МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І. І. Мечникова

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ІВАНОВ МИХАЙЛО ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 536.46:662.68

ДИСЕРТАЦІЯ

«ВИПАРОВУВАННЯ ТА ГОРІННЯ КРАПЕЛЬ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ТА КОМБІНОВАНИХ ПАЛИВ»

104 – фізика та астрономія
10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата
фізико-математичних наук
(доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
М.О. Іванов

Науковий керівник: Черненко Олександр Сергійович,
доктор фізико-математичних наук, професор

Одеса – 2026

Анотація

Іванов М.О. Випаровування та горіння крапель альтернативних та комбінованих палив

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії 104 – фізика та астрономія. Одеський національний університет імені І. І. Мечникова МОН України, Одеса, 2026.

На основі огляду відомих методів дослідження горіння крапель робиться висновок, що горіння емульсій супроводжується явищем мікровибухів: поділом первинної краплі на вторинні. При цьому в залежності від інтенсивності підводу тепла можливий як невеличкий викид матеріалу, так і руйнування краплі загалом. Використання емульсій важливо в напрямку зменшення викидів окислів азоту та збільшення повноти згорання рідкого палива.

В методі поруватої кульки описано нова методика проведення експрес-аналізу на швидкість вигорання даної рідини. Змочений горючою рідиною кулька поміщується на спеціальній підставці на ваги. На залежності маси кульки від часу є лінійна ділянка, яка визначає швидкість горіння рідини. На відміну від існуючих методів, його перевагою є швидкість, повторюванність, використання малої кількості рідини та можливість швидко порівнювати різні композиційних речовин, в тому числі емульсії.

В роботі досліджуються експериментальні залежності кінематичної в'язкості водо-мазутних емульсій від температури. Водо-мазутні емульсії з великим вмістом води (до 60%) готувалися шляхом тривалого механічного перемішування в циліндричній посудині за допомогою гвинта з металевими щітками. Для визначення в’язкості використовувався метод Стокса. Емульсії є непрозорими рідинами. Тому визначався час руху кульки між верхнім та нижнім шаром рідини. При цьому під емульсію в трубці знаходився шар води. Рухомим тілом була металева кулька. Для вимірювання в’язкості при різних температурах систему поміщували в більшу колбу, через яку прокачували нагріту воду.

В результаті експериментально показано, що в'язкість мазуту нижча за в'язкість його водних емульсій (при одних і тих же температурах). З підвищенням вмісту води в емульсії її в’язкість збільшується. Для дотримання умови оптимального розпилу водомазутних емульсій (як і інших подібних палив), їх необхідно підігрівати до температур, значення яких вище рекомендованих для чистого (не емульгованого) мазуту.

Запропоновані аналітичні залежності температури займання від складу бінарного розчину, які основані на фізико-хімічних властивостях компонентів розчину (теплота пароутворення, її температурна залежність, критична температура і температура кипіння). Розглядається окремо водні розчини легкозаймистої речовини (ЛЗР) і розчин двох легкозаймистих речовин.

В основі аналітичної формули лежить припущення, що в момент займання рідини біля її поверхні спостерігається стехіометричне співвідношення між парою легколетючої рідини та киснем повітря. Зменшення концентрації пари біля поверхні водного розчину враховується законом Рауля.

При оцінці температури займання бінарних розчинів можливі умовно два випадки: температури займання компонентів розчину 1) суттєво відрізняються або 2) близькі. В першому випадку можна припустити, що важколетючий компонент практично не випаровується при наявності більш летючого компоненту. І тому його можна вважати інертним компонентом. Однак, це припущення можливе при частці легколетючого компоненту більше 50 %. В більш загальному випадку припускається одночасна участь обох пар в займанні краплі і стехіометрія для кожної пари рідин.

Спостерігається узгодження отриманої залежності з наявними експериментальними даними (методом відкритого тиглю) по водним розчинам ацетону, метанолу, етанолу і пропанолів, а також розчинів н-октану/н-декану і етанолу/бутанолу. Це дозволяє стверджувати, що припущення про досягнення стехіометрії для пари кожного компоненту суміші при займанні, є прийнятним.

Оригінальним методом є використання в якості електричного тригера виникнення мікровибухів саме високочастотного електричного розряду. Навіть невелика теплова потужність стримера достатня для спостереження пульсацій діаметру краплі емульсії в часі.

Розглядається випаровування краплі рідин при дії високочастотного електричного розряду. Краплі підвішувалися на термопару і знаходилася в повітрі кімнатної температури. Аналіз проводився в припущенні, що дія розряду є тепловою. Показано, крапля чистого рідкого палива (етанол і дизельне паливо) випаровується згідно закону d^2. При цьому швидкість випаровування в залежності від відстані до електроду приймає максимальне значення. Аналіз швидкості зменшення маси краплі дозволило оцінити теплову потужність розряду, яка також при віддалені електроду від краплі проходить через максимум.

При аналогічному випаровуванні крапель емульсії (з вмістом води до 50%) після стадії прогрівання спостерігаються пульсації геометричного розміру. Розмір краплі з певною частотою періодично змінюється поблизу деякого середнього значення, яке з часом «випаровування» зменшується.

Після створення емульсії при дії ультразвуковим диспергатором починається укрупнення глобул. Саме пароутворення на таких глобулах і починається зростання парової бульбашки. В першу чергу вони зростають поблизу спаю термопари, а по мірі зростання температури емульсії і в її середині. Зі збільшенням температури швидкість зростання розміру парової бульбашки збільшується, а максимальний розмір – зменшується. Період пульсацій розміру зі збільшенням температури зменшується.

Проводяться дослідження пульсацій розміру краплі емульсій дизель-вода DW при дії високочастотного електричного розряду. Крапля емульсії з об’ємним вмістом води від 10 до 90 % знаходиться на спаї термопари в повітрі кімнатної температури. Визначалася часова залежність проєкційного еквівалентного

розміру при обробці відеофайлу випаровування. Електричний розряд приводить до диспергування крапель емульсій з великим вмістом води на відміну від крапель індивідуальних горючих рідин.

Температура кипіння води менша за температуру кипіння дизельного палива, що приводить при нагріванні краплі до появи на поверхні водяних глобул парових бульбашок з водяного пару. Пульсації розміру краплі починаються через 1-10 секунд після початку дії розряду в залежності від початкового розміру краплі чи її складу. Для обернених емульсій (частка води менше 30%) на часовій залежності діаметру краплі при виключенні пульсацій спостерігається закон d^2. Для таких емульсій характерно утворення і зростання однієї парової бульбашки всередині краплі. Для прямих емульсій (частка води біль ше 70%) розмір краплі зростає до 20 %, що пов'язано з утворенням піни всередині краплі. При подальшій дії електричного розряду бульбашки в піні руйнуються і розмір краплі різко спадає. Для емульсій DW близького складу характерно одночасне розширення і луснення на поверхні декількох бульбашок.

Електричний розряд б'є в спай термопари, але не встигає нагріти одночасно всю краплю. Найбільше розігрівають області краплі емульсії поблизу проходження стримеру і спай термопари. Саме тут через більш інтенсивніше випаровування утворюються парові бульбашки, які і рухаються всередині краплі. Період пульсацій різний для емульсій різного типу. Час пульсацій розміру крапель емульсій при дії електричного розряду в середньому склав від 10 до 25 мс.

Побудована фізико-математична модель розігріву краплі при тепловій дії розряду. Пульсації пояснюються випаровуванням глобул води всередині краплі емульсії, подальшим збільшенням розмірів парових бульбашок до виникнення «мікровибуху» краплі. Втрата матеріалу емульсії при дії електричного розряду відбувається в основному за рахунок викидів під час мікровибухів. Тобто

електричний розряд приводить до диспергування крапель емульсій з великим вмістом води на відміну від крапель індивідуальних горючих рідин.

Зменшення вмісту води та потужності електричного розряду призводить до збільшення періоду пульсацій.

Наведено методику використання відпрацьованих мастил в якості високоефективного пального шляхом приготування водопаливних емульсій, що містять до 70% води, і подальшого їх спалювання в пальниках в умовах викосочастотних стриметних електричних розрядів.

Приведені результати натурних дослідів і перспективи запропонованої методики. Горіння водомасляної емульсії з об'ємним вмістом води 50-70% можливе за наявності розряду високочастотних сигналів. Самостійне горіння емульсії без підтримки невеликого факела дизельного палива можливе при достатньому розігріві камери згоряння. Для реалізації горіння був модернізований пальник для рідких палив шляхом додавання форкамери між пальником і соплом чи котлом.

Для організації ефективного спалювання ВПЕ з великим вмістом води (до 70%) необхідно забезпечити достатній розігрів емульсії у трубопроводах. По-перше, при цьому знижується її в'язкість, що полегшує прокачування емульсії через системи подачі пристрою спалювання. По-друге, необхідно подавати під тиском, щоб вода за високої температури (вище 100 °С) залишалася рідкою. При виході з форсунки під час падіння тиску вода «скипає» («мікровибух» капель емульсії), що додатково розпорошує паливо.

Особливістю даного пальника є дія високочастотного стримеру в зоні розпилювання крапель емульсій всередині форкамери. Використання водопаливних емульсій дозволяє знижувати викиди окислів азоту та чадного газу, зменшувати її пожежно-вибухонебезпечність при транспортуванні і зберігання. Оцінка ефективності даного комплексу показала, що енергетичні витрати можуть становити відсотки від загального корисного тепловиділення.

Таким чином, показано можливість використання таких водо-масляних емульсій в якості альтернативних палив.

Також розглянуто результати спалювання водно-паливних емульсій, які створені на основі рідких відходів лакофарбових виробництв, що переважно складаються з метилацетату. Особливістю розглянутих емульсій є великий вміст води (близько 50 %). Горіння можливе при дії високочастотного електричного розряду. Це покращує виникнення явища «мікровибуху» краплі і подрібнення початкових крапель на ще менші краплі. Це стимулює згорання мікрокрапель горючої рідини і пароутворенню води. Таким чином, можливо спалювати органічні відходив «брудній воді». Зроблені оцінки газового складу при повному згоранні таких емульсій, а також витрати повітря.

Ключові слова: температура займання, бінарний розчин, водний розчин, легкозаймиста рідина, краплі, випаровування, горіння, водопаливана емульсія, восокочастотний електричний розряд, факел.

Abstract

Ivanov M.O. Evaporation and combustion of alternative and combined fuel droplets

Thesis for the Doctor of Philosophy degree 104 – physics and astronomy – Odessa I. I. Mechnikov National University, Odessa, 2026. – Manuscript.

Based on a review of existing methods for studying droplet combustion, it is concluded that the combustion of emulsions is accompanied by microexplosion phenomena, i.e., the breakup of a primary droplet into secondary droplets. Depending on the heat input intensity, this process may range from minor material ejection to complete droplet disintegration. The use of fuel emulsions is important for reducing nitrogen oxide emissions and improving the completeness of liquid fuel combustion.

A novel porous-sphere method is proposed for rapid experimental evaluation of the burning rate of liquids. A porous ceramic sphere soaked with a combustible liquid is placed on a special holder mounted on a balance. The mass–time dependence exhibits a linear region that determines the burning rate. Compared to conventional methods, this technique offers high speed, good repeatability, low liquid consumption, and enables rapid comparison of different liquid compositions, including emulsions.

The experimental temperature dependence of the kinematic viscosity of water–fuel oil emulsions is investigated. Emulsions with water content up to 60% were prepared by prolonged mechanical stirring in a cylindrical vessel using a screw equipped with metal brushes. Viscosity was measured using the Stokes method. Since the emulsions are opaque, the travel time of a metal sphere between the upper and lower liquid layers was recorded, with a water layer placed beneath the emulsion. Measurements at different temperatures were conducted by placing the system into a larger vessel through which heated water was circulated. It was experimentally shown that fuel oil has a lower viscosity than its water emulsions at the same temperature, and that viscosity increases with increasing water content. To ensure optimal atomization,

water–fuel oil emulsions must be preheated to temperatures higher than those recommended for pure fuel oil.

Analytical relationships between the ignition temperature and the composition of binary solutions are proposed based on the physicochemical properties of the components, including latent heat of vaporization, their temperature dependence, critical temperature, and boiling point. A distinction is made between aqueous solutions of flammable liquids and mixtures of two flammable liquids. The analytical model assumes that now of ignition, a stoichiometric ratio between vapor of the volatile component and ambient oxygen is achieved near the droplet surface, while vapor concentration reduction in aqueous solutions is described by Raoult's law. Two limiting cases are considered: significantly different ignition temperatures of the components and nearly equal ones. In the general case, simultaneous participation of both vapors in the ignition process is assumed.

The obtained analytical dependencies are in good agreement with available experimental data (open-cup method) for aqueous solutions of acetone, methanol, ethanol, and propanols, as well as for n-octane/n-decane and ethanol/butanol mixtures. This confirms the validity of the stoichiometric ignition assumption for each vapor component.

An original experimental approach is introduced in which a high-frequency electrical discharge is used as an electric trigger for initiating microexplosions. Even a relatively low thermal power of the streamer discharge is sufficient to induce temporal pulsations in the diameter of an emulsion droplet.

Evaporation of liquid droplets under the action of a high-frequency electrical discharge is investigated. Droplets were suspended on a thermocouple junction in air at room temperature, assuming a purely thermal effect of the discharge. It is shown that pure fuels (ethanol and diesel fuel) evaporate according to the classical d^2-law, with the evaporation rate exhibiting a maximum as a function of the electrode–droplet

distance. Analysis of droplet mass loss made it possible to estimate the thermal power of the discharge, which also passes through a maximum with distance.

For emulsion droplets with water content up to 50%, after an initial heating stage, periodic pulsations of the droplet size are observed. The droplet diameter oscillates with a certain frequency around a mean value that gradually decreases with time. After ultrasonic emulsification, coalescence of water globules occurs, and vapor bubbles originate at these globules, primarily near the thermocouple junction and later throughout the droplet volume. With increasing temperature, the bubble growth rate increases, while the maximum bubble size and pulsation period decrease.

Pulsations of diesel–water emulsion droplets with water content ranging from 10 to 90% under high-frequency electrical discharge were studied using video analysis of the projected equivalent diameter. The discharge leads to effective dispersion of droplets with high water content, unlike individual combustible liquids. For inverse emulsions (water content < 30%), the d^2-law is observed when pulsations are excluded, and the growth of a single vapor bubble inside the droplet is typical. For direct emulsions (water content > 70%), the droplet size may increase by up to 20% due to foam formation, followed by rapid collapse as bubbles burst. For intermediate compositions, simultaneous expansion and rupture of several bubbles occur. The average pulsation period ranges from 10 to 25 ms.

A physical–mathematical model of droplet heating under thermal action of the discharge is developed. Pulsations are explained by evaporation of water globules inside the emulsion, growth of vapor bubbles, and subsequent microexplosions. Material loss occurs mainly due to ejection during microexplosions, demonstrating that electrical discharge promotes dispersion of high-water-content emulsions.

A method for utilizing waste lubricating oils as high-efficiency fuel via preparation of water–fuel emulsions containing up to 70% water and their combustion under high-frequency streamer discharges is proposed. Experimental burner tests show that stable combustion of emulsions with 50–70% water content is achievable under

electrical discharge, and self-sustained combustion without auxiliary diesel flame is possible when the combustion chamber is sufficiently preheated. A modified liquid-fuel burner with a prechamber was developed to implement this approach.

Efficient combustion of high-water-content emulsions require sufficient preheating in pipelines to reduce viscosity and maintain water in liquid state under pressure. Upon pressure drop at the nozzle outlet, water rapidly vaporizes, causing microexplosions that enhance atomization. The use of water–fuel emulsions reduce NOx and CO emissions and improves fire and explosion safety during storage and transportation. Energy consumption of the discharge system amounts to only a few percent of the total useful heat release, demonstrating the feasibility of such emulsions as alternative fuels.

The combustion of water–fuel emulsions based on liquid waste from paint and coating industries, primarily containing methyl acetate, is also investigated. Despite high water content (~50%), stable combustion is achieved under high-frequency electrical discharge, which enhances microexplosions and droplet fragmentation, promoting efficient combustion of microdroplets and water evaporation. This approach enables thermal utilization of organic waste in contaminated water. Estimates of flue gas composition and air consumption for complete combustion are presented.

Key words: ignition temperature, binary solution, aqueous solution, flammable liquid, droplets, evaporation, combustion, water–fuel emulsion, high-frequency electrical discharge, flame.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. *Шингарев Г.Л., Черненко О.С.,* ***Іванов М.О.****, Сидоров О.Є.* Температурна залежність в'язкості водно-мазутних емульсій // **Фізика аеродисперсних систем**. – 2022. – Т. 60. С. – 63-70. https://doi.org/10.18524/0367-1631.2022.60.266609

   Особистий внесок: проведення експерименту і обробка результатів (25%)
2. *Черненко О.С., Шингарьов Г.Л.,* ***Іванов М.О.,*** *Калінчак В.В., Копійка О.К.* Визначення швидкості вигорання рідкого палива // **Фізика аеродисперсних систем**. – 2022. – Т. 60. С. – 105-119. https://doi.org/10.18524/0367-1631.2022.60.267068
3. *Черненко О. С., Тимофієнко К. В.,* ***Іванов М. О.*** Випаровування крапель горючих рідин в електричному розряді // **Фізика аеродисперсних систем**. - 2023. - №.61. ..- С. 212-226. https://doi.org/10.18524/0367-1631.2023.61.292235.

   Особистий внесок: проведення експерименту і обробка результатів, участь в побудові фізико-математичної моделі (30%).
4. *Копійка О.К., Калінчак В.В., Черненко О.С.,* ***Іванов М.О.*** Теоретичне та експериментальне дослідження тепломасообміну і дифузійного випарування крапель бінарних розчинів одноатомних спиртів в холодному повітрі // **Фізика аеродисперсних систем**. - 2023. - №.61. - С. 70-88. https://doi.org/10.18524/0367-1631.2023.61.291121
5. *Шевчук В.Г., Німич А.В., Черненко О.С., Сидоров О.Є.,* ***Іванов М.О.*** Використання водних емульсій відпрацьованих моторних мастил в якості високоефективного горючого // **Збірник наукових праць Військової академії (м.Одеса)**, вип. 2(20). – 2023. https://doi.org/10.37129/2313-7509.2023.20.139-148.
6. *Шевчук В. Г., Черненко О. С., Сидоров О. Є.,* ***Іванов М. О.****, Німич А.В.* Спалювання водопаливної емульсії з рідких відходів лакофарбового

виробництва при дії високочастотного електричного розряду // **Вісник ОНУ. Хімія**. 2024. Т.29, №2. DOI: https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322132

7. *Черненко О. С., Калінчак В. В.,* ***Іванов М. О.,*** *Копійка О. К.* Оцінювання температури займання бінарних сумішей // **Пожежна безпека** (Fire Safety). 2024. Vol 45. С. 81-90. DOI https://doi.org/10.32447/20786662.45.2024.10
8. *Kalinchak V.V., Chernenko O.S., Kopiyka O.K.,* ***Ivanov M.O.*** Stoichiometric model of forced ignition of flammable liquids and their binary mixtures // **Фізика аеродисперсних систем**. 2024. Т.62. С. 86-96. DOI: https://doi.org/10.18524/0367-1631.2024.62.318557

   Особистий внесок: проведення експерименту по визначенню температури займання бінарних сумішей і обробка результатів, переклад на англійську мову (20 %).
9. *Черненко О. С.,* ***Іванов М.О.,*** *Тимофієєнко К.В., Горліченко А.В.* Випаровування крапель емульсій в пульсаційному режимі // **Фізика аеродисперсних систем**. 2024. Т.62. - С.150-158. DOI: https://doi.org/10.18524/0367-1631.2024.62.320216
10. *Копійка О.К.,* ***Іванов М.О.*** Випаровування поодиноких краплин ізопропанолу з домішками наночастинок Al_2O_3 // **Фізика аеродисперсних систем**. 2025. Т.63. - С.149-155. https://doi.org/10.18524/0367-1631.2025.63.347193

    Особистий внесок: проведення експерименту і обробка результатів, оформлення роботи (40%).
11. ***Іванов М. О****., Черненко О.С.* Нові експериментальні підходи до вивчення горіння крапель водопаливних емульсій // **Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика».** Вип. 43, 73–74 (2025)

    Особистий внесок: огляд літератури, проведення експерименту і обробка результатів, оформлення роботи (55 %).

12. *Черненко О.С.,* ***Іванов М.О.****, Тимофієнко К. В.* Пульсаційне випаровування крапель емульсій під дією високочастотного електричного розряду // **Українсько-фізичний журнал**.

    Особистий внесок: проведення експерименту по пульсаційному випаровуванні крапель, обробка і аналіз результатів (35%).

Матеріали конференцій.

1. *Тимофієнко К.В.,* ***Іванов М.О****., Черненко О.С.* Випаровування крапель горючих рідин і водяних емульсій в електричному розряді // Modernization of today's science: experience and trends: collection of scientific papers «SCIENTIA» with Proceedings of the IV International Scientific and Theoretical Conference, September 22, 2023. Singapore.
2. *Калінчак В. В., Копійка О. К., Черненко О. С.,* ***Іванов М. О.*** Аналітична оцінка температури займання бінарної суміші рідких палив // Збірка наукових праць XX Міжнародної науково-практичної конференції «Теплова енергетика: шляхи реновації та розвитку». Київ. 2024. – С. 228-233
3. ***Ivanov M.O****., Chernenko O.S.* Combustion of water-fuel oil emulsions with a high water content // Theoretical and empirical scientific research: concept and trends: Collection of scientific papers «ΛΌГОΣ» with Proceedings of the VII international Scientific and Practical Conference, Oxford, August 16, 2024. P. 199-201.
4. *Копійка О.К., Калінчак В.В., Черненко О.С., Шевчук В.Г.,* ***Іванов М.О.*** Вплив наночастинок Al_2O_3 на горіння крапель дизельного палива // XXX - міжнародний конгрес двигунобудівників: Тези доповідей. – Харків: Нац. аерокосмічний ун-т «Харк. авіац. ін-т», 2025. – С. 22.
5. ***Іванов М.О.,*** *Черненко О.С., Тимофієнко К.В.* Особливості пульсаційного випаровування крапель емульсій при дії електричного розряду // XXX - міжнародний конгрес двигунобудівників: Тези доповідей. – Харків: Нац. аерокосмічний ун-т «Харк. авіац. ін-т», 2025. – С. 22-23.

6. *Копійка О.К., Калінчак В.В.,* ***Іванов М.О.,*** *Черненко О.С.* Температура вимушеного займання рідин в азото- кисневих сумішах // XXX - міжнародний конгрес двигунобудівників: Тези доповідей. – Харків: Нац. аерокосмічний ун-т «Харк. авіац. ін-т», 2025. – С. 24-25.

ЗМІСТ

Анотація

Abstract

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Зміст

Вступ

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Температура займання рідин

1.2. Водопаливні емульсії та їх стійкість

1.3. Методи вивчення випаровування і горіння крапель рідин

1.4. Дослідження горіння поодиноких крапель емульсій

1.5. Дослідження факельного горіння крапель емульсій

1.6. Використання емульсій в якості альтернативних палив

РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЯКИХ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДКИХ РОЗЧИНІВ ТА ЕМУЛЬСІЙ

2.1. Температурна залежність в'язкості водно-мазутних емульсій

2.2 Оцінка температури займання бінарних розчинів

2.3 Методи поруватої і стаціонарної сфери

РОЗДІЛ 3. ВИПАРОВУВАННЯ КРАПЕЛЬ ГОРЮЧИХ РІДИН В ЕЛЕКТРИЧНОМУ РОЗРЯДІ

3.1. Матеріали та методи дослідження

3.2. Крапля індивідуальної рідини в розряді

3.3 Пульсаційне випаровування крапель емульсій під дією високочастотного електричного розряду

3.4. Модель передвибухової динаміки розігріву краплі ВПЕ

3.5. Випаровування емульсій в нагрітій печі в режимі пихтіння (puffing)

Розділ 4. ГОРІННЯ ВОДНИХ ЕМУЛЬСІЙ

4.1 Спалювання водних емульсій відпрацьованих моторних мастил в каналі

4.2 Спалювання водопаливної емульсії з рідких відходів лакофарбового виробництва

Висновки

Список використаних джерел

ВСТУП

Актуальність теми. Актуальність роботи зумовлена важливістю впровадження новітніх технологій в енергетику, що дозволить ефективно використовувати різні види палива, оптимізувати спалювання конденсованого палива в енергетиці та ракетній техніці, вирішувати екологічні проблеми суспільства. В умовах обмеженості енергетичних ресурсів у всьому світі є нагальна необхідність розробки нових засобів підвищення енерговиходу традиційних палив, максимізації ефективності використання низькосортних палив, науково обґрунтованого залучення органічних відходів, як вторинних енергоресурсів до паливного балансу України.

Водопаливні емульсії розглядають як перспективний вид альтернативного та екологічно безпечнішого палива для двигунів внутрішнього згоряння, котлів та енергетичних установок. Наявність водної фази у складі палива здатна забезпечувати зниження температури горіння, зменшення утворення оксидів азоту та підвищення ефективності розпилення завдяки мікровибухам. Водопаливні емульсії дозволяють зменшити витрати основного палива, знизити рівень токсичних викидів, а також покращити процеси розпилення за рахунок внутрішніх фазових вибухів, які називаються «мікровибухом». Проте процеси випаровування та горіння емульсійних крапель залишаються складними, багатоетапними і значною мірою визначають технічну ефективність таких емульсій.

Використання високочастотних електричних розрядів є одним з напрямків інтенсифікації розпилювання і спалювання крапель емульсій, які містять велику частку води. За відсутності стримерних розрядів така емульсія є негорючою рідиною, а отже вимоги до пожежовибухобезпеки є мінімальними.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу було проведено на кафедрі фізики та астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Вона є складовою частиною досліджень за

держбюджетною темою: «Розвиток фізичних основ інтенсифікації процесів спалювання газоподібних, твердих та рідких вуглеводневих палив» (2022-2024рр.) № держ. реєстрації 0122U001799; та кафедральної «Теплофізичні та хімічні процеси в багатокомпонентних та багатофазних середовищах» (2022-2026) № держ. реєстрації 0122U000687.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є створення нових методів ефективного спалювання диспергованого палива для потреб цивільної та військової енергетики і технологій, які базуються на методах горіння.

У зв'язку з цим були поставлені такі задачі:

- вивчити залежність в'язкості водопаливних емульсій в залежності від температури та складу;
- зробити аналітичні оцінки температури займання індивідуальних горючих рідин, бінарних розчинів горючих рідин та горючих рідин з водою.
- виявлення особливостей пульсаційного випаровування крапель водо-паливних емульсій в нагрітому повітрі.
- вивчення особливостей випаровування та горіння крапель водопаливних емульсій з великим вмістом води під дією високочастотного електричного розряду.
- розробка методу утилізації відпрацьованих масел шляхом виробництва водомасляних емульсій, що містять до 70% води, і подальшого спалювання в умовах пальника під дією високочастотного стриперного розряду в зоні розпилювання емульсії.

Об'єкти дослідження. водопаливні емульсії, бінарні та водні розчини горючих рідин.

Предмети дослідження. Тепломасообмін, механізм та кінетика хімічних реакцій горіння, процеси фазоутворення; теплова дія високочастотних електричних розрядів на випаровування, горіння та критичні умови спалахування горіння багатокомпонентних рідких палив.

Методи дослідження. Метод падаючої кулі для визначення в’язкості рідин. Метод закритого та відкритого тігелю для визначення температури займання рідин. Метод фізико-математичного моделювання процесів тепломасообміну та фазоутворення. Методи чисельного розв’язку системи жорстких диференціальних рівнянь. Методи цифрової обробки зображень та відеофайлів.

Наукова новизна отриманих результатів.

Запропоновано нову методику розрахунку температури займання бінарних розчинів легкозаймистих речовин, в тому числі і їх водних розчинів. Вона основана на припущенні, що при температурі займання біля поверхні краплі повинно виконуватися стехіометричне відношення між парою та киснем для кожного компоненту.

Набув подальшого розвитку оригінальний експрес-метод експериментального визначення масової швидкості вигоряння рідких горючих речовин на прикладі емульсій. Він полягає в визначенні швидкості зменшення маси зі змоченої горючою рідиною з термостійкого пористого матеріалу у вигляді сфер або плоских циліндричних «таблеток» різних діаметрів. Перевагою методу є наявність в залежності маси тіла від часу тривалої часової ділянки з характерною лінійністю зменшення маси. При цьому поверхня випаровування палива зі зразка залишається практично постійною. Для проведення дослідів потрібна невелика кількість рідини.

Проведений аналіз пульсаційного випаровування краплі водних емульсій горючих рідин при дії високочастотного електричного розряду в повітрі кімнатної температури. Він проводився в припущенні, що дія розряду є тепловою. Встановлено, що швидкість випаровування індивідуальних рідин залежить від відстані між електродом і термопарою та досягає максимуму на деякій відстані від електроду. Чітко простежується два часові етапи:перший – інертний розігрів, другий – пульсаційний режим, в якому розмір краплі з певною частотою періодично змінюється поблизу деякого середнього значення, яке з

часом «випаровування» зменшується. Втрата матеріалу емульсії при дії електричного розряду відбувається в основному за рахунок викидів під час мікровибухів. Зменшення вмісту води та потужності електричного розряду призводить до збільшення періоду пульсацій.

Описана методика використання відпрацьованих мастил в якості високоефективного пального шляхом приготування водопаливних емульсій, що містять до 70% води, і подальшого їх спалювання в пальниках в умовах викосочастотних стримерних електричних розрядів є оригінальною. Для організації ефективного спалювання необхідно забезпечити достатній розігрів емульсії у трубопроводах. По-перше, при цьому знижується її в'язкість, що полегшує прокачування емульсії через системи подачі пристрою спалювання. По-друге, необхідно подавати під тиском, щоб вода за високої температури (вище 100 °С) залишалася рідкою. При виході з форсунки під час падіння тиску вода «скипає» («мікровибух» капель емульсії), що додатково розпорошує паливо.

Практичне значення отриманих результатів. Одним з підходів в світі, що використовується для знаходження аналітичної умови при температурі займання, є встановлення відношення між тиском насиченої пари та стехіометричного значення тиску. Однак. різні автори для різних класів індивідуальних органічних сполук отримували «характерні» значення цього відношення від 0.6 до 1.5. Для бінарних розчинів подібних досліджень не проводилося.

Кривизна поверхні рідини не входить в отриману залежність для температури займання горючих рідин, отриману методом краплі. Тому її можна використовувати і при займанні плоскої поверхні рідини. Перевагою отриманої формули є можливість знаходити температури займання бінарної суміші горючої з негорючою рідиною, наприклад, водою. В першу чергу це стосується водно-спиртових розчинів та водно-паливних емульсій.

Спалювання водопаливних емульсій є одним із актуальних напрямків пошуку альтернативних палив. В останні роки активно досліджується горіння емульсій в вмістом води до 30% або при збільшенні кисню в суміші. Наявність води допомагає додатково подрібнити краплі за рахунок мікровибухів. Описана оригінальна методика використання відпрацьованих мастил в якості високоефективного пального полягає в створенні водо паливних емульсій з підвищеним вмістом води (до 70% води) і подальшого їх спалювання в пальниках в умовах викосочастотних стриметних електричних розрядів. Це дозволить перетворювати брудні шламові води методом вогняного очищення. Для організації ефективного спалювання необхідно забезпечити достатній розігрів емульсії у трубопроводах. По-перше, при цьому знижується її в'язкість, що полегшує прокачування емульсії через системи подачі пристрою спалювання. По-друге, можна подавати під тиском, щоб вода за високої температури (вище 100 °С) залишалася рідкою. При виході з форсунки під час падіння тиску вода «скипає» («мікровибух» капель емульсії), що додатково розпорошує паливо.

Використання горіння водопаливних емульсій дозволяє знижувати викиди окислів азоту та чадного газу, зменшувати її пожежно-вибухонебезпечність при транспортуванні і зберігання. Оцінка ефективності даного комплексу показала, що енергетичні витрати можуть становити відсотки від загального корисного тепловиділення. Таким чином, показано можливість використання таких водо-масляних емульсій в якості альтернативних палив.

Особистий внесок здобувача. Загальна постановка задач у статтях належить проф. О.С. Черненко. При роботі над цими статтями здобувач виконував із науковим керівником паралельні взаємоконтролюючі теоретичні розрахунки, брав участь в експериментальних дослідженнях, їх обробці, інтерпретації результатів та підготовці їх до опублікування. Особисто здобувачем було отримано вираз для температури займання бінарних розчинів. Було зроблено переважну частину експериментальних досліджень по

випаровуванню і горінню крапель емульсій в повітрі кімнатної температури при дії високочастотних електричних розрядів. Разом з магістром Тимофієнко К. реалізували модель передвибухового розігріву крапель емульсії та провели її чисельний розв'язок, провели аналіз результатів комп'ютерного моделювання. Провів основні експериментальні дослідження по випаровуванню крапель емульсії в нагрітій печі.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на семінарах кафедри фізики та астрономії і наукових конференціях та семінарах: IV International Scientific and Theoretical Conference (2023. Singapore), «Теплова енергетика: шляхи реновації та розвитку» (Київ. 2024), VII international Scientific and Practical Conference (2024, Oxford), XXX - міжнародний конгрес двигунобудівників (2025, Харків).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 12 статті в наукових журналах та в 6 тезах конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, розділу з оглядом літератури та трьох розділів основної частини, у яких викладені результати досліджень дисертанта, а також загальних висновків, переліку використаних літературних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 127 сторінок, обсяг основного тексту – 109 сторінок. Робота містить 45 рисунків та 10 таблиць. Список використаних джерел складається зі 96 найменувань та займає 17 сторінок. У вступі обгрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів та наведено стислу характеристику дисертації.

Перший розділ присвячено опису існуючих методів та світового доробку в дослідженні випаровування та горіння емульсій і бінарних рідких розчинів. Описано теоретичні та емпіричні підходи в визначенні температури займання

індивідуальних рідин. Робиться акцент на відсутності аналітичних підходів в визначенні бінарних та водяних розчинів.

Вводиться поняття водопаливної емульсії та описано причини утворення крапель всередині емульсії при дії ультразвукового диспергатора. Вказується, що стійкість емульсії, починає порушуватися одразу після її утворення. І час розшарування залежить від її складу.

Наводиться деякі результати в випаровуванні та горінні поодиноких крапель водопаливних емульсій, а також в умовах факельного горіння. З цього огляду стає зрозумілим, що дія високочастотного електричного розряду на ці процеси практично не розглядаються.

В другому розділі наводяться власні експериментальні дослідження в'язкості водо-паливних емульсій. В результаті показано, що зі збільшенням температури в'язкість емульсії падає і при температурах вище за 80 ºС її в'язкість стає близькою до в'язкості чистого мазуту, що дозволяє думати про його заміну в системах розпилювання.

Описано методику розрахунку температури займання бінарних розчинів легкозаймистих речовин, в тому числі і їх водних розчинів. Наведений підхід дозволяє отримувати аналітичну залежність частки компонента в бінарному розчині від температури займання і таким чином врахувати не тільки залежність насиченого пару рідини від температури, але і температурну залежність питомої теплоти пароутворення.

Використано метод поруватої сфери, який нещодавно описано дослідниками Одеського національного університету, для порівняння швидкості горіння водо-паливних емульсій.

В третьому розділі описано експериментальні та теоретичні результати по випаровуванню крапель чистих рідин та емульсій при дії високочастотних електричних розрядів. Тут наведені основні результати дисертації. Показано, що високочастотний розряд якісно не впливає на поведінку краплі індивідуальної

рідини. В залежності від складу краплі якісна поведінка при випаровуванні краплі різна. Однак, особливістю є виникнення пульсацій діаметру. Це відбувається як і при знаходженні краплі в нагрітому повітрі, так і в повітрі кімнатної температури при дії високочастотного електричного розряду.

В четвертому розділі продемонстровані результати натурних випробувань по факельному горінню водопаливних емульсій з великим вмістом води при дії в факелі розпису високочастотного електричного розряду.

Дисертаційна робота завершується узагальненими Висновками та Списком використаних джерел.

РОЗДІЛ 1. **АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.**

Одним із ключових завдань сучасної теплоенергетики є мінімізація шкідливих викидів, що утворюються під час спалювання вуглеводневих палив. Одним із перспективних напрямів розв'язання цієї проблеми вважається введення води до складу палива. Наявність води у паливній суміші сприяє зменшенню температури полум'я, що, у свою чергу, дозволяє істотно скоротити утворення оксидів азоту (NOx) та монооксиду вуглецю (CO). Крім того, вода впливає на реологічні характеристики палива, покращуючи умови його диспергування під час організації його спалювання. Особливий інтерес викликає можливість застосування емульсійних палив («масло у воді» та «вода в маслі») в дизельних двигунах. За певних термодинамічних умов під час згоряння емульсійних крапель у камері згоряння може реалізуватися явище мікровибуху – вибухоподібного кипіння, що призводить до розпаду краплі на більш дрібніші. Завдяки збільшенню сумарної поверхні контакту між паливом і окисником інтенсифікується процес згоряння, що позитивно впливає на його ефективність.

1.1. Температура займання рідин

Важливими показниками фізико-хімічних властивостей горючих рідких речовин є температури спалаху і займання. Не дивлячись на те, що ці характеристики, зазвичай, залежать від методики їх визначення [1]. Однак саме ці температури використовують для класифікації рідин на легкозаймисті та горючі [2].

В огляді [1] розглянуто основні моделі оцінки температури спалаху, які засновані на температурі кипіння, тиску пару чи молекулярній структурі (дескриптори). Основним підсумком автори вказують, що не існує універсальної моделі для прогнозування температури спалаху індивідуальних горючих сумішей.

Пошук альтернативних палив для економії або заміни традиційних горючих в останній час привів до активного дослідження займання і горіння сумішей горючих речовин, в тому числі і з додаванням води, наприклад у вигляді емульсій чи пін [3,4]. Дослідження температури спалаху бінарних сумішей горючих речовин [5,6] чи їх водних розчинів[7], пошук нових підходів не зупиняється [8,9].

Якщо кількість різноманітних досліджень температури спалаху (flashpoint) дуже велика, то на температуру займання (fire point) приділяється суттєво менше увага [10]. Це можна пояснити, на нашу думку, тим, що пожежна небезпека виникає вже при температурі спалаху. А також прийнято вважати, що за температура займання перевищує температуру спалаху на 1-5ºС для легкозаймистих і на 30-35ºС для горючих рідин.

Одним із цікавим методів, що застосовується для оцінки температури займання (firepoint) є модель Джонса [11]. В даній роботі на прикладі чотирьох органічних сполук (м-ксилолу, н-бутанолу, н-декану та н-додекану) температура займання розраховуються за принципом, що температура займання виникає, коли тиск пари перевищує стехіометричне значення (з киснем біля поверхні рідини відповідно до хімічної реакції) в 1.5 рази: p_s/p_{st} = 1.5. В роботі Роберта і Вайнса [12], на яку і посилається Джонс, для невеликого ряду органічних сполук вказані коефіцієнти p_s/p_{st} від 1.33 до 1.92.

Посилаючись на модель Джонса, в роботах [13, 14] на основі власних експериментів та розрахунків були також зроблені оцінки . Так для температури займання органічних кислот (оцтова, н-пропіонова, н-масляна, мурашина) [13] встановлено середнє значення p_s/p_{st} =1.11.Для гомологічного ряду насичених одноатомних спиртів (від метанолу до октанолу) [14] отримано середнє значення p_s/p_{st} =0.78. Причому, що відношення тисків по мірі збільшення кількості атомів збільшувалося більш/менш монотонно .від 0.56 до 1.08. Автори вважали, що значення температури спалаху в відкритому тиглі практично співпадали з температурою займання спиртів.

Отже, одностайної думки про значення тиску насиченого пару при температур займання немає. Цю відмінність можна пояснити різними методиками експериментального визначення температури займання індивідуальних рідин.

При визначенні температури спалаху також існують підходи, в основі яких лежить стехіометрія між компонентами в реакції горіння. Так існує правило Леслі–Дженіз (Leslie–Geniesse Rule) [15] для відношення тиску насиченого пару рідини до атмосферного тиску: $p_s/p_0 = 1/8\beta$, де β – стехіометричний коефіцієнт в реакції горіння. Це правило виявилося надзвичайно точним при прогнозуванні значень температури спалаху 1062 хімічних речовин

Варто навести відоме правило Ллойда (the Lloyd's Rule) [16, 17] для визначення температури спалаху, згідно якого об'ємна концентрація парів при температурі спалаху складає $C_f \approx 0.55C_{st}$, що лягло в основу «напівстехіометричного правила» $C_f \approx 0.5C_{st}$. Тут C_{st}–стехіометрична концентрація пари.

Це правило з достатньою точністю прогнозує температуру спалаху для великого кола органічних сполук. Виключеннями є, наприклад, диметиловий ефір, гліцерин, бензойна та мурашина кислоти.

В роботі [18] запропоновано спосіб оцінки температури займання рідини. Температура запалювання при виконанні умови само прискорення (велике значення добутку теплоти горіння на енергію активації) в першу чергу визначається встановленням стехіометричними концентраціями кисню і горючих газів в газовій фазі $Y_{fs} / Y_{O_2 s} = \mu_f / \nu\mu_{O_2}\big|_{cmex}$ поблизу поверхні краплі, які знаходяться з хімічних рівнянь горіння.

Доволі точно визначити температуру займання індивідуальної речовини T_{fire}(в К) дозволяє і відома формула Блинова [19]: $T_{fire} = \dfrac{A}{D_{f0}\beta p_s}$, де D_{f0} – коефіцієнт дифузії пари рідини при н.у. в м^2/с, $A = 45.3$ К·Па·м^2/с (для органічних сполук).

Для суміші рідин оцінити температуру спалаху чи займання ще складніше, оскільки склад суміші парів над поверхнею рідини змінюється залежно від температури рідини. Для багатокомпонентних рідких сумішей, коли один з компонентів більш летючий, часто припускають, що, наприклад, температура спалаху визначається лише дуже малою концентрацією розчиненого легколеткого компонента. В [20] була спроба теоретично передбачити температуру спалаху і займання рідкої паливної суміші на прикладі н-октану і н-декану, у якій кожен компонент має різну летючість. Припускалося, що рідка суміш є ідеальним розчином, і тоді можна застосувати закон Рауля. Загальний рівноважний тиск пари рідкої суміші є сумою парціальних тисків компонентів розчину. Однак умови займання суміші не наводилися.

Таким чином, дослідження займання і горіння бінарних та мультикомпонентних сумішей рідких палив різного складу (емульсії, паливні суміші, піни) активно проводяться. На відміну від температур спалаху та температур самозаймання таких систем, для оцінки яких є аналітичні або емпіричні підходи, для температур займання інформації вкрай мало. Відсутній аналіз залежності температури займання бінарної суміші рідких палив від її складу та фізико-хімічних властивостей чистих компонентів (температури кипіння, теплоти випаровування, стехіометричні коефіцієнти).

1.2. Водопаливні емульсії та їх стійкість

Водопаливні емульсії (ВПЕ) розглядають як перспективний вид альтернативного та екологічно безпечнішого палива для двигунів внутрішнього згоряння, котлів та енергетичних установок. Наявність водної фази у складі палива здатна забезпечувати зниження температури горіння, зменшення утворення оксидів азоту та підвищення ефективності розпилення завдяки мікровибухам. ВПЕ дозволяють зменшити витрати основного палива, знизити рівень токсичних викидів, а також покращити процеси розпилення за рахунок внутрішніх фазових вибухів. Проте процеси випаровування та горіння

емульсійних крапель залишаються складними, багатоетапними і значною мірою визначають технічну ефективність ВПЕ.

Для створення емульсії потрібно мінімум дві незмішувані речовини, наприклад (вода і рідке паливо). В залежності від їх співвідношення після диспергації (перемішування) можуть бути два типи емульсійного палива: «нафта у воді» (O/W), у якому паливо диспергується у воді, і тип «вода в нафті» (W/O), у якому вода диспергується в маслі [8].

Під час випаровування або згоряння краплі емульсії температура краплі може зрости вище межі перегріву однієї з рідин. Так кипіння диспергованих субкрапель води призводить до утворення бульбашок пари в кількох місцях нуклеації [22]. Ці бульбашки можуть зливатися, рости та руйнуватися/розриватися, утворюючи вторинні краплі. Низько- або високоінтенсивне руйнування цих бульбашок із зародками призводить до часткового/повного руйнування первинної краплі на кілька вторинних крапель [23].

Наразі, завдяки експериментальним дослідженням та теоретичному моделюванню, широко визнано, що поведінка крапель емульсії вода-в-олії під час випаровування та горіння, в першу чергу, залежить від леткості та об'ємних часток складових елементів краплі [24]. Ймовірність та інтенсивність розпаду крапель зростають зі збільшенням концентрації води в краплі [25]. Різні дослідники чисельно змоделювали основні фізичні процеси, щоб отримати цінне розуміння поведінки крапель емульсії під час розпаду, використовуючи методи захоплення межі розділу. Їхні результати показали, що розмір та розташування глобул води відіграють вирішальну роль у визначенні росту бульбашок та динаміки розпаду [26].

Альтернативою води в емульсії з дизельним паливом можуть виступати спирти [27]. Активно проводять дослідження емульсій з біооліями [28], відпрацьованими оліями [29] та мазутами [30]. Мікровибухи, як правило, виникають у системах із помітною різницею у фізико-хімічних властивостях компонентів [31]. Серед переваг емульсійних палив є можливість використання

компонентів, отриманих з відходів (олія) та «забрудненої» води, що містить, наприклад, нафтохімічні речовини.

Одним із найпростіший способів утворення емульсії є використання ультразвукового диспергатора. Пояснення появи бульбашок зв’язано з ультразвуковою кавітацією – утворенням і активністю газових або парових бульбашок (порожнин) в середовищі, що опромінюється ультразвуком. Існує два види ультразвукової кавітації. Перший – інерційна кавітація, природа якої пов'язані з утворенням в рідині парогазових порожнин внаслідок розтягування рідини під час негативного напівперіоду коливань в акустичної хвилі і різкого їх стиснення в напівперіоді стиснення. Другий вид - це неінерційна («стабільна») кавітація, що характеризується коливаннями довго існуючих, стабільних газових бульбашок. Ці бульбашки можуть об'єднуватися або зростати до видимих розмірів за рахунок так званої направленої дифузії. Суть цього явища полягає в тому, що за період акустичного коливань пара дифундує в бульбашку під час фази розрідження, а потім виходить з нього під час фази стиснення. Розмір бульбашки в фазі розрідження значно більше, ніж у фазі стиснення, то результуючий потік газу (пари) спрямований усередину бульбашки, через що бульбашка росте. Стабільні бульбашки існують протягом багатьох тисяч або мільйонів циклів ультразвукових коливань, тоді як час життя інерційних кавітаційних бульбашок зазвичай можна порівняти з тривалістю декількох циклів.

Бульбашки повинні спливати в суміші за законом Стокса (наприклад, швидкість спливання бульбашки радіусом 10 мкм становить 0,2 мм/с), а малі бульбашки повинні розчинитися під дією тиску, обумовленого поверхневим натягом $2\sigma/R$, де σ – коефіцієнт поверхневого натягу на межі газу і рідини, а R – радіус бульбашки. Для прикладу для бульбашки радіусу 1 мкм в воді цей додатковий тиск становить 1.5 атм.

Для пояснення виникнення та стабільного існування в рідинах газових бульбашок в емульсіях були залучені різні механізми, докладно розглянуті в ряді оглядів [32, 33]. Один з них припускає, що органічні молекули можуть

формувати оболонку на поверхні бульбашки, яка перешкоджає дифузії газу з нього.

В роботі [34] на прикладі емульсії D95W5 після ультразвукової обробки показано, що протягом 10 с емульсія починає дестабілізуватись. Так за 10 с середній розмір краплі води з 0.409 мкм швидко збільшується до 15.38 мкм. Оскільки в щойно виготовленій емульсії, краплі води мають мізерний розмір і вони вільно рухаються в емульсії. Оскільки поверхнево-активна речовина не додається, сила відштовхування, яка утримує дисперговані краплі води, стає слабкою, що призводить до збирання крапель. Краплі спочатку розділені тонкою плівкою, товщина якої буде швидко зменшуватися протягом короткого періоду часу через дію сил Ван-дер-Ваальса. Коли плівка крапель досягне критичного значення, вона розірветься, що призведе до того, що новоутворені краплі рухатимуться одна до одної, утворюючи більшу краплю. Через 25 с краплі стають більшими та важчими, і в результаті вони опускаються на дно контейнера: початок процесу осадження. Через 132 с в процесі дестабілізації утворюється все більша і більша кількість великих крапель, які опускаються на дно скляної ємності.

Зазвичай у системі подачі палива одноциліндрового дизельного двигуна тривалість руху палива від моменту створення до його повного впорскування в камеру згоряння займає близько 2–5 с. Тому в таких двигунах при спалюванні емульсії процес дестабілізації не враховують

1.3. Методи вивчення випаровування і горіння крапель рідин

Ряд стандартних аналітичних та експериментальних методик визначення характеристик горіння індивідуальних горючих речовин не завжди можна застосувати для ємульсійних палив. Тому розроблення нових підходів до дослідження горіння емульсійних крапель є важливою та своєчасною науковою задачею.

Наразі існують ряд класичних методів дослідження горіння окремих

крапель. Найпростішим є метод підвішування краплі на кварцевому або металевому волокні (suspended droplet) [35]. Розміри крапель обмежуються діаметром 0.5–2.0 мм. Їх фіксують на тонкому волокні (кварцовому, вольфрамовому, сталевому). Підпалювання здійснюється лазером або пальником. Доволі просто досліджується стадійність процесу, зміна діаметра в часі та швидкість випаровування. Недоліком такого методу є вплив підвіски на теплоперенос та неможливість досліджувати дуже нестабільні емульсії.

Так автори [36] розділили всю тривалість процесу горіння на чотири стадії, які мало змінювалися від співвідношення об'ємів води. Затримка займання монотонно збільшувалася з початковим діаметром краплі та співвідношенням об'ємів води. Збільшення співвідношення води підвищувало інтенсивність мікровибухів, тоді як підвищення температури краплі гальмувалося питомою теплоємністю та прихованою теплотою води. Середня швидкість горіння зростала зі збільшенням початкового діаметра краплі. Однак, швидкість горіння не суттєво залежала від співвідношення об'ємів води.

Альтернативним методом є розташування краплі на ізольованій підкладці [37]. Так зручно досліджувати поширення фронту горіння на поверхні краплі. Він використовується для високо в’язких емульсій та для аналізу мікровибухів.

Іншою групою методів є методи з фіксацією крапель у повітрі, без контакту з іншими тілами: акустична або електростатична левітація краплі.

В акустичній левітації крапля утримується ультразвуковим полем [38]. Техніка акустичної левітації зазвичай створює стоячу хвилю, а потенційна яма звукового поля може бути використана для уловлювання невеликих об'єктів. Оскільки не задіяна тверда поверхня, можна точно вимірювати форму, швидкість випаровування, температуру.

1.4. Дослідження горіння поодиноких крапель емульсій

Із підвищенням температури середовища для крапель емульсійного палива спостерігаються три характерні режими теплової дії [39-42]: випаровування

(evaporation), пихтіння (puffing) та мікровибух (micro-explosion). У першому випадку крапля поступово зменшується, зберігаючи цілісність поверхні. Під час пихтіння на поверхні формується локальне викривлення, яке швидко руйнується, породжуючи дрібні краплі рідкого палива Це пов'язано з кипінням крапель води всередині краплі емульсії. При подальшій інтенсифікації нагріванні відбувається одночасне утворення численних парових бульбашок, що спричинює вибухове розширення краплі – мікровибух.

Сильний мікровибух і флуктуація діаметра краплі спостерігалися, коли термічні властивості багатокомпонентного досить відрізняються [43]. Причина полягає в тому, що бульбашки безперервно зароджуються, ростуть і розриваються завдяки нагріванню компонентів з нижчою температурою кипіння та високою летючістю в багатокомпонентних краплинах.

Як показано в роботі [44], при нагріванні емульсій у печі спостерігалося поступове збільшення розмірів краплі та поява струменя рідини, який виходив крізь поверхню внаслідок зростання локального тиску, викликаного розривом парових бульбашок поблизу зовнішнього шару. Такий процес створює канал для викиду пари під великим тиском, що сприяє розриву рідинної оболонки на численні фрагменти. Характерний діаметр вторинних крапель після мікровибуху, як правило, не перевищує 200 мкм.

Для визначення умов, за яких відбувається мікровибух крапель емульсій, у літературі запропоновано декілька аналітичних підходів [40]:

1. аналіз досягнення критичної температури зародження – температури, близької до точки кипіння одного з компонентів емульсії на межі поділу фаз типу вода–в-олії (W/O).
2. оцінка перевищення тиску всередині парової бульбашки над сумою зовнішнього тиску та сил поверхневого натягу на границі фаз.
3. визначенні критичного радіуса парової бульбашки, який встановлюють експериментальним шляхом.

В роботі [45] наведено результати високошвидкісної відеозйомки процесу горіння краплі емульсії з вмістом води близько 50%. Встановлено, що

температура займання олійної фази перевищує температуру кипіння води, тому мікровибух ініціюється нагріванням водних глобул усередині краплі. Поведінка таких систем суттєво відрізняється від горіння «чистого» палива: якщо для однорідної краплі масла спостерігається класичний d2-закон), то для емульсії фіксується локальний спалах поблизу поверхні, за яким, після мікровибуху, настає газофазне горіння у всьому об'ємі навколо краплі. Показано, що температура в печі слабо впливає на тривалість горіння крапель емульсій, а лише на швидкість їх прогрівання та затримку займання. Тому наголошується на можливості обмеження попереднього підігріву камери згорання до температур, достатніх для ініціації займання, але нижчих за критичні.

В роботі [46] наведено експериментальне дослідження умов та основних характеристик високотемпературного (понад 700 К) випаровування крапель олія-вода. Нагрівання крапель здійснюється за двома типовими схемами: на масивній підкладці (умови нагріву аналогічні тим, що досягаються в нагрівальній камері) і в потоці нагрітого повітря. Проілюстровано час і швидкість випаровування як функції температури нагрівання та умов для підведення теплової енергії до краплі емульсії.

Автори вказують умови інтенсивного блискавичного кипіння краплі емульсії та її вибухового розпаду (фрагментації) з утворенням хмари дрібних крапель. Високі радіаційні теплові потоки необхідні в прикордонному шарі краплі для інтенсивного кипіння і вибухового розпаду крапель з подальшим утворенням дрібнодисперсного аерозолю. Описано принципові відмінності між миттєвим кипінням і вибуховим розпадом краплі емульсії при нагріванні на підкладці і в потоці нагрітого повітря. Деталізовано основні перспективи розвитку технології високотемпературного очищення води з урахуванням дослідженого в роботі швидкого розпаду краплі емульсії.…

В [41] в емульсію додавали невелику кількість ПАР (до 10%). Показано, що у випадку емульсії з вмістом ПАР 2,5% дисперсна сполука піддається процесу коалесценції. Таким чином, кількість крапель води зменшується, поступово збільшуючи масу. Через різницю в густині диспергované краплі води збираються

в нижній частині зразка. В цих умовах відбувається мікровибух із бурхливим випаровуванням води, яке починається на південному полюсі зразка.

Цікаву поведінку має емульсія з поверхнево-активною речовиною 5%. У цьому випадку, флуктуації, спричинені вибуханням, випереджають або навіть гасять мікровибух, фрагментуючи явище розпиленням.

Таким чином вода в водо-мазутній емульсії – це вже не баласт, а своєрідний каталізатор, що покращує та прискорює процес спалювання палива. Адже при поступовому підвищенні температури (вже при 170°C) можливе дроблення крапель емульсії з подальшим переходом у пароподібний стан (мікровибух крапель води) [47, 48]. Крім того дроблення крапель рідкого пального можливе внаслідок дії на факел емульсії високочастотного електричного розряду [49]. Зменшення розмірів крапель призводить до підвищення швидкості їх вигорання, а, як наслідок, і повноти згорання палива. Для ініціювання процесу горіння та інтенсифікації мікровибухів використовуються методи високотемпературного нагрівання лазером (laser heating) або нагрітою поверхнею (500–1500) °C.

Механізм горіння крапель емульсії суттєво залежить від їх структури (від кількості та діаметра крапель дисперсної фази та діаметра краплі емульсії в цілому). Змінюючи структурні параметри емульсійного палива, можна суттєво змінити його властивості [21, 27, 29, 31, 39, 43, 50-52].

Одним із напрямків впливу на горіння дисперсних систем є вплив електричних розрядів. В роботі розглянуто деякі оригінальні підходи до вивчення горіння емульсійних палив, що дозволяють вивчати особливості випаровування та горіння крапель водопаливних емульсій з різним вмістом води.

1.5. Дослідження факельного горіння крапель емульсій

Ефективне розпилення багатокомпонентних рідин має вирішальне значення в різних промислових застосуваннях, таких як струменевий друк, фарбування розпиленням, нанесення покриттів і, що ще важливіше, автомобільні та газотурбінні двигуни [53, 54]. Краплі під дією додаткового теплопідведення

можуть додатково фрагментуватися на вторинні краплі, що особливо важливо для емульсійних палив. Це пояснює використання емульсійних палив як альтернативні для камер згоряння газових турбін та двигунів внутрішнього згоряння завдяки їхнім перевагам у підвищенні ефективності згоряння та зниженні викидів [55].

В більшості двигунів внутрішнього згорання на рідкому паливі, паливо вводиться в вигляді аерозолю вводиться безпосередньо у відсік камери згорання проти течії потоку. Швидкості газифікації і змішування будуть сильно впливати на швидкість тепловиділення і ефективність горіння. Класичний закон зменшення квадрату діаметру при горінні (закон d^2) – основа швидкої газифікації маси даної рідини. Однак, існує два аспекти, що впливають на нижній початковий розмір краплі. Перший – фізично неможливо отримати краплі нескінченно малих розмірів шляхом розпилювання. Другий – дуже малі краплі не мають достатньої інерції для проникання вглиб камери згорання. Тому одне розпилювання не може забезпечити оптимальну швидкість газифікації і однорідність суміші.

Тому значна увага приділяється експериментам в натурних умовах, які моделюють процес згоряння розпиленого факелу емульсійного палива. Під час таких досліджень відзначають два основні чинники, що можуть призводити до пригнічення процесу горіння при використанні палив з підвищеним вмістом води. По-перше, спостерігається інтенсивне охолодження полум’я, зумовлене витратами тепла на випаровування і прогрів водної фази. По-друге, при збереженні стехіометричних умов горіння частка кисню в суміші реагентів зменшується зі збільшенням вмісту води, що обмежує інтенсивність окиснення.

У роботі [40] наведено схематичну діаграму горючості парів вищих вуглеводнів, змішаних із повітрям та водяною парою при атмосферному тиску. Показано, що зі збільшенням частки водяної пари звужується діапазон концентрацій вуглеводнів, за яких можливе займання. Водночас, згідно з теоретичними розрахунками, навіть суміші, що містять до 75 мас.% води, можуть залишатися легкозаймистими у стехіометричних повітряних умовах.

Підвищення вмісту кисню в газовому дутті при згорянні емульсій з 50 мас.% води підвищується ефективність процесу з 45% до 78%. Це пояснюється відсутністю азоту, який у звичайних умовах є інертним компонентом.

Концентрація води у паливі, як і вміст кисню в окислювачі, суттєво впливають на рівень утворення оксидів азоту (NO_x). Так, під час згоряння чистого мазуту в чистому кисні концентрація NO_x сягала близько 760 ppm, тоді як при використанні емульсій із вмістом води 25, 50 та 75 мас.% ці показники знижувалися відповідно до 430, 210 і 100 ppm. Таке зменшення прямо пов'язане із пониженням температури полум'я, що підтверджує позитивний вплив водної компоненти на екологічні характеристики процесу згоряння.

Результати спалювання емульсій масло/вода з вмістом води в 10 і 20 % в дизельному двигуні [41] показали зменшення інтенсивності горіння (яскравості полум'я), димоутворення і часу горіння (до 15.3%) порівняно з дизельним паливом (ДП) , а також скоротився період горіння. Чиста витрата палива (без урахування вмісту води в DWE) збільшилася в середньому на 5.2% порівняно з витратою ДП. Хоча тепловий ефект емульсії, природно, що був меншим. Температура вихлопу знизилася в середньому на –5,1%. для DWE порівняно з DO. В середньому використання емульсії зменшило викиди NO_x на –19.6% і дим на −66.3% порівняно з ДП.

Результати тестування двигуна та візуалізації згоряння, під час згоряння DWE розпилення палива було викликано мікровибухом води, а тривалість згоряння була зменшена завдяки покращенню згоряння. Це було пов'язано зі збільшенням ефективності змішування палива з повітрям і зниженням температури горіння за рахунок прихованої теплоти випаровування води. Отже, можна було одночасно зменшити кількість NO_x і диму.

Отже, дослідження процесів горіння та випаровування емульсійних палив залишається актуальним завданням сучасної енергетичної науки.

При горінні крапель багатокомпонентної емульсії з великою диференціальною леткістю чи різними температурами кипіння може відбуватися сильний вибух під час життя краплі. В результаті розпилення крапель є

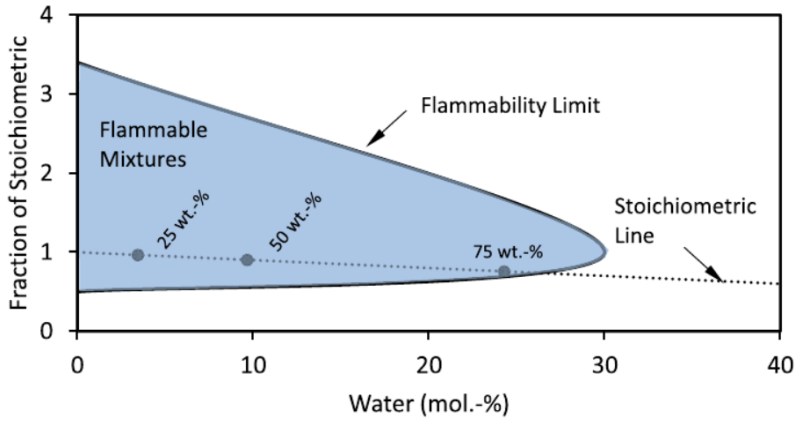


Рис. 1.1. Схематична діаграма горючості парів вищих вуглеводнів (C_nH_{2n+2} з n <5), змішаних з повітрям і водяною парою при атмосферному тиску [56], а також стехіометричних сумішей OWE-повітря з вмістом води 25, 50 і 75% мас.

двостадійним. Висока швидкість газифікації не є критичною для величини факелу, оскільки мікровибух так чи інакше повністю розпилить краплю.

Переважно мікровибухи викликаються внутрішнім перегрівом. Для краплі багатокомпонентного палива на початку її горіння виникає поблизу поверхні високий градієнт концентрації. Більш летючі речовини покидають внутрішній поверхневий шар, який стає насичений важко летючими компонентами і тому може розігрітися вище температури кипіння легко летючого компоненту. У внутрішніх шарах краплі склад змінюється повільно, тому саме тут виникають центри пароутворення через високий внутрішній тиск пари. Саме він і діє на початкову краплю і розриває її.

Відомі два основні ефекти придушення (погіршення) горіння в альтернативних видах палива з підвищеним вмістом води [59]. По-перше, виникає сильний ефект охолодження через випаровування та нагрівання води, а по-друге, концентрація кисню в реагентах дещо зменшується зі збільшенням вмісту води, якщо підтримується стехіометричне горіння. На рис. показана схематична діаграма горючості парів вищих вуглеводнів, змішаних з повітрям і водяною парою при атмосферному тиску. Зі збільшення вмісту водяної пари в повітрі зменшується діапазон концентрацій парів вуглеводнів для їх займання. При спалюванні емульсії в чистому повітрі кількість водяної пари збільшується після її випаровування. З цієї діаграми (рис. 1.1) видно, що теоретично вищі

вуглеводні з вмістом води до 75 мас.% легкозаймисті в стехіометричних повітряних атмосферах. Невеликі коливання складу газової суміші є критичними. Якщо вміст води в газовій суміші не можна зменшити, то вміст азоту в окислювачі можна легко зменшити за допомогою збагачених киснем розпилювачів або при використанні чистого кисню замість повітря.

1.6. Використання емульсій в якості альтернативних палив

Як було відмічено раніше актуальним є пошук альтернативних палив для економії або заміни традиційних горючих. Основними вимогами до альтернативних палив є наявність достатніх ресурсів та невисока вартість; економія традиційних горючих (мазутів, вугілля, газу), технологічна та енергетична сумісність з транспортними та силовими установками, а також прийнятні економічні та екологічні показники процесів виробництва та застосування палив.

Перевагами використання водопаливних емульсій є:

1) зниження викидів окислів азоту та CO за рахунок зниження температури горіння;
2) збільшення тепловіддачі в котіл (теплопровідність водяного пару більша за повітря);
3) можливість використання “брудної” води (вода + органіка, залишки палива);
4) при збільшенні вмісту води емульсія стає пожежнобезпечною для зберігання та транспортування.

Утилізація відпрацьованих масел – актуальна проблема. Адже необхідні великі витрати на утримання пунктів їх збору, зберігання, транспортування та переробки. На сьогоднішній день у світі існує багато патентованих способів та обладнання для утилізації низькосортного палива: SU 1548601; UA 2079051, UA 2227251; US 4291636, UA 59465 [57].

З іншого боку, відпрацьовані масла є джерелом теплової енергії, придатної для опалення громадських і виробничих приміщень, оскільки при їх спалюванні виділяється до 35 МДж/кг теплової енергії. На ринку представлено досить ефективних пальників, печей та котлів для спалювання попередньо фільтрованого відпрацьваного мастила, проте вартість обладнання висока, в результаті частина олії спалюється у непристосованих котельнях та печах [58-59].

В той же час цей спосіб утилізації не є безпечним, він погіршує екологічну ситуацію, оскільки продукти згоряння мають шкідливі речовини. До того ж їх спалювання допускається лише за наявності необхідного обладнання, дозволів та сертифікатів [60]. Такий продукт відноситься до категорії небезпечних відходів, які становлять загрозу для екології та потребують особливого обігу та наявності у суб'єкта господарювання ліцензії на право провадження господарської діяльності у сфері роботи з небезпечними відходами.

В останні роки в світовій науці про горіння сформувався і активно розвивається перспективний науково-технічний напрямок - Plasma Assisted Ignition and Combustion (PAI/PAC), в рамках якого були отримані важливі для енергетики результати щодо покращення запалювання та горіння газових сумішей в газових турбінах, двигунах внутрішнього згоряння, гіперзвукових реактивних двигунах [61, 62]. Але можливості ефективного застосування цієї технології для спалювання диспергованого в повітрі твердого або рідкого палива, вивчені набагато менше.

В [63] показано, що електричний розряд в газозависі частинок алюмінію в водяному парі в 100-1000 разів збільшує швидкість реакції порівняно з швидкістю без плазми, а енергія, яка необхідна для генерації однієї молекули водню (1-3 еВ на молекулу), практично на два порядки менше енергії необхідної для отримання молекули водню за допомогою електролізу.

В останні десятиліття в пристроях для спалювання органічного палива почали застосовувати перегрітий пар для забезпечення диспергування важких палив і створення водо-паливних емульсій, наприклад при спалюванні рідкого

вуглеводневого палива [64-65] в потоці перегрітого водяної пари. При цьому відбувається газифікація вуглецевмісних частинок неповного згоряння рідких вуглеводнів. Зазначений спосіб спалювання забезпечує стійке займання, високу повноту згоряння палива і низький вміст токсичних компонентів в продуктах згоряння, в тому числі зниження концентрації NOx в відхідних топкових газах. Цей підхід є перспективним для екологічно безпечної утилізації низькоякісних рідких вуглеводневих палив і горючих виробничих відходів з отриманням теплової і (в подальшому) електричної енергії, зокрема, для утилізації озер нафтошламів (Канада, Україна, Сирія) – рідких відходів процесу нафтопереробки.

Одним із перспективних видів вуглеводневого палива на водній основі є спінена емульсія. Спінена емульсія являє собою багатофазну систему, що складається з газових бульбашок, наповнених окислювачем і диспергованих у масляно-водній емульсії [67]. Таку спінену емульсію отримують шляхом барботування газоподібного окислювача через емульсію [68], механічним перемішуванням або ультразвуковим емульгуванням [69].

Таким чином, спалювання водопаливних емульсій вирішує одночасно три проблеми – утилізація відходів, отримання дешевого та повноцінного пального та забезпечення екологічних нормативів. Складністю використання водопаливних емульсій є той факт, що вода та легкі палива (дизельне, гас, бензин) не змішуються між собою і при змішуванні відбувається їхнє швидке розшарування.

РОЗДІЛ 2. **ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЯКИХ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДКИХ РОЗЧИНІВ ТА ЕМУЛЬСІЙ**

2.1. Температурна залежність в'язкості водно-мазутних емульсій

В'язкість є основною характеристикою, що визначає реологію рідкого палива. Для забезпечення якісного диспергування рідкого палива пальниками котлів або дизелів в'язкість палива перед форсунками повинна мати значення від 13 до 25 сСт [70-71]. Необхідне значення в'язкості деяких палив забезпечується його підігрівом. Для визначення температурного діапазону, що відповідає оптимальній в'язкості палива, використовуються номограми залежності в'язкості палив від температури [72-73]. Так для мазуту марки М100 необхідно підігрівати цей мазут до температур вище 117 ºС. Зі зростанням тиску, у зв'язку з фізичною деформацією молекул палива, хімічними реакціями конденсації і полімеризації вуглеводнів відбувається збільшення в'язкості мазуту [74].

Емульсійна вода впливає на величину в'язкості. Так в [75] приведена теоретична залежність по формулі Річардсона-Джоші [76] кінематичної в'язкості водомасляної емульсії ν від об'ємного змісту C в ній води (при C = 0 до 70 %).

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{kC}.$$

де ν_0 – в'язкість при нульовій концентрації води; k – емпірична константа. Зазвичай $k < 5$. В'язкість емульсії [77] більше в'язкості будь-якої з компонентів самої емульсії (води чи палива) заміряних при одній і тій же температурі; при підвищенні температури емульсії її в'язкість зменшується.

Для водно-мазутних емульсій (ВМЕ) з великим вмістом води дані по залежності їх в'язкості від температури ν = ν (t) відсутні. Крім того, зіставлення експериментальних даних з різних джерел показує на значний розкид значень зміряних коефіцієнтів в'язкості однотипних емульсій.

В даному підрозділі описано визначення кінематичної в'язкості водо-мазутної емульсії (ВМЕ) з великим вмістом води при різних температурах для

забезпечення оптимальних варіантів розпилювання цих палив промисловими пальниками.

Для зміни в’язкості водо-мазутних емульсій при різних температурах було прийнято рішення застосувати метод Стокса, так як на момент проведення дослідів були відсутні спеціалізовані віскозиметри типу ВПР-1, ВПРТ-1, ВНР, ВНРТ (Канон-Фенске-Опака), а також найбільш розповсюджені віскозиметри Пінкевича (марки ВПРТ-2 та ВПРТ-4), необхідні для таких експериментів у відповідності до ДСТУ 33768-2015 «Метод визначення кінематичної в’язкості та розрахунок динамічної в’язкості прозорих та непрозорих рідин» [78].

Суть методу Стоксу (методу «падаючої кульки») полягає в наступному. Якщо в посудину з досліджуваною рідиною (рис. 2.1) вкинути кульку густиною $\rho_к$ більшою за густину рідини $\rho_р$, то він падатиме з певною швидкістю починаючи з деякої глибини занурення. Для знаходження швидкості седиментації u визначають час t проходження кульки між двома мітками, відстань між якими L. Якщо вважати, що стінки судини, що має внутрішній діаметр D, знаходяться на значній відстані від рухомої кульки (діаметр якого d), то динамічну в'язкість μ досліджуваної рідини методом «падаючої кульки» можна визначити по формулі:

$$\mu = \frac{g \cdot t \cdot d^2 (\rho_к - \rho_р)}{18 \cdot L \cdot \left(1 + 2.4 \frac{d}{D}\right)}.$$

Основою стенду є три скляні циліндрові судини діаметру 60 мм і ємкістю 1.3 літра кожен на базі стандартних хімічних мірних посудин на 1 л. (рис.2.2). Всередині кожного з них встановлюється співвісна скляна тонкостінна циліндрова трубка, внутрішній діаметр D якої рівний 23 мм, а довжина L = 470 мм. Ця трубка є вимірювальною кюветою, в яку наливається досліджувана ВМЕ. Внизу кювета закрита гумовою пробкою, на яку вона опирається в центральній частині дна зовнішньої посудини. Верхня частина кювети центрується в горлі мірної судини розрізною пористою трубкою. Всі три судини розташовано на платформі, що має три гвинтові шпильки для вертикалізації вимірювальних кювет.

В експериментальний стенд також входять водяний термостат УТ-15, електронний вимірювач температури з хромель-алюмелевою термопарою, ртутний термометр (діапазон 0 – 100 ºС з ціною поділки 1 ºС), електронні ваги (з ціною поділки 0.01 г, з межею 300 г), мікрометр МТ-3041 (з ціною поділки 0.01 мм), мірні пластикові стаканчики (на 50 мл вагою близько 4 г), скляні посудини на 0.5 л з металевими різьбовими пробками, допоміжний хімпосуд. Час падіння кульки визначався за допомогою відеокамери в режимі кінозйомки з частотою 30 кадрів в секунду.

Установка для приготування емульсії була механічним міксером (рис. 2.2). Для обертання мішалки використовувався дриль зі змінними регульованими оборотами, в цанговую обойму якої вставляється вал металевої щітки. В нижній частині валу прикріплені співвісні лопаті, що встановлені похило до горизонтальної площини. Їх роль – створення додаткових струмів рідини для активації перемішування. Компоненти майбутньої емульсії в заданих пропорціях заливаються в металеву циліндричну ємність, дно якої контактує з електроплитою. Нагрівалася суміш до 90 ºС, що активує процес емульгування.

Помічено, що коли емульсійна рідина на певному етапі приготування суміші починає опускатися зі стінок на верхню щітку (рис. 2.2b), то починався етап гомогенізації емульсії. Це непрямим чином вказувало про початкову фазу готовності емульсії (візуально вона виглядала однорідною). Орієнтовний час – 40 хвилин для 300 мл вихідної суміші.

Оскільки водно-мазутні емульсії є непрозорими рідинами, то класичний варіант «падаючої кульки» з визначенням часу проходження два міток (рис. 2.1) був в даних експериментах модернізований наступним чином. Верхньою міткою, де починається відлік часу руху кульки в рідині, є верхній зріз циліндрової кювети, в яку рідину налита «по край». Кульку не кидають в кювету, а як би «кладуть» на поверхню рідини в центрі кювети.

Нижня мітка є межею між водою, що знаходиться в придонній частині кювети і нижньою частиною непрозорого стовпа рідини (ВТЕ). Для створення такої мітки спочатку в чисту кювету наливають стільки води, щоб її рівень від

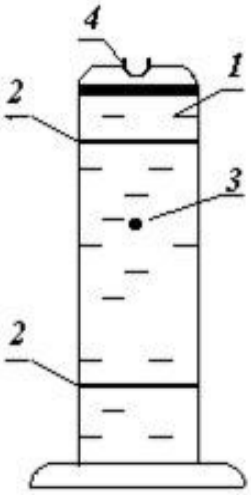


Рис. 2.1. **Схема методу «падаючої кульки» 1** – дослідна рідина (паливо); **2** – верхня та нижня мітки "непрозорої" емульсії; **3** – кулька; **4** – місто вкидання кульки в посудину

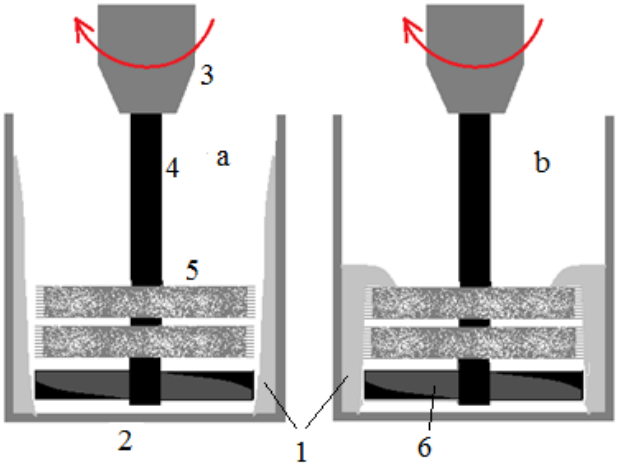


Рис. 2.2. Схематичне зображення змішувача для приготування емульсій: 1 – емульсія, 2 – ємність для емульгування, 3 – обойма дриля, 4 – металевий вал, 5 – металеві щітки, 6 – пластикові лопаті.

дна кювети (району пробки) був близько 30 мм. Потім в кювету акуратно наливають підігріту емульсію так, щоб вона стікала по стінках. Тим самим утворюється рівна межа внизу кювети «Вода-емульсія». Відстань між такими «мітками» вимірювалася лінійкою з точністю ± 0.5 мм. Геометричні параметри вимірювальних кювет: внутрішній діаметр всіх кювет D = 23 мм, відстань L між мітками 450 мм.

У дослідах використовувалися сталеві кульки з підшипника, очищені від старого масла розчинником Р646. Вимірювання їх діаметрів проводилися мікрометром МТ-3041. Діаметр всіх кульок d складав 6 мм. Для того, щоб переконатися, що вони виконані з підшипникової сталі ШХ-15, їх густина визначалася ваговим методом. Маса кожної кульки складала 0.88 г. Звідси густина $\rho_к \approx 7810$ кг/м^3.

Вимірювання температурної залежності кінематичної в'язкості емульсій проводилися по наступному алгоритму. Емульсії, а також мазут наливалися в півлітрові скляні ємності і закупорювалися різьбовими пробками. Ємкості повністю занурювалися в термостат, вода в якому нагрівалася (при перемішуванні насосом термостата) до 90 ºС. Вимірювання температури води в термостаті проводилося ртутним термометром з ціною поділки 1 ºС. Досягши

Табл. 2.1. Виміряні густини мазуту та ВМЕ

Вид палива	Температура, ºС	Густина ρ_p, кг/м^3
Мазут	70	954,8
В50М50	78	949,4
В60М40	75	936,0
В70М30	76	932,6

температури води 90 ºС, ємкості витягувалися з термостата, а емульсії з цих ємкостей переливалися у вимірювальні кювети (рис. 2.3). Нагріта вода з термостата заливалася в мірні посудини до їх максимального заповнення. Тим самим створювався режим термостатування емульсії у вимірювальній кюветі.

Залишок емульсій в скляних ємкостях йшли на визначення їх густин ρ_p при температурі, близькій до 80 ºС. Густина визначалася зважуванням на електронних вагах в мірному пластиковому стакані 50 мл (табл. 2.1).

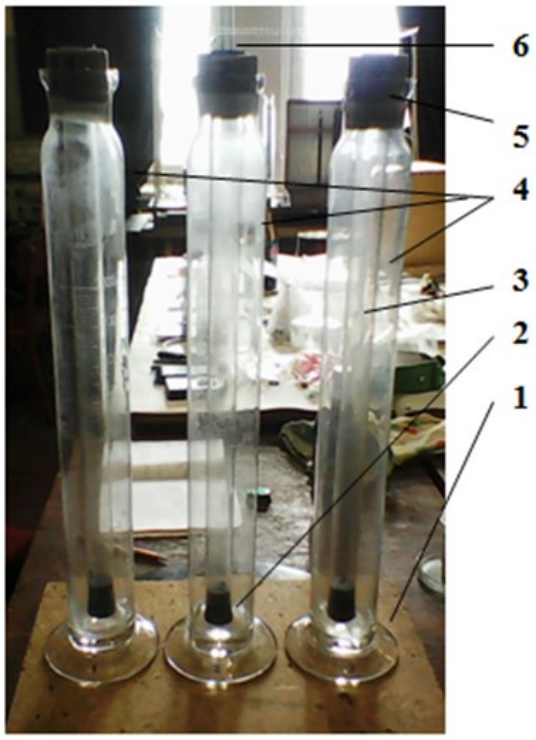


Рис. 2.3. Ємності вимірювального стенду: 1) Платформа для вертикалізації вимірювальних кювет; 2) пробка для нижньої частини кювети; 3) вимірювальна кювета; 4) зовнішня скляна ємність для термостатування кювети ; 5) розрізна порувата трубка для центрування кювети; 6) центр вимірювальної кювети, куди вноситься кулька.

Температури емульсій, що знаходяться в термостатованих кюветах, визначалися електронним датчиком, хромель-алюмелевая термопара якого вводилася в кожну кювету на глибину, приблизно рівній половині відстані між мітками (близько 220 мм). По мірі охолодження емульсій від 80 до 40 ºС (швидкість охолодження була приблизно 10 ºС за 20 хвилин) з кроком 10 ºС визначалася в'язкість ВМЕ, а також чистого мазуту. Для кожної температури для кожної емульсії використовувалися 3 кульки.

а) початок виходу кульки б) через 1/30 секунди в) через 2/30 сек. після виходу

Рис. 2.4. Фотографії процесу виходу сталевої кульки зі стовпа емульсії.

В ході експериментів було відмічено налипання емульсії на кульки при виході їх з емульсивного стовпа в кюветі в область водяного стовпа (проходженні нижньої межі) (рис.2.4). Це налипання мало місце навіть тоді, коли кульки були спеціально покриті тонким шаром вакуумного масла. По мірі охолодження паливних рідин (збільшення їх в'язкості) ступінь налипання збільшувався.

На рис. 2.4 показано три фотографії процесу виходу кульки з емульсивного стовпа в область водяного стовпа. На фрагментах кінозйомки ***б)*** і ***в)*** видно, як за кулькою з налиплою емульсією тягнеться «стовп» емульсії, який потім втягується назад у вимірювальну кювету при досягненні кулькою її дна.

В дослідах визначалися в'язкість двох емульсій В60М40, В70М30 і мазуту. Саме такі емульсії цікаві насамперед можливістю їх стійкого горіння при електрокінетичній дії на них в процесі розпилювання.

Результати вимірювань в'язкості мазуту і емульсій від температури представлені на рис. 2.4. Дослідні дані в області температур 60ºС і нижче розходяться з рекомендованими довідковими джерелами. Причому тим більше, чим нижче температура палив. Наприклад, якщо в області 70 – 80 ºС має місце добрий збіг дослідного і табличного значень (в рамках помилки експерименту), то вже при 60 ºС значення в'язкості мазуту відрізняється від номограммной на величину в 300 сСт. При 40 ºС дана різниця відрізняється вже в 3 рази. Це говорить про те, що метод «падаючої кульки» для високої в'язкості палива не прийнятний внаслідок того, що рідини по властивостях реологій перестають

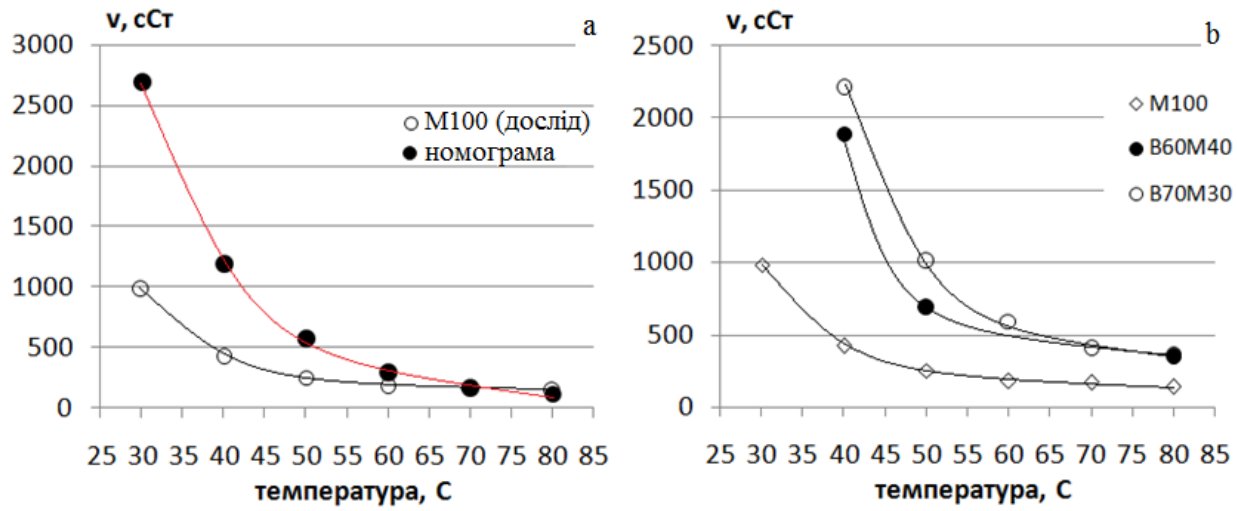


Рис. 2.5. Дослідні дані по вимірювання температурних залежностей в'язкості $\nu = \nu(t)$ мазуту М100 та його емульсій:
а) порівняння $\nu = \nu(t)$ мазуту з номограмою;
б) порівняння дослідних кривих $\nu = \nu(t)$ для мазуту та емульсій В60М40 і В70М30

описуватися формулою Стоксу, і, як наслідок, експериментальна методика визначення в'язкості на цьому принципі (методі «падаючої кульки») перестає бути коректною. Проте, добрий збіг дослідних і табличних даних для мазуту М100 при температурах, більших за 60 ºС дає підставу зробити наступні висновки для ВМЕ:

- експериментально показано, що в'язкість мазуту нижча за в'язкість його водних емульсій (при одних і тих же температурах);
- с підвищенням вмісту води в емульсії її в'язкість збільшується;
- для дотримання умови оптимального розпилу ВМЕ (як і інших подібних палив), їх необхідно підігрівати до температур, значення яких вище рекомендованих для чистого (не емульгованого) мазуту.

Так, по номограмі [71-73] діапазон температур підігріву мазуту М100 лежить від 117 до 144 ºС. Для ВМЕ зі значним змістом води (більшим за 60% від загальної маси емульсії) цей діапазон зміщується в область ще більших температур, де водяні глобули емульсії схильні до процесу активного кипіння.

Відомо, що перед спалюванням у приладах пальника мазут підігрівають до температури 85-95 °С. При цьому в'язкість мазуту (М-100) падає кілька разів. Аналогічно поводиться температурна залежність мастила.

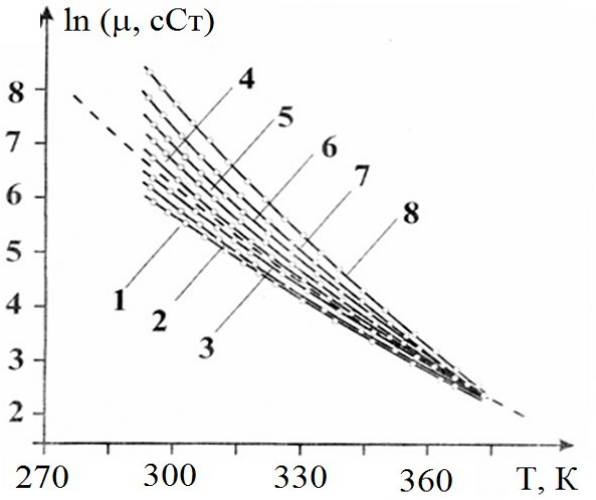


Рис. 2.6. Залежність в'язкості емульсії від температури. 1 – мастило М8В10; 2 – 10%; 3 – 20%: 4 – 30%; 5 – 40%; 6 – 50%; 7 – 60%; 8 – 70% води

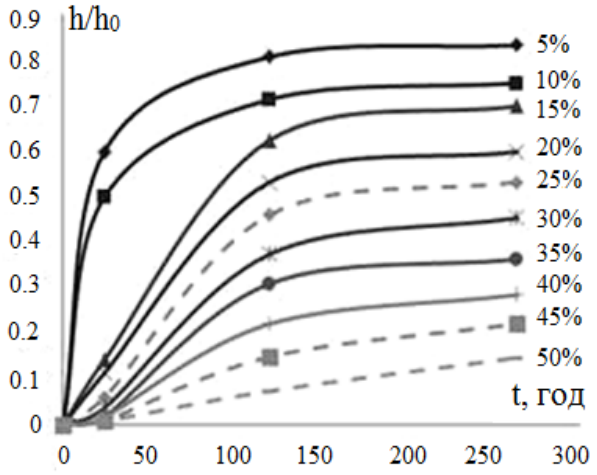


Рис. 2.7. Залежність висоти стовпа мастила від часу в емульсії машинного масла і води

Досліди з визначення в'язкості (рис. 2.6) проводилися з використанням віскозиметра ВГ1Ж-1. Штриховою лінією позначені дані для мазуту. Кривій 1 відповідають дані для чистого мастила. Кривим 2-8 відповідають емульсії з 10-70% вмістом води, відповідно. Зі збільшенням вмісту води в'язкість емульсії зростає. В діапазоні температур 85- 95 °С значення в'язкості емульсії з вмістом води до 40% практично порівнюються з в'язкістю мазуту при тій же температурі Найбільш близькою до мазуту по в'язкості виявляється ВПЕ 20% складу при їх подачі в пальник.

Водопаливна емульсія ВПЕ, як будь-яка мікрогетерогенна система, агрегативно нестійка через надлишок вільної енергії на міжфазній поверхні. Самовільна агрегація глобул (флокуляція) призводить до подальшої коалесценції (злиття крапельок) дисперсної фази. Вільна енергія при цьому зменшується, з часом досягає мінімуму і емульсія поділяється на два шари рідини. Агрегативну стійкість емульсії характеризують швидкістю розшарування емульсії, або напіврозпаду. Для цього будують кінетичну криву залежності відшарувався обсягу дисперсної фази або дисперсійної середовища від часу (рис. 2).

В табл. 2.2 і 2.3 [78] представлені основні результати дослідів з визначення часу напіврозшарування ВПЕ від концентрації води при вмісті ПАР 0.5% і від

Табл. 2.2. Залежність часу напіврозшарування ВПЕ від вмісту води

Вміст води (%) в ВПЕ на мастилі М8-В10	5	10	15	20	25	30
Середній час напіврозшарування ВПЕ, с	750	1000	1200	1100	900	800

Табл. 2.3. Залежність часу напіврозшарування ВПЕ від вмісту ПАР

Вміст ПАР в ВПЕ з вмістом води 15%	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Середній час напіврозшарування ВПЕ, с	1000	1000	1100	1200	1200	1100	1100	1100	1000

вмісту ПАР (C17H35COOK) при фіксованій концентрації води. Тобто при невеликій кількість води (10-20 %) емульсія є найбільш стійкою. При збільшенні вмісту води час напіврозшарування зменшується. Тому і спалювання емульсії потрібно здійснювати поблизу місця її створення. Вміст ПАР практично не впливає на стійкість емульсії.

Таким чином температура підігріву водно-паливної емульсії повинна бути вище за температуру нагріву пального, що є основою емульсії. Забезпечення такого теплового режиму може переводити емульсійне середовище в нерівноважний «перегрітий» стан, вивчення якого дасть можливість підвищити ефективність процесу диспергування палива. В’язкість емульсій з вмістом води в 60-70% збільшується по мірі збільшення вмісту води (відносно мазуту в 2 і більше разів), а густина – зменшується.

2.2 Оцінка температури займання бінарних розчинів

Експериментальні значення температури займання сумішей в даному підрозділі рідин отримуються методом відкритого тиглю. А саме визначають найменшу температури суміші, при якій при піднесенні джерела тепла на її поверхні виникає стійке горіння. Для аналітичної оцінки використовуються закони тепломасопереносу для краплі рідини в газовому середовищі.

Займання водних розчинів. Тиск насиченої пари p_s визначається з рівняння Клаузіуса-Клапейрона. Отримати класичну залежність p_s від температури

$$p_{fs0} = P_0 \exp\left(\frac{L_m \mu_f}{R} \left(\frac{1}{T_{boil}} - \frac{1}{T} \right) \right) \tag{2.1}$$

можна за умови, що теплота пароутворення є сталою величиною та рівності тиску насиченої пари і атмосферного тиску при температурі кипіння. Аналогічні степеневі залежності проявляються в емпіричних залежностях у формі Антуана (див. табл. 2.2), іноді з різними коефіцієнтами Антуана в різних температурних інтервалах [79]. В той же час теплота пароутворення при зміні температури від стандартної до температури кипіння зменшується на приблизно 10 %. В роботі [80] в законі Клаузіуса-Клапейрона запропоновано використовувати лінійну залежність теплоти пароутворення від температури (розклад формули Ватсона)

$$L_m = L_{mb} - B(T - T_{boil}), \qquad B = \frac{0.38 L_{mb}}{T_{cr} - T_{boil}}. \tag{2.2}$$

Тут L_{mb} – питома теплота пароутворення рідини при температурі кипіння рідини, T_{cr} – критична температура рідини.

В результаті використання (2.2) вдалося отримати аналітичну залежність для тиску насиченої пари $p_{fs0}(T)$ для індивідуальної рідини.

$$p_{fs0} = P_0 \cdot \left(\frac{T}{T_{boil}} \right)^{-\frac{B\mu_f}{R}} \exp\left(\frac{\left[L_{mb} + BT_{boil} \right] \mu_f}{R} \left(\frac{1}{T_{boil}} - \frac{1}{T} \right) \right). \tag{2.3}$$

Недоліком отриманої залежності тиску насиченої пари від температури є представлення її у вигляді добутку степеневої функції і експоненти Ареніусівського типу, що значно ускладнює її використання в аналітичних розрахунках.

Відмінність в інтервалі температур (295 ÷ T_{boil}) формули (2.3) та емпіричної залежності при більш низьких температурах складає до 5%.

В основі знаходження температури займання рідини будемо використовувати припущення, що біля поверхні рідини виконується

стехіометричне відношення між парою та киснем $Y_f / Y_{O_2}\big|_{стех}$ для виникнення горіння парів. Тут Y_f, Y_{O_2} – відносні масові концентрації горючого газу та кисню. Якщо прийняти, що $A_f + \beta O_2 \to \nu_1 CO_2 + \nu_2 H_2 O$ є брутто-рівнянням хімічної реакції, то $Y_f / Y_{O_2}\big|_{стех} = \mu_f / \nu\mu_{O_2}$. Тут прийнято, що окислення є повним і кінцевими продуктами окислення вуглеводнів є вуглекислий газ і вода. Це припущення є прийнятним з огляду на невисокі температури займання, коли спостерігається кінетичний режим окислення.

В даному випадку ми розглядаємо водний розчин горючої рідини. Використаємо закони Рауля і Дальтона, рівняння Менделєєва-Клапейрона для суміші парів рідини, води та повітря (азот і кисень):

$$p_{fs} = Z_f \cdot p_{fs0}, \;\; P_0 = p_f + p_w + p_{O_2} + p_{N_2}, \;\; p_{ws} = \left(1 - Z_i\right) \cdot p_{ws0},$$

$$p_{O_2} / p_{N_2} = x_{O_2} / \left(1 - x_{O_2}\right) = 21/79, \;\; p_f V = \frac{m_f}{\mu_f} RT_g, \;\; p_{O_2} V = \frac{m_{O_2}}{\mu_{O_2}} RT_g, \;\; P_0 V = \frac{m}{\mu} RT_g.$$

Зазвичай досліджують такі розчини, де температура кипіння легкозаймистої рідини менша за температуру кипіння води. Тоді вода є інертним компонентом розчину і її частка в газовій суміші Y_{ws} поблизу краплі значно менша за частку легкозаймистої рідини ($Y_{ws} << Y_{fs}$).

Тоді відношення масових часток парів рідини та кисню поблизу поверхні краплі при займанні дорівнює

$$\left.\frac{Y_{fs}}{Y_{O_2 s}}\right|_{стех} = \frac{Z_f \dfrac{\mu_f}{\mu} p_{fs0}}{\dfrac{x_{O_2}\mu_{O_2}}{\mu}\left(1 - Z_f p_{fs0}\right)} = \frac{\mu_f}{\beta\mu_{O_2}}. \qquad (2.4)$$

Тут x_{O_2} – мольна частка кисню в середовищі, μ_f, μ_{O_2}, μ – молярна маса парів, кисню та суміші, кг/моль. Тут взято x_{O_2} = 0.21 (повітря), Z_f– молярна частка ЛЗР в суміші, p_{fs0} – тиск насиченої пари над чистою ЛЗР.

Таблиця 2.4 Фізико-хімічні властивості рідин [79]

Рідина	B	L_m, при T_{boil}, кДж/кг	T_{boil}, ºC	T_{cr}, ºC	lgP_s (P_s в кПа,T в К)	T_{flash},, ºC	T_{fire}, ºC
ацетон C_3H_6O	4	502	56.4	235.5	6.38-1282/(T–36)	–18	–5
метанол CH_3OH	1.5	1100	64.9	239.5	7.35-1660/(T–27)	6	13
етанол C_2H_5OH	3	838	78.4	243.0	7.81-1919/(T–21)	16	18
2-пропанол C_3H_7OH	4.5	664	*82.4*	235.6	7.51-1733/(T–41)	11.7	21
1-пропанол C_3H_7OH	4.5	691	97.2	236.7	7.44-1752/(T–48)	23	30
1-бутанол C_4H_9OH	6	585	29	288.6	8.72-2265/(T+7)	29	43
н-октан C_8H_{18}	12.5	299	126	296.0	6.09-1380(T–61)	14	19
н-декан $C_{10}H_{22}$	15.5	273	174	344.4	6.52-1810(T–45)	47	66

Для отримання залежності температури займання рідини від молярної частки горючої рідини в водному розчині зручно використати обернену залежність $Z_f(T_{fire})$, яку з (2.4) з врахуванням (2.1) представимо у вигляді:

$$Z_f = \frac{P_0}{p_{fs0}\left(\frac{\beta}{x_{O_2}}+1\right)} = \frac{\exp\left(\frac{L_m\mu_f}{T_{boil}R}\left(\frac{T_{boil}}{T_{fire}}-1\right)\right)}{\left(\frac{\beta}{x_{O_2}}+1\right)}. \qquad (2.5)$$

Для порівняння взяті дані Сабрі (Sabri) [81] по температурі займання (firepoint) водних розчинів ацетону, метанолу, етанолу, 1-пропанолу і 2-пропанолу. Фізико-хімічні властивостідля розрахунку наведені в табл. 2.4. Всі наведені ЛЗР мають температуру кипіння меншу за 100 ºC.

На рис. 2.8 представлені розрахункові залежності температури займання для вказаних водних розчинів. В цілому динаміка збільшення температури займання зі збільшенням частки води добре узгоджується з наявними експериментальними даними. Для деяких речовин (етанол, метанол) наявні відхилення (біля 5 °C), що можна пояснити впливом методу вимірювання на кількісні характеристики температури займання. Автори [81] наводять результати власних теоретичних розрахунків fire point (криві 1′, 2′, 4′, 5′, рис.2.8), але вони узгоджуються з експериментальними результатами значно гірше.

.В цілому можна відмітити, що наявність в розчині 50% води збільшує температуру її займання на 10 °C.

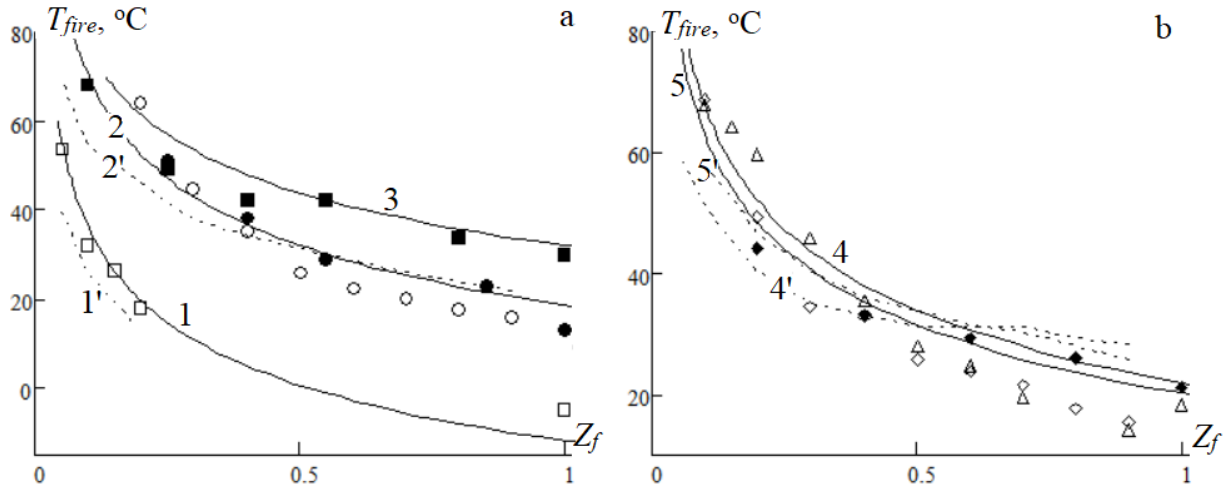


Рис. 2.8. Залежність температури займання водного розчину ЛЗР від масової частки горючої рідини. Суцільна криві – розрахунок по (2.5), пунктир – теоретичні значення [81], точки – експеримент: 1 – ацетон, □[81]; 2 – метанол, ●[71], ○[81]; 3 – 1-пропанол,■[71]; 4 – етанол, ♦[71], ◊[81]; 5 – ізопропанол, Δ[81].

Займання бінарних розчинів. В даному випадку можливі умовно два випадки: температури займання компонентів розчину 1) суттєво відрізняються або 2) близькі. В першому випадку можна припустити, що важколетючий компонент практично не випаровується при наявності більш летючого компоненту. І тому його можна вважати інертним компонентом та використати формулу (2.5) для оцінки температури займання розчину.

Однак, при збільшенні вмісту більш важко летючого компоненту, його вже не можна вважати інертним компонентом. Він також приймає участь в займанні краплі. Аналогічна ситуація відповідає і другому вказаному випадку. Тому для врахування впливу обох компонент на умови займання приймемо, що два компоненти реагують згідно брутто-рівнянь

$$A_{f1} + \beta_1 A_{O_2} \to \dots \,, \qquad A_{f2} + \beta_2 A_{O_2} \to \dots .$$

Припустимо також, як і для індивідуальних рідин, що при температурі займання біля поверхні краплі повинно виконуватися стехіометричне відношення між парою та киснем для кожного компоненту

$$Y_{1s} / Y_{O_2 1} = \mu_1 / \beta_1 \mu_{O_2}\big|_{cmex} \text{ та } Y_{2s} / Y_{O_2 2} = \mu_2 / \beta_2 \mu_{O_2}\big|_{cmex} .$$

При цьому сума $Y_{O_2 1} + Y_{O_2 2} = Y_{O_2 s}$ є масовою часткою кисню біля поверхні краплі. В результаті умова стехіометрії приймає вигляд:

$$Y_{1s}\frac{\beta_1\mu_{O_2}}{\mu_1}+Y_{2s}\frac{\beta_2\mu_{O_2}}{\mu_2}=Y_{O_2s}. \qquad (2.6)$$

Визначимо масову частку кисню в суміші. Використовуємо рівняння Менделєєва-Клапейрона та Дальтону:

$$p_{f1}V=\frac{m_1}{\mu_1}RT_g,\ p_{f2}=\frac{m_2}{\mu_2}RT_g,\ p_{O_2}=\frac{m_{O_2}}{\mu_{O_2}}RT_g,\ P_0=p_{f1}+p_{f2}+p_{O_2}+p_{N_2}.$$

В результаті для масової частки кисню в суміші маємо:

$$Y_{O_2s}=\frac{m_{O_2}}{m_g}=\frac{p_{O_2}\mu_{O_2}}{P_0\mu}=\frac{x_{O_2}\mu_{O_2}}{\mu}\left(1-\frac{p_{f1}+p_{f2}}{P_0}\right).$$

Спільно з законом Рауля масові частки парів рідин біля поверхні рідини визначаються:

$$Y_{1s}=Z_1\frac{\mu_1 p_{1s0}}{\mu P_0}\quad \text{і}\quad Y_{2s}=\left(1-Z_1\right)\frac{\mu_2 p_{2s0}}{\mu P_0}.$$

В результаті (2.6) представимо у вигляді залежності мольної частки першого компоненту в бінарному розчині від температури займання:

$$Z_1=\frac{1-\left(\frac{\beta_2}{x_{O_2}}+1\right)\exp\left(\frac{L_m\mu_f}{RT_{boil,2}}\left(1-\frac{T_{boil,2}}{T_{fire}}\right)\right)}{\left(\frac{\beta_1}{x_{O_2}}+1\right)\exp\left(\frac{L_m\mu_f}{R}\left(1-\frac{T_{boil,1}}{T_{fire}}\right)\right)-\left(\frac{\beta_2}{x_{O_2}}+1\right)\exp\left(\frac{L_m\mu_f}{RT_{boil,2}}\left(1-\frac{T_{boil,2}}{T_{fire}}\right)\right)}. \qquad (2.7)$$

Для порівняння були вибрані дані Ішіди (Ishida) [84] для розчину октану і декану, а також власні результати для розчину етанолу і 1-бутанолу. В цих двох парах ЛЗР температури займання компонентів суттєво відрізняються, що дозволить прослідкувати динаміку впливу складу розчину.

Температури займання розчину спиртів отримували на стандартній установці по визначенню температури займання у відкритому тиглі. Особливістю було використання невеличкого фарфорового тигля (об’ємом 10 мл) для розчину. Він розміщувався в більшому металевому тиглі, який містив пісок і нагрівався електропіччю. Для контролю температури використовувався ртутний контактний термометр, який вставлявся в розчин.

На рис. 2.9 представлені результати розрахунку по формулам (2.5) та (2.7). Спостерігається монотонна зміна значення температури займання при зміні складу бінарного розчину. При суттєвій відмінності температур займання двох компонентів (більше 20 °С) важколетючий компонент можна вважати інертним при його вмісті в розчині менше 50 %. Чим менша ця різниця, тим більша виникає похибка.

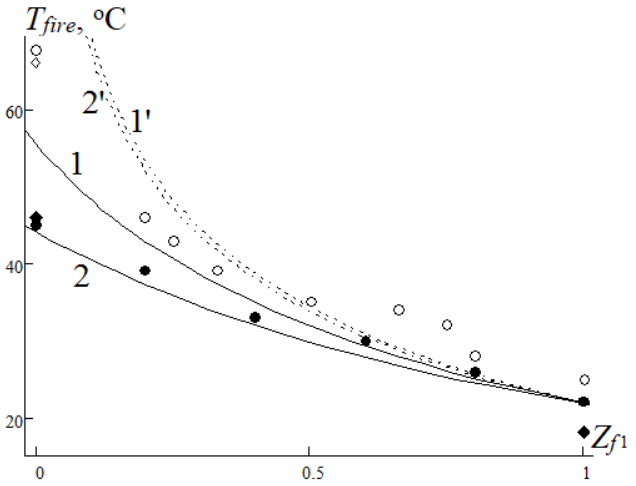


Рис. 2.9. Залежність температури займання бінарного розчину ЛЗР від масової частки більш летючого (першого) компоненту. Суцільна криві – розрахунок по (2.7), пунктир – розрахунок по (2.5), точки – експеримент: 1 – *н*-октан – *н*-декан, ○ [14], ◊ [12]; 2 – етанол-бутанол, ♦[12], ●.

Таким чином запропоновано методику розрахунку температури займання бінарних розчинів легкозаймистих речовин, в тому числі і їх водних розчинів. Вона основана на припущенні, що при температурі займання біля поверхні краплі повинно виконуватися стехіометричне відношення між парою та киснем для кожного компоненту. Даний підхід дозволяє отримувати аналітичну залежність частки компонента в бінарному розчині від температури займання і таким чином врахувати не тільки залежність насиченого пару рідини від температури, але і температурну залежність питомої теплоти пароутворення. Порівняння з експериментальними результатами дають задовільні результати. Наприклад, при зміні частки води від 0 до 90 % і температури займання в межах 60 градусів, похибка в її розрахунках могла досягати до 5 ºС.

Отримані аналітичні залежності представлені в такому вигляді, що для розрахунку аналогічної залежності можна використовувати температурну залежність тиску насиченої пари і в іншому вигляді, наприклад у формі Антуана.

Недоліком аналітичних залежностей є неможливість врахувати особливості саме експериментальних підходів в визначенні температури займання рідин. Доволі часто буває, що для однієї і тієї ж самої речовини різні автори отримують результати по температурі займання, що відрізняються на 3-8 °С, як наприклад для 1- бутанолу: 50 [85] і 44 °С[82].

Важливим питанням залишається аналітичне визначення температур займання водних розчинів важколетючих горючих рідин, наприклад емульсій: вода/мазут, вода/масло чи вода/дизельне пальне. Такі водно-паливні емульсії являються перспективним альтернативним паливом і активно зараз досліджуються.

2.3 Методи поруватої і стаціонарної сфери

Відомими є ряд експериментальних та розрахункових методик визначення швидкості вигорання рідких індивідуальних палив. Насамперед це дослідження горіння в циліндричних ємностях різних діаметрів, де воно відбувається на плоскій поверхні. Однак при збільшенні діаметру ємності вище 15 см [83, 84] спостерігається «кисневе голодування», коли дифузія кисню не встигає рівномірно доставляти кисень. Наслідком цього є зменшення швидкості вигорання. Альтернативою «плоскому» вигоранню є горіння на сфері.

Експериментальна установка схематично представлена на рис. 2.10 варіантами a) і b) для реалізації вагового методу визначення швидкості вигорання горючих рідин: a) – з плоскої пористої поверхні (циліндрова пігулка); b) – з пористої сфери (стаціонарна крапля). А також варіантом з) – поршневій модифікації подачі пального в стаціонарну краплю.

У варіантах a) і b) використовуються цифрові ваги (1) з максимально вимірюваною вагою – 50 г і точністю 1 мг. Веб-камера (7) встановлена так, щоб її поле зору охоплювало дисплей ваг (2) для запису поточної ваги об'єкту і сам об'єкт (4 або 5) з факелом (див. рис. 3 → циліндрові пігулки, що горять, і пористі

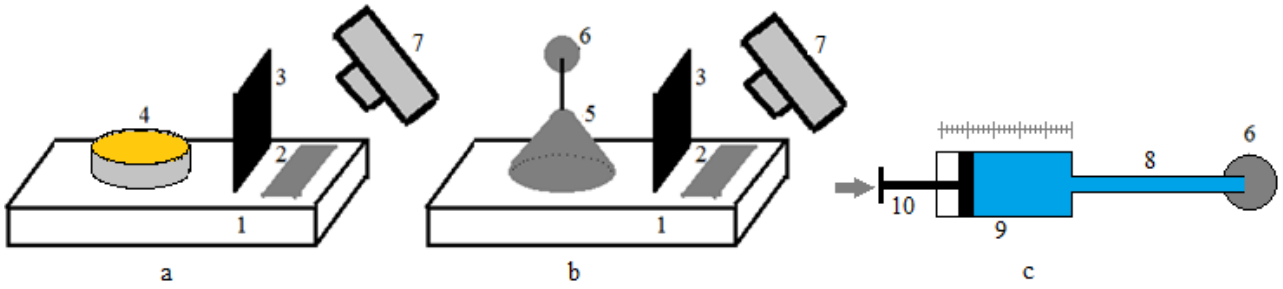


Рис. 2.10. Експериментальні установки для визначення швидкості вигорання рідких горючих: варіант a) – вигорання рідини з плоскої поверхні (циліндрична пігулка з пористого вогнетривкого порошку); варіант b) – пориста сфера; варіант c) – спосіб подачі пального в стаціонарну сферу у вигляді поршня.
1 – цифрові ваги, 2 – дисплей ваг, 3 – світловий екран, 4 – циліндрична ємність з керамічним порошком, 5 – підставка для сфери, 6 – сфера з пористого вогнетривкого матеріалу, 7 – веб-камера, 8 – голка, 9 – ємність з горючою рідиною, 10 – поршень, що рухається з постійною регульованою швидкістю.

сфери). Для того, щоб зменшити засвічення веб-камеры факелом зразка, що горить, використовується екран (3) з нейтрального світлофільтру. Варіант експериментальної установки c) буде описаний нижче.

Відмітною особливістю запропонованого експрес-методу від існуючих методів визначення швидкості вигорання рідких пальних, є значне зниження рутинної самого процесу вимірювання (скорочення часу для підготовки і проведення досвіду), а також необхідність мати метрологічно забезпечене спеціалізоване устаткування. Адже основний елемент в запропонованому методі – електронні ваги, які завжди реалізуються підприємствами метрологічно забезпеченими. Сам же процес подальшою періодичною повірки ваг простий і може бути проведений самим користувачем за наявності еталонних стандартних важків (зазвичай вхідних в комплект ваг).

Вимірювання в найпростішому варіанті дослідної установки (ваги без системи зв'язку з комп'ютером) проводилися з використанням наступного алгоритму. При прогляданні відеозапису процесу вигорання на комп'ютері зіставлялися свідчення ваг з відповідними значеннями часу, що відзначаються комп'ютером на відеофайлі. Потім за допомогою стандартної програми обробки даних будувався графік швидкості горіння рідини $M = f(t)$, а з нього будувалася

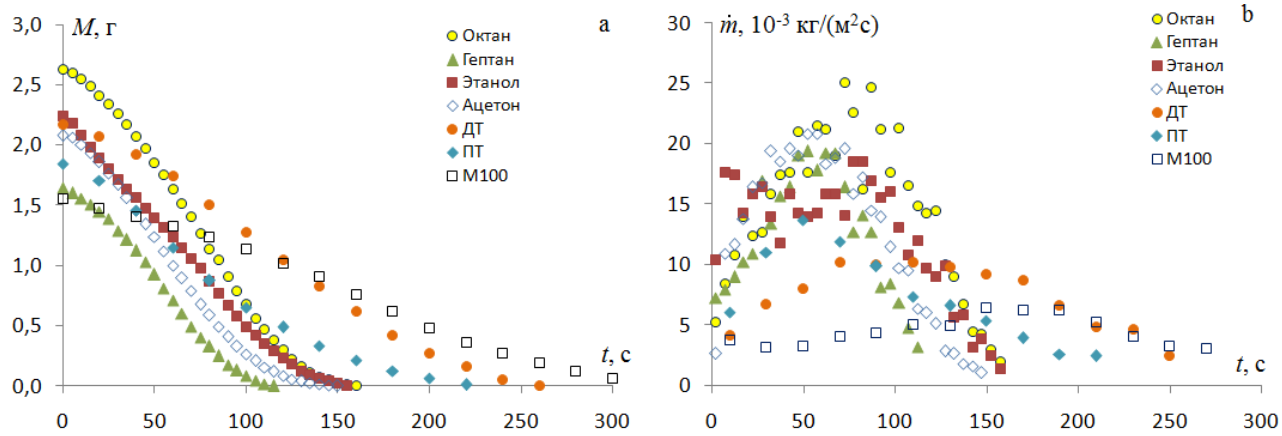


Рис. 2.11. Часові залежності процесу вигорання різних рідин на плоскій пористій поверхні циліндричної кювети: а) маси рідини $M = f(t)$; b) питомої масової швидкості вигорання $\dot{m} = \xi(t)$. Горючі рідини: ◊ – ацетон, ■ – етанол, ▲ – гептан, ○ – октан, ● – ДТ (дизельне паливо), ♦ – ПТ (піролізне паливо), □ – М100 (мазут марки 100). Діаметр кювети $d = 38$ мм, площа $S = 1134$ мм^2. Середовище спалювання: повітря при кімнатній температурі

часова залежність питомої масової швидкості вигорання $\dot{m} = \xi(t)$ (див. рис. 2.11а і 2.11b). Аналіз цих графіків за способом, описаним вище, дає шукані величини.

Перевагу такого методу відображає не тільки його назва – експрес, але і можливість самостійно створити дослідну установку без використання спеціального інструменту і технологічного навику експериментатора (лаборанта). Процес вигорання організовувався так, щоб можна було виділити на часовій залежності $M = f(t)$ лінійну ділянку, по якій розраховувалася швидкість вигорання $\dot{m}$. *Для* мінімізації впливу перехідних процесів (що мають місце в початковій і кінцевій стадіях горіння) раніше використовувалася безперервна подача рідини до зони горіння (до пальників) з системою вимірювання і стабілізації витрати рідини. Застосування в запропонованому методі вогнетривких пористих речовин для просочення їх досліджуваними горючими рідинами і динамічним виміром маси вигоряючої рідини дозволяє відмовитися від таких складнощів. Покадрове відстежування процесу горіння з дискретністю 1/5 секунд дає можливість визначити лінійну ділянку за короткий час горіння, тобто при використанні невеликої маси рідини (декілька грам). Практика показала, що на проведення одного вимірювання параметра горючості рідини (+ обробка даних) необхідно ~10 ÷ 15 хвилин.

У варіанті (рис. 2.10a) застосовувалися циліндрові кювети різних діаметрів, виготовлені з алюмінієвої фольги, в яких насипався і ущільнювався порошок, виготовлений із стандартної вогнетривкої цеглини мазкі ША густиною 500 кг/м^3. Шматки цеглини розтиралися в ступі і просівалися в ситі з розміром осередків 0.8 мм. Кювета (циліндрова «пігулка») встановлювалася на електронні ваги, що мають на своїй робочій поверхні теплоізоляційну підкладку, а потім на шамотний порошок піпеткою крапилась горюча рідина. Наприклад, в циліндрову кювету з внутрішнім діаметром d = 38 мм і висотою борту $h_б \approx 7$ мм вливалося близько 2 г досліджуваної рідини. При ввімкненому комп'ютері (з працюючою програмою обробки відео-файлів), веб-камері і вагах шамотний порошок, просочений горючою рідиною, підпалювався газовим пальником. Після вигорання рідини відео-файл, що фіксує процес горіння, оброблявся по формулі (1), представленій нижче.

Другим етапом дослідів стало визначення швидкості вигорання з пористих сфер різних діаметрів (див. рис. 2.10b). Сфери виготовлялися зі стандартної вогнетривкої цеглини марки ША (густина 500 кг/м^3) методом кругового вирізування трубчастими свердлами (або пробійниками для прокладок). Можливий варіант виготовлення сфер із стандартного шамотного порошку методом ліплення глиняних кульок, їх випалення в муфельній печі і подальшої обробки до відкриття пор.

Для установки сфер на вагах була виготовлена конусна підставка з тієї ж вогнетривкої цеглини, у вершині якої знаходився отвір, орієнтований уздовж висоти конуса. У цей отвір вставляється пружний дріт, інший кінець якого вставляється в отвір в нижній частині пористої сфери. Конус також блокує тепло, що йде до ваг при горінні пористої сфери. Вся конструкція розміщувалася на електронних вагах. Для змочування горючою рідиною сфера опускалася в невелику ємність з цією рідиною і витримувалася в ній 5 ÷ 10 с, щоб пальне ґрунтовно вбралося в пори. Вся конструкція ставилася на ваги, потім сфера підпалювалася газовим пальником. Процедура запису процесу відеокамерою описана вище.

На рис. 2.12 представлені отримані залежності для піролізного палива з автомобільних покришок (П) та водних емульсій на його основі (з вмістом води 40% і 60%). На цій залежності спостерігається ділянка (більше половини загального часу горіння) з характерною лінійністю спаду маси. Поверхня випаровування пального зі зразка на цій ділянці залишається практично сталою.

Середній нахил кривих є 9.8, 8.6 і 8.0 мг/с, що говорить про практично лінійне зменшення швидкості вигорання від масової частки води ($Z_{\text{води}}$) в емульсії (в мг/с):

$$\dot{m} = 9.8 - 2.9 Z_{води}.$$

Перевагою методу є порівняно швидке отримання результату без використання складних спеціальних інструментів при використанні малих об'ємів горючих рідин. Він забезпечує механічне утримання рідини на поверхні без введення додаткового теплового впливу, наприклад, термопари.

Метод стаціонарної краплі може продемонструвати реалізацію мікровибухів на поверхні краплі. Так, в установці (рис. 2.10, установка 3) через трубку подається свіжоприготовлена емульсія, наприклад вода-дизельне паливо (склад 50% на 50%). Вона змочує металеву порувату кульку діаметром 8 мм. Підпалювання здійснюється за допомогою газового пальника. Швидкість подачі емульсії підбирається таким чином, щоб масова швидкість подачі дорівнювала масовій швидкості згорання, тобто за відсутності прокапування надлишку рідини.

Видно (рис. 2.13), що на поверхні «краплі» спостерігаються бурхливі мікровикиди матеріалу емульсії, які ефективно згорають в навколишньому середовищі. Велику кількість і повне згорання вторинних крапель демонструють наявність димових слідів, що розходяться в різні боки від поверхні краплі. Це говорить про те, що наявність води в паливі може призводити до покращення і пришвидшення горіння горючої рідини.

Схожі результати можна отримати при розпилюванні емульсій з великим вмістом води. Однак, додатково одразу після розпилювання емульсії на краплі можна діяти високочастотним електричним розрядом. Так автори [86, 87]

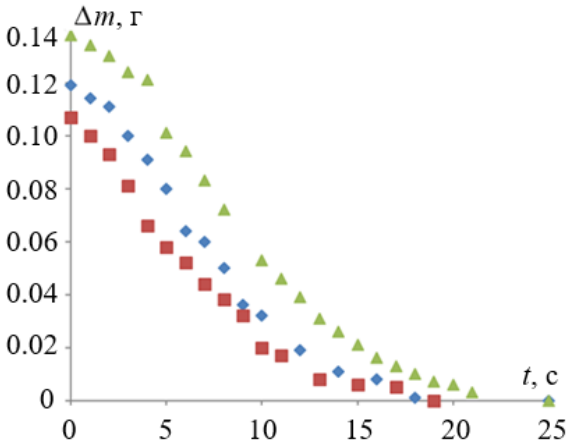


Рис. 2.12. Зміна маси краплі, змоченої горючою рідиною, при її горінні в часі: ▲ – П100, ● – П60В40, ■ – П40В60.

Рис. 2.12. «Мікровибухи» при горінні емульсії дизельне паливо-вода (50%/50%) на стаціонарній сфері

показують, що можливо реалізувати таке стійке горіння при масовій частці води до 60% в мазутно-водній емульсії.

Таким чином запропоновано новий експериментальний підхід на основі поруватої керамічної кульки, що дозволяє утримувати краплю емульсії без суттєвого тепловідводу та забезпечує стабільну геометрію краплі протягом усього циклу горіння. Методи поруватої кульки і стаціонарної сфери можуть бути використані для калібрування моделей горіння ВПЕ у форсунках і камерах згоряння.

РОЗДІЛ 3. **ВИПАРОВУВАННЯ КРАПЕЛЬ ГОРЮЧИХ РІДИН В ЕЛЕКТРИЧНОМУ РОЗРЯДІ**

3.1. Матеріали та методи дослідження

Об’єктами експерименту слугували двофазні емульсійні системи типу «дизель – вода», які готували без використання поверхнево-активних речовин. Об’ємна частка води змінювалася у межах від 0 до 80 % із кроком 10 %. Для процесів змішування та утворення емульсії застосовувався ультразвуковий диспергатор УЗДН-1, що працює на частоті 22 кГц. Зонд пристрою занурювали у скляну ємність об’ємом 10 мл (рис. 3.1а), у якій попередньо розміщували компоненти системи. Тривалість обробки становила приблизно одну хвилину.

У результаті дії ультразвуку суміш двох взаємно нерозчинних рідин перетворювалася візуально на однорідну білу суспензію по всьому об’єму, що надалі використовувалася для проведення досліджень. Найбільш ефективне перемішування компонентів спостерігалося при частці води 40–60 % за об’ємом. Це перевірялося за допомогою пляшкового тесту (bottle test) [88] по часу відшарування в пляшці. Свіжоприготовлену емульсію залишають у спокої в невеличкій пляшечці і фіксується час до появи видимого розділення або відсоток розділеної води з часом.

Так для вказаних емульсій час відшарування був більше 3 годин. Для емульсій з малим вмістом води чи дизеля відшарування ставало помітним після 10 хвилин. Аналогічним чином досліджувалася стабільність водних емульсій з відпрацьованим мастилом [89]. Час половинного розшарування для емульсій з частками води до 30 % складав 750-1200 с. Спосіб підготовки емульсії також впливає на час розшарування [88]: чим менші краплі, тим емульсія стабільніша. Тому використання ультразвукового диспергатора є вдалим рішенням.

Одразу після приготування зразки емульсій декілька крапель відбиралися піпеткою і поміщувалися на предметному склі під оптичним мікроскопом (рис. 3.1с). Діаметр голки в окулярі становив 7.5 мкм. На мікрофотографіях чітко простежуються прозорі сферичні частинки різного діаметра. Середній розмір

Рис. 3.1. а) Вигляд суміші до і після 5 хвилин після перемішування для емульсій D60W40, D50W50. Б) зображення під мікроскопом емульсії D50W50 за хвилину після приготування: розміри крапель з D50 = 5.5 мкм і D90 = 10 мкм.
d) міні генератор Тесла.

крапель змінювався залежно від складу емульсії, при цьому найменші частинки спостерігалися в емульсіях з вмістом води 40-60%. Стан емульсії через 5 хвилин після приготування показано на рис. 3.1b. Тобто основний об'єм води в краплях припадає на розміри більше 2 мкм, що характерно при ультразвуковій обробці 22 кГц без використання ПАР.

У роботі [90] показано, що на прикладі емульсії D95W5 дестабілізація починається вже через 10 секунд після утворення: середній діаметр крапель води збільшується з 0.41 мкм до 15.38 мкм. Оскільки поверхнево-активна речовина (ПАР) у систему не вводилась, міжкрапельні сили відштовхування були недостатні для стабілізації, що спричиняло злиття крапель. Це відбувалося із-за поступового зменшення тонкої міжфазної плівки, що розділяє краплі, під дією сил Ван-дер-Ваальса. Уже через 25 секунд утворювалися краплі настільки великі, що вони починали осідати на дно посудини.

У цьому дослідженні (рис. 3.1c) також спостерігалося утворення помітно більших крапель під час забору зразка та його нанесення на предметне скло. Разом із тим, у зразку залишалася значна кількість дрібнодисперсних (мікронних) частинок. Повне розшарування системи ставало очевидним вже через добу після приготування. Тому припускалося, що протягом 5 хвилин після

приготування емульсії і проведенням спалювання ряду крапель склад емульсії був незмінним.

Зазвичай, у системі подачі палива одноциліндрового дизельного двигуна час проходження палива від моменту утворення суміші до її впорскування в камеру згоряння становить близько 2–5 секунд. У випадку двигунів, що працюють на водопаливних емульсіях, утворення суміші води та дизельного палива здійснюється ультразвуковим емульгуванням безпосередньо перед камерою згоряння [91]. Тому, як зазначають в [91], в таких системах процеси дестабілізації емульсій не враховуються, адже за відсутності ПАР вона призначена не для зберігання, а для негайного використання у процесі згоряння.

3.2. Крапля індивідуальної рідини в розряді

Експериментальна установка. Для проведення дослідження використовувалася тонка термопара типу ХА зі спаєм діаметром 0.5 мм, розміщена у повітряному середовищі при кімнатній температурі. На спай термопари наносилася крапля емульсії, яка готувалася безпосередньо перед експериментом (рис. 3.2). Процес змочування здійснювався так, щоб спай знаходився всередині об’єму краплі.

На певній відстані від краплі встановлювався мідний електрод діаметром близько 150 мкм, підключений до мінігенератора Тесла із напругою живлення 9–12 В. У визначений момент часу вмикалося живлення котушки, після чого на краплю спрямовувався високочастотний електричний розряд.

На першому етапі досліджувався вплив розряду на випаровування індивідуальних рідин. На тонку ХА термопару зі спаєм 0.5 мкм вішалася крапля етанолу або дизельного палива (ДП). Змочування відбувалося таким чином, що спай знаходився всередині краплі. Біля краплі на деякій відстані від неї містився мідний електрод діаметром 150 мкм від міні генератора Тесла (рис. 3.1с). В певний момент часу включалося живлення котушки і краплю починав бити

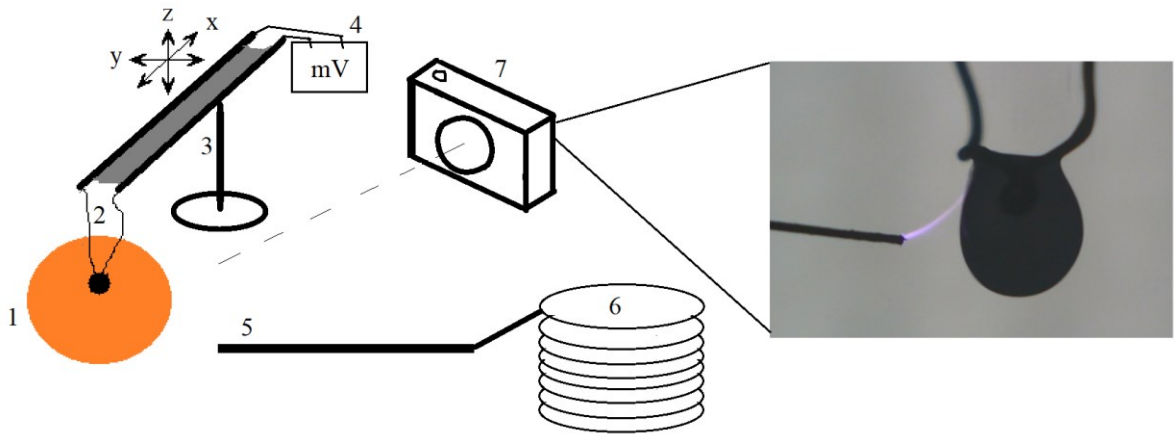
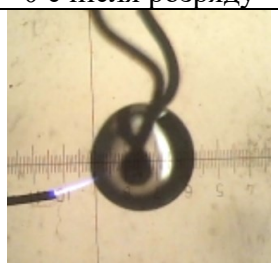
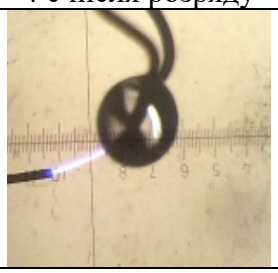
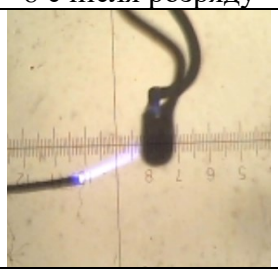


Рис. 3.2. Експериментальна установка: 1 – крапля емульсії, 2 – термопара, 3 – регульоване в просторі кріплення на штативі, 4 – мілівольтметр, 5 –електрод, 6 – котушка генератора тесла, 7 – фотоапарат.

розряд. В табл. 3.1 показані вибрані кадри з відеозйомки вебкамери через окуляр мікроскопа для деякого початкового положення електрода і краплі.

Початкова форма краплі близька до сферичної. По мірі випаровування при дії розряду зменшення горизонтального розміру більш суттєве. Тому вимірювалися два розміри проекції: горизонтальний $d_x = d_z$ і вертикальний d_y.

Табл. 3.1. Кадри з випаровування краплі етанолу при дії розряду. Відстань від електроду до спаю термопари (до початкової поверхні краплі) 1.0 мм (0.65 мм)

0 с до розряду	0 с після розряду	4 с після розряду	8 с після розряду
			

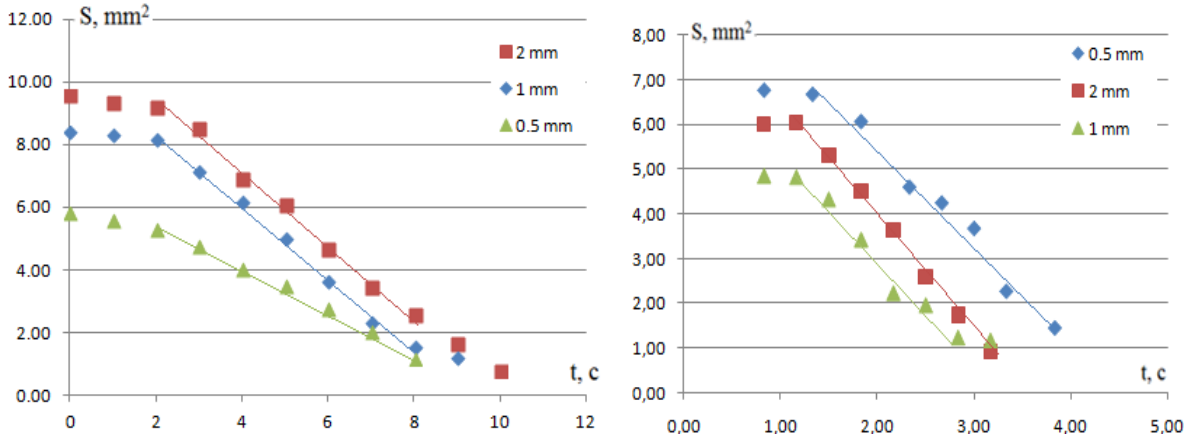


Рис. 3.3. зміна площі поверхні краплі а) етанолу і б) ДП при різних відстанях до електроду

Якщо прийняти, що крапля є еліпсоїдом, то площу бічної поверхні можна визначити як $S_{пов} = \frac{\pi}{2}\left(d_y + d_x\right)d_x$.

Об'єм краплі (еліпсоїда) $V = \frac{\pi}{6} d_y d_x^2$.

На рис. 3.2 представлені залежності площі поверхні краплі в часі. Ці залежності лінійні, що підтверджує закон d^2:

$$d^2 = d_0^2 - K_{evap} t .$$

Видима константа «випаровування» розраховувалася на лінійній ділянці згідно формули:

$$K_{evap} = \frac{1}{\pi} \frac{dS_{пов}}{dt}\bigg|_{лин} .$$

В табл. 3.2. представлені розрахунки отриманих констант «випаровування». Цікаво, що значення констант горіння крапель в повітрі: K_{bur} = 0.8 мм^2/с для етанолу і K_{bur} = 1.1 мм^2/с для ДП. Тобто електричний розряд може замінити нагрів від області горіння.

Якщо припустити, що за цей порівняно невеликий час випаровування все тепло від розряду передається краплі (оцінки показали, що тепловіддача дає менше 10% відносно потужності P), маємо наступне рівняння

$$L\rho \frac{dV}{dt} = P .$$

Тут L – питома теплота пароутворення, ρ – густина рідини. Виходячи з цього рівняння об'єм краплі повинен зменшуватися лінійно з часом. Розраховані за цією моделлю значення потужності розряду P становили від 0.13 до 0.25 Вт (табл. 3.2), залежно від відстані між електродом та краплею [92]. Дані для розрахунку наступні. ***Етанол***: теплота пароутворення L = 836 кДж/кг, густина ρ = 789 кг/м^3. ***ДП***: L = 240 кДж/кг, ρ = 830 кг/м^3.

При наближенні розряду до краплі спостерігалося спочатку зростання, а потім зменшення теплової потужності нагрівання. Форма розряду є циліндром довжиною близько 1.5–2 мм. Коли крапля віддалялася від зони розряду,

Табл. 3.2. Видимі константи випаровування і теплової потужності розряду.

Відстань від електроду до спаю термопари		0.5 мм	1.0 мм	2.1 мм
	Етанол ($K_{гор}$ = 0.8 мм^2/с в повітрі)			
K_{evap}, мм^2/с (*видима*)		0.21	0.36	0.34
Оціночне значення потужності розряду P, Вт		0.12	0.25	0.28
	Дизельне пальне ($K_{гор}$ = 1.1 мм^2/с в повітрі)			
K_{evap}, мм^2/с (*видима*)		0.70	1.05	0.81
Оціночне значення потужності розряду P, Вт		0.13	0.24	0.15

ефективність теплопередачі зменшувалася. У випадку наближення електроду на відстані, менші за довжину розряду у спокійному стані, реальна довжина каналу скорочувалася. Тому виділення тепла в плазмовому каналі зменшувалося, що відповідно знижувало тепловіддачу до краплі.

Потужність електричного розряду також оцінювали за його тепловим впливом на парафін. Для цього використовували твердий фрагмент парафіну, попередньо витриманий при кімнатній температурі. Визначали масу зразка до дії розряду та після певного проміжку часу, протягом якого частина речовини розплавлялася та стікала з поверхні твердого шматка. За різницею маси парафіну, що розплавився, обчислювали теплову потужність розряду, яка склала приблизно 0.13 Вт.

Таким чином швидкість випаровування індивідуальних рідин залежить від відстані між електродом і термопарою та досягає максимуму приблизно при 1 мм. При дії розряду спостерігається лінійне зменшення квадрату розміру краплі (закон d^2).

3.3 Пульсаційне випаровування крапель емульсій під дією високочастотного електричного розряду

Для аналізу поведінки краплі емульсії здійснювали відеозйомку зі швидкістю 400 кадрів за секунду. Зйомку проводили фотоапаратом Nikon J1, закріпленим на оптичній лаві разом із об’єктивом. На тлі розташовувалося

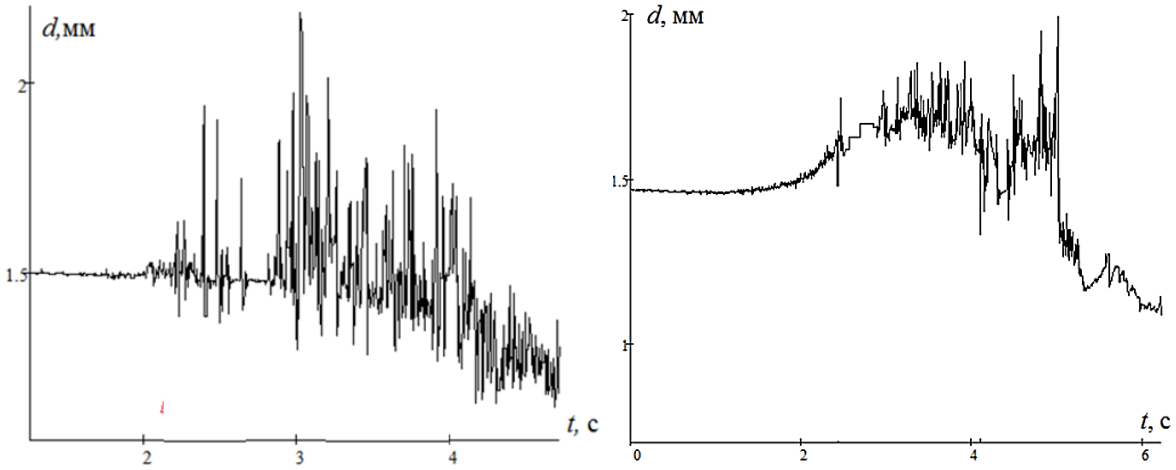


Рис. 3.3. Характерна зміна в часі розміру краплі емульсії: a) D70W30 і b) D30W70.

Таблиця 3.3. Значення електропровідності емульсій в ppm.

D100	D90W10	D80W20	D60W40	D50W50	D40W60	D20W80	D10W90	W100
0	40	65	100	150	200	370	440	500
чиста	обернена		близького складу			пряма		чиста

світлодіодне джерело освітлення, що забезпечувало рівномірне підсвічування та контрастне відображення форми краплі. Отримані відеоматеріали піддавалися покадровому аналізу. Для кожного кадру визначали контур поверхні краплі (без урахування термоелектродів термопари) та еквівалентний проекційний діаметр, що використовувався для подальших розрахунків динаміки зміни форми краплі.

Випаровування крапель чистих рідин (дизельного палива та води) під дією електричного розряду здійснюється згідно з класичним d^2-законом. При цьому внутрішня структура краплі залишалася однорідною, без помітних особливостей або зон фазового розділення.

У разі змішування дизельного палива з водою, залежно від їх співвідношення, утворювалася пряма або зворотна емульсія. Пряма емульсія (O/W) – це система типу «олія у воді», де дисперсійним середовищем виступає вода, а паливо формує дисперсну фазу. Зворотна емульсія (W/O) – це система «вода в олії», у якій, навпаки, паливо є дисперсійним середовищем, а вода – дисперсною фазою.

Тип емульсії визначали за допомогою методу електропровідності. Високі значення електропровідності свідчать про наявність полярного середовища, тобто емульсія належить до типу O/W. Натомість низька електропровідність відповідає емульсіям типу W/O. Для кількісної оцінки електропровідності використовувався TDS-метр, який дає результат у ppm (кількість іонів на мільйон частинок). Отримані одразу після приготування результати подано в табл. 3.3. Спостерігається закономірність: при малій частці води електропровідність незначна, що підтверджує утворення зворотної емульсії, а при великій частці води електропровідність зростає, вказуючи на формування прямої емульсії.

На рис. 3.4 наведено залежність діаметра краплі емульсії від часу під дією електричного розряду для різних об’ємних часток води. Окрім високочастотних пульсацій розміру краплі, виявлено якісну різницю у поведінці прямих і зворотних емульсій. Для зворотних емульсій характерне випаровування, що підкоряється закону d^2, тоді як для прямих емульсій на початковому етапі спостерігається помітне збільшення розміру краплі, після чого настає різке зменшення її діаметра.

Для краплі оберненої емульсії D80W20 характерне викидання дрібнодисперсних частинок розміром менше 100 мкм, які миттєво згоряють, утворюючи димову хмару (рис. 3.5a). Залежність діаметра краплі від часу $d(t)$ відповідає закону d^2, проте на графіку спостерігаються численні пульсації, що дещо «розмивають» цей закон. Більші краплі (понад 100 мкм) утворюються рідко, тому пульсації та викиди речовини лише незначно впливають на сумарну швидкість випаровування.

Для краплі складу D70W30 частота пульсацій змінюється в процесі випаровування. На початковій стадії, після нагрівання, спостерігається викид дрібних крапель з поверхні краплі із періодом близько 20 мс. На наступному етапі пульсації пов’язані з утворенням парових бульбашок, що розширюються поблизу поверхні краплі, після чого відбувається їх луснення (рис. 3.5b). При цьому зі зменшенням діаметра краплі період пульсацій стає 25–30 мс.

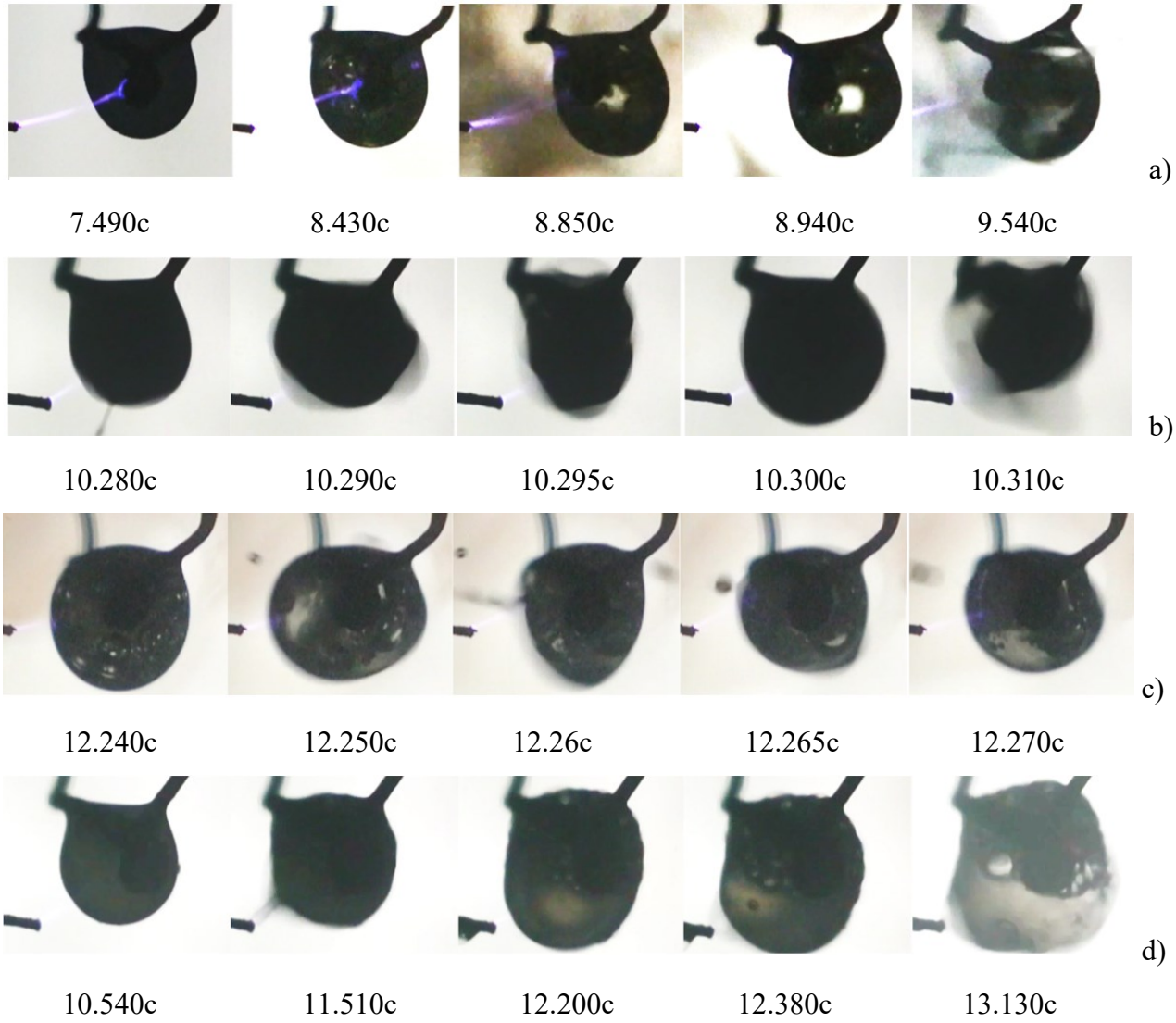


Рис. 3.5. Приклади форми крапель емульсій при пульсації:
a) D80W20, b) D70W30, c) D50W50, d) D30W70

Для систем із близькими частками води та палива, зокрема емульсії D60W40, спостерігалися інтенсивні пульсації з періодом 13–20 мс, пов’язані з розширенням парових бульбашок у середині краплі. Зміна діаметра при цьому становила близько ±25 %. Після луснення бульбашок відбувався викид більших крапель діаметром до 200 мкм.

У процесі випаровування крапель емульсій всередині об’єму утворювалися парові бульбашки, які рухалися циркуляційними траєкторіями. Електричний розряд діяв переважно на спай в верхній частині краплі, спричиняючи рух

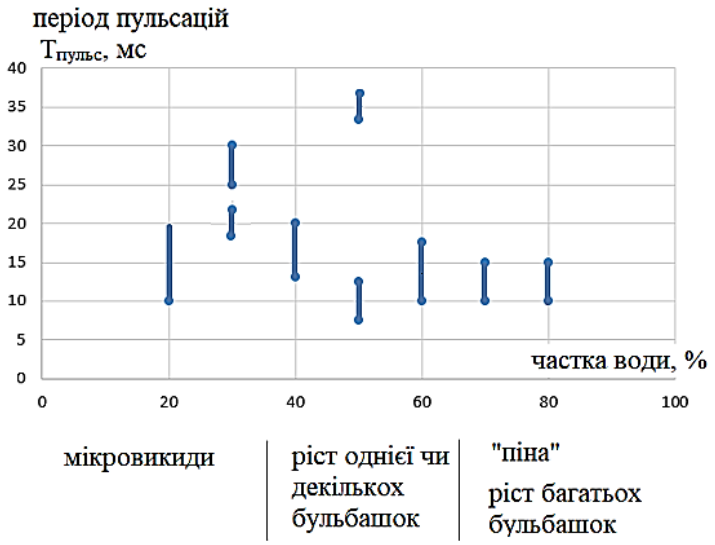


Рис. 3.6. Характерні періоди пульсацій розміру крапель емульсій в залежності від частки води

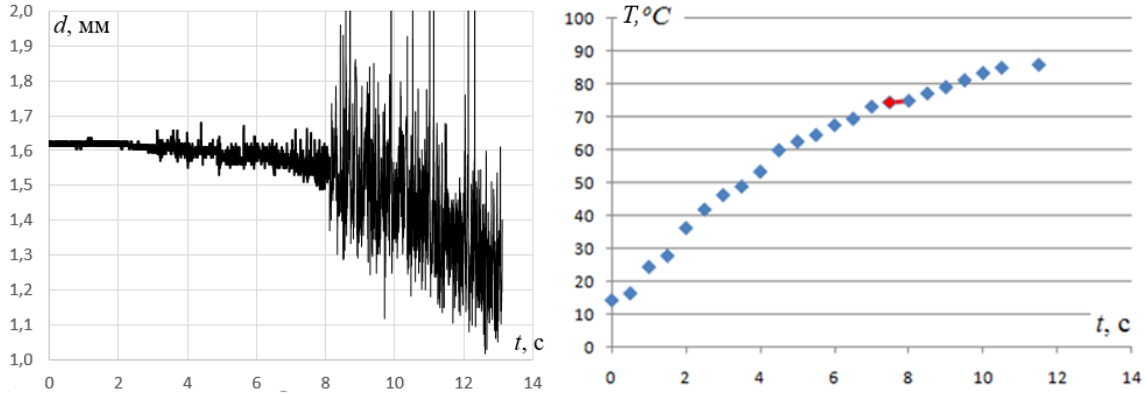


Рис. 3.7. Залежність температури краплі емульсії D50W50 діаметром 1.62 мм

бульбашок від цієї області. Для обернених емульсій кількість бульбашок була невеликою, а їх зростання повільним, що зумовлювало поступове збільшення діаметра краплі і викид речовини переважно через розрив однієї великої бульбашки.

Для емульсій із близьким вмістом водної та паливної фаз спостерігалося одночасне зростання кількох парових бульбашок. У зоні поблизу спаю термопари, де температура була вищою, кількість бульбашок збільшувалася (рис. 3.5с). Біля входу електрода ці бульбашки інтенсивно нагрівалися, що призводило до мікровикидів дрібних крапель. Відповідно, період пульсацій у цій зоні зменшувався до 7.5–12.5 мс.

Емульсія із високим вмістом води (70-90 %) – пряма емульсія O/W. Основною особливістю їх випаровування є формування піноподібної поверхневої структури. У верхній частині краплі, поблизу нагрітого спаю, інтенсивно утворюються парові бульбашки (рис. 4d), які протягом деякого часу утримуються на поверхні, після чого лопаються, утворюючи дрібні крапельки. При цьому загальний діаметр краплі може збільшуватися на ≈20 % (рис. 3.5b).

Для крапель складу D30W70 кількість і розміри парових бульбашок були меншими, ніж у системі D20W80, а період пульсацій, пов’язаний із відривом дрібних крапель (<100 мкм), становив 10–15 мс.

У випадку емульсії D10W90 процес пароутворення відбувався всередині об’єму краплі. На відеозаписах чітко спостерігався рух парових бульбашок по замкнених траєкторіях, тоді як амплітуда пульсацій діаметра залишалася мінімальною.

На рис. 3.6 наведено експериментальні дані, що відображають залежність періоду пульсацій розміру краплі емульсії від концентрації водної фази. Загалом, період пульсацій перебуває переважно у діапазоні 10–20 мс. Для обернених емульсій характерні невеликі за амплітудою коливання діаметра, при цьому форма краплі залишається близькою до сферичної. Такі краплі демонструють послідовні мікровикиди рідини, у результаті яких утворюються дрібні крапельки діаметром до 100 мкм.

Для прямих емульсій також спостерігаються малі викиди крапель, однак додатково формується піноподібна структура з парових бульбашок, що виникають біля поверхні краплі. Це явище призводить до зростання середнього діаметра краплі приблизно на 25 %, після чого піна поступово руйнується внаслідок луснення бульбашок.

Таку поведінку можна пояснити зменшенням поверхневого натягу у компонентах емульсії при нагріванні. Зокрема, при 20 °C поверхневий натяг дизельного палива (ДП) становить 29 мН/м, а води – 73 мН/м; при 100 °C — відповідно 20 мН/м і 59 мН/м. Оскільки поверхневий натяг у ДП нижчий, ніж у

води, пара утворюється переважно на межі глобул палива, які виконують роль зародків кипіння.

Для емульсій із близькими частками води і палива характерні виражені пульсації, що супроводжуються хаотичними деформаціями форми краплі. Це зумовлено зростанням кількох парових бульбашок усередині краплі, утворенням парового наросту на поверхні та подальшим лусненням бульбашок.

Час нагрівання краплі до початку пульсацій, який, за результатами дослідів, варіювався в межах 1–11 с залежно від низки факторів:

- Розмір краплі. Діаметр досліджених крапель змінювався в межах 1.4–2.6 мм. Навіть незначне збільшення розміру з 1.5 мм до 1.9 мм призводило до зростання часу прогріву з 2.5 с до 6 с.
- Склад емульсії. Оскільки питома теплоємність води приблизно вдвічі більша, ніж у дизельного палива, емульсії з меншою водною часткою прогріваються швидше.
- Початкова температура термопари. Під час серійних дослідів термопара після кожного вимірювання залишалася частково нагрітою. Це скорочувало час нагрівання наступних крапель, адже тривалість високошвидкісної відеозйомки була обмежена п’ятьма секундами, і для кожної серії проводилися кілька послідовних експозицій.

На рис. 3.7 показано зміну діаметру краплі емульсії D50W50 діаметром 1.6 мм і температури термопари, на якій розміщувалася крапля, що нагрівалася електричним розрядом. Червоним маркером позначено момент появи мікровибухів на поверхні краплі. Варто зазначити, що температура краплі в цей момент є нижчою за температуру кипіння води. Якщо скористатися умовою рівності тисків у паровій бульбашці, можна оцінити, що рівноважний радіус такої бульбашки при 75 °C становить близько 2 мкм.

Таким чином аналіз експериментальних спостережень дозволяє сформувати цілісне уявлення про взаємодію електричного розряду з краплею

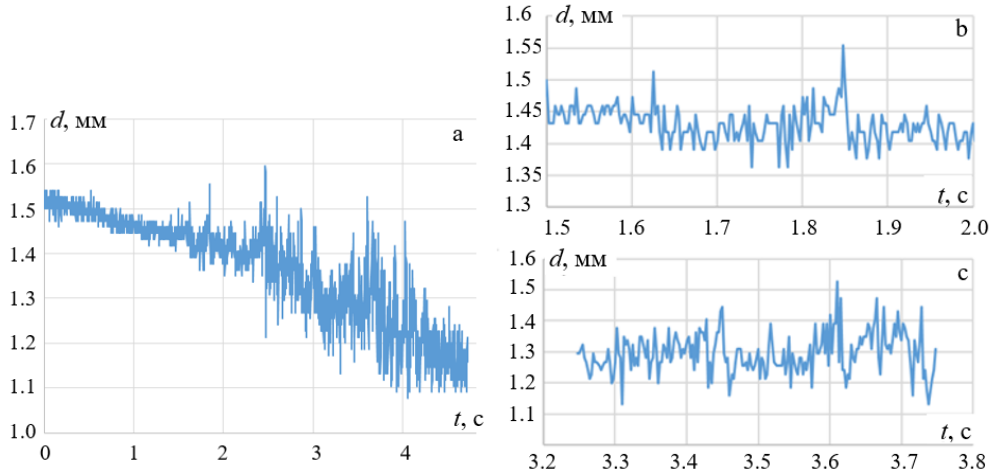


Рис. 3.8. Пульсаційна зміна діаметра в часі (результат обробки в пакеті Matlab) для емульсії дизельне паливо-вода (50%/50%).

емульсії. Під час досліду електричний стример проходить крізь об'єм краплі, досягаючи спаю термопари, що виконує роль приймача теплової енергії.

При впливі розряду чітко виділяються два часові етапи процесу: фаза інерційного нагріву (коли температура краплі поступово зростає без помітних структурних змін) і пульсаційний режим (у якому розмір краплі періодично змінюється з певною частотою навколо середнього значення, що поступово зменшується внаслідок випаровування).

Якісна картина пульсацій на краплях емульсії змінюється в часі. Електричний стример діє через краплю на спай термопари. Через відносно погану теплопровідність емульсії, стример не встигає рівномірно прогріти весь об'єм краплі. Найінтенсивніше нагрівання спостерігається в ділянках, розташованих поблизу дії стримера та спаю термопари. Емульсія, яка вибрана об'єктом дослідження, складається з двох незмішуваних рідин, які суттєво відрізняються за температурою кипіння. Тому на межі поділу двох рідких фаз починається інтенсивне пароутворення саме води, яка порівняно з дизельним паливом має меншу температуру кипіння. Оскільки спай термопари нагрівається швидше за рідину, парові бульбашки утворюються насамперед поблизу його поверхні, де спостерігається локально інтенсивне випаровування. Це призводить то появи однієї великої парової бульбашки, яка швидко збільшується у напрямку

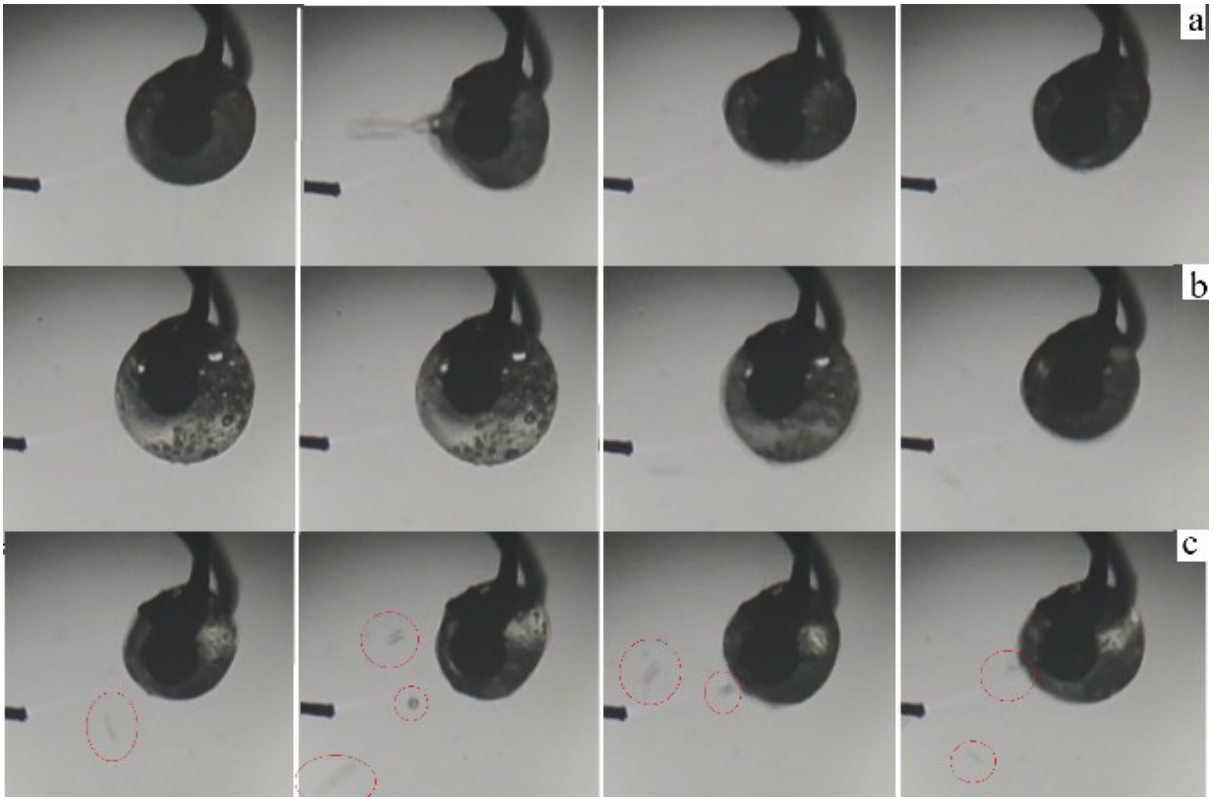


Рис. 3.9. Характерні пульсації розміру на різних стадіях горіння краплі емульсії дизельне паливо- вода (50%/50%).

від спаю до поверхні краплі, досягає зовнішньої поверхні краплі і лускає (рис. 3.9a). При цьому відбувається викид частини матеріалу емульсії (крапля діаметром більше 0.1–0.2 мм). Період пульсацій тут становив від 10 до 25 мс (рис. 3.8b).

По мірі прогрівання емульсії в об’ємі починають з’являтися велика кількість парових бульбашок (рис. 4b), які завдяки конвекції рухаються всередині краплі. Але їх інтенсивне зростання відбувається поблизу дії стримера, що проявляється в одночасному постійному збільшенні розмірів парових бульбашок. Тепер викид матеріалу (рис. 4c, обведено колами) відбувається з меншим періодом у вигляді великої кількості малих крапельок (діаметром менше 0.1 мм). Діаметр краплі при таких випадах пульсує значно слабіше. Період мініпульсацій складає близько 1–2 мс. (рис. 3.8c).

Це унікальний підхід, який дозволяє точно ініціювати мікровибухи, модулювати тепловий баланс, досліджувати перехід від випаровування до

фазового вибуху. У світовій літературі найближчим по суті методом є лазерне ініціювання, але описаний тут метод є електричним тригером.

Цей ефект пояснює, чому експериментальні значення часу прогріву виявилися меншими, ніж розрахункові, а також чому спостережуваний період пульсацій становив приблизно половину теоретично очікуваного [93].

Для обернених емульсій (вміст води < 30 %) типовим є зростання однієї парової бульбашки, розмір якої може бути порівняним із діаметром самої краплі. У системах із близьким співвідношенням компонентів (Z_w = 40–60 %) пульсації зумовлені одночасним розширенням кількох бульбашок. У свою чергу, прямі емульсії (частка води > 70 %) характеризуються формуванням пінистої структури, що складається з парових бульбашок, оточених молекулярними оболонками дизельного палива; ці бульбашки можуть зростати і лускати майже одночасно.

Втрати речовини в емульсійних краплях при впливі розряду відбуваються переважно внаслідок мікровибухів і викидів мікрокрапель у момент луснення. За результатами вимірювань, період пульсацій розміру крапель під дією електричного розряду становив у середньому 10–25 мс.

3.4. Модель передвибухової динаміки розігріву краплі ВПЕ

У звичайному стані ВПЕ є двофазною дисперсною системою: вода-паливо. Однак, при досить інтенсивному розігріванні, коли тепла, що надходить з навколишнього середовища, достатньо для закипання води, з'являється третій компонент - пара води. При цьому внаслідок лапласівського тиску більші включення води мають меншу температуру кипіння, ніж дрібні глобули. Тому спочатку закипають саме вони (рис. 3.10). Зростання з часом оболонки пари збільшують обсяг краплі ВТЕ. Дисперсійне середовище, в даному випадку - паливо, через високу температуру кипіння практично не змінює свого об’єму. Тому зростання парових оболонок призводить до структурної розбудови краплі. В результаті об'ємна частка пари безперервно збільшується, а частка палива

падає. Зрозуміло, що такий процес може тривати лише до певної межі. Неминуче настане такий момент, коли буде досягнуто стан максимального наповнення паровими оболонками об'єму краплі. Подальше збільшення обсягу краплі без порушення її суцільності стає неможливим і крапля руйнується. Сам момент руйнування супроводжується швидким викидом у довкілля парів води, частини палива та деякої частки глобул води, що не встигли випаруватися. При не дуже високих темпах нагрівання матеріал, що залишився, краплі під дією сил поверхневого натягу відновлює сферичну форму і процес повторюється. Процес такого пульсаційного випаровування краплі ВПЕ йде або до повного руйнування краплі, або до того моменту, поки паливо не розігріється до температури займання, що призводить до горіння. Таким чином, спостерігаються коливання поверхні краплі, що мають явно виражений релаксаційний характер.

Картина випаровування і горіння водо-паливної емульсії видається складною та заплутаною. Це обумовлено впливом різних чинників: вмістом води у складі емульсії, дисперсністю глобул, розміром самих крапель. Для з'ясування ролі цих факторів пропонується найпростіша модель розігріву краплі водопаливної емульсії (ВПЕ).

В роботах Кондратьєва і Опятюка [93, 94] крапля водо-масляної емульсії поміщувалася в нагріту піч. Динаміку розігріву краплі ВПЕ розбивалася на три етапи. Недоліками цієї задачі є:

1) не описується яким чином враховуються пульсації зовнішнього розміру краплі емульсії протягом другого етапу; автори визначали час настання першого мікровибуху.
2) не вказується наскільки зменшується розмір глобули води за один період пульсації. Якщо автори вважають, що різні пульсації в часі відповідають утворенню парової оболонки біля крапель різного розміру (спочатку на великих глобулах), то мірі зменшення розміру великих глобул збільшується кількість середніх за розміром глобул. Тоді період пульсацій повинен збільшуватися.

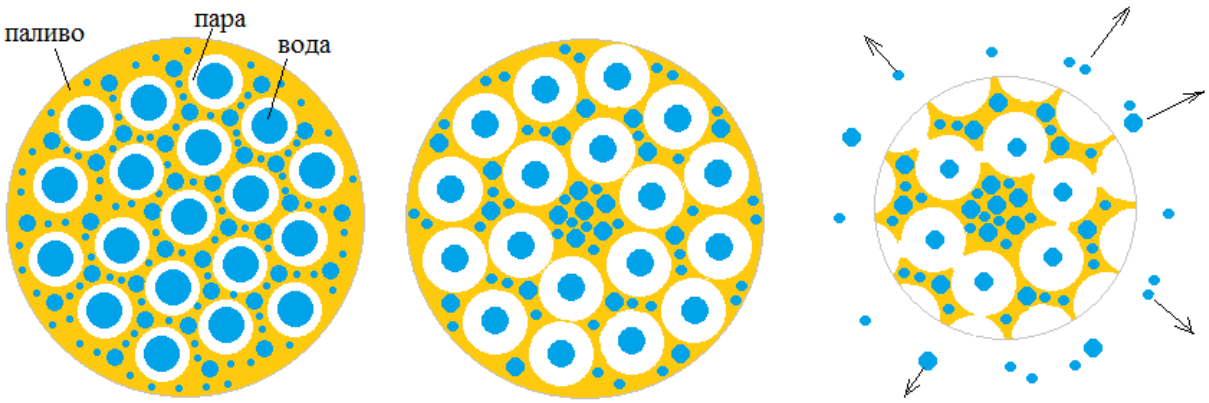


Рис. 3.10. Водо-паливна емульсія на другому етапі

В основі нижче приведеної моделі лежать тепло-дифузійні уявлення про процеси випаровування та кипіння компонентів емульсії.

Для спрощення моделі вважатимемо:

- Крапля представляє собою трьохкомпонентну систему (паливо – пара - вода), яка складається з рідкого палива (дизельного палива) як дисперсійного середовища і частинок води, які оточені паровою оболонкою.
- Частинки води в краплі емульсії підкоряється монодисперсному закону розподілу;
- Випаровування дизельного палива не відбувається з огляду на те, що температура «кипіння» дизельного палива (170-380 °С) суттєво більше за температуру кипіння глобул води;
- Рівняння стану пари води підкоряється законам ідеального газу, так як вона знаходиться далеко від критичних умов.
- Числа подібності Нуссельта *Nu* та Шервуда *Sh* приймаються рівними двом із-за сферичності форми краплі і невеликих швидкостей руху глобул всередині краплі ВПЕ.

В дані моделі буде приймати наступні індекси: *f* (*fuel*) – дизельне паливо, w (*water*) – вода, v(*vapor*) – пара, *d*(*drop*) – крапля, g(*gas*) – газ (повітря), *t (thermocouple)* – термопара.

<u>На першому етапі</u> відбувається розігрів краплі від початкової температури до температури кипіння води. Пари на поверхні розділу паливо-вода не

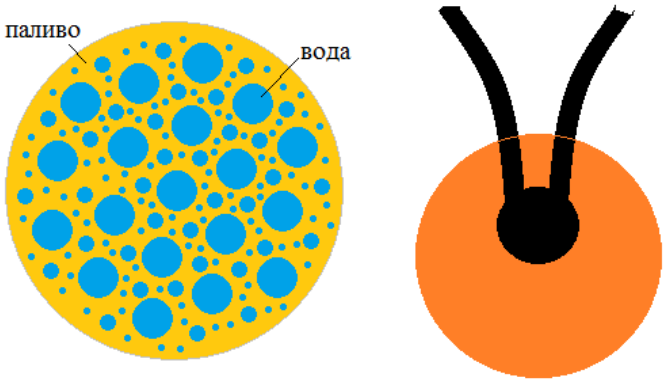


Рис. 3.11. Водо-паливна емульсія на першому етапі

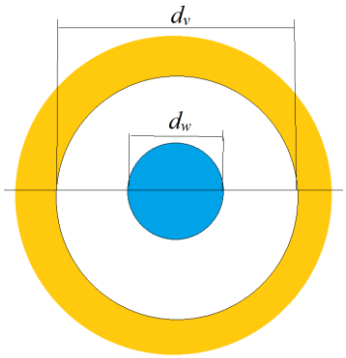


Рис. 3.12. Глобула води з паровим прошарком

утворюється, адже тиск насиченої пари менше за атмосферний тиск $p_v^{нас} < P_0$. Тому немає необхідності розраховувати температуру пари.

Крапля емульсії висить на термопарі з діаметром спаю d_t. Нехай об'ємна частка води в емульсії є C_w. Після створення емульсії початковий розмір крапель позначимо за d_{w0}. Діаметр краплі емульсії d_{d0}. Тоді кількість глобул води в краплі емульсії є

$$N_w = \frac{C_w\left(\pi/6\cdot d_{d0}^3 - \pi/6\cdot d_t^3\right)}{\pi/6\cdot d_{w0}^3} = C_w\frac{d_{d0}^3 - d_t^3}{d_{w0}^3}. \qquad (3.1)$$

На цьому етапі тепло від електричного розряду йде на нагрівання краплі. Приймаємо, що від розряду нагрівається паливо, а далі паливо нагріває краплі води (рис. 3.11). Тому процес описується наступними рівняннями:

1) *рівняння розігріву палива*:

$$c_f m_f\frac{dT_f}{dt} = P + \frac{\lambda_g}{d_d}Nu_g(T_g - T_f)S_d - N_w\frac{\lambda_w}{d_w}Nu(T_f - T_w)S_w - \dot{Q}_t. \qquad (3.2)$$

$$\dot{Q}_t = 2\pi r_t\lambda_t\sqrt{\frac{\lambda_g}{\lambda_t}Nu_g}\left(T_d - T_g\right).$$

Тут ***перший*** доданок правої частини є теплова потужність розряду, ***другий*** – теплова потужність втрат в навколишнє газове середовище при температурі T_g, ***третій*** – теплова потужність, що йде на нагрівання крапель води, ***четвертий*** – тепловтрати через спаї термопари.

2) ***рівняння зменшення зовнішнього розміру краплі***:

$$\frac{d\left(d_d\right)}{dt} = -4\frac{D_f}{d_d}\frac{Sh_g}{2}\frac{\rho_g}{\rho_f}\ln\left(1+\frac{Y_{fs}}{1-Y_{fs}}\right). \tag{3.3}$$

Тут приймається, що зовнішня поверхня краплі покрита паливом, яке і випаровується з поверхні в навколишнє середовище.

Залежність масової частки насичених парів рідини в повітрі від температури поверхні краплі $Y_{fs}(T_s)$ отримують, використавши залежність тиску насичених парів від температури (закон Клаузіуса-Клапейрона), закон Дальтона та рівняння стану (закон Менделеєва-Клапейрона):

$$p_{fs} = P_0 \exp\left(\frac{L_{fm}\mu_f}{RT_{fboil}} - \frac{L_{fm}\mu_f}{RT}\right),\ \ P_0 = p_{fs} + p_{gs},\ \ Y_{fs} = \frac{\mu_f}{\mu_f\dfrac{p_{fs}}{P_0} + \mu_g\left(1-\dfrac{p_{fs}}{P_0}\right)}\frac{p_{fs}}{P_0}.$$

де μ_f, μ_g – молярна маса парів та повітря, кг/моль, L_{fm} – середня питома теплота пароутворення палива в Дж/кг, T_{fboil} – температура кипіння палива в К, P_0 – повний тиск суміші.

3) ***рівняння розігріву крапель води*****:**

$$c_w\rho_w\frac{\pi}{6}d_w^3\frac{dT_w}{dt} = \frac{\lambda_w}{d_w}Nu\cdot(T_f - T_w)\cdot\pi d_w^2, \tag{3.4}$$

4) ***рівняння зміни маси палива при його випаровуванні на етапі нагрівання***:

$$\dot{m}_f = -\frac{dm_f}{dt} = 2d_d D_f \rho_g \frac{Sh_g}{2}\ln\left(1+\frac{Y_{fs}}{1-Y_{fs}}\right). \tag{3.5}$$

Дане рівняння схоже на (3.5), але потрібне для визначення концентрації води в емульсії перед другим етапом.

На другому етапі поблизу кожної водяної глобули з’являється прошарок пару. Для того, щоб він був стабільним і мав змогу розширюватися повинно виконання умови: тиск насиченої пари повинен бути більшим, або рівним

атмосферному тиску. Також треба враховувати вплив кривизни поверхні. Тому умова стабільності парового шару є

$$p_w^{нас} \geq P_0 + \frac{2\sigma_w}{r_w} - \frac{2\sigma_f}{r_v}. \qquad (3.6)$$

Тут другий доданок правої частини є лапласовим тиском над поверхнею розділу пар-вода, а третій – лапласовим тиском над поверхнею паливо-пар.

Саме за рахунок лапласового тиску рівність буде виконуватися не при температурі кипіння води T_{wboil} (це величина над плоскою поверхнею), а при дещо більшій.

Тому в даній моделі на другому етапі після досягнення краплі температури кипіння T_{wboil} до моменту виконання умови (3.6) модель має вигляд системи (3.2) – (3.5).

При досягненні необхідної температури для умови (3.6) на поверхні глобули води з'являється шар пари.

Діаметр парового шару визначаємо з закону збереження маси (рис.3.12):

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{\rho_w}{\rho_v}\left(d_{w0}^3 - d_w^3\right) + d_w^3}.$$

Діаметр краплі емульсії при цьому повинен збільшуватися. Видимий об'єм краплі включає об'єм палива, пару, води та спаю термопари:

$$V_d = V_f + V_v + V_w + V_t$$

$$\text{або } V_d = \frac{m_f}{\rho_f} + N_w \cdot \frac{\pi}{6} d_v^3 + V_t.$$

Діаметр краплі емульсії $d_d = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} V_d}$.

Система рівнянь наступна:

1) *рівняння розігріву палива*:

$$c_f m_f \frac{dT_f}{dt} = P + \frac{\lambda_g}{d_d} Nu_g (T_g - T_f) S_d - N_w \frac{\lambda_v}{d_v} Nu (T_f - T_w) S_v - \dot{Q}_t. \qquad (3.7)$$

$$\dot{Q}_t = \pi r_t \lambda_t \sqrt{\frac{\lambda_g}{\lambda_t} Nu_g} \left(T_d - T_g\right).$$

Передача тепла краплям води відбувається через прошарок пару, теплопровідність якого значно менша за теплопровідність води та рідкого палива.

2) ***рівняння розігріву крапель води*:**

$$c_w \rho_w \frac{\pi}{6} d_w^3 \frac{dT_w}{dt} = 0, \tag{3.8}$$

Все тепло, що надійшло йде на випаровування води. Тому використовуючи аналог формули для випаровування $Q = mL$, отримаємо

3) ***рівняння зміни розміру краплі води***:

$$\frac{d\left(d_d\right)}{dt} = -2\frac{\pi d_w^2 \frac{\lambda_v}{d_w} Nu\left(T_f - T_w\right)}{L_{mw} \rho_w \pi d_w^2} = -2\frac{\frac{\lambda_v}{d_w} Nu\left(T_f - T_w\right)}{L_{mw} \rho_w}. \tag{3.9}$$

4) ***рівняння зміни маси палива*** при його випаровуванні на етапі нагрівання:

$$\dot{m}_f = -\frac{dm_f}{dt} = 2 d_d D_f \rho_g \frac{Sh_g}{2} \ln\left(1 + \frac{Y_{fs}}{1 - Y_{fs}}\right). \tag{3.10}$$

Рівняння для нагрівання пари ми не використовуємо. Закон Ньютона-Ріхмана, що застосовується в рівняннях (3.7) та (3.9) описують теплопередачу всередині парового шару, який знаходиться всередині між двом рідкими поверхнями з температурами T_f та T_w.

Дана система доповнюється температурними залежностями теплофізичних характеристик компонентів системи, які апроксимувалися в температурному інтервалі 20-130 °C.

Прийняті дані для розрахунку. ***Дизельне паливо (***усереднено***):*** густина ρ_f = 830 кг/м^3, молярна маса μ_f = 160 г/моль, температура кипіння: T_{fboil} = 553 К, питома теплота пароутворення L_{fm} = 240 кДж/кг, питома теплоємність c_f = 2300 Дж/(кг·К), коефіцієнт дифузії парів $D_f = 10 \cdot 10^{-6} \, (T/273)^{1.75}$ м^2/с. ***Вода***: ρ_w = 1004-

$0.207\cdot(T\text{-}273)\text{-}0.002\cdot(T\text{-}273)^2$ кг/м^3, μ_w = 18 г/моль, T_{wboil} = 373 К, L_{fm} = 226 кДж/кг, λ_w = 0.6 Вт/(м·К), $\sigma_w = 76.8 - 0.181\cdot(T - 273)$ мН/м, c_w = 4200 Дж/(кг·К). ***Водяна пара*:** $\rho_v = 0.59\cdot(T/373)^{12.3}$ кг/м^3, μ_f = 18 г/моль, $D_v = 20\cdot10^{-6}\ (T/273)^{1.75}$ м^2/с, $\lambda_v = 39.1\cdot T/373 - 15.2$ мВт/(м·К), $c_v = 1495\cdot T/373 + 638$ Дж/(кг·К). ***Повітря***: $\rho_g = 1.29\cdot273/T_g$, кг/м^3, $\lambda_g = 0.024\cdot(T_g/273)^{0.75}$, Вт/(м·К).

Для розрахунку характеристик **пульсацій** необхідно ввести характеристику густину упакування глобул води в краплі емульсії:

$$C_x = \frac{V_v}{V_v + V_f} = 1 - \frac{V_f}{V_d - V_t}.$$

Це є відношення сумарного об'єму крапель з паровими прошарками до об'єму емульсії. На початковому етапі величина упаковки дорівнює об'ємній концентрації води в емульсії. Вода і дизельне паливо не розчиняються одна в одній, тому при появі парових прошарків розширення краплі відбувається до досягнення деякого критичного значення упаковки (рис. 3.10). При цьому парові кульки з краплями води всередині не почнуть торкатися одна одну, а також зовнішньої поверхні краплі емульсії (рис. 3.10с). Повинно відбутися розрив зовнішньої «плівки» рідини і вихід пару. При цьому можливе викид деякої частини маси краплі емульсії.

Це критичне значення було взяте за C_0 = 0.70, що відповідає щільній упаковці твердих кульок в 3-х вимірному просторі. Тому в при чисельних розрахунках при досягненні значення $C_x \to C_0$ (одна пульсація) приймалося, що відбувається викид деякої частини матеріалу емульсії (наприклад, 2%), миттєве з'єднання іншої частини емульсії в нову краплю і повторення процесу розширення.

На рис. 3.13 представлені результати розрахунку системи рівнянь (3.2) - (3.5) та (3.7) - (3.10). Час розігріву краплі емульсії до температури кипіння води приблизно становить 1 с, що відповідає часу до початку пульсацій. За цей час діаметр краплі і маса палива практично не змінюється. Температура палива і води практично однакові.

Пульсації починаються при температурі водяних глобул (наприклад, діаметр в 10 мкм) при 106 ºС. Період однієї пульсації вийшов приблизно 10 мс,

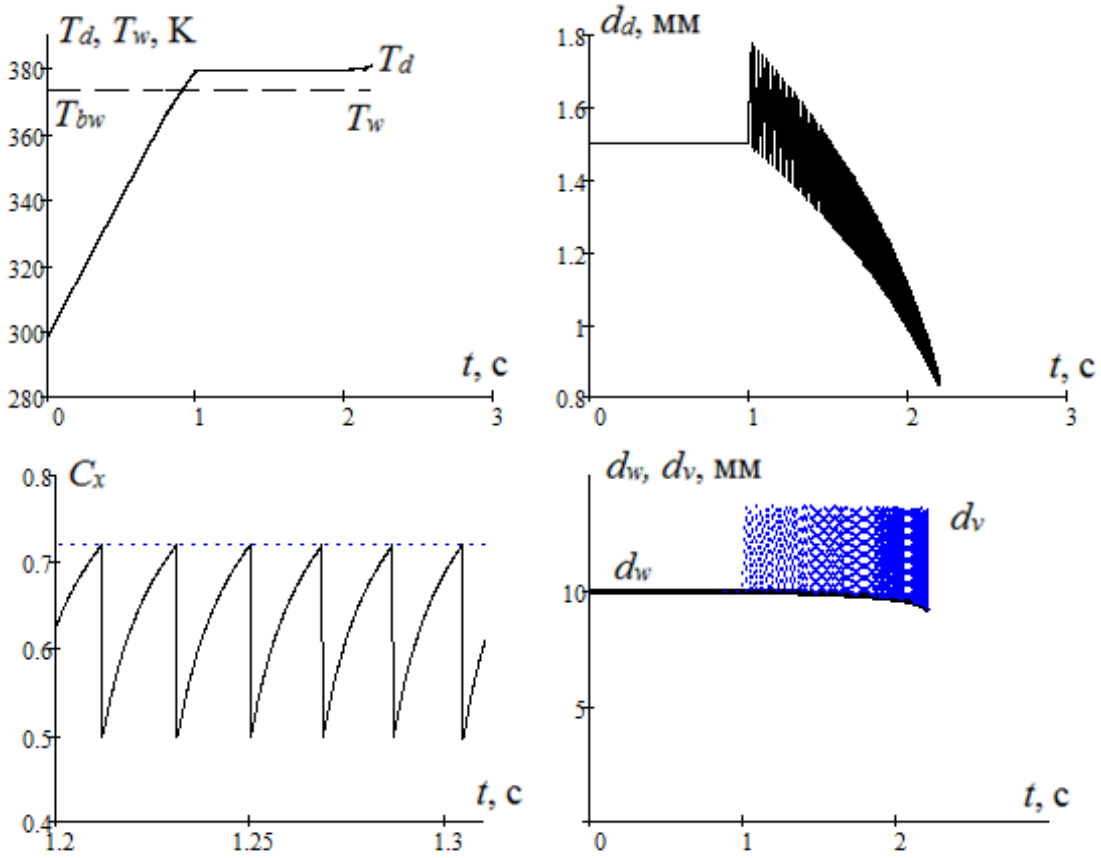


Рис. 3.13. Часові залежності а) т температури дизельного палива і води; б) діаметра краплі, в) густина упакування парових кульок в емульсії; г) діаметру краплі води і парової бульбашки. Потужність розряду P = 0.4 Вт, температура повітря 20ºС. Початкова частка води в емульсії 50%.

Табл. 3.4. Вплив об'ємного вмісту води C_w емульсії ДП/вода на час повного випаровування t_{evap}, період T_{puls} і частоту ν_{puls} пульсацій та краплі глобули води d_{wk} в кінці випаровування. Потужність розряду 0.4 Вт

C_w, %	t_{evap}, с	T_{puls}, мс	ν_{puls}, Гц	d_{wk},мкм
0.5	2.2	19	52	9.04
0.4	2.9	31	32	7.5
0.3	3.9	48	21	5.4
0.2	5.5	71	14	1.2
0.1	7	113	9	0

Табл. 3.5. Вплив теплової потужності електричного розряду на час повного випаровування t_{evap} емульсії 50%ДП/50%вода, період T_{puls} і частоту ν_{puls} пульсацій та краплі глобули води d_{wk} в кінці випаровування.

P, Вт	t_{evap}, с	T_{puls}, мс	ν_{puls}, Гц	d_{wk},мкм
0.4	2.2	19	52	9.04
0.35	2.7	30	33	9.2
0.3	3.7	44	14	9.16

що відповідає частоті пульсацій в 100 Гц. Хоча розрахунок якісно описує процес, можна побачити, що середній розмір глобули води зменшується доволі слабо.

Тому можна говорити про те, що втрата матеріалу емульсії відбувається в основному за рахунок викидів під час мікровибухів.

Тобто електричний розряд приводить до диспергування крапель емульсій з великим вмістом води на відміну від крапель індивідуальних горючих рідин.

На відміну від тверджень Опятюка [5, 7] (при потраплянні краплі емульсії в нагріту піч відбувається поступове повне випаровування найбільших глобул води і все менших, у зв'язку з чим помічені полочки на часовій залежності температури краплі) в роботі дійшли висновку, що глобули води можуть не встигати повністю випаровуватися до моменту досягнення критичного значення густини пакування.

В табл. 3.4 та 3.5. показані деякі параметри, що отримані при чисельному варіюванні вмісту води в емульсії та потужності електричного розряду.

Зменшення вмісту води призводить до збільшення періоду пульсацій. Тепер кількість глобул менша і вони можуть розширюватися до більшого об'єму до моменту досягнення критичної густини упакування. Тому і повнота випаровування глобул води підвищується. Вже при об'ємному вмісті води в 10% води практично повністю випаровуються. І можна розглядати третій етап – випаровування каплі палива.

При зменшенні теплової потужності електричного розряду період пульсацій збільшується, що пояснюється тим, що для випаровування деякої кількості води з глобул необхідна певна кількість тепла. Меша потужність розряду призводить до збільшення часу нагрівання. Кінцевий діаметр крапель води практично не змінюється.

При дії електричного розряду на краплю емульсії чітко простежується два часові етапи. Перший – інертний розігрів. Другий – пульсаційний режим, в якому розмір краплі з певною частотою періодично змінюється поблизу деякого середнього значення, яке з часом «випаровування» зменшується.

Втрата матеріалу емульсії при дії електричного розряду відбувається в основному за рахунок викидів під час мікровибухів. Тобто електричний розряд приводить до диспергування крапель емульсій з великим вмістом води на відміну від крапель індивідуальних горючих рідин. Зменшення вмісту води та потужності електричного розряду призводить до збільшення періоду пульсацій.

3.5. Випаровування емульсій в нагрітій печі в режимі пихтіння (puffing)

На данному етапі проводилося дослідження випаровування крапель емульсій в нагрітій печі. Крапля емульсії D50W50 розміщувалася на хромель-алюмелеву термопару (діаметр електродів 0.2 мм і спаю в 0.55 мм) і за допомогою спеціального механізму вводилася через верхній отвір всередину трубчатої печі. З одного краю трубчатої печі розташовувалося джерело світла, з іншого – веб-камера. Зйомка велася з частотою 30 кадр/с. Температура печі встановлювалася на 4-х рівнях (157, 204, 248, 291 ºС), які перевищували температуру кипіння води (температура кипіння дизельного палива варіюється в межа 180-360 ºС). Тому в кожному з цих випадків температура емульсії була близька до температури кипіння води. Час між приготуванням і внесенням в піч складав більше 1 хвилини.

Обробка відео проводилася в пакеті Matlab 2015 (рис. 3.14). Спрощено процедура була наступна.

1. Завантаження відео. Визначення кількості кадрів, розміру кадру в пікселях.
2. Послідовна обробка зображення на кожному кадрі. Переведення зображення в монохронне (чорно-біле), а потім в бінарне (чорне-біле) по заданому рівню контрастності.
3. Знаходження контуру зображень – визначення границі краплі. Визначення еквівалентного розміру краплі.
4. Результати обробки заносилися в масив і будувався графік залежності діаметру від часу.

На рис. 3.14 показано характерні часові залежності температури і розміру краплі емульсії. Чітко видно, що після короткого періоду прогрівання краплі і

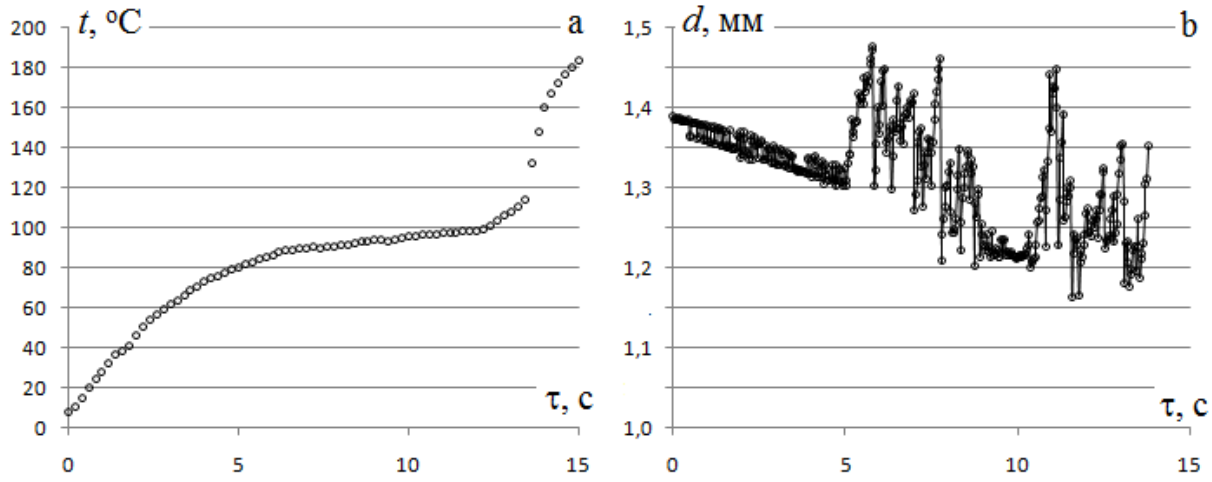


Рис. 3.14. Залежність а) температури і б) діаметру краплі емульсії D50W50 від часу в нагрітій печі з температурою 204 ºС.

монотонного зміни її розміру процес переходить в періодичні збільшення і різкого зменшення розміру краплі. Такі зміни в подальшому будемо називати «пульсацією».

Якісно поведінка краплі була різною при різних температурах повітря в печі. На рис. 4 показана кінограма однієї з крапель емульсіє D50W50 при температурі повітря в t_0 = 157 ºС. Тут чітко спостерігався режим «пихтіння» («puffing»). Після періоду прогрівання на поверхні краплі з'являється бульбашка, яка повільно розширяється і через деякий час лопається. Об'єм бульбашки був близьким до об'єму самої краплі. Якщо перша пульсація тривала трохи менше 2 с (крапля недостатньо прогрілася), то наступні пульсації відбувалися в середньому через однакові проміжки часу. Протягом часу кількість бульбашок, які одночасно могли з'являтися на поверхні первинної краплі зростала до двох, трьох і більше. Але сумарний їх об'єм був порівняним з об'ємом краплі. Однак при подальшому підвищенні температури t_0 кількість бульбашок зростає, але їх розмір стає меншим (рис.3.15-3.17)

Зі збільшенням температури в печі період пульсацій краплі емульсії зменшується, як і загальний час випаровування (включаючи час прогрівання).

Якісне пояснення очевидне: більша температура в печі спричиняє більш інтенсивну теплопередачу на краплю і активне зростання розміру бульбашок за рахунок випаровування в глобулах води. При лусненні бульбашки спостерігалися невеличкі (ледь помітні) викиди матеріалу краплі.

Спай термопари нагрівається сильніше за краплю і тому саме на поверхні спаю виникають парові бульбашки через більш інтенсивніше випаровування. Це також пояснює виникнення на початковому етапі однієї чи двох парових бульбашок на відміну від виникненням великої кількості поблизу поверхні краплі.

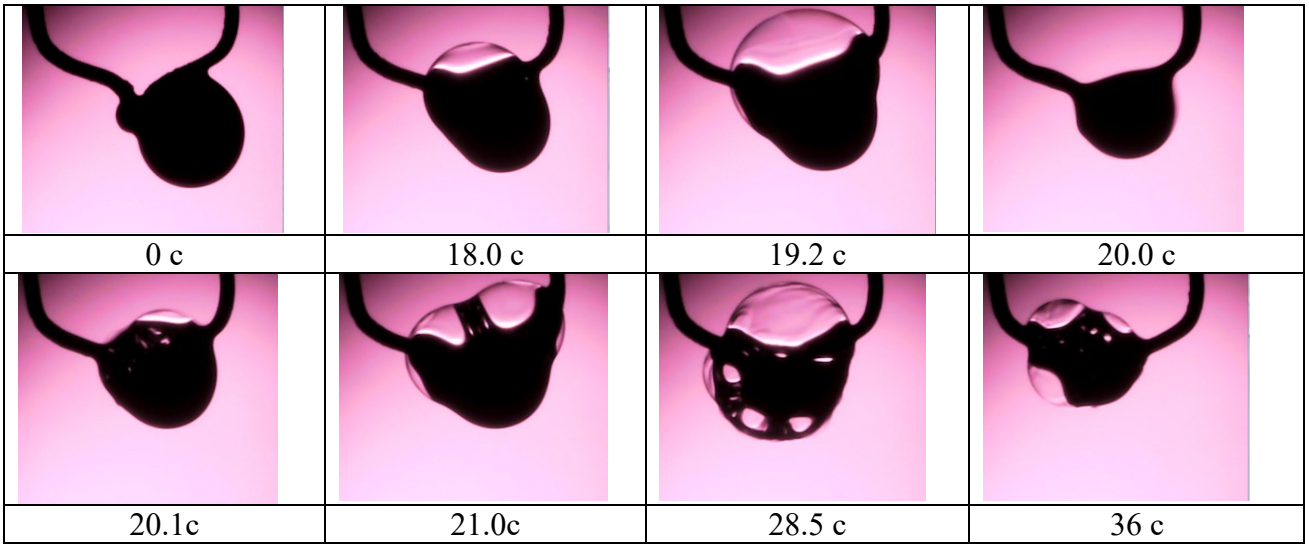
При температурі 290 ºС при одній з перших пульсації крапля різко злітає з підвісу. Це пояснюється переходом краплі в режим мікровибуху, коли при різкому нагріванні розширення бульбашок всередині краплі призводить до її руйнування. В даному випадку більш інтенсивний теплообмін відбувається через термоелектроди і саме пароутворення відбувається поблизу спаю термопари. Саме тому крапля може не втриматися на підвісі.

Отже, при температурах нагрітого середовища нижче за деяку температуру краплі емульсії випаровуються в режимі пихтіння, коли на поверхні краплі з'являється нарост у вигляді бульбашки. Всередині неї накопичується пара. Зі збільшенням температури швидкість зростання її розміру збільшується, а максимальний розмір – зменшується. При руйнуванні бульбашки відбувається викид малої кількості емульсії. Період пульсацій розміру зі збільшенням температури зменшується.

Наявність термопари приводить то того, що бульбашки починають зростати не в об'ємі емульсії, а поблизу спаю термопари, як найгарячішої області. На пізніх етапах пульсаційного випаровування (коли прогрів каплі відбувається по всьому об'єму) парові бульбашки утворюються і всередині краплі.

Табл. 3.5. Середні значення періоду пульсацій і часу «випаровування» краплі емульсії з початковим розміром 1.4 мм при різних температурах печі.

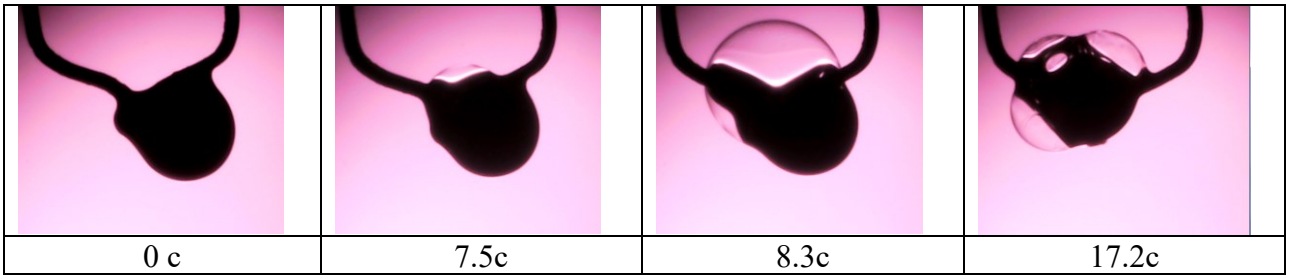
t_0, ºС	157	204	291
$\tau_{випар}$,с	42	34	32
$T_{пульс}$, мс	≈600	≈300	≈50



0 с	18.0 с	19.2 с	20.0 с
20.1с	21.0с	28.5 с	36 с

Номер пульсації	1	2	3	4	5	6	7	8
Час розширення, мс	1787	307	568	674	635	700	700	600

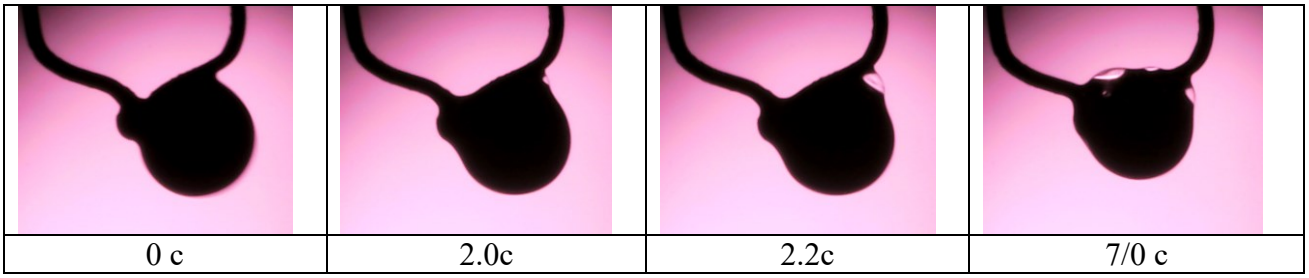
Рис.3.15. Поведінка краплі емульсії D50W50 з d_0 = 1.4 мм в повітрі з t_0 = 157 ºС.



0 с	7.5с	8.3с	17.2с

Номер пульсації	1	2	3	4	5	6	7	8
Час розширення, мс	734	496	669	464	344	298	262	367

Рис.3.16. Поведінка краплі емульсії D50W50 з d_0 = 1.4 мм в повітрі з t_0 = 204 ºС.



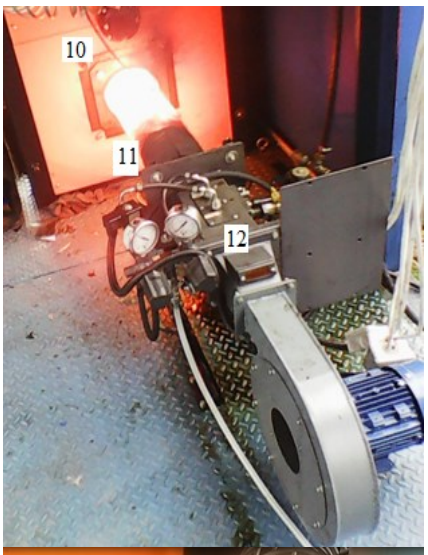
0 с	2.0с	2.2с	7/0 с

Рис.3.17. Поведінка краплі емульсії D50W50 з d_0 = 1.4 мм в повітрі з t_0 = 248 ºС.

Розділ 4. ГОРІННЯ ВОДНИХ ЕМУЛЬСІЙ

4.1 Спалювання водних емульсій відпрацьованих моторних мастил в каналі

Для організації ефективного спалювання ВПЕ з великим вмістом води (до 70%) необхідно забезпечити достатній розігрів емульсії у трубопроводах. По-перше, при цьому знижується її в'язкість, що полегшує прокачування емульсії через системи подачі пристрою спалювання. По-друге, необхідно подавати під тиском, щоб вода за високої температури (вище 100 °С) залишалася рідкою. При виході з форсунки під час падіння тиску вода «скипає», що додатково розпорошує паливо.



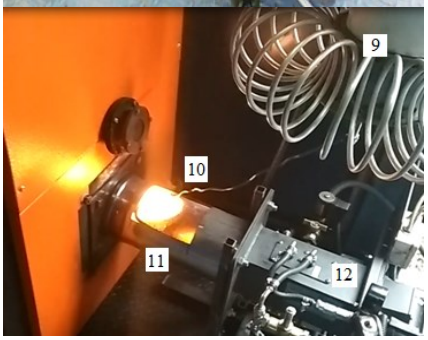


Рис. 4.1 Система підготовки та подачі палива: 1) лінія подачі мастила; 2) лінія подачі води; 3) лінія зливу готового палива; 4) ємність для закачування відпрацьованого мастила та окрема ємність для зберігання запасу відпрацьованого мастила; 5) ємність для закачування води; 6) транспортна магістраль із диспергатором; 7) ємність готового палива (емульсії); 9) генератор високочастотних коливань, 10) електрод, 11) форкамера; 12 – пальник дизельний МДП-Д з додатковим повітряним компресором.

Рис. 4.2 Вигляд: *а) форкамери та б) сопла.*

Система підготовки і спалювання водопаливної емульсії представлена на рис. 4.1. До стандартного пальника для спалювання рідких палив приєднується форкамера, в яку через спеціальний отвір в вогнетривкому кварці вводиться електрод від генератора високочастотних коливань.

Усередині форкамери (рис. 4.2а) розташоване сопло 1 для подачі пускового палива (у нашому випадку дизельного палива), чотирьох сопел 2 розпилу емульсії, електрода 3 від генератора, широкого сопла 4 для подачі первинного повітря. Підпал дизельного палива проводиться електричною іскрою. Подача вторинного повітря (за допомогою компресора) та емульсії регулюється за допомогою блоку керування.

Для диспергування емульсії використовувався центробіжний диспергатор (емульгатор) потужністю 2.2 кВт, а для циркуляції емульсії насос потужністю 3 кВт. Відпрацьоване моторне масло та воду, попередньо підігріті до температури 85 °С, подавати в генератор ВПЕ під тиском 0.3-0.5 МПа. З нього отримана ВПЕ надходить у спеціальну ємність для подачі на пальник. Підпал ВПЕ в пальниковому пристрої проводиться згідно з інструкцією до експлуатації макетного пальника, що випробовується. Кількість ВПЕ, що надходить у пальниковий пристрій, має становити 10 л/год, що відповідає тепловій потужності 100 кВт. Аналіз продуктів горіння ВПЕ проводиться через ревізію котельної димової труби.

При попаданні в форкамеру краплі емульсії (при додатковій дії розряду

стримеру) прогріваються і перетворюються на парові бульбашки, які вибухають. Таким чином, в полум'ї миттєво дробляться крапельки палива на дрібні частинки, внаслідок чого питома поверхня випаровування палива багаторазово, приблизно в 200 разів, збільшується, а сама реакція горіння прискорюється до 5 разів. Крім того, молекула води при зіткненні з молекулою вуглецю частково дисоціюється на кисень та водень, а кисень повітря на озон та активний кисень. Атом водню, що утворився при дисоціації, швидко дифундує в область з надлишком озону, внаслідок чого температура горіння збільшується, і паливо згоряє повністю. Участь у реакції горіння додаткової кількості водню та озону призводить до збільшення кількості продуктів згоряння та підвищення теплотворності палива.

Форкамера плавно переходить в сопло у вигляді циліндра висотою 2 м та діаметром 0.85 м (рис.4.2).

На рис. 4.3. показано вигляд факела горіння емульсії (45% мастила – 55 % води) при збільшенні масової витрати емульсії. Зйомка проводилася камерою з частотою 300 кадрів/с. Видно, що можна знайти оптимальну масову витрату емульсії, при якій по мірі прогрівання камери згорання полум’я практично повністю заповнює її об’єм. Горіння є стійким.

Оцінка ефективності. За годину підготовки емульсії на диспергацію було витрачено 2.2 + 3 = 5.2 кВт·год, на нагрівання води та емульсії – 7 кВт·год. Разом 12.2 кВт·год. В результаті отримали 108 л емульсії. На подачу емульсії пальник витратили ще 0.5•3 = 1.5 кВт·год. Сумарно енергетичні витрати склали (12.2+1.5) кВт·час = 49 МДж.

За півгодини спалили 25 л емульсії М45В55, де мастила 25 · 0.45 = 11.25 л. Тепловий ефект згоряння відпрацьованого мастила 42500 кДж/кг. Якщо прийняти, що густина мастила приблизно 900 кг/м^3, маємо тепловий вихід 430 МДж. Тобто витрати становлять близько 12% від теплового виходу.

Але якщо спалити всю емульсію (всі 100 л) зі швидкістю близько 25 л за півгодини маємо тепловий вихід 1.65 ГДж. Прийнявши теплові втрати на рівні

Рис. 4.3 Якісна зміна зовнішнього вигляду факела всередині сопла при горінні емульсії М45В55 зі збільшенням масової витрати емульсії

50 % маємо, що енергетичні витрати становлять близько 6% від корисної теплової енергії. Це без урахування витраченого дизельного палива.

Таким чином в результаті проведених досліджень показана можливість використання водо-масляних емульсій в якості альтернативних палив. Важливо, що в якості води можна використовувати «брудну» воду, що дозволить утилізувати вогняним методом великі «запаси» нафтошламів.

Горіння водомасляної емульсії з об'ємним вмістом води 50-70% можливе за наявності розряду високочастотних сигналів та горіння незначної кількості дизельного палива. Горіння без підтримки факела дизельного палива можливе при достатньому розігріві камери згоряння.

Розмір факела зростає зі зростанням витрати емульсії. Факел переважно локалізується у верхній частині камери згоряння. Зменшення подачі вторинного повітря загалом покращує згоряння емульсії.

Оцінка ефективності даного комплексу показала, що енергетичні витрати можуть становити відсотки від загального корисного тепловиділення.

4.2 Спалювання водопаливної емульсії з рідких відходів лакофарбового виробництва

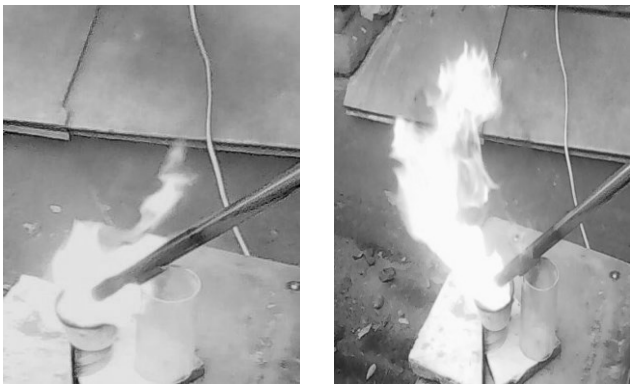
Досліджувався процес горіння емульсії, що складається з наступного набору відходів лакофарбового виробництва: суміш № 1 з умовною назвою «вода», суміш № 2 з умовною назвою «метилацетат», яка є відпрацьованим розчинником на базі метилацетату. Далі прийняті наступні умовні позначення. ДП – дизельне паливо, ВДЕ – водно-дизельна емульсія, МАт – технічний метилацетат, МАч – метилацетат «чистий», без смол.

Метилацетат (метиловий ефір оцтової кислоти, метиловий ефір етанової кислоти, оцтовометиловий ефір) CH_3COOCH_3 - органічна речовина класу складних ефірів. Широко використовується в різних сферах виробництва як ефективний розчинник при виготовленні клеїв, поліметилметакрилату, синтетичних смол, лакофарбових матеріалів, рослинних або тваринних жирів, ефірів целюлози. ін. Часто його називають «замінник ацетону». У воді розчиняється погано. Густина – 0.9 кг/дм^3. Температура кипіння становить 56.5 °С. При температурі кипіння метилацетат утворює азеотропну суміш із водою.

На **першому етапі** дослідів метилацетат спалювався в металевій кюветі на відкритому просторі. Циліндричної форми кювету мала діаметр 9.8 см, висоту 3.5 см. Підпал «метилацетату» (об'ємом 50 мл, масою 48.28 г) у кюветі здійснювався від смужки паперу, що горить. Займання відбувалося негайно під час піднесення полум'я до поверхні МАт. Горіння було активним протягом 10 хвилин з виділенням кіптяви. Після закінчення процесу горіння на дні кювети

Таблиця 4.1 **Об’єкти дослідження**

Вода	Об’ємний вміст в суміші, %	Метилацетат	Об’ємний вміст в суміші, %
Вода	90.5	Метилацетат	80 / 65
Ксилол або толуол	0.5	Забруднений	20 / 35
Диетилгликоль	0.03	розчинник	
Рефлюксна вода	0.02		
Акролеїн	$9.0\cdot10^{-5}$		



a b

Рис. 4.4. Горіння «метилацетату» в алундовому тиглі а) без дії і b) при дії стримерів.

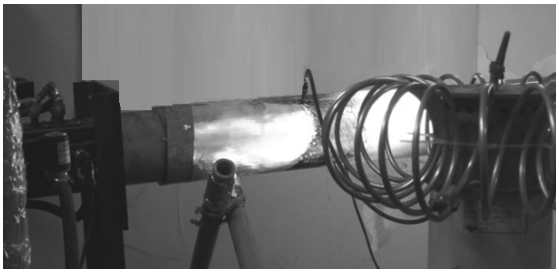


Рис. 4.5. Розповсюдження полум'я від електроду МВВРГ

спостерігався крихкий кристалічний залишок (40% від вихідної маси), покритий кіптявою. Відповідно, повнота згоряння становила 60%, швидкість вигоряння з одиниці поверхні за одиницю часу 60 мг/(см^{2}с).

На другому етапі дослідів здійснювався підпал «метилацетату», що знаходиться в чашці Петрі, при впливі на цю рідину стримером від високовольтного резонансного високогенераторного генератора. Високопотенційний електрод розташовувався над тиглем на відстані 3 см від дзеркала горіння МАт. Вплив стримерів від генератора якісно активує процес горіння (рис.1). Спостерігалося стійке горіння. При відключенні цього генератора горіння суміші №2 тривало, але з загасанням процесу. Подача високовольтного розряду відновлювала активне горіння та підтримувала його до повного вигоряння цього палива.

Далі була приготовлена емульсія у співвідношенні 50 об'ємних відсотків «метилацетату і 50% «води» у спеціальній ємності і подальшого тривалого механічного перемішування штоком, що обертається з лопатками. Отримані емульговані суміші "50-на-50" і "67-на-33" (67% "води при змішуванні одного об'єму "метилацетату" і двох об'ємів води) також підпалювалися в чашці Петрі і стійко горіли під дією стримеру.

На третьому етапі дослідів горіння емульсій здійснювалося на макетній установці, що включає промисловий пальник МДП «М»-25, кварцову трубу

(діаметра 110 мм, довжиною 1000 мм), з'єднана одним торцем з пальником, а іншим - з витяжним пристроєм. Для початкового пуску в пальник надходив пропан-бутан. Його підпал проводився від розряду високовольтного високочастотного генератора МВВРГ з такими параметрами: напруга на електроді розрядника відносного нульового електрода V = 96 кВ, частота генерації f = 138 кГц. Режим одноелектродний, стример кистеподібної форми.

Активне горіння емульсії відбувалося трохи більше однієї хвилини при працюючому МВВРГ (рис.4.4). Згасання полум'я починалося з області форсунки і при підході до електродів МВВРГ (відстань близько 30 см) «схлопувалося» (гасло) з появою на виході з труби диспергованого форсункою емульсійного аерозолю. Для вимірювання температури полум'я (T = 1030°С) було вимкнено МВВРГ.

Горіння факелу емульсії. Досліди проводилися в лютому-квітні 2020 р. в смт. Клевань Рівненської області. Використовувався пальник дизельний МДП-Д з додатковим повітряним компресором, до якого під'єднувалася форкамера (рис. 4.5) з електродом від генератора високочастотних коливань [5]. В якості основного палива використовувалася емульсія відходів метилацетату після промивання (50%) та рефлюксної води (50%). Як пускове паливо використовувалося дизельне паливо.

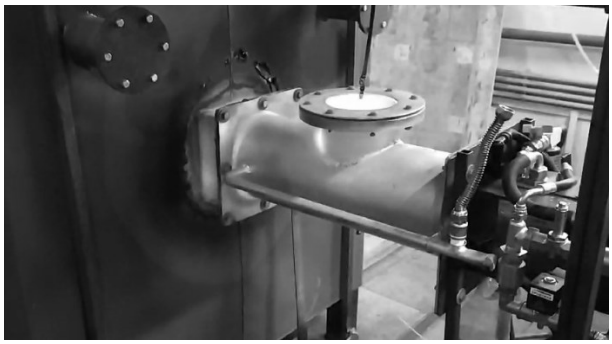


Рис. 4.6. Зовнішній вид форкамери в робочому режимі

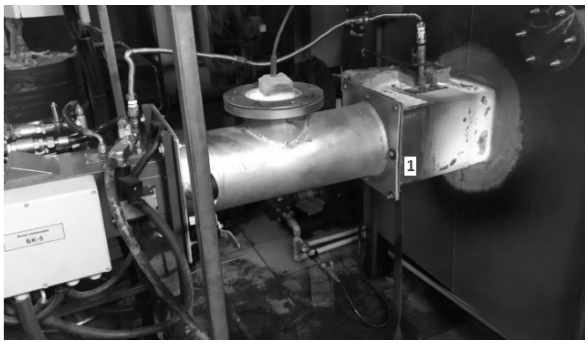


Рис. 4.7. Модернізація пальника дизельного МДП-Д з додатковим повітряним компресором: 1 – камера для розпилювання рефлюксної води, 2 – подача нагрітого повітря на форсунку (від сорочки форкамери), 3 – подача рефлюксної води на форсунку.

В результаті було встановлено оптимальні умови стійкого згоряння: подача палива – 26% від максимально можливого для 1 МВт пальника; подача вторинного повітря – 5%; тиск палива – 5атм; тиск первинного повітря – 3 атм.

Через 10 хвилин після початку роботи та стійкого горіння найбільше розігрівається форкамера поблизу роботи розряду і на вході в піч. Довжина смолоскипа – 2 м. За візуальними спостереженнями водяний пил проходить до кінця смолоскипа. На виході з форкамери температура 1500 °С.

Вогневий метод. Вогневий метод використовують для спалювання негорючих стічних вод. Сутність методу полягає у розпиленні стічних вод у топкові гази, що мають високу температуру (900-1000 °С). Вода при цьому повністю випаровується, органічні домішки згоряють з утворенням газових продуктів, а мінеральні речовини утворюють тверді або розплавлені частинки, які потім уловлюються.

Було модернізовано комплекс для роздільної подачі метилацетату для подальшого його спалювання та рефлюксної води. Перед котлом встановили камеру з форсункою 1 (рис. 4.6-4.7) для розпилу під тиском води рефлюксу з витратою 25-30 кг/хв. Для поліпшення та збільшення дисперсності розпилу повітря для розпилу рефлюксної води попередньо нагрівається в сорочці форкамери. Для подачі рефлюксної води із основної ємності використовується насос. Для зберігання більшої кількості води є додаткові ємності.

В результаті було встановлено оптимальні умови стійкого згоряння:

- Тиск палива - 3 атм;
- Тиск первинного повітря - 3 атм;
- Тиск повітря для розпилу води перед форкамерою - 5.5 атм;
- Тиск води перед розпилом - 4.5 атм;

В результаті спостерігається стійке згоряння основного палива та стійке розпилення рефлюксної води та подальше її вогневе очищення. Довжина смолоскипа – 3 м. Факел по всій ширині форкамери. Для уловлювання димових газів у тильній стороні печі встановлені димовідсмоктувачі, які дозволяють частину їх (механічно регулюється заслінкою) відправляти на барботаж.

Проблеми, що виникали. Через деякий час форсунка для розпилу води через високу температуру виходить з ладу. Також масляні та механічні домішки у рефлюксній воді засмічують фільтр у водяному насосі. Тому потрібна певна попередня очистка та модернізація форсунки.

Оцінка характеристик горіння емульсії метилацетат50/вода50. За основу береться паливо, яке раніше мало кодову назву «метилацетат», що містить 40% безпосередньо метилацетату, 20% води та 40% поліефірних смол. Пальним є метилацетат $C_3H_6O_2$. Вологість палива $W_p = 20\%$.

Найскладніше з невизначеним поняттям поліефірні смоли, які застосовуються в лакофарбовому виробництві. Точніше з їх орієнтовним хімічним складом. Інформація практично відсутня через різноманітність смол. Гліфталеві смоли є найбільш поширеними різновидами поліефірних (алкідних) смол і є продуктами поліконденсації гліцерину $C_3H_8O_3$ з фталевим ангідридом $C_8H_4O_3$. Гліфталеві смоли відрізняються високими електроізоляційними властивостями та гарною водостійкістю, що дозволяє широко застосовувати їх для виготовлення електроізоляційних пластиків, електроізоляційних лаків та лакофарбових матеріалів. Як модифікуючі добавки, широко застосовуються смоли на основі рицинолевої кислоти (касторового масла) $C_{18}H_{34}O_3$.В результаті приймемо для оцінок, що хімічний склад вказаної гліфталевої смоли:

$$(C_8H_4O_3 + C_3H_8O_3 + C_{18}H_{34}O_3 - 2H_2O) = C_{29}H_{42}O_7$$

Так як, смола самостійно погано горіла без розряду, а в розряді вдалося добитися згорання крапель смол, то наступні оцінки проводилася для двох випадків: паливо з негорючою (**МАч)** та горючою смолою (**МАт)**. В першому випадку негорючу смолу внесемо як інертну домішку в золу. Метилацетат зі смолами (без води) має склад 50/50. Тобто елементарний склад суміші можна визначити з сумарного запису $0.5C_3H_6O_2 + 0.5C_{29}H_{42}O_7$. (табл.4.2)

Використаємо технічні формули, наприклад з [9]. Для подальших розрахунків потрібні значення складових робочої маси палива:

$$C^p = C^г \frac{100 - (A^p + W^p)}{100},\ H^p = H^г \frac{100 - (A^p + W^p)}{100},\ O^p = O^г \frac{100 - (A^p + W^p)}{100}$$

Табл. 4.2. Склад палива «МА» с негорючою і горючою смолою в мас. % (індекс г), а також склад робочого палива (індекс р).

	W^p,	A^p	$C^г$	$H^г$	$S^г$	$N^г$	$O^г$		Всього
«МАч»	20	40	48.6	8.1	0	0	43.2		100
«МАт»	20	0	66.7	8.3	0	0	25.0		100
	W^p,	A^p	C^p	H^p	S^p	N^p	O^p		Всього
«МАч»	20	40	19.5	3.2	0	0	17.3		100
«МАт»	20	0	53.4	6.6	0	0	20.0		100

Табл. 4.3 Склад продуктів згорання ($м^3$/кг палива) (або на 2 кг емульсії з W = 50 %)

	V_{CO_2}	V_{N_2}	V_{O_2}	V_{H_2O}	V_0	L_α	V_{150}
«МАч» (1 кг МАч + 50/50 кг води) / хв	0.36	1.90	0.10	1.85	4.22	2.4	6.5
«МАт» (1 кг МА + 50/50 кг води) / хв	0.99	5.53	0.29	2.32	9.05	7.0	14.0

Сумарний об’єм продуктів горіння V_0 визначається додаванням

Тут A^p – масова частка частка золи, W^p – масова частка вологи в паливі.

Зазвичай для повного спалювання необхідно подавати трохи більше повітря, ніж для стехіометричного спалювання. Теоретично необхідна витрата повітря для згорання палива з урахуванням коефіцієнт надлишку кисню $\alpha = 1.2$:

$$L_\alpha = \alpha \cdot \left(0.0889 C^p + 0.265 H^p - 0.0333\left(O^p - S^p\right)\right)$$

для «МАч» складає $L_\alpha = 2.40$ $м^3$/кг палива, для «МАт» 7.00 $м^3$/кг палива.

Об’єми окремих складових продуктів горіння рідкого палива (табл. 4.3) підраховуються по формулам ($м^3$/кг палива):

$$V_{CO_2} = 0.01855 \cdot C^p, \qquad V_{N_2} = 0.79 \cdot L_\alpha + 0.008 \cdot N^p, \qquad V_{O_2} = 0.21\left(\alpha - 1\right) \cdot L_\alpha,$$

$$V_{H_2O} = 0.112 \cdot H^p + 0.0124 \cdot \left(W^p + 100 \cdot W_{пар}\right) + 0.016 \cdot \varphi \cdot L_a.$$

Тут $W_{пар}$ – кількість пару, що з’являються в результаті випаровування води з емульсії в кг/кг палива. Для емульсії МА50В50 приймається $W_{пар}$ = 50/50. φ – вологість первинного повітря. Так як її поки не вимірюємо, то приймемо φ = 0.

$$V_0 = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{N_2} + V_{O_2}.$$

Звертаємо увагу, що даний розрахунок, зазвичай проводиться при нормальних умовах (температурі 273 К або 0 °С і тиску 1 атм). При підвищеній температурі $V_T = V_0 \frac{T}{T_0}$. Для оцінки об'єму продуктів згорання візьмемо температуру 150 °С (423 К).

Теплота згорання рідкого «метилацетату»:

$$Q_н^p = 339 \cdot C^г + 1030 \cdot H^г - 108.9\left(O^p - S^p\right) - 23W^p$$

дорівнює для МАч 19650 кДж/кг МАч, для МАт – 28588 кДж/кг МАт.

Якщо перерахуємо на емульсію, то для МА50В50 маємо

для МАч $Q_{эмул}^p$ = 0.5·19650 – 0.5·2300 = 8675 кДж/кг емульсії;

для МАт $Q_{эмул}^p$ = 0.5·28588 – 0.5·2300 = 13144 кДж/кг емульсії.

Тут другий доданок враховує витрати при випаровуванні вологи з емульсії.

Таким чином, досліди щодо дослідження процесів горіння метилацетату з розчиненими в ньому відходами лакофарбового виробництва дозволили визначити: якісну картину активації процесу горіння МАт під дією розрядів від високовольтного резонансного генератора.

Досліди з підпалом «водно»-емульсійного середовища на основі «метилацетату» із співвідношенням компонентів 50% «води» та 50% «метилацетату» за допомогою високовольтного високочастотного розряду показали можливість горіння даної емульсії. На жаль, технічні недоліки системи підігріву, подачі та розпилу емульсії призводять до залипання діафрагми форсунки емульсією, що остигає.

Облік згоряння поліефірних смол свідчить про те, що обсяг продуктів згоряння обраних емульсій зростає майже в 1.5-2 рази більше відносно обсягу первинного повітря. Основний обсяг продуктів згоряння займає азот первинного повітря (близько 50%) та водяна пара (близько 40%).

ВИСНОВКИ

Показано, що для ефективного диспергування водно-паливних емульсій температура їх підігріву має перевищувати температуру нагріву базового пального. За таких умов емульсійне середовище може переходити в нерівноважний перегрітий стан, дослідження якого відкриває можливості інтенсифікації процесів диспергування. Встановлено, що зі збільшенням вмісту води до 60–70 % в'язкість емульсій зростає (у 2 і більше разів порівняно з мазутом), тоді як густина зменшується.

Запропоновано аналітичну методику розрахунку температури займання бінарних розчинів легкозаймистих речовин, у тому числі водних. Методика базується на припущенні виконання стехіометричного співвідношення між парами компонентів і киснем поблизу поверхні краплі при температурі займання. Отримані залежності дозволяють враховувати температурну залежність як тиску насиченої пари, так і питомої теплоти пароутворення, та можуть бути подані, зокрема, у формі рівняння Антуана. Порівняння з експериментальними даними показало задовільну точність розрахунків: при зміні вмісту води від 0 до 90 % похибка не перевищувала 5 °C. Водночас зазначено, що аналітичні підходи не завжди враховують особливості експериментальних методик визначення температури займання, що зумовлює розбіжності літературних даних.

Розроблено новий експериментальний підхід із використанням поруватої керамічної кульки, який забезпечує стабільну геометрію краплі емульсії та мінімальний тепловідвід протягом усього циклу горіння. Запропонований метод дозволяє керовано ініціювати мікровибухи, модулювати тепловий баланс і досліджувати перехід від випаровування до фазового вибуху, та може бути використаний для калібрування моделей горіння водно-паливних емульсій у форсунках і камерах згоряння.

Показано, що дія електричного розряду на краплю емульсії призводить до реалізації двох послідовних стадій: інертного прогріву та пульсаційного режиму, в якому розмір краплі періодично змінюється поблизу середнього значення, що

зменшується з часом. Зменшення вмісту води або потужності розряду супроводжується зростанням періоду пульсацій. На початкових етапах випаровування парові бульбашки формуються переважно в локально перегрітих зонах (зокрема поблизу термопари), тоді як на пізніших етапах — по всьому об’єму краплі.

Встановлено, що характер пульсацій і мікровибухів істотно залежить від співвідношення компонентів емульсії. Для обернених емульсій (вміст води < 30 %) типовим є ріст одиночної парової бульбашки, розмір якої може бути співмірним із діаметром краплі. При близьких співвідношеннях компонентів (40–60 %) пульсації зумовлені одночасним ростом кількох бульбашок, тоді як для прямих емульсій (вміст води > 70 %) характерне формування пінистої структури з майже синхронним руйнуванням бульбашок. Основні втрати речовини відбуваються внаслідок мікровибухів і викидів мікрокрапель; типовий період пульсацій становить 10–25 мс.

Експериментально підтверджено можливість використання водо-масляних емульсій як альтернативного палива, зокрема із застосуванням води низької якості, що створює передумови для утилізації нафтошламів термічним методом. Горіння емульсій з вмістом води 50–70 % можливе за наявності високочастотного електричного розряду та незначної підтримки дизельним пальним, а при достатньому прогріві камери згоряння — і без додаткового факела. Встановлено, що збільшення витрати емульсії приводить до зростання розмірів факела, який локалізується переважно у верхній частині камери, а зменшення подачі вторинного повітря загалом покращує умови згоряння. Оцінка енергетичної ефективності комплексу показала, що витрати на ініціювання процесів становлять лише незначну частку від загального корисного тепловиділення.

Список використаних джерел

1. *Li Yee Phoon, Azizul Azri Mustaffa, Haslenda Hashim, and Ramli Mat.* A Review of Flash Point Prediction Models for Flammable Liquid Mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 12553−12565. dx.doi.org/10.1021/ie501233g
2. NFPA 30 Flammable and Combustible Liquids Code 2021 Edition. 167 p. https://www.nfpa.org/codes-and-standards/all-codes-and-standards/list-of-codes-and-standards/detail?code=30
3. *Pei X,, Guida P., AlAhmadi K.M., Al Ghamdi I. A., Saxena S., Roberts W. L.* Cenosphere formation of heavy fuel oil/water emulsion combustion in a swirling flame // Fuel Processing Technology. 2021. 216. 106800 https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106800
4. *Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Ivanov M.* Effect of ultrasonic emulsification on the combustion of foamed emulsions // Fuel Processing Technology. 2018 http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.001
5. *Hristova, M., & Damgaliev, D.* Flash point of organic binary mixtures containing alcohols: experiment and prediction. // Open Chemistry. 2013. 11(3). doi:10.2478/s11532-012-0171-6
6. *Vazquez V., Migvia del C.* Binary mixture flammability characteristics for hazard assessment / Texas A&M University. 2005. 102 p. http://hdl.handle.net/1969.1/2536
7. *Skřínský, J., Dolníček, P., Skřínská, M., Marek, J., &Lukešová, P.* Flashpoint Prediction for Binary Mixtures of Alcohols with Water in Order to Improve their Safety // Chemical Engineering & Technology. 2015. 38(4), 727–733. doi:10.1002/ceat.201400663
8. *Cao, W., Pan, Y., Liu, Y., & Jiang, J.* A novel method for predicting the flash points of binary mixtures from molecular structures // Safety Science. 2020. 126, *104680.*doi:10.1016/j.ssci.2020.104680

9. *Torabian, E., &Sobati, M. A.* New models for predicting the flash point of mixtures containing different alcohols // Process Safety and Environmental Protection. 2017. 111, 439–448. doi:10.1016/j.psep.2017.07.020
10. *Jones, J.C.* A Means of Calculating the Fire Points of Organic Compounds. // Journal of Fire Sciences. 2001. 19(1), 62–68. doi:10.1106/wpr5-59cg-x75u-gqcd
11. From Flash and Fire Points of Water Miscible Flammable Liquid Mixtures to a Novel Method of Membrane Characterization / *Waseem Sabri* // Thesis. Ottawa, Canada, 2022. 92 p. http://dx.doi.org/10.20381/ruor-28545
12. *Roberts, A. F., &Wuince, B. W.* A Limiting condition for the burning of flammable liquids // Combustion and Flame. 1973. 20(2), 245–251. doi:10.1016/s0010-2180(73)80178-6
13. *Dong-Myeong Ha, Jong-Geun Han, Sung-Jin Lee* A Study on Flash Points and Fire Points of Acids Using Closed Cup and Open-cup Apparatus // Journal of Korean Institute of Fire Sci. & Eng. 2006. 20, No. 3
14. *Dong-Myeong Ha, Dong-Myeong Ha, Lee Sung-Jin, Song Young-Ho.* Measurement of Fire Point and Flash Point for Alcohols Using Tag Open-Cup Apparatus // Journal of the Korean Society of Safety. 2004. 19(4).
15. *Thomas D. S.* Critical Analysis and Review of Flash Points of High Molecular Weight Poly-Functional C, H, N, O Compounds: Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science. — Texas A&M University, 2011. — 115 p.
16. *Britton, L. G.* Using heats of oxidation to evaluate flammability hazards. // Process Safety Progress. 2002. 21(1), 31–54. doi:10.1002/prs.680210108
17. *Martel B.* Chemical Risk Analysis:A Practical Handbook. – L. : Kogan Page Science, 2004. – 528 p.
18. *Калінчак В.В., Черненко О.С., Копійка О.К.* Удосконалення аналітичної оцінки температур займання рідин // Пожежна безпека (FireSafety). – 2023. – №4. – 43-49. DOI: 10.32447/20786662.42.2023.05

19. *Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Жернокльов К.В., Шепелева А.І., Коврегін В.В.* Теорія розвитку й припинення горіння. Практикум. Частина ІІ: Х.: НУЦЗУ, 2010. 314 с.
20. *Ishida, H.andIwarna, A.* Some Critical Discussions On Flash And Fire Points Of Liquid Fuels. //Fire Safety Science. 1986. 1: 217-226. doi:10.3801/IAFSS.FSS.1-217
21. *21.Jinkyu Park, Jungmo Oh* Study on the characteristics of performance, combustion, and emissions for a diesel water emulsion fuel on a combustion visualization engine and a commercial diesel engine // Fuel. 2022. – Vol. 311. – P. 122520 https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122520
22. C. T. Avedisian, R. P Andres. Journal of Colloid and Interface Science. 64, 3, 438 (1978). https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90386-7
23. V. Califano, R. Calabria. Fuel. 117: 87 (2014). https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.073
24. C. Law, C. Lee, N. Srinivasan. Combust. Flame, 37, 125 (1980). https://doi.org/10.1016/0010-2180(80)90080-2
25. C. Law. Combust. Sci. Technol., 17, 29 (1977) https://doi.org/10.1080/00102209708946810
26. J. Shinjo, J. Xia, L.C. Ganippa, A. Megaritis. Phys. Fluids, 26, 103302, (2014). DOI:10.1063/1.4897918
27. Shuhn-Shyurng Hou, Fakhrur M. Rizal, Ta-Hui Lin, Tzu-Yueh Yang, Hou-Peng Wan. (2013) Microexplosion and ignition of droplets of fuel oil/bio-oil (derived from lauan wood) blends. Fuel, 113, 31-42. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.066
28. *Jinkyu Park, Jungmo Oh* Study on the characteristics of performance, combustion, and emissions for a diesel water emulsion fuel on a combustion visualization engine and a commercial diesel engine // Fuel 311 (2022) 122520 https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122520
29. Chi-Yao Chao, Hsuan-Wei Tsai, Kuo-Long Pan, Chih-Wei Hsieh. (2019) On the microexplosion mechanisms of burning droplets blended with biodiesel and

alcohol. Combustion and Flame, 205, 397-406. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.04.017

30. Hoxie, R. Schoo, J. Braden. (2014) Microexplosive combustion behavior of blended soybean oil and butanol droplets, Fuel, 120, 22-29. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.036
31. Mura E., Calabria R., Califano V., Massoli P., Bellettre J. (2014) Emulsion droplet micro-explosion: Analysis of two experimental approaches. Experimental Thermal and Fluid Science, 56, 69-74. https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.11.020
32. *Акустическая кавитация / М. Г. Сиротюк. – М. : Наука, 2008. – 271 с.*
33. *Fox, F.E., Herzfield, K.F. Gas bubbles with organic skin as cavitation nuclei // J. Acoust. Soc. Am. – 1954. – V. 26. – P. 984-989*
34. *Ithnin, A. M., Yahya, W. J., Ahmad, M. A., Ramlan, N. A., Abdul Kadir, H., Sidik, N. A. C., & Koga, T.* Emulsifier-free Water-in-Diesel emulsion fuel: Its stability behaviour, engine performance and exhaust emission // Fuel. – 2018. – Vol. 215. P. 454-462. doi:10.1016/j.fuel.2017.11.0612
35. S. Priyadarshini, A. Yadav, A. Kushari, D. Chaitanya Kumar Rao. International Journal of Multiphase Flow. 193, 105418 (2025). https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2025.105418
36. H. Kim, S. Wook Baek. Energy. 106, 422, (2016). https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.006
37. M. Strizhak, V. Piskunov, R. Volkov, J. Legros. Chemical engineering research and design. 127. 72, (2017) http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.09.008
38. D. Zang, Y. Yu, Z. Chen, X. Li, H. Wu, X. Geng. Advances in Colloid and Interface Science. 243, 77, (2017). https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.03.003.
39. *D.V. Antonov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak* Comparison of the characteristics of micro-explosion and ignition of two-fluid water-based droplets, emulsions and suspensions, moving in the high-temperature oxidizer medium // Acta Astronautica. – 2019. – Vol. 160. – P. 258–269 https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.04.048

40. Antonov D.V., Fedorenko R.M., Strizhak P.A. (2022) Micro-Explosion Phenomenon: Conditions and Benefits. Energies, 15, 7670. https://doi.org/10.3390/en15207670
41. Pavel Strizhak, Maxim V. Piskunov, Roman S. Volkov, Jean C. Legros (2017) Evaporation, boiling and explosive breakup of oil–water emulsion drops under intense radiant heating. Chemical engineering research and design, 127, 72-80. http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.09.008
42. Jonghan Won, Seung Wook Baek, Hyemin Kim (2018) Autoignition and combustion behavior of emulsion droplet under elevated temperature and pressure conditions. Energy, 163, 800-810. https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.185
43. *Weiwei Shang, Shouyin Yang, Tiemin Xuan, Zhixia He, and Jiawei Cao* Experimental Studies on Combustion and Microexplosion Characteristics of N-Alkane Droplets // Energy Fuels. –2020. – Vol. 34, 12. – P. 16613–16623. https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02904
44. Avulapati M. M., Megaritis T., Xia J., Ganippa L. (2019) Experimental understanding on the dynamics of micro-explosion and puffing in ternary emulsion droplets. Fuel, 239, 1284–1292. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.112.
45. Kuznetsov G.V., Vershinina K.Yu., Valiullin T.R., Strizhak P.A. (2018) Differences in ignition and combustion characteristics of waste-derived oil-water emulsions and coal-water slurries containing petrochemicals. Fuel Processing Technology, 179, 407 – 421. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.07.033
46. *Hoxie, R. Schoo, J. Braden* Microexplosive combustion behavior of blended soybean oil and butanol droplets // Fuel. – 2014. – Vol. 120. – P. 22–29 http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.036
47. *Pei X,, Guida P., AlAhmadi K.M., Al Ghamdi I. A., Saxena S., Roberts W. L.* Cenosphere formation of heavy fuel oil/water emulsion combustion in a swirling flame // Fuel Processing Technology 216 (2021) 106800 https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106800
48. *Jinkyu Park, Jungmo Oh* Study on the characteristics of performance, combustion, and emissions for a diesel water emulsion fuel on a combustion visualization

engine and a commercial diesel engine // Fuel 311 (2022) 122520 https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122520

49. *Стариков М. А., Хлебникова М. Е., Буланин Ф. К., Сидоров А. Е., Полетаев Н. И., Шевчук В. Г.* Горение диспергированного жидкого и твердого топлива в присутствии электрических разрядов // Фізика аеродисперсних систем. – 2018. – № 55. – С. 59-70
50. *Alessandro Stagni, Raffaela Calabria, Alessio Frassoldati, Alberto Cuoci, Tiziano Faravelli, Fabio Chiariello, and Patrizio Massoli* Kinetic Modeling of the Ignition of Droplets of Fast Pyrolysis Bio-oil: Effect of Initial Diameter and Fuel Composition // Ind. Eng. Chem. Res. – 2021. – Vol. 60. – P. 6719−6729 https://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05981
51. *D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, A.G. Nigay, O.S. Yashutina* Heat and mass transfer induced by the ignition of single gel propellant droplets// Journal of the Energy Institute. – 2019. – Vol.92, Issue 6. – P. 1944-1955 https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.017
52. *Daniil S. Romanov, Ksenia Yu. Vershinina, Pavel A. Strizhak* Ignition and combustion of a group of waste-derived fuel slurry droplets: Mutual influence upon low-temperature convective heating // Fuel. – 2023. – Vol. 348, 15, 128578 https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128578
53. A. Yarin. Annual Review of Fluid Mechanics, 38 (1), 159 (2006).
54. https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.38.050304.092144
55. E. Villermaux, Annual Review of Fluid Mechanics, 39, 419, (2007).
56. https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.39.050905.110214
57. A. Sartomo, B. Santoso, O. Muraza. Energy Conversion and Management. 213, 112817 (2020). https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112817
58. *C. Gaber, P. Wachter, M. Demuth, C Hochenaue* Experimental investigation and demonstration of pilot-scale combustion of oil-water emulsions and coal-water slurry with pronounced water contents at elevated temperatures with the use of pure oxygen // Fuel 282 (2020) 118692 https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118692
59. Kaleynikov G.E. Used oils as an energy resource // AQUATherm. 2015. №3 P. 50–

54. [in Russian]

60. Arumugam K, Veeraraja S., Esakkimuthu P. Combustion of waste/ used oil by using specialized burner // International Journal of Applied Engineering Research. January 2013. Vol. 8(15). P. 1839–1845.
61. Zhao, N., Li, B., Chen, D., Ahmad, R., Zhu, Y., Li, G. and ets. Direct combustion of waste oil in domestic stove by an internal heat re-circulation atomization technology: Emission and performance analysis. // Waste Management. Vol.104. P. 20 –32. (2020). URL: https://doi:10.1016/j.wasman.2020.01.007
62. Some issues of collection, removal, disposal and disposal of used lubricants (oils)// Postanova Kabinet Ministry Ukraine (17.12.2012. № 1221) [in Ukraine]
63. Yiguang Ju. Plasma assisted combustion: Dynamics and chemistry // Progress in Energy and Combustion Science Vol.48, P.21-83 (2015).
64. Li M., Wang Z., Xu R., Zhang X., Chen Z., Wang Q. Advances in plasma-assisted ignition and combustion for combustors of aerospace engines // Aerospace Science and Technology 117 (2021) 106952. URL: https://doi.org/10.1016/j.ast.2021.106952.
65. Bityurin V. A., Klimov A. I., Korshunov O. V., Chinnov V. F. Kinetic model of aluminum oxidation by water vapor in heterogeneous plasma: Gas-phase kinetics // High Temp (2014). Vol.52. P. 621
66. Alekseenko S. V., Anufriev I. S., Vigriyanov M. S., Kopyev E. P., Sharypov O. V. Characteristics of diesel fuel combustion in a burner with injection of a superheated steam jet // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 52 (2016) P.286–293. https://doi.org/10.1134/S0010508216030059
67. Reshetnikov A.V., Busov K,A,. Mageyko N.A., Skopov V.N., Koverda V.P. Transitional regimes of boiling jets of superheated water // Thermophysics and aeromechanics. 2012. T. 19, № 3. C. 359-367.[in Russian]
68. Pei X,, Guida P., AlAhmadi K.M., Al Ghamdi I. A., Saxena S., Roberts W. L. Cenosphere formation of heavy fuel oil/water emulsion combustion in a swirling flame // Fuel Processing Technology 216 (2021) 106800.URL: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106800.

69. Kichatov B., Korshunov A., Gubernov V., Kiverin A., Yakovenko I. Combustion of heptane-in-water emulsion foamed with hydrogen-oxygen mixture // Fuel Processing Technology 198 (2020) 106230. URL: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106230.
70. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Medvetskaya N. Combustion of foamed emulsion prepared via bubbling of oxygen-nitrogen gaseous mixture through the oil-in-water emulsion // Fuel Processing Technology. Vol. 186. P. 25–34 (2019). URL: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.019.
71. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Ivanov M. Effect of ultrasonic emulsification on the combustion of foamed emulsions // Fuel Processing Technology 169 (2018) 178–190. URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.001.
72. *Демидова Н.П., Марченко А.А., Онищенко О.А.* Основные показатели судового топлива и их основные эксплуатационные свойства // Вестник КамчатГТУ. – 2015. – № 32. – С. 6-11.
73. Удосконалення системи паливопідготовки суднових середньообертових дизелів шляхом зниження концентрації компонентів, що містять сірку : дис. ... канд. тех. наук / *Солодовников В.Г.*; Одес. нац. мор. акад. – О., 2015. - 201 с.
74. Нефтепродукты (справочник) / ред. *Е.С. Левина* и др.. – М.: Химия, 1966. – 776с.
75. *Исламов М.Ш.* Печи химической промышленности, – Химия, 1975. – 434 с.
76. *Адамов В.А.* Сжигание мазута в топках котлов. – Л.: Недра, 1989. – 304 с.: ил.
77. Особенности испарения и горения капель водо-топливных эмульсий тяжелых углеводородов : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.17 / *Опятюк В.В.*; Одес. нац. ун-т им. И. И. Мечникова. – О., 2012. - 139 с
78. ГОСТ 33768-2015 «Метод определения кинематической вязкости и расчёт динамической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей» http://docs.cntd.ru/document/1200141744
79. *Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Жернокльов К.В., Шепелева А.І., Коврегін В.В.*

Теорія розвитку й припинення горіння. Практикум. Частина ІІ: Х.: НУЦЗУ, 2010. 314 с.

80. *Шевчук В.Г., Німич А.В., Черненко О.С., Сидоров О.Є., Іванов М.О.* Використання водних емульсій відпрацьованих моторних мастил в якості високоефективного горючого // Збірник наукових праць Військової академії (м.Одеса), вип. 2(20). – 2023. https://doi.org/10.37129/2313-7509.2023.20.139-148.
81. *Stephenson, R. M., & Malanowski, S.* Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds, 1987. doi:10.1007/978-94-009-3173-2
82. *Калінчак В.В., Черненко О.С., Копійка О.К.* Удосконалення аналітичної оцінки температур займання рідин // Пожежна безпека (FireSafety). – 2023. – №4. – 43-49. DOI: 10.32447/20786662.42.2023.05
83. From Flash and Fire Points of Water Miscible Flammable Liquid Mixtures to a Novel Method of Membrane Characterization / *Waseem Sabri* // Thesis. Ottawa, Canada, 2022. 92 p. http://dx.doi.org/10.20381/ruor-28545
84. NFPA 30 Flammable and Combustible Liquids Code 2021 Edition. 167 p. https://www.nfpa.org/codes-and-standards/all-codes-and-standards/list-of-codes-and-standards/detail?code=30
85. *David R.*Lide CRC Handbook of Chemistry and Physics 85 hted. CRCPress, Jun 29, 2004. Science, 2712 p.https://doi.org/10.1021/ja041017a
86. *Ishida, H.andIwarna, A.* Some Critical Discussions On Flash And Fire Points Of Liquid Fuels. //Fire Safety Science. 1986. 1: 217-226. doi:10.3801/IAFSS.FSS.1-217
87. *Roberts, A. F., &Wuince, B. W.* A Limiting condition for the burning of flammable liquids // Combustion and Flame. 1973. 20(2), 245–251. doi:10.1016/s0010-2180(73)80178-6
88. В. Шевчук, А. Німич, О. Черненко, О. Сидоров., М. Іванов. Збірник наукових праць Військової академії (м.Одеса), 2(20), 139, (2023). https://doi.org/10.37129/2313-7509.2023.20.139-148.
89. В. Шевчук, О. Черненко, О. Сидоров., М. Іванов, А. Німіч. Вісник ОНУ.

Хімія. 29, 2, (2024). DOI: https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322132

90. Husain A., Adewunmi A.A., Mahmoud M., Kamal M. (2021) Stability of Diesel/Water Emulsions: Experimental and Modeling Investigations. Journal of Energy Resources Technology, 143(11):1-26. https://doi.org/10.1115/1.4049606
91. Шевчук В.Г., Німич А.В., Черненко О.С., Сидоров О.Є., Іванов М.О. (2023) Використання водних емульсій відпрацьованих моторних мастил в якості високоефективного горючого. Збірник наукових праць Військової академії (м.Одеса), 2(20), 139-148. https://doi.org/10.37129/2313-7509.2023.20.139-148
92. Ithnin, A. M., Yahya, W. J., Ahmad, M. A., Ramlan, N. A., Abdul Kadir, H., Sidik, N. A. C., Koga, T. (2018). Emulsifier-free Water-in-Diesel emulsion fuel: Its stability behaviour, engine performance and exhaust emission. Fuel, 215, 454–462. doi:10.1016/j.fuel.2017.11.0612
93. Carmen Mata, Vicente Rojas-Reinoso, José A. Soriano (2023) Experimental determination and modelling of fuel rate of injection: A review. Fuel, 343, 127895. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127895
94. Черненко О. С., Тимофієнко К. В., Іванов М. О. (2023) Випаровування крапель горючих рідин в електричному розряді. Фізика аеродисперсних систем, 61, 212-226. https://doi.org/10.18524/0367-1631.2023.61.292235
95. Особливості випаровування та горіння краплин водопаливних емульсій важких вуглеводнів : автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.17 / *В. В. Опятюк*; Одес. нац. ун-т ім. І.І. Мечникова. - О., 2012. - 20 с. - укр.
96. *Кондратьев Е. Н., Опятюк В. В.* Некоторые особенности испарения капель водотопливных эмульсий при пульсационном режиме // Фізика аеродисперсних систем. – 2004. – Т. 41. – С. 190-195.

Додаток А

Список публікацій здобувача

Результати даної дисертаційної роботи представлено у 12-ти статтях, що опубліковані у провідних фахових журналах:

1. *Шингарев Г.Л., Черненко О.С.,* ***Іванов М.О.****, Сидоров О.Є.* Температурна залежність в'язкості водно-мазутних емульсій // **Фізика аеродисперсних систем**. – 2022. – Т. 60. С. – 63-70. https://doi.org/10.18524/0367-1631.2022.60.266609

   Особистий внесок: проведення експерименту і обробка результатів (25%)
2. *Черненко О.С., Шингарьов Г.Л.,* ***Іванов М.О.,*** *Калінчак В.В., Копійка О.К.* Визначення швидкості вигорання рідкого палива // **Фізика аеродисперсних систем**. – 2022. – Т. 60. С. – 105-119. https://doi.org/10.18524/0367-1631.2022.60.267068
3. *Черненко О. С., Тимофієнко К. В.,* ***Іванов М. О.*** Випаровування крапель горючих рідин в електричному розряді // **Фізика аеродисперсних систем**. - 2023. - №.61. - С. 212-226. https://doi.org/10.18524/0367-1631.2023.61.292235.

   Особистий внесок: проведення експерименту і обробка результатів, участь в побудові фізико-математичної моделі (30%).
4. *Копійка О.К., Калінчак В.В., Черненко О.С.,* ***Іванов М.О.*** Теоретичне та експериментальне дослідження тепломасообміну і дифузійного випарування крапель бінарних розчинів одноатомних спиртів в холодному повітрі // **Фізика аеродисперсних систем**. - 2023. - №.61. - С. 70-88. https://doi.org/10.18524/0367-1631.2023.61.291121
5. *Шевчук В.Г., Німич А.В., Черненко О.С., Сидоров О.Є.,* ***Іванов М.О.*** Використання водних емульсій відпрацьованих моторних мастил в якості високоефективного горючого // **Збірник наукових праць Військової академії (м.Одеса)**, вип. 2(20). – 2023. https://doi.org/10.37129/2313-7509.2023.20.139-148.

6. *Шевчук В. Г., Черненко О. С., Сидоров О. Є.,* ***Іванов М. О.,*** *Німіч А.В.* Спалювання водопаливної емульсії з рідких відходів лакофарбового виробництва при дії високочастотного електричного розряду // **Вісник ОНУ. Хімія**. 2024. Т.29, №2. DOI: https://doi.org/10.18524/2304-0947.2024.2(88).322132
7. *Черненко О. С., Калінчак В. В.,* ***Іванов М. О.,*** *Копійка О. К.* Оцінювання температури займання бінарних сумішей // **Пожежна безпека** (Fire Safety). 2024. Vol 45. С. 81-90. DOI https://doi.org/10.32447/20786662.45.2024.10
8. *Kalinchak V.V., Chernenko O.S., Kopiyka O.K.,* ***Ivanov M.O.*** Stoichiometric model of forced ignition of flammable liquids and their binary mixtures // **Фізика аеродисперсних систем**. 2024. Т.62. С. 86-96. DOI: https://doi.org/10.18524/0367-1631.2024.62.318557

   Особистий внесок: проведення експерименту по визначенню температури займання бінарних сумішей і обробка результатів, переклад на англійську мову (20 %).
9. *Черненко О. С.,* ***Іванов М.О.,*** *Тимофієєнко К.В., Горліченко А.В.* Випаровування крапель емульсій в пульсаційному режимі // **Фізика аеродисперсних систем**. 2024. Т.62. - С.150-158. DOI: https://doi.org/10.18524/0367-1631.2024.62.320216
10. *Копійка О.К.,* ***Іванов М.О.*** Випаровування поодиноких краплин ізопропанолу з домішками наночастинок Al_2O_3 // **Фізика аеродисперсних систем**. 2025. Т.63. - С.149-155. https://doi.org/10.18524/0367-1631.2025.63.347193

    Особистий внесок: проведення експерименту і обробка результатів, оформлення роботи (40%).
11. ***Іванов М. О****., Черненко О.С.* Нові експериментальні підходи до вивчення горіння крапель водопаливних емульсій // **Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика».** Вип. 43, 73–74 (2025)

    Особистий внесок: огляд літератури, проведення експерименту і обробка результатів, оформлення роботи (55 %).

12. *Черненко О.С.,* ***Іванов М.О.****, Тимофієнко К. В.* Пульсаційне випаровування крапель емульсій під дією високочастотного електричного розряду // **Українсько-фізичний журнал**.
Особистий внесок: проведення експерименту по пульсаційному випаровуванні крапель, обробка і аналіз результатів (35%).

Додатково, результати дисертації представлено в тезах та матеріалах наступних наукових конференцій:

1. *Тимофієнко К.В.,* ***Іванов М.О****., Черненко О.С.* Випаровування крапель горючих рідин і водяних емульсій в електричному розряді // Modernization of today's science: experience and trends: collection of scientific papers «SCIENTIA» with Proceedings of the IV International Scientific and Theoretical Conference, September 22, 2023. Singapore.
2. *Калінчак В. В., Копійка О. К., Черненко О. С.,* ***Іванов М. О.*** Аналітична оцінка температури займання бінарної суміші рідких палив // Збірка наукових праць XX Міжнародної науково-практичної конференції «Теплова енергетика: шляхи реновації та розвитку». Київ. 2024. – С. 228-233
3. ***Ivanov M.O****., Chernenko O.S.* Combustion of water-fuel oil emulsions with a high water content // Theoretical and empirical scientific research: concept and trends: Collection of scientific papers «ΛΌГОΣ» with Proceedings of the VII international Scientific and Practical Conference, Oxford, August 16, 2024. P. 199-201.
4. *Копійка О.К., Калінчак В.В., Черненко О.С., Шевчук В.Г.,* ***Іванов М.О.*** Вплив наночастинок Al_2O_3 на горіння крапель дизельного палива // XXX - міжнародний конгрес двигунобудівників: Тези доповідей. – Харків: Нац. аерокосмічний ун-т «Харк. авіац. ін-т», 2025. – С. 22.
5. ***Іванов М.О.,*** *Черненко О.С., Тимофієнко К.В.* Особливості пульсаційного випаровування крапель емульсій при дії електричного розряду // XXX - міжнародний конгрес двигунобудівників: Тези доповідей. – Харків: Нац. аерокосмічний ун-т «Харк. авіац. ін-т», 2025. – С. 22-23.

6. *Копійка О.К., Калінчак В.В.,* ***Іванов М.О.,*** *Черненко О.С.* Температура вимушеного займання рідин в азото- кисневих сумішах // XXX - міжнародний конгрес двигунобудівників: Тези доповідей. – Харків: Нац. аерокосмічний ун-т «Харк. авіац. ін-т», 2025. – С. 24-25.

Додаток Б
Апробація результатів дисертації

Результати, отримані в ході роботи над дисертацією, були представлені дисертантом як усними так і стендовими доповідями на 4-х наукових конференціях:

1. IV International Scientific and Theoretical Conference, September 22, 2023. Singapore.
2. XX Міжнародної науково-практичної конференції «Теплова енергетика: шляхи реновації та розвитку». Київ. 2024.
3. VII international Scientific and Practical Conference, Oxford, August 16, 2024.
4. XXX - міжнародний конгрес двигунобудівників. – Харків: Нац. аерокосмічний ун-т «Харк. авіац. ін-т», 2025.