Abrar и др. [38] показывают, что микроэмульгирование одновременно снижает выбросы твердых частиц и оксидов азота и не требует каких-либо модификаций существующих двигателей, а также инфраструктуры хранения, транспортировки и снабжения. Теплотворная способность микроэмульсионного топлива ниже, чем у чистого дизельного топлива, из-за более низкой теплоты сгорания его полярной фазы. Авторы также отмечают необходимость единой системы для изучения влияния различных параметров в стандартных условиях, как это и есть в случае измерения свойств в соответствии с

международными стандартами. Liang и др. [39] сравнивают топливные микроэмульсии на основе смесей дизеля с биодизелем и утверждают, что использование смеси поверхностно-активных веществ и спирта оказывает положительное влияние на снижение интенсивности дымности. Этот результат показывает, что микроэмульсионное топливо имеет потенциал для использования в качестве моторного топлива, а технология микроэмульгирования может быть эффективной для энергосбережения и сокращения выбросов. Kumar и др. [2] утверждают о потенциале гибридных биотоплив на основе микроэмульсий как экономически целесообразного и «зеленого» подхода к производству жидкого биотоплива из растительных масел. Гибридные биотоплива потенциально являются отличными кандидатами для замены нефтяного топлива и других биотоплив для более широкого применения в двигателях внутреннего сгорания. Однако необходимы дальнейшие исследования для улучшения характеристик гибридных биотоплив на основе микроэмульсий.

Существующие альтернативные виды топлива и добавки могут использоваться в качестве источника энергии для транспорта либо путем модификации двигателя, либо путем модификации самого топлива под технические требования ДВС [40]. Модификация двигателя, например, двухтопливная и фумигационная, требует значительных изменений как самого двигателя, так и связанных с ним систем, таких как установка отдельного топливного бака, карбюратора или испарителя. Модернизация топлива предполагает смешивание нескольких видов топлива и спиртов для образования топливных смесей, эмульсий или микроэмульсий. В свою очередь модификация всего парка транспортных двигателей затруднительна, поэтому модификация топлива является жизнеспособной альтернативой. Основываясь на опыте мирового сообщества в области топливных технологий, гибридные биотоплива на основе микроэмульсий представляют особый интерес в качестве альтернативных моторных топлив [2,23,36,39,41]. Однако, как сообщают многие исследователи [2,23,38,41], требуется разработка рецептур и дальнейшая модификация таких

топлив, включая выбор подходящего сырья с известным составом жирных кислот [2] и наиболее подходящих поверхностно-активных веществ [36].

Несмотря на обилие прикладных работ, большинство существующих исследований сосредоточено на утилитарных задачах: подборе рецептур эмульсий или моторных испытаниях готового топлива [1,10,42–44]. При этом фундаментальные аспекты процессов тепломассопереноса на масштабе одиночных капель остаются изученными недостаточно [45,46]. В современной литературе сохраняются серьезные пробелы в области детального изучения процессов тепломассопереноса внутри однофазных многокомпонентных топливных жидкостей в сравнении с двухфазными эмульсиями [43,47,48]. Также слабо исследованы вопросы их теплофизического поведения в условиях холодного пуска, долговременной стабильности свойств при контакте с элементами двигателя и сопряженной химической кинетики фазовых превращений [2,49,50]. Проведенный анализ литературы подтверждает важность изучения физико-химических свойств и характеристик термической конверсии альтернативных микроэмульсионных топлив в условиях, типичных для практического применения.

Описание процесса контакта капли исследуемой жидкости с твердой поверхностью приведено через термины «соударение» и «взаимодействие». Данный процесс носит гидродинамический характер и не связан с ударным нагружением твёрдого тела; формирование ударных волн и эффекты, характерные для задач механики сплошных сред при высокоскоростном ударе, в настоящем исследовании не рассматриваются.

В качестве объектов исследования рассмотрены однофазные многокомпонентный топливные жидкости на основе дизельного топлива и обратные эмульсии на основе н-декана с различной долей водной фазы, и биодизеля характеризующиеся ньютоновским и слабым вязкопластическим поведением. Теплофизические и физико-химические свойства (плотность ρ, динамическая вязкость ν, поверхностное натяжение σ_0) определялись экспериментально в фиксированных температурных диапазонах (-21 °C…80 °C). Плотность и кинематическая вязкость определены согласно стандартным

методикам измерения. При построении фазовых диаграмм приняты изотермические условия, однородность состава микроэмульсии в объеме капли и отсутствие внешних возмущений при проведении экспериментальных измерений. В исследовании взаимодействия капли с твердой стенкой поверхность взаимодействия принята как абсолютно гладкая. В момент соударения поверхность взаимодействия имеет однородное температурное поле в зоне контакта с каплей. При изучении процесса взаимодействия капли с поверхностью рассматривается идеализированный случай без учета воздействия внешних возмущений. Данные допущения и условности обоснованы необходимостью упрощения сложных процессов для их качественного исследования при сохранении адекватности получаемых результатов реальным условиям применения микроэмульсионных топлив.

Цель диссертационной работы - выявление закономерностей тепломассопереноса, фазового поведения и физико-химических (включая реологические) свойств однофазных микроэмульсионных топлив при температурных воздействиях, изотермических условиях и фазовых превращениях для обоснования эффективности их применения.

Достижение поставленной цели осуществляется путем решения следующих **задач**:

1. Разработка рецептур дизельных и биодизельных микроэмульсий с варьированием компонентного состава (типа базового топлива, полярной дисперсной фазы, основного и вспомогательного эмульгаторов).
2. Исследование фазового поведения путем построения псевдотрехкомпонентных фазовых диаграмм микроэмульсионных систем при стандартных изотермических условиях для точного определения границ стабильного однофазного состояния, дисперсности и структуры капель внутренней фазы микроэмульсий методом динамического рассеяния света.
3. Оценка стабильности физико-химических свойств (вязкости и плотности) микроэмульсионных топлив при хранении в зависимости от изменения группового состава используемых биодизельных присадок.

4. Выявление закономерностей фазового поведения, реологического поведения и термической стабильности микроэмульсий при температурном воздействии с определением точек инверсии фаз.
5. Определение закономерностей неизотермического взаимодействия одиночных капель многокомпонентных топлив с нагретой твердой поверхностью. Разработка модели сопряженного теплообмена на границе раздела «твердая нагретая стенка — эмульсионная жидкость», адекватно учитывающую динамику деформации капли, время контакта и теплоту фазового перехода (кипения дисперсной фазы) для прогнозирования локальных тепловых потоков.
6. Проведение испытаний распыленного микроэмульсионного топлива для оценки интегральных показателей эффективности, температуры и компонентного состава дымовых газов при факельном горении на лабораторной установке.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые экспериментально установлена прямая связь физических свойств (градиентов плотности и кинематической вязкости) микроэмульсионной системы «вода-дизель-ПАВ/со-ПАВ» с ее компонентным составом, что позволяет прогнозировать параметры многокомпонентной жидкости (плотность, вязкость, предел текучести, фазовое состояние) без проведения промежуточных измерений. Экспериментально доказано, что исследуемые топливные микроэмульсии проявляют свойства вязкопластичных жидкостей Бингама с фиксированным пределом текучести (0,27-0,40 Па), переходящих в ньютоновский режим течения при скоростях сдвига более 80 $с^{-1}$. Установлено влияние концентрации компонентов на термодинамическую стабильность микроэмульсионного топлива. Экспериментально подтверждена зависимость площади контакта капли при взаимодействии с нагретой поверхностью от гидродинамических параметров соударения. Впервые получены экспериментальные данные о поведении капель микроэмульсионного топлива при взаимодействии с нагретой поверхностью в различных режимах (термическое дробление, гидродинамический распад) в зависимости от объемного соотношения

компонентов, температуры поверхности взаимодействия, размера капель дисперсной фазы микроэмульсионного топлива, скорости капли микроэмульсионного топлива в момент соударения. Разработана эмпирическая модель для прогнозирования теплового потока на границе раздела «твёрдое нагретое тело — эмульсионная жидкость» с учётом времени контакта капли в режиме пузырькового кипения. Впервые предложены оптимальные рецептуры микроэмульсионных топлив с минимальным содержанием ПАВ (8-15%), пригодные для использования на существующих энергетических установках в широком диапазоне температур (-21 °С…80 °С). Проведены измерения эксплуатационных параметров установки (температура и компонентный состав дымовых газов, температура пламени в камере сгорания), имитирующей малый энергетический объект, в условиях факельного горения микроэмульсионного топлива.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в том, что расширены фундаментальные представления о процессах кипения, испарения и фрагментации капель однофазных многокомпонентных топливных жидкостей на нагретых поверхностях. Сформирован теоретический задел для разработки моделей, оценивающих тепловой поток на границе «твердое нагретое тело — эмульсионная жидкость» с учетом не стационарности процесса кипения. Выполнено теоретическое обоснование температурных интервалов стабильности (границ однофазного состояния) многокомпонентных углеводородных систем в широком диапазоне температур. Создана методологическая база для прогнозирования реологических свойств и термической стабильности однофазных многокомпонентных топливных жидкостей в широком диапазоне температур. Определены фундаментальные ограничения применения микроэмульсий в энергетических установках, с учетом аспекта хранения микроэмульсионного топлива.

Практическая значимость.

Полученные реологические параметры (вязкость, плотность, предел текучести) позволяют производить точный гидравлический расчет трубопроводов,

подбор насосного оборудования и оптимизацию форсунок энергетических установок. Обоснована применимость разработанных составов в качестве экологически безопасного жидкого биотоплива, полностью соответствующего стандартам судового дистиллятного топлива (ГОСТ Р 54299-2010 / ISO 8217). Построенные фазовые диаграммы позволили определить оптимальные рецептуры с минимальным содержанием дорогостоящих ПАВ (8-15 %), пригодные для использования без модификации существующих энергетических установок. Установлена динамика изменения физико-химических свойств (плотность, вязкость, химический состав) однофазного микроэмульсионного биотоплива в процессе хранения. Разработана методологическая база прогнозирования качества микроэмульсионных топлив на основе их компонентного состава без проведения прямых измерений (плотность, вязкость, фазовое состояние, термическая стабильность). Впервые экспериментально установлены характеристики зажигания и горения капель однофазных микроэмульсионных жидкостей (задержка зажигания и длительность пламенного горения) в условиях лучисто-конвективного теплообмена. Обоснованы экологические эффекты от применения микроэмульсионного биотоплива на испытательной установке, моделирующий объект малой энергетики. Результаты работы могут быть использованы при разработке новых энергетических установок, модернизации существующих систем сжигания топлива, а также в процессах производства альтернативных видов топлива.

Методы исследования.

Для получения достоверных результатов использован комплекс взаимодополняющих физико-химических, теплофизических и оптических методов исследования. Физико-химические и реологические методы включают капиллярную вискозиметрию (определение кинематической вязкости топлив с помощью вискозиметров ВПЖ-2 и ВПЖ-4 при различных температурах (ГОСТ 33 / ISO 3104)); ротационную вискозиметрию (исследование неньютоновского поведения, предела текучести и зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV3T-LV);

пикнометрический метод (измерение плотности образцов в широком диапазоне температур с точностью до 0,0001 г/см³ (ГОСТ 3900 / ISO 3675)); метод весового дозирования (приготовление многокомпонентных смесей на аналитических весах высокой точности Vibra HT-224RCE (погрешность ±0,1 мг)); метод жидкостной тензиометрии (измерение поверхностного натяжения на границах раздела воздух-жидкость с помощью цифрового силового тензиометра Kruss K20 (диапазон измерений 1…999 мН/м; разрешение 0.01 мН/м) методом пластины Вильгельма); хромато-масс-спектрометрию (анализ компонентов метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), используемых в качестве биотоплива проводился методом одномерной хроматографии на хроматомасс-спектрометре «Хроматэк Кристалл 5000», оснащенном масс-селективным детектором и капиллярной колонкой HP-1MS). Оптические методы и методы определения структуры включают метод динамического рассеяния света (ДРС/DLS) (измерение средних размеров (гидродинамических радиусов) нанокапель дисперсной фазы и индекса полидисперсности систем); визуально-политермический метод (построение фазовых диаграмм, определение границ однофазных областей и точек помутнения/расслоения при нагреве и охлаждении); метод теневой высокоскоростной регистрации (регистрация динамики соударения, растекания, кипения и фрагментации капель на нагретой поверхности (частота кадров от 1000 до 10000 кадров/сек). Теплофизические методы заключаются в использовании контактной термометрии (контроль температуры рабочей области с помощью быстродействующих хромель-алюмелевых термопар (ХА) в опытах по соударению капель с поверхностью для контроля температуры поверхности и рабочей зоны камеры сгорания при испытаниях на установке с горелочным устройством). Для определения состава дымовых газов использовался универсальный многокомпонентный газоанализатор «Полар Универсал» с принудительным способом отбора проб. Отслеживание стехиометрического соотношения воздух/топливо на испытательной установке реализовано с использованием универсального широкополосного лямбда зонда UEGO V2 Bosch 4.9 LSU 30-4110 AEM.

Положения и основные результаты, выносимые на защиту:

1) Диапазон термодинамической стабильности и реологическое поведение микроэмульсионного топлива определяется концентрацией его компонентов. В ходе экспериментального исследования рассмотрены объемные концентрации смеси дизельного топлива и биодобавки в диапазоне 10-98 %, воды – 1-60 % и смеси ПАВ и со-ПАВ – 8-40 %.
2) Время существования микроэмульсионного топлива в виде капель на типичной поверхности (стенках камер сгорания, реакторов, смесителей, теплообменных блоков), нагретой до 300-425 °С, увеличивается в 4-7 раз с ростом объемной концентрации воды от 3 % до 30 %. Добавление 6,5 масс. % метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла в вододизельную топливную микроэмульсию позволяет увеличить количество вторичных фрагментов при разрушении родительской капли на 90 % и уменьшить их диаметр на 60 %.
3) На площадь контакта капли топливной эмульсионной жидкости при соударении с разогретой до температур пузырькового кипения (140-250 °С) гладкой стенкой определяющим образом влияют параметры гидродинамического взаимодействия (числа Вебера *We* и Рейнольдса *Re*), тогда как изменение теплофизических свойств жидкостей в исследованном диапазоне температур оказывает второстепенное влияние.
4) Капли микроэмульсии на основе дизельного топлива (объемное соотношение дизель:вода = 8:2) при взаимодействии с нагретой до 250-400 °С поверхностью при числах Вебера *We* от 250 до 900 разрушаются в режиме термического дробления.
5) Режим гидродинамического распада капель микроэмульсионного топлива с биодобавкой при соударении с нагретой стенкой при числах Вебера *We*=470-1260 устойчиво достигается при объемных концентрациях воды (8-16 %) и эмульгатора (10,5 % и 20 %), при температуре нагрева стенки (от 300 до 500 °С), размере капель (1,8-2,8 мм), их скорости (3-4 м/с).

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается сравнением результатов исследований с известными результатами, опубликованными другими авторами. Использованием в процессе исследований современных высокоточных средств измерений. Оценкой систематических и случайных погрешностей проведенных измерений.

Связь работы с научными программами и грантами. Исследования проводились при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проектов: «Исследование влияния химической природы эмульгаторов на взрывное разрушение капель эмульсионных топлив при нагреве» (РФФИ 20-31-70021), «Устойчивое к условиям низких температур вододизельное микроэмульгированное топливо» (РНФ № 18-73-00083), «Мультитопливные технологии замкнутого цикла для энергоустановок и двигателей» (Приоритет-2030-НИП/ЭБ-038-375-2023).

Личный вклад состоит в планировании и проведении экспериментальных исследований; оценке случайных погрешностей измерения группы регистрируемых характеристик; обработке, анализе и обобщении полученных результатов; формулировании практических рекомендаций; апробации результатов на научных конференциях и их опубликовании в рецензируемых периодических научных изданиях; формулировке защищаемых положений и основных выводов диссертационной работы. Автор выражает благодарность старшему научному сотруднику Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН Сергею Яковлевичу Мисюре за помощь в разработке теоретической части, связанной с моделированием пузырькового кипения в каплях эмульсий, и обсуждении результатов исследования, директору научно-образовательного центра «Перспективные материалы и технологии в недропользовании» НИ ТГУ Яновскому Вячеславу Александровичу и его коллективу за помощь в разработке теоретической части описания фазового поведения однородных микроэмульсионных жидкостей и предоставления технической базы для проведения экспериментального исследования фазового состояния однородных

микроэмульсионных жидкостей в широком диапазоне температур, а также лаборатории тепломассопереноса НИ ТПУ за предоставление технической базы для проведения исследования характеристик тепломассопереноса при взаимодействии капли многокомпонентной топливной жидкости с нагретой поверхностью, характеристик горения в условиях конвективно-лучистого теплообмена и анализа компонентного состава дымовых газов при горении микроэмульсионного топлива.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях: XXV Международный научный симпозиум студентов, аспирантов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», г. Томск, 5-9 апреля 2021 г.; XXIII Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках», г. Екатеринбург, 22-28 мая 2021 г.; IX Международная конференция «Тепломассообмен и гидродинамика в закрученных потоках», г. Нижний Новгород, 10-12 октября 2023 г.; XVII Минский международных форум по тепломассообмену, г. Минск, 20-24 мая 2024 г.; Всероссийский форум «Енисейская теплофизика», г. Красноярск, 14-19 апреля 2025 г.

Публикации. Материалы диссертационного исследования опубликованы в 12 научных работах, в том числе в высокорейтинговых зарубежных периодических изданиях, индексируемых международными наукометрическими базами данных Scopus и Web of Science: Energy & Fuels; Fuel; Journal of Dispersion Science and Technology; Technical Physics Letters; Applied Sciences; AIP Conference processing; Waste and Biomass Valorization; International Journal of Thermal Sciences; Journal of Engineering Physics and Thermophysics, из которых 1 работа опубликована в журнале, рекомендованном ВАК РФ (Письма в Журнал технической физики). Опубликовано 5 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Опубликовано 2 патента на изобретение, среди которых патент на изобретение RU 2832971 C1 «Композиция для изготовления

деталей наномембранного реактора и способ изготовления деталей наномембранного реактора», а также патент на изобретение RU 2841695 C1 «Устройство для получения биотоплива из растительного масла».

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 175 наименований; содержит 155 страниц машинописного текста, 50 рисунков и 8 таблиц.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследования, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы, научная новизна, достоверность полученных результатов и личный вклад автора.

В главе 1 проведен детальный обзор литературы в области альтернативных топлив, биодизеля и микроэмульсий типа «вода в масле» (W/O). Обоснованы преимущества микроэмульсий, включающие их термодинамическую стабильность, оптическую прозрачность и наноразмерную структуру (капли 10-100 нм). Выявлены ключевые фундаментальные проблемы: узкий температурный диапазон стабильности, высокая стоимость ПАВ и слабая изученность динамики кипения/испарения многокомпонентных капель при контакте с нагретыми поверхностями.

В главе 2 представлено описание методики приготовления и рецептуры стабильных дизельных и биодизельных микроэмульсий с использованием ПАВ Неонол АФ 9-6 и со-эмульгаторов (спиртов). Представлена псевдотрехкомпонентная фазовая диаграмма систем при 25 °C. Показано, что стабильные микроэмульсии образуются при минимальном содержании ПАВ (8-15 %). Описано реологическое поведение микроэмульсионных жидкостей. Установлен химический состав метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла, дистиллированного таллового масла и жирных кислот таллового масла и изменение этого состава при хранении.

В главе 3 приведены результаты исследования фазового поведения микроэмульсий в широком диапазоне температур (от -21 °C до 80 °C). Определены критические точки помутнения и расслоения топлив, а также температура инверсии фаз (ТИФ) в зависимости от природы и концентрации эмульгатора. Установлена температурная зависимость динамической вязкости топливных микроэмульсионных жидкостей.

В главе 4 представлены результаты исследования процессов соударения, испарения и фрагментации одиночных капель микроэмульсий, полученные при помощи высокоскоростной съемки, с нагретыми твердыми поверхностями. Описано влияние внутренней структуры и размеров нанокапель воды на интенсивность пузырькового кипения. Представлена разработанная эмпирическая модель для расчета локального теплового потока на границе раздела сред «твердая нагретая стенка — эмульсия» с учетом времени контакта капли. Оценена задержка зажигания капель биотоплива в условиях конвективно-лучистого теплообмена.

В главе 5 приведены результаты испытаний микроэмульсий в условиях факельного стационарного горения. Выполнен компонентный анализ состава дымовых газов (зафиксировано снижение выбросов оксидов азота NOx, углерода CO и сажи) и измерены температурные поля факела. Рассчитан интегральный показатель энергетической и экологической эффективности применения предложенных рецептур альтернативных жидких топлив.

В заключении приведены основные результаты исследований и выводы, сформулированные в ходе подготовки диссертационной работы.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОДНОФАЗНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Микроэмульсии представляют уникальный класс многокомпонентных жидкостей, характеризующихся термодинамической устойчивостью [51]. Благодаря своей термодинамической стабильности, оптической прозрачности и повышенной способности к солюбилизации микроэмульсии обладают огромным потенциалом в различных областях. В течение последних 70 лет широко изучаются фундаментальные основы микроэмульсий, а также их практическое применение, например, для повышения нефтеотдачи пластов [52–54], в качестве новых видов топлива [42,55–58], в синтезе наночастиц [59,60], в технологиях производства фармацевтических и косметических препаратов [61–64].

Исследования в области микроэмульсионного топлива начались в период нефтяных кризисов 1970-х-1980-х годов, но они остаются активными из-за интереса к гибридному биотопливу [28,36], водоэмульсионному топливу [2,41] и экологически безопасному авиационному или морскому топливу [65]. За последние годы можно выделить несколько тенденций исследовательских работ, связанных с микроэмульсионными жидкостями: использование натуральных поверхностно-активных веществ и ионных жидкостей [66]; гибридные микроэмульсии и микроэмульсии с низким содержанием поверхностно-активных веществ [43,67,68]; изучение характеристик сгорания, вредных выбросов и рабочих характеристик двигателя, работающего на микроэмульсионном топливе [28,41].

Исходя из анализа литературных источников, можно выделить ряд проблем и перспектив развития микроэмульсионного топлива. К числу проблем относятся стоимость поверхностно-активных веществ, потенциальная долговременная совместимость с двигателями (отложения, коррозия), снижение энергоемкости воды/спиртов и поддержание стабильности при различных условиях хранения/эксплуатации. В литературе подчеркивается необходимость оптимизации рецептур с помощью фазовых диаграмм и натуральных

поверхностно-активных веществ для повышения экономичности и экологичности [2,69].

1.1. Общие сведения об эмульсионных жидкостях и методах их приготовления

Микроэмульсии представляют термодинамически стабильные, изотропные, прозрачные (или слегка мутные) коллоидные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей (чаще всего углеводородных соединений и воды), стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) и дополнительным компонентом (со-ПАВ) [52,53,64].

В отличие от обычных эмульсий, обладают термодинамической стабильностью и имеют низкое поверхностное натяжение. Диаметр капель дисперсной фазы в микроэмульсиях варьируется от 1 до 100 нм, чаще всего 10-50 нм, что делает их прозрачными или слегка мутными жидкостями. Это придает им уникальные свойства: прозрачность, низкую вязкость, высокую способность к растворению как гидрофильных, так и липофильных соединений, а также длительную стабильность без разделения фаз.

Микроэмульсионные жидкости можно разделить на три группы:

- масло в воде (O/W): капли масла, диспергированные в непрерывной водной фазе (обычно для применений на водной основе);
- вода в масле (W/O): капли воды в непрерывном масле;
- биконтинуальные: особый тип термодинамически стабильных систем, в которых и водная, и масляная фазы образуют непрерывные, переплетающиеся трехмерные сети.

В исследованиях, направленных на топливную тематику, используются в основном однофазные микроэмульсии типа вода в масле (W/O). Однофазные микроэмульсии представляют термодинамически стабильные, изотропные, прозрачные смеси, обычно состоящие из:

- базового топлива (дизельного, биодизельного топлива или растительного масла);
- полярного компонента (вода или спирт с короткой цепью, такой как метанол/этанол);
- поверхностно-активных веществ (например, неионогенных или ионогенных), которые снижают поверхностное натяжение почти до нуля и сопутствующих поверхностно-активных веществ (например, спиртов, аминов или сложных эфиров), которые повышают растворимость ПАВ в углеводородах.

В отличие от нестабильных макроэмульсий, они образуют единую жидкую фазу с наноразмерными каплями (обычно 10-100 нм), обладающую низкой вязкостью, хорошей стабильностью и эксплуатационными свойствами.

Согласно опубликованной литературе [51–53,70], для приготовления микроэмульсионных жидкостей, в подавляющем большинстве, используются низкоэнергетические методы, что подтверждается исследованиями фазового поведения. Однако можно также встретить упоминание высокоэнергетических методов в качестве вспомогательных этапов. Рассмотрим методы приготовления эмульсионных жидкостей более подробно. Метод фазового титрования (Спонтанное эмульгирование / Импульсное эмульгирование) – это наиболее широко распространенный метод получения топливных микроэмульсий. Он основан на построении псевдотрехкомпонентных фазовых диаграмм (масло, вода/полярная фаза и смесь поверхностно-активных веществ и со-ПАВ) для определения области существования микроэмульсии [2,71]. Этот метод является недорогим, масштабируемым и не требует специального оборудования, кроме простого смешивания. Метод температурной инверсии фазы (ТИФ) предполагает определение температуры, при которой происходит изменение гидрофильности поверхностно-активных веществ (особенно неионогенных поверхностно-активных веществ) при фиксировании концентраций используемых компонентов. При нагревании или охлаждении изменяется тип эмульсии (например, с O/W на W/O).

Менее часто описываемый в литературе по топливу, но применимый для некоторых систем поверхностно-активных веществ [72]. Высокоэнергетические / Механические методы чаще всего используются для макроэмульсий, но иногда используются в качестве вспомогательного этапа:

- Механическое перемешивание: при 500-1500 оборотах в минуту для диспергирования воды/спирта в масляную фазу с поверхностно-активными веществами. Более высокие скорости могут улучшить однородность и стабильность капель в сочетании с оптимальным содержанием поверхностно-активных веществ [69].
- Ультразвуковая вибрация или гомогенизация: создает кавитацию для образования более мелких капель; используется для получения вязкого биотоплива [36].

В случае микроэмульсий механические методы, указанные выше, в основном помогают достичь состояния многокомпонентной системы, характеризующегося самопроизвольной стабилизацией. После приготовления микроэмульсии остаются стабильными без постоянного или периодического внешнего воздействия.

Однако, в независимости от используемого метода, часто имеет значение порядок смешивания. ПАВ (и со-ПАВ) обычно растворяют в масляной фазе, а затем постепенно добавляют полярный компонент, чтобы избежать локальной избыточной концентрации и разделения фаз [52,53,64].

1.2. Физико-химические свойства микроэмульсионных жидкостей

При формировании микроэмульсии необходимо контролировать ее характеристики и свойства. В частности, концентрацию компонентов, термодинамическую стабильность, вязкость и размер частиц дисперсной фазы. Помимо этого, у микроэмульсионных жидкостей есть и другие свойства, такие так диэлектрическая проницаемость, электропроводность, оптическая прозрачность и цвет. Однако эти свойства являются специфичными и изменяются незначительно. Поэтому наибольший практический интерес представляют первые четыре. Эти свойства являются зависимыми друг от друга [70].

Наиболее важная характеристика микроэмульсионного топлива – его термодинамическая стабильность. Важно обеспечить стабильное состояние микроэмульсии как можно дольше для исключения разделения фаз топлива при работающем двигателе в широком температурном диапазоне. В последнее время интерес к этой проблеме значительно возрос, поскольку исследования в области стабильности микроэмульсионного топлива начинают появляться при температурах, отличных от стандартных [55,58,64]. Чтобы достичь необходимой термодинамической стабильности мироэмульсионной жидкости необходимо учитывать концентрацию поверхностно-активных веществ и гидрофильно-липофильный баланс [73,74].

Термодинамическая стабильность оценивается с помощью визуального наблюдения, динамического рассеяния света (DLS) по размеру капель, центрифугирования, термоциклирования и длительного хранения (микроэмульсии часто остаются стабильными в течение нескольких месяцев и более года, превосходя по своим характеристикам макроэмульсии) [73,74].

В зависимости от концентраций компонентов и температурных условий, изменяется фазовое состояние микроэмульсионных жидкостей. Они могут существовать в виде структур типа "масло в воде" (O/W), "вода в масле" (W/O) или двунаправленных (биконтинуальных) структур [73–76]. Это указывает на высокую важность понимания фазового поведения микроэмульсионных жидкостей в условиях изменения температуры окружающей среды.

На рисунке 1.2.1 представлена диаграмма Кальвейта микроэмульсионной системы, представляющая вертикальное сечение диаграммы фазового состояния при постоянном соотношении вода–масло [77]. Диаграммы Кальвейта используются при анализе фазового поведения систем вода–масло–ПАВ в зависимости от температуры [77–80]. Кривые на диаграмме показывают границы фазовых областей. При изучении топливных микроэмульсий наибольший интерес представляет область однофазного состояния. Это кривые, идущие из точки инверсии фаз (ТИФ) и разделяющие однофазную область существования микроэмульсии (рисунок 1.2.1).

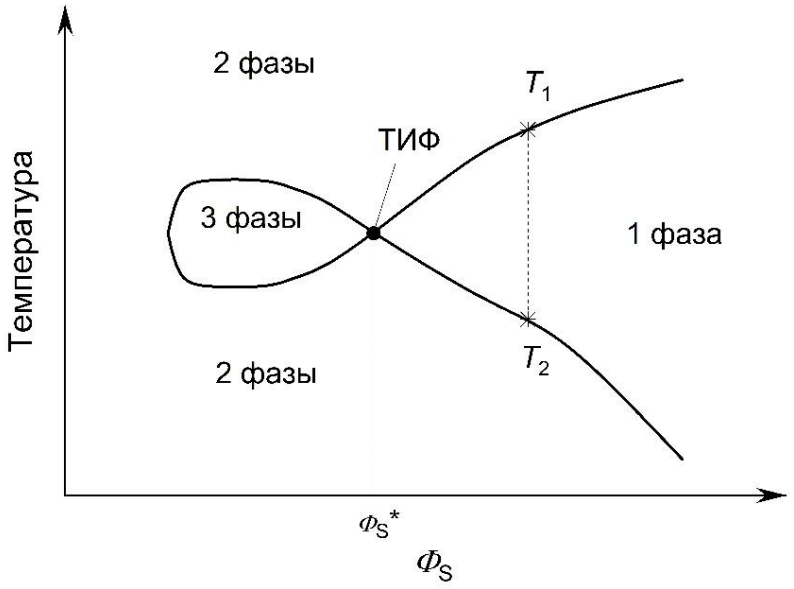


Рисунок 1.2.1 – Схематическая диаграмма системы вода-масло-ПАВ: ТИФ — температура инверсии фаз; ФS — концентрация ПАВ; ФS* — концентрация ПАВ при ТИФ; Т1 и Т2 — верхняя и нижняя точки помутнения соответственно

Таким образом, диапазон рабочих температур микроэмульсионных жидкостей ограничен областью однофазного существования микроэмульсии (рисунок 1.2.1). Эта область, как правило, значительно уже, чем у аналогичного углеводородного топлива, поскольку последнее фактически имеет лишь нижнюю границу. На стабильность микроэмульсионной жидкости влияют следующие факторы: природа поверхностно-активного вещества и со-ПАВ, тип углеводорода, состав водной фазы и соотношение компонентов в микроэмульсии.

Вязкость является одним из наиболее важных физико-химических свойств, влияющих на характеристики топлива. В зависимости от вязкости регулируется подача топлива через насосы и трубопроводы, время и продолжительность впрыска, распыление аэрозоля, образование капель и, в конечном счете, сгорание и выбросы вредных веществ. Обычное автомобильное дизельное топливо, как правило, должно соответствовать таким стандартам, как EN 590 (кинематическая вязкость 2,0-4,5 мм^2/с при 40°C) или ASTM D975 (примерно аналогичный диапазон) для правильной работы двигателя [81,82]. Чтобы добиться сопоставимой

вязкости микроэмульсионного топлива, необходимо учитывать следующие факторы. Вязкость микроэмульсии, как правило, увеличивается с увеличением содержания воды в микроэмульсиях типа "вода в масле" (W/O). Это происходит потому, что увеличение содержания воды увеличивает эффективную объемную долю капель дисперной фазы. Исследования, показывают, что большее содержание воды в микроэмульсии приводит к увеличению размера капель дисперсной фазы, что еще больше повышает вязкость [83,84]. Как показывают текущие исследования, посвященные различным микроэмульсионным жидкостям, кинетическая вязкость микроэмульсионных топлив варьируется от 10,37 до 17,90 мм^2/с, что объясняется различным содержанием воды и составом [41,85–88]. В отличие от этого, оптимизированные системы с низким содержанием воды или спирта сохраняют значения, близкие к дизельному топливу [83].

Тип и концентрация поверхностно—активных веществ, а также сопутствующих добавок сильно модулируют вязкость, снижая поверхностное натяжение и уменьшая размер капель. При этом микроэмульсии по своей природе обладают меньшей вязкостью, чем макроэмульсии при том же содержании воды, благодаря своей наноразмерной динамичной структуре [42,56,82].

В совокупности с фазовым состоянием микроэмульсии, в зависимости от ее температуры, изменяется вязкость всей жидкости, причем, в зависимости от структуры многокомпонентной жидкости, ее вязкость может изменяться нелинейно. Однако, вязкость микроэмульсионных жидкостей заметно снижается с повышением температуры, следуя типичному экспоненциальному (по Аррениусу) закону для жидких топлив. Измерения при различных температурах подтверждают эту тенденцию в микроэмульсионных системах, что важно для эффективности холодного запуска и условий эксплуатации двигателя [55,58,73–76,89].

Согласно исследованиям [29,30], одним из основных факторов, влияющих на качество метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) или биодизеля при хранении, является микробиологический фактор. Сырье, используемое для производства биодизеля, оказывает существенное влияние на его стабильность. Авторы утверждают, что масла с высоким содержанием насыщенных жирных кислот более

подвержены микробному загрязнению, в то время как масла, содержащие полиненасыщенные жирные кислоты, проявляют большую устойчивость к росту микроорганизмов. Кроме того, увеличение концентрации МЭЖК в топливе снижает микробиологическую стабильность смеси. Поэтому для обеспечения эффективного использования топлива, содержащего добавки МЭЖК, необходим комплексный подход к анализу физико-химических свойств топлива при хранении.

1.3. Процессы тепломассообмена в многокомпонентных однофазных жидкостях

На сегодняшний день взаимодействие капли с нагретой поверхностью является широко изучаемой областью. Однако многие вопросы остаются малоизученными, например, теплоперенос при взаимодействии капли гетерогенной жидкости с нагретой поверхностью. При изотермическом соударении капель однородных жидкостей результат определяется рядом основных параметров, а именно: скоростью капли в момент соударения с поверхностью, структурой и смачиваемостью поверхности, а также физическими свойствами жидкости (плотностью, вязкостью, поверхностным натяжением) [90–93]. В зависимости от числа Вебера $We = {\rho_l d_0 u_0^2}/{\sigma_0}$, определяющего отношение сил инерции к капиллярным силам, и числа Рейнольдса $Re = {\rho_l u_0 d_0}/{\nu}$, характеризующего отношение сил инерции к силам вязкости, где ρ_l — плотность жидкости, σ_0 — поверхностное натяжение жидкости, ν – динамическая вязкость, u_0 и d_0 — начальные скорость и диаметр капли перед соударением, соответственно, могут быть различные режимы взаимодействия. Среди них осаждение капли, мгновенный всплеск, коронообразный всплеск, схлопывание капли, частичный и полный отскок [94–96]. Карты режимов соударения капли о стенку при различных числах *Re* и *We* представлены в работах [94–98]. В случае неизотермического соударения капли о твердую поверхность градиент температуры между жидкостью и поверхностью играет важную роль из-за его влияния как на динамику соударения, так и на характеристики теплопередачи. Можно выделить пять режимов

теплопередачи, определяемых разницей между температурой стенки и температурой насыщения жидкости [98–101], а именно: испарение при температуре ниже температуры кипения – пленочное испарение, пузырьковое кипение, переходное кипение, термическое распыление (открыто только для капель воды) и пленочное кипение.

В большинстве известных работ рассматриваются однородные чистые жидкости. Однако многие современные технологии основаны на использовании многокомпонентных жидкостей, таких как: нанесение покрытий на функциональные поверхности, упрочнение металлов, впрыск топлива в камеру сгорания, окрашивание поверхностей, биопечать [90]. Поэтому исследование многокомпонентных жидкостей с разветвленной границей раздела фаз остается актуальным. Ярким примером такой жидкости и соответствующего технологического процесса является топливная микроэмульсия с большим количеством дисперсных капель, сталкивающихся со стенкой камеры сгорания.

Abu-Zaid [15] исследовал время испарения капель эмульсий и однородных жидкостей и отметил уменьшение времени испарения эмульсий относительно времени испарения однородных жидкостей (дизельного топлива, керосина) с ростом температуры поверхности T_w. Этот результат был объяснен интенсивным образованием пузырьков пара, которые способствуют перемешиванию жидкости у поверхности. Поскольку температура кипения воды (T_{sat} = 100 ºC) ниже, чем у керосина (204-293 ºC) и дизельного топлива (282-338 ºC), вода начинает кипеть первой. На основании этого автор делает вывод, что добавление воды способствует сокращению времени испарения.

Отмечено, что в некоторых работах исследователи объединяют пузырьковое кипение и переходное кипение, рассматривая их вместе как пузырьковое кипение [102–104]. Однако в данной работе переходный режим выделен отдельно, так как он характеризуется высокой плотностью паровых пузырьков, которые начинают сливаться перед своим схлопыванием. В результате проведенного анализа литературы сделан вывод о том, что рассмотрение кипения и испарения многокомпонентных жидкостей остается недостаточно исследованным [105].

1.4. Применение микроэмульсионных топлив на практике

На сегодняшний день известно, что использование топливных микроэмульсий по сравнению с обычными видами топлива снижает уровень вредных выбросов, повышает полноту сгорания и экономит углеводородное топливо [44,106,107]. Микроэмульсионные топлива снижают температуру отработавших газов на 20-60%, сокращают выбросы твердых частиц на 40-77%, оксидов азота и оксида углерода на 70-75% [58,108]. Растущий интерес к водосодержащим дизельным топливам объясняется тем, что добавление воды минимизирует сажеобразование за счет фрагментации капли в процессе прогрева, которая в конечном итоге повышает эффективность формирования топливовоздушной смеси и сгорания [14,109].

Bora и др. [36] сообщают о разработанном гибридном биотопливе на основе микроэмульсии с использованием этанола в качестве дисперсной фазы и бутанола-2 в качестве вспомогательного поверхностно-активного вещества. Основные преимущества такого топлива, включающие отсутствие химической реакции, образования побочных продуктов и потребности в тепловой энергии делают процесс микроэмульгирования при производстве биотоплива энергоемким и экономически эффективным.

Qi и др. [37] показали, что метод микроэмульгирования является эффективным методом снижения вязкости смесей тунгового масла, дизельного топлива и этанола, близких к вязкости дизельного топлива при объемной доле этанола до 40%. Такие микроэмульсионные топлива могут использоваться в дизельном двигателе с непосредственным впрыском без каких-либо модификаций.

Abrar и др. [38] зафиксировали что микроэмульгирование способствует одновременному снижению выбросов сажи или твердых частиц (PM) и NO_x, кроме того, не требует каких-либо изменений в существующих двигателях и инфраструктуре хранения, транспорта и снабжения. Также авторы отмечают о необходимости унифицированной системы для изучения влияния различных параметров при некотором стандартном наборе условий, как это происходит в случае измерения свойств в соответствии со стандартами.

Liang и др. [39] на основе сравнения различных эмульсионных видов топлив обнаружили, что использование смеси поверхностно-активных веществ и спирта оказывает положительный эффект на снижение интенсивности дымовыделения. Этот результат показывает, что эмульсионное топливо потенциально может быть использовано в качестве моторного топлива, а технология микроэмульгирования может стать эффективным подходом к энергосбережению и сокращению выбросов.

Kumar и др. [2] утверждают о перспективности гибридных биотоплив на основе микроэмульсии, как экономически жизнеспособный и «зеленый» подход к производству жидкого биотоплива из растительных масел. Гибридные биотоплива потенциально являются хорошим кандидатом на замену нефтяного топлива и других видов биотоплива для более широкого применения в двигателях внутреннего сгорания. Тем не менее, необходимы дальнейшие исследования для улучшения характеристик гибридного биотоплива на основе микроэмульсии.

Существующие виды альтернативных топлив и присадок можно использовать в качестве транспортного топлива либо путем модификации двигателя, либо путем модификации топлива [38]. Модификации двигателя, такие как двухтопливный вариант и фумигация, требуют серьезных доработок как двигателя, так и связанных с ним систем, например, установки отдельного топливного бака, карбюратора или испарителя. При модификации топлива несколько видов топлива и спиртов смешиваются с образованием топливных смесей, эмульсий или микроэмульсий. Модифицировать весь парк транспортных двигателей сложно, поэтому рациональной альтернативой является модификация топлива.

Исходя из опыта мирового сообщества в сфере топливных технологий, гибридное биотопливо на основе микроэмульсий представляет наибольший интерес в качестве альтернативного моторного топлива [2,23,36,39,40]. Однако, как сообщают многие исследователи [2,23,40,41], требуется отработка рецептур и дополнительная модификация такого топлива с точки зрения выбора подходящего сырья с известным жирнокислотным составом [2], а также подбора наиболее подходящих поверхностно-активных веществ [36].

Выводы по первой главе

1. Микроэмульсии, перспективные в качестве альтернативного топлива, склонны к фазовому расслоению при изменении температуры, что ограничивает их рабочий диапазон как при отрицательных температурах, так и при высоких. В отличие от традиционных дизельных топлив, у которых при низких температурах возникают проблемы с понижением вязкости и кристаллизацией парафинов, у микроэмульсий существует дополнительная проблема фазового разделения при высоких температурах. Этот факт указывает на критическую важность изучения фазового поведения микроэмульсионного топлива в различных температурных условиях, особенно для регионов с экстремальным, резко континентальным климатом.

2. При создании микроэмульсионных топлив возникают строгие ограничения на выбор поверхностно-активных веществ (ПАВ) из-за необходимости их полного сгорания без образования отложений и вредных выбросов. Недопустимо использование анионных ПАВ, соединений серы и галогенов, а также азотсодержащих веществ из-за риска образования токсичных и коррозионно-активных продуктов. Актуальной задачей при создании микроэмульсионного топлива является выбор ПАВ, подходящих по химической совместимости и способности к полному сгоранию.

3. Процессы взаимодействия капель микроэмульсионных топлив с нагретой стенкой актуальны для двигателей внутреннего сгорания и систем распылительного охлаждения, где поведение капли жидкости зависит от ее скорости соударения с поверхностью и диаметра, свойств поверхности и многокомпонентной жидкости. Из-за различия температур насыщения жидкостей в эмульсиях и микроэмульсиях возникают уникальные аспекты взаимодействия капель с нагретой поверхностью, которые следует детально изучить для каждой высокопотенциальной двух- или многокомпонентной топливной композиции.

4. Наряду с изученными положительными свойствами микроэмульсионных топлив существуют сложные вопросы, которые на сегодняшний день требуют значительных временных и трудовых затрат для изучения. К ним относятся: (1)

предел существования топливной микроэмульсии как однофазной стабильной жидкости в зависимости от температуры; (2) пределы температурно-зависимых физических свойств микроэмульсий, используемых в качестве топлива в существующих двигателях и энергетических установках; (3) влияние наличия и свойств дисперсной фазы на процессы первичного распыления микроэмульсий форсуночными устройствами и их вторичного распыления при взаимодействии отдельных капель с твердой поверхностью. Комплексная оценка этих факторов с применением многокритериального анализа является ресурсоемкой, но необходимой для практического внедрения микроэмульсий в качестве альтернативного жидкого топлива.

5. Соударение капель жидкости с нагретой твердой поверхностью обычно эффективно описывается с помощью чисел Вебера и Рейнольдса для капель перед взаимодействием, определяющих режимы растекания и теплопередачи. При этом ключевую роль играют температурный градиент и физические свойства жидкости. Для многокомпонентных жидкостей, таких как топливные эмульсии и микроэмульсии, особое значение имеет динамика пузырькового и переходного кипения, вызванного парообразованием жидкости дисперсной фазы. Последнее усиливает тепломассообмен и сокращает время парообразования всей многокомпонентной жидкости. Несмотря на обширные исследования однородных жидкостей, поведение эмульсионных жидкостей при соударении с нагретой поверхностью остаётся недостаточно изученным, что обуславливает необходимость анализа влияния их сложной структуры и неоднородных свойств на процессы теплопередачи и течение капельной жидкости.

6. Для обеспечения эффективного использования биотопливных композиций, включая микроэмульсионное топливо, содержащее МЭЖК, необходим комплексный подход к анализу их физико-химических свойств и характеристик термической конверсии из-за изменений компонентного состава биологической добавки в процессе хранения.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОПЛИВНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Образование однофазных микроэмульсий основано на снижении поверхностного натяжения на границе несмешивающихся жидкостей, достигаемого за счет оптимизированных смесей поверхностно-активных веществ (например, неионогенных ПАВ типа Span/Tween или простых эфиров полиэтиленгликоля) и сопутствующих поверхностно-активных веществ (например, спиртов). Фазовое поведение таких жидкостей отображается с помощью псевдотрехкомпонентных диаграмм, при этом однофазная область представляет состояние, при котором многокомпонентная жидкость термодинамически стабильна при определенной температуре или в широком диапазоне температур. На сегодняшний день сохраняются пробелы в детальном представлении о реологических свойствах микроэмульсионного топлива. Исследования в этой области способствуют оптимизации рецептур и масштабированию применения микроэмульсионного топлива в сегменте транспорта и энергетики.

2.1. Компонентный состав микроэмульсий и их приготовление

Микроэмульсионные топлива, рассматриваемые в рамках диссертационной работы, состоят из дисперсионной и дисперсной фаз, а также поверхностно-активных веществ (ПАВ). Кроме того, некоторые составы микроэмульсионного топлива содержат биодизельные присадки. Биодизельными присадками являются метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) рапсового масла, дистиллированного таллового масла и жирных кислот таллового масла. В качестве дисперсионной фазы использовались: дизельное топливо, дизельное топливо с биодизельными присадками. Дисперсная фаза – дистиллированная вода, раствор ацетата аммония. Для стабилизации микроэмульсий применялись смеси поверхностно-активных веществ: основной эмульгатор Неонол АФ 9-6, ПЭГ-6 (нонилфениловый эфир); а также вспомогательные со-эмульгаторы: 2-этилгексанол, гексанол-1, изоамиловый спирт и нонанол-1. Составы, содержащие биодизельные присадки далее будут

именоваться как биодизельные микроэмульсии, в ином случае – дизельные микроэмульсии. В таблице 2.1.1 представлены свойства используемого дизельного топлива.

Таблица 2.1.1 – Свойства дизельного топлива

Наименование свойства	Значение
Плотность (кг/м^3) при 25 °С	830
Кинематическая вязкость (м^2/с·10^6) при температуре: 25 °С 40 °С 60 °С 80 °С	 2,780 2,065 1,515 1,160
Температура вспышки в закрытом тигле (°С)	60
Температура замерзания (°С)	-21

Топливные микроэмульсии готовили с использованием магнитной мешалки Daihan Scientific MSH-20D (скорость вращения от 80 до 1500 об/мин, минимальный шаг изменения скорости 5 об/мин) и стеклянной лабораторной посуды. Каждый из компонентов последовательно помещали в герметичную стеклянную посуду с помощью механических дозаторов согласно массовым концентрациям. Для отслеживания массы компонентов использовались лабораторные весы Vibra AF 225DRCE (дискретность 10^{-6} г). Затем проводили перемешивание с помощью магнитной мешалки до получения однородного состава (визуально прозрачной жидкости). При приготовлении топливных микроэмульсий соблюдали строгую последовательность смешивания компонентов. Перед формированием микроэмульсионного топлива проводилась подготовка всех компонентов.

Смесь эмульгаторов подготавливалась заранее. Для этого к основному эмульгатору добавлялось необходимое количество со-эмульгатора таким образом, чтобы отношение масс компонентов равнялось 9/1 (основной ПАВ/со-ПАВ). Полученная жидкость механически перемешивалась до однородного состояния.

Для биодизельных микроэмульсий проводилась дополнительная подготовка топливной части. В дизельное топливо, согласно массовой концентрации,

добавлялось МЭЖК приготовленное методом переэтерификации согласно собственной рецептуре, описанной подробно в опубликованной работе [110]. Затем дизельное топливо с биодизельной добавкой перемешивалось до полного растворения.

В топливную часть добавлялась смесь поверхностно-активных веществ (ПАВ), согласно массовой концентрации, с последующим механическим перемешиванием при помощи магнитной мешалки со скоростью вращения 300 об/мин до полного растворения ПАВ. Затем добавлялась дистиллированная вода или раствор ацетата аммония, а скорость перемешивания увеличивалась до 1250 об/мин. Время полного перемешивания состава при скорости вращения 1250 об/мин составляло 5 минут [111]. Механическое перемешивание в направлено на измельчение и равномерное распределение капель дисперсной фазы [112].

Полученные микроэмульсии представляли однородную оптически прозрачную систему, часто называемую микроэмульсией типа, и ее стабильность связана со способностью образца топлива оставаться однофазной прозрачной жидкостью при различных температурах. В таблице 2.1.2 представлен компонентный состав исследуемых микроэмульсий. Цветом выделены группы образцов микроэмульсионного топлива используемых для следующих исследований: белым – влияния типа биодизеля на характеристики термической конверсии, зеленым – влияния массовой доли биодизеля на физико-химические свойства микроэмульсионного топлива; оранжевым – характеристик взаимодействия капли микроэмульсионного и эмульсионного топлива с нагретой поверхностью.

Таблица 2.1.2 – Компонентный состав исследуемых топливных композиций

Обозначение состава	**Компоненты**	**Массовая концентрация, %**
МЕ ДТ	Дизельное топливо	84,0
	Дистиллированная вода	3,5
	Неонол АФ 9-6	11,0
	Изоамиловый спирт	1,5

Продолжение таблицы 2.1.2

Обозначение состава	**Компоненты**	**Массовая концентрация, %**
МЕ РМ	Дизельное топливо	76,0
	МЭЖК Рапсового масла	8,5
	Дистиллированная вода	3,5
	Неонол АФ 9-6	10,5
	Изоамиловый спирт	1,5
МЕ ДТМ	Дизельное топливо	76,5
	МЭЖК Таллового масла	8,5
	Дистиллированная вода	3,5
	Неонол АФ 9-6	10,0
	Изоамиловый спирт	1,5
МЕ ЖКТМ	Дизельное топливо	76,5
	МЭЖК Жирных кислот таллового масла	8,5
	Дистиллированная вода	3,5
	Неонол АФ 9-6	10,0
	Изоамиловый спирт	1,5
МЕ ДТ 60	Дизельное топливо	63,0
	Дистиллированная вода	7,0
	Неонол АФ 9-6	27,0
	2-этилгексанол	3,0
МЕ РМ 10	Дизельное топливо	57,0
	МЭЖК Рапсового масла	6,5
	Дистиллированная вода	6,5
	Неонол АФ 9-6	27,0
	2-этилгексанол	3,0
МЕ РМ 30	Дизельное топливо	46,0
	МЭЖК Рапсового масла	17,0
	Дистиллированная вода	7,0
	Неонол АФ 9-6	27,0
	2-этилгексанол	3,0
МЕ РМ 50	Дизельное топливо	31,5
	МЭЖК Рапсового масла	31,5
	Дистиллированная вода	7,0
	Неонол АФ 9-6	27,0
	2-этилгексанол	3,0
МЕ РМ 1	Дизельное топливо	57,6
	МЭЖК Рапсового масла	6,4
	Дистиллированная вода	16
	Неонол АФ 9-6	18
	2-этилгексанол	2
МЕ РМ 2	Дизельное топливо	44,8
	МЭЖК Рапсового масла	19,2
	Дистиллированная вода	16
	Неонол АФ 9-6	18
	2-этилгексанол	2

Продолжение таблицы 2.1.2

Обозначение состава	Компоненты	Массовая концентрация, %
МЕ РМ 3	Дизельное топливо	32
	МЭЖК Рапсового масла	32
	Дистиллированная вода	16
	Неонол АФ 9-6	18
	2-этилгексанол	2
МЕ РМ 4	Дизельное топливо	64,8
	МЭЖК Рапсового масла	7,2
	Дистиллированная вода	8
	Неонол АФ 9-6	18
	2-этилгексанол	2
МЕ РМ 5	Дизельное топливо	35,8
	МЭЖК Рапсового масла	35,8
	Дистиллированная вода	17,9
	Неонол АФ 9-6	9,4
	2-этилгексанол	1,1
МЕ ДТ 6	Дизельное топливо	64
	Дистиллированная вода	16
	Неонол АФ 9-6	18
	2-этилгексанол	2
Е Н 77	Н-декан	77
	Дистиллированная вода	20
	Спан-80	3
Е Н 67	Н-декан	67
	Дистиллированная вода	30
	Спан-80	3
Е Н 57	Н-декан	57
	Дистиллированная вода	40
	Спан-80	3

2.2. Реологические свойства микроэмульсий

Реологическое поведение микроэмульсий отражает их способность сопротивляться деформации и течению под воздействием внешних сил. Оно определяется комплексом параметров, которые можно разделить на несколько групп. Основными реологическими свойствами микроэмульсий являются: динамическая вязкость, напряжение сдвига, скорость сдвига, предел текучести [35,111]. В зависимости от реологического поведения, основанном на построении реологических кривых [113,114], микроэмульсии могут демонстрировать: ньютоновское поведение (вязкость постоянна при любой скорости сдвига),

псевдопластичное поведение (вязкость уменьшается с ростом скорости сдвига), дилатантное поведение (вязкость увеличивается с ростом скорости сдвига), тиксотропию (обратимое уменьшение вязкости при механическом воздействии и восстановление структуры в покое) и реопексию (увеличение вязкости при длительном сдвиге) [113–115].

Помимо этого, реологические свойства напрямую связаны со структурой микроэмульсии. Микроэмульсии типа масла в воде (O/W) обычно обладают низкой вязкостью, микроэмульсии типа вода в масле (W/O) обладают высокой вязкостью, а биконтинуальные структуры могут проявлять гелеобразное поведение. Помимо этого, гидрофильно-липофильный баланс используемых ПАВ и со-ПАВ существенно влияет на реологию [53,70].

Среди внешних факторов, влияющих на реологические свойства, ключевым является температура. Микроэмульсии, стабилизированные неионогенными поверхностно-активными веществами, обладают одним существенным недостатком — высокой температурной чувствительностью. При этом проблема фазового разделения возникает как при низких (часто отрицательных), так и при высоких температурах [73–76]. Таким образом, можно говорить о температурных интервалах существования микроэмульсий, которые обычно представляют в виде так называемых диаграмм Кальвейта (рисунок 1.2.1), где кривые обозначают границы фазовых областей. Построение таких диаграмм является распространенным подходом к анализу фазового поведения систем вода-масло-ПАВ [78,79]. Фазовая область («хвост рыбы») — это область существования микроэмульсий. Кривые, ограничивающие эту область, выходят из точки температуры инверсии фаз (ТИФ). Известно, что на стабильность микроэмульсий влияют такие факторы, как природа поверхностно-активных веществ и со-ПАВ, тип жидкости, образующей дисперсную фазу, состав дисперсной фазы и соотношение компонентов [24,53,116].

Реологическое поведение микроэмульсий определяется их составом, структурой, внешними условиями и фазовым состоянием. Понимание этих

характеристик критически важно для практического применения — от фармацевтики и косметики до нефтедобычи и катализа.

2.2.1. Динамическая вязкость и напряжение сдвига

Для определения реологических свойств используется ротационная вискозиметрия, позволяющая определить зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига для определения динамической вязкости и типа течения микроэмульсионной жидкости. Измерения проводились на лабораторном стенде, представленном на рисунке 2.2.2.



Рисунок 2.2.2 – Лабораторный стенд для исследования реологических свойств: 1 – ПК, 2 – криостат, 3 – вискозиметр ротационный, 4 – термометр, 5 – адаптер для проб.

Данный стенд включает следующее оборудование: персональный компьютер с программным обеспечением Brookfield Rheocalc T, криостат Termex КРИО-ВТ-12-01 (рабочая жидкость – смесь пропиленгликоля и дистиллированной воды в соотношении 50/50, диапазон рабочих температур от -30 до 200 °C, точность поддержания температуры ±0,1 °C), ротационный вискозиметр Brookfield DV3T (диапазон измерения 1-6·10^6 мПа·с, точность ±1 %, воспроизводимость ±0,2 %) с SSA-адаптером и шпинделя SC4-31, SC4-34. SSA-адаптер позволяет проводить измерения вязкости на образцах малого объема от 2 до 16 мл и обеспечивает возможность термостатирования исследуемого состава, выступая в роли термостатируемой рубашки для подключения внешнего контура. Управление

ротационным вискозиметром осуществлялось в режиме внешнего управления (external mode). В программном обеспечении Brookfield Rheocalc T задавались параметры проведения измерений (количество измеряемых точек, диапазон температур, точность температурной уставки, время измерения, частота вращения шпинделя, время между измерениями). Управление криостатом проводилось вручную.

Полученные кривые течения и кривые вязкости представлены на рисунке 2.2.3.

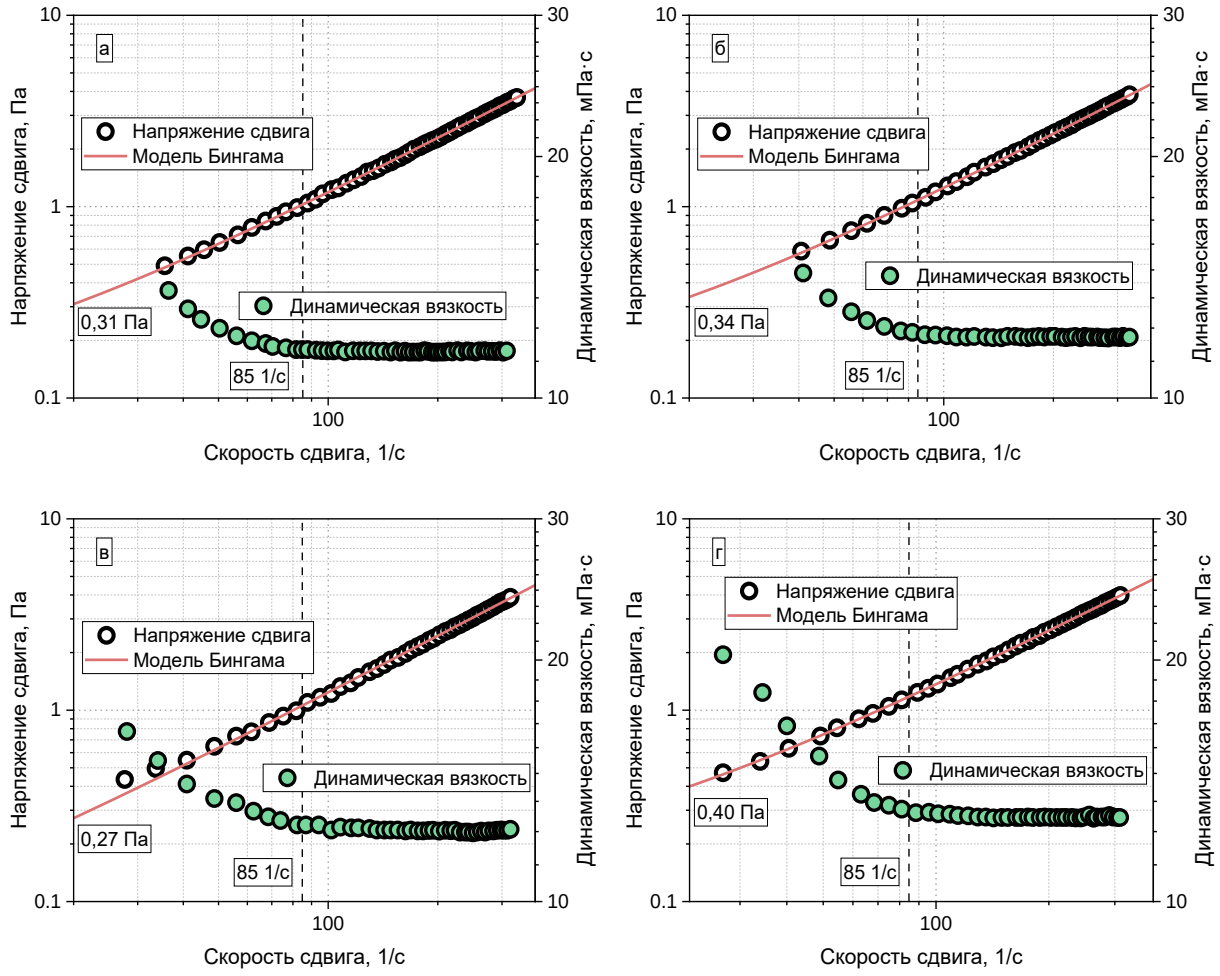


Рисунок 2.2.3 – Кривые течения и кривые вязкости микроэмульсий: а – МЕ ДТ 60, б- МЕ РМ 10, в – МЕ РМ 30, г – МЕ РМ 50.

Многие известные в научных публикациях микроэмульсии, как неоднократно отмечалось [117], обладают свойствами ньютоновских жидкостей. Характер реологических свойств образцов, исследованных в данной работе,

позволяет отнести их к вязкопластичным жидкостям Бингама. Об этом свидетельствует наличие низкого предела текучести 0,27−0,40 Па, а также выраженная корреляция при анализе зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига в рамках реологической модели Бингама (Рисунок 2.2.3). Соответственно, вязкость этих образцов заметно снижается до определённых значений при низких скоростях сдвига и затем остаётся постоянной. Для всех образцов микроэмульсий вязкость стабилизируется при скоростях сдвига от примерно 80 1/с. Поэтому для более корректного анализа значения кажущейся вязкости образцов микроэмульсий были выбраны при фиксированной скорости сдвига 85 1/с, при которой реологическое поведение микроэмульсий соответствует ньютоновскому. Выбор рассматриваемых скоростей сдвига при анализе реологии микроэмульсий обусловлен необходимостью имитации различных процессов, протекающих в технических системах. Интервал низких скоростей сдвига (0,1-10,0 1/с) применяется для оценки структурно-механических свойств и устойчивости к расслоению фаз микроэмульсий в процессе хранения топлива в резервуарах [118]. Интервал средних скоростей сдвига (10-500 1/с) соответствует ламинарным и переходным режимам течения топлива в трубопроводах и подкачивающих насосах. Определение кажущейся вязкости в данном диапазоне необходимо для гидравлического расчета потерь давления и подбора мощности топливоперекачивающего оборудования [118].

2.2.2. Кинематическая вязкость и плотность

Вязкость является важной эксплуатационной характеристикой любого жидкого топлива. Она определяет его прокачиваемость и оказывает существенное влияние на распыление в камерах сгорания. В данном исследовании определена кинематическая вязкость для различных составов микроэмульсий. В пределах исследуемой области получены результаты, представленные в виде градиентного поля на диаграмме тройного состояния (рисунок 2.2.2.1а).

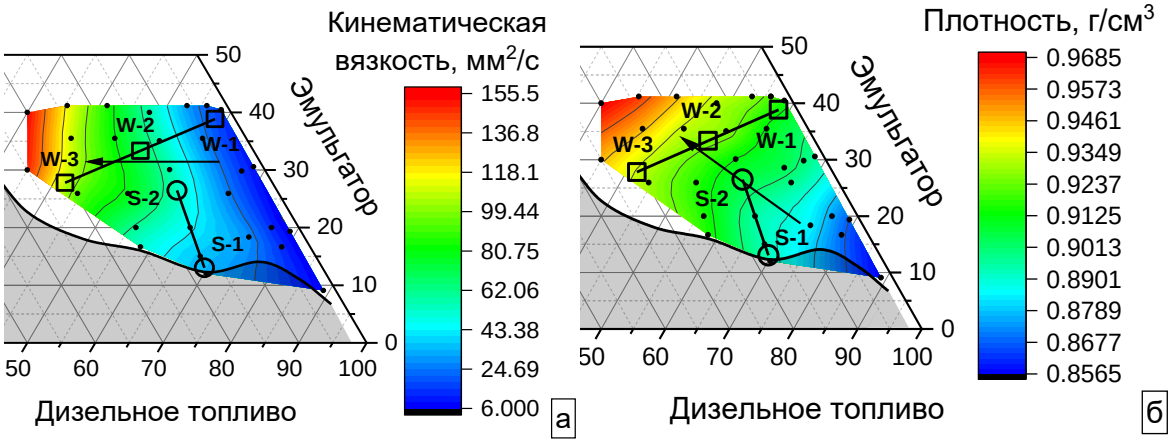


Рисунок 2.2.2.1 – Кинематическая вязкость (а) и плотность (б) микроэмульсий (при 25 °С): градиенты показаны стрелками.

Кинематическая вязкость определялась по ГОСТ 33768-2015 с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде с диаметром капилляров 1,16 и 1,31 мм. Показано, что вязкость микроэмульсий в исследуемой области слабо зависит от концентрации эмульгатора и определяется, в первую очередь, долей водной фазы в них, что подтверждается градиентом вязкости, параллельным линиям постоянной концентрации эмульгатора. Численно кинематическая вязкость возрастает от 6-10 мм²/с (для микроэмульсий с соотношением ДТ/В = 98:2) до 150-160 мм²/с (ДТ/В = 50:50).

Аналогичным образом была представлена зависимость плотности микроэмульсий вода-дизель от их состава (рисунок 2.2.2.1б). В данном случае градиент плотности параллелен линии, соответствующей постоянному соотношению вода/эмульгатор, т.е. плотность микроэмульсий увеличивается с увеличением содержания как воды, так и эмульгатора. Этот результат вполне логичен, поскольку отражает возрастающий вклад компонентов с наибольшей плотностью в общую плотность микроэмульсионной системы.

2.3. Физико-химические свойства микроэмульсионного топлива

2.3.1. Фазовая диаграмма

Для построения фазовой диаграммы использован метод визуального титрования [73,76], при котором образцы смеси дизельного топлива с водой известного объёма и фиксированного соотношения компонентов титровали эмульгатором. В данном разделе под «эмульгатором» всегда подразумевается смесь Неонола АФ 9-6 с 2-этилгексанолом в объёмном соотношении 9:1. Термины «ПАВ» и «со-ПАВ» используются исключительно для Неонола АФ 9-6 и 2-этилгексанола соответственно. Соотношения дизельного топлива и воды (ДТ/В) варьировали следующим образом в объемном отношении: 98:2, 95:5, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80 и 10:90. Концентрация эмульгатора составляла от 0 до 50 об. %. Все эксперименты проводили при температуре 25,0 ± 0,5 °C. Реагенты и лабораторную посуду предварительно уравновешивали в термостатируемой воздушной бане до температуры 25,0 ± 0,5 °C. Температуру образцов измеряли электронным лабораторным термометром LT-300 с диапазоном измерения -50..+300 °C и точностью ±0,05 °C.

В данном разделе под понятием «микроэмульсия вода-в-дизеле» или просто «микроэмульсия» подразумеваются однородные (на макроуровне) оптически прозрачные системы, состоящие из воды, дизельного топлива и эмульгатора, независимо от их структуры на микроуровне.

Фазовое поведение системы вода–нефть–ПАВ обычно представляют в виде тройных диаграмм состояния. В нашем случае используется «псевдотрехкомпонентная» диаграмма, в углах которой находятся вода, дизельное топливо и смесь ПАВ (Неонол АФ 9-6) с со-эмульгатором (2-этилгексанолом) при постоянном соотношении (рисунок 2.3.1.1). Экспериментально определяются однофазная и многофазная области состояния системы, а также граница перехода между ними.



Рисунок 2.3.1.1 – Псевдотрехкомпонентная диаграмма состояния вода–дизельное топливо–Неонол АФ 9-6/2 этилгексанол (9:1) при 25 °С.

При изучении микроэмульсий наибольший интерес представляет однофазная область, богатая дисперсионной углеводородной фазой. Доля воды в таких композициях обычно должна составлять порядка 20-30 % [119], а доля поверхностно-активного вещества (эмульгатора), как наиболее дорогостоящего компонента, должна быть минимальной. Таким образом, исследуется область, ограниченная максимальной долей воды (30-35%) и эмульгатора (около 40%); максимальное соотношение ДТ/В составляет 98:2. В нижней части диаграммы указанная область граничит с кривой фазового расслоения. На рисунке 2.3.1.1 исследуемая область показана пунктирными линиями. Из диаграммы видно, что устойчивые однофазные микроэмульсии в области, богатой ДТ, могут образовываться только при низких концентрациях эмульгатора (8-15 %), что является несомненным преимуществом системы ПАВ–со-ПАВ по сравнению с макроэмульсиями.

2.3.2. Размеры капель дисперсной фазы

Размер капель дисперсной фазы проанализирован с помощью метода динамического рассеяния света и анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Великобритания). Перед подготовкой образцов для измерения размера капель дисперсной фазы дизельное топливо предварительно профильтровано с помощью стального фильтродержателя Swinny (Millipore Corp.) через поливинилиденфторидную мембрану с размером пор 0,22 мкм (Millipore Corp.). Измерения проведены при температуре 28 °С. Методом динамического светорассеяния определены размеры капель дисперсной фазы для двух наборов микроэмульсионных составов. В образцах первой серии «W-1», «W-2» и «W-3» (рисунок 2.3.1.1) соотношение ДТ/ПАВ было постоянным, равным 60:40, доля воды в них составляла 2,9, 16,7 и 30,6% соответственно. Во второй серии образцов «S-1» и «S-2» (рисунок 2.3.1.1) соотношение ДТ/ПАВ было постоянным и составляло 80:20, содержание эмульгатора в образцах составляло 13,0 и 26,5% соответственно. Составы описанных микроэмульсий отмечены соответствующими точками на рисунке 2.3.1.1. Распределение капель дисперсной фазы по размерам и средние гидродинамические радиусы представлены на рисунке 2.3.2.1.

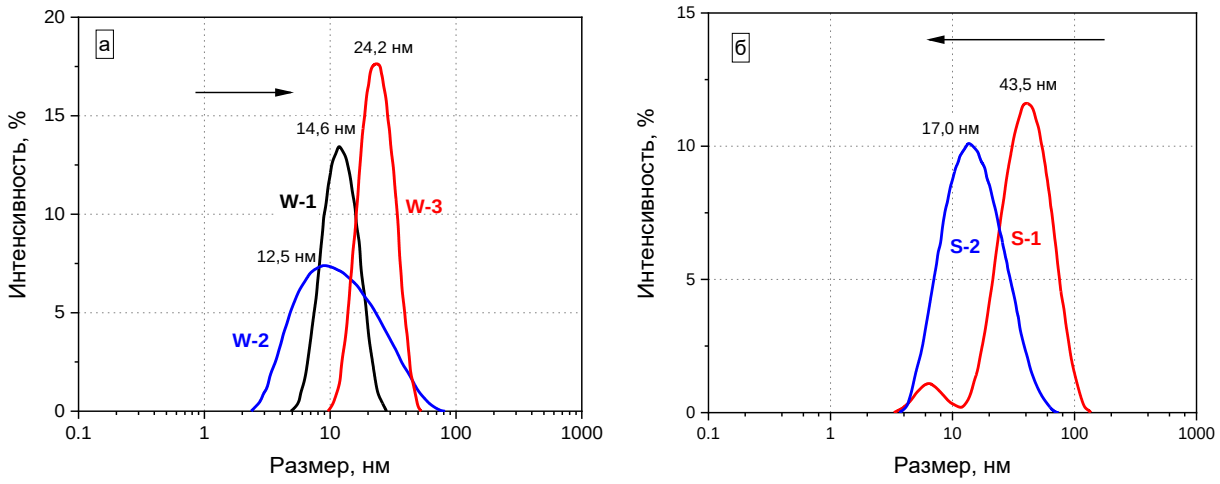


Рисунок 2.3.2.1 – Распределение капель микроэмульсии по размеру (25 °С): стрелки показывают прирост содержания воды (а) и эмульгатора (б)

Результаты, представленные на рисунке 2.3.2.1а, свидетельствуют о том, что средний гидродинамический радиус капель дисперсной фазы практически удваивается при большем содержании воды в микроэмульсиях. Таким образом, увеличение вязкости, как описано выше (рисунок 2.2.2.1а), объясняется большим размером капель, а также большей долей дисперсной (водной) фазы. Для набора образцов «S» (рисунок 2.3.2.1б) более высокая концентрация эмульгатора приводит к уменьшению среднего размера капель дисперсной фазы. Состав S-1, расположенный вблизи границы, разделяющей однофазную область и двухфазную (рисунок 2.3.1.1), имеет наибольший размер капель. Это объясняется тем, что он содержит наименьшее количество эмульгатора. Об этом свидетельствуют и различия во внешнем виде образцов S-1 и S-2. Указанный эффект обусловлен балансом количества молекул ПАВ и воды в системе. Чем меньше размер капель дисперсной фазы, тем больше удельная поверхность раздела фаз и, следовательно, большее количество ПАВ требуется для формирования адсорбционного слоя и эффективной стабилизации дисперсной системы. Таким образом, большее соотношение ПАВ и воды способствует образованию более мелких капель дисперсной фазы.

2.4. Изменение физико-химических свойств микроэмульсий в процессе хранения

Одной из ключевых характеристик топлива является способность сохранять изначальные свойства в процессе хранения [120]. Рассмотрим изменение плотности и динамической вязкости микроэмульсионного топлива на основе дизеля с биодизельными присадками и без, а также биодизеля в течение 30 суток.

Для оценки изменения свойств микроэмульсионного топлива в процессе хранения использовались образцы с различными МЭЖК. Компонентный состав образцов представлен в таблице 2.2.1. МЭЖК приготовлены согласно методике, представленной в исследовании [121]. МЭЖК РМ приготовлено по запатентованной технологии наномембранной фильтрации [122,123].

Плотность рассматриваемых образцов биодизеля составляет 880-935 кг/м^3 при 25 °С. После отстаивания плотность всех образцов биодизеля снижается.

Изменение плотности биодизеля по прошествии 30 суток представлено на рисунке 2.4.2а. Измерения проведены в первый день после приготовления биодизеля и на 30 день. Обозначения приведены, соответственно.

В процессе хранения, происходящие в МЭЖК химические процессы, изменяют его компонентный состав. Анализ компонентов МЭЖК, используемых в качестве биотоплива проводился методом одномерной хроматографии на хроматомасс-спектрометре «Хроматэк Кристалл 5000», оснащенном масс-селективным детектором и капиллярной колонкой HP-1MS (длина – 30 м, вн. диаметр – 0,25 мм, толщина фазы – 0,25 мкм). Анализ образцов выполнялся в режиме линейного программирования температуры. Сбор и обработка данных производилась с применением программного обеспечения системы «Аналитик 3.1», идентификация осуществлялась с помощью стандартных образцов метиловых эфиров и библиотеки масс-спектров NIST. Погрешность воспроизводимости измерений составляет 5 %. Изменение концентрации основных компонентов в составе МЭЖК представлен на рисунке 2.4.1.

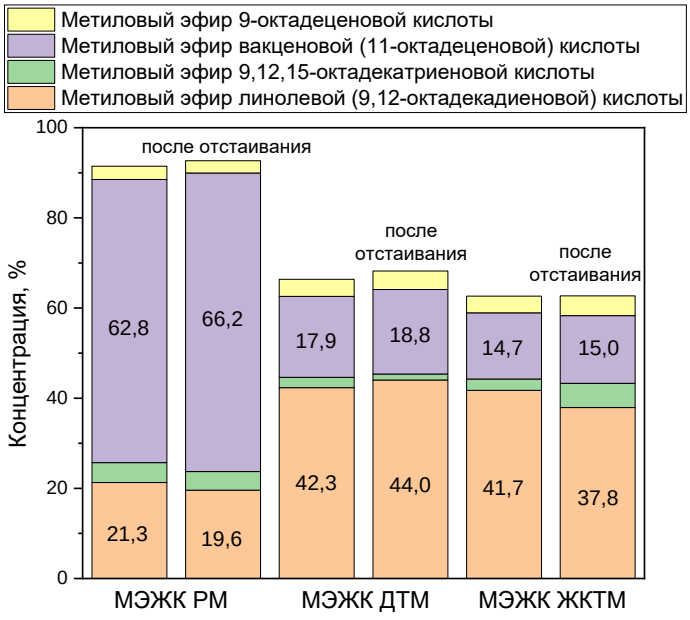


Рисунок 2.4.1 – Содержание основных компонентов в составе МЭЖК до и после отстаивания в течение 30 суток

В связи с изменением концентрации основных компонентов в составе МЭЖК (рисунок 2.4.1), изменяется молекулярная масса МЭЖК. Согласно [124,125] МЭЖК с большей молекулярной массой имеет меньшую плотность. Таким образом, плотность образцов биодизеля изменяется пропорционально изменению концентрации основных МЭЖК в их составе (рисунок 2.4.2а).

На рисунке 2.4.2б представлена плотность микроэмульсионного топлива, измеренная на первые сутки после приготовления (1), после хранения в течение 30 суток (30) и приготовленное с использованием биодизеля после отстаивания в течение 30 суток (30*).

Снижение плотности исследуемых образцов биотоплива (рисунок 2.4.2а) влечет за собой снижение плотности микроэмульсии (рисунок 2.4.2б). Характер изменения плотности после отстаивания аналогичен как для биотоплива, так и для микроэмульсионного состава. При изготовлении микроэмульсионного топлива с биотопливом после отстаивания, плотность итоговой микроэмульсии будет соответствовать плотности микроэмульсии хранившейся в течение 30 суток. Таким образом, показан эффект отсутствия консервационного свойства микроэмульсии при добавлении в нее биотоплива.

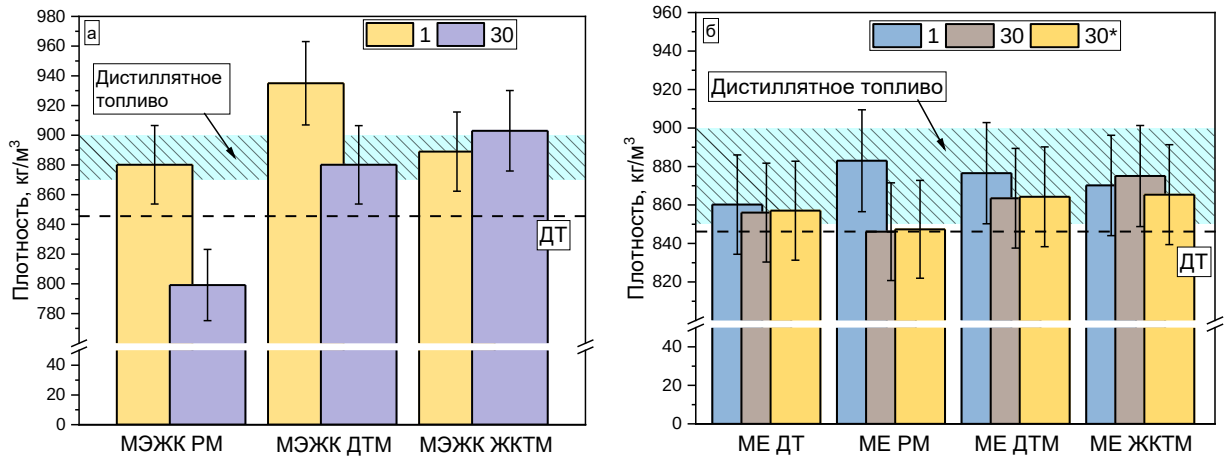


Рисунок 2.4.2 – Изменение плотности исследуемых образцов биотоплива (а) и микроэмульсионного биотоплива (б) измеренное в первые сутки после приготовления (1), после 30 суток отстаивания (30) и приготовленное с использованием биотоплива после отстаивания (30*)

Плотность исследуемых образцов микроэмульсионного топлива выше дизельного топлива, за исключением плотности состава МЕ РМ после хранения (30, 30*). Однако показатели плотности этих составов входят в диапазон дистиллятного судового топлива (850-900 кг/м^3) при 25 °С (ГОСТ Р 54299- 2010; ISO 8217) [43,65]. 8 масс. % добавка МЭЖК в состав микроэмульсии увеличивает плотность не более чем на 3 % (рисунок 2.4.2б).

Динамическая вязкость исследуемых образцов биодизеля и микроэмульсионного топлива представлена на рисунках 2.4.3а и 2.4.3б. Вязкость МЭЖК из рапсового масла больше соответствует вязкости дизельного топлива (рисунок 2.4.3а). МЭЖК из дистиллированного таллового малса и жирных кислот таллового масла по вязкости соответствует вязкости судового дистиллятного топлива (рисунок 2.4.3а).

МЭЖК из дистиллированного таллового масла и жирных кислот таллового масла обладают схожей вязкостью, большей почти в 2 раза чем из рапсового масла. В составе МЭЖК из талловых масел содержаться более вязкие компоненты с большей молекулярной массой.

Вследствие изменения концентрации основных компонентов в составе МЭЖК (рисунок 2.4.1) в процессе его хранения, изменяется молекулярная масса МЭЖК. Согласно исследованиям [46,125,126] с увеличением молекулярной массы МЭЖК увеличивается его вязкость. В соответствии с этим, повышение концентрации метилового эфира вакценовой и линолевой кислоты в составе рапсового МЭЖК, приводит к повышению вязкости на 11,7 % (рисунок 2.4.3а). Повышение концентраций метиловых эфиров в составе биодизеля из дистиллированного таллового масла (рисунок 2.4.1) повышает его вязкость на 12,5 % (рисунок 2.4.3а). Для МЭЖК из ЖКТМ снижение вязкости на 48,6 % происходит из-за снижения концентрации основных метиловых эфиров жирных кислот и значительного снижения концентрации метилового эфира 9,12,15-октадекатриеновой кислоты на 73,4 %.

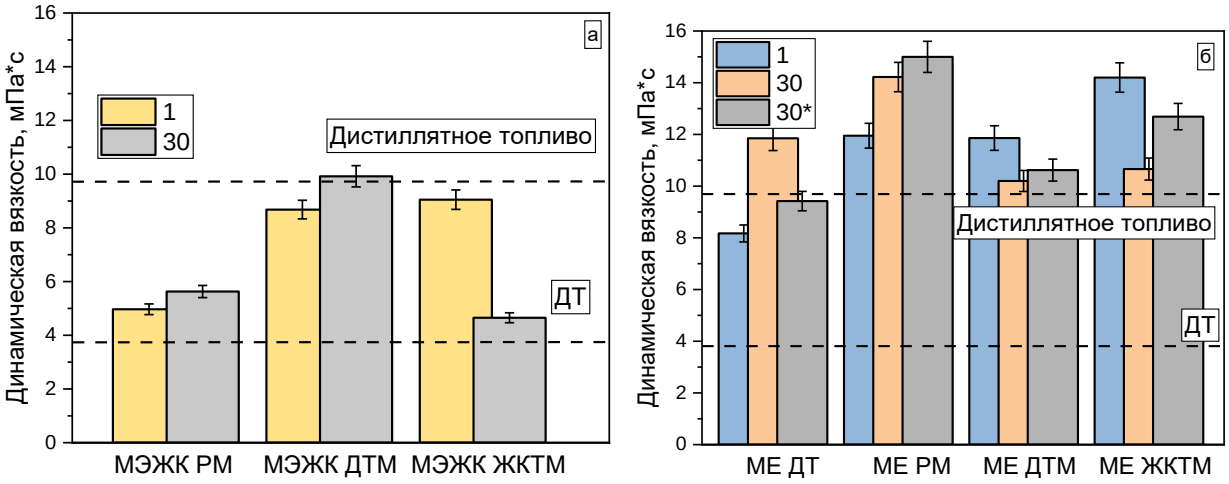


Рисунок 2.4.3 – Результаты измерений динамической вязкости исследуемых образцов биотоплива (а); микроэмульсионного биотоплива (б) в первый день (1), на 30 день (30) и составов, приготовленных с использованием биодизеля после отстаивания (30*)

Микроэмульсии приготовлены с минимальным количеством ПАВ, достаточным для формирования однофазной прозрачной жидкости [112] (таблица 2.4.1). В составах с МЭЖК из талловых масел потребовалось меньшее количество ПАВ из-за содержания «природных ПАВ» в составе самого биодизеля. В качестве таких «природных» ПАВ могут выступать жирные кислоты, кислородосодержащие углеводороды (в том числе спирты, альдегиды) содержащиеся в рассматриваемых образцах биодизеля от 1 % до 2,5 % [86,88,127,128]. Из-за того, что добавляется меньше ПАВ, вязкость микроэмульсионного состава с МЭЖК из дистиллированного таллового масла имеет схожую вязкость с МЕ РМ (рисунок 2.4.3б). После отстаивания вязкость МЕ ДТ и МЕ РМ повышаются, а микроэмульсий с талловым МЭЖК снижается. Предположительно, «природные ПАВ» в составе таллового МЭЖК выступают в качестве со-эмульгаторов, из-за чего повышается растворимость добавленных ПАВ со временем [87].

Исходя из динамической вязкости, все рассматриваемые микроэмульсии больше подходят для использования в качестве альтернативы судовому дистиллятному топливу (рисунок 2.4.3б).

Выводы по второй главе

1. Для микроэмульсионной системы «дистиллированная вода-дизельное топливо-Неонол АФ 9-6/2-этилгексанол» построена псевдотрехкомпонентная диаграмма состояния и определены границы однофазной (микроэмульсионной) и многофазной областей при температуре 25 °С. Выделена однофазная область микроэмульсионной системы ограниченная диапазоном соотношения дизельное топливо/вода от 98:2 до 50:50 и концентрацией эмульгатора 8-40 об. % позволяющая сформировать номенклатуру микроэмульсионных топлив в указанных диапазонах концентраций компонентов.

2. Экспериментально показано, что в исследуемой области (при температуре 25 °С) градиент кинематической вязкости микроэмульсий, вызванный изменением концентрации компонентов в составе, совпадает с линией постоянства концентрации эмульгатора, а градиент плотности параллелен линии постоянства соотношения вода/эмульгатор. Это позволяет напрямую связать физические свойства микроэмульсионной системы с ее химическим составом, что дает возможность прогнозирования свойств однофазных многокомпонентных жидкостей для их практического применения без проведения дополнительных измерений.

3. Установленные реологические характеристики микроэмульсионного топлива на основе дизеля (вязкопластичное поведение по модели Бингама при 25 °С, предел текучести 0,27-0,40 Па, стабилизация динамической вязкости при скоростях сдвига от 80 1/с) позволяют целенаправленно проектировать и оптимизировать топливные системы: полученные данные задают ключевые характеристики текучести рабочих жидкостей (плотность, вязкость, предел текучести) для подбора насосного оборудования и форсунок, расчёта трубопроводов, настройки давления впрыска и условий перекачки, а также определяют необходимость учёта мер по преодолению начального предела текучести при хранении и холодном пуске. В совокупности, полученные результаты открывают перспективы для практического внедрения

микроэмульсионного топлива в дизельных энергетических установках с корректировкой штатной топливной аппаратуры.

4. Вследствие изменений в групповом составе используемых биодизельных присадок в процессе хранения установлено снижение плотности (не более чем на 3 %) и увеличение динамической вязкости (не более чем на 13 %) микроэмульсионного топлива. При этом, все исследуемые составы микроэмульсионного топлива соответствуют по плотности и динамической вязкости дистиллятному судовому топливу – 850-900 кг/м^3 при 15 ℃ и 1,78-9,79 мПа·с при 40 °С согласно ГОСТ Р 54299- 2010 и ISO 8217.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОПЛИВНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Критически важным аспектом хранения является сохранение микроэмульсионного топлива в виде стабильной дисперсии в широком диапазоне температур окружающей среды в течение достаточного времени, прежде чем процесс расслоения начнёт влиять на свойства топлива. Поддержание стабильности микроэмульсии «вода-в-дизельном топливе» особенно важно в странах с холодным или очень жарким климатом, где необходимо обеспечить стабильное состояние топлива при хранении и транспортировке. Однако влияние различных условий окружающей среды, особенно колебаний температуры, на стабильность до сих пор изучено недостаточно, хотя такое влияние может быть весьма значительным.

3.1. Фазовое поведение микроэмульсий в диапазоне температур от -21 °C до 80 °C

Под «термической стабильностью микроэмульсии» или просто «стабильностью микроэмульсии» подразумевается способность топливной композиции существовать в виде однофазной прозрачной жидкости при изменении температуры среды.

Методом длительного термостатирования образцов микроэмульсий при постоянных температурах строились диаграммы состояния микроэмульсий. Было приготовлено пять партий образцов микроэмульсий с фиксированным соотношением ДТ/В (98:2, 95:5, 90:10, 80:20 и 70:30) и различным содержанием эмульгатора в каждой партии. Образцы помещали в стеклянные пробирки, погружали в ванну термостата и выдерживали при определенной температуре не более 5 суток с точностью поддержания температуры ±0,1 °C. Состояние образцов определяли визуально после каждого эксперимента. Результаты для каждой партии наносили точками на график в координатах концентрация эмульгатора – температура. По результатам экспериментального исследования получена карта состояния микроэмульсии, состоящая из ряда точек, отражающих фазовое

состояние микроэмульсий и образующих области с одной, двумя или тремя фазами соответственно. Области фазового состояния микроэмульсии разделены полученными экспериментальными кривыми фазового состояния. Исследования проводились в диапазоне температур от -21 до 80 °С. Для регулирования температуры использовался низкотемпературный жидкостной термостат «Термекс КРИО-ВИС-Т-06-01» (рабочая жидкость – смесь пропиленгликоля с водой в соотношении 50:50).

Построены диаграммы распределения фаз для исследуемых микроэмульсий, на которых определены верхняя (T_1) и нижняя (T_2) точки помутнения, ограничивающие температурный диапазон их существования, в зависимости от содержания эмульгатора. Результаты представлены на рисунке 3.1.1 в виде набора диаграмм с постоянным соотношением ДТ/В. Исследовано пять фиксированных соотношений ДТ/В: 98:2, 95:5, 90:10, 80:20 и 70:30.

Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов о виде и положении кривых T_1 и T_2 на диаграммах. Общей тенденцией является постепенное сужение температурного интервала стабильности микроэмульсий с увеличением в них соотношения вода:дизельное топливо. Наибольший интервал стабильности (до 90 °С) демонстрируют микроэмульсии с наименьшей относительной долей воды (ДТ/В = 98:2, рисунок 3.1.1а). Интервал стабильности образцов с максимальным содержанием воды (ДТ/В = 70:30, рисунок 3.1.1д) в исследуемой области не превышает 50 °С.

Минимальная зафиксированная температура, при которой топливная микроэмульсия существует как однородная система, соответствует температуре помутнения зимнего дизельного топлива, использованного в работе (таблица 3.1.1). Ниже этого предела образование устойчивой однофазной микроэмульсии, по-видимому, невозможно (линия $ТП_Д$ на рисунке 3.1.1). Полученные результаты свидетельствуют о том, что температурная стабильность топливной микроэмульсии как однофазной системы определяется также свойствами дизельного топлива как ее основного компонента.

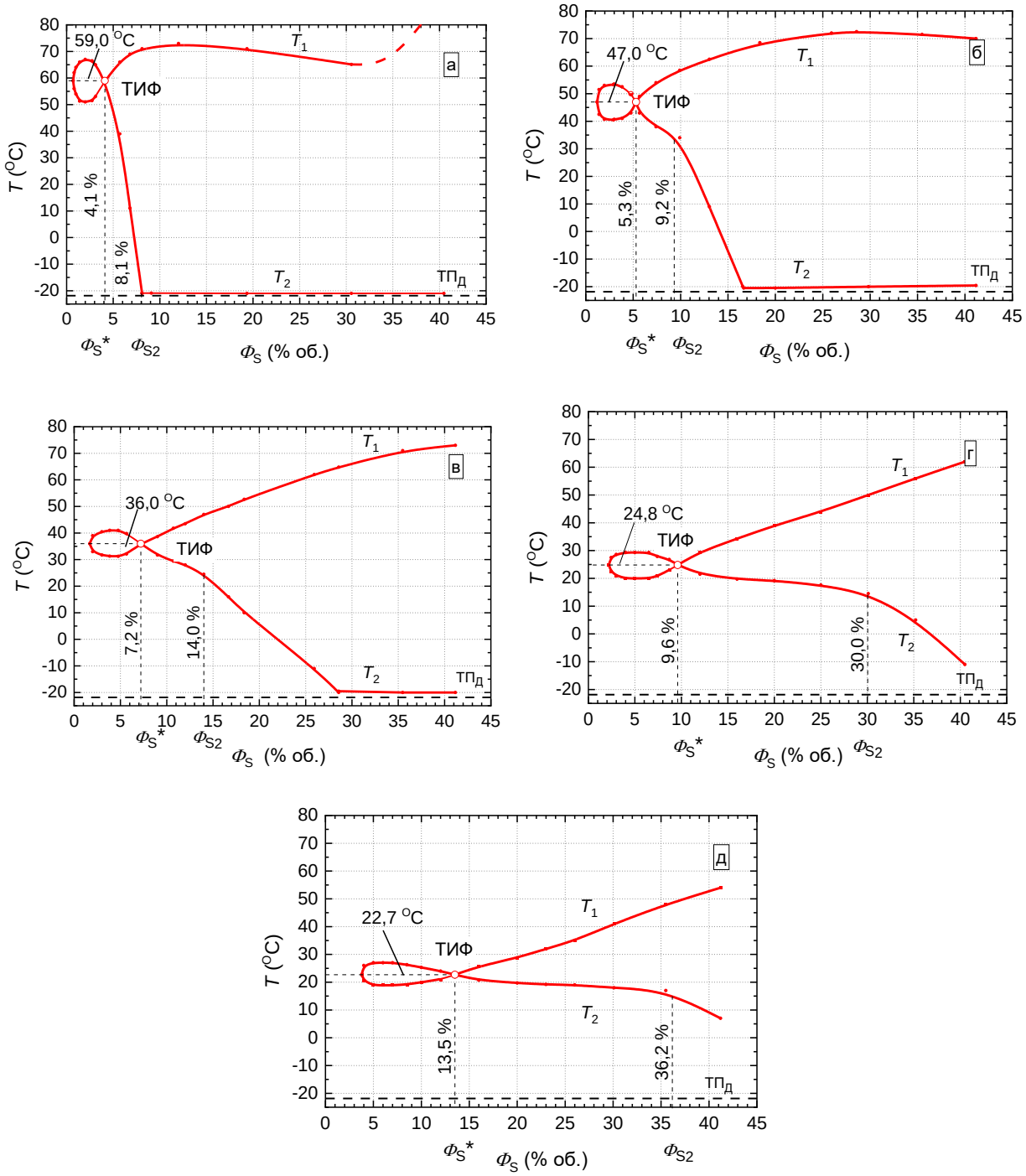


Рисунок 3.1.1 – Диаграммы состояния микроэмульсий «вода-в-дизельном топливе» при различных соотношениях ДТ/В: (а) 98:2; (б) 95:5; (в) 90:10; (г) 80:20; и (д) 70:30. ТИФ – температура инверсии фаз; T_1 и T_2 – верхняя и нижняя точки помутнения соответственно; $ТП_Д$ – температура помутнения базового ДТ; $Ф_S^*$ – концентрация эмульгатора в точке инверсии фаз; $Ф_{S2}$ – концентрация эмульгатора в области резкого падения T_2.

Другим важным моментом является асимметрия кривых T_1 и T_2 относительно температуры инверсии фаз (ТИФ), что особенно актуально для микроэмульсий с низкой относительной долей воды. В этом случае ТИФ значительно ближе к кривой T_1, чем к T_2. Дальнейшее уменьшение соотношения ДТ/В приводит к постепенному снижению ТИФ и кривой T_1, а также к одновременному быстрому изменению кривой T_2, что делает область устойчивости микроэмульсии более симметричной.

Интересно, что максимумы верхней границы кривых температуры помутнения имеют тенденцию смещаться в область более высоких концентраций эмульгатора по мере увеличения относительной доли воды в микроэмульсиях. В исследуемом диапазоне концентраций эмульгатора эти максимумы отчетливо наблюдаются в образцах с соотношением ДТ/В 98:2 и 95:5 (рисунок 3.1.1а, б).

Для дальнейшего анализа на диаграммах выделены характерные области и точки, в которых происходит критическое изменение свойств микроэмульсии.

3.1.1. Точка инверсии фаз и соответствующая концентрация эмульгатора

Значимость этой точки инверсии фаз очевидна из диаграмм. Она показывает нижний предел концентрации эмульгатора (композиции, содержащие поверхностно-активное вещество и со-ПАВ в заданном соотношении), необходимой для получения однофазной микроэмульсии. Результаты, представленные на рисунке 3.1.1, показывают, что уменьшение соотношения ДТ/В смещает ТИФ на диаграмме в сторону более низкой температуры и более высокого соответствующего значения Φ_S^*; таким образом, при изменении соотношения ДТ/В от 98:2 до 70:30 температура инверсии фаз снижается почти на 35 °C (с 59,0 до 22,7 °C), тогда как Φ_S^* возрастает с 4,1 до 13,5%.

Построены кривые зависимости ТИФ и Φ_S^* от $V_W/(V_W + V_D)$, где V_W и V_D – объёмы воды и дизельного топлива соответственно (рисунок 3.1.1.1). Это соотношение не учитывает концентрацию эмульгатора и показывает долю воды только относительно общего количества воды и углеводородов. Таким образом, полученные кривые характеризуют влияние соотношения ДТ/В на положение ТИФ на фазовой диаграмме.

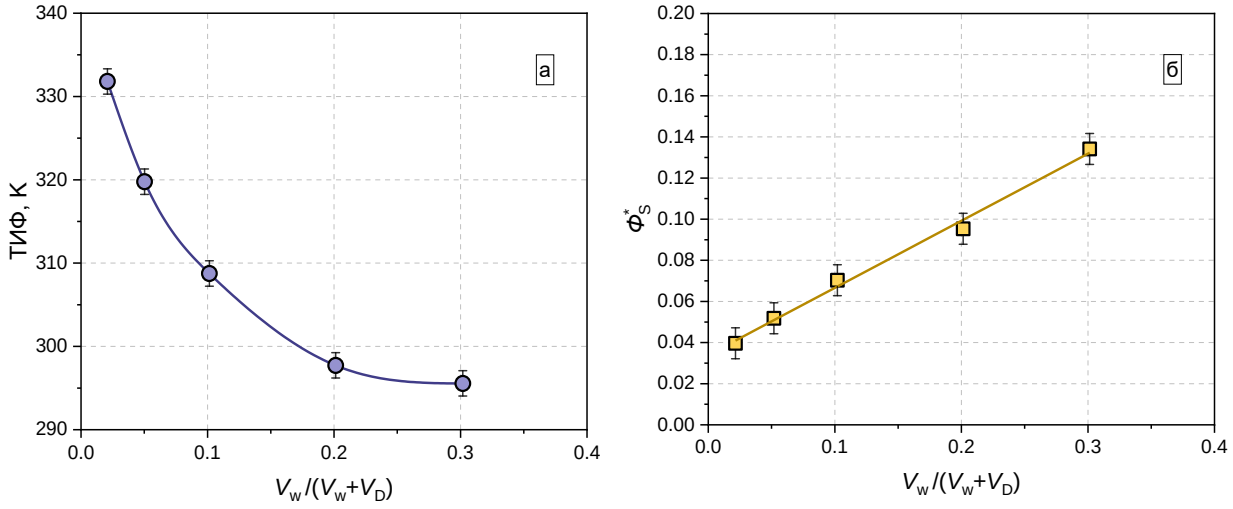


Рисунок 3.1.1.1 – ТИФ (а) и Φ_S^* (б) в зависимости от $V_W/(V_W + V_D)$

Анализ полученных кривых показывает, что в исследуемой системе увеличение относительной доли воды приводит к нелинейному снижению ТИФ (выраженного в градусах К, рис. 3.1.1.1a). Эта зависимость весьма близка к экспоненциальному виду, как

$$\text{ТИФ} = \text{ТИФ}_0 + ab^{(V_W/V_W+V_D)} \quad (3.1)$$

где ТИФ_0 – пороговая температура инверсии фаз, к которой значение этого уравнения приближается при $V_W/(V_W + V_D) \rightarrow 1$; a и b – коэффициенты, значения которых, вероятно, определяются природой и соотношением поверхностно-активного вещества и со-эмульгатора, а также свойствами базового дизельного топлива. В нашем случае мы определили ТИФ_0 = 294,2 К; a = 48,1; b = 4,3 · 10−6 (коэффициент детерминации R^2 = 0,998).

Зависимость Φ_S^* от соотношения $V_W/(V_W + V_D)$ представляет возрастающую линейную функцию (рисунок 3.1.1.1b), которая в исследуемом диапазоне концентраций может быть описана следующим уравнением:

$$\Phi_S^* = c + d\left(\frac{V_W}{V_W + V_D}\right) \quad (3.2)$$

где c и d – коэффициенты, также определяемые величиной и соотношением поверхностно-активного вещества и со-эмульгатора, а также свойствами

дизельного топлива. Было определено, что c = 0,036 и d = 0,323 (коэффициент детерминации R^2 = 0,990).

Полученные уравнения 3.1 и 3.2 могут быть использованы для прогнозирования ТИФ и Φ_S^* в системе вода–дизельное топливо–оксиэтилированный нонилфенол при условии знания коэффициентов в этих уравнениях. Практическое значение точки инверсии фаз в микроэмульсионных топливных композициях заключается в том, что устойчивые микроэмульсии с минимальным содержанием эмульгатора существуют только в области, ограниченного кривыми ТИФ, T_1 и T_2.

3.1.2. Область резкого снижения нижней температуры помутнения микроэмульсии

Эта область соответствует концентрациям эмульгатора, выше которых нижняя точка помутнения исследуемых микроэмульсий резко падает. Этот эффект хорошо виден на диаграммах состояния микроэмульсий (рисунок 3.1.1), где наклон большинства кривых T_2 заметно изменяется с ростом содержания эмульгатора. Концентрация эмульгатора Φ_{S2}, соответствующая такому переходу, в большинстве случаев может быть определена достаточно точно, например, по резкому изменению разности $\partial T_2/\partial \Phi_S$. Кривые схожего вида можно увидеть в некоторых работах, например, [77,79,129], посвященных исследованию фазового поведения систем вода–масло–неионогенное поверхностно-активное вещество в зависимости от температуры. Однако в диссертационном исследовании не удалось найти объяснения этому эффекту. В то же время описаны микроэмульсионные системы, в которых подобные эффекты не наблюдались [58,80,130]. Основываясь на исследованиях Кальвайта [77,79], можно предположить, что в области концентраций Φ_{S2} происходит переход из мицеллярной фазы L_2 в ламеллярную фазу L_α, часто наблюдаемый в таких случаях. По мнению Кальвайта, для некоторых составов микроэмульсий эта фаза может граничить с кривой T_2. Известно, что фазовые превращения в микроэмульсиях сопровождаются резким изменением интенсивных параметров системы, например, вязкости, удельной

электропроводности и т. д. Обращаясь к полученным данным по вязкости микроэмульсий (рисунок 2.3.2.1а), становится ясно, что такие превращения вероятны. Двигаясь вдоль линий, соединяющих составы микроэмульсий с постоянным соотношением ДТ/В, в сторону большей концентрации эмульгатора, можно увидеть интервал с нелинейно растущей вязкостью, как и в случае образцов с соотношением ДТ/В = 90:10 или 80:20. При этом положение этих интервалов на шкале концентраций эмульгатора примерно совпадает с полученными значениями Φ_{S2}. Это может свидетельствовать о возникновении новой жидкокристаллической фазы. Хотя физико-химические механизмы обсуждаемого явления до конца не ясны, оно представляет большой интерес с точки зрения практического применения при получении микроэмульсий. Этот интерес объясняется тем, что выше предела Φ_{S2} возможно получение микроэмульсий с наиболее широким диапазоном термической стабильности.

Анализ диаграмм на рисунке 3.1.1 показывает, что концентрация Φ_{S2}, выше которой температурный диапазон устойчивости микроэмульсий существенно расширяется, существенно зависит от соотношения ДТ/В. Микроэмульсии, содержащие минимальную относительную долю воды (ДТ/В = 98:2), не имеют выраженной области резкого падения T_2. Из рисунка 3.1.1а видно, что в этом случае нижняя температура помутнения быстро снижается сразу после точки инверсии фаз. Во всех остальных случаях наблюдается пропорциональный рост Φ_{S1} с увеличением относительной доли воды в микроэмульсиях.

Полученные результаты проанализированы с точки зрения состава и структуры мицелл. Для этого был введен безразмерный параметр η, численно равный отношению числа молей H_2O (n_W) к числу молей поверхностно-активного вещества (n_S).

$$\eta = \frac{n_W}{n_S} \tag{3.3}$$

Были рассчитаны параметры η для составов микроэмульсий в указанных выше характерных областях и точках: η^* – для точки инверсии фаз; η_2 – для области резкого падения нижней точки помутнения. Параметр η косвенно характеризует

критическую степень набухания мицелл, при которой в микроэмульсиях происходят определённые фазовые или структурные превращения. На рисунке 3.1.2.1 представлена зависимость η от $V_W/(V_W + V_D)$.

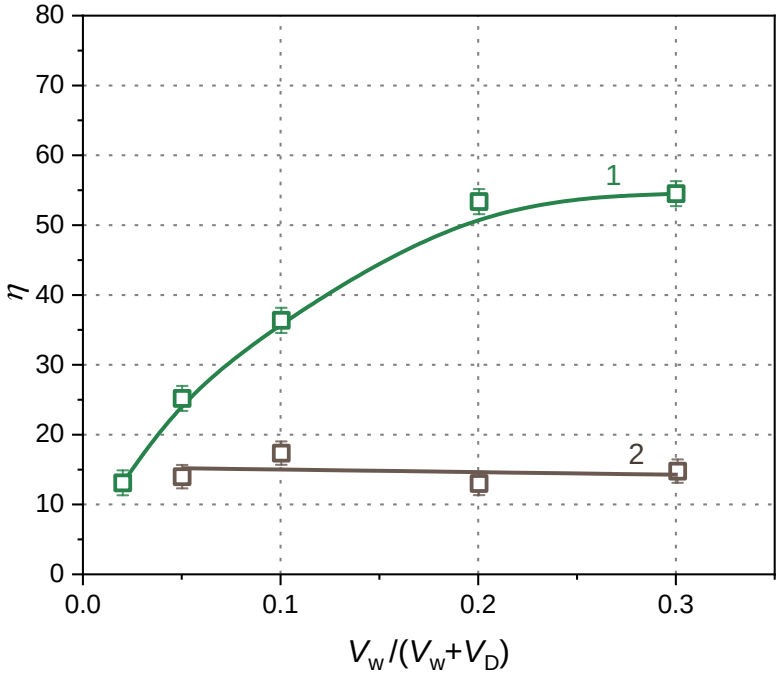


Рисунок 3.1.2.1 – Параметр η в зависимости от $V_W/(V_W + V_D)$: 1, для точки инверсии фаз; 2, для области резкого падения T_2.

Данные показывают, что корреляция сильна для точки инверсии фаз. С увеличением относительной доли воды η изменяется примерно от 15 до 55 молекул воды на молекулу ПАВ. При этом η значительно возрастает только на начальном участке кривой, при относительно низком содержании воды в микроэмульсиях. Затем кривая выходит на плато, и η перестает коррелировать с относительной долей воды. Анализ зависимости η от ДТ/В для области резкого падения нижней точки помутнения показывает интересные результаты. Согласно рисунку 3.1.2.1, полученная корреляция описывается прямой линией, практически параллельной оси абсцисс. Это означает, что указанный эффект не влияет на соотношение ДТ/В и наблюдается во всех случаях, когда на моль ПАВ приходится в среднем около 15 моль H_2O, или около 2,5 молекул H_2O на оксиэтильное звено молекулы ПАВ, при условии, что одна молекула Неонола АФ 9-6 содержит в среднем шесть таких

звеньев. Можно с уверенностью предположить, что эта закономерность свойственна оксиэтилированным поверхностно-активным веществам.

Таким образом, полученные кривые и эмпирические уравнения могут быть использованы для прогнозирования свойств микроэмульсий, приготовленных с использованием неионогенных поверхностно-активных веществ.

3.2. Термическая стабильность топливных и биотопливных микроэмульсий в зависимости от природы и концентрации эмульгатора

3.2.1 Влияние типа со-эмульгатора на термическую стабильность

Для выявления влияния дополнительных поверхностно-активных веществ (со-ПАВ) на температурные интервалы стабильности микроэмульсионных топлив были использованы спирты: изоамиловый спирт, гексанол-1, 2-этилгексанол и нонанол-1. В данных испытаниях соотношение ДТ/В и ПАВ/со-ПАВ составляло 8/2 и 9/1 соответственно. В качестве ПАВ использовался Неонол АФ 9-6. Объемное соотношение эмульгатора в микроэмульсиях изменялось.

При приготовлении микроэмульсий функцию со-ПАВ можно рассматривать по-разному. Согласно широко распространенному мнению, молекулы со-ПАВ, адсорбируясь вместе с молекулами ПАВ на границе раздела, изменяют ее кривизну и способствует образованию более мелких капель дисперсной фазы, что приводит к критическому снижению межфазного натяжения [131–134]. В этом случае, помимо гидрофильно-липофильных свойств, решающее значение имеет геометрический параметр, т. е. стерическая структура молекулы со-ПАВ. Кроме того, существует мнение, что основным фактором является относительная растворимость со-ПАВ в водной и масляной фазах, т. е. со-ПАВ рассматривается только как со-растворитель. В этом случае смачивающая способность масла увеличивается, но та же характеристика для воды уменьшается [8,135]. Более того, со-ПАВ в водной и масляной фазах влияет на распределение ПАВ между ними, обеспечивая изменение фазового поведения системы.

Все вышеупомянутые явления часто рассматриваются с точки зрения их влияния на гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) поверхностно-активного вещества.

Результаты, представленные на рисунке 3.2.1.1, свидетельствуют о том, что для получения микроэмульсий типа «вода в масле» в качестве дополнительных поверхностно-активных веществ могут быть использованы различные спирты со средней длиной алкильной цепи от C_5 до C_9. Однако для этих результатов соотношение ПАВ/со-ПАВ остается постоянным и составляет 9/1, что соответствует низкому содержанию дополнительного поверхностно-активного вещества. Это может быть причиной незначительного влияния дополнительного поверхностно-активного вещества на стабильность микроэмульсии.

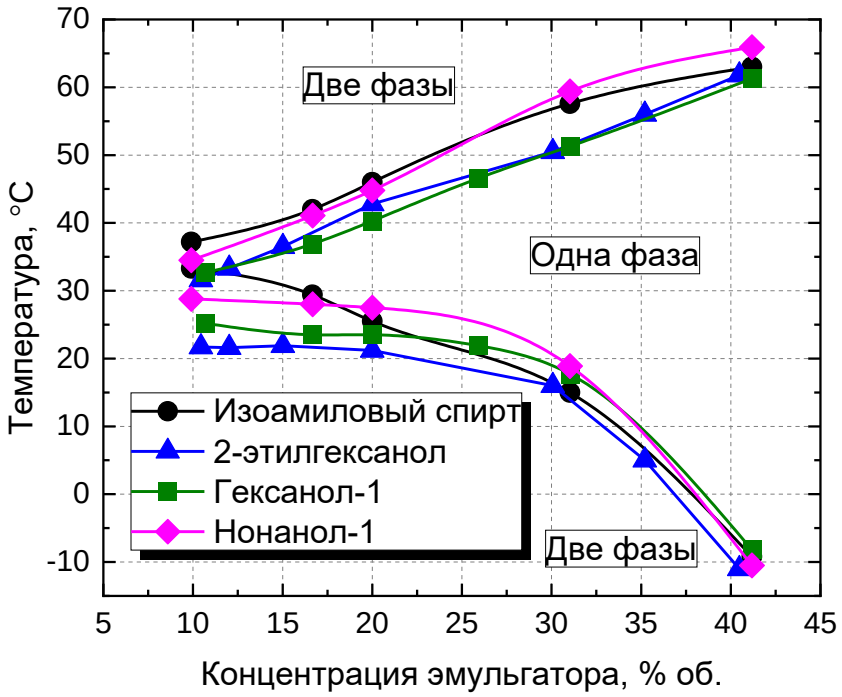


Рисунок 3.2.1.1 – Диапазоны термической стабильности микроэмульсионных топлив в зависимости от концентрации ПАВ и используемого со-ПАВ; ДТ/В = 8/2, ПАВ/со-ПАВ = 9/1; области между одноцветными кривыми характеризуют однофазное состояние микроэмульсий.

Наиболее перспективным является использование 2-этилгексанола в качестве со-ПАВ для приготовления микроэмульсионных топлив по следующим

причинам. Для дизельного топлива использование низших спиртов (изоамилового спирта, гексанола-1) нежелательно, поскольку они снижают температуру вспышки топлива [34,41], что, в свою очередь, влияет на его пожаро- и взрывоопасность [34,41]. Кроме того, низшие спирты обладают высокой летучестью, при хранении и транспортировке рассматриваемых топлив содержание таких со-ПАВ, безусловно должно снижаться. Это влияет на фазовое поведение микроэмульсионного топлива, в том числе на его термическую стабильность. Высшие спирты (например, нонанол-1), как правило, дороже 2-этилгексанола, однако также могут выполнять свою функцию.

3.2.2 Влияние содержания со-эмульгатора на термическую стабильность

Помимо концентрации эмульгатора, соотношение ПАВ/со-ПАВ также влияет на температурные диапазоны стабильности микроэмульсионных топлив. Для изучения этого влияния были приготовлены смеси эмульгаторы с различным соотношением ПАВ/со-ПАВ: 9,5/0,5, 9/1, 8,5/1,5 и 7/3. В качестве поверхностно-активного вещества и со-ПАВ использованы Неонол АФ 9-6 и 2-этилгексанол, соответственно. Соотношение ДТ/В составляет 8/2.

Использование со-ПАВ и варьирование соотношения ПАВ/со-ПАВ позволяют регулировать температурные диапазоны стабильности микроэмульсионных топлив. В частности, при использовании 2-этилгексанола увеличение содержания со-ПАВ приводит к смещению диапазонов термической стабильности микроэмульсионных топлив в сторону низких температур. Однако даже при увеличении концентрации эмульгатора расширения этих диапазонов не происходит (рисунок 3.2.2.1). Это, вероятно, обусловлено снижением ГЛБ эмульгатора с увеличением содержания со-ПАВ. Согласно справочным данным [136], значение ГЛБ для Неонола АФ 9-6 составляет 10,6, тогда как для 2-этилгексанола, определенное по методу Дэвиса, составляет 5,1. Таким образом, значения ГЛБ смеси Неонола АФ 9-6 и 2-этилгексанола в соотношениях 9,5/1, 9/1, 8,5/1,5 и 7/3 составляют 10,3, 10,0, 9,8 и 9,0 соответственно. Влияние ГЛБ на фазовое поведение микроэмульсий в зависимости от температуры известно и

обсуждалось, например, Кальвайтом [77,79]. В этих исследованиях показано явление смещения температурного интервала устойчивости микроэмульсий в сторону более низких температур при увеличении гидрофобности ионогенного поверхностно-активного вещества. Кроме того, нельзя исключить влияние увеличения содержания со-ПАВ на гидрофильно-липофильные свойства дизельного топлива и воды, а также на распределение ПАВ между их фазами.

На рисунке 3.2.2.1 представлены экспериментально определенные диапазоны термической стабильности микроэмульсионных топлив в зависимости от концентрации смеси эмульгаторов при соотношении ПАВ/со-ПАВ 9,5/1, 9/1, 8,5/1,5 и 7/3.

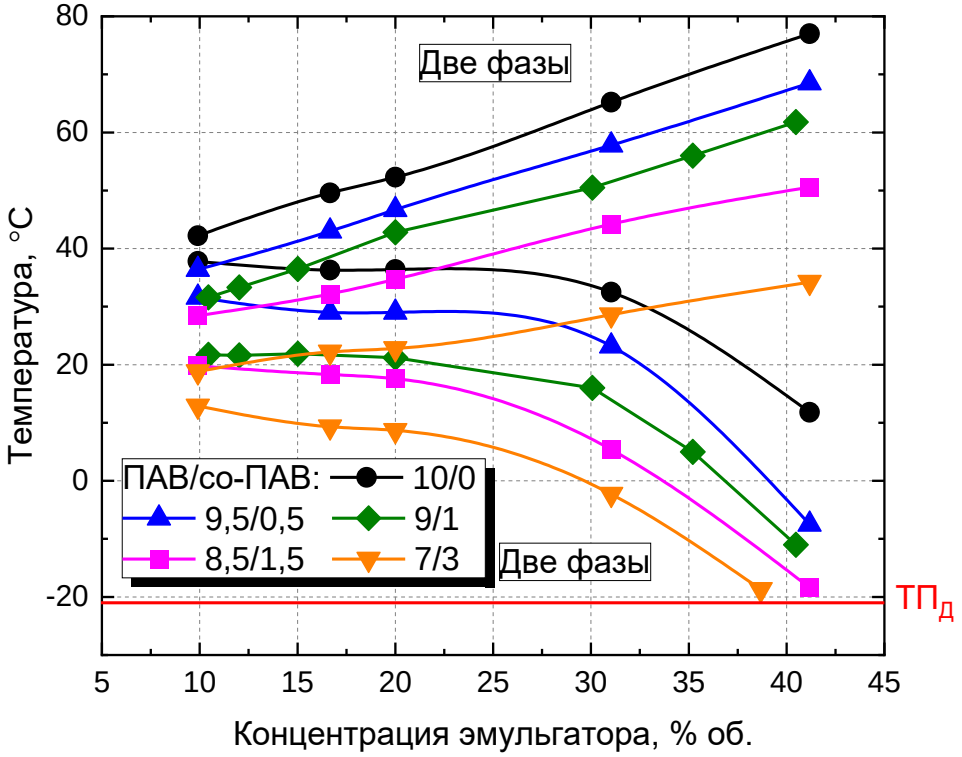


Рисунок 3.2.2.1 – Диапазоны термической стабильности микроэмульсионных топлив в зависимости от концентрации эмульгатора и соотношения ПАВ/со-ПАВ; ДТ/В = 8/2, ПАВ: Неонол АФ 9-6, со-ПАВ: 2-этилгексанол; красная линия обозначает ТП$_Д$ – температуру помутнения зимнего дизельного топлива; области между одноцветными кривыми характеризуют однофазное состояние микроэмульсий.

При концентрации смеси эмульгаторов 10-30 об.% увеличение содержания со-ПАВ до 30 об.% (ПАВ/со-ПАВ = 7/3) приводит к смещению температурного диапазона стабильности микроэмульсий на 25-35°С в сторону низких температур по сравнению с индивидуально используемым Неонолом АФ 9-6 (ПАВ/со-ПАВ = 10/0) (рисунок 3.2.2.1). Рисунок 3.2.2.1 показывает, что при концентрации эмульгатора 10 об.% и соотношении ПАВ/со-ПАВ 8,5/1,5 и 7/3 может быть получена устойчивая микроэмульсия с $ТП_д$, близким к $ТП_д$ зимнего дизельного топлива, использованного в работе. Таким образом, изменение соотношения ПАВ/со-ПАВ является удобным инструментом для управления диапазонами термической стабильности микроэмульсионных топлив типа «вода в масле».

3.2.3 Использование водного раствора соли в качестве дисперсной фазы

При приготовлении микроэмульсионных топлив с использованием в качестве дисперсной фазы водных растворов соотношение ДТ/В составляет 8/2. В качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) используется Неонол АФ 9-6 и 2-этилгексанол в качестве со-ПАВ, соответственно. В качестве базовой жидкости используется водный раствор ацетата аммония с молярными концентрациями 0,1 М, 0,5 М и 1 М.

Такой метод позволяет изменить температурные диапазоны стабильности микроэмульсионных топлив, смещая их в сторону более низких температур без существенного расширения (рисунок 3.2.3.1). Более того, увеличение молярной концентрации соли в растворах влияет на указанный сдвиг диапазонов термостабильности. Этот эффект заключается в уменьшении растворимости неионогенных поверхностно-активных веществ в воде в присутствии солей, проявляющих эффект высаливания, возникающий в результате дегидратации полиоксиэтиленовых цепей молекул поверхностно-активного вещества. Это эквивалентно уменьшению ГЛБ данного поверхностно-активного вещества [74]. Хорошо известно, что растворимость ионогенных поверхностно-активных веществ в воде сильно зависит от температуры и возрастает с ее понижением. Таким образом, охлаждение микроэмульсии обеспечивает переход поверхностно-

активного вещества в водную фазу и отделение масляной фазы, что соответствует более низкой температуре помутнения (T_2). Увеличение молярной концентрации растворов ацетата аммония приводит к противоположному эффекту: растворимость ПАВ в воде уменьшается, что приводит к смещению области термической устойчивости микроэмульсий в сторону низких температур. Примечательно, что минимальная температура существования микроэмульсионного топлива в виде гомогенной системы практически совпадает с температурой замерзания зимнего дизельного топлива, использованного в исследовании (таблица 2.1.1). Эта температура является пороговой, и ниже неё получение стабильного микроэмульсионного топлива, вероятно, невозможно. Природа образующейся в этом случае фазы не установлена, поскольку помутнение может быть обусловлено как распадом микроэмульсии до образования новой жидкой фазы – эмульсии, так и процессом кристаллизации парафинов в дизельном топливе. В любом случае полученные результаты показывают, что термическая стабильность микроэмульсионного топлива как однофазной системы в первую очередь зависит от свойств дизельного топлива как основного компонента.

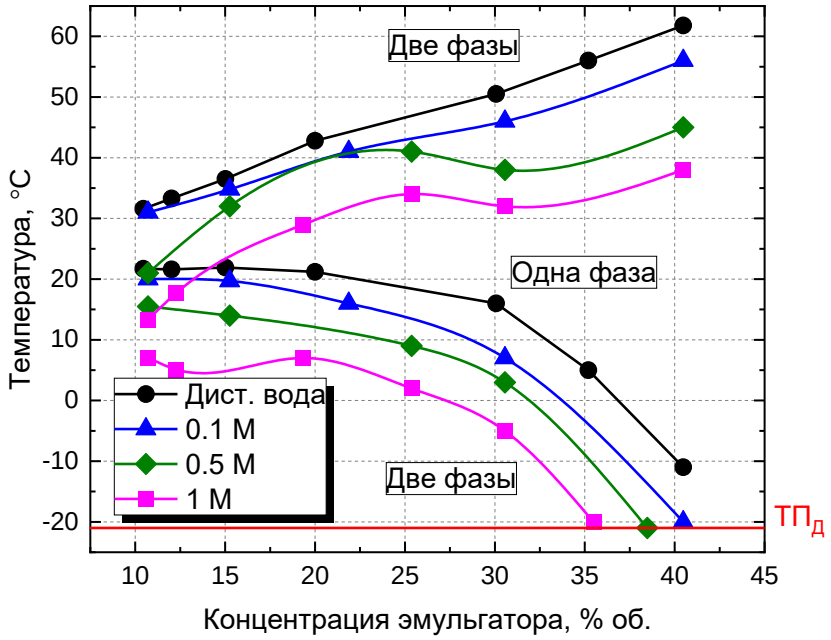


Рисунок 3.2.3.1 – Диапазоны термической стабильности микроэмульсионных топлив W/O с использованием и без использования растворов ацетата аммония в качестве дисперсной фазы в зависимости от концентрации эмульгатора; ДТ/В

(или раствор) = 8/2, ПАВ/со-ПАВ = 9/1; красная линия обозначает $ТП_Д$ – температуру помутнения зимнего дизельного топлива; области между одноцветными кривыми характеризуют однофазное состояние микроэмульсий.

На рисунке 3.2.3.1 показано, что при концентрации эмульгатора 10-25 об.% использование раствора ацетата аммония (1 М) позволяет сместить диапазон термической стабильности микроэмульсионных топлив в сторону низких температур на 15-20°С. При максимальной концентрации эмульгатора около 40 об.% может быть получено микроэмульсионное топливо с температурой помутнения (T_2) = −21 °С, как у зимнего дизельного топлива, использованного в исследовании. Таким образом, использование растворов, приготовленных с использованием минеральных солей, например, аммонийных солей органических кислот, в качестве дисперсной фазы также является удобным способом регулирования стабильности микроэмульсионных топлив типа «вода в масле» в широком диапазоне температур.

Несмотря на всё многообразие минеральных солей, потенциально пригодных для использования в качестве раствора дисперсной фазы, микроэмульсионное топливо для двигателей внутреннего сгорания имеет жёсткие ограничения по составу такого топлива. Очевидно, что минеральные соли, а также соли, содержащие ионы каких-либо металлов, в данном случае непригодны. Это связано с тем, что при их термическом разложении образуется большое количество сажи, которая, как правило, откладывается на стенках камер сгорания. Кроме того, использование соединений, содержащих серу и галогены, нежелательно из-за высокой токсичности и коррозионной активности продуктов их сгорания.

Использование аммонийных солей органических кислот целесообразно, поскольку, как правило, такие соединения хорошо растворяются в воде, увеличивают ионную силу раствора подобно минеральным солям и, что самое главное, не дают сажи при сгорании [137]. Одной из наиболее простых и доступных солей этого класса является ацетат аммония.

3.2.4 Влияние концентрации воды в составе микроэмульсии на термическую стабильность

В качестве другого возможного способа регулирования температурных диапазонов термостабильности предлагается использование различных соотношений ДТ/В, при этом используются соотношения 6/4, 7/3, 8/2 и 9/1, при этом соотношение ПАВ/со-ПАВ составляет 9/1. Идея варьирования соотношения ДТ/В возникла из предположения, что свойства получаемых композиций существенно зависят от содержания воды в микроэмульсии и, следовательно, должны влиять на термостабильность топлива.

Варьирование соотношения ДТ/В позволяет регулировать температурные диапазоны стабильности микроэмульсионных топлив типа «вода-в-масле». В частности, снижение содержания воды в микроэмульсионном топливе типа «вода-в-масле» на 30% способствует значительному расширению температурного диапазона стабильности – более чем в два раза при любых исследованных концентрациях эмульгатора (рисунок 3.2.4.1).

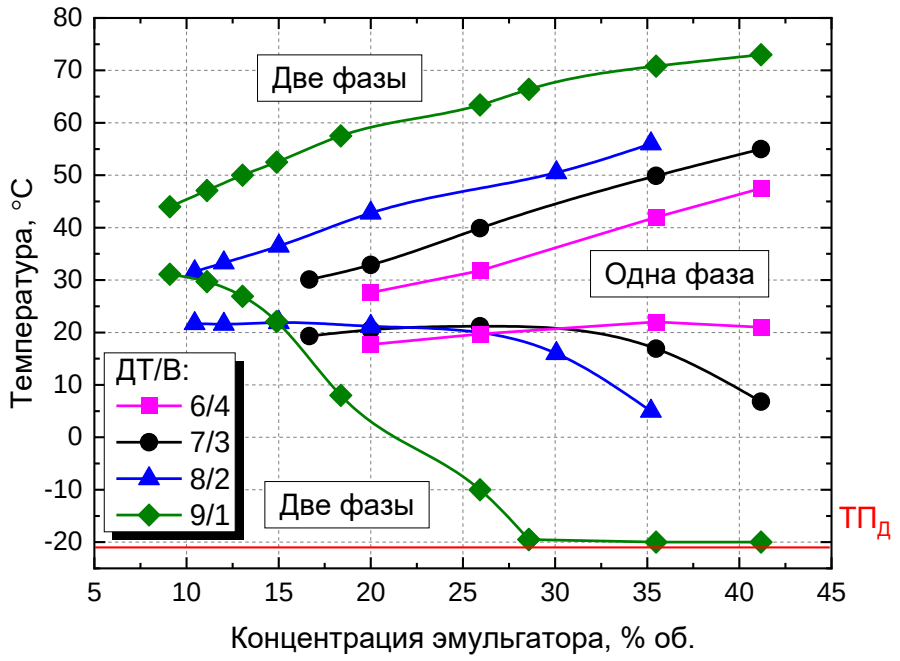


Рисунок 3.2.4.1 – Диапазоны термической стабильности микроэмульсионных топлив в зависимости от концентрации эмульгатора и соотношения ДТ/В; ПАВ/со-ПАВ = 9/1, ПАВ: Неонол АФ 9-6, со-ПАВ: 2-этилгексанол; красная линия обозначает ТП$_Д$ – температуру помутнения зимнего дизельного топлива; области

между одноцветными кривыми характеризуют однофазное состояние микроэмульсий.

По сравнению с другими упомянутыми способами регулирования термической стабильности, данный способ практически не смещает диапазоны в сторону низких температур. Поскольку содержание воды в микроэмульсионном топливе уменьшается, его свойства становятся близкими к свойствам чистого дизельного топлива. Примечательно, что на кривых, характеризующих T_2, уменьшение содержания воды приводит к более резкому падению значений T_2. Рост концентрации эмульгатора лишь усиливает падение T_2. Наконец, при ДТ/В = 9/1 и концентрации эмульгатора выше 28 об.% T_2 достигает критической температуры зимнего дизельного топлива и остаётся постоянной даже с увеличением концентрации эмульгатора. Значения T_1 линейно растут при всех рассматриваемых соотношениях ДТ/В.

На основании анализа кривых T_2, имеющих два выраженных участка, можно сделать следующие выводы. Первый участок относится к низким концентрациям эмульгатора, практически параллелен оси X и характеризует очень слабую зависимость T_2 от концентрации эмульгатора. При дальнейшем увеличении концентрации эмульгатора до определенных высоких значений происходит резкое снижение значений T_2, что характерно для второго участка кривых. Концентрации эмульгатора, соответствующие перегибу кривых T_2, зависят от соотношения ДТ/В и возрастают с увеличением содержания воды. Например, для микроэмульсий с ДТ/В = 9/1 перегиб кривой наблюдается при концентрации эмульгатора 11-13 об.%, а при ДТ/В = 8/2 – при 25-30 об.%. В случае ДТ/В = 7/3 перегиб соответствует 30-35 об.%. Вероятно, эта тенденция распространяется и на микроэмульсии с более высоким содержанием воды. Однако в этом случае перегибы кривых лежат вне исследуемого диапазона концентраций эмульгатора.

В ряде исследований [77–79] обсуждается схожее поведение кривых, рассматривающих фазовое поведение систем вода–масло–неионогенное поверхностно-активное вещество в зависимости от температуры. Однако

объяснений рассматриваемого вопроса не найдено. В то же время существуют микроэмульсионные системы, в которых рассматриваемое явление не наблюдается [58,80]. На основании исследований Кальвайта и др. [77–79] можно предположить, что при концентрации эмульгатора, соответствующей перегибу кривой T_2, начинается переход между мицеллярной фазой L_2 и ламеллярной фазой L_a, обычно наблюдаемый в таких случаях. По данным Кальвайта и др. [77–79], последняя может сближаться с кривой T_2.

Несмотря на неполное понимание физико-химических механизмов рассматриваемых эффектов, это явление представляет большой практический интерес при получении микроэмульсионных топлив. Этот интерес обусловлен тем, что выше перегиба кривой T_2 могут существовать микроэмульсии с наиболее широким диапазоном термической стабильности.

Каяли и др. [58] исследовали микроэмульсионные топлива типа «вода-в-дизельном топливе», приготовленные с использованием неионогенного поверхностно-активного вещества $C_{11}E_3$ и гидрофильных этоксилатов спиртов ($C_{16\text{-}18}E_{140}$ и $C_{18}E_{100}$) в качестве дополнительных поверхностно-активных веществ. На рисунке 3.2.4.2 показано сравнение диапазонов термической стабильности микроэмульсионных топлив, изготовленных командой Каяли, с полученными в настоящем исследовании. Данные в настоящей работе представлены в виде массовых долей для обеспечения корректного сравнения. Выбраны микроэмульсии с соотношением ДТ/В, близким к используемым Каяли и др. [58]. Диапазоны термической стабильности и их положение по температурной шкале сравниваются при определенных концентрациях эмульгатора.

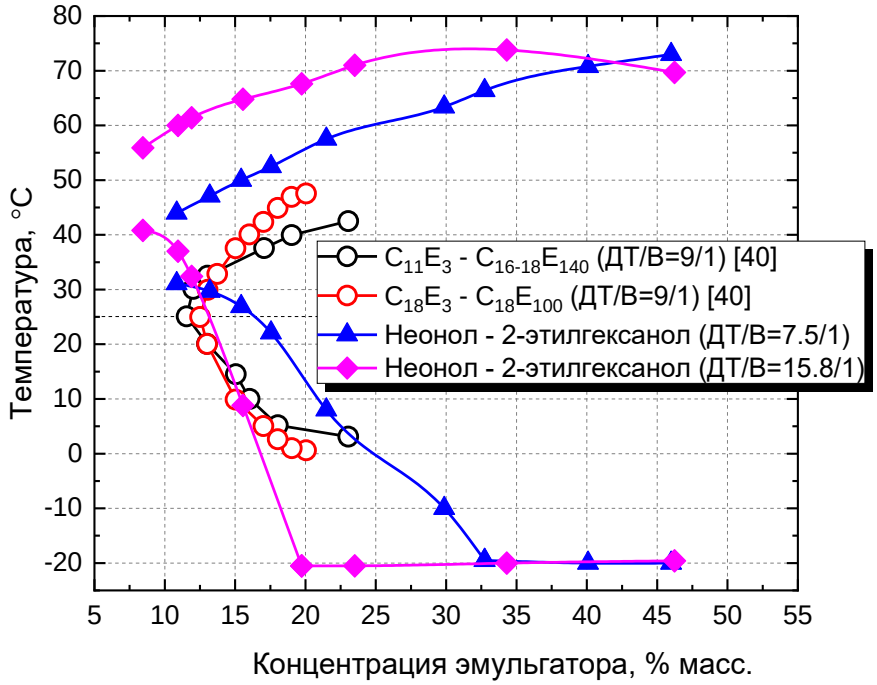


Рисунок 3.2.4.2 – Фазовая диаграмма микроэмульсий вода–дизель–Неонол АФ 9-6–2-этилгексанол (ДТ/В = 7,5/1 и 15,8/1), вода–дизель–$C_{11}E_3$–$C_{16\text{-}18}E_{140}$ (ДТ/В = 9/1)[58] и вода–дизель–$C_{18}E_3$–$C_{18}E_{100}$ (ДТ/В = 9/1)[58].

Сравнительный анализ показывает, что при концентрации эмульгатора 15 масс.% микроэмульсии вода-дизель-$C_{11}E_3$-$C_{16\text{-}18}E_{140}$ стабильны в интервале температур 14,5-34,7 °С, т.е. интервал термостабильности (ИТ) составляет 20,2 °С. Температурный интервал стабильности микроэмульсий вода-дизель-$C_{18}E_3$-$C_{18}E_{100}$ несколько шире и находится в пределах 10,7-37,5°С, т.е. ИТ равен 26,8 °С. Исследуемые микроэмульсии вода–дизельное топливо–Неонол АФ 9-6–2-этилгексанол при одинаковой концентрации эмульгатора имеют следующие интервалы термической стабильности: 27,1–49,9 при ДТ/В = 7,5/1, т.е. ИТ = 22,4 и 11,9-64,2 при ДТ/В = 15,8/1, т.е. ИТ = 52,3. Практически такие же соотношения между D_n для сравниваемых микроэмульсий сохраняются и при других концентрациях эмульгатора. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что исследуемые микроэмульсии имеют близкие характеристики по температурным интервалам термической стабильности.

Интересно, что кривые термостабильности, построенные командой Каяли, смещены в сторону более низких температур по сравнению с кривыми для микроэмульсий вода–дизель–Неонол АФ 9-6–2-этилгексанол. Значения T_2 и T_1 для микроэмульсий вода–дизель–$C_{11}E_3$-$C_{16\text{-}18}E_{140}$ и вода–дизель–$C_{18}E_3$-$C_{18}E_{100}$ при прочих равных условиях ниже, чем значения температуры помутнения для микроэмульсий вода–дизель–Неонол АФ 9-6–2-этилгексанол. Таким образом, микроэмульсии команды Каяли могут применяться при более низких температурах окружающей среды. Однако, как упоминалось выше, диапазоны термостабильности могут быть легко смещены в сторону более низких температур путем увеличения доли со-ПАВ или концентрации соли в дисперсной фазе.

3.3. Температурно-зависимая динамическая вязкость топливных и биотопливных микроэмульсий

3.3.1 Влияние температуры, концентрации воды и биотоплива в составе микроэмульсии на реологические характеристики

На рисунке 3.3.1.1 демонстрируется, что увеличение доли растительной добавки в дисперсионной среде оказывает достаточно умеренное влияние на вязкость микроэмульсий. Несмотря на то, что доля заведомо вязкого компонента увеличивается от 0 до 31,5 об.%, вязкость микроэмульсий увеличивается всего на 10-12 %. Влияние температуры на значения динамической вязкости значительно более заметно для любого количества масла в микроэмульсии. Так, снижение температуры на 10-20 °C увеличивает вязкость в 2-3 раза.

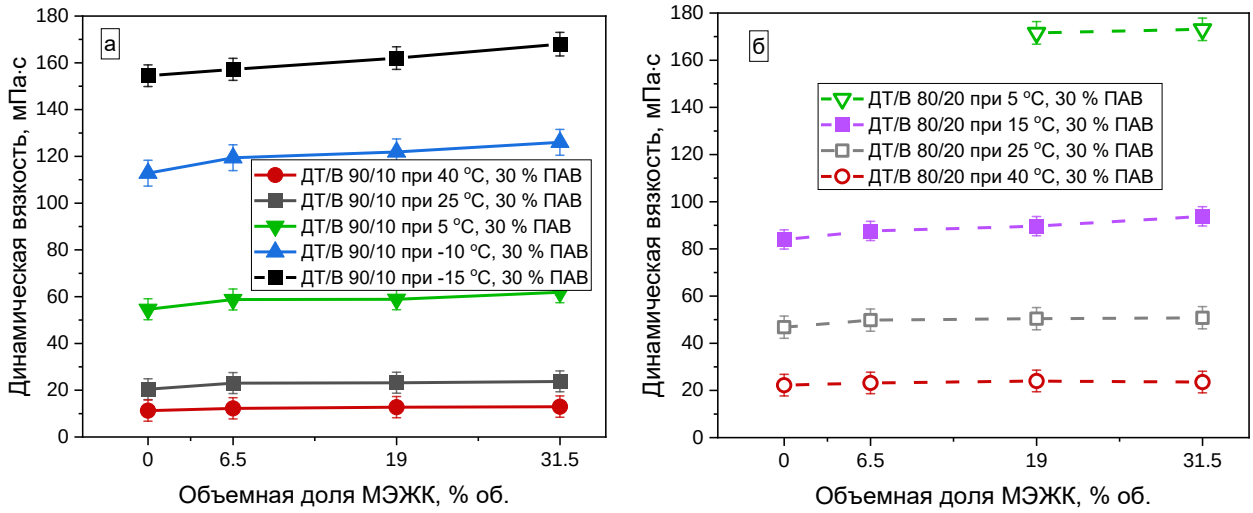


Рисунок 3.3.1.1 – Температурно-зависимая динамическая вязкость МЭ в зависимости от доли МЭЖК в РМ: ДТ/В=90/10 (а), ДТ/В=80/20 (б).

На примере различных составов микроэмульсионного топлива с МЭЖК и без на рисунке 3.3.1.2 показано, что абсолютные значения вязкости при различных температурах линейно возрастают с ростом концентрации эмульгатора (в большинстве случаев). При ДТ/В = 90/10 или ДТ+РМ/В = 90/10, а также 80/20 и увеличении концентрации эмульгатора от 10 до 40 об.% значения динамической вязкости могут увеличиваться более чем в два раза. Примечательно, что если рассматривать зависимости абсолютных значений вязкости тех же составов от общего объемного содержания воды и эмульгатора, то обнаруживаются подобные линейные функции. Этот фундаментальный результат является весьма удобным способом прогнозирования температурно-зависимых вязкостей составов микроэмульсионного топлива с МЭЖК и без. Важно понимать, что добавление большого количества эмульгатора не только неэкономично, но и значительно завышает вязкость. Рациональный выбор концентраций эмульгатора и воды позволит достичь приемлемых значений термической стабильности и вязкости топлив даже без применения внешних сил и дополнительных затрат на другие присадки.

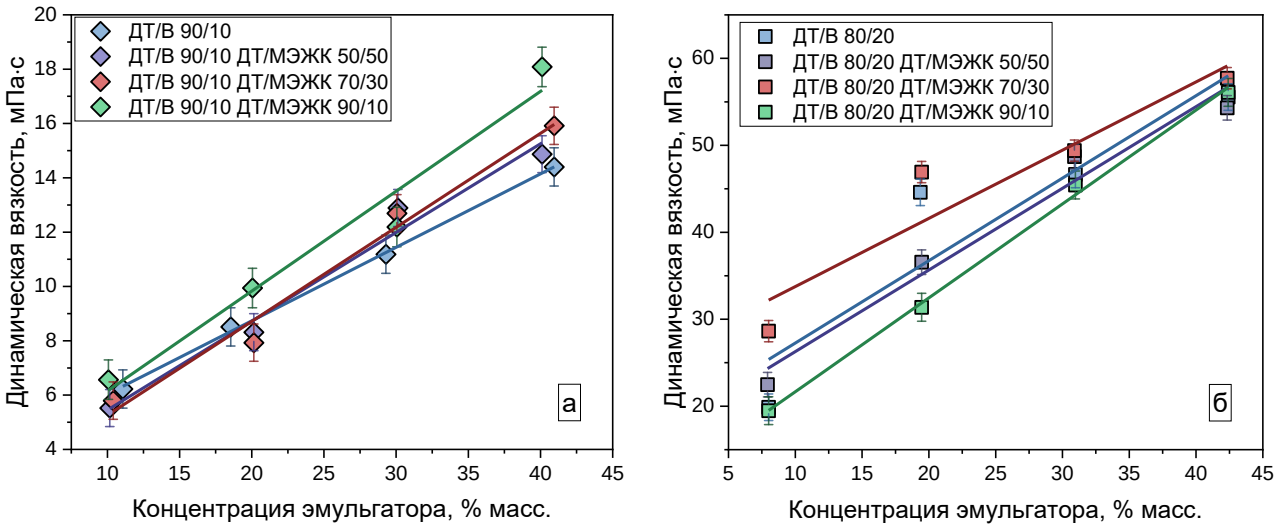


Рисунок 3.3.1.2 – Зависящая от температуры динамическая вязкость МЭ в зависимости от общей доли поверхностно-активных веществ: ДТ/В (или ДТ+РМ/В) = 90/10 при 40 °С (а); ДТ/В (или ДТ+РМ/В) = 80/20 при 25 °С (б); линиями обозначены линейные тенденции роста вязкости при увеличении концентрации эмульгатора.

На рисунке 3.3.1.3 подробно рассмотрены масштабы влияния температуры на изменение вязкости различных составов микроэмульсионного топлива с МЭЖК и без, с учетом изменения доли воды и МЭЖК, а также концентрации эмульгатора. В рассматриваемых многокомпонентных системах (с добавлением МЭЖК или РМ и без них) постепенное снижение температуры приводит к увеличению вязкости по экспоненциальному закону. Типичные экспоненциальные функции представлены на рисунке 3.3.1.3. Сравнение полученных зависимостей для микроэмульсий и дизельного топлива показывает, что в области низких температур для микроэмульсий характерен резкий рост вязкости при снижении температуры ниже определенных значений, которые, в свою очередь, при прочих равных условиях зависят от содержания эмульгатора в микроэмульсии: чем меньше его содержание, тем ниже температура, при которой происходит резкое увеличение вязкости. В то же время вязкость дизельного топлива в этих диапазонах показывает весьма незначительную температурную зависимость, весьма близкую к линейно убывающей. Наблюдаемые особенности реологического поведения

микроэмульсий можно объяснить следующими причинами. Во-первых, изменение состава дисперсионной среды, то есть добавление поверхностно-активного вещества к дизельному топливу, приводит к изменению его реологических свойств с изменением температуры. Во-вторых, структурным фактором, подразумевающим, что структура микроэмульсий может быть представлена широким спектром фазовых состояний – от маловязких фаз со сферическими агрегатами до высоковязких жидкокристаллических фаз, также зависящих от температуры. Последний фактор в данном случае, вероятно, является доминирующим.

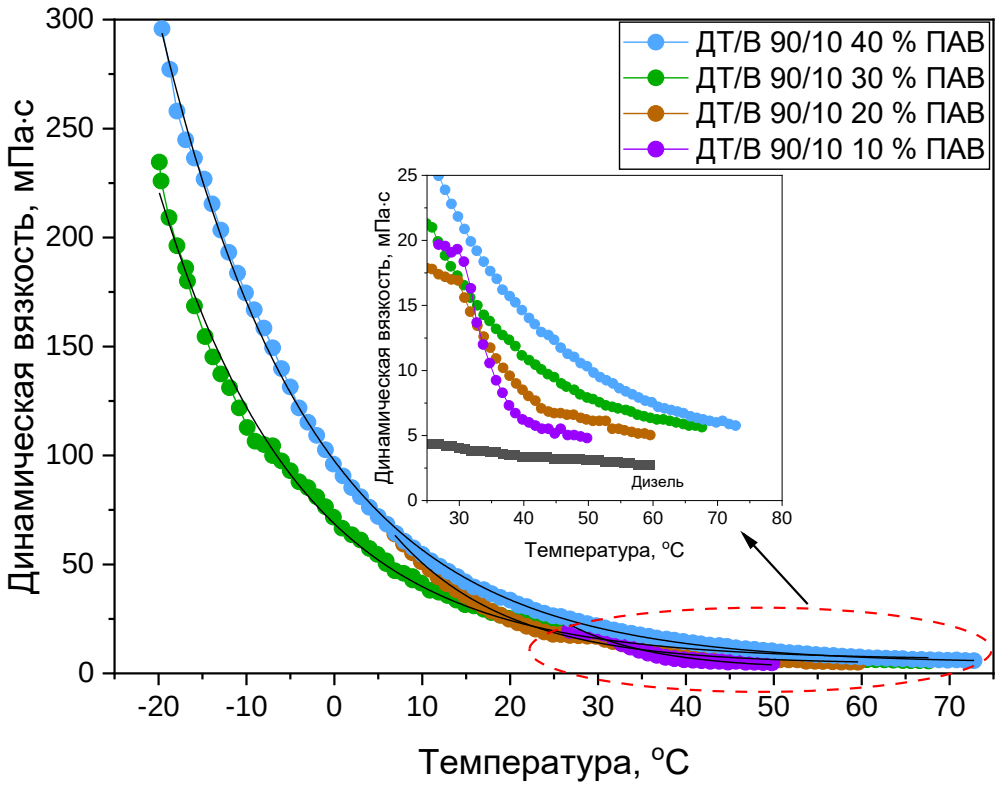


Рисунок 3.3.1.3 – Динамическая вязкость МЕ в зависимости от температуры: Д/В=90/10; черные кривые обозначают экспоненциальные тенденции снижения вязкости при росте температуры.

На рисунке 3.3.1.3 увеличенная часть графической зависимости вновь демонстрируют влияние изменения концентрации эмульгатора на температурно-зависимые значения вязкости. Аналогичный вывод заключается в том, что при прочих равных условиях вязкость увеличивается с увеличением концентрации

эмульгатора. Кроме того, на этих увеличенных фрагментах показана абсолютная вязкость зимнего дизельного топлива, основного компонента микроэмульсий, что позволяет понять масштаб экспоненциального роста вязкости микроэмульсиооных топлив с МЭЖК и без, с понижением температуры, обусловленного совместным воздействием воды, эмульгатора и МЭЖК.

3.3.2 Структура капель дисперсной фазы. Практическое применение результатов

Проведен предварительный анализ полученных результатов по реологии структуры капель дисперсной фазы составов микроэмульсионного топлива с МЭЖК и без. Для этого использовано уравнение (3.4), предложенное Томасом [138], для описания вязкости микроэмульсий (η_r), отнесенной к вязкости дисперсионной среды со сферическими агрегатами в дисперсной фазе.

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\Ф + 10{,}05\Ф^2 + 2{,}73 \cdot 10^{-3} e^{16{,}6\Ф}, \qquad (3.4)$$

где η_r – относительная вязкость, Ф – показатель фракции дисперсной фазы.

Результаты, представленные в качестве примера на рисунках 3.3.2.1а и 3.3.2.1б и отражающие обобщенные тенденции для всех исследованных составов, позволяют сравнить измерения вязкости в данном исследовании с теоретическими значениями, предсказанными уравнением (3.4) из исследования [138]. Измеренные значения вязкости достаточно близки к теоретическим только в диапазоне температур от примерно 25°C до 50°C. Это, предположительно, означает, что в этом диапазоне температур дисперсная фаза всех исследованных микроэмульсий представлена в виде сферических агрегатов (рисунок 3.3.2.1в, 3.3.2.1г). В остальной части температурного интервала существования микроэмульсий (рисунок 3.3.2.1в, 3.3.2.1г) дисперсная среда, скорее всего, состоит из частиц формы, отличной от сферической, с постепенным переходом в различные жидкокристаллические фазы.

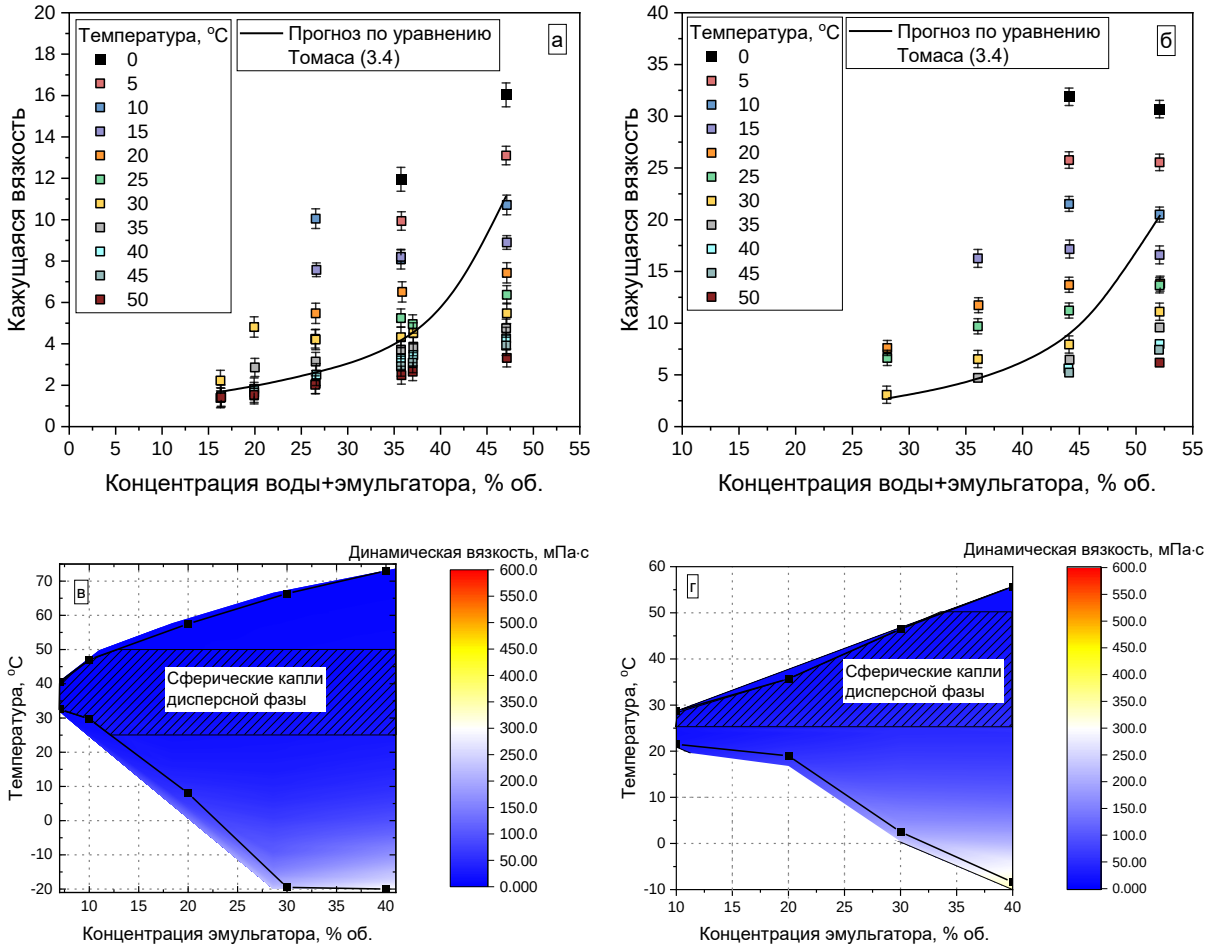


Рисунок 3.3.2.1 – Относительная вязкость микроэмульсий при различных температурах в зависимости от суммарной доли воды и эмульгатора: ДТ/В = 90/10 (а); ДТ+МЭЖК/В = 80/20, ДТ/МЭЖК = 50/50 (б); условные границы вязкости, в пределах которых дисперсная фаза микроэмульсий существует в виде сферических агрегатов: ДТ/В = 90/10 (в); ДТ+МЭЖК/В = 80/20, ДТ/МЭЖК = 50/50 (г).

Полученные результаты по реологическому поведению будут иметь важное практическое значение в рамках оптимизации состава микроэмульсионных топлив для эксплуатации в различных климатических условиях [16,139–141]. Также эти результаты могут быть применены при выборе гидравлических жидкостей для конкретного применения [142], композиций для нефтегазовой промышленности в качестве рабочих жидкостей [143,144], в том числе для повышения нефтеотдачи пластов [145–147], а также при производстве эффективных агрохимикатов

(пестицидов и удобрений) за счет оптимизации компонентного состава для настройки реологического поведения и термической стабильности [148].

Выводы по третьей главе

1. Измерена термическая стабильность микроэмульсионных топлив типа «вода-в-масле». Изучено влияние различных спиртов, концентрации ацетата аммония, соотношений ПАВ/со-ПАВ и ДТ/В. В ходе испытаний образцы микроэмульсионного топлива были стабильны при температурах от 73 до -21°С, т.е. до температуры замерзания зимнего дизельного топлива, использованного в работе. Температурная универсальность микроэмульсионного топлива делает его конкурентоспособным при сравнении с зимним дизельным топливом и позволяет применять такое топливо в экстремальных климатических условиях.

2. Использование растворов ацетата аммония в качестве дисперсной фазы, варьирование соотношений ПАВ/со-ПАВ и ДТ/В позволяют управлять диапазоном термической стабильности микроэмульсионных топлив. При уменьшении соотношения ПАВ/со-ПАВ диапазон термической стабильности смещается зону низких температур. Увеличение соотношения ДТ/В позволяет расширить диапазон термической стабильности, а использование аммонийных солей способствует как увеличению, так и смещению диапазонов термостабильности микроэмульсионного топлива. Предложенное решение открывает широкие возможности для создания топливных композиций с заданными эксплуатационными характеристиками, что особенно важно для транспортной отрасли и сельского хозяйства, двигатели и энергетические установки которых функционируют в различных климатических условиях.

3. Присутствие МЭЖК в микроэмульсиях в количестве до 50% относительно общего количества дизельного топлива мало влияет на верхние температуры помутнения микроэмульсий T_1. Однако добавки МЭЖК вызывают смещение нижних температур помутнения T_2 в сторону более высоких температур, тем самым сужая общий интервал термической устойчивости микроэмульсий. При переходе

от ДТ/МЭЖК = 90/10 к 50/50 диапазон сокращается в среднем на 10-15°С. Таким образом, полученные результаты позволяют разрабатывать микроэмульсионные топлива с прогнозируемыми температурными характеристиками, учитывая возможность использования МЭЖК при сохранении требуемых эксплуатационных параметров. Это особенно важно для регионов с переменным климатом, а также при необходимости сезонной адаптации топливной композиции.

4. Температурно-зависимая вязкость микроэмульсионного топлива с МЭЖК и без линейно увеличивается с ростом концентрации МЭЖК, воды и ПАВ. Влияние температуры на значения динамической вязкости является значительно более заметным при любом количестве МЭЖК в микроэмульсии. Так, снижение температуры на 10-20 °С увеличивает вязкость в 2-3 раза. Понимание зависимости вязкости топлива от состава и температуры позволяет оптимизировать работу топливной аппаратуры энергетических и двигательных установок.

5. Характер зависимости вязкости топливных микроэмульсий от температуры существенно отличается от товарного дизельного топлива. Он имеет ярко выраженную экспоненциальную форму с резким ростом вязкости при понижении температуры, а уменьшение доли эмульгатора приводит к смещению кривой вязкости в сторону низких температур. На основании экспериментальных данных и теоретических расчетов с использованием уравнения Томаса [138], описывающего изменение вязкости микроэмульсий со сферическими каплями дисперсной фазы в зависимости от их объемной доли, для образцов дизельных (ДТ/В 90/10) и биодизельных (ДТ+МЭЖК/В 80/20, ДТ/МЭЖК 50/50) микроэмульсий выявлены области существования в координатах «температура–концентрация эмульгатора». Данный подход, основанный только на реологических свойствах, может быть полезен как дополнительный метод мониторинга вязкости при изменении температуры среды и концентрации эмульгатора, который помогает контролировать качество топлива и его стабильность в процессе хранения и эксплуатации. Такой мониторинг особенно важен для профилактики преждевременного загустения или расслоения микроэмульсионного топлива.

ГЛАВА 4. ТЕПЛОМАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ КАПЕЛЬ ТОПЛИВНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Во многих типах энергетических установок, работающих на жидком топливе, капли распыленного потока топлива сталкиваются со стенкой. Например, в дизельных двигателях внутреннего сгорания с непрямым впрыском столкновение капель топлива со стенками неизбежно. Более того, тенденция миниатюризации в настоящее время является общей для проектирования двигателей в целом. Всё это делает особенно важным понимание и надёжное прогнозирование взаимодействия отдельных капель топлива с нагретой поверхностью [149]. Обычно обсуждается несколько практических вопросов [149–152], касающихся различных сценариев взаимодействия капель жидкого топлива со стенкой в двигателе внутреннего сгорания. Во-первых, если осажденные на стенках камеры сгорания капли топлива не полностью испаряются и, следовательно, не сгорают, двигатель демонстрирует меньшую эффективность работы, выделяя при этом несгоревшие углеводороды, особенно на стадии прогрева двигателя [150]. Во-вторых, взаимодействие капель со стенкой может привести к вторичному распылению топлива вблизи стенок. Вторичные капли и их пары формируют мелкодисперсный аэрозоль в камере сгорания, что, в свою очередь, способствует однородному распределению топливовоздушной смеси. В последствии это позволяет ускорить испарение топлива и сделать его более равномерным, что улучшает смесеобразование в камере сгорания [151]. В-третьих, в двигателях с непосредственным впрыском топлива и наддувом испарение топлива при взаимодействии со стенкой камеры сгорания может привести к образованию горячих точек газовой фазы вблизи стенки камеры сгорания, что может привести к деструктивному эффекту, называемому «супердетонацией» [152]. Экспериментальные исследования взаимодействия капель топлива со стенкой актуальны также в связи с необходимостью развития существующих и создания новых математических моделей, более детально описывающих процессы.

4.1. Влияние природы и концентрации эмульгатора на времена фрагментации капель топливных микроэмульсий в зависимости от температуры поверхности взаимодействия

Исследование характеристик взаимодействия капли с поверхностью проводилось на лабораторном стенде, представленном на рисунке 4.1.1.

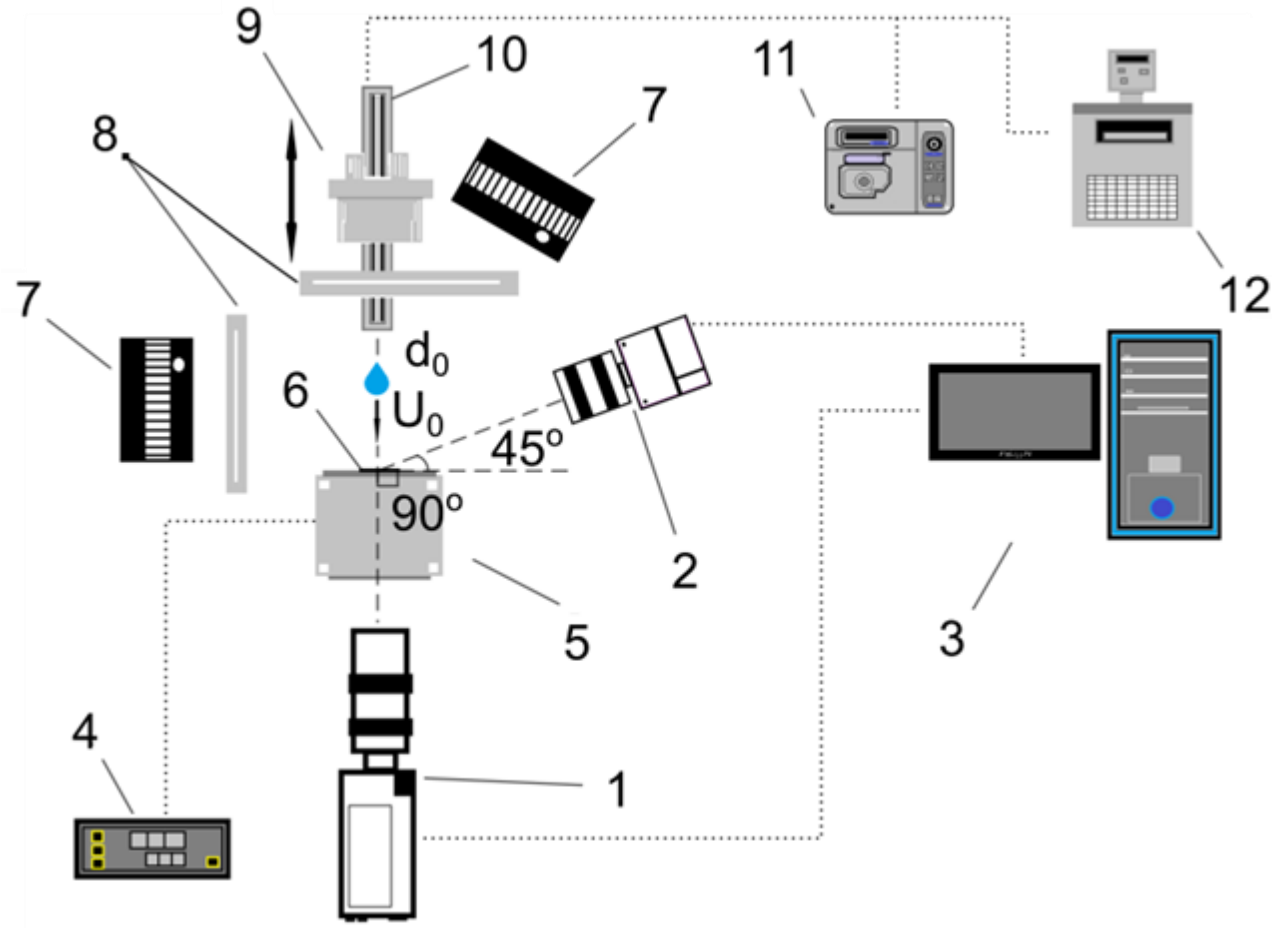


Рисунок 4.1.1 – Лабораторный стенд: 1 – КМОП-видеокамера для получения вида снизу, 2 – КМОП-видеокамера для получения вида сбоку, 3 – ПК, 4 – Блок управления нагревательным элементом, 5 – Нагревательный элемент, 6 – Подложка, 7 – Система прожекторов, 8 – Диффузор, 9 – Термостатируемая ячейка, 10 – Модуль линейного перемещения, 11 – Перистальтический насос, 12 – Криостат.

Капля исследуемого топлива (начальный диаметр капли $d_0 \approx 2$ мм, температура 25 °C) генерировалась при помощи перистальтического насоса (11) и опускалась на подложку (6), с начальной скоростью капли $u_0 \approx 0$ м/с. Эксперимент

проводился на круглой зеркально отполированной подложке (6) из стали марки 12Х17 (AISI 430) диаметром 1 см. Поверхность подложки имеет линзообразную форму с радиусом кривизны менее 0,5 мм. Такая форма обеспечивает удержание капли на подложке во время пленочного кипения, т.е. в области регистрации. При таких условиях воздушный зазор между подложкой (6) и поверхностью нагревательного элемента (5) имеется только вблизи края подложки. Неравномерное распределение температуры по поверхности подложки (6) не превышает ±5 °C. Температура поверхности подложки T_0 изменяется в диапазоне 30-500 °C.

Основными элементами испытательного стенда являются нагревательный элемент мощностью 1,8 кВт с точностью измерения температуры ± 1 °C, металлическая подложка, перестальтический насос (LongerPump BT100-1F с заданным объемом дозирования-0,01 мл), система освещения с рассеивателем (два светодиодных прожектора GSVITEC MultiLED QT и блок управления GSVITEC MultiLED G8 с регулируемой мощностью прожекторов), ПК и две высокоскоростные КМОП-видеокамеры: Phantom Miro M110 (частота кадров 300 кадров/с, разрешение 1280 × 720 пикселей) для съемки сбоку и Phantom Miro M310 (частота кадров 11 000 кадров/с, разрешение 512 × 512 пикселей) для съемки снизу. В качестве температуры поверхности подложки до взаимодействия T_0 используется значение, указанное на контроллере температуры нагревателя.

Для приготовления микроэмульсии используются следующие компоненты: дизельное топливо (ДТ) (EURO, класс 3, зимнее, согласно ГОСТ Р 52368–2005); дистиллированная вода (В) с удельной проводимостью не более 5 мкСм/см; поверхностно-активное вещество – Неонол АФ 9-6, ПЭГ-6 нонилфениловый эфир (ТУ 2483-077-05766801-98, ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия); со-поверхностно-активное вещество – 2-этилгексанол (промышленного назначения, российский государственный стандарт ГОСТ 26624-2016), изоамиловый спирт (реактив, российский государственный стандарт ГОСТ 5830-79) и нонанол-1 (реактив, Merck). В таблице 4.1.1 показан состав смесей приготовленных образцов.

Исследуемое микроэмульсионное топливо стабилизируется эмульгатором, представляющим смесь поверхностно-активного вещества и со-поверхностно-активного вещества; объемное соотношение поверхностно-активного вещества/со-поверхностно-активного вещества (ПАВ/со-ПАВ) = 9/1. Анализ размера капель в микроэмульсиях проводился методом динамического рассеяния света с использованием анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания).

Таблица 4.1.1 – Компонентный состав исследуемых многокомпонентных топлив

Со-ПАВ	Отношение ДТ/В	Отношение ПАВ/со-ПАВ	Концентрация смеси эмульгаторов, % об.
2 – этилгексанол (2-Е)	80/20	9/1	11,8
Нонанол-1	80/20	9/1	11,8
Изоамиловый спирт	80/20	9/1	11,8
Средний размер капель дисперсной фазы, нм	Отношение ДТ/ПАВ	Отношение ПАВ/со-ПАВ	Концентрация воды, % об.
12,5 (состав W-1)	60/40	9/1 (2-Е)	2,9
14,6 (состав W-2)	60/40	9/1 (2-Е)	16,7
24,2 (состав W-3)	60/40	9/1 (2-Е)	30,6

Экспериментально определены временные характеристики взаимодействия капли топливной микроэмульсии (МЕ) с нагретой поверхностью, а именно: t_1 – время существования капли МЕ в состоянии Лейденфроста (с) и t_2 – время

фрагментации капли МЕ в состоянии Лейденфроста (с). На основании этих данных сделаны выводы о влиянии природы и свойств эмульгатора на характеристики нагрева, испарения и взрывного распада капель МЕ. Кроме того, экспериментально измерены минимальные температуры кипения пленки (МТКП) капель исследуемых топлив.

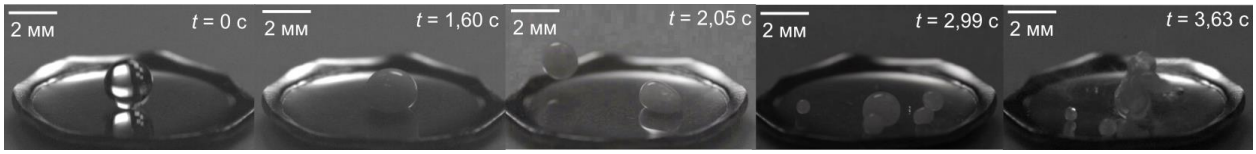


Рисунок 4.1.1 – Характерные кадры фрагментации, интенсивного парообразования и вскипания капли топливной микроэмульсии при взаимодействии с нагретой поверхностью в состоянии Лейденфроста, T_0 = 425 °C

Результаты взаимодействия капли микроэмульсионного топлива с нагретой поверхностью при начальной скорости капли u_0 близкой к 0 м/с, представленные ниже на рисунках зависимости $t_1(T_0)$ и $t_2(T_0)$, получены путем усреднения не менее пяти опытов в идентичных условиях. Погрешность измерения временных характеристик зависит от частоты дискретизации видеозаписей. Среднеквадратичное отклонение t_1 и t_2 не превышает 0,08 с.

4.1.1 Характеристики взаимодействия капли с поверхностью при разных свойствах эмульгатора

Анализ влияния свойств эмульгатора на характеристики распада капель МЕ проводился с использованием таких со-ПАВ, как нонанол-1, 2-этилгексанол и изомиловый спирт с длиной углеродной цепи 9, 8 и 5 соответственно. Известно, что чем длиннее углеродная цепь, тем выше температура кипения углеводорода. Также известно, что спирты с меньшей длиной углеродной цепи лучше растворимы в водной фазе микроэмульсий, в данном случае это изоамиловый спирт. Спирты с большей длиной углеродной цепи (нонанол-1 и 2-этилгексанол) лучше растворимы в масляной фазе. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что существенного влияния добавления различных свойств со-ПАВ не обнаружено.

Однако, если учесть, что температура кипения нонанола-1 (213 °С) выше аналогичного параметра для 2-этилгексанола (184,6 °С), то вполне закономерно большее время существования капли МЕ, стабилизированной нонанолом-1 (рисунок 4.1.1.1).

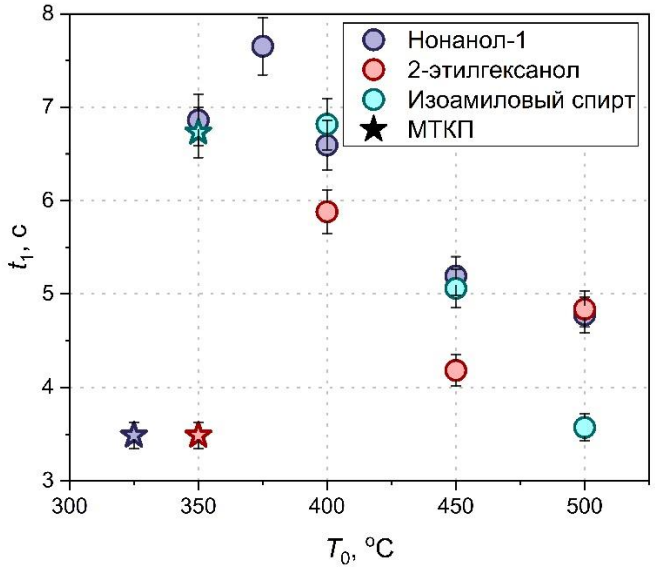


Рисунок 4.1.1.1 – Время существования (t_1) капли МЕ с добавлением различных вспомогательных поверхностно-активных веществ в зависимости от температуры стенки (T_0)

Чем выше температура кипения компонентов МЕ, тем больше времени требуется для прогрева капли до условий интенсивного испарения. При этом различия во временах существования (t_1) заметны только при нагревании до 400 °С. Важно отметить, что поскольку изоамиловый спирт лучше растворим в водной фазе, являющейся низкокипящим компонентом МЕ, то, предположительно, температура кипения низкокипящей водной фазы должна, следовательно, увеличиваться. Эти изменения выражаются в близости времен существования капли (t_1) МЕ с добавлением изоамилового спирта и МЕ с другими со-ПАВ. Испарение водной фазы в этом случае начинается с некоторой задержкой, что обусловлено ее более высокой температурой кипения. В целом, изменения времени существования капель МЕ при добавлении рассматриваемых со-ПАВ можно считать незначительными. Отметим, что при использовании различных со-ПАВ

значения МТКП капель МЕ при их кондуктивном нагреве могут изменяться (рис. 4.1.1.1). Распад капель МЕ с добавлением изоамилового спирта характеризуется многократным паффингом (частичным разрушением исходной капли вследствие испарения) [153] и струйным расщеплением (отрывом струи жидкости при дроблении, вызванном интенсивным испарением) [154] и, как следствие, образованием наибольшего количества вторичных капель [153–155]. Капли МЕ с добавлением 2-этилгексанола распадаются слабо, преобладает испарение (выглядящее как вспенивание) без дробления. Дробление капель МЕ с добавлением нонанола-1 умеренное.

Определены времена фрагментации капель МЕ с добавлением различных со-ПАВ в зависимости от температуры стенки T_0 (рисунок 4.1.1.2).

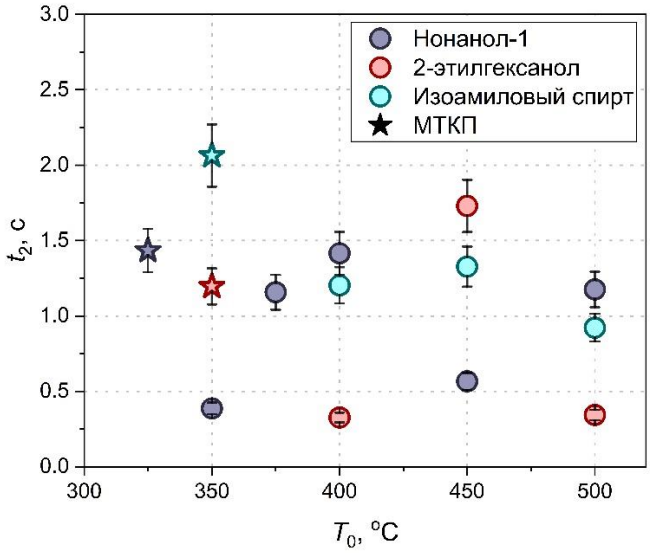


Рисунок 4.1.1.2 – Время фрагментации капель МЕ с добавлением различных со-ПАВ в зависимости от температуры стенки

Измеренные времена фрагментации характеризуют нестабильность процессов паффинга и струйного дробления. Однако выявленная нестабильность для всех рассмотренных соединений представляет функцию, близкую к синусоидальной. Как правило, в проведенных опытах фрагментация длится не более 2 секунд. При этом не установлены заметные тенденции в зависимости времени фрагментации t_2 от температуры стенки T_0 (рисунок 4.1.1.2). Также не

выявлены закономерности в зависимости времени фрагментации от свойств используемых со-ПАВ, а именно длины углеродной цепи и температуры кипения спиртов.

4.1.2 Зависимость характеристик испарения от размера капель дисперсной фазы

Исследовано влияние размера микрокапель дисперсной фазы на временные характеристики испарения и взрывного разрушения капель МЕ при преимущественно кондуктивном нагреве (рисунок 4.1.2.1). Методом динамического рассеяния света установлено, что с ростом содержания воды от ~3 об.% до ~30 об.% размер капель дисперсной фазы увеличивается в два раза – примерно с 12 нм до 24 нм. Увеличение содержания воды способствовало снижению значений МТКП от 425 °С до 300 °С (рисунок 4.1.2.1).

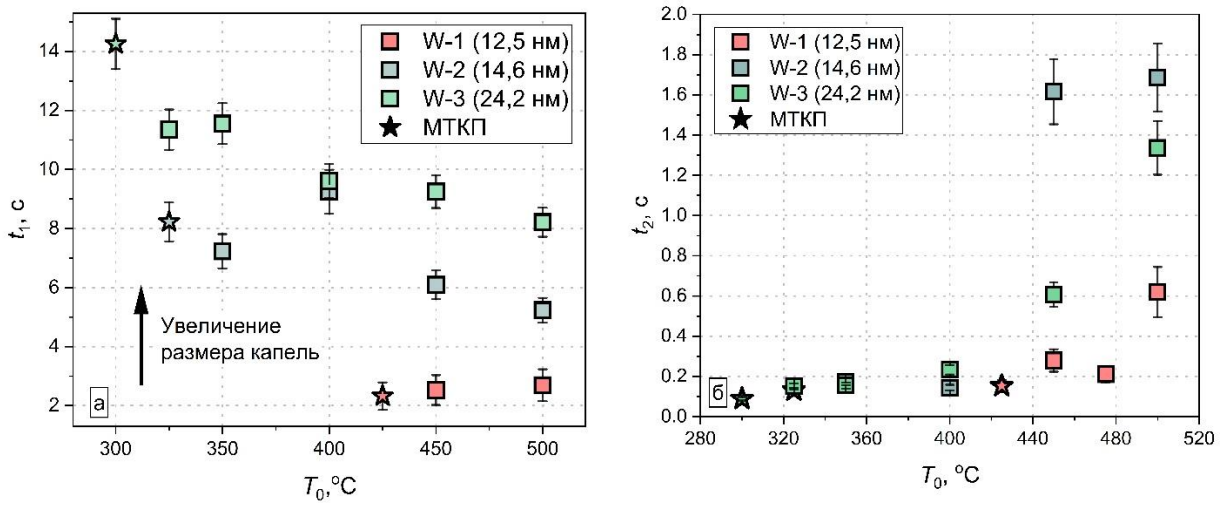


Рисунок 4.1.2.1 – Время существования (а) и время фрагментации (б) капель МЕ с различными размерами частиц дисперсной фазы в зависимости от температуры стенки

Кроме того, времена существования капель МЕ в состоянии Лейденфроста увеличиваются с ростом содержания воды в 4-7 раз. Последнее, вероятно, связано с тем, что для прогрева большего объема воды требуется больше времени, а для ее испарения – больше подвода тепла. С ростом температуры нагрева времена

существования капель МЕ в состоянии Лейденфроста уменьшаются (рисунок 4.1.2.1а), а времена их фрагментации (распада) увеличиваются (рисунок 4.1.2.1б).

Показано, что при размере капель дисперсной фазы около 15 нм (состав W-2) наиболее интенсивно реализуется взрывной процесс распада – паффинг и микровзрыв. При этом только при данном размере частиц дисперсной фазы явление микровзрыва наблюдалось при кондуктивном нагреве в диапазоне температур, соответствующем режиму пленочного кипения, т.е. 300-500 °С.

При кондуктивном нагреве капель МЕ при температурах 300-425 °С начинается пленочное кипение. При этом, как правило, на завершающей стадии нагрева происходит интенсивное испарение с/без взрывного распада. В подавляющем большинстве случаев (до 90%) частичное разрушение капли (паффинг) происходит за счет заполнения локального объема капли водяным паром, что приводит к схлопыванию отдельных пузырьков через некоторое время; число пузырьков в этот момент не превышает 5-8 (рисунок 4.1.1). Наблюдаются также случаи, когда внутри капли микроэмульсии частицы дисперсной фазы равномерно разбухают по всему объёму, образуя большое количество паровых пузырьков. Однако эти пузырьки, как правило, коагулируя и далее взрываясь, не разрушают целостность окружающей сплошной фазы; фрагментации не наблюдается. Визуально процесс аналогичен образованию пены. При этом размер исходной капли увеличивается в 1,5-2,5 раза (рисунок 4.1.2.2).

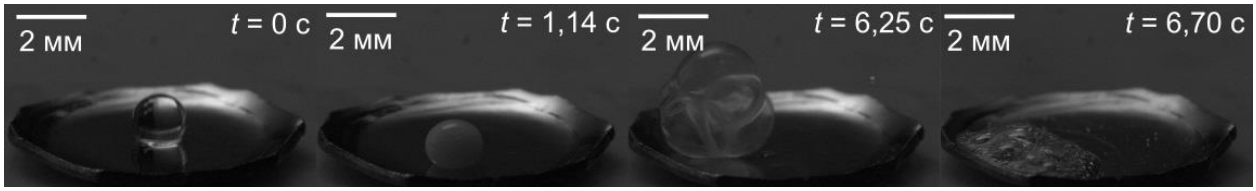


Рисунок 4.1.2.2 – Характерные кадры вспенивания капли топливной микроэмульсии при взаимодействии с нагретой поверхностью

4.1.3 Характеристики соударения капли с поверхностью в зависимости от концентрации эмульгатора

При анализе результатов соударения капли с поверхностью, установлено, что взаимодействие капли микроэмульсионного топлива может происходить в рамках трех режимов: растекание, дробление (распад), отскок. Действие сил инерции, вязкости и поверхностного натяжения приводит к различным исходам взаимодействия, сопровождающимся специфическими особенностями термодинамических процессов.

Наиболее интересным, с точки зрения практического применения, является режим дробления (рис. 4.1.3.1). При реализации этого режима изначальная капля распадается на большое количество вторичных фрагментов. На практике в ДВС такой режим будет способствовать интенсификации зажигания воздушно-топливной смеси.

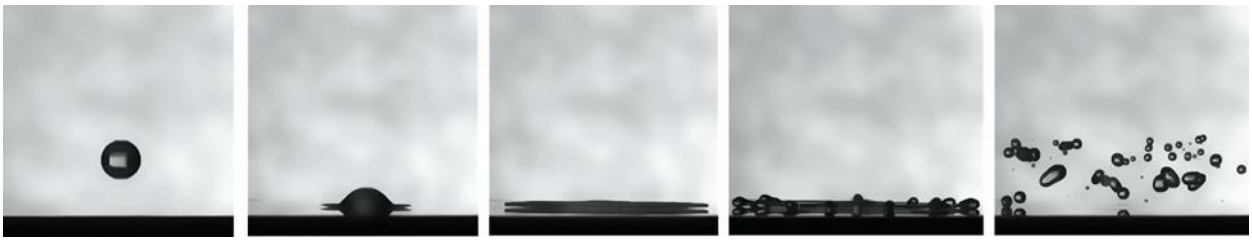


Рисунок 4.1.3.1 – Взаимодействие капли микроэмульсии с нагретой поверхностью в режиме дробления при T_0=320 °С, d_0≈2,7 мм, u_0≈2,69 м/с

В зависимости от условий соударения (T_0, d_0, u_0) микроэмульсионной капли с поверхностью разделяют несколько разновидностей дробления. В данной работе рассмотрены режимы термического дробления [156] и гидродинамического распада [157].

В исследуемой трёхкомпонентной системе необходимо изучить влияние эмульгатора на характеристики распада капли, поскольку его объёмная концентрация может достигать 30-40% [35]. Следовательно, влияние этого компонента на реологию микроэмульсии может быть весьма существенным.

В ходе эксперимента были определены количественные характеристики гидродинамического распада капель микроэмульсионного топлива,

взаимодействующих с нагретой стенкой: d_s — это среднеарифметический диаметр дочерних капель, образующихся в результате гидродинамического распада (также известный как d_{10}, средний арифметический диаметр — это базовый статистический параметр, который характеризует средний размер капель. Он отражает сумму диаметров всех частиц, деленную на их общее количество); N — количество дочерних капель; S_1 — общая площадь поверхности испарения дочерних капель. Последняя характеристика определяется как площадь отдельного фрагмента диаметром d_s, умноженная на N (см. метод расчета d_s и N ниже). Кроме того, начальная площадь поверхности S_0 родительской капли рассчитывалась как площадь сферы известного диаметра d_0.

Параметр d_s рассчитывался в программном пакете Mathematica. Для анализа распада капель микроэмульсии топлива (т.е. среднего диаметра сгенерированных фрагментов) была разработана специальная программа. Порог бинаризации устанавливался индивидуально для каждого обработанного изображения. Затем программа идентифицировала элементы и вычисляла их размеры в пикселях. Программа вычитала фон и отбрасывала элементы, примыкающие к краю изображения. Поскольку подложка (рисунок 4.1.1) имела зеркальную поверхность, отражение фрагментов стиралось с изображения во время обработки кадра. Разработанная методика подробно обсуждается в [158]. Параметр N рассчитывался следующим образом: (1) определение объема одной дочерней капли со средним диаметром d_s; (2) определение начального объема капли с диаметром d_0. Затем начальный объем капли с диаметром d_0 делился на объем фрагмента с диаметром d_s. Полученное значение представляло собой оценку N. Существует несколько работ, например, [159], где описывается оценка количества фрагментов, образующихся при разрушении капли после нагревания или столкновения со стенкой, другой каплей или группой капель (аэрозолем).

Для исследования этого фактора были использованы составы С-3 и С-5 с объёмной концентрацией эмульгатора (γ) 20 и 10,45 об.% (таблица 4.1.3.1).

Таблица 4.1.3.1 – Компонентный состав исследуемых микроэмульсий

Наименование состава	Объемное отношение		Концентрация эмульгатора (γ), % об.
	ДТ/МЭЖК	ДТ+МЭЖК/В	
С-1	90/10	80/20	20
С-2	70/30	80/20	20
С-3	50/50	80/20	20
С-4	90/10	90/10	20
С-5	50/50	80/20	10,45
С-6	100/0	80/20	20

В таблице 4.1.3.2 представлены свойства рассматриваемых микроэмульсионных топлив, определенные по методике, описанной в Главе 2. Эти свойства используются для расчета числа Вебера (We) [160] и числа Рейнольдса (Re) [160] и числа Онезорге (Oh) [160] для учета сил инерции, вязкости и поверхностного натяжения:

$$We = \frac{\rho d_0 u_0^2}{\sigma} \tag{4.1}$$

$$Re = \frac{d_0 u_0}{\nu} \tag{4.2}$$

$$Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\sigma \rho d_0}} = \frac{\sqrt{We}}{Re} \tag{4.3}$$

где d_0 – диаметр капли до столкновения с подложкой, мм; u_0 – скорость капли до столкновения с подложкой, м/с; ρ – плотность, кг/м3; σ – поверхностное натяжение, Н/м; ν – динамическая вязкость, Па·с, μ – кинематическая вязкость, м^2/с.

Общий вид границы перехода на рисунке 4.1.3.2 показывает возможность перехода к интенсивному измельчению при дроблении капель с высоким отношением вязкостных сил к силам поверхностного натяжения даже при относительно небольших значениях Re (до 100). В реальной практике при развитии

топливных технологий этот результат может быть использован с целью обоснования достаточности меньших давлений при впрыске топлив (соответственно меньших скоростей движения и *Re*). Граница перехода от режима гидродинамического разрушения к режиму отскока для капель топливных микроэмульсий при параметрах взаимодействия d_0 и u_0 может быть описана уравнением *Re*=-1466.7*Oh*+349.33.

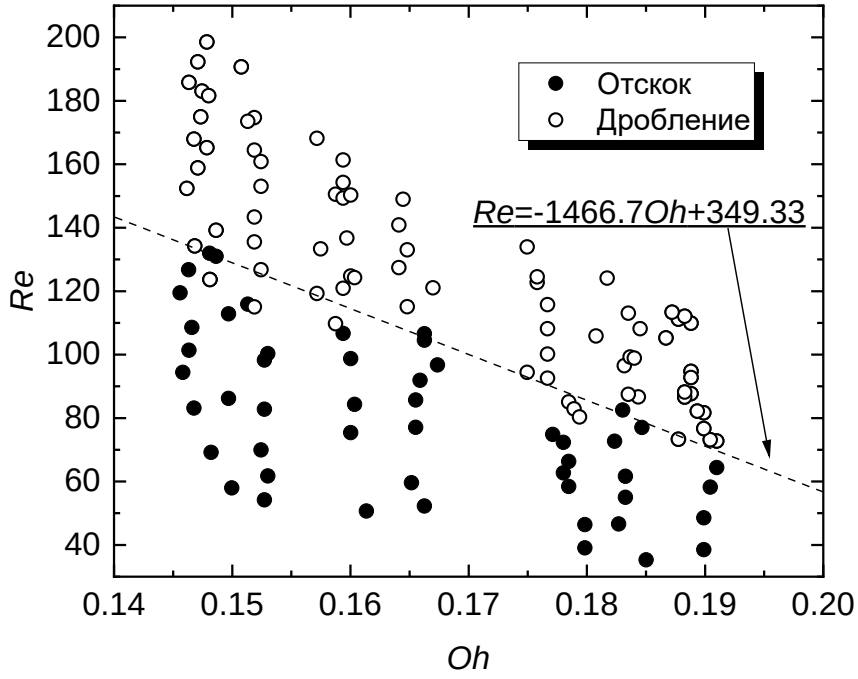


Рисунок 4.1.3.2 – Карта режимов гидродинамического взаимодействия капель микроэмульсии с разогретой поверхностью в виде зависимости *Re*(*Oh*), T_0=320 °C

В экспериментах параметр d_0 составлял 1,8-2,7 мм, а параметр u_0 от ~0,9 м/с до ~3,1 м/с. Температура поверхности подложки T_0 варьировалась в диапазоне 300-500 °C. При этой температуре капли микроэмульсионного топлива, сталкиваясь с подложкой, стабильно претерпевали гидродинамический распад для всех исследованных значений u_0 и d_0. При температуре ниже 300 °C распад был нестабильным, а при ещё более низких температурах гидродинамический распад сменялся осаждением капель на поверхность.

Таблица 4.1.3.2 – Свойства микроэмульсионных топлив: поверхностное натяжение (***σ***), плотность (***ρ***) и динамическая вязкость (***ν***).

Наименование состава	***σ***, мН/м при 25 °С	***ρ***, кг/м^3 при 25 °С	***ν***, мПа·с при 25 °С
С-1	29,7	902,42	36,00
С-2	30,0	902,75	46,80
С-3	29,9	910,36	42,00
С-4	29,8	892,40	27,96
С-5	30,9	892,11	28,56
С-6	290,3	893,13	40,33

При меньших концентрациях эмульгатора капля микроэмульсии при соударении распадается на более мелкие фрагменты (рисунок 4.1.3.1а). При этом состав С-5 (таблица 4.1.3.2) имеет одну из самых низких вязкостей среди исследованных микроэмульсий. Следовательно, поскольку рост концентрации эмульгатора приводит к увеличению вязкости композиции (таблица 4.1.3.2), увеличение доли эмульгатора в топливной смеси в целом отрицательно влияет на количественные интегральные характеристики распада (рисунок 4.1.3.1б).

В частности, параметры d_s/d_0 и S_1/S_0 каждой из исследованных композиций (рисунок 4.1.3.3) в максимуме сходятся в одну точку для каждой температуры поверхности подложки. Это объясняется более существенным влиянием инерционных сил, чем температуры поверхности подложки T_0, на характеристики распада.

На рисунке 4.1.3.3 наглядно показано, что даже высоковязкие капли быстро распадаются на туман дочерних капель при $We > 600$. Соотношение S_1/S_0 может увеличиваться в 5-13 раз. Этот результат описывает некоторые пороговые условия вторичного распыления высоковязкого топлива при различных температурах стенки T_0.

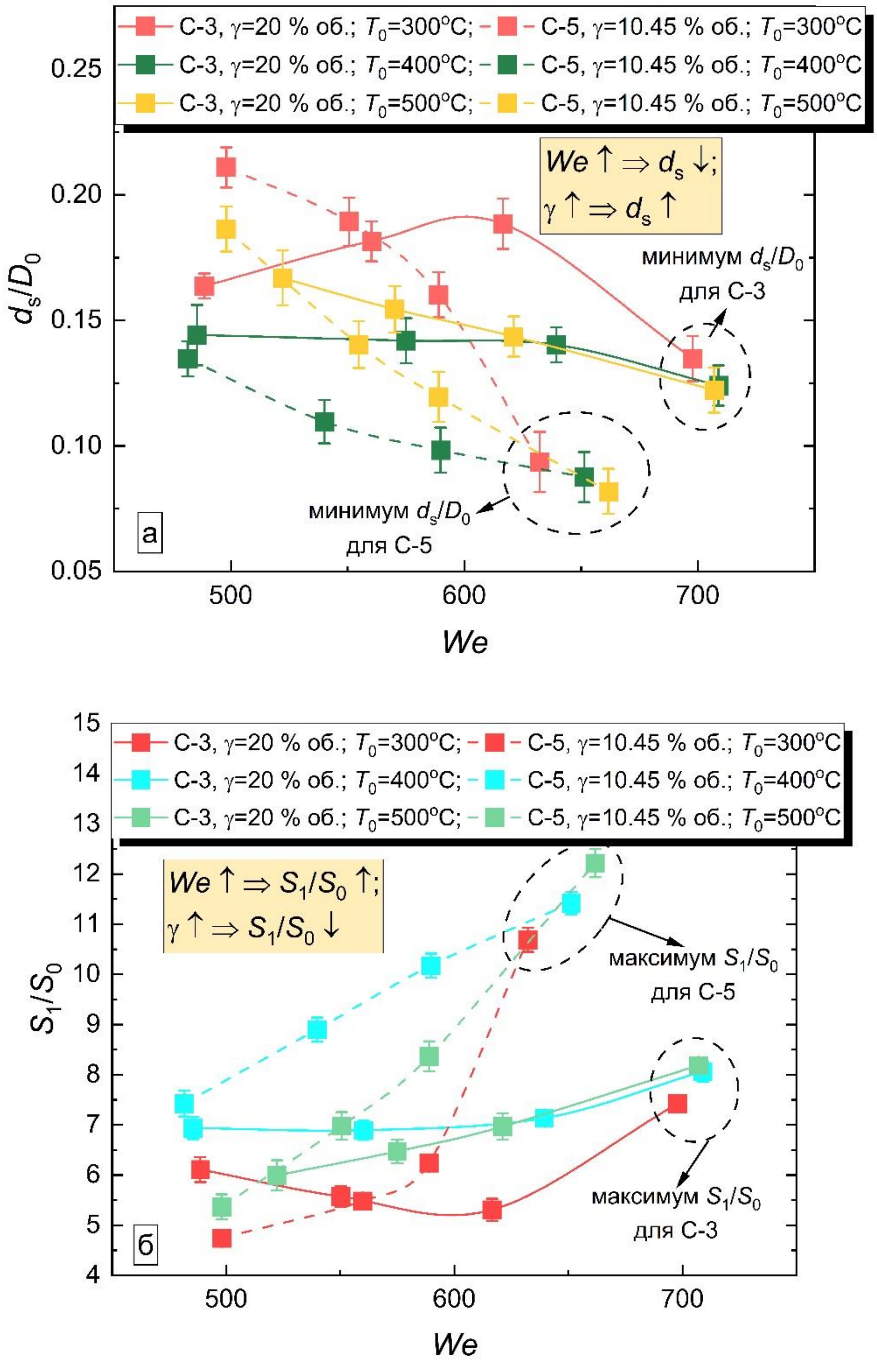


Рисунок 4.1.3.3 – Влияние концентрации эмульгатора в МЕ с МЭЖК (С-3 и С-5) на гидродинамические характеристики распада соответствующих капель топлива (средний диаметр дочерней капли (а) и площадь поверхности испарения (б) при различных температурах поверхности).

4.2 Влияние концентрации биодобавки в составе биодизельной микроэмульсии на площадь испарения одиночной капли при кондуктивно-конвективном теплообмене

На соударение капель топливных МЕ и МЕ с МЭЖК с нагретой стенкой влияет широкий ряд факторов. К ним относятся характеристики форсунки, угол впрыска, угол падения капель, давление впрыска топлива (давление в системе Common Rail), размер и скорость соударения капель, реологические свойства топливных микроэмульсий и биодобавок, концентрации эмульгатора и воды в топливных микроэмульсиях. В данном разделе подробно рассматривается влияние последних трёх факторов из перечисленного ряда. Виды гидродинамического дробления капель микроэмульсионного топлива при соударении с нагретой поверхностью представлены на рисунке 4.2.1.

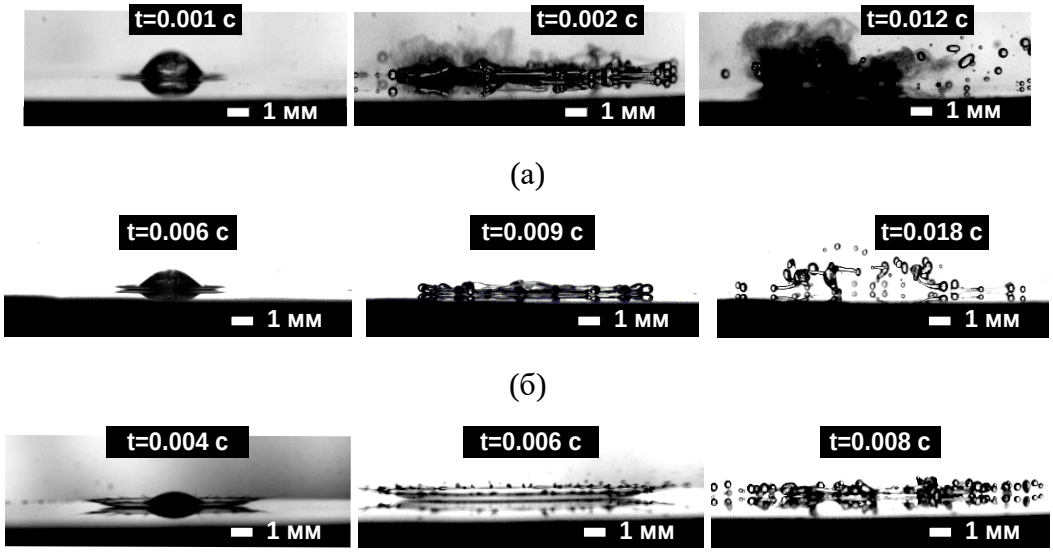
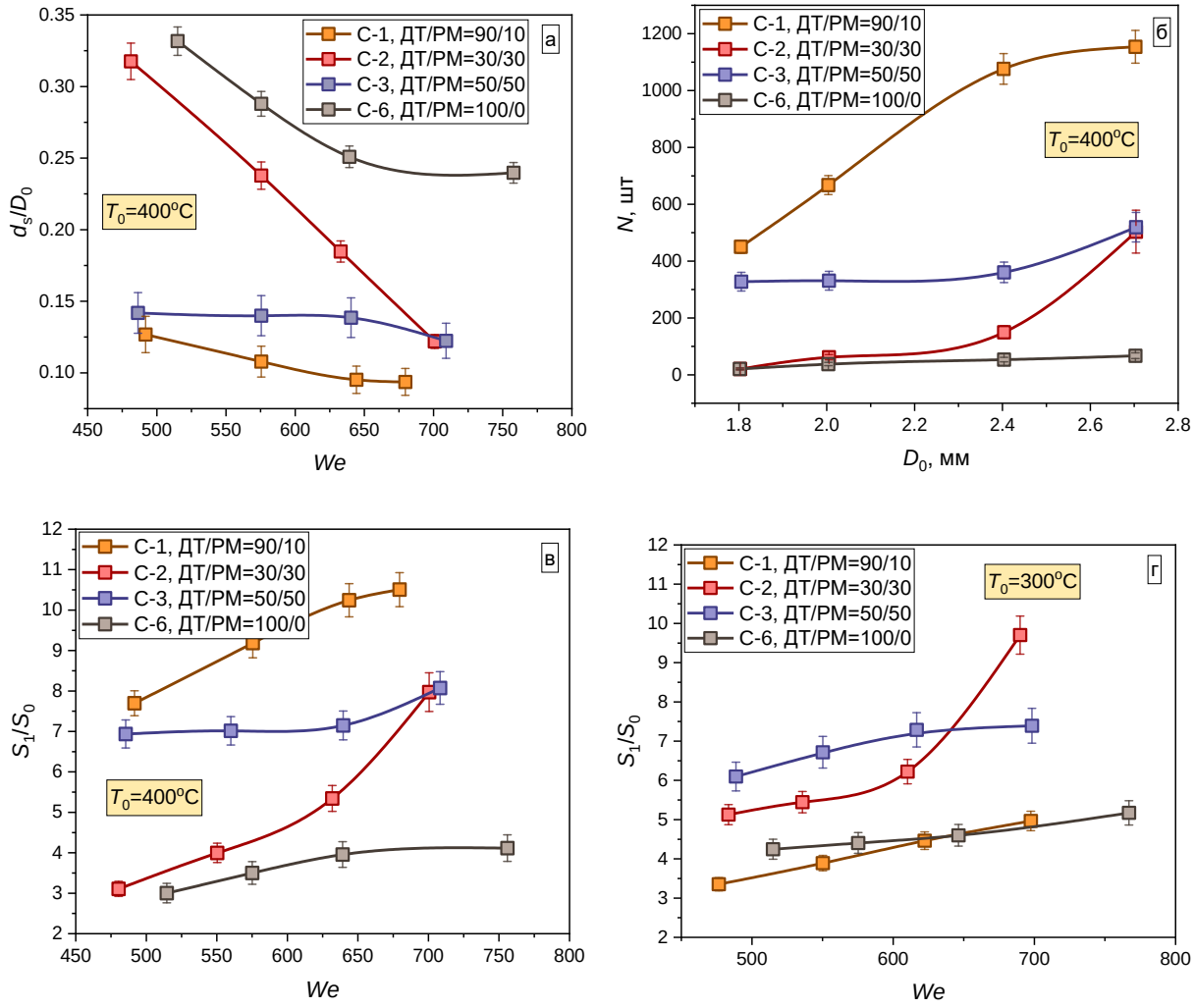


Рисунок 4.2.1 – Виды гидродинамического дробления капель микроэмульсионного топлива: (а) – дробление при переходном кипении с дымлением, С-1, T_0=300 °С, d_0=2,3 мм; (б) – дробление без формирования коронообразного всплеска и при пленочном кипении, С-3, T_0=300 °С, d_0=2,25 мм; (в) – дробление с формированием коронообразного всплеска, С-5, T_0=500 °С, d_0=2,25 мм.

Экспериментально исследовано влияние МЭЖК рапсового масла на средний диаметр дочерних капель, образующихся при гидродинамическом разрушении (рисунок 4.2.2а).

Установлено, что дополнительный компонент обеспечивает уменьшение d_s. Минимальное рассматриваемое количество этого компонента (отношение ДТ/МЭЖК = 90/10) приводит к наиболее существенному уменьшению среднего диаметра дочерних капель. Дальнейшее увеличение доли МЭЖК увеличивает d_s/d_0. Этот результат можно объяснить разной кинематической вязкостью исследованных топливных композиций. В частности, образец С-1 имеет наименьшую вязкость и наименьший средний диаметр дочерних капель (рисунок 4.2.2а). Другими словами, при меньшей вязкости формируются более мелкие капли. Данная закономерность наблюдалась во всем диапазоне исследованных температур нагрева.



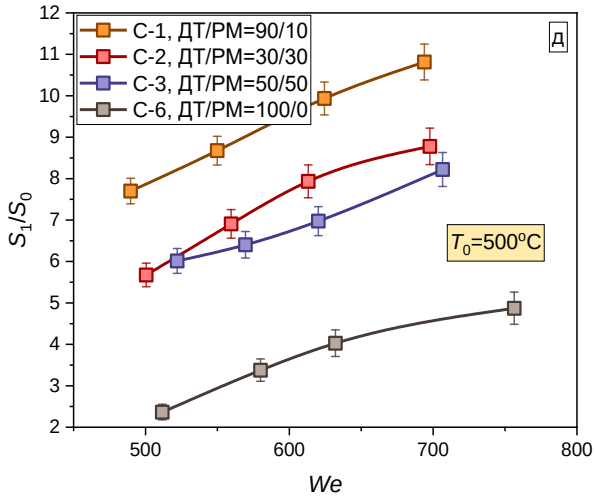


Рисунок 4.2.2 – Влияние МЭЖК рапсового масла (РО), добавленного к углеводородному компоненту микроэмульсии в различных объемных долях на (а) средний диаметр дочерних капель, образующихся при гидродинамическом распаде, (б) их количество и (в–д) площадь поверхности испарения топлива; (а–в) T_0 = 400 °C, (г) T_0 = 300 °C, (д) T_0 = 500 °C.

Более того, капля С-1 с наименьшей вязкостью распадается на наибольшее количество дочерних капель (рисунок 4.2.2б). Интересно, что добавление наименьшего количества МЭЖК вызывало многократное (от ~100 до >1000) увеличение количества дочерних капель при тех же экспериментальных условиях. Дальнейшее увеличение доли МЭЖК оказывает умеренное влияние на N (увеличивая его в 2-5 раз). Наконец, предполагаемое увеличение площади поверхности испарения за счёт гидродинамического распада оказалось максимальным для состава С-1 при T_0 = 400 °C (рисунок 4.2.2в). Вследствие этого, начальная площадь поверхности капли была увеличена более чем в 10 раз (рисунок 4.2.2в).

Влияние инерционных сил, вязкости и поверхностного натяжения приводит к различным результатам соударения, характеризующимся специфическими термодинамическими процессами. Анализ рисунка 4.2.2 показывает, что пороговое значение *We* наблюдалось практически для всех жидкостей. При превышении этого порога значения S_1/S_0 существенно не меняются, т.е. кривая стремится к

асимптотическим значениям. Эти тенденции наблюдались при различных температурах и для различных составов компонентов капли. Их учет позволит оптимизировать вторичное распыление, вызванное соударением со стенкой. Действительно, нецелесообразно увеличивать скорость соударения или начальный размер капли, пытаясь обеспечить We>300, если соотношение размеров дочерней и родительской капель (и, соответственно, S_1/S_0) изменится всего на 15-20%. В этом случае следует выбирать более рациональные параметры.

И снова, наивысшие интегральные характеристики гидродинамического распада с увеличением T_0 достигаются для капель состава С-1 (рисунок 4.2.2д). При T_0=300°С добавление минимального количества биодизеля не имело заметного эффекта S_1/S_0 (рисунок 4.2.2г). Результаты на рисунках 4.2.2в–д свидетельствуют о следующем:

(1) Снижение вязкости за счёт добавления минимального количества биодизеля обеспечивает многократное увеличение количества дочерних капель.

(2) При анализе интегральных характеристик гидродинамического распада капель микроэмульсионных топлив следует учитывать температуру поверхности стенки.

(3) Капли микроэмульсионного топлива с МЭЖК рапсового масла распадаются на большее количество дочерних капель с меньшим средним диаметром, что интенсифицирует смесеобразование в камере сгорания.

4.3. Модель для оценки теплового потока на границе «твердое нагретое тело - эмульсионная жидкость»

В качестве многокомпонентных однофазных жидкостей используются обратные эмульсии на основе модельного углеводорода (Н-декан). В данном случае использование эмульсий предпочтительнее вследствие уменьшения концентрации ПАВ в целях снижения его влияния на процесс нагрева капли. Компонентный состав топливных эмульсий представлен в таблице 2.1.2. Свойства исследуемых жидкостей и начальные условия капли в момент соударения (u_0)

представлены в таблице 4.3.1. Методика измерения свойств рассмотрена подробно в Главе 2 и работах [13,161].

Таблица 4.3.1 – Свойства исследуемых жидкостей

Жидкость	ρ	v	σ_0	T_{sat}	We	We	We
	кг/м^3	мПа·с	Н/м	°C	Начальная скорость капли u_0, м/с		
					0,8	2	3,7
Дистиллированная вода	998	1,005	0,073	100	18	115	393
Н-декан	730	0,937	0,024	174	41	256	877
Е Н 77	800	2,37	0,023	-	47	296	1011
Е Н 67	820	3,78	0,023	-	48	302	1034
Е Н 57	862	5,91	0,023	-	51	317	1085

4.3.1. Время контакта капли при соударении с нагретой поверхностью в режиме пузырькового кипения

В начальный момент взаимодействия с поверхностью капля растекается до максимального диаметра преимущественно под действием сил инерции и затем начинает стекаться обратно (рисунок 4.3.1.1). На диаметр растекания капли влияет как скорость в момент соударения, так и тепловой фактор. На рисунке 4.3.1.2а-г представлены зависимости безразмерной площади контакта капли k_w ($k_w \approx A_c/\pi d_0^2$, где A_c площадь контакта капли с поверхностью, рассчитываемая как площадь круга по экспериментально измеренным диаметрам растекания d) от безразмерного времени t ($t = \frac{t_{эксп} \cdot U_0}{d_0}$). Во время пузырькового кипения часть массы капли затрачивается на формирование мелких вторичных капель при коллапсе пузырьков. Визуально количество вторичных капель увеличивается с повышением температуры.

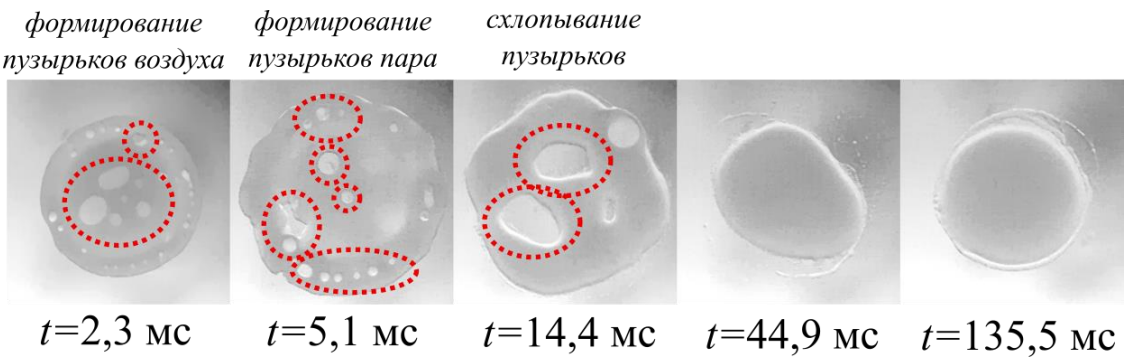


Рисунок 4.3.1.1 – Вид снизу на каплю эмульсии в режиме пузырькового кипения (T_w = 180 °C)

При температурах поверхности, превышающих T_{sat} на 50 °C, испарение капли происходит преимущественно за счет пузырькового кипения. При пузырьковом кипении маленькие пузырьки пара интенсивно образуются на границе раздела жидкость-твердое тело, отрываются от поверхности, поднимаются вверх через слой жидкости и сливаются с другими пузырьками. Когда пузырьки достигают границы раздела жидкость-газ, они начинают коллапсировать (схлопываться), образуя мелкие вторичные капли.

Явления, характерные пузырьковому кипению, связанные с тепловым фактором вызывают нелинейное изменение площади контакта капель (рисунок 4.3.1.2а-г), а также времени существования целостной структуры капли, по которой можно оценивать площадь контакта. Исходя из анализа результатов, представленных на рисунке 4.3.1.2а-г, можно отметить влияние *We* на площадь контакта. Влияние можно заметить при сравнении результатов на рисунке 4.3.1.2а и 4.3.1.2в. С увеличением числа *We* увеличивается значение максимальной площади контакта, также уменьшается время существования целостной структуры капли. На рисунке 4.3.1.2г показано, что при более низких скоростях v_0 ($v_0 =$ 0,8 м/с, b - $v_0 = 2$ м/с) влияние тепловых эффектов (температуры нагрева и теплофизических свойств жидкости) незначительно сказывается на значениях максимальных площадей контакта капель k_w^{max} (k_w^{max}=const). В то же время, некоторая нелинейность (по существу тенденция к росту k_w^{max} при увеличении *Ja*) присутствует в случае $v_0 = 3$ м/с. Скорее всего, такое поведение связано с тем, что

время растекания до максимальной площади контакта вместе с увеличением k_w^{max} становится больше, и его достаточно для проявления тепловых эффектов.

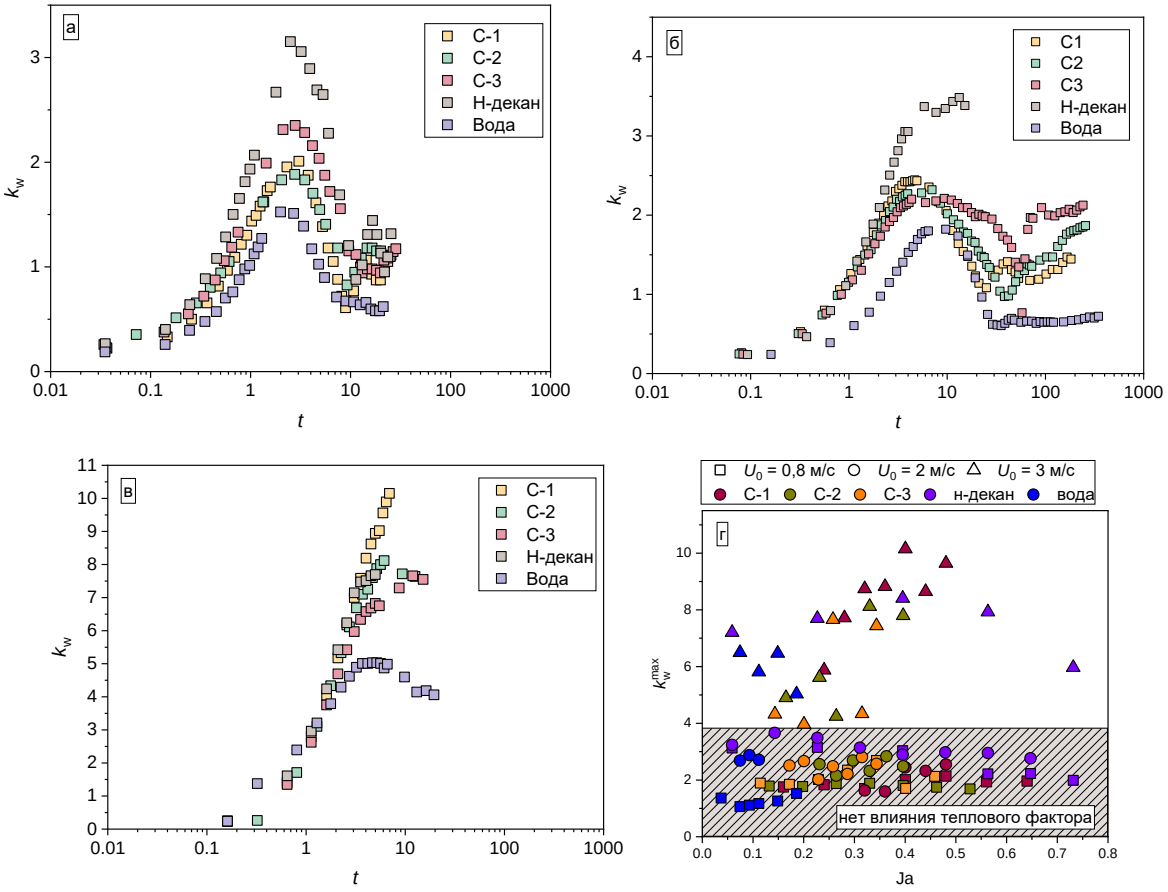


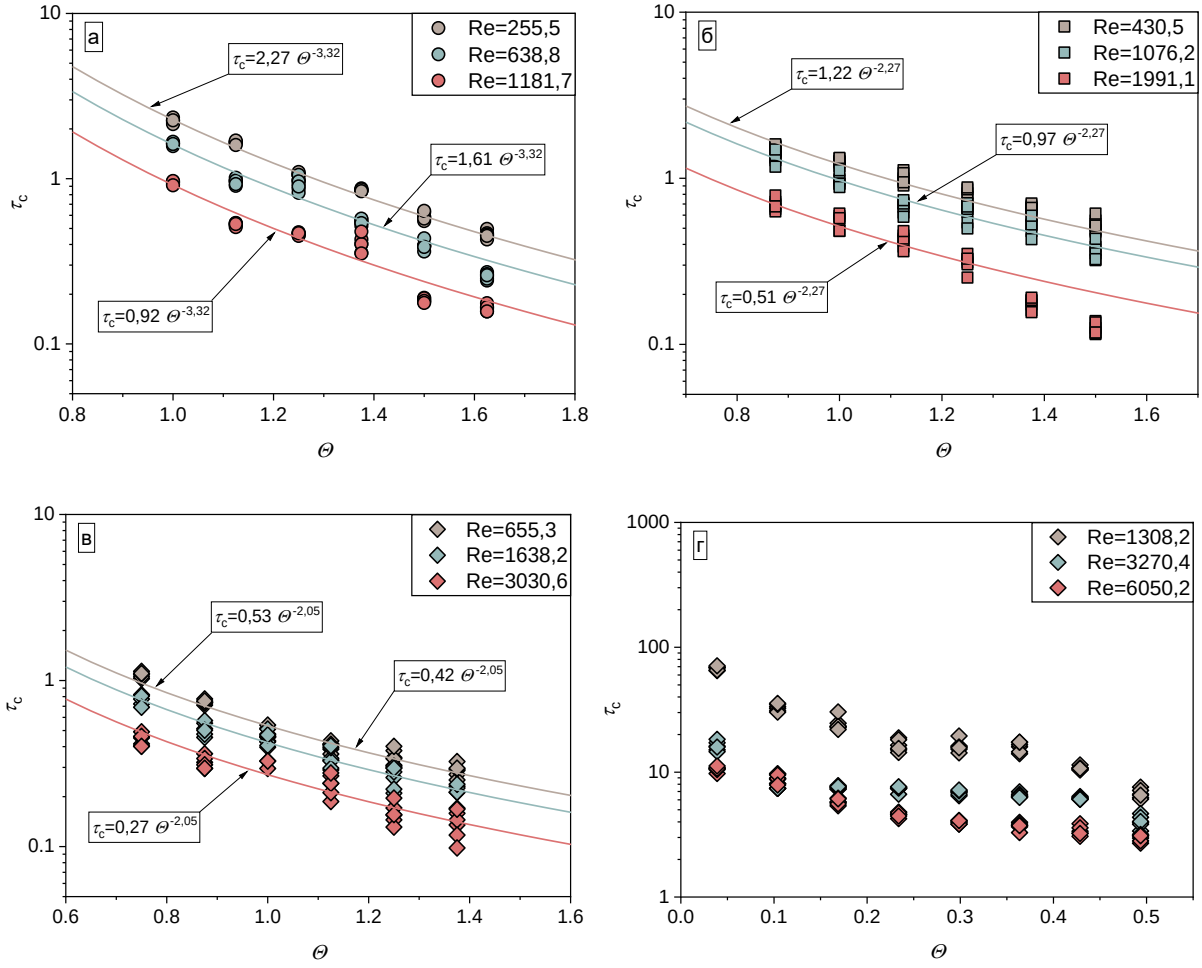
Рисунок 4.3.1.2 – Изменение площади контакта капли в режиме пузырькового кипения (T_w = 200 °C) по времени при скорости взаимодействия: а - $v_0 = 0{,}8$ м/с, б - $v_0 = 2$ м/с, в - $v_0 = 3$ м/с; г - влияние теплофизических свойств на максимальную площадь контакта капли при разных параметрах взаимодействия.

Время контакта капли с теплопередающей поверхностью является косвенным показателем эффективности отвода тепла каплей от поверхности и используется в дальнейшем при расчёте плотностей теплового потока. На рисунке 4.3.1.3 представлены значения безразмерного времени контакта τ_c в режиме пузырькового кипения в зависимости от безразмерной температуры поверхности Θ. Каждое значение получено путём усреднения результатов шести экспериментов,

проведённых в идентичных условиях. Для расчета безразмерной температуры поверхности Θ используется выражение 4.4:

$$\Theta = \frac{T_w - T_{sat}}{T_{sat} - T_l}, \quad (4.4)$$

где Θ – безразмерная температура поверхности, T_l – начальная температура жидкости, T_w – начальная температура поверхности, T_{sat} – температура насыщения жидкости.



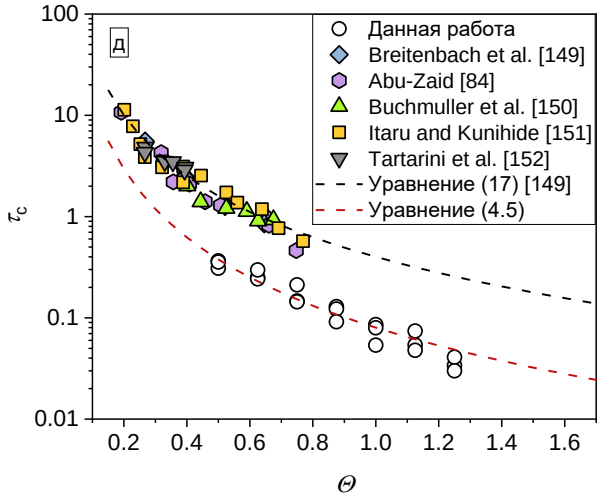


Рисунок 4.3.1.3 – Зависимость безразмерного времени контакта τ_c от безразмерной температуры поверхности Θ: а) – Е Н 77, б) – Е Н 67, в) – Е Н 57, г) – н-декан, д) – дистиллированная вода.

С ростом концентрации воды в эмульсии изменяется температурный интервал пузырькового кипения (рисунок 4.3.1.3а–в), что выражается в смещении интервалов Θ в сторону меньших значений для более концентрированных эмульсий. При этом этот интервал не зависит от параметров столкновения, а определяется только начальной температурой подложки (T_w). Так, интервал пузырькового кипения эмульсии Е Н 77 определяется от 180 до 230 ºС, для эмульсии Е Н 67 – от 170 до 220 °С, а для эмульсии Е Н 57 – от 160 до 210 °С. Интервал пузырькового кипения в эмульсиях смещается в сторону меньших значений пропорционально росту концентрации воды.

В режиме пузырькового кипения время контакта капли τ_c уменьшается с увеличением температуры Θ для всех жидкостей. Для капель дистиллированной воды время контакта τ_c незначительно изменяется в зависимости от Re. Подобный результат при взаимодействии капель дистиллированной воды с нагретой поверхностью был получен в исследовании [162] с использованием уравнения 17, а именно $\tau_c = 1/k_w^2\theta^2$. Значения τ_c для капель н-декана и эмульсий уменьшаются с ростом Re (рисунок 4.3.1.3г). Это связано с тем, что при увеличении скорости соударения в момент взаимодействия капли с поверхностью масса капли

уменьшается из-за разбрызгивания при соударении капли с поверхностью. Еще одной причиной является увеличение площади, занятой пузырьками воздуха. После столкновения капли с подложкой в капле образуются маленькие пузырьки (рисунок 4.3.1.4).

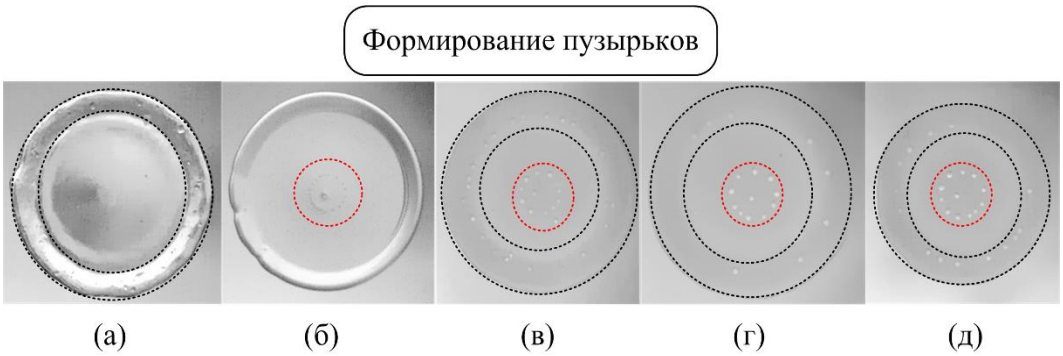


Рисунок 4.3.1.4 – Зарождение пузырьков при растекании капли воды (а), н-декана (б), E H 77 (в), E H 67 (г) и E H 57 (д) по поверхности, нагретой до температуры около 180 ◦C; кружки, представленные красными пунктирными линиями, условно обозначают образование пузырьков в центральной части растекающейся капли.

По всей видимости, на линии контакта начинают формироваться паровые пузырьки. С ростом температуры поверхности (T_w) усиливается теплоотдача от нагретой поверхности. Визуально это подтверждается более интенсивным образованием пузырьков. Одновременно увеличивается перенос массы жидкости за счет увеличения и перемещения паровых пузырьков. Время контакта при этом сокращается, аналогично исследованиям [15,162]. С ростом температуры поверхности увеличивается и удельный тепловой поток, передаваемый от подложки к жидкости.

На рисунке 4.3.1.3д представлена зависимость τ_c от Θ для капель дистиллированной воды по экспериментальным данным, полученным в данной работе, а также экспериментальным данным от Breitenbach et al [162], Abu-Zaid [15], Buchmuller [163], Itaru and Kunihide [164], и Tartarini et al. [165]. Безразмерное время контакта τ_c для капель дистиллированной воды не зависит от *Re*, а отличие от результатов исследований других авторов объясняется скорее отличием свойств подложки, потому что в них используется полированный алюминий, углеродистая

сталь и нержавеющая сталь. Поскольку время контакта для капель эмульсий во многом зависит от *Re*, результаты, представленные на рисунках 4.3.1.3а, 4.3.1.3б и 4.3.1.3в, могут быть описаны степенной функцией общего типа (4.5):

$$\tau_c = a \cdot \theta^b \tag{4.5}$$

где коэффициент *a* отвечает за смещение кривой по оси Y, а показатель степени *b* характеризует наклон кривой. Коэффициент детерминации R^2 при описании экспериментальных данных функцией 4.2 не менее 0.9. В таблице 4.3.1.3 приведены значения *a* и *b* для всех эмульсий и дистиллированной воды во всем диапазоне исследуемых *Re*.

Таблица 4.3.1.1 – Значение коэффициентов *a* и *b* из выражения 4.2.

Жидкость	*Re*	*a*	*b*
Е Н 77	567,09	2,27	-3,32
	1417,72	1,61	-3,32
	2622,78	0,92	-3,32
Е Н 67	364,44	1,21	-2,26
	911,11	0,97	-2,26
	1685,56	0,51	-2,26
Е Н 57	245,04	0,53	-2,05
	612,59	0,42	-2,05
	1133,29	0,27	-2,05
Дистиллированная вода	1666,63	0,09	-2,05
	4166,57	0,09	-2,05
	7708,15	0,09	-2,05

Коэффициент *a* в выражении (4.5) убывает при увеличении *Re*. На рисунке 4.3.1.5 приведена зависимость этого коэффициента от *Re*.

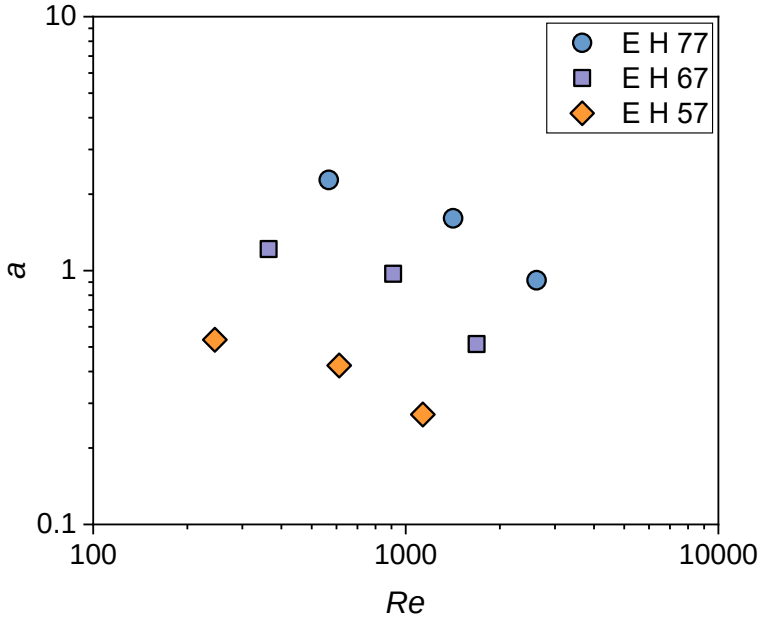


Рисунок 4.3.1.5 – Зависимость коэффициента *a* из выражения (4.5) от числа *Re*

На рисунке 4.3.1.5 представлены полученные значения параметра аппроксимации *a* при различных числах *Re* в условиях взаимодействия капли эмульсии с нагретой поверхностью кварцевого стекла. Результаты, представленные на рисунке 4.3.1.5, показывают, что коэффициент *a* зависит как от числа *Re*, так и от конкретного состава эмульсии. Значения *a* максимальны для эмульсии Е Н 77 с низкой вязкостью и минимальны для эмульсии Е Н 57 с высокой вязкостью (таблица 4.3.1). Это говорит о том, что эмульсии с меньшей вязкостью меньше подвержены вязкой диссипации при столкновении капли с нагретой поверхностью. Исходя из этого, чем больше время контакта капли эмульсии в режиме пузырькового кипения, тем ниже вязкость эмульсии. На основании выводов о влиянии вязкости и зависимости от конкретной жидкости (т.е. от совокупности её основных свойств) введем более сложный безразмерный параметр. Связующим звеном между гидродинамикой соударения капли с поверхностью, описывающейся безразмерными критериями *We* и *Re* и свойствами жидкости (*Oh*) выступает теория вязкого пограничного слоя, представленная в работе [166]. Clanet и др. [166] утверждают, что масштаб вязкой диссипации энергии пропорционален $Re^{1/4}$. Однако при соударении капли с поверхностью её

кинетическая энергия преобразуется не только в трение, но и в поверхностную энергию натянутой пленки жидкости. Чтобы учесть этот вклад, свяжем число Рейнольдса (Re) с числом Онезорге (Oh), которое отвечает за физические свойства самой капли без учета скорости. Умножим критерий $Re^{1/4}$ на число Онезорге (Oh) для исключения дублирования сил инерции в расчете, и при этом добавим в расчет силы поверхностного натяжения (σ). Таким образом, комплексный параметр $Re^{1/4}Oh = U_0^{1/4} \cdot \left(\frac{\mu^3}{\rho \cdot \sigma^2 \cdot D_0}\right)^{1/4}$ одновременно учитывает слабую инерцию при растекании и показывает определяющую роль сил вязкости и поверхностного натяжения.

На рисунке 4.3.1.6 представлены значения a в зависимости от более сложного параметра $Re^{1/4}Oh$ [13]. Это позволяет выявить единую закономерность масштабного поведения значений a, соответствующих каплям различных эмульсий. Уравнение (4.6) демонстрирует эту закономерность $a = f(Re^{1/4}Oh)$, являясь зависимостью степенного типа.

$$a = 0{,}01 \cdot (Re^{1/4}Oh)^{-1{,}94} \tag{4.6}$$

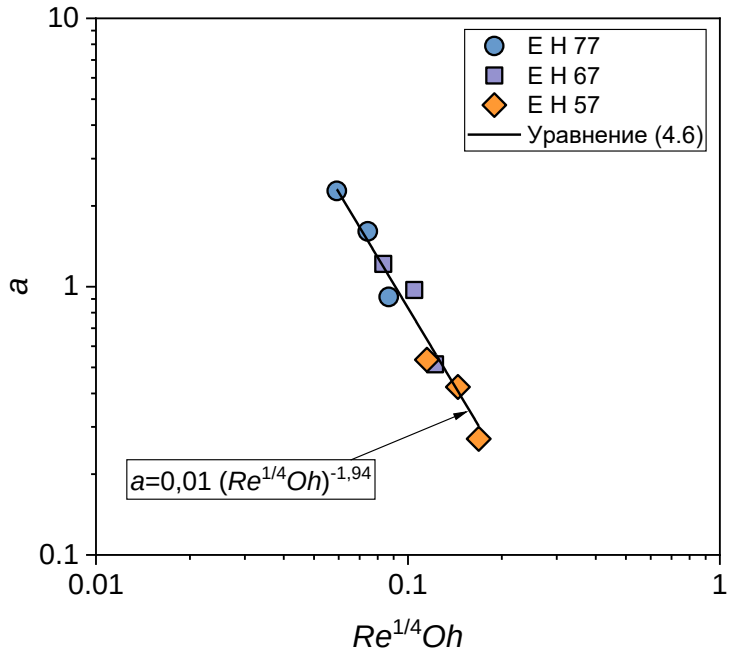


Рисунок 4.3.1.6 – Зависимость коэффициента a из выражения (4.5) от комплексного безразмерного параметра $Re^{1/4}Oh$

На рисунке 4.3.1.7 представлены значения показателей степени b (таблица 4.3.1.1) в зависимости от числа Oh для эмульсий. Потенциально параметр b возрастает экспоненциально в рамках уравнения (4.7) с коэффициентом детерминации R^2 =0,99.

$$b = -2{,}03 - 25{,}59 \cdot e^{(-Oh/0{,}004)} \tag{4.7}$$

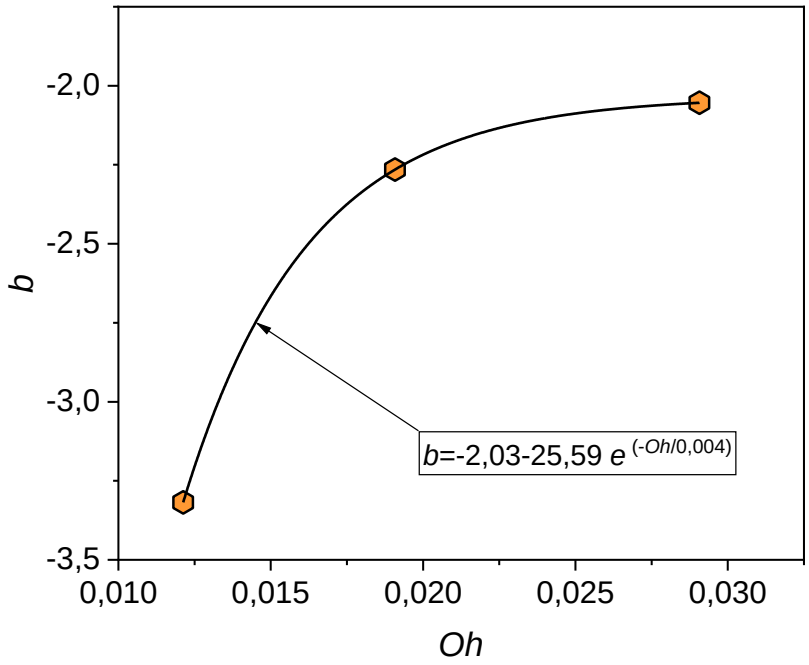


Рисунок 4.1.3.7 – Функция показателя степени b из выражения (4.5) от числа Oh

Подставив уравнения (4.6) и (4.7) в уравнение (4.5), получим зависимость безразмерного времени контакта τ_c для капель эмульсий при их неизотермическом контакте с нагретой гладкой поверхностью в режиме пузырькового кипения от безразмерной температуры поверхности Θ:

$$\tau_c = 0{,}01 \cdot (Re^{1/4} Oh)^{-1{,}94} \cdot \theta^{-2{,}03-25{,}59 \cdot e^{(-Oh/0{,}004)}} \tag{4.8}$$

Результаты сравнения экспериментальных значений τ_c^{exp} и предсказанных $\tau_c^{predict}$ по уравнению (4.8) представлены на рисунке 4.1.3.8.

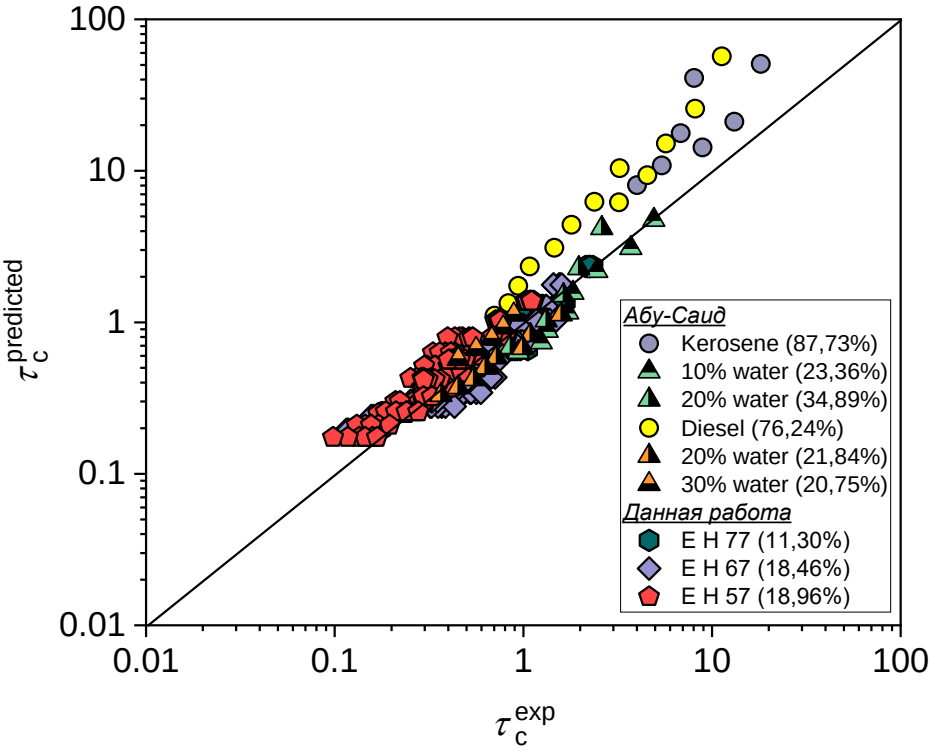


Рисунок 4.1.3.8 – Сравнение экспериментальных значений безразмерного времени контакта с рассчитанными по эмпирическому выражению (4.5), в легенде к графической зависимости в скобках приведены значения относительных средних погрешностей.

На рисунке 4.1.3.8 продемонстрировано сравнение экспериментальных данных τ_c при взаимодействии капель эмульсий E H 77, E H 67 и E H 57 с нагретой поверхностью кварцевого стекла при *We* от 50 до 1085 и *Re* от 240 до 3000 с предсказанными по выражению (4.8). Кроме того, на этом рисунке приводится сравнение экспериментальных данных τ_c при взаимодействии капель керосина, дизеля и эмульсий на их основе с нагретой поверхностью алюминиевой подложки при *We* от 0,9 до 1,5 и *Re* от 40 до 130 [15]. Учитывая известный нелинейный характер изменения значений времени контакта капли (парообразования) при пузырьковом кипении, полученную прогностическую функцию (4.8) можно рассматривать как довольно успешную попытку в отношении качественной оценки рассматриваемой характеристики для эмульсионных жидкостей. Для чистых

жидкостей выражение (4.8) работает заметно хуже, поскольку относительные погрешности получились весьма высокими (рисунок 4.1.3.8).

4.3.2. Оценка теплового потока при соударении капли с нагретой стенкой в режиме пузырькового кипения

Передача теплоты от поверхности нагретого кварцевого стекла к капле исследуемой жидкости начинается с момента соударения за счет теплопроводности. В жидкости перенос тепла определяется достаточно сложным тепловым потоком, проходящим через каплю при ее растекании под действием расширения и движения пузырьков пара. Предполагается, что энергия полностью идет на испарение жидкости в капле. Это предположение справедливо лишь для случаев пузырькового кипения, при которых относительная масса вторичных капель, образующихся при кипении (схлопывании пузырьков пара), мала [162]. Выражение (4.9) представляет баланс энергии, в левой части которого находится тепловой поток от нагретой поверхности, а в правой части — тепловой поток, затрачиваемый на испарение капли жидкости.

$$\int_0^{t_c} A_c(t_c) q(t_c) dt \approx \rho_l L^* \frac{\pi d_0^3}{6}, \tag{4.9}$$

где A_c – площадь контакта (м^2), $q(t_c)$ – общая плотность теплового потока на границе «твердое тело-жидкость» за время t_c (Вт/м^2), d_0 – начальный диаметр капли (м), ρ_l - плотность жидкости (кг/м^3) и $L^* = L + \Delta H_0$ – сумма скрытой теплоты парообразования L (Дж/кг) и разности энтальпий ΔH_0 (Дж/кг) между начальными характеристиками жидкости и в состоянии насыщения.

Плотность теплового потока на границе раздела твердое тело-жидкость [162] при контакте капли с поверхностью теплообмена рассчитывается по выражению (4.10):

$$q(t_c) = \lambda_w \left.\frac{\partial T_w}{\partial z}\right|_{z=0} = \frac{e_w \Delta T_w}{\sqrt{\pi}\sqrt{t_c}}, \tag{4.10}$$

где λ_w – теплопроводность подложки (Вт/м·К), e_w – термическая эффузия $e_w = \sqrt{\lambda_w \rho_w c_p}$ (Дж^2/К^2·с·м^4), ρ_w – плотность подложки (кг/м^3), c_p – изобарная

теплоемкость подложки (Дж/кг·К) и $\Delta T_w = T_0 - T_{sat}$ - разница температур между подложкой и жидкостью (К). В данном случае, расчёт по выражению (4.10) показывает существенное занижение теплового потока и коэффициента теплоотдачи для капли жидкости, испаряющейся на нагретой стенке при интенсивном пузырьковом кипении относительно экспериментальных данных.

На рисунке 4.3.2.1 представлен результат расчета полной плотности теплового потока $q(t_c)$ для каждой исследуемой жидкости в диапазоне температур пузырькового кипения при изменении *We*. При расчетах температура насыщения эмульсий T_{sat} приравнивалась к температуре насыщения воды, поскольку вода в эмульсиях является легкокипящим компонентом. В качестве t_c использовались данные, полученные экспериментально.

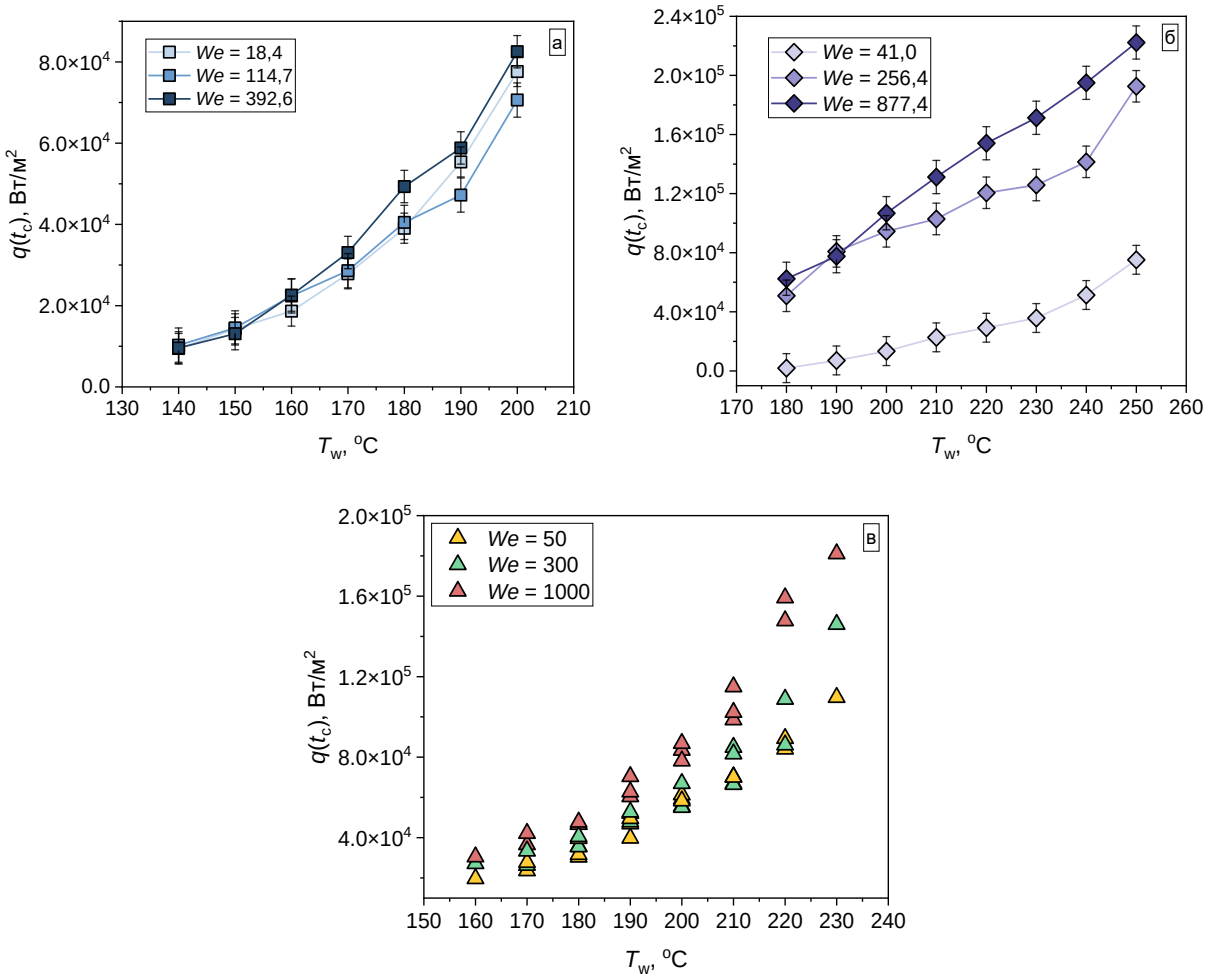


Рисунок 4.3.2.1 – Суммарная плотность теплового потока на границе раздела «твердое тело – жидкость» при взаимодействии капли со стенкой при различных

числах Вебера *We* для капель исследуемых жидкостей: а) – дистиллированной воды, б) – н-декана, в) – эмульсий Е Н 77, Е Н 67, Е Н 57.

Для капель однородных жидкостей (н-декана и дистиллированной воды) плотность теплового потока не превышает $2{,}4\cdot10^5$ Вт/м2 и $8\cdot10^4$ Вт/м^2 соответственно. При детальном сравнении значений плотностей теплового потока можно отметить, что при одинаковых температурах и близких числах *We* плотность теплового потока $q(t_c)$ для эмульсий заметно больше, чем для однородных жидкостей. Отметим, что плотность теплового потока для капель дистиллированной воды не зависит от числа *We* (рисунок 4.3.2.1а) в отличие от н-декана (рисунок 4.3.2.1б). Аналогичное наблюдение отмечено и в исследовании [162]. Это связано с тем, что время контакта τ_c капель воды в режиме пузырькового кипения не зависит от параметров соударения [13]. Значения плотности теплового потока эмульсий Е Н 77, Е Н 67, Е Н 57, в составе которых преобладает н-декан, также демонстрируют зависимость от *We* (рисунок 4.3.2.1в).

На основании результатов оценки плотности теплового потока $q(t_c)$, представленных на рисунке 4.3.2.1, можно сделать вывод, что значения $q(t_c)$ для дистиллированной воды, как жидкости с наиболее низкой температурой кипения, являются наименьшими. Кроме того, результаты показывают, что значения $q(t_c)$ для капель эмульсии увеличиваются с уменьшением начальной концентрации воды в эмульсии (рисунок 4.3.2.1в). Это связано с тем, что при испарении капли эмульсии первой испаряется вода, тем самым увеличивая концентрацию более тяжёлых компонентов эмульсии (н-декана и эмульгатора). Среди составов эмульсионного топлива наименьшее значение плотности теплового потока $q(t_c)$ зарегистрировано для капель эмульсии Е Н 57, как наиболее концентрированных, при сравнении в аналогичных условиях с каплями других эмульсий. Уменьшение времени контакта капли эмульсии с ростом концентрации воды установлено также Абу-Саидом [15] для эмульсий на основе керосина и дизельного топлива.

На основе анализа результатов, представленных на рисунок 4.3.2.1в, значения $q(t_c)$ для капель эмульсии демонстрируют экспоненциальный (степенной)

характер изменения в зависимости от T_w. Для обобщения результатов по плотностям теплового потока для капель эмульсии $q_{emul}(t_c)$ и их соотнесения с плотностью теплового потока для однородных капель н-декана $q_{dec}(t_c)$ введен безразмерный параметр q'' (уравнение (4.11)). Этот параметр характеризует, насколько плотность теплового потока для капель эмульсии превышает аналогичную характеристику для капель н-декана в зависимости от температуры стенки. На рисунке 4.3.2.2 представлена зависимость вида q''=f(θ) для капель эмульсии.

$$q'' = \frac{q_{emul}(t_c)}{q_{dec}(t_c)} \tag{4.11}$$

При неизотермическом соударении капли эмульсии о поверхность кварцевого стекла параметр q'' описывается экспоненциальной (асимптотической) функцией с использованием уравнения (4.12):

$$q''(\text{predicted}) = 2.54 + 1.64 \cdot 10^6 \cdot (6.16 \cdot 10^{-6})^{\theta} \tag{4.12}$$

Результаты сравнения значений параметра q'', рассчитанных по уравнению (4.11) с использованием полученных экспериментальных данных, и спрогнозированных по уравнению (4.12) значений q'' показаны на рис. 4.3.2.3. Кроме того, на рисунке 4.3.2.3 показано сравнение экспериментальных данных по q'', полученных Абу-Саидом [15], со значениями q'', предсказанными по уравнению (4.12).

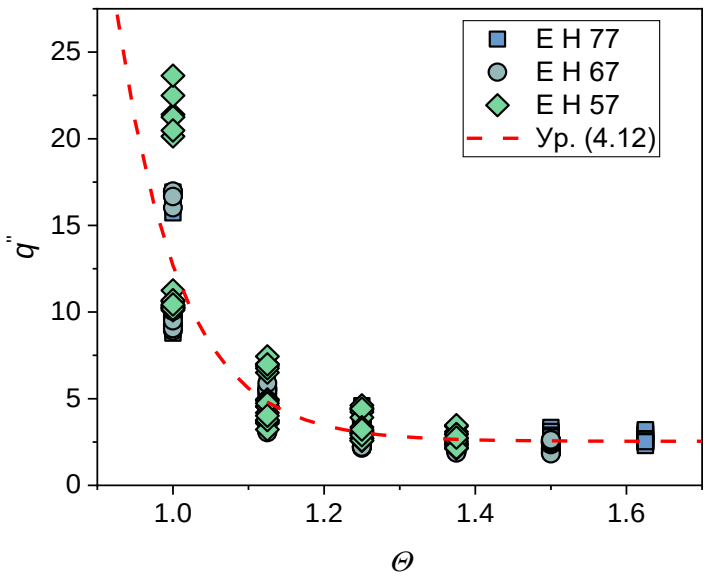


Рисунок 4.3.2.2 – Зависимость параметра q'' от безразмерной температуры поверхности Θ для капель эмульсии.

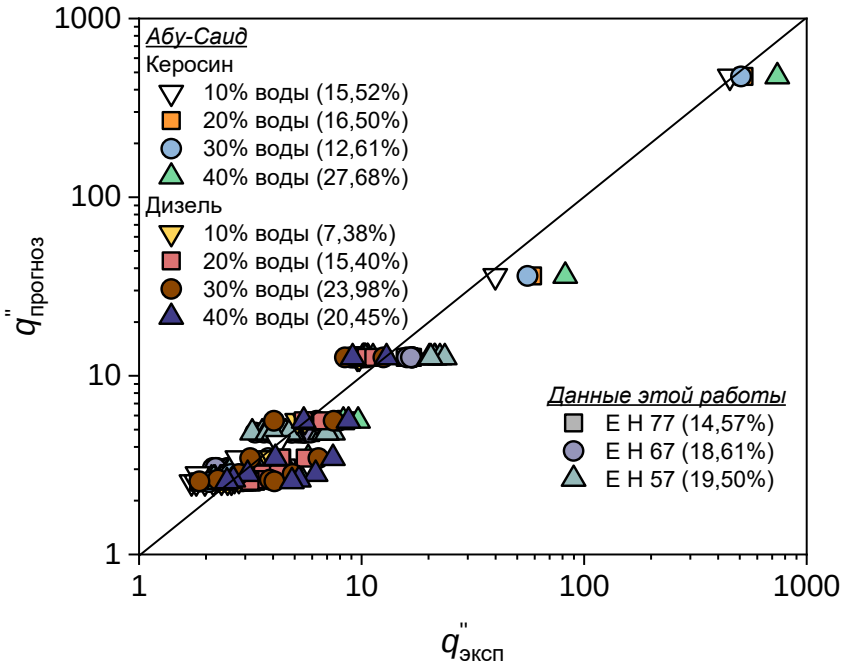


Рисунок 4.3.2.3 – Сравнение значений $q''_{\text{прогноз}}$, рассчитанных по уравнению 4.12, со значениями $q''_{\text{эксп}}$, рассчитанными на основе экспериментально полученных данных; в легенде графической зависимости в скобках указаны значения относительных средних ошибок; диагональная кривая характеризует идеальное соответствие при сравнении.

Учитывая нелинейный характер протекания процесса, выражение (4.12) описывает экспериментальные данные при Re = 50-8000 с точностью, достаточной для качественной оценки рассматриваемой характеристики применительно к эмульсионным жидкостям.

4.4. Задержка зажигания капель биотоплива с разной массовой долей биокомпонента при конвективно-лучистом теплообмене

Эффективность системы зажигания и совершенство пусковых качеств камер сгорания и воспламенителей могут оцениваться не только по соответствующим пусковым характеристикам, но и с помощью других показателей, в частности по

времени задержки зажигания смеси после включения зажигания [167]. Растопка в вихревой горелке происходит за счет электрического разряда, возникающего между высоковольтными проводами. Далее зажигание топлива осуществляется за счет обеспечения высокой температуры окислительной среды в камере сгорания. Поэтому предлагается в первую очередь изучить влияние добавки МЭЖК на время задержки зажигания топливных образцов при нагреве в муфельной печи в близких условиях рабочего режима работы горелки модельной камеры сгорания. Для оценки влияния компонентного состава топлива используются одиночные капли размером, превышающим в ~10 раз размер, распыляемых форсункой капель топлива в модельную камеру сгорания. Под временем задержки газофазного (диффузионного) зажигания ($t_{зз}$) подразумевается временной интервал от начала теплового воздействия на образец до реализации пламенного горения парогазовой оболочки вокруг капли топлива.

Изучение времени задержки зажигания рассматриваемых топлив проводилось на экспериментальном стенде, который состоит из следующих элементов: трубчатая муфельная печь (максимальная температура нагрева до 1100 °С, внутренний диаметр муфельной трубы 30 мм), высокоскоростная видеокамера (тип изображения – монохромное; максимальное разрешение 1280 × 800 пикселей; минимальное время экспозиции – 1 мкс; максимальная разрядность изображения – 12 бит) с объективом (фокусное расстояние – 50 мм, диафрагма – 2,8) и роботизированный координатный механизм. При проведении экспериментов капля топливной смеси диаметром 2 ± 0,2 мм подавалось с помощью координатного механизма в муфельную печь, с противоположной стороны устанавливалась высокоскоростная камера для регистрации процесса зажигания топлив. Схема лабораторного стенда представлена на рисунке 4.4.1.

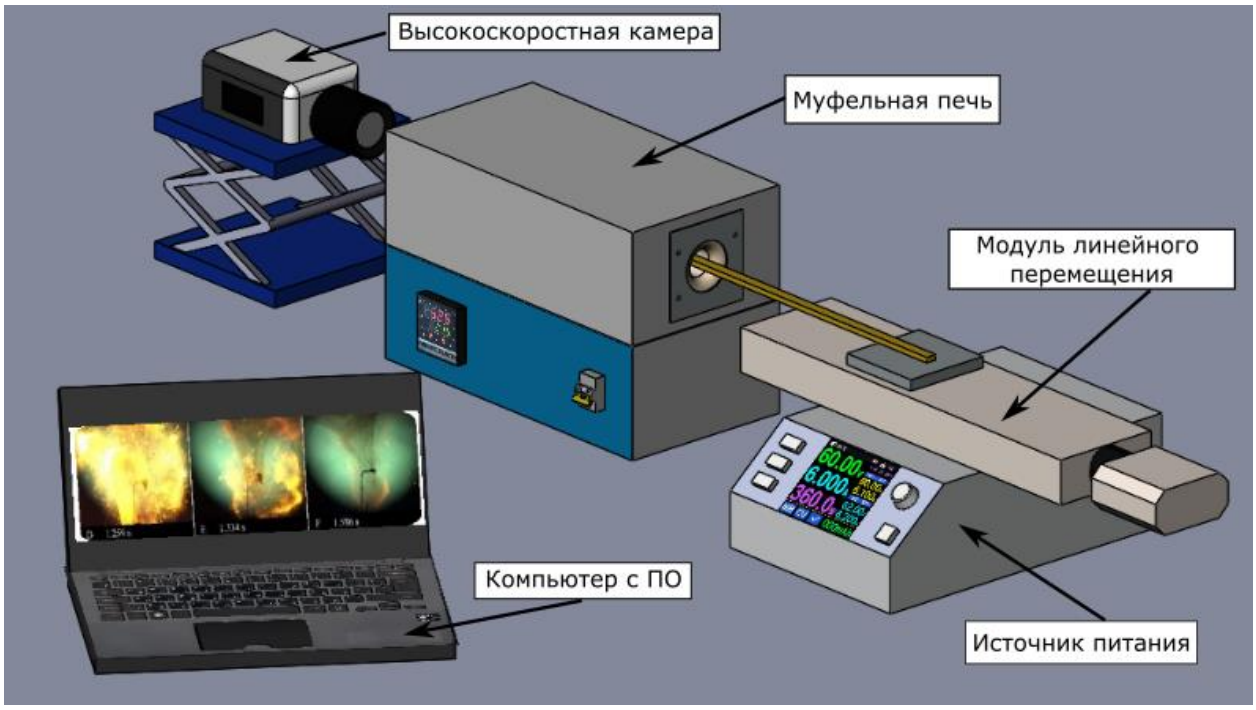


Рисунок 4.4.1 – Схема лабораторного стенда с муфельной печью

Время задержки зажигания ($t_{зз}$) определялось от начала теплового воздействия до воспламенения капли топлива. Изучение времени задержки зажигания проводилось на каплях топливных составов массой 0,01 г. Схема определения времени задержки зажигания представлена на рисунке 4.4.2.

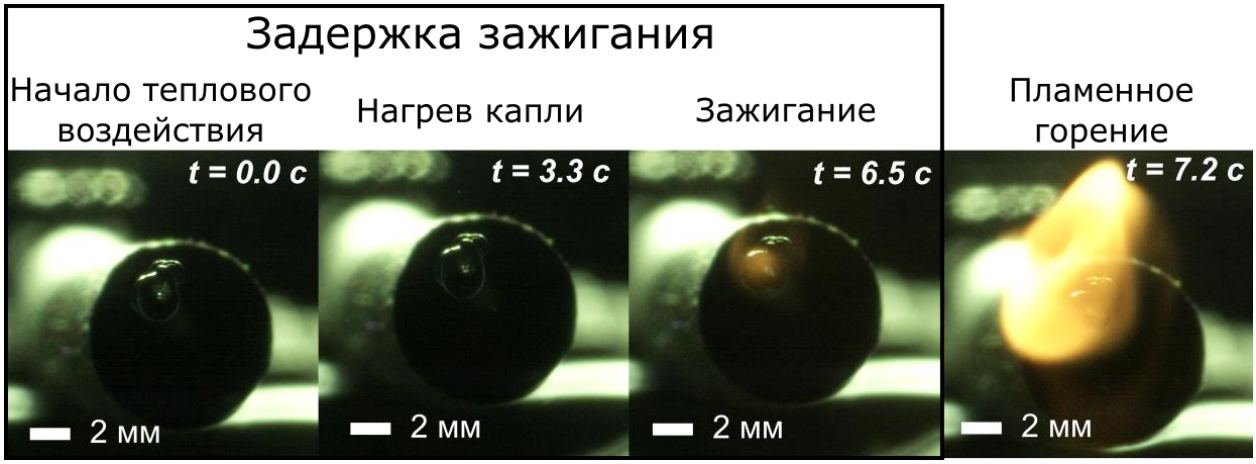


Рисунок 4.4.2 – Схема определения задержки зажигания ($t_{зз}$) и характерные кадры зажигания микроэмульсионного топлива

На рисунке 4.4.3 представлены зависимости задержки зажигания ($t_{зз}$) дизельного топлива, смесей дизельного топлива с МЭЖК и микроэмульсионных

составов на основе дизельного топлива, с использованием МЭЖК из разных масел (рапсовое масло, дистиллированное талловое масло, жирные кислоты таллового масла). Компонентный состав микроэмульсионных топлив представлен в таблице 2.1.2.

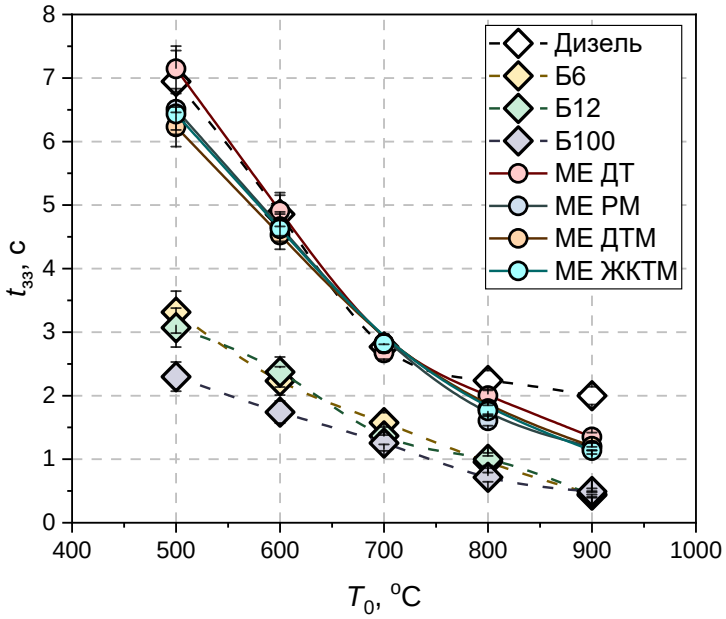


Рисунок 4.4.3 – Зависимость времени задержки зажигания составов микроэмульсионного топлива, дизельного топлива и смесей дизельного топлива с МЭЖК от температуры в муфельной печи

Для всех рассматриваемых образцов микроэмульсионного топлива характерно снижение времени задержки зажигания при увеличении температуры окислителя в муфельной печи. Однако по мере увеличения температуры окислителя снижение времени задержки зажигания микроэмульсионного топлива происходит более стремительно по сравнению с дизельным топливом, на основе которого они приготовлены. При высоких температурах (от 800 °С) зажигание микроэмульсионного топлива происходит быстрее дизельного более чем на 10 %. Таким образом, эффект микроэмульгирования топлива и смешивание его с водой позволяет интенсифицировать зажигание при температурах окислителя в муфельной печи выше 800 °С.

Исходя из данных на рисунке 4.4.3 сформулирован вывод о том, что добавление МЭЖК в дизельное топливо в количестве 6 масс.% и 12 масс.% существенно понижает $t_{зз}$. При увеличении температуры нагрева (T_0) в муфельной печи в диапазоне от 500 °С до 900 °С значения $t_{зз}$ исследуемых микроэмульсионных топлив уменьшаются в 1.4-8 раз за счет интенсификации прогрева капли. При T_0 = 900 °С разница между значения $t_{зз}$ не превышает 10 %, свидетельствуя о том, что повышение температуры окислителя минимизирует отличия в компонентном составе топливных смесей. Задержка зажигания топлива Б100 меньше относительно других топлив при T_c от 500 °С до 800 °С из-за более высокого цетанового числа [168]; подобный подход к объяснению изменения значений задержки зажигания с химической точки зрения для смесевых составов на основе соевого МЭЖК с добавками этанола и бутанола приводится в исследовании от Лиу и др [169].

Выводы по четвертой главе

1. Экспериментально подтверждено, что в условиях доминирующего кондуктивного нагрева, введение со-ПАВ с различными физико-химическими свойствами (2-этилгексанол, нонанол-1, изоамиловый спирт) не приводит к существенному изменению времени существования капель исследуемых топливных микроэмульсий. Следовательно, при разработке топливных микроэмульсий возможно использование более доступных и экономичных со-ПАВ без потери эффективности.

2. Экспериментально установлено, что время существования топливных микроэмульсий в виде капель в состоянии Лейденфроста увеличивается с ростом содержания воды от ~3 об.% до ~30 об.% в 4-7 раз. С повышением температуры нагрева времена существования капель топливных микроэмульсий в состоянии Лейденфроста уменьшаются, а времена их фрагментации увеличиваются. Это позволяет регулировать процесс испарения микроэмульсионного топлива, а также прогнозировать и оптимизировать смесеобразование в камерах сгорания.

3. Экспериментально установлено, что при размере капель дисперсной фазы микроэмульсионного топлива около 15 нм явление микровзрыва наблюдается при кондуктивном нагреве в диапазоне температур, соответствующем режиму пленочного кипения, т.е. 300-500 °С. Таким образом, можно управлять эффектом микровзрыва и запускать его в зоне активного горения и предотвращать в зонах трубопроводов с локальными перегревами.

4. При увеличении доли воды с 8 об. % до 16 об. % в составе микроэмульсионного топлива уменьшается средний диаметр дочерних капель, образующихся при соударении с поверхностью, нагретой до температур 300-500 °С, более чем на 50%. При этом, общая площадь поверхности дочерних капель увеличивается более чем в 10 раз. Следует целенаправленно подбирать состав микроэмульсионного топлива, чтобы в рабочей зоне камеры сгорания формировался спрей дочерних капель заданного размера. Это позволит оптимизировать процесс горения и улучшить формирование топливовоздушной смеси.

5. Увеличение концентрации воды в топливной эмульсии приводит к уменьшению время контакта капли при соударении с поверхностью и изменению температурного интервала режима пузырькового кипения. Этот интервал зависит только от начальной температуры подложки T_{w}. Получена эмпирическая зависимость $\tau_c = 0{,}01 \cdot (Re^{1/4}Oh)^{-1{,}94} \cdot \theta^{-2{,}03-25{,}59 \cdot e^{(-Oh/0{,}004)}}$, учитывающая влияние температуры поверхности, вязкости и поверхностного натяжения на τ_{c} капель эмульсии. Границы ее применимости следующие: *We* от 1 до 1085, *Re* от 40 до 3000.

6. Определены значения плотности теплового потока на границе раздела «твердое тело – жидкость» при контакте капель эмульсионных жидкостей с нагретой поверхностью в условиях пузырькового кипения. На основании анализа полученных результатов установлено влияние низкокипящего компонента (воды) в эмульсии на нагрев капли за время контакта. Получена и протестирована полуэмпирическая модель $q''(\text{predicted}) = 2.54 + 1.64 \cdot 10^6 \cdot (6.16 \cdot 10^{-6})^{\theta}$,

учитывающая влияние температуры поверхности на плотность теплового потока для капель эмульсии при *Re* = 50-8000 и *We* = 20-1000.

7. Добавление МЭЖК в микроэмульсионное топливо в количестве 6 масс. % масс. и 12 масс. % способствует снижению времени задержки зажигания при температурах от 500 °С до 900 °С в 1.4-8 раз за счет интенсификации прогрева капли. Интенсификация процесса зажигания топлива и полнота его сгорания может способствовать меньшему образованию неполных продуктов горения на переходных режимах работы энергетических установок.

ГЛАВА 5. ПРОЦЕССЫ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ РАСПЫЛЕННОГО МИКРОЭМУЛЬСИОННОГО ТОПЛИВА

Актуальность исследования процессов тепломассопереноса в системах с микроэмульсионными топливами обусловлена необходимостью детального понимания механизмов фазовых превращений при распылении и сгорании многокомпонентных топливных композиций. Особой значимостью обладает вопрос особенностей теплообмена и массопереноса в условиях промышленного применения. Ключевой особенностью микроэмульсионных топлив является их способность к микровзрывному дроблению и частичной фрагментации, что существенно влияет на эффективность формирования топливовоздушной смеси и показатели экологичности процесса горения. Понимание этих процессов позволяет оптимизировать работу энергетических установок и повысить их энергоэффективность.

5.1. Испытательный стенд и методика исследования характеристик тепломассопереноса

Экспериментальные исследования характеристик тепломассопереноса биотопливных микроэмульсий проводились на установке, имитирующей промышленную мазутную горелку с оптическим доступом к камере сгорания диаметром 140 мм и длиной 500 мм [168] (рисунок 5.1.1). Для этого 150 грамм микроэмульсионного топлива заливалось в топливный бак, далее при помощи газового баллона с азотом в баке нагнеталось избыточное давление 1 МПа. После открытия клапана происходила подача топлива на форсунку (Danfoss 0.40 60H и 0.85 60H), одновременно с этим подавалось напряжение на электроды воспламенения для образования искры. Разные форсунки используется для моделирования нагрузки на энергетических объектах. Форсунка Danfoss 0.40 60H обеспечивает расход топлива $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ кг/с, угол распыла 60º, рисунок распыла – полый конус. Форсунка Danfoss 0.85 60H обладает схожими характеристиками, за исключением пропускной способности – $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ кг/с. Форсунки используются на

горелках котлов, соответствующей производительности. В процессе сжигания микроэмульсий измерялась температура в камере сгорания с помощью многофункционального термометра GM1312 (погрешность ±1,5%, условия эксплуатации 0…40˚С, диапазон измерения температур от -250 до 1767 ˚С) и температурного щупа ТТД-01 (тип щупа – ТХА (К), диапазон измерения температуры от -200 до 1372 ˚С). Для определения состава дымовых газов использовался газоанализатор «Полар Универсал» (предел допускаемой основной относительной погрешности измерений не превышает ±(5-10) %), зонд-щуп газоанализатора располагался после теплообменного аппарата. Помимо этого, для отслеживания стехиометрического соотношения воздух/топливо использовался датчик кислорода UEGO V2 (универсальный широкополосный лямбда зонд) Bosch 4.9 LSU 30-4110 AEM диаметром 52 мм с диапазоном измерения: 11-17. Контроль подачей воздуха осуществлялся частотным преобразователем центробежного вентилятора, который позволял увеличивать скорость вращения лопастей вентилятора в случае нехватки кислорода. Для охлаждения дымовых газов в конце газовоздушного тракта установлен первичный теплообменник газового котла Navien ACE Coaxil, Deluxe (15) с мощностью 13-24 кВт (материал изготовления – нержавеющая сталь, вид конструкции – спиральный) по которому циркулирует теплоноситель (вода). Рециркуляция воды из бака по теплообменнику осуществляется с помощью циркуляционного насоса с максимальной массовой подачей $6{,}9 \cdot 10^{-4}$ кг/с. После охлаждения отработавшие газы через патрубок выпускаются в атмосферу.

Ниже на рисунке 5.1.1 представлена схема установки, имитирующей промышленную мазутную горелку с оптическим доступом к камере сгорания.

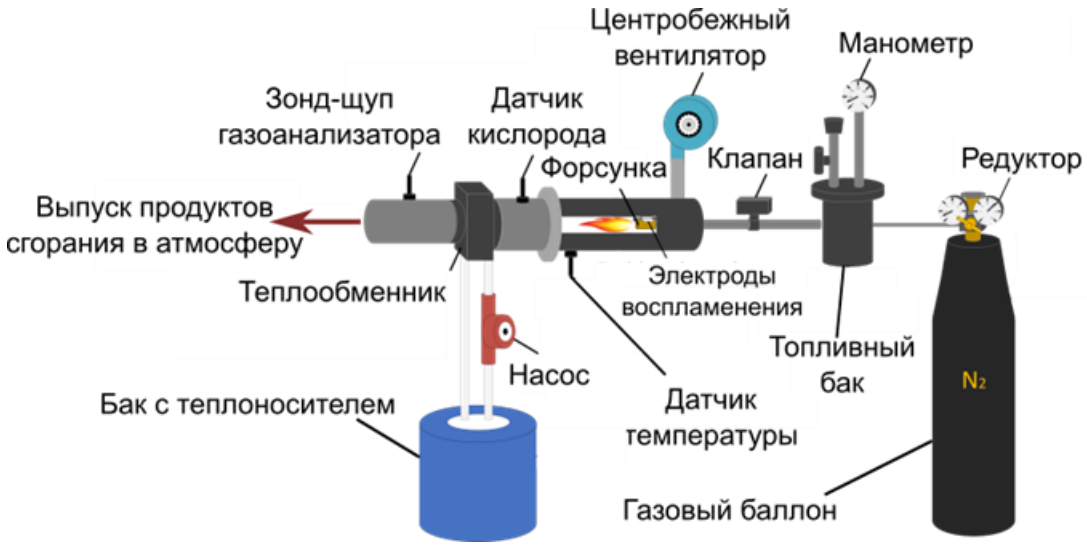


Рисунок 5.1.1 – Схема установки, имитирующей промышленную мазутную горелку с оптическим доступом к камере сгорания

5.2. Характеристики горения биодизельного микроэмульсионного топлива при варьировании его компонентного состава

5.2.1. Температура дымовых газов при стационарном горении топлива

Для оценки влияния микроэмульгирования топлива и использования МЭЖК на температуру дымовых газов и экологические показатели, а также масштабирования полученных результатов с каплями в муфельной печи (рисунок 4.4.3) на спрей в реальных установках, проводятся испытания на экспериментальной установке с мазутной горелкой, схема которой изображена на рисунке 5.1.1. Экспериментальное исследование проведено при стационарном горении топлива в условиях постоянного соотношения воздух/топливо. Это соотношение отслеживалось по датчику кислорода UEGO V2 (универсальный широкополосный лямбда зонд) Bosch 4.9 LSU 30-4110 AEM. Моделирование типовых размеров капель, распыляемых в промышленных энергетических установках, достигается с использованием двух форсунок с расходом: $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ кг/с и $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ кг/с. Более подробно характеристики распыления на этих форсунках обсуждаются в работе [168].

На рисунке 5.2.1.1 представлены средние значения температуры в камере сгорания T_{cc} и температуры дымовых газов на выходе из камеры сгорания в

стационарном режиме горения при использовании микроэмульсионного топлива и дизеля.

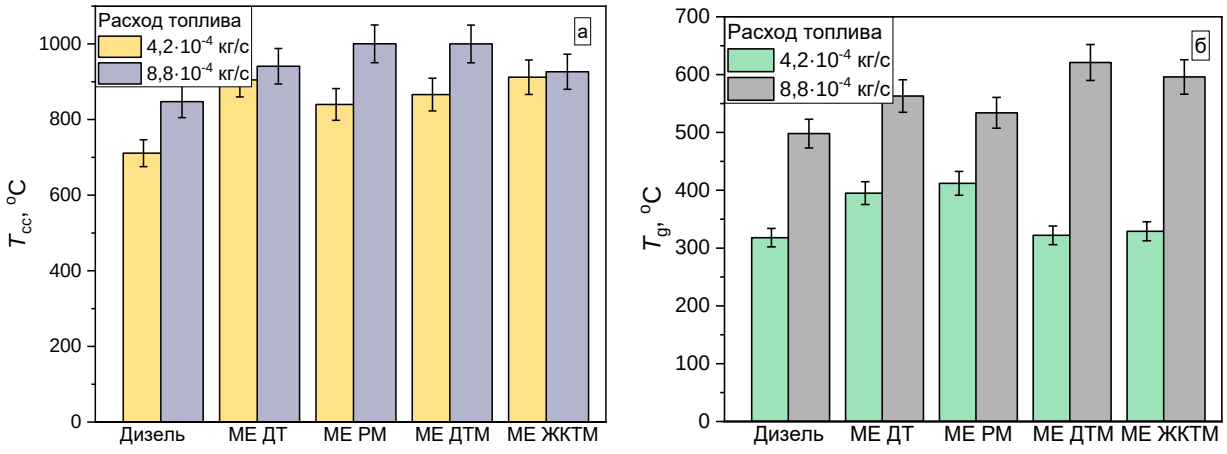


Рисунок 5.2.1.1 – Температура в камере сгорания (а) и температура дымовых газов на выходе из камеры сгорания (б) исследуемых смесей топливных составов микроэмульсий и дизельного топлива при использовании форсунок с расходом $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ и $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ кг/с

В стационарном режиме горения температура в камере сгорания составляет от 700 °С при использовании форсунки с расходом $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ кг/с и от 800 °С при использовании форсунки с расходом $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ кг/с. Вследствие увеличения расхода топлива повышается как температура в камере сгорания, так и температура дымовых газов (рисунок 5.2.1.1). Использование микроэмульсий повышает значения T_{cc} относительно дизельного топлива во всех рассматриваемых случаях (рисунок 5.2.1.1а). Это подтверждает факт интенсификации процесса зажигания при температурах от 800 °С, отмеченный ранее в главе 4 (рисунок 4.4.3). Вследствие эффектов фрагментации капли микроэмульсии происходит улучшение смесеобразования в камере сгорания, что положительно влияет на увеличение рассматриваемых показателей температуры в камере сгорания (T_{cc}) и температуры дымовых газов (T_g).

В отношении температуры дымовых газов эффект микроэмульгирования не такой однозначный. Увеличение температуры в камере сгорания приводит к росту температуры дымовых газов. Однако при использовании форсунки с расходом

$4{,}2 \cdot 10^{-4}$ кг/с и составов микроэмульсионного топлива с биодизельной присадкой из дистиллированного таллового масла и жирных кислот таллового масла снижается температура дымовых газов относительно дизельного топлива. Хотя с увеличением расхода топлива посредством использования форсунки с расходом $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ кг/с, этот эффект становится противоположным (рисунок 5.2.1б).

Снижение задержки зажигания (рисунок 4.4.3) капель микроэмульсионных топлив приводит к увеличению температур в камере сгорания и дымовых газов. Несмотря на увеличение динамической вязкости в 2-3 раза относительно дизельного топлива (рисунок 2.4.3), рассматриваемая горелка способна работать с микроэмульсионным топливом в нормальном режиме.

Таким образом, можно считать, что при рабочих температурах в энергетических установках (от 700 ºС) добавление МЭЖК в состав микроэмульсинного топлива, а также применение микроэмульсионного топлива без добавок являются допустимыми мерами для повышения экологической безопасности энергетических установок. Об этом свидетельствуют значения исследованных характеристик зажигания капель микроэмульсионных топлив (рисунок 4.4.3), а также температурных характеристик дымовых газов (рисунок 5.2.1.1).

5.2.2. Анализ состава дымовых газов при стационарном горении топлива

На рисунке 5.2.2.1 представлены результаты измерения содержания CO и CO_2 в дымовых газах при сжигании микроэмульсионного топлива на испытательной установке с мазутной горелкой. Распыление топлива осуществлялось форсунками с расходами $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ кг/с и $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ кг/с. Соотношение воздух/топливо отслеживалось на выходе из камеры сгорания и поддерживалось постоянным в диапазоне от 14,2 до 14,5.

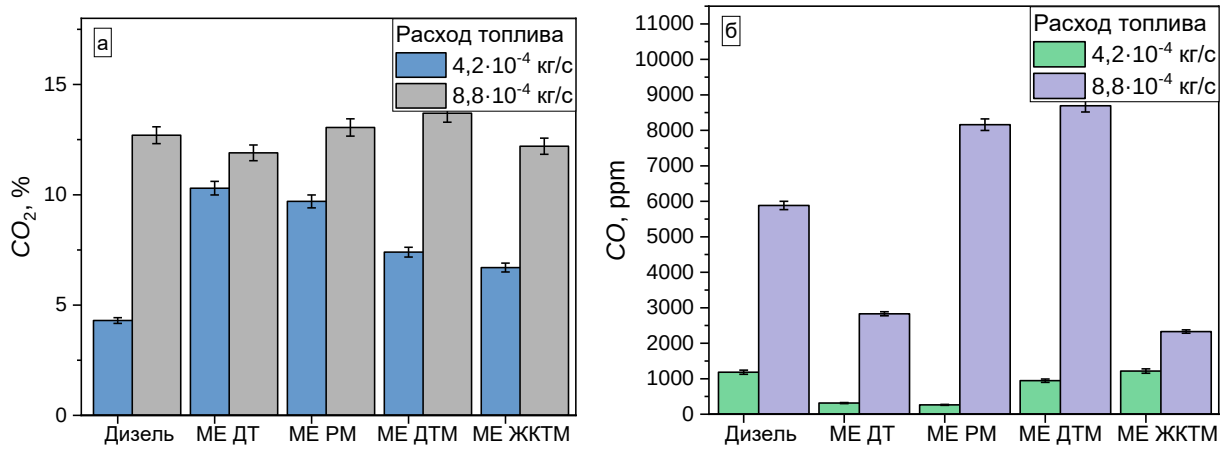


Рисунок 5.2.2.1 – Концентрации CO_2 и CO в дымовых газах при сжигании исследуемых микроэмульсионных топлив в сравнении с дизельным топливом

По показаниям CO и CO_2 (рисунок 5.2.2.1а,б) можно отметить, что все образцы микроэмульсионного топлива имели одинаковую полноту сгорания на протяжении всей серии испытаний. При достаточном заполнении камеры сгорания кислородом оксид углерода CO преобразуется в CO_2, поэтому при увеличении расхода топлива до $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ кг/с кислорода в камере сгорания становится недостаточно, что приводит к более высоким выбросам CO (рисунок 5.2.2.1б) [39]. Тем не менее, по сравнению с дизельным топливом, микроэмульсии продемонстрировали значительное снижение выбросов CO (более чем в 2 раза), за исключением составов МЕ РМ и МЕ ДТМ при повышенном расходе топлива, составов МЕ ДТМ и МЕ ЖКТМ при пониженном расходе. Снижение концентрации CO происходит из-за увеличения эффективности сгорания микроэмульгированного топлива вследствие увеличения температур T_{cc} и T_g (рисунок 5.2.1.1). Об этом также свидетельствует рост концентраций CO_2.

На рисунке 5.2.2.2 представлены максимальные концентрации NO_x и SO_2 в дымовых газах при сжигании микроэмульсионного топлива. В обоих случаях использования форсунок с расходом $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ кг/с и $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ кг/с, соответственно, максимальные концентрации NO_x и SO_2 у дизельного топлива значительно выше, чем у микроэмульгированного топлива (в среднем на 20 % NO_x и на 70 % SO_2).

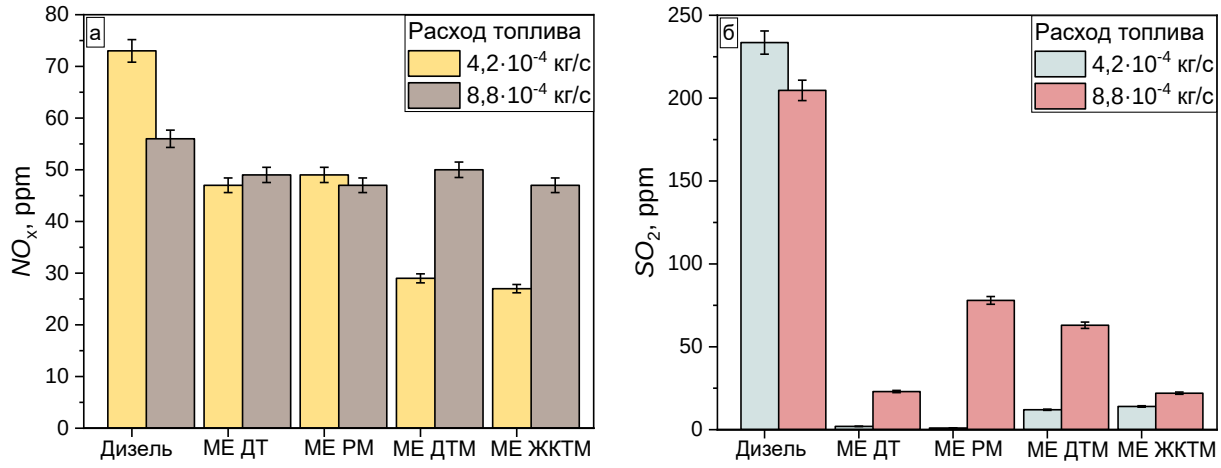


Рисунок 5.2.2.2 – Концентрации NO_x и SO_2 в дымовых газах при сжигании микроэмульсионного топлива в сравнении с дизельным топливом

Образование оксидов азота, в основном, происходит из-за термического окисления азота, скорость реакции которого увеличивается с ростом температуры в камере сгорания (рисунок 5.2.1.1а) и времени пребывания топливовоздушной смеси в камере сгорания при повышенных температурах [41]. Увеличение расхода топлива приводит к повышению температуры в камере сгорания T_{cc} (рисунок 5.2.1.1а), что, в свою очередь, обычно приводит к увеличению выбросов NO_x [57]. Однако в рассматриваемом случае при использовании микроэмульсионного топлива наблюдается снижение выбросов NO_x (рисунок 5.2.2.2а) по мере повышения температуры в камере сгорания (рисунок 5.2.1.1а). Кроме того, по мере уменьшения содержания дизельного топлива концентрация NO_x снижается (рисунок 5.2.2.2а). При нагревании микроэмульсионное топливо фрагментирует (рисунок 4.1.1), в результате чего распыленные капли распадаются на более мелкие. Это обеспечивает лучшее смешивание воздуха и топлива, что приводит к образованию обедненной смеси (рисунок 5.2.2.1), которая в конечном итоге способствует снижению выбросов NO_x (рисунок 5.2.2.2а).

Наиболее высокие показатели NO_x у дизельного топлива во всех рассматриваемых случаях могут быть связаны с большим содержанием азота в дизеле (рисунок 5.2.2.2а). В микроэмульсионном топливе дизель замещается водой, биодизелем и смесью эмульгаторов, что способствует снижению содержания азота

в составе топлива (на 45 % при использовании форсунки с расходом $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ кг/с; и на 10 % при использовании форсунки с расходом $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ кг/с). Также большое значение имеет более короткая задержка воспламенения микроэмульсионного топлива при температурах, зарегистрированных в камере сгорания (рисунок 4.4.3). Снижение задержки приводит к увеличению скорости формирования топливовоздушной смеси и большей эффективности объемного горения топлива [170]. Добавление биодизельной присадки в микроэмульсию также положительно влияет на снижение выбросов NO_x (рисунок 5.2.2.2а). Преимущественно снижение выбросов NO_x происходит из-за улучшения смесеобразования в камере сгорания при использовании микроэмульсионного биотоплива. К тому же добавка МЭЖК вследствие химического состава имеет изначально меньшее количество азотосодержащих соединений, чем в нефтяном топливе. Поскольку один из путей образования NO_x — это окисление азота, который уже есть в самом топливе, то меньшее содержание азотосодержащих соединений в исходном сырье напрямую снижает потенциал образования этой группы оксидов [2].

Помимо оксидов азота, отмечено значительно снижение концентрации диокида серы SO_2 в составе дымовых газов при сжигании микроэмульсионного топлива. Наибольшие показатели SO_2 зарегистрированы у дизельного топлива (рисунок 5.2.2.2б). Это связано с содержанием серы в его составе и последующем ее окислении при сжигании. В микроэмульсионном топливе за счет снижения концентрации дизельного топлива содержание серы также снижается. Микроэмульгирование позволяет снизить содержание SO_2 в дымовых газах в среднем на 70 %. Максимальный эффект достигается в микроэмульсии без биодизельных присадок и составляет более 95 %. При использовании биодизельных присадок снизить выбросы SO_2 удалось более чем на 50 % (рисунок 5.2.2.2б). Значительное снижение выбросов SO_2 при использовании микроэмульсионного топлива обусловлено несколькими факторами. В первую очередь снижается общая доля серы в составе микроэмульсии за счет замещения дизеля водой, эмульгаторами и МЭЖК. Кроме того, явление фрагментации капель

(рисунок 4.1.1) улучшает смесеобразование и полноту сгорания топлива, а также некоторый эффект может быть достигнут за счет химического связывания гидроксильных радикалов ОН с оксидами серы [171,172].

Значительное улучшение экологических показателей доказывает актуальность использования микроэмульсионных топлив [39].

5.3. Интегральный показатель эффективности использования топливных микроэмульсий

Использование микроэмульсионного топлива с добавками МЭЖК позволяют значительно снизить вредные выбросы, а также увеличить эффективность использования биодизеля. Характеристики термической конверсии образцов микроэмульсионного топлива определялись с использованием комплексного подхода, учитывающего изменения физико-химических свойств, анализ воспламенения и сгорания капель и распыла, а также оценку состава дымовых газов. Полученные результаты сравнивались с результатами для стандартного дизельного топлива. Для всех измеренных характеристик приведены доверительные интервалы, а методики описаны подробно.

Для анализа эффективности термической конверсии микроэмульсионного топлива в промышленной горелке для мазута (рисунок 5.1.1) и обобщения полученных результатов использован метод многокритериального принятия решений (MCDM), как это было сделано в работах [168,173]. Показатели относительной эффективности рассчитывались как отношение абсолютного значения рассматриваемых характеристик, полученных для дизельного топлива, к абсолютному значению характеристик для микроэмульсионного топлива. Анализ эффективности включает пять ключевых показателей эффективности: стоимость топлива на литр в рублях (P_L^{rel}), отношение выбросов диоксида углерода к выбросам монооксида углерода (CO_2/CO), выбросы оксидов азота (NO_x^{rel}), выбросы диоксида серы (SO_2^{rel}), и средняя температура в камере сгорания (T_{cc}^{rel}).

Показатели стоимости (P_L^{rel}), выбросов (NO_x^{rel}) и (SO_2^{rel}) рассчитывались по следующей формуле:

$$E^{rel} = E^{Diesel}/E^{Microemulsion} \quad (5.3.1)$$

где *E* показатель эффективности.

Такой подход позволяет оценить эффективность микроэмульгированного топлива по сравнению с дизельным топливом, исходя из принципа «чем ниже значение, тем лучше», а также оценить влияние добавки МЭЖК в микроэмульсии. Для расчета отношения выбросов диоксида углерода к выбросам монооксида углерода (CO_2/CO) и средней температуры в камере сгорания (T_{cc}^{rel}) был применен принцип «чем выше, тем лучше». Эти два показателя рассчитываются по уравнению 5.3.2.

$$E^{rel} = E^{Microemulsion}/E^{Diesel} \quad (5.3.2)$$

Для проведения анализа MCDM используется метод взвешенной суммы, как в ссылках [168,173]. Коэффициенты эффективности (S_i) рассчитывались с использованием уравнения 5.3.1 [174,175].

$$S_n = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot x_i' \quad (5.3.1)$$

в котором S_n – итоговый показатель эффективности, w_i – весовой коэффициент, x_i' - нормализованное значение критерия, *n* – количество критериев.

В таблице 5.3.1 представлены результаты расчета взвешенных показателей для трех вариантов распределения критериев взвешивания: Вариант 1 (B1) предполагает равномерное распределение коэффициентов взвешивания по всем показателям; Вариант 2 (B2) отдает приоритет стоимости топлива за литр (P_L^{rel}) (0,4); Вариант 3 (B3) с акцентом на вредные выбросы топлива.

Таблица 5.3.1 – Общие показатели эффективности; лучший образец топлива, определенный по результатам расчетов, выделен зеленым цветом.

С расходом топлива $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ кг/с					
Вариант	Дизель	МЕ ДТ	МЕ РМ	МЕ ДТМ	МЕ ЖКТМ
B1	0,324	0,427	0,520	0,292	0,295

Продолжение таблицы 5.3.1.

С расходом топлива $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ кг/с					
Вариант	Дизель	МЕ ДТ	МЕ РМ	МЕ ДТМ	МЕ ЖКТМ
В2	0,478	0,373	0,439	0,270	0,273
В3	0,226	0,455	0,576	0,289	0,290
С расходом топлива $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ кг/с					
Вариант	Дизель	МЕ ДТ	МЕ РМ	МЕ ДТМ	МЕ ЖКТМ
В1	0,402	0,396	0,423	0,304	0,396
В2	0,531	0,348	0,366	0,279	0,348
В3	0,331	0,419	0,452	0,302	0,419

При условии равного веса коэффициентов взвешивания (w_i) в Варианте 1, МЕ РМ является наиболее эффективным (с точки зрения взвешенной суммы критериев). Когда доминирует критерий стоимости топлива (Вариант 2), взвешенная сумма критериев для микроэмульсионных топлив снижается из-за высокой стоимости поверхностно-активных веществ. Однако состав МЕ РМ, исходя из взвешенной суммы критериев, наиболее близок к дизельному топливу. С точки зрения доминирования экологических критериев (Вариант 3), все составы микроэмульсионных топлив, исходя из взвешенной суммы критериев, превосходят дизельное топливо. Тем не менее, лучшим составом является МЕ РМ.

Полученные результаты исследования демонстрируют уверенный задел для простой и доступной технологии применения микроэмульсионных биотоплив для получения зеленой энергии для отдельных секторов малой энергетики при децентрализованном производстве энергии. Безусловно, работа по становлению этой технологии может быть продолжена в будущем в рамках следующих основных векторов: (1) анализ энергетических показателей процесса производства энергии; (2) дальнейшая оптимизация производства МЭЖК для последующего масштабирования в целях обеспечения тестового объекта малой энергетики; (3)

применение синергии в отношении обеспечения системы замкнутого цикла как в аспекте сырья для биотоплива, так и в аспекте КПД энергоустановки.

Выводы по пятой главе

1. Характеристики зажигания микроэмульсионного топлива при температурах, зарегистрированных в камере сгорания испытательной установки (700-800 °C) являются сопоставимыми с дизельным топливом. При этом температура в камере сгорания при применении микроэмульсионного топлива выше в среднем на 20 %. Это позволяет достигнуть большей полноты сгорания топлива, увеличить тепловую эффективность энергетических установок при минимальных изменениях в конструкции и режимах работы.

2. Экспериментально установлено, что комбинация физических эффектов (улучшение смесеобразования, равномерности распределения температуры в камере сгорания, теплопоглощение при испарении, а также химические особенности рассматриваемых составов) позволяет снизить концентрации CO более чем в 2 раза, концентрации NO_x в среднем на 20 %, а концентрации SO_2 в среднем на 70 %, в зависимости от используемой биодизельной присадки.

3. Проведены расчеты коэффициента эффективности топлив методом взвешенных сумм; перспектива применения биодизельного микроэмульсионного топлива проанализирована в рамках трех вариантов распределения весовых коэффициентов по типам анализируемых параметров: базовый расчет при равенстве весовых коэффициентов, расчеты при сильном доминировании стоимости топлива за литр и с акцентом на экологические показатели. Состав микроэмульсионного топлива с добавлением 8 масс. %. МЭЖК рапсового масла (ME PM) демонстрирует конкурентоспособные показатели при трех видах расчета, что делает его оптимальным для начального этапа внедрения на существующие энергетические установки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с целью и поставленными задачами диссертационной работы, получены результаты экспериментальных исследований, на основе которых сформулированы следующие научные и практические выводы:

1. Разработаны оригинальные составы термодинамически стабильных однофазных микроэмульсионных топлив типа «вода в масле» (W/O) на основе дизельного топлива, биодизеля (МЭЖК) и неионогенных поверхностно-активных веществ (Неонол АФ 9-6, 2-этилгексанол). Построены псевдотрехкомпонентные фазовые диаграммы при изотермических условиях (25 °С), позволившие локализовать области однофазного состояния микроэмульсии и минимизировать требуемую концентрацию дорогостоящих ПАВ до эффективного минимума в 8-15 масс. %. Определены температурные интервалы стабильности микроэмульсий в диапазоне от -21 °С до 80 °С. Выявлены критические точки помутнения, расслоения и температура инверсии фаз (ТИФ). Установлено, что варьирование соотношения ПАВ/со-ПАВ позволяет гибко управлять температурными границами однофазного состояния микроэмульсионных систем.

2. Экспериментально подтверждено, что в условиях доминирующего кондуктивного нагрева при взаимодействии капли однофазного многокомпонентного топлива с нагретой до температур от 300 °С до 425 °С типичной поверхностью (стенках камер сгорания, реакторов, смесителей, теплообменных блоков) время существования капли увеличивается в 4-7 раз в зависимости от увеличения концентрации воды от 3 % до 30 %. Использование со-ПАВ с различными физико-химическими свойствами (2-этилгексанол, нонанол-1, изоамиловый спирт) не приводит к существенному изменению времени существования капель, исследуемых топливных микроэмульсий. Следовательно, при разработке топливных микроэмульсий возможно использование более доступных и экономичных со-ПАВ без потери эффективности. 6,5 масс. % МЭЖК рапсового масла в составе микроэмульсионного позволяет увеличить количество вторичных фрагментов при разрушении родительской капли на 90 % и уменьшить их диаметр на 60 %. Увеличение температуры нагрева поверхности взаимодействия

увеличивает время фрагментации капли и уменьшает время существования. Данный эффект позволяет регулировать процесс испарения микроэмульсионного топлива, а также прогнозировать и оптимизировать смесеобразование в камерах сгорания.

3. С помощью высокоскоростной видеорегистрации впервые детально описан процесс неизотермического взаимодействия одиночных капель однофазных многокомпонентных топливных жидкостей с нагретой твердой поверхностью. Экспериментально доказан определяющий вклад параметров гидродинамического взаимодействия (числа Вебера *We* и Рейнольдса *Re*) на площадь контакта капли топливной эмульсионной жидкости при соударении с разогретой до температур пузырькового кипения (140-250 °С) гладкой стенкой. Установлено, что наличие микроразмерных капель воды интенсифицирует процесс локального теплопереноса за счет пузырькового кипения внутри жидкого объема капли при ее взаимодействии с нагретой поверхностью. Разработана эмпирическая модель для прогнозирования локального теплового потока на границе раздела «твердая нагретая стенка — эмульсия». Модель адекватно учитывает время контакта, геометрию деформации и динамику фазовых превращений (кипения дисперсной фазы), что позволяет прогнозировать тепловую нагрузку на элементы камер сгорания.

4. Капли микроэмульсии на основе дизельного топлива (объемное соотношение дизель:вода = 8:2) при взаимодействии с нагретой до 250-400 °С поверхностью при числах Вебера *We* от 250 до 900 разрушаются в режиме термического дробления. При скоростях капли в момент соударения $u_0 > 2$ м/с силы инерции преобладают над силами вязкого сопротивления, что позволяет капле микроэмульсии разрушиться в режиме термического распада. Переход к термическому режиму дробления обусловлен критическим числом $Re \approx 2000$.

5. Экспериментально установлены условия реализации режима гидродинамического распада капель однофазного микроэмульсионного биотоплива при соударении с нагретой стенкой. Режим устойчиво достигается при числах Вебера We=470-1260, объемных концентрациях воды (8-16 %) и

эмульгатора (10,5 % и 20 %), при температуре нагрева поверхности взаимодействия (от 300 до 500 °С), размере капель (1,8-2,8 мм) и их скорости (3-4 м/с). При увеличении доли воды с 8 об. % до 16 об. % в составе микроэмульсионного топлива уменьшается средний диаметр дочерних капель, образующихся при соударении с поверхностью, нагретой до температур 300-500 °С, более чем на 50%. При этом, общая площадь поверхности дочерних капель увеличивается более чем в 10 раз.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДВС — двигатель внутреннего сгорания;

ДРС (DLS) — динамическое рассеяние света (Dynamic Light Scattering);

КПД — коэффициент полезного действия;

МЭЖК — метиловые эфиры жирных кислот (биодизель);

ПАВ — поверхностно-активное вещество;

со-ПАВ — вспомогательное поверхностно-активное вещество (со-эмульгатор);

ТИФ — температура инверсии фаз;

ХА — хромель-алюмель (тип термопары);

CO — оксид углерода (угарный газ);

NO_x — оксиды азота (смесь газов NO и NO_2);

SO_2 — диоксид серы (сернистый газ);

W/O — микроэмульсия типа «вода в масле» (Water-in-Oil);

d_0 – начальный диаметр капли, м;

d_S – среднеарифметический диаметр дочерних капель, образующихся в результате дробления капли, м;

N – количество дочерних капель;

u_0 – скорость капли в момент соударения с поверхность, м/с;

q — плотность теплового потока, Вт/м²;

t — время, с;

T —температура, °С;

$\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, $с^{-1}$;

θ — безразмерная температура;

v — динамическая вязкость, Па·с;

μ — кинематическая вязкость, мм²/с;

ρ — плотность жидкости, кг/м³;

τ — напряжение сдвига, Па;

τ_0 — предел текучести, Па.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abrar I., Bhaskarwar A.N. Microemulsion fuels for compression ignition engines: A review on engine performance and emission characteristics // Fuel. Elsevier, 2019. Vol. 257, № May. P. 115944.
2. Kumar H., Sarma A.K., Kumar P. A comprehensive review on preparation, characterization, and combustion characteristics of microemulsion based hybrid biofuels // Renew. Sustain. Energy Rev. 2020. Vol. 117. P. 109498.
3. Klier J. et al. Properties and applications of microemulsions // Adv. Mater. 2000. Vol. 12, № 23. P. 1751–1757.
4. Icroscopy R., Prince M. By Electron Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions. 1969. Vol. 654, № 9.
5. Alander J., Wärnheim T. Model microemulsions containing vegetable oils 2. Ionic surfactant systems // J. Am. Oil Chem. Soc. 1989. Vol. 66, № 11. P. 1661–1665.
6. Fernando S., Hanna M. Development of a novel biofuel blend using ethanol-biodiesel-diesel microemulsions: EB-diesel // Energy and Fuels. 2004. Vol. 18, № 6. P. 1695–1703.
7. Ashikhmin A. et al. Properties and Phase Behavior of Water-in-Diesel Microemulsion Fuels Stabilized by Nonionic Surfactants in Combination with Aliphatic Alcohol // Energy and Fuels. American Chemical Society, 2020. Vol. 34, № 2. P. 2135–2142.
8. Mittal K.L. Handbook of Microemulsion Science and Technology // Handbook of Microemulsion Science and Technology. 1st Editio / ed. Kumar P., Mittal K.L. CRC Press, 2018. 864 p.
9. Sazhin S.S. Advanced models of fuel droplet heating and evaporation // Prog. Energy Combust. Sci. 2006. Vol. 32, № 2. P. 162–214.
10. Huo M. et al. Study on the spray and combustion characteristics of water-emulsified diesel // Fuel. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 123. P. 218–229.
11. Fedorenko R.M. et al. Time evolution of composite fuel/water droplet radii before the start of puffing/micro-explosion // Int. J. Heat Mass Transf. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 191. P. 122838.

12. Antonov D. V. et al. Puffing/micro-explosion in composite fuel/water droplets heated in flames // Combust. Flame. Elsevier Inc., 2021. Vol. 233. P. 111599.
13. Ashikhmin A. et al. Nucleate boiling heat transfer during water–IN–oil emulsion drop impact onto a heated solid surface // Int. J. Therm. Sci. Elsevier Masson SAS, 2023. Vol. 184, № April 2022. P. 107989.
14. Ochoterena R. et al. Optical studies of spray development and combustion of water-in-diesel emulsion and microemulsion fuels // Fuel. 2010. Vol. 89, № 1. P. 122–132.
15. Abu-Zaid M. An experimental study of the evaporation characteristics of emulsified liquid droplets // Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung. 2004. Vol. 40, № 9. P. 737–741.
16. Piskunov M. et al. Secondary atomization of water-in-oil emulsion drops impinging on a heated surface in the film boiling regime // Int. J. Heat Mass Transf. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 165. P. 120672.
17. Shen S. et al. Puffing and micro-explosion of heated droplets for homogeneous ethanol-propanol-hexadecane fuel and micro-emulsified ethanol-biodiesel-hexadecane fuel // Appl. Therm. Eng. Elsevier, 2020. Vol. 165, № September 2019. P. 114537.
18. Chu-Van T. et al. The effect of diesel fuel sulphur and vanadium on engine performance and emissions // Fuel. Elsevier, 2020. Vol. 261, № April 2018. P. 116437.
19. Kim K. et al. Characterization of engine oil additive packages on diesel particulate emissions // J. Mech. Sci. Technol. 2020. Vol. 34, № 2. P. 931–939.
20. Lin Y.C. et al. Approach for energy saving and pollution reducing by fueling diesel engines with emulsified biosolution/biodiesel/diesel blends // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42, № 10. P. 3849–3855.
21. Rajak U., Verma T.N. Influence of combustion and emission characteristics on a compression ignition engine from a different generation of biodiesel // Eng. Sci. Technol. an Int. J. Karabuk University, 2020. Vol. 23, № 1. P. 10–20.
22. Ayoub M., Abdullah A.Z. Critical review on the current scenario and significance

of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry // Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 16, № 5. P. 2671–2686.

23. Kumar L.R. et al. A review on variation in crude glycerol composition, bio-valorization of crude and purified glycerol as carbon source for lipid production // Bioresour. Technol. Elsevier, 2019. Vol. 293, № September. P. 122155.
24. Brock D. et al. Optimising the biodiesel production process: Implementation of glycerol derivatives into biofuel formulations and their potential to form hydrofuels // Fuel. Elsevier, 2020. Vol. 264, № December 2019. P. 116695.
25. Queirós P., Costa M., Carvalho R.H. Co-combustion of crude glycerin with natural gas and hydrogen // Proc. Combust. Inst. 2013. Vol. 34, № 2. P. 2759–2767.
26. Hernández D. et al. Production and utilization performance of a glycerol derived additive for diesel engines // Fuel. 2012. Vol. 92, № 1. P. 130–136.
27. Mize H.E. et al. Emulsions of crude glycerin from biodiesel processing with fuel oil for industrial heating // J. Agric. Food Chem. 2013. Vol. 61, № 6. P. 1319–1327.
28. Abdollahi M. et al. Impact of water – biodiesel – diesel nano-emulsion fuel on performance parameters and diesel engine emission // Fuel. 2020. Vol. 280, № August.
29. Dodos G.S. et al. Effects of microbiological contamination in the quality of biodiesel fuels // Glob. Nest J. 2012. Vol. 14, № 2. P. 175–182.
30. Longinos S.N., Zannikos F. The effect of microbial growth on physicochemical properties of biodiesel–diesel mixtures // Brazilian J. Chem. Eng. Springer International Publishing, 2022. Vol. 39, № 2. P. 345–360.
31. Ithnin A.M. et al. Combustion performance and emission analysis of diesel engine fuelled with water-in-diesel emulsion fuel made from low-grade diesel fuel // Energy Convers. Manag. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 90. P. 375–382.
32. Vellaiyan S. Combustion, performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with soybean biodiesel and its water blends // Energy. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 201. P. 117633.
33. Chelemuge et al. Commercial-scale demonstration of pollutant emission reduction

and energy saving for industrial boilers by employing water/oil emulsified fuel // Appl. Energy. Elsevier Ltd, 2012. Vol. 93. P. 517–522.

34. Reham S.S. et al. Study on stability, fuel properties, engine combustion, performance and emission characteristics of biofuel emulsion // Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 52. P. 1566–1579.
35. Ashihmin A. et al. Thermal stability control of the water-in-diesel microemulsion fuel produced by using a nonionic surfactant combined with aliphatic alcohols // J. Dispers. Sci. Technol. Taylor & Francis, 2020. Vol. 41, № 5. P. 771–778.
36. Bora P. et al. Formulation of microemulsion based hybrid biofuel from waste cooking oil – A comparative study with biodiesel // J. Energy Inst. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 89, № 4. P. 560–568.
37. Qi D.H. et al. Experimental investigation of a turbocharged CRDI diesel engine fueled with Tung oil-diesel-ethanol microemulsion fuel // Renew. Energy. 2017. Vol. 113. P. 1201–1207.
38. Abrar I., Arora T., Khandelwal R. Bioalcohols as an alternative fuel for transportation: Cradle to grave analysis // Fuel Process. Technol. Elsevier B.V., 2023. Vol. 242, № December 2022. P. 107646.
39. Liang J. et al. Span80/Tween80 stabilized bio-oil-in-diesel microemulsion: Formation and combustion // Renew. Energy. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 126. P. 774–782.
40. Lin S.L. et al. Use of hydrous ABE-glycerin-diesel microemulsions in a nonroad diesel engine – Performance and unignorable emissions // Chemosphere. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 290, № December 2021. P. 133244.
41. Abrar I., Bhaskarwar A.N. Microemulsion fuels for compression ignition engines: A review on engine performance and emission characteristics // Fuel. 2019. Vol. 257. P. 115944.
42. Acharya B., Guru P.S., Dash S. Tween-80-n-Butanol-Diesel-Water Microemulsion System-A Class of Alternative Diesel Fuel // J. Dispers. Sci. Technol. 2014. Vol. 35, № 10. P. 1492–1501.
43. Borecki M. et al. Multiparametric Methods for Rapid Classification of Diesel Fuel

Quality Used in Automotive Engine Systems // Energies. 2024. Vol. 17, № 16. P. 1–42.

44. Chandra R., Kumar R. Fuel properties of some stable alcohol-diesel microemulsions for their use in compression ignition engines // Energy and Fuels. 2007. Vol. 21, № 6. P. 3410–3414.
45. Blanken N. et al. Impact of compound drops: a perspective // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 51.
46. Bukkarapu K.R., Krishnasamy A. A critical review on available models to predict engine fuel properties of biodiesel // Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 155, № November 2021. P. 111925.
47. Cardoso D.S.N. et al. Microemulsions for produced water treatment: A review of mechanism, performance, and industrial challenges // Separation and Purification Technology. 2026. Vol. 395. 137714 p.
48. Huang H. et al. A review of stimuli-responsive microemulsions: Responsive mechanism, physicochemical property, and application // J. Mol. Liq. Elsevier B.V., 2024. Vol. 401, № April. P. 124666.
49. Fedorenko R.M., Yanovsky L.S., Strizhak P.A. The effect of micro-explosive fragmentation of water-fuel droplets on their spray combustion emissions // Fuel. Elsevier Ltd, 2025. Vol. 396, № April. P. 135344.
50. Khomutov N. et al. Convective heat transfer in droplets of fuel microemulsions during conductive heating // Exp. Therm. Fluid Sci. Elsevier Inc., 2021. Vol. 120, № September 2020. P. 110258.
51. Danielsson I., Lindman B. The definition of microemulsion // Colloids and Surfaces. 1981. Vol. 3, № 4. P. 391–392.
52. Stubenrauch C. Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives // Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives / ed. Stubenrauch C. Wiley, 2009. 1–375 p.
53. Fanun M. Microemulsions: Properties and Applications. Taylor & Francis, 2008. 560 p.
54. McClements D.J. Nanoemulsions versus microemulsions: Terminology,

differences, and similarities // Soft Matter. 2012. Vol. 8, № 6. P. 1719–1729.

55. Acharya B., Dash S. Tuning commercial diesel to microemulsified and blended form: phase behavior and implications // J. Dispers. Sci. Technol. Taylor & Francis, 2019. Vol. 40, № 8. P. 1159–1168.
56. Acharya B., Guru P.S., Dash S. Tween-80-n-butanol/isobutanol-(Diesel + Kerosene)-Water microemulsions - Phase behavior and fuel applications // Fuel. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 171. P. 87–93.
57. Lif A. et al. Fuel emulsions and microemulsions based on Fischer-Tropsch diesel // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2010. Vol. 354, № 1–3. P. 91–98.
58. Kayali I. et al. Phase Behavior of Bicontinuous and Water/Diesel Fuel Microemulsions Using Nonionic Surfactants Combined with Hydrophilic Alcohol Ethoxylates // J. Dispers. Sci. Technol. 2015. Vol. 36, № 1. P. 10–17.
59. Eastoe J., Hollamby M.J., Hudson L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 128–130, № 2006. P. 5–15.
60. Khadzhiev S.N. et al. Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media // Adv. Colloid Interface Sci. Elsevier B.V., 2013. Vol. 197–198. P. 132–145.
61. Callender S.P. et al. Microemulsion utility in pharmaceuticals: Implications for multi-drug delivery // Int. J. Pharm. Elsevier B.V., 2017. Vol. 526, № 1–2. P. 425–442.
62. Kaur G., Mehta S.K. Developments of Polysorbate (Tween) based microemulsions: Preclinical drug delivery, toxicity and antimicrobial applications // Int. J. Pharm. Elsevier B.V., 2017. Vol. 529, № 1–2. P. 134–160.
63. Shukla T. et al. Biomedical applications of microemulsion through dermal and transdermal route // Biomed. Pharmacother. Elsevier, 2018. Vol. 108, № August. P. 1477–1494.
64. Najjar R. Microemulsions - A Brief Introduction // Microemulsions - An Introd. to Prop. Appl. 2012.
65. Sagin S. et al. Ensuring Operational Performance and Environmental Sustainability

of Marine Diesel Engines through the Use of Biodiesel Fuel // J. Mar. Sci. Eng. 2024. Vol. 12, № 8.

66. El Nagy H.A., Mohamed M.A.E.A. Stable diesel microemulsion using diammonium ionic liquids and their effects on fuel properties, particle size characteristics and combustion calculations // Sci. Rep. Nature Publishing Group UK, 2024. Vol. 14, № 1. P. 1–16.
67. Wcisło G. et al. Experimental Investigation of Physicochemical Properties of the Produced Biodiesel from Waste Frying Oil and Its Blend with Diesel Fuel // Energies. 2024. Vol. 17, № 16.
68. Pamuluri V.K.N., Avulapati M.M. Effect of composition and temperature on the puffing and microexplosion of diesel-ethanol-jatropha oil ternary fuel blend droplets // Energy. 2024. Vol. 308, № November 2023.
69. Hamid M.F. et al. A Review of the Emulsification Method for Alternative Fuels Used in Diesel Engines // Energies. 2022. Vol. 15, № 24.
70. Philip Sherman. Emulsion science / ed. Philip Sherman. London, New York, Academic Press, 1968. 496 p.
71. Nagy H.A.E., El-Aziz Mohamed M.A. Preparation of stable dieselwaste cooking oil microemulsion fuel using ionic liquid based benzimidazole derivatives: Fuel properties, particle size characteristics, and statistical investigation // Fuel. Elsevier Ltd, 2023. Vol. 337, № December 2022. P. 127217.
72. Singh V. et al. Microemulsions as promising delivery systems: A Review // Indian J. Pharm. Educ. Res. 2011. Vol. 45, № 4. P. 392–401.
73. Mukherjee P. et al. Temperature induced emulsification and demulsification of pseudoternary mixtures of Tween80-butanol-kerosene-water system // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50, № 21. P. 11889–11896.
74. Mukherjee P. et al. Effect of temperature on pseudoternary system Tween-80-butanol-hexane-water // J. Colloid Interface Sci. 2011. Vol. 355, № 1. P. 157–163.
75. Mukherjee P. et al. Clouding behaviour in surfactant systems // Adv. Colloid Interface Sci. Elsevier B.V., 2011. Vol. 162, № 1–2. P. 59–79.
76. Padhan S.K. et al. Temperature-induced phase separation in pseudoternary mixtures

of triton X-100-butanol-kerosene-water // Soft Mater. 2016. Vol. 14, № 2. P. 107–116.

77. Kahlweit M. et al. Phase Behavior of Ternary Systems: H2O-Oil-Nonionic Surfactant as a Near-Tricritical Phenomenon // Langmuir. 1985. Vol. 1, № 3. P. 281–288.
78. Kahlweit B.M., Strey R. Phase Behavior of Ternary Systems of the Type // Angew. Chem. Int. Ed. 1985. Vol. 24, № 2. P. 654–668.
79. Kahlweit M., Strey R., Firman P. Search for tricritical points in ternary systems: Water-oil-nonionic amphiphile // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90, № 4. P. 671–677.
80. Balogh J. Determining scaling in known phase diagrams of nonionic microemulsions to aid constructing unknown // Adv. Colloid Interface Sci. Elsevier B.V., 2010. Vol. 159, № 1. P. 22–31.
81. Górska M., Bukrejewski P., Stobiecki J. Selected Physicochemical Properties of Water-Fuel Microemulsion As an Alternative Fuel for Diesel Engine // Arch. Automot. Eng. 2019. Vol. 84, № 2. P. 45–56.
82. Do L.D. et al. Algae, canola, or palm oilsdiesel microemulsion fuels: Phase behaviors, viscosity, and combustion properties // Int. J. Green Energy. 2011. Vol. 8, № 7. P. 748–767.
83. Mukayat H. et al. Effect of water content on partial ternary phase diagram water-in-diesel microemulsion fuel // AIP Conf. Proc. 2014. Vol. 1614, № May 2009. P. 256–262.
84. Mukayat H. et al. The influence of water in water-microemulsified-diesel and its impact on fuel properties and engine performance | Pengaruh Air dalam Air-Termikroemulsi-Diesel dan Kesannya ke atas Sifat-sifat Bahan Api dan Prestasi Enjin // Malaysian J. Anal. Sci. 2015. Vol. 19, № 1. P. 251–260.
85. Kahlweit M., Strey R. Phase Behavior of Ternary Systems of the Type H2O□Oil□Nonionic Amphiphile (Microemulsions) // Angewandte Chemie International Edition in English. 1985. Vol. 24, № 8. P. 654–668.
86. Wang Y. et al. Diacylglycerols // Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Wiley, 2020. P. 1–22.

87. Jin C. et al. Preparation and properties analysis of ethanol/furan-derivative/diesel alternative microemulsion fuel // Fuel Process. Technol. Elsevier B.V., 2022. Vol. 235, № May. P. 107383.
88. Nugroho A., Buchori L. Sintesa Metil Ester Sulfonat dari Minyak Jarak Pagar (Jathropa Curcas Oil) dan Aplikasinya pada Proses Enhanced Oil Recovery (EOR) // Metana. 2019. Vol. 15, № 1. P. 19.
89. Najjar R., Heidari S. Modified diesel prepared by stabilization of water as nanodroplets in diesel/colza oil blend: Study of phase behavior and affecting parameters // Fuel. 2018. Vol. 214, № May 2017. P. 497–504.
90. Yarin A.L., Roisman I. V., Tropea C. Collision phenomena in liquids and solids // Collision Phenomena in Liquids and Solids. Cambridge: Cambridge University Press, 2017. 1–614 p.
91. Yarin A.L. Drop impact dynamics: Splashing, spreading, receding, bouncing.. // Annu. Rev. Fluid Mech. 2006. Vol. 38. P. 159–192.
92. Marengo M. et al. Drop collisions with simple and complex surfaces // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. Elsevier Ltd, 2011. Vol. 16, № 4. P. 292–302.
93. Syrodoy S. V et al. The influence of surface roughness on the characteristics of water droplets spreading on a substrate // Therm. Sci. Eng. Prog. Elsevier Ltd, 2026. Vol. 69, № September 2025. P. 104370.
94. Bhat M., Sakthikumar R., Sivakumar D. Fuel drop impact on heated solid surface in film evaporation regime // Chem. Eng. Sci. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 202. P. 95–104.
95. Chausalkar A., Kong S.C., Michael J.B. Multicomponent drop breakup during impact with heated walls // Int. J. Heat Mass Transf. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 141. P. 685–695.
96. Cen C. et al. Experimental investigation on the sputtering and micro-explosion of emulsion fuel droplets during impact on a heated surface // Int. J. Heat Mass Transf. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 132. P. 130–137.
97. Bertola V. An impact regime map for water drops impacting on heated surfaces // Int. J. Heat Mass Transf. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 85. P. 430–437.

98. Liang G., Mudawar I. Review of drop impact on heated walls // Int. J. Heat Mass Transf. 2017. Vol. 106. P. 103–126.
99. Bernardin J.D., Stebbins C.J., Mudawar I. Effects of surface roughness on water droplet impact history and heat transfer regimes // International Journal of Heat and Mass Transfer. 1996. Vol. 40, № 1. P. 73–88.
100. Breitenbach J., Roisman I. V., Tropea C. From drop impact physics to spray cooling models: a critical review // Exp. Fluids. Springer Berlin Heidelberg, 2018. Vol. 59, № 3. P. 1–21.
101. Yabuki T. et al. Nucleate Boiling // Boiling: Research and Advances. 2017. 13–144 p.
102. Liang G. et al. Boiling from liquid drops impact on a heated wall // Int. J. Heat Mass Transf. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 100. P. 48–57.
103. Cossali G.E., Marengo M., Santini M. Secondary atomisation produced by single drop vertical impacts onto heated surfaces // Exp. Therm. Fluid Sci. 2005. Vol. 29, № 8. P. 937–946.
104. Cossali G.E., Marengo M., Santini M. Thermally induced secondary drop atomisation by single drop impact onto heated surfaces // Int. J. Heat Fluid Flow. 2008. Vol. 29, № 1. P. 167–177.
105. Blanken N. et al. Rebound of self-lubricating compound drops // Sci. Adv. 2020. Vol. 6, № 11. P. 1–12.
106. Attaphong C., Sabatini D.A. Phase behaviors of vegetable oil-based microemulsion fuels: The effects of temperatures, surfactants, oils, and water in ethanol // Energy and Fuels. 2013. Vol. 27, № 11. P. 6773–6780.
107. Heidari S. et al. Experimental Investigation of Emission, Combustion, and Energy Performance of a Novel Diesel/Colza Oil Fuel Microemulsion in a Direct-Injection Diesel Engine // Energy and Fuels. 2018. Vol. 32, № 10. P. 10923–10932.
108. Kayali I. et al. Alternative Diesel Fuel: Microemulsion Phase Behavior and Combustion Properties // J. Dispers. Sci. Technol. 2016. Vol. 37, № 6. P. 894–899.
109. Fu W.B. et al. A unified model for the micro-explosion of emulsified droplets of oil and water // Fuel Process. Technol. 2002. Vol. 79, № 2. P. 107–119.

110. Piskunova A. et al. Electrospun Nanomembrane-Assisted Transesterification for Biodiesel Production // Ind. Eng. Chem. Res. 2025. Vol. 64, № 27. P. 13795–13810.
111. Ashikhmin A. et al. Effects of temperature on viscosity, stability, and microstructure of water-in-biodiesel microemulsions // J. Dispers. Sci. Technol. Taylor & Francis, 2023. Vol. 44, № 6. P. 987–999.
112. Ashikhmin A. et al. Properties and Phase Behavior of Water-in-Diesel Microemulsion Fuels Stabilized by Nonionic Surfactants in Combination with Aliphatic Alcohol // Energy and Fuels. 2020. Vol. 34, № 2. P. 2135–2142.
113. Chen C.M., Warr G.G. Rheology of ternary microemulsions // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96, № 23. P. 9492–9497.
114. Dreher K.D., Gogarty W.B., Sydansk R.D. Rheological properties of fluids composed of an alkylbenzene sulfonate, decane, cyclohexanol, and water // J. Colloid Interface Sci. 1976. Vol. 57, № 2. P. 379–387.
115. Liu X. et al. The palm oil-based microemulsion: Fabrication, characterization and rheological properties // J. Mol. Liq. Elsevier B.V, 2020. Vol. 302. P. 112527.
116. Mittal L. Micellization, Solubilization, and Microemulsions. 1977. P. 1976–1977.
117. Gradzielski M., Hoffmann H. Rheological Properties of Microemulsions // Handbook of Microemulsion Science and Technology. 2020. 357–386 p.
118. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Химия, 1985. 312 p.
119. Kayali I. et al. Alternative Diesel Fuel: Microemulsion Phase Behavior and Combustion Properties // J. Dispers. Sci. Technol. 2016. Vol. 37, № 6. P. 894–899.
120. Jin C. et al. Preparation and properties analysis of ethanol/furan-derivative/diesel alternative microemulsion fuel // Fuel Process. Technol. Elsevier B.V., 2022. Vol. 235, № May. P. 107383.
121. Ashikhmin A. et al. Effect of storage-induced FAME compositional changes on physicochemical properties and thermal conversion of microemulsion biofuels // Fuel. Elsevier Ltd, 2027. Vol. 427, № PE. P. 139955.
122. Патент РФ № 2832971 Российская Федерация. Композиция для изготовления деталей наномомбранного реактора и способ изготовления деталей

наномомбранного реактора / Больбасов Е.Н., Ди Мартино А., Пискунова А.Е., Ашихмин А.Е., Хомутов Н.А., Пискунов М.В., Чоботова В.М.; патентообладатель: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – 2024. – Заявл. 09.02.2024. – Опубл. 13.01.2025.

123. Патент РФ № 2841694 Российская Федерация. Устройство для получения биотоплива из растительного масла / Больбасов Е.Н., Ди Мартино А., Пискунова А.Е., Ашихмин А.Е., Хомутов Н.А., Пискунов М.В., Чоботова В.М.; патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – Заявл. 06.11.2024. – Опубл. 16.06.2025. – Бюл. № 17.
124. Bukkarapu K.R., Krishnasamy A. A critical review on available models to predict engine fuel properties of biodiesel // Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 155, № November 2021. P. 111925.
125. Ramírez-Verduzco L.F., Rodríguez-Rodríguez J.E., Jaramillo-Jacob A.D.R. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition // Fuel. 2012. Vol. 91, № 1. P. 102–111.
126. Bukkarapu K.R., Krishnasamy A. A study on the effects of compositional variations of biodiesel fuel on its physiochemical properties // Biofuels. Taylor & Francis, 2021. Vol. 12, № 5. P. 523–535.
127. Knothe G., Steidley K.R. Fatty acid alkyl esters as solvents: Evaluation of the kauri-butanol value. comparison to hydrocarbons, dimethyl diesters, and other oxygenates // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50, № 7. P. 4177–4182.
128. Volova T., Sapozhnikova K., Zhila N. Cupriavidus necator B-10646 growth and polyhydroxyalkanoates production on different plant oils // Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V., 2020. Vol. 164. P. 121–130.
129. Lipfert F. et al. Stability of near-surface ordering of bicontinuous microemulsions in external shear-fields // J. Colloid Interface Sci. The Authors, 2019. Vol. 534. P.

31–36.

130. Strey R. Microemulsion microstructure and interfacial curvature // Colloid Polym. Sci. 1994. Vol. 272, № 8. P. 1005–1019.
131. Garti N. et al. Water Solubilization and Chain Length Compatibility in Nonionic Microemulsions // J. Colloid Interface Sci. 1995. Vol. 169, № 2. P. 428–436.
132. Zhang Z.M. et al. Effects of isomeric alcohols on the phase behavior and solubilization of the microemulsion systems formed by anionic surfactants // Colloid J. 2010. Vol. 72, № 2. P. 183–187.
133. Ding Z., Hao A., Wang Z. Water-in-gasoline microemulsions stabilized by polyglycerol esters // Fuel. 2007. Vol. 86, № 4. P. 597–602.
134. Mishra H.P. et al. Organization of amphiphiles, part IX: Effect of molecular structure of cosurfactants and oils on the phase behavior of tween-80: Alkanol-oil-water systems // J. Dispers. Sci. Technol. 2009. Vol. 30, № 4. P. 564–574.
135. Kahlweit M., Strey R., Busse G. Effect of alcohols on the phase behavior of microemulsions // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95, № 13. P. 5344–5352.
136. Ash M., Ash I. Handbook of industrial surfactants. 1995. Vol. 1.
137. Erdey L., Gál S., Liptay G. Thermoanalytical properties of analytical-grade reagents. Ammonium salts // Talanta. 1964. Vol. 11, № 6. P. 913–940.
138. Thomas D.G. Transport characteristics of suspension: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles // J. Colloid Sci. 1965. Vol. 20, № 3. P. 267–277.
139. Kumar H., Sarma A.K., Kumar P. A comprehensive review on preparation, characterization, and combustion characteristics of microemulsion based hybrid biofuels // Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 117, № February 2019. P. 109498.
140. Kibbey T.C.G. et al. Predicting the temperature-dependent viscosity of vegetable oil/diesel reverse microemulsion fuels // Fuel. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 116. P. 432–437.
141. Arpornpong N. et al. Ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuel: Phase behavior, viscosity, and droplet size // Fuel. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 132. P.

101–106.

142. Hodges P.K.B. Glossary // Hydraulic Fluids. Elsevier, 1996. P. xi–xvii.
143. Carvalho R.T.R. et al. Prospective acid microemulsions development for matrix acidizing petroleum reservoirs // Fuel. Elsevier, 2019. Vol. 238, № September 2018. P. 75–85.
144. Wanderley Neto A.O. et al. A novel oil-in-water microemulsion as a cementation flushing fluid for removing non-aqueous filter cake // J. Pet. Sci. Eng. 2020. Vol. 184, № January 2019.
145. Kamranfar P., Jamialahmadi M. Effect of surfactant micelle shape transition on the microemulsion viscosity and its application in enhanced oil recovery processes // J. Mol. Liq. Elsevier B.V., 2014. Vol. 198. P. 286–291.
146. Shafiee Najafi S.A. et al. Experimental and theoretical investigation of CTAB microemulsion viscosity in the chemical enhanced oil recovery process // J. Mol. Liq. Elsevier B.V, 2017. Vol. 232. P. 382–389.
147. Ferreira G.F.D. et al. Novel glycerin-based microemulsion formulation for enhanced oil recovery // J. Pet. Sci. Eng. Elsevier B.V., 2018. Vol. 167, № April. P. 674–681.
148. Mulqueen P. Recent advances in agrochemical formulation // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. Vol. 106, № 1–3. P. 83–107.
149. Tang C. et al. Dynamics of droplet impact on solid surface with different roughness // Int. J. Multiph. Flow. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 96. P. 56–69.
150. Matsui Y., Sugihara K. Sources of Hydrocarbon Emissions from a Small Direct Injection Diesel Engine // 1987 SAE International Off-Highway and Powerplant Congress and Exposition. Milwaukee, Wisconsin, United States: SAE International, 1987.
151. Chou T., Patterson D.J. In-cylinder measurement of mixture maldistribution in a L-head engine // Combust. Flame. 1995. Vol. 101, № 1–2. P. 45–57.
152. Kalghatgi G.T., Bradley D. Pre-ignition and “super-knock” in turbo-charged spark-ignition engines // Int. J. Engine Res. 2012. Vol. 13, № 4. P. 399–414.
153. Jang G.M., Kim N. Il. Breakup characteristics of a single-droplet of water-in-oil

emulsion impinging on a hot surface // Fuel. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 291, № November 2020. P. 120191.

154. Jüngst N., Smallwood G.J., Kaiser S.A. Visualization and image analysis of droplet puffing and micro-explosion in spray-flame synthesis of iron oxide nanoparticles // Exp. Fluids. Springer Berlin Heidelberg, 2022. Vol. 63, № 3.
155. Kuznetsov G. et al. Alternative Liquid Fuels for Power Plants and Engines for Aviation, Marine, and Land Applications // Energies. 2022. Vol. 15, № 24. P. 1–21.
156. Ashikhmin A.E., Piskunov M. V., Yanovskii V.A. Hydrodynamic Regimes of Interaction between a Droplet of Water-in-Diesel Microemulsion and a Horizontal Heated Wall // Tech. Phys. Lett. Pleiades Publishing, 2019. Vol. 45, № 6. P. 544–548.
157. Ashikhmin A.E. et al. Secondary Atomization of a Biodiesel Micro-Emulsion Fuel Droplet Colliding with a Heated Wall // Appl. Sci. 2020, Vol. 10, Page 685. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 10, № 2. P. 685.
158. Antonov D. et al. Analysis of statistical data on drop collisions in an aerosol flow during experiments // EPJ Web Conf. 2019. Vol. 196. P. 00013.
159. Solomatin Y., Shlegel N.E., Strizhak P.A. Atomization of promising multicomponent fuel droplets by their collisions // Fuel. Elsevier, 2019. Vol. 255, № May. P. 115751.
160. Moreira A.L.N., Moita A.S., Panão M.R. Advances and challenges in explaining fuel spray impingement: How much of single droplet impact research is useful? // Prog. Energy Combust. Sci. 2010. Vol. 36, № 5. P. 554–580.
161. Piskunov M. et al. Effect of rheology and interfacial tension on spreading of emulsion drops impacting a solid surface // Phys. Fluids. AIP Publishing LLC, 2021. Vol. 33, № 8.
162. Breitenbach J., Roisman I. V., Tropea C. Drop collision with a hot, dry solid substrate: Heat transfer during nucleate boiling // Phys. Rev. Fluids. 2017. Vol. 2, № 7. P. 1–15.
163. Buchmüller I. Influence of pressure on Leidenfrost effect // PhD Thesis. TU Darmstadt, 2014.

164. Itaru M., Kunihide M. Heat transfer characteristics of evaporation of a liquid droplet on heated surfaces // Int. J. Heat Mass Transf. 1978. Vol. 21, № 5. P. 605–613.
165. Tartarini P., Lorenzini G., Randi M.R. Experimental study of water droplet boiling on hot, non-porous surfaces // Warme- und Stoffubertragung Zeitschrift. 1999. Vol. 34, № 6. P. 437–447.
166. Clanet C. et al. Maximal deformation of an impacting drop // J. Fluid Mech. 2004. Vol. 517. P. 199–208.
167. Jain A., Bora B.J., Kumar R. Production, performance, and emission analysis of new generation biodiesel in an unmodified engine // Adv. Oxyg. Fuels Sustain. Dev. Elsevier, 2023. P. 199–220.
168. Ashikhmin A. et al. Operational and Environmental Tests of Nanomembrane-Produced Rapeseed Biodiesel at a Small Biomass-Fuelled Power Plant // Waste and Biomass Valorization. 2025. Vol. 16, № 2. P. 881–900.
169. Liu H. et al. Comparison of ethanol and butanol as additives in soybean biodiesel using a constant volume combustion chamber // Energy and Fuels. 2011. Vol. 25, № 4. P. 1837–1846.
170. Jafarihaghighi F. et al. Comparing among second, third, and fourth generations (genetically modified) of biodiesel feedstocks from the perspective of engine, exhaust gasses and fatty acid: Comparative assessment // Clean. Chem. Eng. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 2, № May. P. 100025.
171. Jiang H.J. et al. Probing the dynamics and bottleneck of the key atmospheric SO2 oxidation reaction by the hydroxyl radical // Proc. Natl. Acad. Sci. 2017. Vol. 120. P. 2017.
172. Ithnin A.M. et al. Emulsifier-free Water-in-Diesel emulsion fuel: Its stability behaviour, engine performance and exhaust emission // Fuel. Elsevier, 2018. Vol. 215, № May 2017. P. 454–462.
173. Ashikhmin A. et al. Synergistic Effect of the Fuel Microemulsion Characteristics on Drop Interaction with a Hot Wall // Energy & Fuels. 2021. Vol. 35, № 9. P. 8042–8050.
174. Taherdoost H., Madanchian M. Multi-Criteria Decision Making (MCDM) Methods

and Concepts // Encyclopedia. 2023. Vol. 3, № 1. P. 77–87.

175. Maddeh M. et al. A Comprehensive MCDM-Based Approach for Object-Oriented Metrics Selection Problems // Appl. Sci. 2023. Vol. 13, № 6.