

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ ВОДОТОПЛИВНОЙ ЭМУЛЬСИИ

VANDENS IR DEGALŲ EMULSIJOS STRUKTŪROS VALDYMAS

Али М. А. Атия, Алексей Рэмович Кульчицкий,

Владимирский Государственный университет, г. Владимир, Россия,
ark6975@mail.ru.

Gauta 2012-04-30, pateikta spaudai 2012-09-07

Процесс эмульгирования – получение смеси нерастворимых друг в друге жидкостей – играет важную роль в разных отраслях промышленности: пищевой, фармацевтической, косметической, нефтяной. Одним из наиболее перспективных способов приготовления эмульсии является мембранное эмульгирование. При этом в случае приготовления водотопливной эмульсии (ВТЭ) дисперсная фаза (вода) перемещается под невысоким давлением (немного больше капиллярного давления) через поры мембраны (размером в несколько микрометров); образующиеся капли на выходе сносятся с поверхности мембраны потоком дисперсной среды (топливом). При определённых условиях мембранное эмульгирование способствует приготовлению монодисперсной эмульсии с наименьшим средним размером капель и минимальным потреблением энергии по сравнению с другими способами (ультразвуковыми и гомогенизаторами высокого давления).

Стабильность эмульсии достигается применением поверхностно-активных веществ (ПАВ или эмульгаторов), снижающих межфазное поверхностное натяжение жидкостей, предотвращая тем самым возможность перемещения слоев одной жидкости относительно другой. Гидрофобные ПАВ как эфиры сорбитов (спан'ы) всегда используются при приготовлении эмульсии воды в масле (в том числе для получения ВТЭ). Однако, чтобы оптимизировать стабильность и уровень дисперсности, применяются смеси эмульгаторы из спан'ов и эфиров полиоксиэтиленовой жирной кислоты (твин'ов – гидрофильные ПАВ).

В настоящей работе, во-первых, представлены результаты анализа особенностей мембранного эмульгирования с целью определения его закономерностей. Во-вторых, приведены результаты экспериментов при подготовке ВТЭ. Структура приготовленной эмульсии определялась по среднему размеру и распределению капель воды в эмульсии с помощью динамического рассеяния лазерного света и оптического микроскопа. Для обеспечения устойчивости ВТЭ использовались смеси эмульгаторов спан-60 и твин-60.

Водотопливная эмульсия, смесовый эмульгатор, мембранное эмульгирование

Введение

Необходимость решения проблемы сокращения запасов невозобновляемых природных ресурсов, а также проблемы загрязнения окружающей среды обусловило применение различных альтернативных топлив. Одним из видов последних являются водотопливные эмульсии. Однако результаты применения таких эмульсий далеко не всегда воспроизводятся, что обусловлено учетом их структуры (морфологии).

Состояние вопроса

В настоящее время эмульсионные составы широко применяются в различных отраслях современной промышленности (пищевой, фармацевтической, косметической, нефтяной). Процесс, в результате которого осуществляется приготовление эмульсии (дисперсия из двух нерастворимых жидкостей в виде мелких капель – дисперсная фаза в дисперсной среде) называется эмульгированием. Основными задачами процесса эмульгирования являются достаточная стабильность (насколько две жидкости вполне или частично не расслаиваются) и характеристики дисперсности (средний размер и распределение по размерам). Первая задача решается применением поверхностно-активных веществ (ПАВ или эмульгаторов), снижающих межфазное поверхностное натяжение жидкостей, предотвращая тем самым возможность перемещения слоев одной жидкости относительно другой, а вторая – соответствующей технологией (в том числе – оборудованием) приготовления эмульсии. Одним из представителей такого оборудования являются микропоры (другие названия – микроканалы или микромембраны), позволяющие получать тонкодисперсные и практически однородные эмульсии.

Приготовленная эмульсия характеризуется такими параметрами, как морфологический тип и распределение по размерам. Например, при приготовлении эмульсии из воды и масла (или топлива) существуют следующие морфологические типы эмульсии в зависимости от структуры (Рис. 1 [1]), включая:

ВМ-эмульсия (вода как дисперсная фаза в масле – дисперсной среде);
МВ-эмульсия (масло как дисперсная фаза в воде – дисперсной среде);
множественная (многократная) эмульсия (ВМВ-эмульсия воды в масле в воде или МВМ-эмульсия масла в воде в масле).

Определённая морфология эмульсии характеризуется измерением среднего размера и распределения разных размеров капель дисперсной фазы.

Существуют разные виды распределения по размерам; самым качественным является монодисперсное (однородное) распределение, отражая наименьшую разность между размерами и наивысшую степень гомогенизации приготовленной эмульсии (Рис. 2).

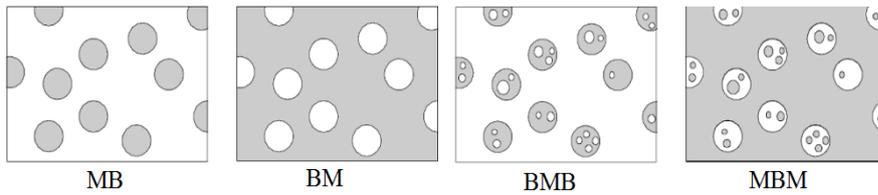


Рис. 1. Виды морфологии эмульсии.
1 pav. Emulsijos morfologijos būdai.

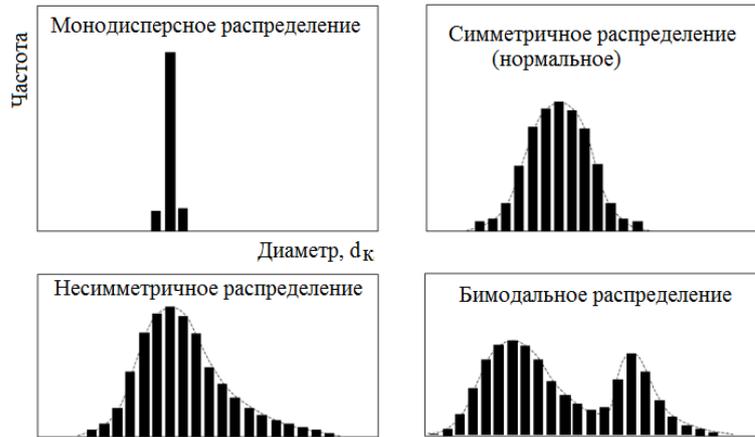


Рис. 2. Виды распределения по размерам дисперсной фазы в эмульсиях
2 pav. Emulsijos dispersinės fazės pasiskirstymas pagal dydžius

Основным принципом производства эмульсии (в том числе ВТЭ) является обеспечение высокого напряжения сдвига в дисперсной среде для деформации и разрушения крупных капель, что может быть реализовано в установках, основанных на различных принципах функционирования [2]. С точки зрения требуемой энергии и управления качеством приготовленной эмульсии, самой простой методикой приготовления качественной эмульсии является мембранное эмульгирование за счет применения микропор (микроканалов или микромембран).

При применении микропор дисперсная фаза перемещается под невысоким давлением (больше капиллярного давления) через тонкий переход или отверстия мембраны (размером в несколько микрометров); образуемые капли (воды) за переходом сносятся с поверхности мембраны потоком дисперсной среды (топливом) (Рис. 3).

Поскольку вода в дизельном топливе не растворяется, то их смесь может существовать только в виде водотопливной эмульсии, при этом вода представляет собой дисперсную фазу, а топливо – дисперсную среду. Недостаток такой эмульсии – это агломерирование капель воды с последующим их оседанием в связи с различием плотностей обоих компонентов (что вызывает расслоение эмульсии). Указанная проблема

решается применением поверхностно-активного вещества (ПАВ) – эмульгатора. Принцип действия эмульгатора заключается в снижении межфазного поверхностного натяжения жидкостей, предотвращая тем самым возможность перемещения слоев одной жидкости относительно другой (т.е. препятствует расслоению эмульсии), что способствует образованию эмульсии с меньшим размером капель и стабилизации дисперсной фазы.

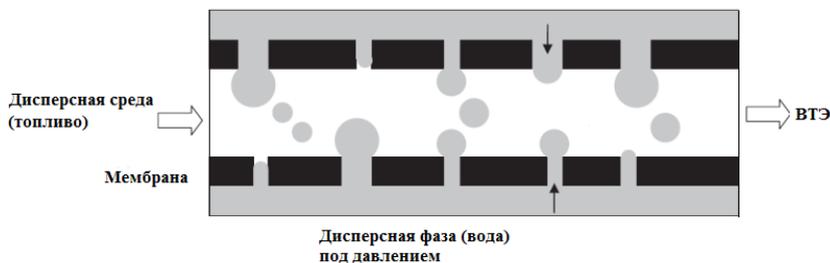


Рис. 3. Приготовление водотопливной эмульсии применением микропор
3 pav. Vandens ir degalų emulsijos paruošimas panaudojus mikroporas

Эмульгатор содержит два компонента: добавляемое к воде гидрофильное вещество и добавляемое к дизельному топливу гидрофобное (липофильное); в дальнейшем вода и топливо (каждое в соединении с упомянутыми веществами) смешиваются для получения эмульсии. Соотношение между двумя веществами (или растворимостями эмульгатора в воде и топливе) отражается гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ); его величина для ВТЭ находится в диапазоне 3...8 единиц. Существуют два типа ПАВ: первый основан на химических материалах – синтетические ПАВ, а второй – на биологических материалах – биологические ПАВ [3]. При этом биологические ПАВ менее токсичны в связи с отсутствием в их молекулярной структуре азота, серы и ароматических колец.

Биологические эмульгаторы, основанные на алифатических углеводородах, называются твин'ами (их ГЛБ > 14) – это гидрофильные вещества; они используются при приготовлении МВ-эмульсии. Биологические эмульгаторы, основанные на сложных эфирах и жирных кислотах, носят название спан'ы (их ГЛБ < 5) – это липофильные вещества; они используются при приготовлении ВМ-эмульсии, аналогичные ВТЭ. При этом твёрдые спан'ы, имеющие длинноцепочечную структуру, приводят (по сравнению с жидкими спан'ами) к образованию более стабильной эмульсии при высоком содержании воды. При малом содержании воды они же обеспечивают более высокую дисперсность эмульсии. Но высокий уровень межмолекулярного взаимодействия у твёрдых спан'ов способствует образованию конденсированных монослоев при температуре эмульсии 22...42 °С [4]. Установлено, что синергитический эффект применения смеси из твин'ов и спан'ов лучше, чем использование одного вещества с эквивалентной величиной ГЛБ [5].

Что касается методики добавления компонентов смесового эмульгатора, содержащего два компонента (гидрофильный и гидрофобный эмульгаторы), то существуют три способа [6,7];

добавление смесового эмульгатора к дисперсной фазе;

добавление смесового эмульгатора к дисперсной среде;

добавление соответствующих частей эмульгатора к более растворимой жидкости (например, для приготовления ВТЭ гидрофильная часть добавляется к воде, а гидрофобная часть к дизельному топливу).

Поскольку главный компонент смесового эмульгатора более растворяется в дисперсной среде, добавление смесового эмульгатора к дисперсной фазе не приводит к образованию стабильной эмульсии, а третий способ обеспечивает образование эмульсии с меньшим размером капель воды по сравнению со вторым способом [7]. Подобным образом при мембранном эмульгировании, лучшие результаты ожидаются, если мембрана является гидрофобной (её материал не смочен водой). Однако, можно использовать гидрофильную мембрану после переобработки на гидрофобную поверхность по погружению или отмачиванию гидрофильной мембраны в гидрофобный реагент, как толуол, силан, и силиконовая смола [8]. Самый простой способ обработки гидрофильной мембраны для приготовления ВТЭ – предварительное смачивание мембраны дисперсной средой (топливом) [9].

Цель исследования:

Определение закономерностей приготовления эмульсий посредством мембранного эмульгирования.

Получение устойчивой водотопливной эмульсии применением мембранного эмульгирования.

Методика испытаний и использованные средства измерения

Работа включает две части: теоретическую и экспериментальную. В теоретической части проведён аналитический анализ мембранного эмульгирования, а экспериментальная часть посвящена результатам процесса приготовления ВТЭ на основе мембраны. Процесс приготовления ВТЭ был реализован на экспериментальной установке мембранного эмульгирования, созданной на фирме “Владисарт”, г. Владимир (Рис. 4).

При подготовке эмульсии кроме исходных переменных (таких как содержание дисперсной фазы и эмульгатора) существуют еще два важных параметра: средний размер и распределение по размерам капель дисперсной фазы. Эти параметры измерены визуально с помощью оптического микроскопа и оборудования с динамическим рассеиванием лазерного света. В данной работе структура приготовленной эмульсии определена с помощью микроскопа МИКРОМЕД 3-20 с видеоокуляром DCM-510 (производство КНР), а средний размер капель и их распределение по размерам определены на анализаторе размеров частиц Horiba LB-550 (производство Японии).

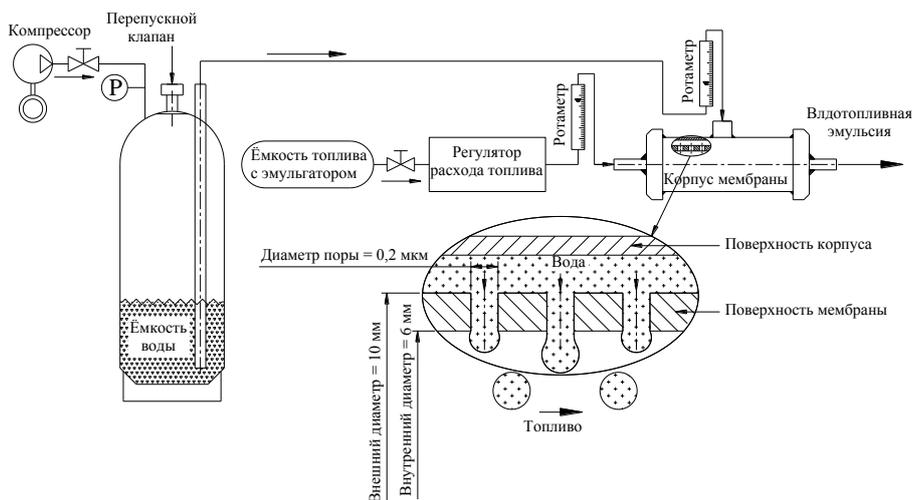


Рис. 4. Экспериментальная установка приготовления ВТЭ
4 pav. Eksperimentinė įranga vandens ir degalų emulsija ruošti

Степень дисперсности эмульсии определена по коэффициенту дисперсности δ , который показывает степень однородности размеров образованных капель:

$$\delta = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (1)$$

где D_{90} , D_{50} и D_{10} - диаметры капель, соответствующие 90, 50 и 10 об.% на интегральной кривой распределения по размерам. Чем меньше величина δ , тем уже распределение по размерам; при этом если δ менее 0,5, то эмульсия считается монодисперсной.

Основные результаты и обсуждение

Методика мембранного эмульгирования даёт возможность управлять размером капель эмульсии, их дисперсностью и распределением по размерам в зависимости от мембранных свойств (размера пор, распределения по размерам пор и смачивающих характеристик), рабочих параметров (трансмембранного давления и скорости поперечного потока) и характеристики компонентов эмульсии (дисперсионной фазы, дисперсионной среды и эмульгатора) [10].

1. Мембранные свойства

Материал мембран является достаточно эффективным, если не смачивается дисперсной фазой, при этом существует большая возможность отделения образуемых капель от поверхности, обеспечивая образование мелких капель с однородным распределением размеров.

Диаметр цилиндрических микропор варьируется в пределах от 0,5 до 30 мкм с малой пористостью, что предотвращает коалицию образованных крупных капель. При этом средний диаметр (x_{32}) увеличивается с размером пор мембраны (d_p) по линейной зависимости ($x_{32} = cd_p$, где $c = 3 \dots 30$).

Конфигурация отверстий мембран. Могут использоваться разные конфигурации мембранных пор, включая круглые, квадратной и щелевой. При этом применение щелевых мембран способствует приготовлению наиболее монодисперсной эмульсии [11].

Пористость мембран. Необходимым условием образования монодисперсной эмульсии является однородность размеров каналов мембраны [11]. Пористость мембраны определяется отношением площади поперечного сечения всех каналов к площади мембраны. Пористость более 50% приводит к контакту соседних образуемых капель.

2. Рабочие параметры

Скорость поперечного потока (или напряжения сдвига). Образованные капли за мембраной отделяются под воздействием сдвигового напряжения дисперсной среды (непрерывной фазы). При этом размер капель снижается с увеличением напряжения сдвига.

Трансмембранное давление (ΔP_{tm}) обеспечивает проникновение дисперсной фазы через мембрану в дисперсную среду. Увеличение трансмембранного давления приводит к увеличению потока дисперсной фазы через мембраны, но средний размер образуемых капель имеет тенденцию к увеличению за счёт повышенного слияния капель перед поверхностью, при этом распределение по размерам ухудшается.

3. Фазовые свойства

Тип и содержание эмульгатора влияют на стабильность эмульсии снижением межфазного натяжения между двумя жидкостями (топливо и вода). Повышение содержания эмульгатора приводит к снижению межфазного натяжения (для ВТЭ с 50 - до 1...10 мН/м) до критической точки, при которой его дополнительное добавление не приводит к значительному изменению межфазного натяжения и размера капель.

Вязкость дисперсной фазы. Согласно закону Дарси, величина потока дисперсной фазы обратно-пропорциональна вязкости дисперсной фазы: при высокой вязкости поток уменьшается, и соответственно размер капель увеличивается относительно размера микропор [10]. При увеличении относительной вязкости дисперсной фазы к дисперсной среде размер капель уменьшается.

Содержание дисперсной фазы. Повышение содержания воды (или трансмембранного давления) в ВТЭ приводит к возрастанию среднего диаметра капель.

При анализе процесса мембранного эмульгирования в зависимости от мембранных свойств, рабочих параметров и характеристик компонентов эмульсии используются следующие уравнения.

Приложенное мембранное давление, необходимое для течения дисперсной фазы, может оцениваться по капиллярному давлению (P_{cap}):

$$P_{crit} = P_{cap} = 4\gamma \cos \theta / d_p \quad (2)$$

где P_{crit} – критическое давление, γ – межфазное натяжение ВТЭ, θ – контактный угол дисперсной фазы с мембранной поверхностью, d_p – средний диаметр поры.

Трансмембранное давление (ΔP_{tm}) заставляет проникать дисперсную фазу через мембрану в непрерывную среду:

$$\Delta P_{tm} = P_d - (P_{c,in} + P_{c,out}) / 2 \quad (3)$$

где $P_{c,in}$ и $P_{c,out}$ – давления непрерывной фазы при входе и выходе, соответственно, и P_d – давление дисперсной фазы. Это значит, что величина ΔP_{tm} должна быть больше критического давления.

Падение давления через поры мембраны (формула Фаннинга):

$$\Delta P_{ch} = 4f(\rho_d V_d^2 / 2)(l_{ch} / d_p) \quad (4)$$

где f – коэффициент трения Фаннинга, зависящий от скорости дисперсной фазы (V_d) через длину канала (l_{ch} – или толщина мембраны) и так типа течения: турбулентного или ламинарного (определяется числом Рейнольдса; $R_{e,c} = \rho_c V_c d_m / \mu_c$). Также возможно применение другой формулы:

$$\Delta P_{ch} = 32V_d l_{ch} \mu_d / (\rho_d d_p^2) \quad (5)$$

где μ_d – вязкость дисперсной фазы, μ_c и ρ_c – вязкость и плотность дисперсной среды, соответственно.

Диаметр капель:

$$d_k = \sqrt{\gamma d_p / (3k_c \tau_w)} \quad (6)$$

где k_c – постоянная величина = 1,7; τ_w – напряжение сдвига на стенке мембраны $\tau_w = \rho_c V_c^2 d_m / (8l_m)$, где l_m – длина трубчатой мембраны.

Поток дисперсной фазы (J_d) связан с трансмембранным давлением по закону Дарси:

$$J_d = K \Delta P_m / (\mu_d l_{ch}) \quad (7)$$

где K – мембранная проницаемость. В случае числа n однородных мембранных пор, имеющих средний диаметр d_p , мембранная проницаемость вычисляется по формуле Хагена-Пуазейля: $K = nd_p^2 / 32\pi$

Безразмерное капиллярное число C_a – это характерное число обозначает отношение вязких сил к капиллярным выражено формулой:

$$C_a = \mu_c V_c / \gamma \quad (8)$$

Например, если у нас трубчатая мембрана с размером пор 0,45 мкм, внутренним диаметром трубки 6 мм, длиной трубки 0,22 м и пористостью 50% при числе Рейнольдса воды 0,001, межфазном натяжении 10 мН/м, то получим результаты, представленные на Рис. 5, а при изменении величины межфазного натяжения - на Рис. 6.

Следует отметить, что при постоянном расходе воды увеличение скорости потока топлива приводит к значительному снижению среднего размера капель воды из-за ускорения отщепления образуемых капель в результате роста τ_w . Вначале этот эффект сильный при небольшой величине τ_w (несколько паскалей); затем, при повышении степени турбулентности потока топлива, эффект ослабевает. В то же время, увеличение скорости потока топлива означает повышение доли топлива, приводя к уменьшению размеров капель воды (см. рис.4).

Эффект изменения расхода воды при постоянном расходе топлива оказал сильное влияние относительно изменения содержания воды (увеличение скорости протекания воды через мембрану приводит к росту содержания воды). Однако, величина сдвигового напряжения не изменяется, поэтому ожидаемый размер капель тоже не изменяется.

Для указанных данных, безразмерное капиллярное число (C_a) повышается (от 0,07 до 0,7) в результате увеличения скорости топлива. Если величина $C_a \geq 0,5$, то дальнейшее добавление эмульгатора не оказывает влияния на размер капель воды [4].

В процессе эмульгирования, наличие эмульгатора отражается величиной межфазного натяжения (γ) (см. Рис. 6). При увеличении значения γ от 1 до 5 средний размер капель резко снижается, а параметр C_a интенсивно растёт. Дальнейшее увеличение параметра γ оказывает незначительное влияние на размер капель; интенсивность роста параметра C_a также

уменьшается. В случае значения $C_a \geq 0,5$ эмульсия монодисперсна и отличается малым размером капель воды.

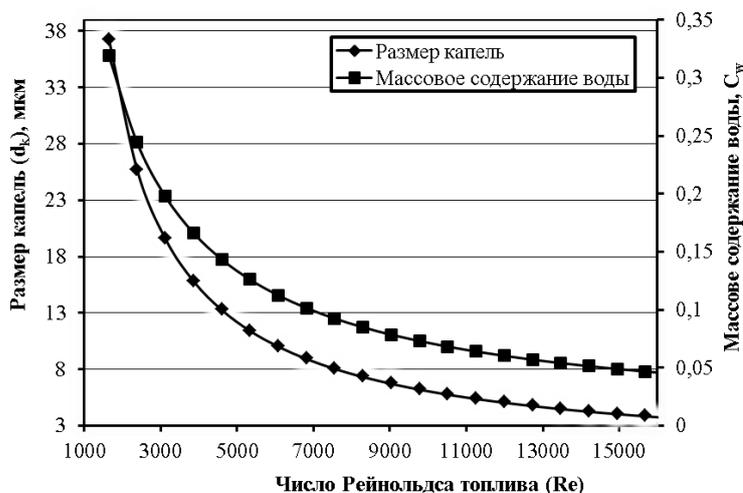


Рис. 5. Изменение содержания воды и размера образуемых капель в зависимости от числа Рейнольдса топлива (расчетное определение)

5 pav. Vandens kiekio ir susidarantių lašelių dydžio pokytis priklausomai nuo degalų Reinoldso skaičiaus (nustatyta skaičiavimo būdu)

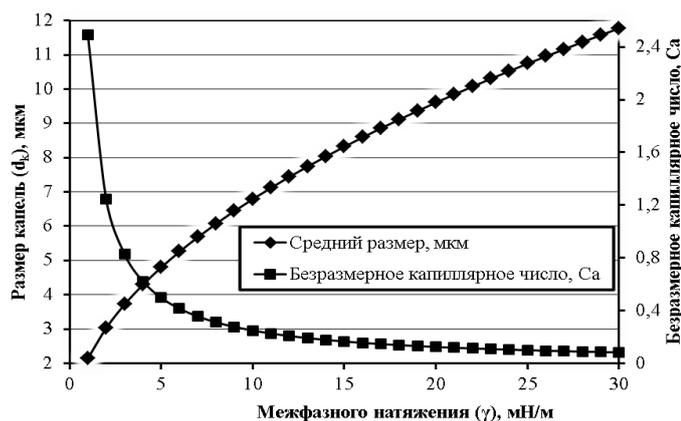


Рис. 6. Изменение среднего размера капель воды и безразмерного капиллярного числа в зависимости от величины межфазного натяжения (указанный расчёт выполнен при числе Рейнольдса топлива 6000 и массовом содержании воды 0,15 применением мембраны с диаметром пор 0,45 мкм.)

6 pav. Vandens lašelių vidutinio dydžio ir bedimensinio kapiliarinio skaičiaus pokytis priklausomai nuo tarpfazinės įtampos dydžio (nurodyti apskaičiavimai atlikti esant degalų Reinoldso skaičiui 6000 ir masiniam vandens kiekiui 0,15 panaudojus 0,45 mkm skersmens porų membraną).

Теоретический анализ показал возможность приготовления эмульсии мембраной при низком давлении дисперсной фазы (воды) и турбулентном потоке топлива. На первом этапе работы предложено выполнение всех экспериментов при ламинарном состоянии.

Для получения стабильной ВТЭ были использованы твердый спан-60 (ГЛБ=4,7) и жидкий твин-60 (ГЛБ=14,9). Поскольку спан-60 не растворяется в воде и, более того, при нормальной температуре является твёрдым веществом, то приготовление стабильной эмульсии возможно при следующей последовательности действий: добавление определённого количества эмульгатора в дизельное топливо, нагрев смеси до полного плавления спан-60, перемешивание, смешение с водой, протекающей через поры мембраны. В работе [5] эмульсию готовили аналогичным методом: перемешивали масло, спан-60 и воду механическим гомогенизатором Ultraturrax T-25 при температуре 60 °С, затем приготовленная эмульсия охлаждалась до нормальной температуры (20 °С).

Приготовлены разные ВТЭ с содержанием воды до 50% с применением керамической цилиндрической мембраны (с размером пор 0,2 мкм, длиной трубки 22 см, внутренним диаметром трубки 6 мм, внешнем диаметром трубки 10 мм, и пористостью 50%).

Получено симметричное (нормальное) распределение капель воды с величиной $\delta \approx 0,9$ ($D_{90} = 1,3$, $D_{50} = 0,8228$ и $D_{10} = 0,5469$ мкм). Течение топлива внутри цилиндрической мембраной было ламинарным (во всех экспериментах число Рейнолдса не превышает 800), но распределение по размерам не показало несимметричность относительно средней величины. Это означает, что при улучшении динамики течения топлива до высокой турбулентности эмульсия будет монодисперсной с малым размером (при числе Рейнольдса более 5000 размер капель становится равным высоте примембранного слоя [11]).

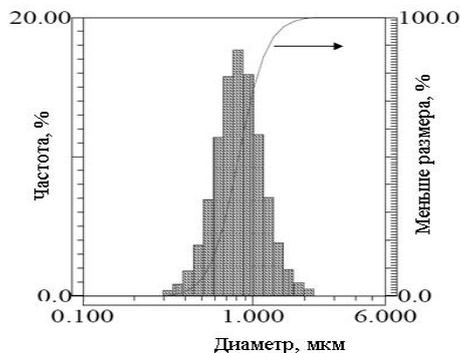


Рис. 7. Анализ распределения по размерам капель воды в ВТЭ через 10 дней после ее получения (расход ВТЭ 0,46 л/м, расход воды 0,16 л/м (объёмное содержание воды 34,8%; 1% смесового эмульгатора с ГЛБ = 7)

7 pav. Vandens lašelių pasiskirstymo pagal dydžius analizė praėjus 10 dienų nuo emulsijos pagaminimo (vandens ir degalų emulsijos sąnaudos 0,46 l/m, vandens sąnaudos 0,16 l/m (tūrinis vandens kiekis 34,8%; 1% maišymo emulgatoriaus su ГЛБ=7)

Кроме того, для всех полученных ВТЭ была произведена оценка их вязкости - параметра, оказывающего большое влияние на процесс распыливания топлива в камере сгорания двигателя. Увеличение содержания воды в эмульсии приводит к значительному повышению вязкости приготовленной эмульсии из-за значительного влияния гидродинамического взаимодействия между каплями воды в топливе, повышая коэффициент внутреннего трения и изменяя структуру ВТЭ (Рис. 8).

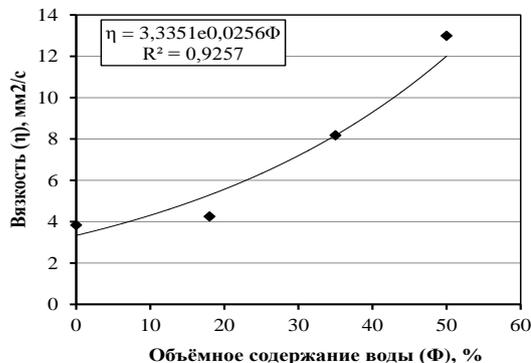


Рис. 8. Изменение вязкости приготовленных ВТЭ в зависимости от объемного содержания воды (измерение выполнено при температуре 18 °С)
8 pav. Paruoštų vandens ir degalų emulsijų klampos pokytis priklausomai nuo tūrinio vandens kiekio (matavimai atlikti esant temperatūrai 18 °С)

Выводы

Технология получения водо-топливных эмульсий (ВТЭ) на основе мембранного эмульгирования отличается от других методов наименьшими энергозатратами.

Характеристики ВТЭ при применении мембранного эмульгирования определяются следующим изменением основных параметров:

Чем меньше межфазное натяжение (зависящее от типа эмульгатора), тем выше однородность эмульсии и тем меньше средний размер капель воды в эмульсии.

Увеличение скорости потока топлива (т.е. увеличение степени турбулентности) приводит к повышению однородности эмульсии, снижению среднего размера капель воды и снижению содержания воды; повышение скорости потока воды (с целью увеличения ее содержания) оказывает значительно меньшее влияние на качество ВТЭ;

Чем больше скорость потока воды, тем больше ее содержание в эмульсии и тем крупнее капли воды;

С увеличением содержания воды вязкость ВТЭ экспоненциально повышается.

Отработана технология получения эмульсия воды в дизельном топливе на основе мембранного эмульгирования; получены ВТЭ

стабилизированные смесовым эмульгатором из спан'60 и тивн'60 со средним размером капель воды от 0,5 до 2,5 мкм и коэффициентом дисперсности от 0,9 до 1,5 с симметричным (нормальным) распределением капель по размерам.

Библиографический список

1. Pena, A.A., "Dynamic aspects of emulsion stability", Ph.D thesis, Rice University, Houston, Texas, 2003.
2. Аття, А. М. А., "Особенности подготовки водо-топливных эмульсий на основе легких топлив", Фундаментальные исследования, № 8, стр. 706-709, 2011
3. Lima, A. V., Alegre, R. M., "Evaluation of emulsifier stability of biosurfactant produced by *saccharomyces lipolytica* CCT-0913", Brazilian archives of biology and technology, Vol. 52, No. 2, PP. 285-290, 2009.
4. Lepercq-Bost, E., Giorgi, M.-L., Isambert, A., Arnaud, C., "Use of the capillary number for the prediction of droplet size in membrane emulsification", Journal of Membrane Science, Vol. 314, PP. 76-89, 2008.
5. Peltonen L, Hirvonen J, Yliruusi, J., "The behavior of sorbitan surfactants at the water–oil interface: straight-chained hydrocarbons from pentane to dodecane as an oil phase", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 240, P. 272-276, 2001.
6. Lif, A., Holmberg, K., "Water-in-diesel emulsions and related systems", Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 123, No. 126, PP. 231-239, 2006.
7. Lin, T.J., "Effect of Initial Surfactant Locations on the Viscosity of Emulsions", J. Soc. Cosmetic Chemists, 19, 683-697 (Sept. 16, 1968).
8. Porrás, M., Solans, C., Gonzalez, C., Gutierrez, J.M., "Properties of water-in-oil (W/O) nano-emulsions prepared by a low-energy emulsification method", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 324, P. 182-188, 2008.
9. Cheng, C.-J., Chu, L.-Y., Xie, R., "Preparation of highly monodisperse W/O emulsions with hydrophobically modified SPG membranes", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 300, PP. 375-382, 2006.
10. Charcosset, C., Limayem, I., Fessi, H., "The membrane emulsification process - a review", Society of chemical industry, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 79, PP. 209-218, 2004.
11. Седышева С. А., "Разработка технологии эмульгирования жидкостей с применением керамических мембран", Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности № 05.17.18. - Мембраны и мембранная технология, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 2011.

12. Kobayashi, I., Umera, K., Nakajima, M., "Recent Developments in Producing Monodisperse Emulsions Using Straight-Through Microchannel Array Devices", Ch. 8 from "Emulsion Science and Technology; Edited by Tharwat F. Tadros", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009 (ISBN: 978-3-527-32525-2).
13. Kumar, M.S., Kerihuel, A., Bellettre, J., Tazerout, M., "Effect of water and methanol fractions on the performance of a CI engine using animal fat emulsions as fuel", Proceedings of the institution of Mechanical Engineers (IMEchE) Part A: J. Power and Energy, Vol. 219, P. 583-592, 2005.
14. Subramanian, K.A., "A comparison of water-diesel emulsion and timed injection of water into the intake manifold of a diesel engine for simultaneous control of NO and smoke emissions", Energy Conversion and Management, Vol. 52, P. 849-857, 2011.

Ali M.A. Attia, Alexey R. Kulchitskiy

VANDENS IR DEGALŲ EMULSIJOS STRUKTŪROS VALDYMAS

Santrauka

Emulsijos gavybos procesas (gavimas dispersinės būklės mišinio iš dviejų nesimaišančių skysčių) turi svarbią reikšmę įvairiose gamybos srityse (maisto, farmacijos, kosmetikos, ir degalų gamybos pramonėje). Vienas pažangiausių metodų, naudojamų emusijų gamyboje, yra membraninis emulsifikavimas. Šiuo atveju, ruošiant vandens-degaluose emulsiją (WFE), dispersinė fazė (vanduo), esant slėgiui truputį didesniau už kapiliarinį slėgį, prasiskverbia pro membranines poras suformuodamas vandens lašelius prisiskindančioje membranos pusėje; po to šie vandens lašeliai yra paimami nuo membranos paviršiaus nepertraukiama skysta faze (degalais). Esant specifinėms gamybos sąlygoms, šis metodas turi geresnes galimybes suformuoti monodispersinę mažesnio lašelio dydžio emulsiją panaudojant mažiau energijos palyginti su kitais metodais (ultragarsinis ir didelio slėgio homogenizatorius).

Emulsijos stabilumas pasiekiamas paviršiumi-aktyvias medžiagas (emulgatorius) sumažinančias paviršinių įtempimą tarp dviejų skysčių ir, tokiu būdu, nesuteikdamas galimybės skystiems sluoksniams tekėti atskirai vienas kito atžvilgiu. Lipofilinės paviršinio aktyvumo medžiagos, pavyzdžiui, specialūs esteriai gali būti naudojami kaip vandens-aliejinės emulsijos (įskaitant NŽE) rengiant agentą. Tačiau, siekiant optimizuoti emulsijos stabilumą ir dispersijos laipsnį, buvo naudojami mišiniai lipofilinės paviršinio aktyvumo medžiagos.

Šiame darbe iš pradžių atlikta membraninės emulsijos analizė ir pateikiami rezultatai, supažindinama su tikslu nustatyti jos valdymo parametrus. Vėliau panaudojus emulsijas gauti eksperimentiniai rezultatai. Paruoštos emulsijos struktūra aprašyta vidutinio dydžio lašelių ir vandens lašelių dydžio pasiskirstymu,

nustatytu naudojant dinaminę šviesos sklaidą ir optinį mikroskopą. Norėdami pasiekti emulsijos stabilumą SPAN-60 arba Tween-60 atvejais buvo naudojami įvairūs mišiniai. Priklausomai nuo emulsijos dispersiškumo ir vidutinio skersmens, yra rekomenduojamos tinkamos minėtų emulsiklių frakcijos.

Vandens – kuro emulsijos, maišymo emulsiklis, membraninis emulsijos gavimo būdas ir emulsikliai.

Ali M.A. Attia, Alexey R. Kulchitskiy

THE STRUCTURE CONTROL OF WATER-IN-FUEL EMULSION

Abstract

The emulsification process (receiving a mixture of two immiscible liquids in the form of disperse) is playing important role in different industries (food, pharmaceuticals, cosmetic, and fuel industries). One of the most promising methods used for emulsion preparation is the membrane emulsification. In this case for preparation of the water-in-fuel emulsion (WFE), the dispersed phase (water) under pressure just above capillary pressure is passed through membrane pores forming water droplets at the permeate side of the membrane; these droplets are then carried away from the surface by the continuous liquid phase (fuel). Under specific operating conditions, this method has better ability to form a monodispersed emulsion with lower droplet size consuming less energy compared to other methods (as ultrasonic and high pressure homogenizer).

The emulsion stability is attained by the use of surface-active substances (surfactants or emulsifiers) lowering the interfacial tension between two liquids and so preventing possibility of liquid layers to flow separately with respect to another. The lipophilic surfactants such as non-ionic sorbate esters (known as span's) are known to be used as agents in preparation of water-in-oil emulsions (including WFE). However, in order to optimize the emulsion stability and degree of dispersion, mixtures of span's (lipophilic surfactant) and polysorbate (tween's-hydrophilic surfactants) emulsifiers have been used.

In the current work, at first the analysis and results of the membrane emulsification are introduced with the purpose to define its governing parameters. Secondly, experimental results obtained during the preparation of monodispersed WFE are introduced. The structure of the prepared emulsion is described in terms of the average droplets size and the water droplets size distribution determined by using of the dynamic light scattering and optical microscope. To achieve the emulsion stability, various mixtures from span-60 and tween-60 have been used. Depending on the emulsion dispersity and the mean diameter, a proper fraction of mentioned emulsifiers is recommended.

Water-in-fuel emulsion, mixing emulsifier, membrane emulsification