

РАСЧЁТ СТАБИЛЬНОСТИ ЭТАНОЛО-ТОПЛИВНОЙ ЭМУЛЬСИИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ДИЗЕЛЯХ

С.А. Плотников, д.т.н., профессор кафедры, М.В. Смольников, аспирант
Вятский государственный университет, г. Киров
Г.П. Шишкин, к.п.н., доцент кафедры
Кировский государственный медицинский университет, г. Киров

С использованием теории движения дисперсных капель в несущей среде получено аналитическое выражение для расчета стабильности этанола-топливной эмульсии (ЭТЭ) различного дисперсного состава. Результаты аналитического расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными. Расчетным методом определен максимальный размер капель водного раствора этанола ($d = 0,058$ мм) в ЭТЭ, стабильность которой до коалесценции* составляет не менее 60 мин. В результате проведенных исследований разработан метод расчета оптимального состава смесевоего топлива на основе ДТ и этанола с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Рассмотрение вопроса о возможности применения эмульсий этанола и дизельного топлива (ДТ) в качестве смесевоего топлива для дизелей и их влиянии на показатели работы дизеля целесообразно начать с анализа условий создания стабильных эмульсий и их физико-химических свойств.

Эмульсии — термодинамически неустойчивые системы (рис. 1), обладающие значительной свободной энергией. Избыток энергии в поверхностном слое обусловлен наличием поверхностного натяжения вследствие некомпенсированности молекулярных сил сцепления. Поэтому всякое разрушение (образование) тела выражается в образовании (разрушении) новой поверхности разрыва.

Известно, что при смешивании дизельного топлива с этанолом стабильность смеси до коалесценции составляет не более 15 мин. Одним из перспективных направлений увеличения стабильности этанола-топливной эмульсии (ЭТЭ) является применение поверхностно-активных веществ.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают определенными свойствами, молекулярным строением и адсорбционной способностью. Молекулы ПАВ содержат либо один, либо несколько гидрофобных радикалов, которые скапливаются на межфазных поверхностях раздела, изменяя их физико-химические свойства. ПАВ, в зависимости от сферы применения, делятся на три группы: водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые.

При смешивании в ЭТЭ образуются капельки жидкостей разных размеров, которые в зависимости от значения плотности стремятся при расслоении падать вниз или двигаться вверх. Рассмотрим движение капли, состоящей из смеси дистиллированной воды и этанола, в приближении к твердой частице, падающей в ДТ. Движение капли в жидкости хорошо изучено множеством авторов [1–9]. Пусть соотношение дистиллированной воды и этанола будет таким, что $\rho_{ВС} > \rho_{ДТ}$. Здесь $\rho_{ВС}$ — плотность смеси «вода+спирт», $\rho_{ДТ}$ — плотность ДТ. В таком случае капля будет падать в ДТ под действием силы тяжести. Если $\rho_{ВС} < \rho_{ДТ}$ — капля будет всплывать на поверхность, если $\rho_{ВС} = \rho_{ДТ}$ — капля будет находиться в неустойчивом равновесии в объеме ДТ.

Рассмотрим емкость, заполненную эмульсией «ДТ+(дистиллированная вода + этанол)». На рис. 2



Рис. 1. Опытные образцы топлив

* Коалесценция — процесс полного расслоения эмульсии за счет слияния капель дисперсной среды.

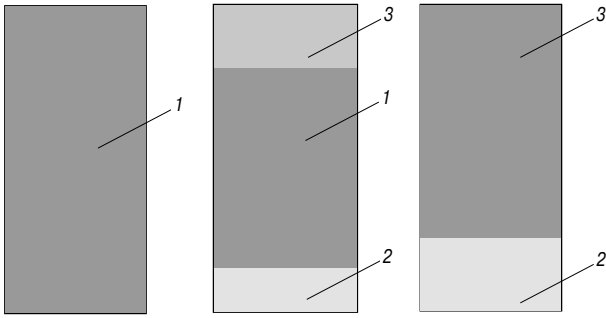


Рис. 2. Три состояния эмульсии во времени:

1 — начальное состояние (однородная эмульсия); 2 — частичное расслоение; 3 — полное расслоение

представлены три возможных состояния эмульсии во времени. Обозначим объемы, соответственно: 1 — V_3 (объем эмульсии); 2 — $V_{\text{вс}}$ (объем смеси дистиллированной воды с этанолом); 3 — $V_{\text{дт}}$ (объем дизельного топлива); V_0 — общий объем смеси.

Будем полагать, что в любой момент времени выполняется равенство:

$$V_{\text{дт}} + V_{\text{вс}} + V_3 = V_0. \quad (1)$$

Это своего рода закон сохранения объемов, но он не всегда работает. Предполагаем, что изменения объемов фаз в эмульсии будут развиваться по экспоненте. Зададим закон изменения объема во времени смеси «дистиллированная вода + этанол», используя величины a , b , c , k_1 , k_2 , k_3 , определяющие скорости изменения вышеуказанных объемов и вычисляющиеся опытным путем:

$$(V_{\text{вс}})'_t = ae^{-k_1 t}. \quad (2)$$

Аналогично запишутся изменения объема ДТ во времени и объема эмульсии.

Запишем уравнение (1) в дифференциальной форме:

$$(V_{\text{вс}})'_t dt + (V_{\text{дт}})'_t dt + (V_3)'_t dt = 0 \quad (3)$$

или

$$ae^{-k_1 t} dt + be^{-k_2 t} dt + ce^{-k_3 t} dt = 0. \quad (4)$$

Интегрируя выражение (4), получим решение:

$$\frac{a}{k_1} - \frac{ae^{-k_1 t}}{k_1} + \frac{b}{k_2} - \frac{be^{-k_2 t}}{k_2} + c \frac{e^{-k_3 t}}{k_3} = 0. \quad (5)$$

При $t = 0$ получим $V_0 = c/k_3$, что соответствует наличию эмульсии во всем объеме. При $t \rightarrow \infty$ получим $V_0 = a/k_1 + b/k_2$, что соответствует полному расслоению. То есть $a/k_1 = V_{\text{вс}}$, $b/k_2 = V_{\text{дт}}$, $V_3 = 0$. Здесь не следует думать, что для полного расслоения эмульсии потребуется бесконечно большое время, а просто достаточно большое время, необходимое для того, чтобы выполнилось неравенство:

$$\frac{a}{k_1} - \frac{ae^{-k_1 t}}{k_1} + \frac{b}{k_2} - \frac{be^{-k_2 t}}{k_2} \gg c \frac{e^{-k_3 t}}{k_3}. \quad (6)$$

Величины a , b , c соответствуют некоторым начальным значениям скорости изменения объема соответствующей фазы, а коэффициенты k_1 , k_2 , k_3 определяют изменения скоростей соответствующих объемов. Размерности величин a , b , c будут определяться в $\text{м}^3/\text{с}$, а коэффициенты k_1 , k_2 , k_3 в с^{-1} . Все величины и коэффициенты следует находить опытным путем. Они будут зависеть от множества факторов: вязкости, плотности, температуры, рода эмульгатора, способа эмульгирования и т. д.

Для выполнения равенства (5) надо полагать, что коэффициенты k_1 , k_2 , k_3 должны быть близки по величине друг другу или (лучше) равны. Но тогда это будет тождество и в любой момент времени сумма фаз будет равна начальному объему v_0 .

Согласно второму закону динамики можно составить дифференциальное уравнение движения капли (шарика) в следующем виде:

$$m \frac{dv}{dt} = mg - F_{\text{тр}} - F_A \quad (7)$$

или

$$\rho_{\text{вс}} \frac{dv}{dt} = Vg(\rho_{\text{вс}} - \rho_{\text{дт}}) - 6\pi\eta r v, \quad (8)$$

где v — объем капли; η — коэффициент динамической вязкости дизельного топлива; r — радиус капли; $\rho_{\text{дт}}$ — плотность дизельного топлива. Уравнение следует считать простым дифференциальным уравнением с разделяющимися переменными. Его частное решение будет иметь вид

$$\begin{aligned} [Vg(\rho_{\text{вс}} - \rho_{\text{дт}}) - 6\pi\eta r v]^{\frac{V\rho_{\text{вс}}}{6\pi\eta r v}} &= \\ = [Vg(\rho_{\text{вс}} - \rho_{\text{дт}})]^{\frac{V\rho_{\text{вс}}}{6\pi\eta r v}} \cdot e^{-t}. \end{aligned} \quad (9)$$

Если время t достаточно велико, правая часть уравнения (9) будет приближенно равна нулю. После преобразований получим известную формулу для равномерного движения капли шарика в вязкой жидкости:

$$v = \frac{2}{9} gr 2 \frac{(\rho_{\text{вс}} - \rho_{\text{дт}})}{\eta}. \quad (10)$$

При выводе формулы (10) предполагалось, что обтекание шарика, состоящего из этанола, жидкостью (ДТ) имеет ламинарный характер. Известно, что характер обтекания (ламинарный или турбулентный) определяется значением числа Рейнольдса.

Для случая мелкодисперсной эмульсии в составе ДТ — 10–15 %, смеси дистиллированной

воды с этанолом — 85–90 %, дифференциальное уравнение (8) примет вид

$$\rho_{\text{вс}} \frac{dv}{dt} = Vg(\rho_{\text{вс}} - \rho_{\text{э}}(t)) - 6\pi\eta(t)rv. \quad (11)$$

Выражение (11) показывает, что плотность и динамическая вязкость эмульсии — есть некоторые функции времени. Естественно предположить, что эти зависимости будут экспоненциальными. По мере выпадения смеси «дистиллированная вода + этанол» в виде капелек, плотность оставшейся эмульсии будет уменьшаться до плотности ДТ вверху, и плотности смеси «дистиллированная вода + этанол» внизу. Аналогично будет изменяться динамическая вязкость эмульсии во времени. Однако без дополнительных исследований неясно, будет ли значение вязкости увеличиваться или уменьшаться.

Зависимость плотности эмульсии от времени по мере расслоения представим в виде

$$\rho_{\text{э}}(t) = \rho_{\text{э0}} \cdot e^{-k_1 t} + \rho_{\text{ДТ}}(1 - e^{-k_2 t}), \quad (12)$$

где $\rho_{\text{э0}}$ — начальная плотность эмульсии; k_1 и k_2 — коэффициенты, определяющие скорость изменения плотности.

Плотность и объем эмульсии будут постепенно уменьшаться по мере выпадения на дно более плотной смеси «дистиллированная вода + этанол». При $t = 0$ получим $\rho_{\text{э}}(0) = \rho_{\text{э0}}$. При $t \rightarrow \infty$ (достаточно большим) получим $\rho_{\text{э}}(\infty) = \rho_{\text{ДТ}}$.

Аналогично для вязкости

$$\eta_{\text{э}}(t) = \eta_{\text{э0}} \cdot e^{-k_3 t} + \eta_{\text{ДТ}}(1 - e^{-k_4 t}). \quad (13)$$

Если вязкость будет возрастать, следует поменять местами $\eta_{\text{э0}}$ и $\eta_{\text{ДТ}}$.

Подставляя выражения (12) и (13) в уравнение (11), получим

$$\rho_{\text{вс}} \frac{dv}{dt} = Vg\{\rho_{\text{вс}} - [\rho_{\text{э0}} \cdot e^{-k_1 t} + \rho_{\text{ДТ}}(1 - e^{-k_2 t})]\} - 6\pi \cdot [\eta_{\text{э0}} \cdot e^{-k_3 t} + \eta_{\text{ДТ}}(1 - e^{-k_4 t})]rv. \quad (14)$$

На участках «равномерного движения» капле смеси в эмульсии получим формулу для скорости оседания капле — стабильности смесевое топлива:

$$v = \frac{Vg\{\rho_{\text{вс}} - [\rho_{\text{э0}} \cdot e^{-k_1 t} + \rho_{\text{ДТ}}(1 - e^{-k_2 t})]\}}{6\pi \cdot [\eta_{\text{э0}} \cdot e^{-k_3 t} + \eta_{\text{ДТ}}(1 - e^{-k_4 t})]r}. \quad (15)$$

Подставляя объем капли $V = 4/3\pi r^3$, окончательно получим

$$v = \frac{2gr^2\{\rho_{\text{вс}} - [\rho_{\text{э0}} \cdot e^{-k_1 t} + \rho_{\text{ДТ}}(1 - e^{-k_2 t})]\}}{9[\eta_{\text{э0}} \cdot e^{-k_3 t} + \eta_{\text{ДТ}}(1 - e^{-k_4 t})]r}. \quad (16)$$

На самом деле мы имеем дело с неравномерным движением, так как $v = f(t)$. И в этом

выражении не учитывается влияние стенок емкости (бака).

Коэффициенты k_1, k_2, k_3 , найденные опытным путем, будут зависеть от множества факторов: вязкости, плотности, температуры, геометрических размеров емкости, рода эмульгатора, способа эмульгирования и т. д.

Сравнение данных аналитического расчета с полученными ранее данными эксперимента (рис. 3) позволяет сделать вывод об их хорошем совпадении. Действительно, принимая диаметр капли около $d = 50\text{--}60$ мкм (механическое эмульгирование), а количество ПАВ в объеме 2–5 %, время до начала коалесценции даже высококонцентрированных ЭТЭ (40 % этанола в эмульсии) составляет 55 минут. Снижение концентрации этанола в ЭТЭ позволяет достичь указанного времени коалесценции при меньшем количестве ПАВ.

Распределение капле по размерам следует нормально-логарифмическому закону: вероятность логарифма доли капле текущего размера характеризуется нормальным распределением. Этот закон установлен теоретически и подтвержден многочисленными экспериментами. Он справедлив для широкого круга дисперсий, получаемых различными способами: как при диспергировании жидкостей и газов, так и при измельчении твердых материалов.

Если использовать радиус капли в качестве аргумента, то нормальное логарифмическое распределение по размерам будет иметь вид

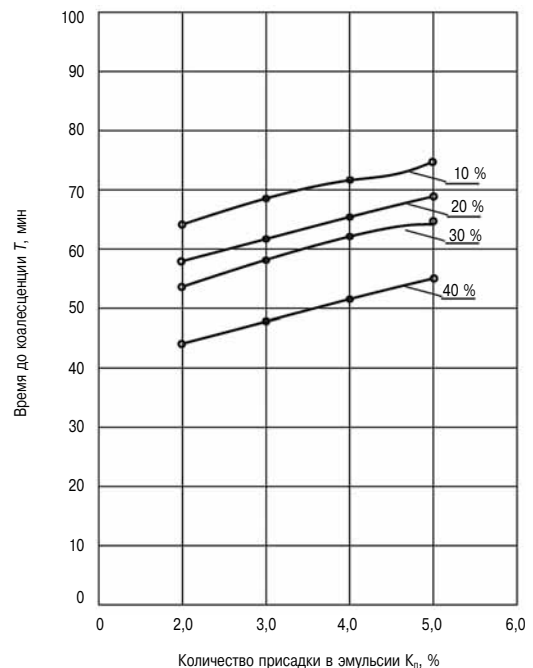


Рис. 3. Стабильность ЭТЭ с добавкой ингибитора коррозии алкенилсукцинимид мочевины СИМ

$$n(\ln(r)) = \frac{N_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} re^{-\frac{\ln\left(\frac{r}{r_{cp}}\right)^2}{2\sigma^2}}, \quad (17)$$

где n — количество капель смеси в дизельном топливе радиуса r ; N_0 — общее число капель; r_{cp} — средний размер капель; σ — среднее квадратическое отклонение, определяющее рассеяние капель по размеру.

Анализ полученных данных показывает, что размер 90 % капель воды, являющихся дисперсной фазой, даже после трех месяцев хранения эмульсии составляет 3 мкм и менее, при этом капли с диаметром более 6 мкм в эмульгированном топливе практически отсутствуют.

Вычислим максимальный размер капель, время осаждения которых на дно топливного бака составляет примерно 60 минут.

Используем формулу Рыбчинского–Адамара, учитывающую свойства капель водно-спиртовой смеси. При $\mu_{вс} \gg \mu_{дт}$ формула Рыбчинского–Адамара переходит в формулу Стокса. Сравнивая обе формулы, находим:

$$\frac{v}{v_{ст}} = 3 \frac{\mu_{дт} + \mu_{вс}}{2\mu_{дт} + 3\mu_{вс}} > 1. \quad (18)$$

Этот результат означает, что благодаря подвижности поверхности раздела градиенты скоростей, существующие в жидкости, меньше градиентов скоростей при твердой границе раздела. Это также означает, что жидкая капля падает быстрее, чем твердый шарик того же размера.

Рассчитаем максимальный размер капель водно-спиртовой смеси, способных осаждаться на дно топливного бака за 60 минут при уровне топлива в баке 0,3 метра.

Из формулы Рыбчинского–Адамара получим расчетную формулу для радиуса капли:

$$r = \sqrt{\frac{3\mu_{дт}(2\mu_{дт} + 3\mu_{вс})h}{2(\rho_{вс} - \rho_{дт})\gamma(\mu_{дт} + \mu_{вс})}}. \quad (19)$$

Результат расчета составляет $r = 0,029$ мм.

Проведенные теоретические исследования по нахождению зависимости скорости коалесценции новых ЭТЭ с присадками подтвердили возможность использования ЭТЭ для дизельных ДВС и позволили сформулировать следующие выводы.

1. Получено аналитическое выражение для расчета стабильности ЭТЭ различного дисперсного состава.

2. Данные аналитического расчета хорошо согласуются с полученными ранее данными эксперимента.

3. Расчетным методом определен размер капель ЭТЭ ($d = 0,058$ мм), время осаждения которых на дно топливного бака составляет 60 минут.

4. В результате проведенных исследований разработан метод аналитического расчета оптимального состава смесового топлива на основе ДТ и этанола с улучшенными эксплуатационными свойствами [11, 12].

Литература

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. — М.: Наука, 1978. — 368 с.

2. Иванов В.М. Топливные эмульсии. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 301 с.

3. Плотников С.А., Смольников М.В. Создание новых видов альтернативных топлив на основе этанола. Общество, Наука, Инновации. (НПК-2016) [Электронный ресурс] // Всерос. ежегод. науч.-практ. конф.: сб. статей, 18–29 апреля 2016 г. / Вят. гос. ун-т. — Киров, 2016. — С. 1358–1362.

4. Плотников С.А., Смольников М.В. Исследование показателей работы дизеля 4ЧН11/12,5, работающего на этанолсодержащем топливе. Будущее технической науки: сборник материалов XVI Международной молодежной науч.-техн. конф.; НГТУ им. Р.Е. Алексеева. — Нижний Новгород, 2017. — 409–410 с.

5. Плотников С.А., Карташевич А.Н., Смольников М.В. Исследование свойств новых топлив на основе этанола // Вестник Белорусской государственной сельскохозяйственной академии. — 2017. — № 1. — С. 114–117.

6. Плотников С.А., Карташевич А.Н., Смольников М.В., Бирюков А.Л. Модернизация системы питания тракторного дизеля 4ЧН11/12,5 для работы на этанола-топливной эмульсии // Молочнохозяйственный вестник. — 2017. — № 2 (26). — С. 110–118.

7. Плотников С.А., Смольников М.В. Оценка экологической эффективности применения этанола в качестве альтернативного топлива. Актуальные направления научных исследований XXI века: Теория и практика // Сб. науч. тр. по мат. заоч. науч.-практ. конф. — Воронеж: ООО ИПЦ «Научная книга», 2015. — № 4. — Ч. 1 (15–1). — С. 93–97.

8. Плотников С.А., Карташевич А.Н., Смольников М.В. Исследование энергетических показателей трактора Беларус-922 при работе на топливе с добавками этанола. Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. — Нижний Новгород, 2018. — № 1 (120). — С. 223–228.

9. Плотников С.А., Малышкин П.Ю., Смольников М.В. Определение токсичности и дымности дизеля 4ЧН11/12,5 при работе на этанолсодержащем топливе // Транспортные системы. — 2018. — № 2 (8). — С. 12–18.

10. Патент РФ № 2637904, МКИ7B01F 7/24. Смеситель топлив / Плотников С.А., Карташевич А.Н., Смольников М.В., Черемисинов П.Н., Мельников К.П.

11. Патент РФ № 2629021, МКИ7C10L 10/08, 1/32, 1/182, 1/222, 1/30. Топливная композиция / Плотников С.А., Сальников Д.В., Смольников М.В., Черемисинов П.Н.

12. Патент РФ № 2642078 МКИ7C10L 1/32, 1/16. Топливная эмульсия / Плотников С.А., Карташевич А.Н., Смольников М.В.