

УДК 536.4

Черненко О. С., Іванов М.О., Тимофієнко К.В., Горліченко А.М.

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

²Військова академія (м. Одеса.)

E-mail: teplophys@onu.edu.ua

Випаровування крапель емульсій в пульсаційному режимі

Водо-паливні емульсії з вмістом води до 70% є горючими. В залежності від температури середовища у краплі емульсії може спостерігатися декілька режимів випаровування. Між звичайним випаровуванням згідно закону d^2 і мікроривбухом можливе пульсаційне випаровування. В ньому на поверхні краплі виникають нарости, які руйнуються, викидують матеріал емульсії в газове середовище.

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 спая термонари, 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.

***Ключові слова:** емульсії, вода-дизельне паливо, пульсаційне випаровування, період пульсацій.*

Вступ. Важливим питанням сучасної теплоенергетики є зниження викидів шкідливих речовин при спалюванні вуглеводневого палива. Одним із перспективних шляхів вирішення цієї проблеми є використання води у складі вуглеводневого палива. Вода сприяє зниженню температури полум'я, і завдяки цьому викиди NO_x можуть бути значно зменшені [1-3]. Крім того, використання води може призводити до зміни реологічних властивостей палива, що в свою чергу сприяє якості його розпилення.

В більшості двигунів внутрішнього згорання на рідкому паливі, паливо вводиться в вигляді аерозолу 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.

Останнім часом, активно вивчають додаткове зменшення розмірів краплі в результаті мікроривбуху [4-7]. При горінні крапель багатоконпонентної емульсії з великою диференціальною леткістю чи різними температурами кипіння може відбуватися сильний вибух під час життя краплі. В результаті розпилення крапель є двостадійним. Висока швидкість газифікації не є критичною для величини факелу, оскільки мікроривбух так чи інакше повністю розпилить краплю.

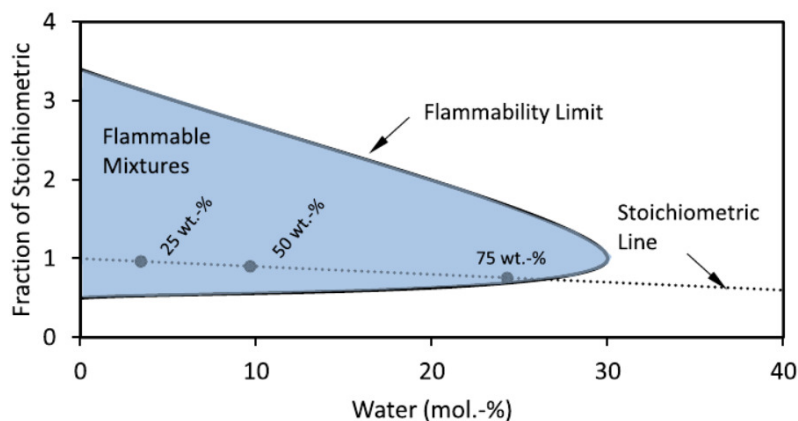


Рис. 1. Схематична діаграма горючості парів вищих вуглеводнів (C_nH_{2n+2} з $n < 5$), змішаних з повітрям і водяною парою при атмосферному тиску [1], а також стехіометричних сумішей ОВЕ-повітря з вмістом води 25, 50 і 75% мас.

Переважно мікрровибухи 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 [1]. 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) 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.

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.

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].

В роботі [2] проілюстровані три режими нагрівання краплі паливної емульсії: випаровування (evaporation), пихтіння (puffing) та мікроривбуху (micro-explosion). В першому режимі поверхня краплі залишається цілою і з часом розмір краплі монотонно зменшується. В режимі пихтіння в деякому місці поверхні з'являється нарост (викривлення), який через короткий проміжок часу лопається і біля краплі з'являються значно менші краплі масла. Це пов'язано з кипінням крапель води всередині краплі емульсії. При більш інтенсивному нагріванні, коли всередині краплі зароджуються багато парових бульбашок, можливе різке збільшення розміру краплі і її руйнування, що називається мікроривбухом. Протікання того чи іншого режиму залежить від значення температури краплі: при менших спостерігається випаровування, при більших – мікроривбух.

Для оцінки умов виникнення мікроривбуху є декілька підходів:

- 1) оцінка досягнення критичної температури зародження (близької до температури кипіння одного з компонентів емульсії) на межі W/O.
- 2) тиск в паровій бульбашці на межі W/O перевищує поверхневий натяг і тиск навколишнього середовища.
- 3) досягнення парової бульбашки критичного радіусу, що знаходиться експериментально.

Метою роботи є виявлення особливостей пульсаційного випаровування крапель водо-паливних емульсій в нагрітому повітрі.

Експериментальні дослідження. Ультразвукові апарати зондового типу використовуються для створення емульсій та змішування рідин. Ультразвукова енергія викликає кавітацію, утворення та схлопування мікроскопічних бульбашок. Цей процес допомагає емульгувати рідини, що не змішуються, отримуючи стабільні і дрібнодисперсні емульсії. Двофазна емульсія являє собою суміш води в дизельному паливі без використання будь-якої поверхнево-активної речовини. В якості об'єктів дослідження були вибрані емульсії «дизель-вода» з вмістом 50%/50%.

Для змішування і емульгування використовувався ультразвуковий диспер-



Рис. 2. Вид емульсії в мікроскоп після близько 30 секунд після приготування.

гатор УЗДН-1 на частоті 22 кГц тривалістю 1 хв. В результаті суміш двох нерозчинних рідин (одна в одній) перетворювалася в білу субстанцію по всьому об'єму, яку в подальшому названа «емульсією». Стан утвореної «емульсії» після приготування через 5 хвилин зображений на рис.2б.

Відомо, що емульсія – це система з рідкою безперервною фазою та дисперсною фазою, що складається з крапель рідини. Найбільш поширені два типи емульсій: емульсія "масло у воді" та емульсія "вода в олії". В емульсії "масло у воді" дисперсійним середовищем є вода, а дисперсною фазою - олія, тоді як в емульсії "вода в олії" навпаки.

В нашому випадку видно, що за час відбору і розміщенні на предметному склі зразку емульсії (рис. 2с, діаметр голки 7.5 мкм) утворювалися видимі великі краплі. В той же час були присутня і велика кількість мікронних крапель. Розшарування емульсії в ємності чітко прослідковується вже через добу.

В нашому випадку ПАР в суміш не додавалися. 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 [9, 10]. Один з них припускає, що органічні молекули можуть формувати оболонку на поверхні бульбашки, яка перешкоджає дифузії газу з нього.

В роботі [11] 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

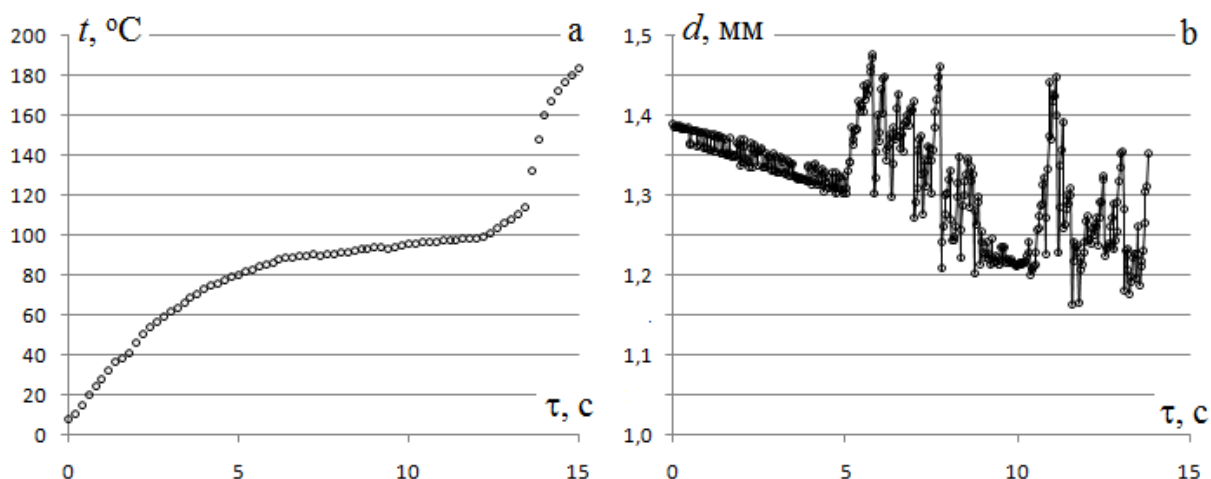


Рис. 3. Залежність а) температури і б) діаметру краплі емульсії D50W50 від часу в нагрітій печі з температурою 204 °С.

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.

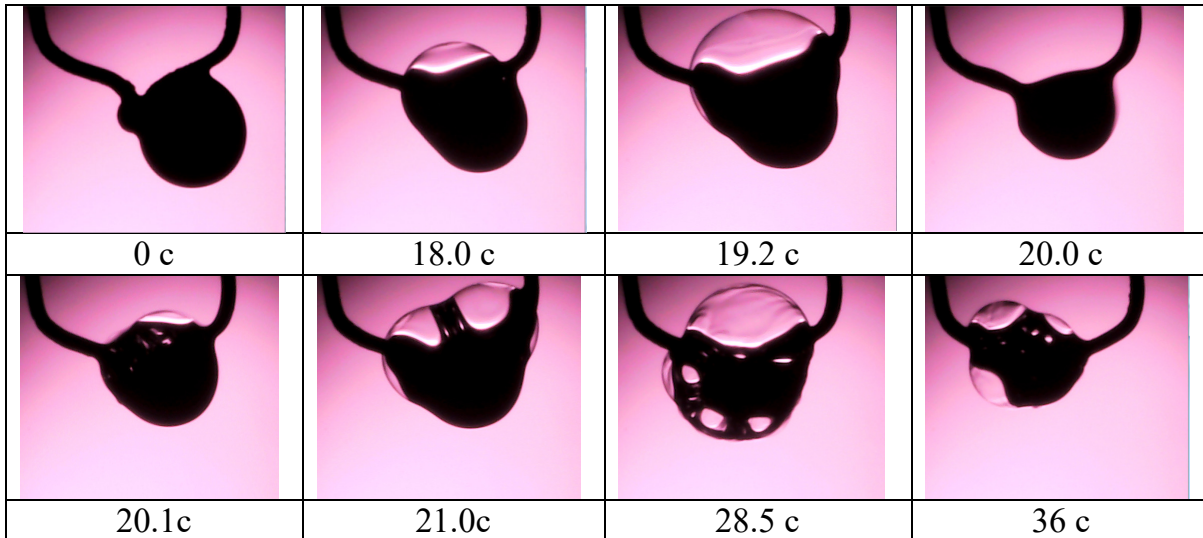
Зазвичай у системі подачі палива одноциліндрового дизельного двигуна тривалість руху палива від моменту створення до його повного впорскування в камеру згоряння займає близько 2–5 с. Тому в таких двигунах при спалюванні емульсії процес дестабілізації не враховують.

Випаровування емульсій в нагрітій печі. 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 та 291 °С), які перевищували температуру кипіння води (температура кипіння дизельного палива варіюється в межах 180-360 °С). 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). Спрощено процедура була наступна.

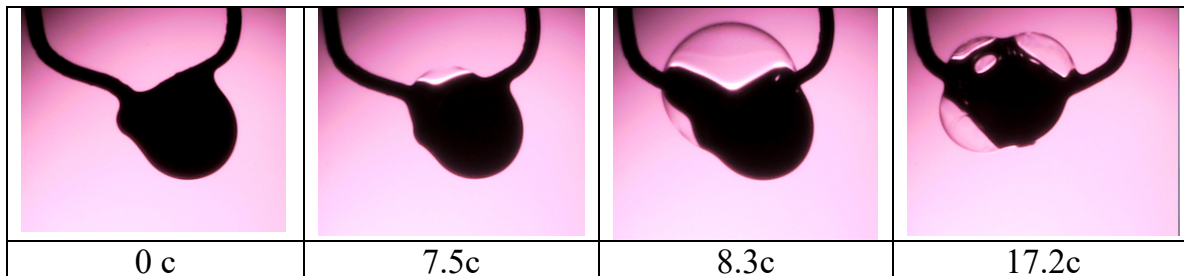
Табл. 1. Середні значення періоду пульсацій і часу «випаровування» краплі емульсії з початковим розміром 1.4 мм при різних температурах печі.

$t_0, ^\circ\text{C}$	157	204	291
$\tau_{\text{випар}}, \text{C}$	42	34	32
$T_{\text{пульс}}, \text{мс}$	≈ 600	≈ 300	≈ 50



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

Рис.4. Поведінка краплі емульсії D50W50 з $d_0 = 1.4$ мм в повітрі з $t_0 = 157$ °C.



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

Рис.5. Поведінка краплі емульсії D50W50 з $d_0 = 1.4$ мм в повітрі з $t_0 = 204$ °C.

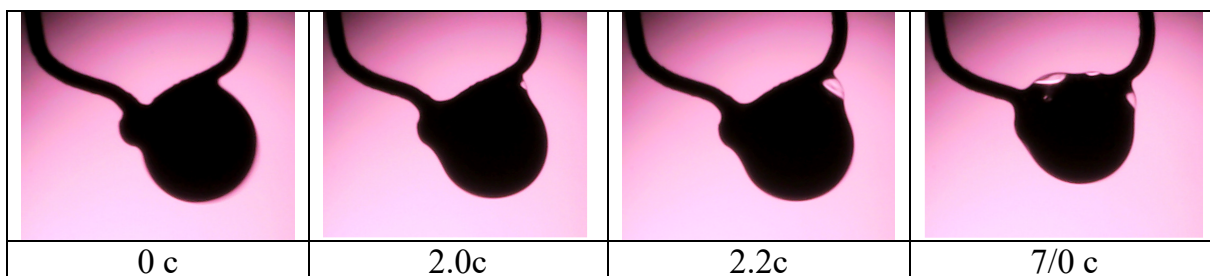


Рис.6. Поведінка краплі емульсії D50W50 з $d_0 = 1.4$ мм в повітрі з $t_0 = 248$ °C.

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 показано характерні часові залежності температури і розміру краплі емульсії. Чітко видно, що після короткого періоду прогрівання краплі і 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 емульсії D50W50 при температурі повітря в $t_0 = 157$ °C. 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.4-6)

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 °C при одній з перших пульсацій крапля різко злітає з підвісу. Це пояснюється переходом краплі в режим мікрровибуху, 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.

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

Література:

1. *Gaber C., Wachter P., Demuth M., Hochenau C.* 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>
2. *Antonov D.V., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A.* 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>
3. *M. Mukhtar N.A., Ftwi Y. Hagos, Abd Rashid Abd Aziz, Abdul Adam Abdulah* Combustion characteristics of tri-fuel (diesel-ethanol-biodiesel) emulsion fuels in CI engine with micro-explosion phenomenon attributes // *Fuel*. – 2022. – Vol. 312, P. 122933.
4. *Avulapati M. M., Megaritis T., Xia J., Ganippa L.* Experimental understanding on the dynamics of micro-explosion and puffing in ternary emulsion droplets // *Fuel* 239 (2019) 1284–1292. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.112>.
5. *Zainal Ambri Abdul Karim, 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>
6. *Antonov, D.V.; Fedorenko, M.; Strizhak, P.A.* Micro-Explosion Phenomenon: Conditions and Benefits. *Energies* 2022, 15, 7670. <https://doi.org/10.3390/en15207670>
7. *Strizhak, Maxim V. Piskunov, Roman S. Volkov, Jean C. Legros* Evaporation, boiling and explosive breakup of oil–water emulsion drops under intense radiant heating // *Chemical engineering research and design*. – 2017. – Vol. 127. – P. 72–80 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.09.008>
8. *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>
9. *Акустическая кавитация / М. Г. Сиротюк.* – М. : Наука, 2008. – 271 с.
10. *Fox, F.E., Herzfeld, K.F.* Gas bubbles with organic skin as cavitation nuclei // *J. Acoust. Soc. Am.* – 1954. – V. 26. – P. 984-989
11. *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

Chernenko O.S., Ivanov M.O., Timofienko K.V., Gorlichenko A.N.

Evaporation of emulsion droplets in pulsation mode

SUMMARY

Water-fuel emulsions with a water content of up to 70% are flammable. Depending on the ambient temperature, several evaporation modes can occur in an emulsion droplet. Between conventional evaporation according to the d^2 law and a micro-explosion, a non-evaporation pulsation is possible. In this case, growths appear on the surface of the droplet, which, when destroyed, eject the emulsion material into the gas medium.

After the emulsion is created, the globules begin to enlarge under the action of the ultrasonic disperser. It is the vapour formation on such globules that starts the growth of the vapour bubble. First of all, they grow near the junction of the thermocouple, and as the temperature of the emulsion increases, they grow in its middle. With increasing temperature, the rate of growth of the vapour bubble size increases, and the maximum size decreases. The size pulsation period decreases with increasing temperature.

Key words: *emulsions, water-diesel fuel, pulsation evaporation, pulsation period*