

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ П.Н. ЛЕБЕДЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 66.069.852; 544.452

На правах рукописи

Коршунов

Коршунов Алексей Михайлович

**ПОЛИМЕРНЫЕ ПЕНЫ И ВСПЕНЕННАЯ ЭМУЛЬСИЯ: НУКЛЕАЦИЯ
ПУЗЫРЕЙ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ГОРЕНИЕ**

1.3.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ЧАСТЬ 1. НУКЛЕАЦИЯ И КОАЛЕСЦЕНЦИЯ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЕЙ В ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕР/ГАЗ	14
ГЛАВА 1.1. Теория нуклеации и коалесценции газовых пузырей в пересыщенных растворах полимер/газ в экструзионном методе вспенивания полимеров	14
1.1.1. <i>Основные положения экструзионного метода получения полимерных пен</i>	<i>14</i>
1.1.2. <i>Теория нуклеации газовых пузырей в пересыщенном растворе полимер/газ.....</i>	<i>17</i>
1.1.3. <i>Коалесценция пузырей.....</i>	<i>26</i>
ГЛАВА 1.2. Экспериментальное исследование процессов нуклеации и коалесценции газовых пузырей в пересыщенном растворе полимер/газ при экструзионном методе вспенивания полимеров	34
1.2.1. <i>Экспериментальное оборудование</i>	<i>34</i>
1.2.2. <i>Материалы и методы.....</i>	<i>36</i>
1.2.3. <i>Результаты экспериментального исследования</i>	<i>39</i>
1.2.3.1. <i>Влияние концентрации газа</i>	<i>39</i>
1.2.3.2. <i>Влияние концентрации нуклеобразователя.....</i>	<i>43</i>
1.2.3.3. <i>Влияние площади выходного отверстия в формующем инструменте</i>	<i>45</i>
1.2.3.4. <i>Влияние зазора между валами</i>	<i>48</i>
1.2.3.5. <i>Влияние вязкости</i>	<i>54</i>
1.2.3.6. <i>Влияние концентрации талька при изменении ширины зазора между валами в формующем инструменте</i>	<i>59</i>
1.2.3.7. <i>Влияние температуры формующего инструмента.....</i>	<i>63</i>
1.2.4. <i>Пример конструкции промышленного использования формующего инструмента с вращающимся дорном.....</i>	<i>68</i>
1.2.5. <i>Заключение по Главе 1</i>	<i>69</i>

ЧАСТЬ 2. ГОРЕНИЕ ПЕН НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, НУКЛЕАЦИЯ 70

ГЛАВА 2.1. Режимы горения вспененной эмульсии 70

- 2.1.1. Основные понятия о горючей вспененной эмульсии..... 70*
- 2.1.2. Медленный режим распространения пламени во вспененной эмульсии. 73*
- 2.1.3. Ускоренный режим распространения пламени..... 79*
- 2.1.4. Осциллирующий режим распространения пламени..... 89*
- 2.1.5. Горение вспененной эмульсии в режиме “воспламенение-погасание” ... 93*
- 2.1.6. Заключение и выводы по Главе 2.1. 102*

ГЛАВА 2.2. Горение вспененной эмульсии с повышенным содержанием воды 104

- 2.2.1. Условие горючести вспененной эмульсии..... 104*
- 2.2.2. Заключение и выводы по Главе 2.2. 109*

ГЛАВА 2.3. Методы управления скоростью распространения пламени во вспененной эмульсии 110

- 2.3.1. Влияние диаметра трубки 110*
- 2.3.2. Влияние спирали Щелкина..... 113*
- 2.3.3. Влияние твердых микрочастиц..... 114*
- 2.3.4. Влияние стабилизатора на горение вспененных эмульсий..... 119*
- 2.3.5. Влияние концентрации глицерина на горение вспененной эмульсии 128*
- 2.3.6 Практическое использование горючей вспененной эмульсии при
утилизации разлитых углеводородов на поверхности воды 130*
- 2.3.7. Заключение и выводы по Главе 2.3. 134*

ГЛАВА 2.4. Влияние метода изготовления эмульсии на процесс горения пены 135

- 2.4.1. Методы изготовления эмульсии и свойства пены..... 135*
- 2.4.2. Влияние ультразвуковой обработки эмульсии на скорость
распространения пламени во вспененной эмульсии 139*
- 2.4.3. Переход от ускоренного режима распространения пламени к
осциллирующему..... 141*

2.4.4. Влияние ультразвуковой обработки эмульсии на горение вспененной эмульсии с частицами MgO	144
2.4.5. Заключение и выводы по Главе 2.4.	146
ГЛАВА 2.5. Влияние микрочастиц торрефицированной биомассы на горение вспененной эмульсии	147
2.5.1. Структура горючей вспененной эмульсии	147
2.5.2. Скорость распространения пламени: экспериментальные результаты	149
2.5.3. Диспергирование вспененной эмульсии	151
2.5.4. Модель горения вспененной эмульсии с частицами древесного угля.....	152
2.5.5. Заключение и выводы по Главе 2.5	158
ГЛАВА 2.6. Детонация в водород-кислородной микропене	160
2.6.1. Введение	160
2.6.2. Экспериментальная часть.....	163
2.6.3. Экспериментальные результаты	165
2.6.4. Механизм детонации	169
2.6.5. Заключение и выводы по Главе 2.6	176
ГЛАВА 2.7. Горение эмульсии гептан/вода, вспененной водород-кислородной смесью	178
2.7.1. Введение	178
2.7.2. Материалы и методы	180
2.7.3. Экспериментальные результаты	181
2.7.4. Анализ результатов.....	187
2.7.5. Заключение и выводы по Главе 2.7	192
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	193
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	196
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	214

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Пены - это дисперсные системы, состоящие из газовых пузырей, диспергированных в жидкой или твердой матрице [1]. Состав и структура пен может быть весьма разнообразной. В качестве твердой матрицы могут выступать полимеры [2-12], металлы [13-15] и керамика. В роли жидкой матрицы пены могут выступать водные растворы [16] и эмульсии [17]. Одним из актуальных вопросов при исследовании пен, является задача изучения в таких системах фазовых переходов [18,19]. Исследование проблемы фазового перехода в пенах актуально для разработки методов получения полимерных пен [20-22]. В диссертации в основном исследуется влияние сдвиговых деформаций на процесс нуклеации газовых пузырей в пересыщенных растворах полимер/газ [23-29], что важно для создания и разработки современных экструзионных линий по вспениванию полимеров [30-32]. Свойства полимерных пен во многом определяются их структурой - диаметром газовых пузырей и численной плотностью пузырей [33-35]. Область применения полимерных пен весьма широка, что определяется, прежде всего, их уникальными функциональными свойствами [36-39]. Например, полимерные пены широко используются в качестве теплоизоляторов в строительстве [40]. Такие материалы характеризуются низкой теплопроводностью и удельным весом, высокой демпфирующей способностью. Вопросы регулирования численной плотности пузырей в полимерных пенах в данной работе исследуются как на экспериментальном, так и на теоретическом уровне.

В диссертации рассматривается новый тип горючей системы – *вспененная эмульсия* [41-54]. Актуальность этой темы исследования обусловлена уникальными свойствами таких систем. Например, даже если в состав вспененной эмульсии входит порядка 95 мас. % воды, то она может сохранять свою горючесть. При горении вспененных эмульсий важную роль играют процессы зародышеобразования паровых пузырей и взрывного вскипания жидкой фазы.

Эти вопросы подробно исследуются в диссертации. Полученные в работе результаты актуальны для развития технологии утилизации смесей углеводов/вода, путем их сжигания [55-59].

Цель работы

Целью диссертации являлось исследование проблем, связанных с фазовыми переходами в полимерных пенах при их получении из пересыщенных растворов полимер/газ, а так же при горении вспененных эмульсий.

Поставлены и решены следующие задачи

- Создание экспериментального стенда, предназначенного для исследования нуклеации и коалесценции газовых пузырей в пересыщенном растворе в экструзионном методе вспенивания полимеров.
- Разработка и создание формующего инструмента с вращающимися валами, для исследования вопросов влияния сдвиговых деформаций, на процесс нуклеации в пересыщенных растворах полимер/газ. Анализ влияния сдвиговых деформаций на зародышеобразование газовых пузырей в пересыщенном растворе полиэтилен/изобутан.
- Исследование проблем коалесценции газовых пузырей в неоднородном поле сдвиговых деформаций, оценка численной плотности сверхкритических зародышей.
- Создание экспериментального стенда, для исследования проблем горения вспененной эмульсии. Анализ механизма горения вспененной эмульсии.
- Анализ методов регулирования скорости распространения пламени по вспененной эмульсии.
- Исследование горения вспененной эмульсии, в состав которой входят частицы торрефицированной биомассы.
- Экспериментальный анализ вопросов возникновения и распространения детонации в микропенах на водной основе и во вспененной эмульсии.

Научная новизна

- В результате выполнения данной работы был разработан и создан уникальный экспериментальный стенд, для исследования проблем нуклеобразования в пересыщенных растворах полимер/газ, при воздействии сдвиговых напряжений. В результате исследования установлено, что путем изменения скорости сдвиговых деформаций, можно в широком диапазоне изменять численную плотность газовых пузырей в полимерной пене.
- На основе проведенных экспериментальных исследований было установлено, что в неоднородном поле скорости потока, вблизи стенки экструзионного формующего инструмента, активно протекают процессы коалесценции газовых пузырей (режим градиентной коалесценции пузырей).
- Впервые был предложен и исследован новый тип горючей системы – вспененная эмульсия. Разработаны методы получения горючих вспененных эмульсий на основе эмульсий углеводород/вода и проанализированы различные режимы горения вспененных эмульсий - “медленный”, “ускоренный” и режим “воспламенение - погасание”. Установлено, что “ускоренный” режим горения вспененной эмульсии определяется процессами взрывного вскипания жидкой фазы вспененной эмульсии.
- Проанализированы условия воспламенения во вспененной эмульсии с повышенным содержанием воды, установлены пределы распространения пламени. Проанализированы методы регулирования скорости распространения пламени во вспененной эмульсии (влияние инертных микрочастиц, спирали Щелкина, ПАВ).
- Впервые был исследован механизм кумулятивной детонации в микропенах на водной основе и проанализирован ускоренный режим горения во вспененной эмульсии, когда углеводородные капли диспергированы в жидкой матрице, а в состав пузырей входит водород-кислородная смесь.

Научная и практическая значимость

Результаты, полученные в работе по исследованию горения вспененных эмульсий, легли в основу создания совершенно нового класса горючих систем. Подобный вид топлива обладает рядом уникальных свойств, что может быть использовано при разработке новых технологических процессов, например, при решении экологических проблем, связанных с разливом нефтепродуктов на поверхности воды. Нефтепродукты могут попадать в водоемы в результате аварии или при бурении скважин [60, 61]. Последствия от аварий, связанных с разливом нефтепродуктов, могут быть весьма серьёзными [62, 63]. Загрязнённая нефтепродуктами вода обычно содержит токсичные компоненты, которые могут нанести вред здоровью людей и окружающей среде. Для решения проблем утилизации разлитых нефтепродуктов на поверхности воды могут использоваться различные подходы, в том числе и путем сжигания нефтяного пятна на поверхности воды [64 - 68]. Однако подобный метод применим не всегда, что обусловлено возможной эмульсификацией нефти. Главная проблема при сжигании водонасыщенных углеводородов состоит в том, что, если в смеси углеводород/вода содержание воды будет превышать некоторый критический уровень (порядка 30 %), то такая смесь теряет свойство горючести в силу того, что вода является ингибитором горения. В процессе сбора разлитых нефтепродуктов с поверхности воды достаточно проблематично контролировать содержание водной фазы в смеси. Утилизировать смесь нефть/вода, при повышенном содержании воды, путем сжигания во многом проблематично, а порой и просто невозможно [69, 70]. Пары воды разбавляют реагирующую смесь, и при достижении концентрационных пределов пламя не распространяется в такой смеси. Для решения задачи сжигания смеси углеводород/вода, с повышенным содержанием воды, может быть использована вспененная эмульсия, которая позволяет сжигать такие смеси, если даже в ее состав входит порядка 95 мас. % воды. Кроме того, горючие вспененные эмульсии могут быть использованы в различных технологических процессах, связанных с химической технологией. Из-за высокого содержания воды во вспененной эмульсии,

продукты неполного окисления углеводородов могут “закаливаться” при их соприкосновении с жидкой фазой, входящей в состав вспененной эмульсии, что предохраняет их от избыточного окисления. Развитие данного метода окисления алифатических углеводородов в химической промышленности, позволит получать такие ценные компоненты, как альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты. Кроме того, вспененные эмульсии могут использоваться в качестве топлива для микродвигателей, где капли воды, образующиеся в процессе горения вспененной эмульсии, способствуют охлаждению рабочих поверхностей. В данной работе впервые проанализирован дефлаграционный и детонационный механизм горения вспененной эмульсии. Здесь впервые показано, что важную роль при ускорении пламени во вспененной эмульсии играет взрывное вскипание жидкой фазы.

Одной из важнейших задач в технологии экструзионного вспенивания полимеров является повышение численной плотности пор в пенопластах, при фиксированной массовой производительности экструдера. С увеличением площади выходного отверстия формующего инструмента, уменьшается численная плотность пор в пене. Подобная корреляция обусловлена тем, что процесс нуклеации растянут во времени и часть газа расходуется не только на создание новых пузырей, но и на рост ранее возникших. С целью повышения скорости падения давления в формующем инструменте необходимо повысить массовую производительность для полимера. Повышение массовой производительности экструдера требует значительных капитальных затрат. С целью повышения численной плотности пузырей в пене, в данной работе предложена конструкция нового экструзионного формующего инструмента. Благодаря регулированию частоты вращения валов можно изменять численную плотность пузырей в пене в широком диапазоне. Использование данной технологии позволит существенно улучшить физико-механические свойства пенопластов, при одновременной экономии затрат на материалы. В данной работе было впервые проанализировано влияние сдвиговых деформаций на процесс нуклеации газовых пузырей в пересыщенных растворах полиэтилен/изобутан.

Положения, выносимые на защиту:

- Метод регулирования численной плотности газовых пузырей в полимерной пене, путем использования формующего инструмента с вращающимися валами.
- Результаты экспериментального исследования по влиянию сдвиговых деформаций в потоке на процесс нуклеобразования в пересыщенных растворах полимер/газ. Результаты экспериментального исследования по влиянию конструктивных параметров формующего инструмента на численную плотность пузырей в полимерной пене.
- Концепцию нового типа горючей многофазной системы – вспененная эмульсия. Классификация режимов горения вспененной эмульсии.
- Методы регулирования скорости распространения пламени во вспененной эмульсии.
- Результаты исследований по горению гетерогенного многофазного топлива - вспененная эмульсия с частицами торрефицированной биомассы.
- Результаты экспериментального исследования ускоренного режима горения в микропене на водной основе, когда в состав газовых пузырей входит водород-кислородная смесь.

Степень достоверности научных результатов

Представленные в диссертации результаты экспериментальных исследований с высокой точностью повторяются в многочисленных экспериментах и согласуются с результатами численных исследований других авторов. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены экспериментальными данными и теоретическими выкладками.

Личный вклад автора

Диссертация обобщает результаты, представленные в научных публикациях автора. Вклад автора в совместно написанные работы заключается в следующем. Все экспериментальные установки, используемые в работах, были разработаны и созданы лично автором. Во всех экспериментах автор лично проводил

экспериментальные исследования, включая отладку экспериментальных и диагностических комплексов, проведение экспериментов, обработку и анализ полученных результатов. Автор участвовал в постановке научных задач, совместных обсуждениях при получении теоретических результатов, а также при подготовке рукописей к публикации. Все основные результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Постановка решаемых задач и подготовка основных публикаций проводилась как лично диссертантом, так и совместно с академиком РАН Леонтьевым А.И. и д.т.н. Кичатовым Б.В.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы неоднократно докладывались на российских и международных конференциях: XII Школе – семинаре молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева “Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках” (г. Санкт – Петербург, 2001).; Теплофизика процессов горения и охраны окружающей среды. Рыбинск – Москва. 2001 г.; Третья Российская Национальная Конференция по Теплообмену. г. Москва. 2002.; VIII Международный Симпозиум молодых ученых, аспирантов и студентов “Техника экологически чистых производств в XXI веке: Проблемы и Перспективы”. 2004. г. Москва.; V Всероссийская выставка научно – технического творчества молодежи. г. Москва. 2005.; “Экологические проблемы промышленных мегаполисов”. Труды II –й международной научно-практической конференции. г. Москва. 2005. XX Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева “Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках” 2015 г.; Юбилейная конференция Национального комитета РАН по тепло- и массообмену «Фундаментальные и прикладные проблемы тепломассообмена» XXI Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках» 2017 г.; V Минский Международный colloquium по физике ударных волн, горения и детонации в г.

Минске в Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН, 2017.; «Фундаментальные и прикладные проблемы фотоники и физики конденсированного состояния». Лаборатория Терагерцовая Техника НОЦ «Фотоника и ИК-техника» МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017.; VI Мемориальный семинар профессора Б.Е. Гельфанда: XIII Международная научно- практическая конференция. 2017 г.; Всероссийская конференция молодых учёных-механиков, МГУ Механики 2017 г. (YSM-2017); Proceedings of Fourteenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2017) 2017 г.; Отдел горения и взрыва ИХФ РАН, Ежегодная научная конференция отдела горения и взрыва, 2018 г.; XXXIII International Conference on Equations of State for Matter, 2018.; The Combustion Institute, 37 International symposium on combustion, 2018.; Всероссийская конференция молодых ученых-механиков (YSM-2018) МГУ Механики, 2018 г.; Proceedings of Fifteenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2018) 2018 г.; Eighth International Symposium (NEPCAP-2018) 2018 г.; 27th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS-2019).; XVI Всероссийский семинар с международным участием “Динамика Многофазных Сред” 2019; VI Минском международном коллоквиуме по физике ударных волн, горению и детонации, Минск в Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН, 2019; XVI Всероссийский семинар с международным участием “Динамика Многофазных Сред”, Институт Теоретической и Прикладной Механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск 2019; 17th International Conference on Numerical Combustion, 2019 - Aachen, Germany.

Исследования в рамках диссертации поддержаны грантами: РФФИ №14-50-00124; РФФИ №17-19-01392; РФФИ № 19-19-00367; РФФИ №18-38-20079. Грант РФФИ №19-19-00367 осуществляется под руководством автора диссертации.

Публикации. По теме диссертации опубликована одна монография, 31 научная работа в ведущих российских и зарубежных рецензируемых научных журналах из перечня ВАК.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, двух частей, заключения и списка литературы. Первая часть состоит из двух глав, вторая часть – из семи глав. Текст диссертации составляет 258 страниц, включая 119 Рисунков и 1 таблицу. Список цитируемой литературы содержит 411 наименований.

ЧАСТЬ 1. НУКЛЕАЦИЯ И КОАЛЕСЦЕНЦИЯ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЕЙ В ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕР/ГАЗ

В первой части диссертации рассматриваются вопросы нуклеации и коалесценции газовых пузырей в пересыщенных растворах полимер/газ при экструзионном методе получения полимерных пен. В теоретической части работы исследуются проблемы нуклеации и коалесценции пузырей в формующем инструменте, получены оценки для численной плотности сверхкритических зародышей. На основе экспериментального исследования, анализируется влияние коэффициента вязкости полимера, температуры формующего инструмента, концентрации нуклеобразователя и ширины зазора между вращающимися валами формующего инструмента на численную плотность пор в пене. Исследование этих вопросов имеет большое прикладное значение, так как на конечные физико-механические свойства полимерной пены, наряду с эффективной плотностью, значительное влияние оказывает численная плотность пузырей. Например, при равной плотности образцов вспененного полимера, образец с большей численной плотностью пор имеет лучшие прочностные характеристики.

ГЛАВА 1.1. Теория нуклеации и коалесценции газовых пузырей в пересыщенных растворах полимер/газ в экструзионном методе вспенивания полимеров

1.1.1. Основные положения экструзионного метода получения полимерных пен

Экструзионный метод получения пенопластов в настоящее время стал одним из основных промышленных способов вспенивания полимеров [1-3]. Сущность этого метода состоит в следующем: газ при высоком давлении подается в экструдер, где он растворяется в расплаве полимера. При истечении смеси

полимер/газ через формующий инструмент в атмосферу раствор оказывается пересыщенным, что в итоге приводит к вспениванию полимера.

Важную роль в процессе формирования полимерной пены играет нуклеация газовых пузырей в пересыщенном растворе полимер-газ. Согласно классической теории нуклеации, переход метастабильной фазы в устойчивую совершается за счет флуктуационного возникновения в однородной среде небольших скоплений новой фазы – зародышей. Если радиус зародышей превышает критический, то он начинает свой макроскопический рост. Вообще говоря, сверхкритические зародыши могут возникать не только по причине флуктуаций, но и присутствовать в растворе из-за неполного растворения вспенивающего газа в полимере. Учет подобного обстоятельства становится особенно актуальным, при условии недостаточности времени смешения газа с полимером в экструдере [4]. Роль зародышей могут выполнять также и микрополости в полимере. Как показывают результаты непосредственного экспериментального наблюдения [5, 6] и расчеты [7], нуклеация пузырей инициируется внутри формующего инструмента, а основной рост пены осуществляется уже вне формующего инструмента. В процессе диффузии газа из раствора в пузыри, увеличивается его вязкость и прочность [8], а также температура плавления или стеклования полимера. Все перечисленные выше факторы способствуют стабилизации готовой пены, предотвращая ее от усадки.

Численная плотность пор в пене зависит от процессов нуклеации и коалесценции пузырей. Частота зародышеобразования определяется главным образом степенью пересыщения раствора, наличием центров нуклеобразования, последние, за счет уменьшения работы образования критического зародыша, приводят к росту частоты нуклеации. В экструзионном методе вспенивания полимеров давление в растворе, при его истечении через формующий инструмент в атмосферу, падает не мгновенно, а за конечный промежуток времени. Это приводит к тому, что часть газа из раствора идет на рост ранее возникших пузырей, что влечет за собой снижение степени пересыщения раствора

полимер/газ на более поздних этапах нуклеации и, как следствие, к снижению численной плотности пор в пене [9 - 11]. Наряду с давлением в формующем инструменте и темпом его снижения на численную плотность пор в пене влияют сдвиговые напряжения, рост которых приводит к интенсификации нуклеации [5, 12 - 15]. Наибольшие значения численной плотности пор в пене, более 10^9 *пор/см³*, удастся достигнуть в технологии микроячеистых пластиков [16, 17]. Однако, технологическое окно для производства микроячеистых пластиков достаточно узкое, здесь необходимо стремиться создавать большую скорость снижения давления в растворе при его истечении через сопло формующего инструмента. Большая скорость снижения давления и высокое давление в формующем инструменте могут быть обеспечены при малом диаметре выходного отверстия сопла, а увеличение его радиуса приводит к катастрофическому уменьшению численной плотности пор в пене [18].

При производстве коммерческих теплоизоляционных плит из полимера линейные размеры выходного отверстия формующего инструмента велики, поэтому темп снижения давления в растворе при его истечении в атмосферу оказывается небольшим. Из-за растяжения во времени процесса нуклеации численная плотность пор в пене в этом случае резко сокращается при производстве крупных изделий из вспененного полимера. В связи с этим возникает задача увеличения численной плотности пор в пене. Для решения этой задачи автором диссертации был предложен новый тип плоскощелевого формующего инструмента с вращающимися валами [19] (Рисунок 1.1.1). Путем вращения валов можно регулировать сдвиговые напряжения. Валы в таком формующем инструменте могут вращаться, как по направлению течения полимера, так и в противоположную сторону. При вращении валов, из-за роста сдвиговых напряжений, увеличивается частота нуклеации пузырей в пересыщенном растворе полимер/газ, что способствует росту численной плотности пор в пене [19]. Вместе с тем, увеличение сдвиговых деформаций

может также способствовать усилению коалесценции пузырей. Эти вопросы подробно анализируются в данной диссертации.

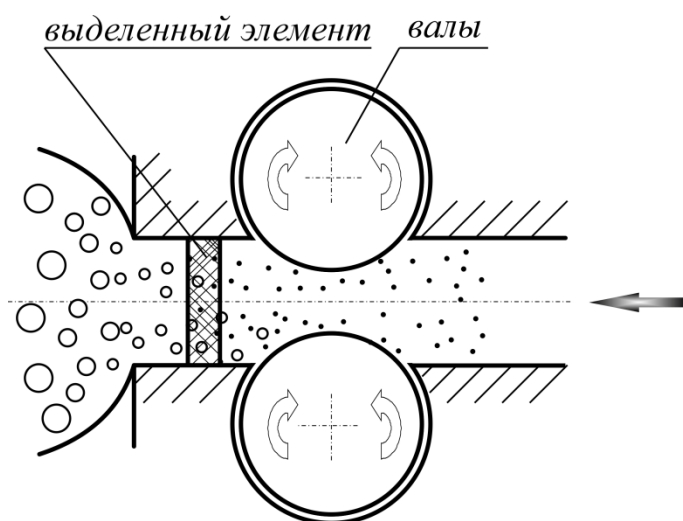


Рисунок 1.1.1 - Схема плоскощелевого формующего инструмента с валами.

1.1.2. Теория нуклеации газовых пузырей в пересыщенном растворе полимер/газ

Влияние вращающихся валов на численную плотность пор в пене проявляется за счет зависимости частоты нуклеации пузырей от сдвиговых напряжений. Механизм этого влияния весьма многоплановый и неоднозначный. Например, в работе [15] утверждается, что важную роль в нуклеации пузырей играют сдвиговые напряжения. Обусловлено это тем, что из-за неоднородности сдвиговых напряжений, реализуется вынужденное движение газовых молекул и кластеров, что влияет на условия нуклеации. В этой работе делается также важный вывод, что при наличии сдвиговых напряжений нуклеация может протекать даже в недонасыщенных растворах. В работе [16] анализируется механизм нуклеации в растворе полимер/газ за счет возникновения в вязкоэластичной жидкости нормальных напряжений при наличии сдвиговых деформаций. Необходимо признать, что в настоящее время не существует

общепринятого подхода для обоснования влияния сдвиговых деформаций в потоке на процесс нуклеации пузырей. Для оценки степени влияния на частоту нуклеации того или иного фактора в настоящее время требуются более тонкие экспериментальные исследования. Один из возможных механизмов влияния сдвиговых деформаций в потоке на частоту нуклеации состоит в следующем. Если в метастабильной жидкости скорость роста докритических пузырей лимитируется силами вязкости [6, 5], то при уменьшении скорости сдвиговых деформаций снижается вязкость неньютоновской жидкости, что приводит к увеличению скорости роста докритических зародышей и, как следствие, частоты нуклеации. Влияние сдвиговых напряжений на вязкость полимера можно обосновать в рамках модели теории рептации [20]. Контакт макромолекул, который называется квазисшивкой, ограничивает их движение. В результате рептационного движения макромолекул, зацепления между ними периодически исчезают, и они приобретают подвижность, причем, чем быстрее одна макромолекула проползает относительно другой, тем меньше вязкость. В свою очередь сдвиговые деформации способствуют ускорению движения одной макромолекулы относительно другой. Этот процесс лежит в основе зависимости вязкости полимера от скорости сдвиговых деформаций. Вообще говоря, сдвиговые деформации влияют не только на вязкость расплава, но и на коэффициент диффузии газа в растворе полимер-газ. Подобный механизм можно обосновать следующим образом: перемещение рассматриваемой частицы газа из исходного положения равновесия в соседнее носит не активный, а пассивный характер, т.е. обуславливается не случайным увеличением кинетической энергии рассматриваемой частицы, при неизменном расположении окружающих, а случайным раздвиганием последних, т.е. образованием в непосредственной близости к данной частице микрополости (дырки). Под действием сдвиговых деформаций ускоряется проползание одной макромолекулы относительно другой – это способствует образованию новой микрополости, а значит и росту коэффициента диффузии. Известно, что для жидкости справедлива зависимость $D \sim 1/\mu$, здесь D - коэффициент диффузии, μ - динамическая вязкость. Так как

между валами в формирующем инструменте характерная скорость сдвиговых деформаций может достигать величины порядка 10^3 с^{-1} , то вязкость полиэтилена высокого давления, в области вращения валов, может снижаться в 10 раз [3], а коэффициент диффузии возрасть в 10 раз. Описанный здесь процесс отвечает, за увеличение частоты нуклеации пузырей в пересыщенном растворе полимер/газ. Согласно классической теории нуклеации частота возникновения зародышей в единицу времени в единице объема может быть представлена в виде:

$$J = C_t f \exp(-\Delta G_{het}/k_b T), \quad (1.1)$$

где C_t - концентрация центров гетерогенной нуклеации, f - множитель, зависящий от частоты с которой молекулы присоединяются к зародышу, ΔG_{het} - изменение свободной энергии Гиббса при образовании критического зародыша, k_b - постоянная Больцмана. Соотношение (1.1) справедливо для гетерогенной нуклеации, когда пузыри образуются, например, во впадинах частиц нуклеобразователя (тальк). На начальной стадии, скорость роста пузыря в вязкой жидкости лимитируется силами вязкости, а на конечной - диффузией газа из раствора в пузырь. Обусловлено это тем, что толщина концентрационного пограничного слоя вокруг пузыря на начальной стадии мала и основное сопротивление его росту оказывают силы вязкости. По мере роста радиуса пузыря толщина концентрационного пограничного слоя возрастает по закону $\sqrt{Dt}$, что приводит к росту диффузионного сопротивления. В итоге реализуется такой режим, когда контроль над скоростью роста пузыря принадлежит диффузии. Для случая, когда вязкость расплава оказывает лимитирующее влияние на скорость роста докритического пузыря, Каган получил выражение для предэкспоненциального множителя в формуле (1.1) в виде [21]:

$$f = \frac{f_1}{\mu}, \quad (1.2)$$

здесь f_1 - параметр, который не зависит от вязкости. Во многом аналогичные результаты по влиянию вязкости на частоту нуклеации пузырей в водонасыщенной магме, были получены Лежниным С.И., Прибатуриным Н.А. и

Сорокиным А.Л. [22]. Выражение для свободной энергии Гиббса в формуле (1.1) можно представить в виде

$$\Delta G_{het} = \frac{16\pi\sigma^3 S(\theta)}{3(P_g - P)^2} \quad (1.3)$$

где σ - коэффициент поверхностного натяжения, функция $S(\theta)$ зависит от краевого угла смачивания θ , P_g - давление газа в пузырьре, P - давление в расплаве полимера.

Рассмотрим в одномерной постановке движение выделенного элемента раствора в формующем инструменте (Рисунок 1.1.1). При этом пренебрегается прилипанием полимера к стенкам канала. Вообще говоря, время пребывания различных порций раствора, находящихся у стенки и в центральной части потока, отличаются друг от друга, однако в рамках данной модели этим фактом пренебрегается. В дальнейшем под значением любого параметра в данной точке понимается его осредненное значение по всему поперечному сечению канала в формующем инструменте. По мере продвижения выделенного элемента к выходу формующего инструмента, в нем происходит падение давления и в определенном сечении канала раствор полимер/газ оказывается пересыщенным. В метастабильном растворе начинают формироваться зародыши. По мере роста сверхкритических пузырей в растворе вокруг пузырей увеличивается толщина диффузионного пограничного слоя. При условии выполнения критерия $N_n(\sqrt{Dt})^3 \geq 1$, (где N_n - число сверхкритических пузырей в единице объема, t - время), концентрационные пограничные слои вокруг пузырей смыкаются. Например, для типичных значений параметров $N_n \approx 10^6 \text{ 1/см}^3$, $t \approx 1 \text{ с}$, $D \approx 27 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ этот критерий оказывается выполненным. В дальнейшем предполагается справедливость этого условия, а под значением концентрации газа в растворе будет пониматься ее осредненное значение в пространстве между пузырями. Сверхкритические пузыри начинают расти непосредственно внутри формующего инструмента, что приводит к уменьшению степени пересыщения в растворе и, как следствие к снижению частоты флуктуационного

зародышеобразования. Текущую концентрацию газа в растворе можно оценить из приближенного балансового уравнения.

$$\frac{4}{3}\pi N_n \bar{R}^3 \rho_g \approx (C_0 - C) \rho_p, \quad (1.4)$$

здесь $\bar{R}$ – средний радиус сверхкритических пузырей, C_0 – начальная концентрация газа в растворе, C – текущее значение концентрации газа, ρ_g – плотность газа в пузырях, ρ_p – плотность расплава полимера. При записи (1.4) пренебрегалось различием пузырей по радиусу, что обусловлено малой степенью поглощения газа из раствора в пузыри на стадии нуклеации. Предполагая справедливость закона Генри и условия, что скорость роста сверхкритического пузыря лимитируется диффузией в него газа, средний радиус пузыря зависит от времени по закону:

$$\bar{R} \approx \frac{(C_0 - K_w P) \sqrt{Dt} \rho_p}{2 \rho_g}, \quad (1.5)$$

где K_w – константа Генри. Для характерных значений параметров $1/K_w = 27 \cdot 10^6$ Па, $P = 10^6$ Па и $C_0 = 0.1\%$, оказывается справедливым условие $C_0 > K_w P$. Из комбинации (1.4) и (1.5) и используя предположение о малости $K_w P$ по сравнению с C_0 , можно получить оценку для концентрации газа в выделенном элементе раствора:

$$C \approx C_0 - \frac{\pi N_n D^{3/2} C_0^3 t^{3/2} \rho_g}{6 \rho_p}. \quad (1.6)$$

Соотношение (1.6) выражает тот факт, что скорость понижения концентрации газа в растворе тем больше, чем выше значения численной плотности пузырей в растворе. Изменение давления в выделенном элементе раствора, по мере его продвижения к выходу формирующего инструмента, можно представить в линеаризованном виде:

$$P \approx P_0 - a_1 t, \quad (1.7)$$

где P_0 – давление, соответствующее началу нуклеации, $a_1 \equiv dP/dt$ – параметр, который определяет темп снижения давления в растворе. Этот параметр зависит от градиента давления на выходе из формующего инструмента и массовой производительности экструдера. Разность давлений в пузыре и окружающей жидкости равна

$$\Delta P = \frac{C}{K_w} - P. \quad (1.8)$$

Подставляя (1.6), (1.7) в (1.8), получим

$$\Delta P \approx \frac{C_0}{K_w} - P_0 - \frac{\pi N_n D^{3/2} C_0^3 \rho_g t^{3/2}}{6 \rho_p K_w} + a_1 t. \quad (1.9)$$

Функция (1.9) в зависимости от времени имеет максимум при

$$t_* = \left(\frac{4 a_1 \rho_p K_w}{\pi N_n \rho_g D^{3/2} C_0^3} \right)^2. \quad (1.10)$$

Максимум функции (1.9) совпадает с минимальным значением работы образования пузыря (1.3) а, следовательно, соответствует максимальной частоте нуклеации пузырей (1.1). По мере продвижения выделенного элемента ближе к выходному отверстию формующего инструмента (Рисунок 1.1.2), падает давление,

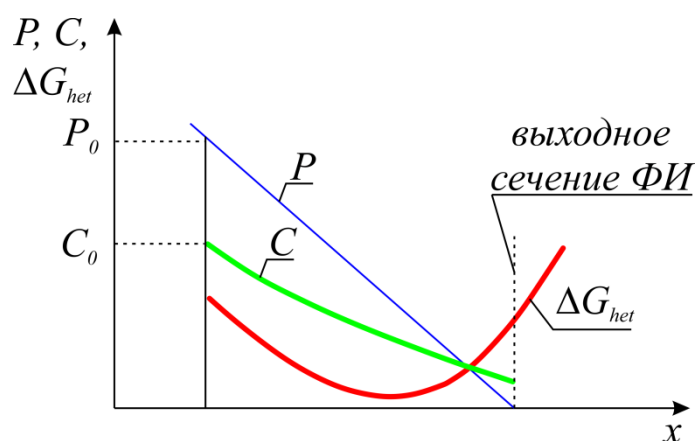


Рисунок 1.1.2 - Изменение работы образования критического пузыря вдоль формующего инструмента (ФИ – формующий инструмент).

что с одной стороны влечет за собой рост степени пересыщения раствора. С другой стороны снижается концентрация газа в растворе из-за его поглощения ранее возникшими пузырями. В связи с этим, частота зародышеобразования имеет максимум в зависимости от времени, причем он достаточно острый в силу экспоненциального характера функции (1.1). Исходя из (1.7), можно оценить время снижения давления в выделенном элементе от значения P_0 до атмосферного:

$$t_a = \frac{P_0}{a_1}. \quad (1.11)$$

Если выполняется неравенство $t_* < t_a$, тогда экстремальная частота флуктуационного зародышеобразования достигается внутри формирующего инструмента, а в зоне основного роста пены зародышеобразование идет с малой интенсивностью. С учетом (1.10) и (1.11) критерий $t_* < t_a$ можно переписать в виде:

$$\frac{P_0^{1/2} N_n D^{3/2} C_0^3 \rho_g^{1/2}}{a_1^{3/2} \rho_p K_w} \geq \frac{4}{\pi}. \quad (1.12)$$

Исходя из (1.12) видно, что реализация этого случая характерна для больших значений концентраций газа и нуклеобразующего агента в растворе и низкого темпа снижения давления. Если справедливо неравенство $t_* > t_a$, то в основном нуклеация будет протекать вне формирующего инструмента.

Рассмотрим теперь случай, соответствующий справедливости условия (1.12). Общую численность пузырей, которые возникли на стадии нуклеации можно оценить путем интегрирования (1.1) по времени за весь период нуклеации

$$N_n = \int C_t f \exp(-\Delta G_{het}/k_b T) dt. \quad (1.13)$$

Основной вклад в интеграл вносит область вблизи максимума подынтегральной функции, т.е. вблизи окрестности $t = t_*$. С целью упрощения

итогового результата, разложим (1.9) в ряд Тейлора вблизи максимума $t = t_*$ и сохраним члены до квадратичного члена включительно:

$$\Delta P \approx b_1 - b_2(t - t_*)^2, \quad (1.14)$$

$$b_1 = \frac{C_0}{K_w}, \quad b_2 = \frac{\pi^2 N_n^2 D^3 C_0^6 \rho_g^2}{64 \rho_p^2 K_w^2 a_1}.$$

При выводе (1.14) предполагалась справедливость неравенства $C_0 \gg P_0 K_w$ и $\frac{C_0^7 N_n^2 D^3 \rho_g^2}{K_w^3 a_1^3 \rho_p^2} \gg \frac{16}{3\pi^2}$. После подстановки (1.14) в (1.3) и разложения в ряд вплоть до квадратичных членов, получим

$$\Delta G_{het} \approx \frac{16\pi\sigma^3 S(\theta)}{3b_1^2} \left(1 + \frac{2b_2}{b_1}(t - t_*)^2\right). \quad (1.15)$$

Работа образования критического пузыря имеет минимум внутри формирующего инструмента (Рисунок 1.1.2). При этом минимум энергии Гибса, соответствует максимуму частоты зародышеобразования. Для приближенной оценки интеграла (1.13) можно воспользоваться следующим результатом: если некоторая функция $y(t)$ имеет максимум внутри области интегрирования при $t = t_*$, то интеграл $\int y(t) dt$ можно приближенно оценить так $[2\pi y^3(t_*)/|y''(t_*)|]^{1/2}$. Вынося из интеграла (1.13) предэкспоненциальный множитель и учитывая тот факт, что главный вклад в интеграл вносит область вблизи $t = t_*$, приближенная оценка (1.13), с учетом (1.15), примет вид:

$$N_n \approx \left(\frac{6C_t^2 f_1^2 \rho_p^2 a_1 k_b T}{\pi^2 \mu^2 K_w \sigma^3 S(\theta) D^3 C_0^3 \rho_g^2} \right)^{1/4} \exp\left(-\frac{8\pi\sigma^3 S(\theta) K_w^2}{3k_b T C_0^2}\right). \quad (1.16)$$

Исходя из (1.16) следует, что $N_n \sim a_1^{1/4}$, т.е. при уменьшении темпа падения давления сокращается численная плотность сверхкритических пузырей. Кроме того увеличение скорости сдвиговых деформаций в растворе влечет за собой уменьшение вязкости и, в соответствии с (1.16) приводит к росту численной плотности пузырей. В зависимости от концентрации газа, функция (1.16) имеет максимум. При малой концентрации газа ее рост способствует к увеличению

степени пересыщения раствора, следовательно, к усилению частоты зародышеобразования. Однако, при этом одновременно имеет место рост интенсивности поглощения газа пузырями из раствора, возникшими на более ранней стадии, что влечет за собой уменьшение степени пересыщения раствора и замедление нуклеации на более поздней стадии. Фактически часть газа идет не на образование новых пузырей, а на рост ранее возникших. Этим обстоятельством и объясняется существование экстремума.

Если критерий (1.12) не выполняется, то в основном нуклеация протекает вне формующего инструмента, когда $P = 0$. Используя те же предположения, что и при выводе (1.15), после подстановки (1.6) в (1.3), и учета равенства $P = 0$, получим

$$\Delta G_{het} \approx \frac{16\pi\sigma^3 S(\theta) K_w^2}{3C_0^2} \left(1 + \frac{\pi N D^{3/2} C_0^2 \rho_g}{3\rho_p} t^{3/2} \right). \quad (1.17)$$

Согласно (1.17), наименьшая работа образования критического пузыря соответствует моменту времени, когда элемент раствора покидает формующий инструмент. Если подставить (1.17) в (1.13) и проинтегрировать по всему периоду времени, в течение которого протекает нуклеация в процессе роста пены вне формующего инструмента, то можно получить оценку для численной плотности сверхкритических пузырей. С целью упрощения итогового результата воспользуемся следующей приближенной оценкой интеграла $\int_{t_a}^{\infty} y(t) dt \approx y^2(t_a)/|y'(t_a)|$, когда подынтегральная функция принимает наибольшее значение на границе области интегрирования при $t = t_a$. Если подставить (1.17) в (1.13) и воспользоваться оценкой для интеграла, тогда итоговое выражение для численности пузырей примет вид

$$N_n \approx \left(\frac{3C_t f_1 k_b T \rho_p a_1^{1/2}}{8\pi^2 \mu \sigma^3 S(\theta) K_w^2 D^{3/2} \rho_g P_0^{1/2}} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{8\pi\sigma^3 S(\theta) K_w}{3C_0^2 k_b T} \right) \exp \left(-\frac{8\pi^2 \sigma^3 S(\theta) K_w^2 C_t D^{3/2} P_0^{3/2} \rho_g}{9k_b T \rho_p a_1^{3/2}} \right) \quad (1.18)$$

Согласно (1.18), уменьшение темпа падения давления в формующем инструменте приводит к катастрофическому снижению численной плотности пор в пене, причем эта зависимость носит экспоненциальный характер. Этот вывод подтверждается многочисленными результатами экспериментов, например, данными работы [12]. В зависимости от концентрации талька зависимость (1.18) имеет максимум. Максимальное значение численной плотности пузырей в пене соответствует концентрации талька

$$(C_t)_{max} \approx \frac{9\rho_p k_b T a_1^{3/2}}{16\pi^2 \sigma^3 S(\theta) D^{3/2} P_0^{1/2} K_w^2 \rho_g}. \quad (1.19)$$

Из (1.19) видно, что чем меньше темп снижения давления в формующем инструменте, тем при меньших значениях концентрации нуклеобразующего агента достигается экстремальное значение численности пузырей.

1.1.3. Коалесценция пузырей

Итоговая численность пузырей в пене зависит не только от процесса нуклеации пузырей, но и коалесценции – поглощения одних пузырей другими. Слияние пузырей может протекать в результате действия различных механизмов. Например, в результате разрушения стенок пузырей. Один из возможных механизмов коалесценции пузырей связан со старением пены [22]. На поздней стадии роста пены, когда степень пересыщения раствора становится очень малой, флуктуационное возникновение новых зародышей практически исключается, из-за увеличения критического радиуса пузыря. Падение степени пересыщения в растворе приводит к тому, что пузыри меньшего диаметра оказываются докритическими, а поэтому они вновь начинают растворяться. Таким образом, основную роль на этой стадии формирования полимерной пены приобретает процесс “поедания” мелких пузырей более крупными (стадия старения пены).

При анализе стадии старения пены предполагается, что процесс коалесценции пузырей протекает вне формующего инструмента. Для упрощения

итоговых результатов реальное распределение пузырей по радиусу аппроксимируется равномерной функцией распределения (Рисунок 1.1.3). Иными словами, вероятность обнаружения пузыря в любом интервале от R до $R + dR$ не зависит от его радиуса.

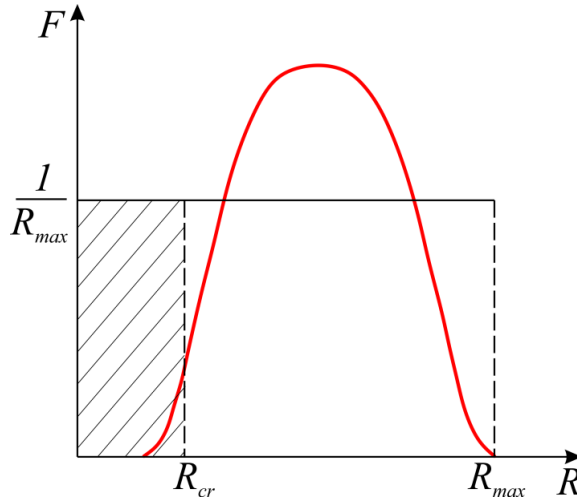


Рисунок 1.1.3 - Функция распределения пузырей по радиусу.

Все пузыри сосредоточены в интервале от 0 до R_{max} , здесь R_{max} - максимальный радиус пузырей в пене. В этом случае, текущее значение концентрации газа в растворе можно представить соотношением

$$C \approx C_0 - \frac{4\pi\rho_g}{3\rho_p} \int_0^{R_{max}} \frac{NR^3}{R_{max}} dR \approx C_0 - \frac{\pi\rho_g NR_{max}^3}{3\rho_p}. \quad (1.20)$$

Интеграл в (1.20) равен суммарному объему всех пузырей. Критический радиус пузыря равен:

$$R_{cr} = \frac{2\sigma}{\frac{c}{K_w} - p}. \quad (1.21)$$

Все пузыри, радиус которых окажется меньше критического $R < R_{cr}$ исчезнут, однако останутся пузыри из интервала $R_{cr} < R < R_{max}$. Вообще говоря, при стремлении концентрация газа в растворе к нулю, критический радиус обращается в бесконечность, что соответствует коалесценции пузырей. Однако,

здесь необходимо учесть следующее обстоятельство. При диффузии газа из раствора, увеличивается вязкость расплава полимера, что способствует “замораживанию” пузырей в пене. В итоге в полимерной матрице остается некоторая часть вспенивающего газа, которая и определяет наибольший критический радиус. В качестве этого значения можно принять минимальное остаточное содержание газа в растворе C_{min} . Этот параметр в данной теории является феноменологическим и подлежит определению из эксперимента. Учитывая, что коалесценция пузырей протекает вне формирующего инструмента, где $P = 0$, из оценки (1.21) можно получить оценку для наибольшего радиуса критического пузыря:

$$R_{cr} = \frac{2\sigma K_w}{C_{min}}. \quad (1.22)$$

Если принять в качестве численных значений величины $\sigma = 30 \cdot 10^{-3}$ Н/м; $1/K_w = 27 \cdot 10^6$ Па; $R_{cr} = 10^{-4}$ м, тогда из (1.22) следует $C_{min} = 2,2 \cdot 10^{-6}\%$, что значительно меньше $C_0 \approx 0,1\%$. Используя оценку $C_{min} \ll C_0$ из (1.20) можно получить выражение для максимального радиуса пузыря в пене

$$R_{max} \approx \left(\frac{C_0 \rho_p}{\pi \rho_g N} \right)^{1/3}. \quad (1.23)$$

Если принять, что $C_0 \approx 0,1\%$; $\rho_p = 920$ кг/м³; $\rho_g = 1,86$ кг/м³; $N = 10^5$ пор/см³, тогда из (1.23) следует $R_{max} \approx 10^{-1}$ см. Этот результат соответствует данным экспериментов.

На стадии нуклеации образуется N_n пузырей, причем не все пузыри сохраняются в процессе роста пены, а лишь некоторая их часть. Коалесценции подвергаются $N_n R_{cr} / R_{max}$ пузырей, поэтому итоговая численность пузырей в пене будет равна

$$N = N_n - \frac{R_{cr}}{R_{max}} N_n. \quad (1.24)$$

Если учесть оценку $R_{cr}/R_{max} < 1$ и использовать аппроксимацию $1 - x \approx e^{-x}$, при $x < 1$, тогда (1.24) можно переписать в виде

$$N = N_n \exp(-R_{cr}/R_{max}). \quad (1.25)$$

При подстановке (1.22) и (1.23) в (1.25), получается неявное уравнение относительно итоговой численности пузырей в пене, однако, с целью его упрощения в качестве первого приближения можно принять в (1.23) $N \approx N_n$, тогда оценка для итоговой численности пузырей в пене примет вид

$$N = N_n \exp\left(-\frac{2\pi^{1/3}\sigma K_w \rho_g^{1/3} N_n^{1/3}}{3^{1/3} c_{min} c_o^{1/3} \rho_p^{1/3}}\right). \quad (1.26)$$

Конечная численность пор в пене не равна численной плотности сверхкритических зародышей, а снижается за счет коалесценции пузырей [19]. Рассмотренный выше механизм коалесценции пузырей не является единственным. Важную роль в коалесценции может играть и механизм градиентной коалесценции пузырей [23]

Рассмотрим движение раствора вблизи стенки, в котором присутствуют газовые пузыри. В связи с тем, что жидкость прилипает к стенке, градиент скорости в направлении, перпендикулярном стенке, отличен от нуля (Рисунок 1.1.4).

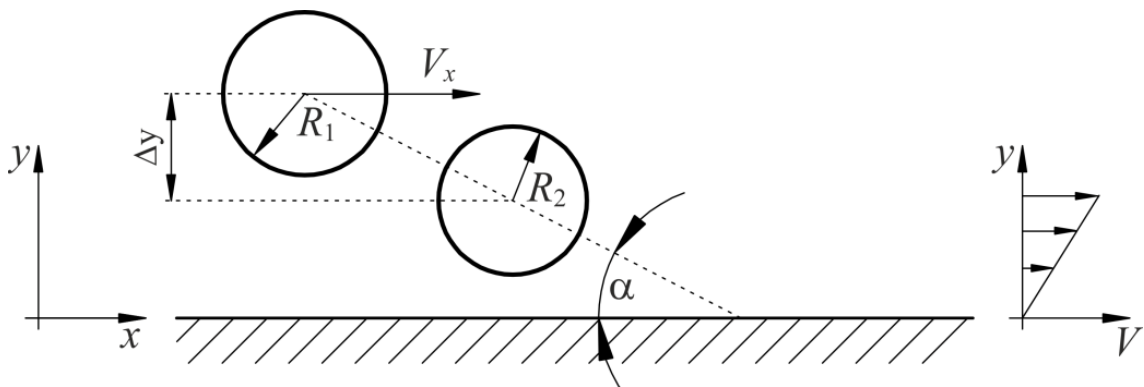


Рисунок 1.1.4 - Градиентная коалесценция пузырей вблизи стенки.

Пузыри, которые расположены дальше от стенки, движутся с большей скоростью, чем те, которые ближе к ней. Это приводит к столкновению пузырей, если расстояние между ними не превышает сумму их радиусов. В основе представленной ниже модели лежат следующие предположения.

- 1) Каждое столкновение между пузырями приводит к их коалесценции. В общем случае это не так, в связи с тем, что поверхность пузырей может быть покрыта стабилизаторами.
- 2) Скорость роста пузырей в растворе лимитируется диффузионным сопротивлением.
- 3) Не учитывается взаимное влияние пузырей на их траектории.
- 4) Пренебрегается диффузионным движением пузырей в потоке.

Рассмотрим два пузыря с радиусами R_1 и R_2 , которые движутся вместе с ламинарным потоком вблизи стенки (Рисунок 1.1.4). Можно принять, что один пузырь неподвижен, а другой, находящийся от него на расстоянии Δy , движется относительно первого пузыря со скоростью $v_x(\Delta y)$:

$$v_x(\Delta y) \approx \frac{\partial v_x}{\partial y} \Delta y \equiv \dot{\gamma}_d \Delta y, \quad (1.27)$$

где $\dot{\gamma}_d$ – скорость сдвиговых деформаций вблизи стенки формирующего инструмента. Столкновение между пузырями становится возможным, если расстояние между ними по оси y не превышает величины:

$$\Delta y \leq (R_1 + R_2) \sin \alpha, \quad (1.28)$$

где α – текущий угол. Количество пузырей, сталкивающихся с выделенным пузырем, за единицу времени равно числу пузырей, пересекающих поверхность сферы радиуса $(R_1 + R_2)$. Это значение выражается в виде:

$$M \sim N_d \int v_x (R_1 + R_2) \cos \alpha d\Delta y, \quad (1.29)$$

где N_d – количество сверхкритических пузырей в формующем инструменте. Подставляя (1.27), (1.28) в (1.29), получим

$$M \sim N_d \dot{\gamma}_d (R_1 + R_2)^3 \int_0^{\pi/2} \cos^2 \alpha \sin \alpha d\alpha. \quad (1.30)$$

Интеграл в (1.30) представляет собой некоторый числовой множитель, поэтому в дальнейшем он не учитывается. Кроме того, предполагается, что все пузыри одного радиуса $R_1 = R_2 = R$, тогда оценка (1.30) примет вид

$$M \sim N_d \dot{\gamma}_d R^3. \quad (1.31)$$

Соотношение (1.31) задает то количество столкновений, которое испытывает один пузырь, а общее количество столкновений, которые испытывают все пузыри в единице объема в единицу времени, равно

$$J_{grad} \sim N_d^2 \dot{\gamma}_d R^3. \quad (1.32)$$

Изменение во времени количества сверхкритических пузырей подчиняется дифференциальному уравнению

$$\frac{dN_d}{dt} = -J_{grad}, \quad (1.33)$$

с начальными условиями

$$t = 0; \quad N_d = N_n. \quad (1.34)$$

Выше предполагалось, что сверхкритические пузыри в основном формируются внутри формующего инструмента, поэтому для оценки N_n необходимо использовать выражение (1.26). Решение (1.33) с учетом (1.34) имеет вид:

$$N_d = \frac{N_n}{1+t/\tau}, \quad (1.35)$$

где

$$\tau \sim (N_n \dot{\gamma}_d R^3)^{-1}. \quad (1.36)$$

Под значением τ понимается характерное время коалесценции пузырей. Время пребывания пузырей в формующем инструменте равно:

$$t_d \sim \frac{P_0}{a_1}. \quad (1.37)$$

В зависимости от соотношения этих характерных масштабов времени, может быть реализовано два предельных случая. В одном из них выполняется условие $t_d \ll \tau$. Это условие означает, что пузыри находятся в формующем инструменте столь малое время, что их коалесценция не успевает заметно протекать.

Если скорость роста докритического пузыря лимитируется вязкими силами, тогда как скорость роста макроскопического пузыря определяется в основном диффузией. Обусловлено это тем, что с ростом времени t толщина диффузионного пограничного слоя растет по закону $\sqrt{Dt}$, поэтому скорость роста пузырей в пене, в основном лимитируется диффузией газа из раствора.

$$R \sim \frac{C_0 \sqrt{Dt_d} \rho_p}{\rho_g}. \quad (1.38)$$

С учетом (1.36), (1.37) и (1.38), неравенство $t_d \ll \tau$ можно переписать в виде

$$\frac{a_1^{5/2} \rho_g^3}{P_0^{5/2} N_n \gamma_d C_0^3 \rho_p^3 D^{3/2}} \gg \text{const}_5. \quad (1.39)$$

Если выполняется критерий (1.39), тогда градиентной коалесценцией пузырей внутри формующего инструмента можно пренебречь. При реализации неравенства $t_d \ll \tau$ из (1.35) следует

$$N_d \approx N_n. \quad (1.40)$$

Равенство (1.40) означает, что на выходе итоговая численность пузырей в пене равна числу сверхкритических пузырей, которые сформировались на стадии нуклеации. В этом предельном случае коалесценцией пузырей внутри формующего инструмента можно пренебречь. В соответствии с неравенством

(1.39), подобный режим вспенивания полимеров характерен для: 1) высокой скорости падения давления в формующем инструменте; 2) низкого значения давления в пересыщенном растворе, соответствующего началу нуклеации пузырей; 3) малой концентрации вспенивающего газа; 4) при низких значениях скоростей сдвиговых деформаций в потоке; 5) низкой концентрации нуклеобразующего агента. Во втором предельном случае выполняется неравенство $\tau \ll t_d$, при этом выражение (1.35) можно переписать в более упрощенном виде:

$$N_d \approx N_n \frac{\tau}{t_d}. \quad (1.41)$$

Оценка (1.41), с учетом (1.36-1.38), примет вид

$$N_d \sim \frac{\rho_g^3 a_1^{5/2}}{\dot{\gamma}_d c_0^3 D^{3/2} \rho_p^3 P_0^{5/2}}. \quad (1.42)$$

В этом предельном случае коалесценция в потоке протекает столь интенсивно, что итоговая численность пузырей на выходе из формующего инструмента оказывается не зависящей от числа пузырей образующихся на стадии нуклеации.

ГЛАВА 1.2. Экспериментальное исследование процессов нуклеации и коалесценции газовых пузырей в пересыщенном растворе полимер/газ при экструзионном методе вспенивания полимеров

1.2.1. Экспериментальное оборудование

Для экструзионного вспенивания полимера использовался одношнековый экструдер с диаметром шнека 120 мм и отношением длины к диаметру (L/D) 63 (Рисунок 1.2.1). В экструдере, в зоне загрузки полимера, была установлена вставка со спиралевидными пазами, для повышения коэффициента трения гранул полимера о стенку [24, 25].

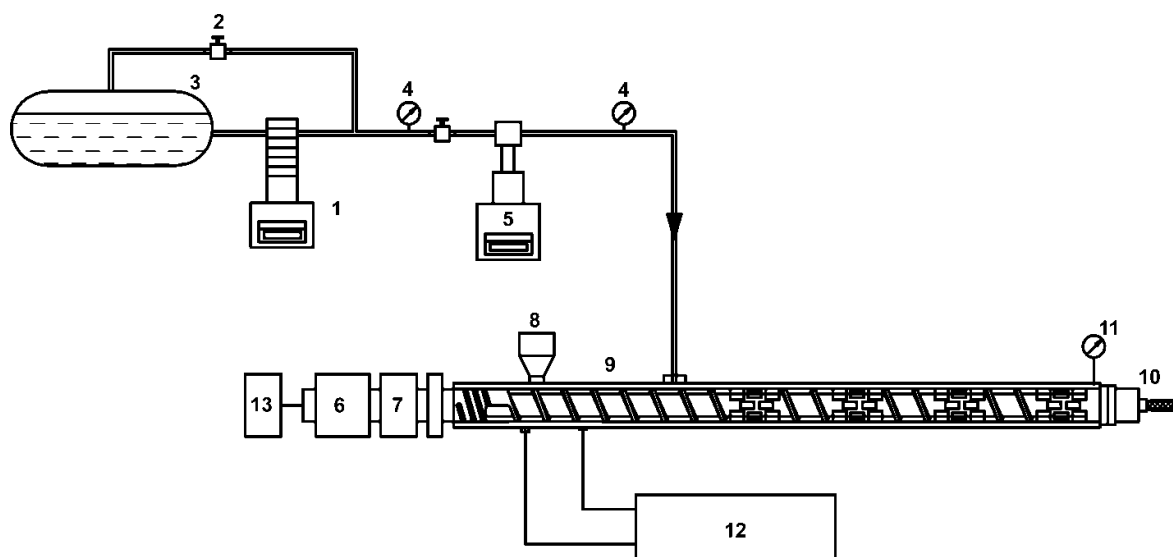


Рисунок 1.2.1 - Схема экспериментальной установки: 1 – насос; 2 – обратный клапан; 3 – емкость с газом; 4 – манометр; 5 – дозирующий насос; 6 – двигатель; 7 – редуктор; 8 – бункер для подачи полимера; 9 – экструдер; 10 – формующий инструмент; 11 – датчик температуры расплава и давления; 12 – холодильник; 13 – датчик обратной связи.

Зона загрузки полимера охлаждалась теплоносителем с температурой 7 °С. Длина загрузочной зоны составляла 600 мм. Частота оборотов двигателя шнека

регулировалась при помощи инвертора, снабженного датчиком обратной связи с двигателем. Данные меры позволили существенно стабилизировать работу экструдера, исключить флуктуации давления в экструдере из-за неустойчивого питания экструдера, поддерживать постоянную массовую производительность, вне зависимости от изменений перепада давления на формующем инструменте. Газ из емкости поступал на бустерный насос, который повышал его давление до 20 атм , а непосредственно в экструдер газ подавался при помощи мембранного насоса (*Lewa, Германия*). Давление и температура расплава перед формующим инструментом измерялись при помощи датчика *Dynisco TDA463-1/2-3.5C-15/46*. Схема формующего инструмента изображена на рисунке 1.2.2. Нагрев формующего инструмента осуществлялся при помощи масла, которое прокачивается через каналы. Валы в формующем инструменте, диаметром 45 мм , могли вращаться в обоих направлениях с возможностью плавного регулирования частоты оборотов. Зазор на выходе из формующего инструмента регулировался, и в данных экспериментах составлял $1,45 \text{ мм}$ и 2 мм .

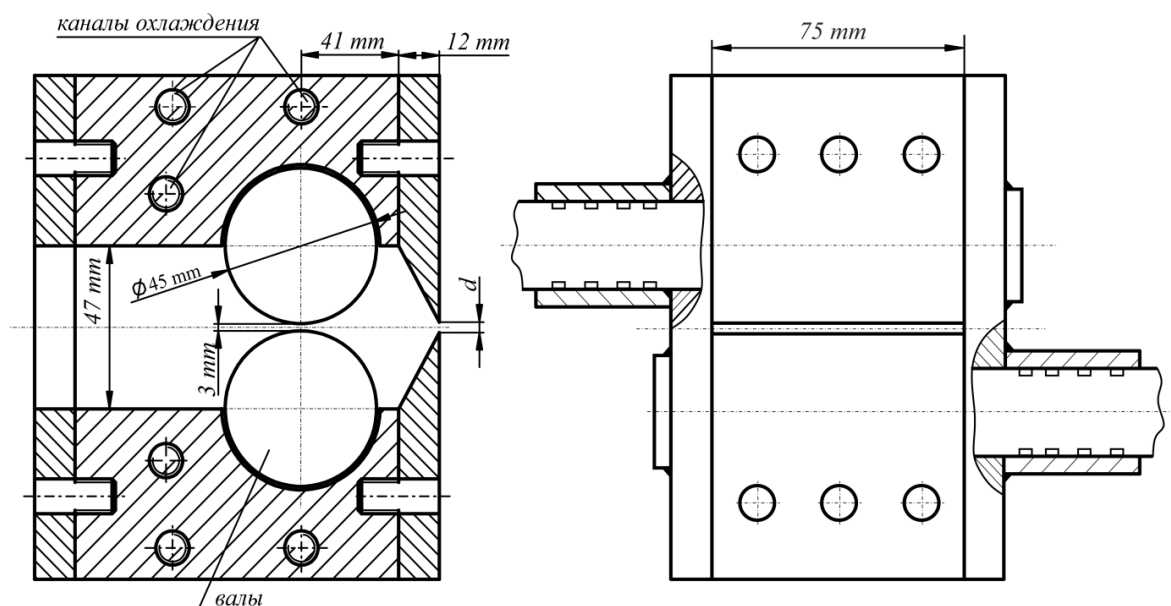


Рисунок 1.2.2 – Конструкция формующего инструмента.

В процессе экспериментального исследования анализировалась работа двух различных формующих инструментов с вращающимися валами, которые отличались друг от друга шириной зазора между валами (3 мм и 1,5 мм) (Рисунок 1.2.3) [26 - 27].

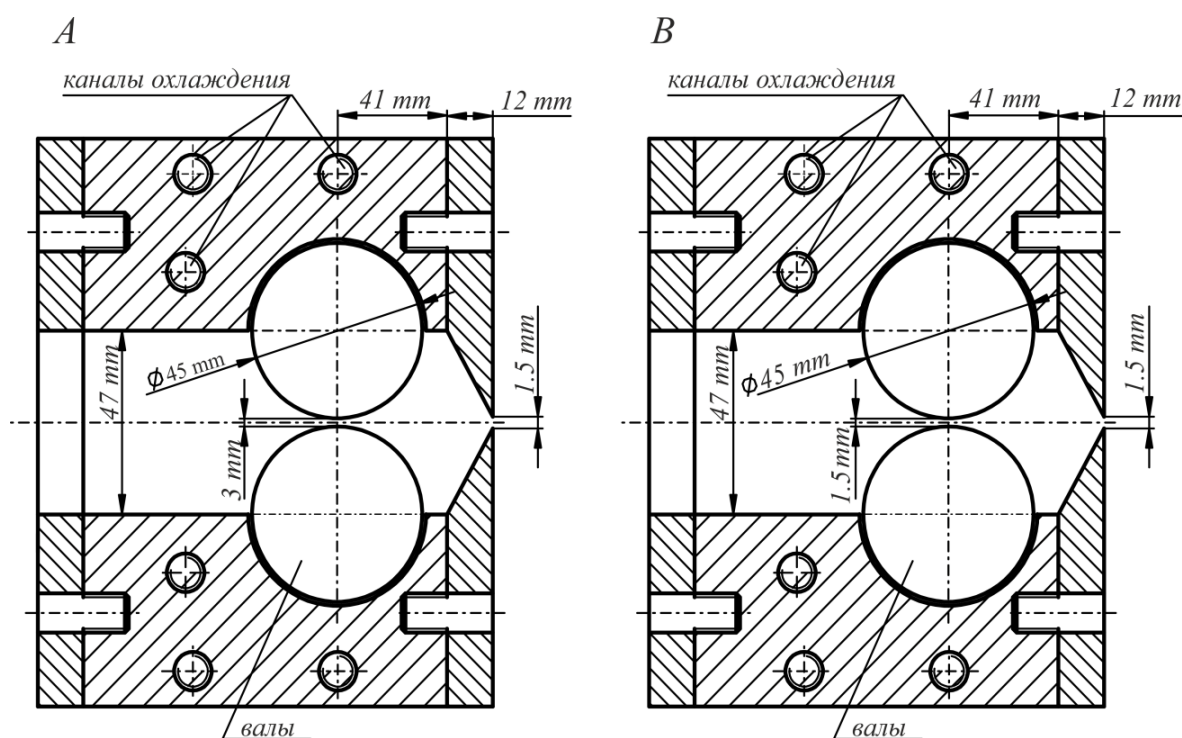


Рисунок 1.2.3 – Формующий инструмент с различными зазорами щели между валами: А – зазор между валами 3 мм; В – 1,5 мм. Ширина формующего инструмента равна 75 мм.

1.2.2. Материалы и методы

Для экструзионного вспенивания использовались следующие полимеры ПВД 17703-010 (“Полимир”, Беларусь) и ПВД 15803-020 (“Уфаоргсинтез”, Россия) (Таблица 1.1), а в качестве вспенивающего газа применяли изобутан (98%). Для стабилизации пены применялся моностеарат глицерина (GMS 95,8 мас. %, Crodo), в качестве нуклеобразующего агента использовался тальк (7 мкм, 50 мас.% компаунд в ПВД).

Таблица 1.1 - Свойства полимеров

Наименование показателей	ПВД 15803-020	ПВД 17703-010
Плотность, г/см ³	0,917	0,919
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,1	1,0
Прочность полимера при разрыве, Па	113×10^5	122×10^5

Перед вспениванием полимер сушился. Образцы пены отбирались через два часа с момента начала работы экструдера, после достижения стационарного состояния. Распределение температур по зонам экструдера составляло 190 °С, 160 °С, 125 °С, 87 °С, 80 °С. Температура расплава на входе из формующего инструмента во всех опытах была неизменной и равна 89 °С. Перед отбором каждого образца контролировалась массовая производительность. Во всех экспериментах она была неизменной и составляла 82 кг/ч. Для стабилизации пены использовался *GMS 1,2 мас. %*. После каждого изменения частоты оборотов валов формующего инструмента, образцы отбирались через 20 мин., а при изменении состава полимерной смеси, концентрации газа и температуры формующего инструмента через 40 мин. До обработки результатов экспериментов образцы полимерной пены подвергались процедуре старения в течение 1 месяца. При обработке данных экспериментов оценивалась: плотность пены; численная плотность пор в пене в расчете на единицу объема полимера. Плотность пены определялась путем взвешивания образца и определения его объема. Образец пены вырезался из средней части вспененной полосы, с тем, чтобы избежать влияния краевых эффектов. Плотность пены определялась на основе анализа трех образцов. Численная плотность пор в пене рассчитывалась на единицу объема по формуле:

$$N = \frac{6}{\pi d_b^3} \left(\frac{\rho_p}{\rho_f} - 1 \right), \quad (1.43)$$

где d_b – средний диаметр пузырей.

В работе анализируется влияние реологических характеристик раствора полимер/газ на численную плотность пор в пене. Для этого, определялась

зависимость вязкости раствора ПВД/изобутан от скорости сдвиговых деформаций, при изменении концентрации талька, газа и состава полимерной смеси. Метод проведения испытаний соответствовал методике [28, 29]. Для приготовления раствора ПВД/изобутан использовался одношнековый экструдер с диаметром шнека 45 мм и отношением длины к диаметру 63. На выходе экструдера устанавливался диффузор (Рисунок 1.2.4).

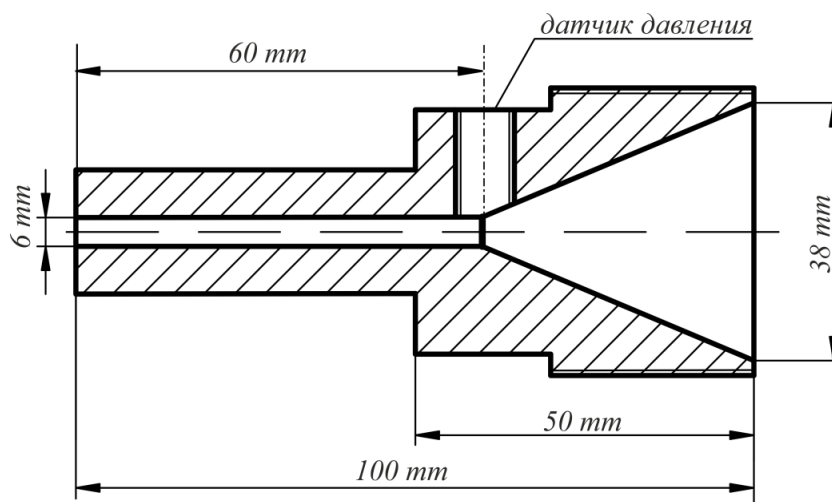


Рисунок 1.2.4 - Устройство для измерения реологических свойств раствора ПВД/изобутан.

На входе в цилиндрический участок сопла измерялось давления при помощи датчика *TDA 463-1/2-3.5-15/46* (Рисунок 1.2.4). Регулирование массовой производительности расплава полимера осуществлялось за счет изменения частоты оборотов шнека экструдера. Содержание *GMS* не изменялось во всех опытах и составляло 1,2 мас.%, а температура расплава на входе в сопло была неизменной и равной 107 °С. На основе определения массовой производительности раствора и давления, рассчитывалась зависимость вязкости от скорости сдвиговых деформаций. Расчеты проводились по общепринятой методике [30]. Скорость сдвиговых деформаций на стенке капилляра оценивалась по формуле:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R_c^3}, \quad (1.44)$$

где Q – объемный расход раствора; R_c – радиус капилляра. Касательное напряжение на стенке капилляра определялось по формуле

$$|\tau_w| = \frac{\Delta P_c R_c}{2L_c}, \quad (1.45)$$

где ΔP_c – перепад давления на капилляре; L_c – длина капилляра. Вязкость раствора рассчитывалась по формуле:

$$\mu = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}}. \quad (1.46)$$

1.2.3. Результаты экспериментального исследования

1.2.3.1. Влияние концентрации газа

На рисунке 1.2.5 представлена зависимость численной плотности пузырей в пене от частоты вращения валов. В данном случае концентрация изобутана была минимальной и составляла 8,2 мас. %. На этом же графике нанесена зависимость перепада давления на формирующем инструменте от частоты вращения валов. Из анализа рисунка 1.2.5 видно, что при значении концентрации вспенивающего газа, вращение валов незначительно влияло на численную плотность пор в пене. Обусловлено это тем, что в данном случае зона нуклеации пузырей была расположена ниже по потоку, чем валы. В этом случае структура пор практически не изменилась при вариации частоты вращения валов (Рисунок 1.2.6). С ростом концентрации газа в растворе вид зависимости численной плотности пор от частоты вращения валов существенно изменялся (Рисунки 1.2.7 и 1.2.8).

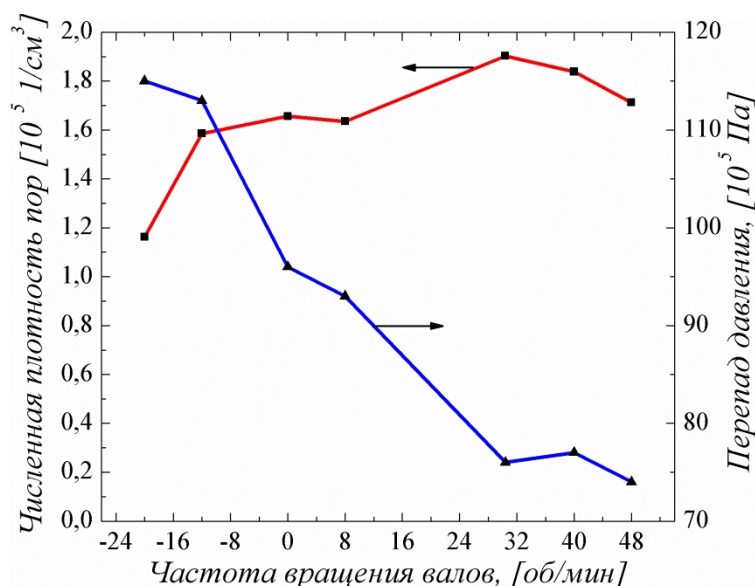


Рисунок 1.2.5 - Зависимость численной плотности пузырей в пене и перепада давления на формующем инструменте от частоты вращения валов. Положительная частота соответствует вращению валов по направлению течения полимера, отрицательная - в противоположную сторону: концентрация талька 1,95 мас.%; концентрация изобутана 8,2 мас.%; зазор на выходе из формующего инструмента равен $d=1,45 \text{ мм}$.

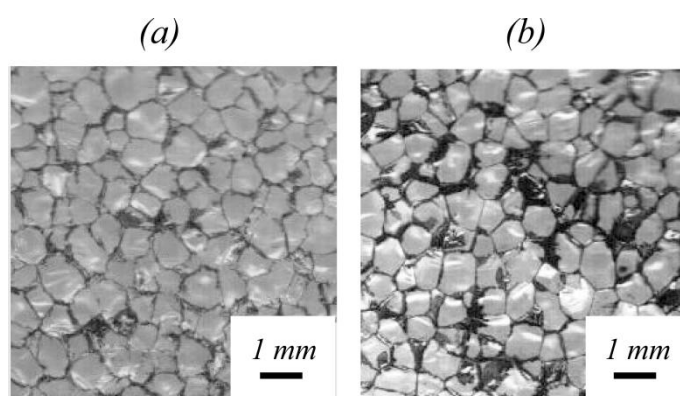


Рисунок 1.2.6 - Фотографии пористой структуры: концентрация талька 1,95 мас.%; концентрация изобутана 8,2 мас.%; $d=1,45 \text{ мм}$: (а) $\omega = 0 \text{ об/мин}$; (б) $\omega = 40 \text{ об/мин}$.

В силу того, что с ростом концентрации газа зоны нуклеации смещается внутрь формующего инструмента (1.12), изменение сдвиговых деформаций путем

вращения будет влиять как на частоту нуклеации, так и на коалесценцию пузырей. Результаты экспериментов показывают, что зависимость $N = N(\omega)$ имеет максимум при определенной частоте вращения валов (Рисунки 1.2.7 и 1.2.8).

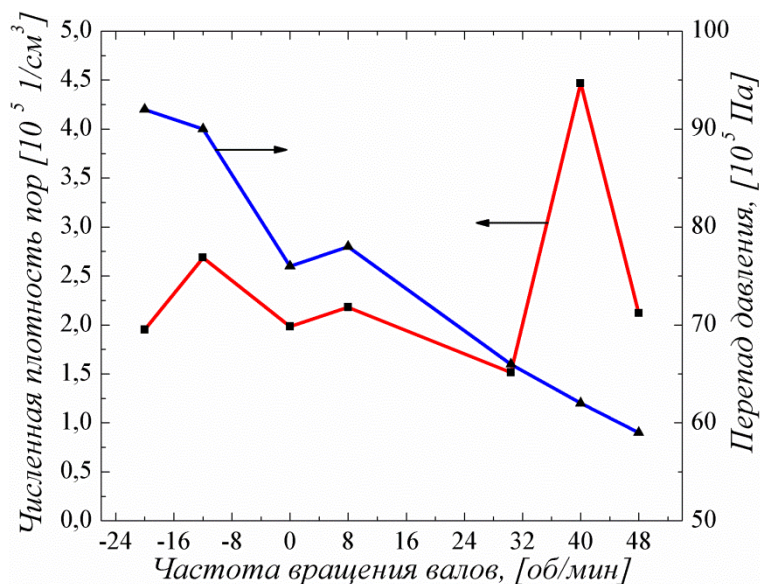


Рисунок 1.2.7 - Зависимость численной плотности пузырей в пене и перепада давления на формирующем инструменте от частоты вращения валов: концентрация талька 1,95 мас. %; концентрация изобутана 10,8 мас.%; $d=1,45 \text{ мм}$.

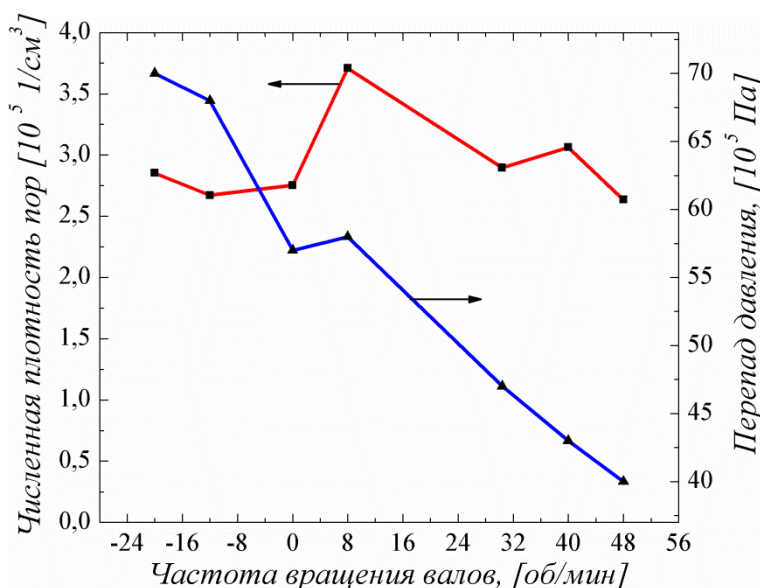


Рисунок 1.2.8 - Зависимость численной плотности пузырей в пене и перепада давления на формирующем инструменте от частоты вращения валов: концентрация талька 1,95 мас. %; концентрация изобутана 12,1 мас.%; $d=1,45 \text{ мм}$.

При массовой производительности экструдера 82 кг/ч, линейная скорость полимера между валами достигает значения 0,11 м/с. В свою очередь, линейная скорость вращения валов, например, уже при частоте оборотов равной 8 об/мин, составляет 0,84 м/с. Таким образом, путем вращения валов можно существенно увеличивать скорость сдвиговых деформаций в области нуклеации пузырей. Профиль скорости для расплава полимера между валами схематически показан на рисунке 1.2.9. Если принять справедливость степенного закона для вязкости раствора полимер/газ $\mu = K_\mu (\dot{\gamma})^{n-1}$ ($\dot{\gamma}$ - скорость сдвиговых деформаций), тогда с учетом (1.26) и (1.16), можно получить оценку численной плотности пузырей в пене от скорости сдвиговых деформаций.

$$N = \text{const}_1 \dot{\gamma}^{(1-n)/2} \exp(-\text{const}_2 \dot{\gamma}^{(1-n)/6}) \quad (1.47)$$

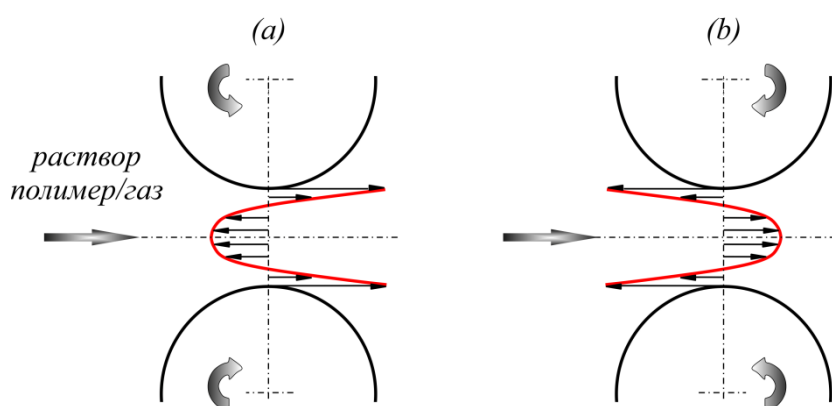


Рисунок 1.2.9 - Влияние направления вращения валов на поле скоростей между валами: (a) валы вращаются в направлении течения полимера; (b) валы вращаются против течения полимера.

Согласно (1.47), зависимость численной плотности пор в пене от скорости сдвиговых деформаций проходит через максимум. С ростом скорости сдвиговых деформаций, возрастает частота нуклеации пузырей в пересыщенном растворе, однако усиливается и их коалесценция. Этими двумя конкурирующими процессами обусловлено существование экстремума в зависимости $N = N(\omega)$.

Изменение функции распределения пор по радиусу в зависимости от частоты вращения валов, представлено на рисунке 1.2.10. Следует отметить, что в момент достижения функцией $N = N(\omega)$ своего максимума при, $\omega = 40$ об/мин, функция распределения пор по радиусу имеет более узкое распределение, чем в случае покоящихся валов, причем минимальное значение радиуса пор практически не изменялось при вращении валов. Согласно (1.22), минимальный радиус пузырей, по окончании стадии коалесценции, зависит только от остаточного содержания газа в полимере, а максимальный радиус пор тем меньше (1.23), чем больше формируется пузырей в пене.

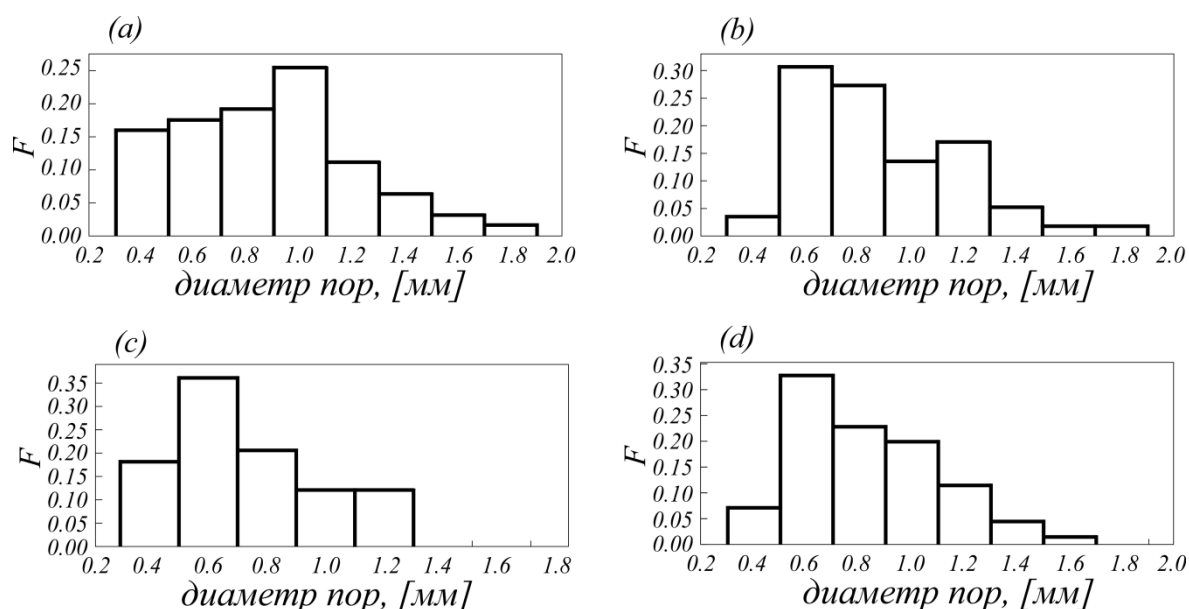


Рисунок 1.2.10 - Функция распределения пор по радиусу: концентрация талька 1,95 мас. %; концентрация изобутана 10,8 %; $d=1,45$ мм: (a) $\omega = 0$ об/мин; (b) 8 об/мин; (c) 40 об/мин; (d) – 10 об/мин.

1.2.3.2. Влияние концентрации нуклеобразователя

Увеличение концентрации нуклеобразующего агента в растворе полимер/газ способствует смещению зоны нуклеации пузырей внутрь формирующего инструмента (1.12). На рисунке 1.2.11 представлена

экспериментальная зависимость для той же концентрации газа 10,8 мас. %, что и на рисунке 1.2.7, однако при большем значении концентрации талька 2,9 мас. %. Из анализа рисунка 1.2.11 видно, что при отрицательных значениях частот вращения валов в зависимости $N = N(\omega)$ наблюдался явный максимум. Вообще говоря, с ростом частоты вращения валов усиливается нуклеация пузырей за счет увеличения сдвиговых напряжений. Однако, если частота валов превышает значение $|\omega| = 10$ об/мин, то преобладающую роль начинает играть уже коалесценция пузырей. При этом коалесценция пузырей способствует также увеличению радиуса пор (Рисунок 1.2.12).

Согласно (1.16) и (1.26), зависимость численной плотности пузырей в пене от концентрации талька можно представить в виде

$$N \approx const_3 C_t^{1/2} \exp(-const_4 C_t^{1/6}) \quad (1.48)$$

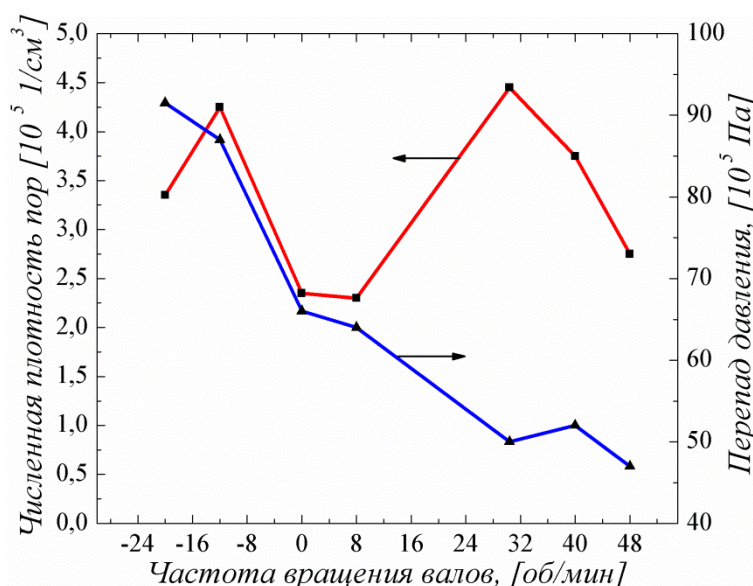


Рисунок 1.2.11 - Зависимость численной плотности пузырей в пене и перепада давления на формирующем инструменте от частоты вращения валов: концентрация талька 2,92 мас.%; концентрация изобутана 10,8 мас.%; $d=1,45$ мм.

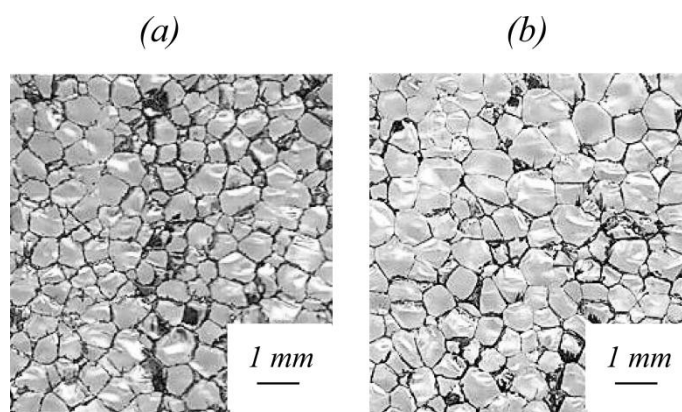


Рисунок 1.2.12 - Фотографии пористой структуры, параметры те же, что и на рисунке 1.2.11: (a) $\omega = -12$ об/мин; (b) $\omega = -20$ об/мин.

В соответствии с (1.48), зависимость $N = f(C_t)$ имеет максимум. При малой концентрации талька его рост приводит к увеличению численности пор, а при больших значениях концентрации – к снижению. В области максимума зависимости $N = f(C_t)$, изменение содержания талька слабо сказывается на численности пузырей в пене. Обусловлено это тем, что с ростом содержания талька, с одной стороны возрастает количество центров нуклеации в растворе, но с другой стороны, за счет интенсификации процесса поглощения газа пузырями на ранней стадии нуклеации, итоговая численная плотность сверхкритических пузырей в растворе снижается. Кроме того, рост концентрации талька в растворе способствует усилению коалесценции пузырей. Эти выводы подтверждаются результатами экспериментов (Рисунки 1.2.7 и 1.2.11).

1.2.3.3. *Влияние площади выходного отверстия в формующем инструменте*

В ходе экспериментального исследования изменялся линейный зазор на выходе формующего инструмента (Рисунок 1.2.2). Эксперименты осуществлялись с двумя зазорами на выходе из формующего инструмента - 1.45 мм и 2 мм. Результаты экспериментов показывают, что увеличение площади выходного

отверстия способствует уменьшению градиента давления в формующем инструменте, что при прочих равных условиях, приводит к увеличению радиуса пор в пене, (Рисунок 1.2.13). Сопоставление данных на рисунках 1.2.14 и 1.2.5 показывает характер влияния ширины зазора щели на численную плотность пор в пене. Для неподвижных валов увеличение зазора щели, приводит к уменьшению численной плотности пор в пене. Появление экстремума в зависимости численной плотности пор в пене от частоты вращения валов (Рисунок 1.2.14), определяется тем обстоятельством, что зона нуклеации пузырей, при увеличении зазора щели, смещается внутрь формующего инструмента.

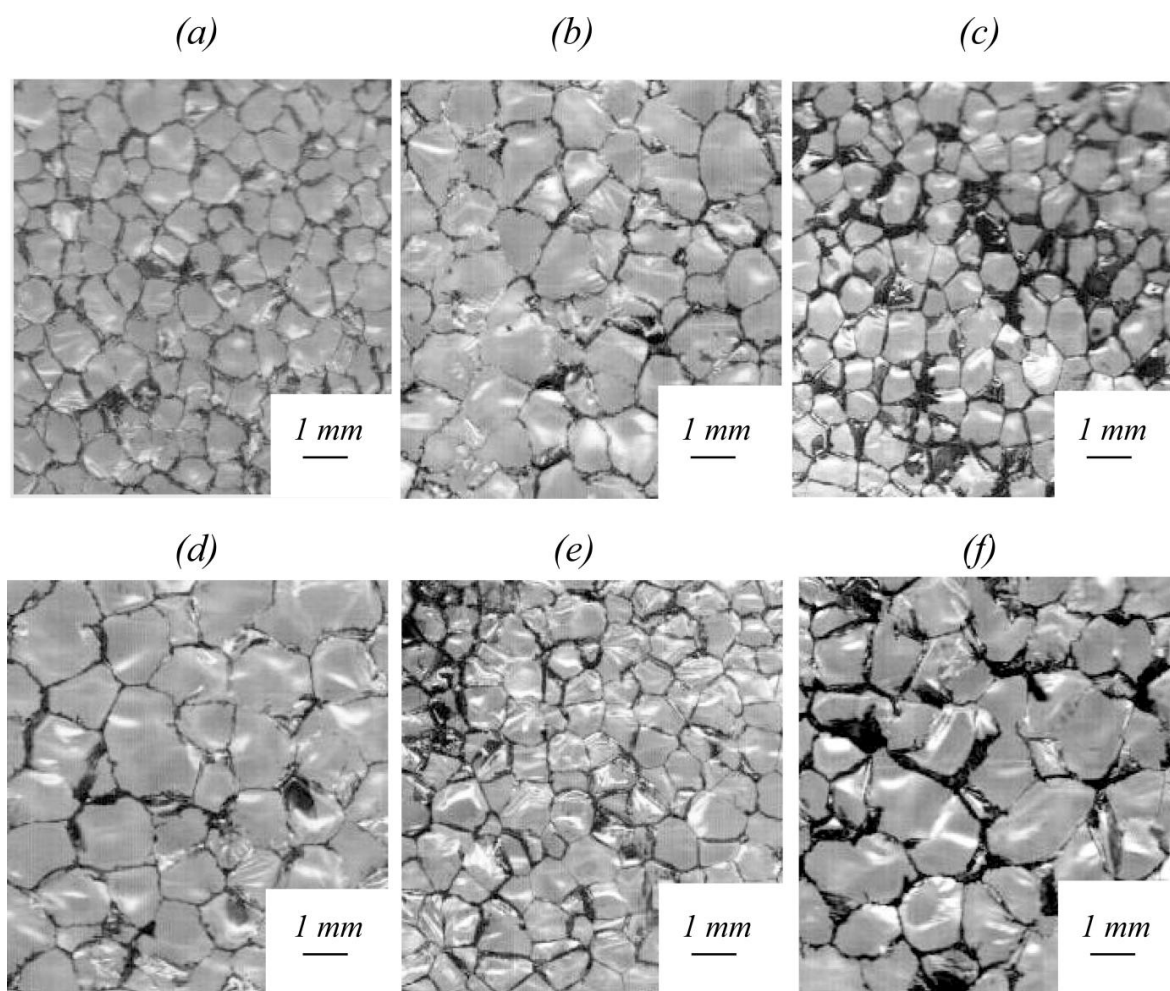


Рисунок 1.2.13 – Фотографии пены: концентрация талька 1,95 мас.%; концентрация изобутана 8,2 мас.%. (a) $d=1,45$ мм, $\omega = 0$ об/мин; (b) $d=2$ мм, $\omega = 0$ об/мин; (c) $d=1,45$ мм, $\omega = 40$ об/мин; (d) $d=2$ мм, $\omega = 40$ об/мин; (e) $d=1,45$ мм, $\omega = -12$ об/мин; (f) $d=2$ мм, $\omega = -12$ об/мин.

Смещение зоны нуклеации внутрь формующего инструмента обусловлено уменьшением градиента давления (1.12). На рисунке 1.2.15 представлена зависимость $N = N(\omega)$ с теми же параметрами, что и на рисунке 1.2.11, за исключением величины зазора щели на выходе формующего инструмента, который в данном случае составлял 2 мм. Результаты экспериментов показывают, что при увеличении площади выходного отверстия формующего инструмента, численная плотность пузырей в пене снижается, (сравни Рисунки 1.2.11 и 1.2.15), что обусловлено уменьшением градиента давления в растворе. Данные результаты экспериментов соответствуют выводам теории $N_n \sim a_1^{1/4}$ (1.16).

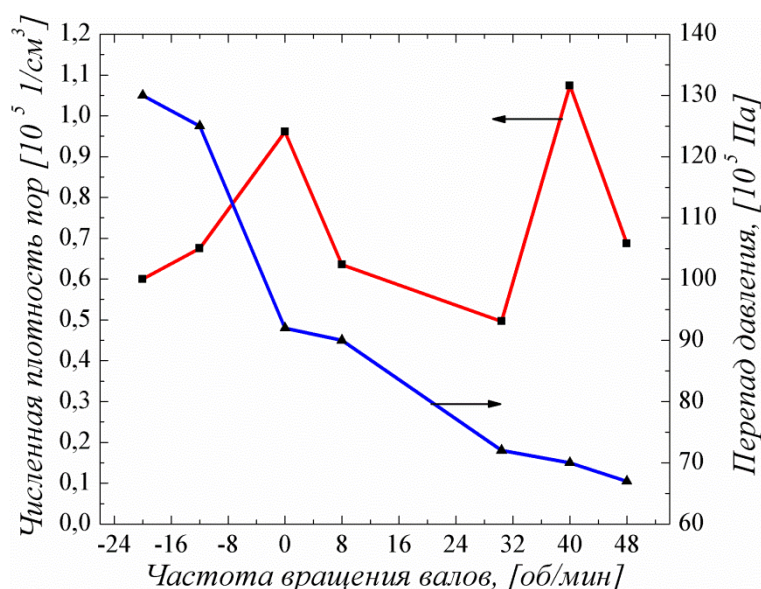


Рисунок 1.2.14 - Зависимость численной плотности пузырей в пене и перепада давления на формующем инструменте от частоты вращения валов: концентрация талька 1,95 мас.%; концентрация изобутана 8,2 мас.%; температура 90 °C; $d=2$ мм.

При использовании формующего инструмента с зазором щели 1,45 мм, для покоящихся валов, в пене была достигнута численная плотность пор $2,3 \cdot 10^5 \text{ л/см}^3$, а для щели 2 мм – $1,5 \cdot 10^5 \text{ л/см}^3$. Однако уже для формующего инструмента с щелью 2 мм за счет вращения валов удалось достигнуть величины

численной плотности пор в пене равной значению $2,6 \cdot 10^5 \text{ 1/см}^3$. Отсюда следует важный вывод, что использование вращающихся валов в формующем инструменте позволяет существенно повысить численную плотность пор в пене.

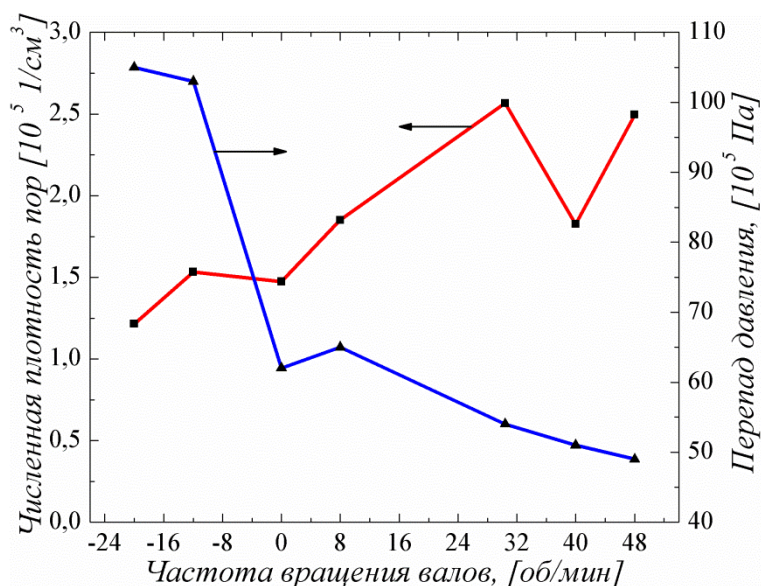


Рисунок 1.2.15 - Зависимость численной плотности пузырей в пене и перепада давления на формующем инструменте от частоты вращения валов: концентрация талька 2,92 мас.%; концентрация изобутана 10,8 мас.%; $d=2\text{мм}$.

1.2.3.4. Влияние зазора между валами

Геометрические параметры формующего инструмента могут оказывать существенное влияние на численную плотность пор в пене [26, 27]. Это влияние реализуется посредством изменения градиента давления в растворе и скорости сдвиговых деформаций. На рисунках 1.2.16 и 1.2.17 представлены результаты экспериментов для двух типов формующих устройств.

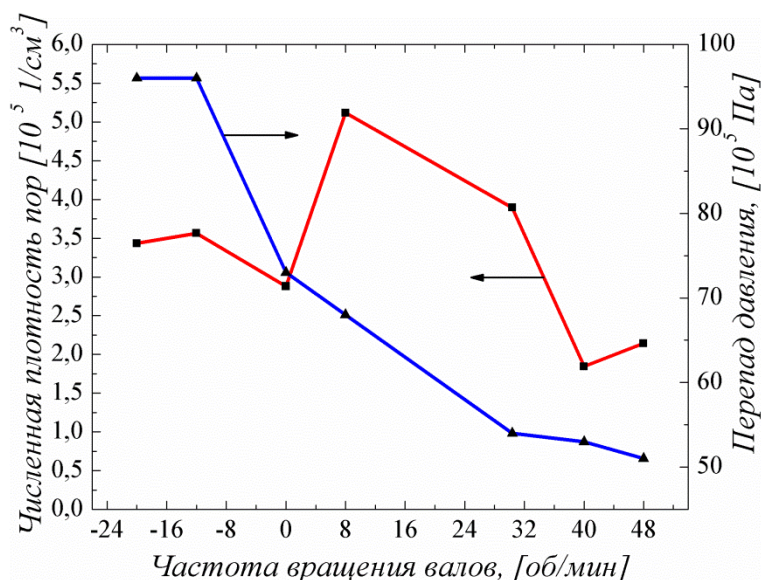


Рисунок 1.2.16 - Влияние частоты вращения валов на численную плотность пор в пене: формующий инструмент А (Рисунок 1.2.3), температура 100 °С, изобутан 10,45 мас.%, тальк 3,1 мас. %, ПВД 15803-020.

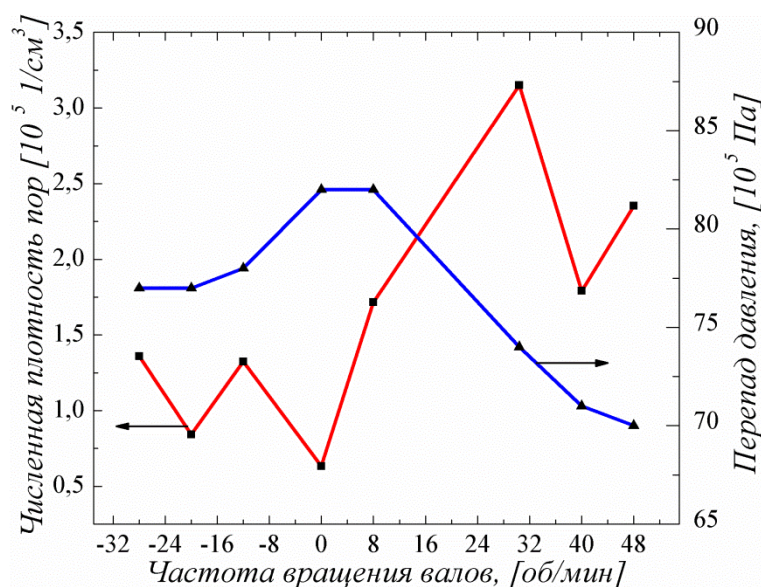


Рисунок 1.2.17 - Влияние частоты вращения валов на численную плотность пор в пене: формующий инструмент В (Рисунок 1.2.3), температура 100 °С, изобутан 10,45 мас.%, тальк 3,1 мас.%, ПВД 15803-020.

Характер зависимости численной плотности пор от частоты вращения валов, при изменении типов формующего инструмента, не изменяется. С ростом

частоты вращения валов наблюдался рост численной плотности пор в пене. Так происходило до тех пор, пока частота вращения валов не достигла некоторого критического значения $\omega(N_{max})$. При $\omega > \omega(N_{max})$ наблюдалось снижение численной плотности пор в пене вплоть до частоты $\omega(N_{min})$, а при выполнении условия $\omega > \omega(N_{min})$ наблюдался повторный рост численной плотности пор в пене. Обосновать эти экспериментальные результаты можно на основе следующих представлений. Численная плотность пор в пене зависит от двух процессов – нуклеации и коалесценции пузырей. Оба этих процесса могут протекать как внутри, так и вне формирующего инструмента. В том случае, когда выполнен критерий (1.39), градиентной коалесценцией пузырей внутри формирующего инструмента можно пренебречь. В результате подстановки характерной скорости сдвиговых деформаций в пространстве между вращающимися валами $\dot{\gamma}_d \sim \frac{\omega d_r}{h}$, где ω – частота вращения валов, d_r – диаметр валов, h – зазор между валами в (1.39), можно получить критерий для частоты вращения валов, когда градиентной коалесценцией пузырей внутри формирующего инструмента можно пренебречь:

$$\omega < \omega_* = const_{14} \frac{a_1^{5/2} \rho_g^3 h}{P_0^{5/2} N_n C_0^3 \rho_p^3 D^{3/2} d_r}. \quad (1.49)$$

Если выполняется критерий (1.49), тогда итоговую численность пузырей в пене можно оценить по формуле (1.31), Если принять, что справедлив степенной закон для вязкости раствора полимера $\mu = K_\mu (\dot{\gamma}_d)^{n-1}$, (K_μ , n – эмпирические параметры), то численная плотность пор в пене в зависимости от частоты вращения валов будет иметь максимум, который достигается при частоте вращения:

$$\omega(N_{max}) \sim \frac{h}{d_r} \left(\frac{K_\mu}{l^2 m^3} \right)^{\frac{1}{(1-n)}}, \quad (1.50)$$

$$\text{где } m \sim \frac{\sigma K_w \rho_g^{1/3}}{C_{min} C_0^{1/3} \rho_p^{1/3}}, \quad l \sim \left(\frac{C_t^2 f_1^2 \rho_g^2 a_1 k_b T}{K_w \sigma^3 S(\theta) D^3 C_0^3 \rho_p^2} \right)^{1/4} \exp \left(-const_{15} \frac{\sigma^3 S(\theta) K_w^2}{k_b T C_0^2} \right).$$

При увеличении частоты вращения валов возрастает скорость сдвиговых деформаций в зоне нуклеации пузырей. Это приводит к снижению вязкости раствора полимер/газ, а, следовательно, способствует росту частоты нуклеации пузырей в пересыщенном растворе. Вместе с тем, с ростом численности сверхкритических пузырей в растворе, возрастает интенсивность их коалесценции. Существование максимума в зависимости $N = f(\omega)$, в интервале частот $\omega < \omega_*$, обусловлено конкуренцией между нуклеацией пузырей внутри формующего инструмента и коалесценцией пузырей в зоне основного роста пены. В том случае, когда $\omega > \omega_*$, из-за высокой скорости вращения валов, значительная часть сверхкритических пузырей в формующем инструменте может подвергнуться градиентной коалесценции. В предельном случае, когда не выполняется критерий (1.39), количество сверхкритических пузырей на выходе из формующего инструмента определяется по формуле (1.42). Из (1.42) видно, что с ростом скорости сдвиговых деформаций итоговая численность сверхкритических пузырей снижается, в противовес оценке (1.29), из которой следует, что рост скорости сдвиговых деформаций наоборот влечет за собой увеличение числа сверхкритических зародышей. Можно показать, что функция $N = f(\omega)$ имеет минимум, который реализуется при частоте вращения валов, равной:

$$\omega(N_{min}) \sim \frac{h a_1^{5/2} \rho_g^{7/2}}{d_r c_0^{7/2} D^{3/2} \rho_p^{7/2} P_0^{5/2}} \left(\frac{\sigma K_w}{c_{min}} \right)^{3/2}. \quad (1.51)$$

На качественном уровне, во всем положительном диапазоне частот вращения валов, зависимость $N = f(\omega)$ представлена на рисунке 1.2.5. Экспериментальные результаты соответствуют выводам теории (Рисунки 1.2.16 и 1.2.17).

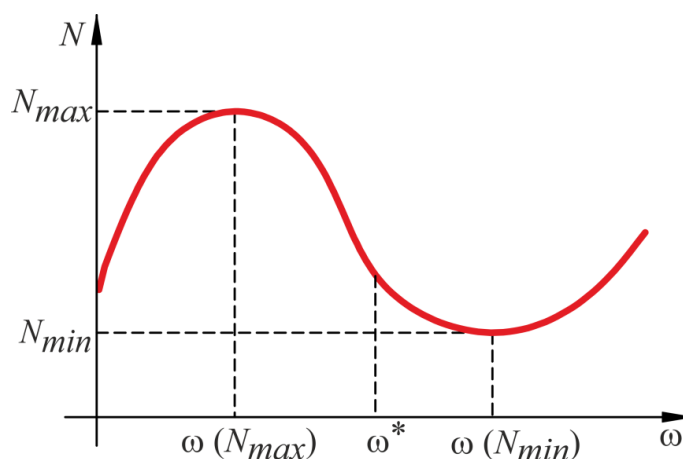


Рисунок 1.2.18 - Качественная зависимость численной плотности пор в пене от частоты вращения валов.

Как показывают результаты экспериментов, в области отрицательных частот вращения валов, не наблюдалось существенного повышения численной плотности пузырей в пене (Рисунки 1.2.16 и 1.2.17). Обусловлено это тем, что при вращении валов в направлении противоположном течению полимера, в пространстве между валами достигается существенные значения скоростей сдвиговых деформаций. Поэтому наряду с интенсификацией нуклеации пузырей внутри формирующего инструмента здесь интенсифицируется градиентная коалесценция пузырей. Взаимная компенсация этих эффектов приводит к тому, что численная плотность пузырей в пене слабо зависит от частоты вращения валов. При уменьшении зазора между валами (Рисунок 1.2.3, случай *B*), в области отрицательных частот вращения валов наблюдалось даже падение перепада давления на формирующем инструменте (Рисунок 1.2.17), что обусловлено существенным диссипативным разогревом полимера. При увеличении зазора между валами до 3 мм наблюдается обратная зависимость перепада давления на формирующем инструменте от частоты вращения валов (Рисунок 1.2.16). По абсолютной величине наибольшую численную плотность пор в пене ($5 \cdot 10^5$ 1/см³) удалось достигнуть при повышении величины зазора между валами

(Рисунок 1.2.3, случай *A*). При этом за счет вращения валов удалось повысить численную плотность пузырей в пене почти в два раза (Рисунок 1.2.16).

Типичные значения плотности пены для формующего инструмента представлены на рисунке 1.2.19 и рисунке 1.2.20.

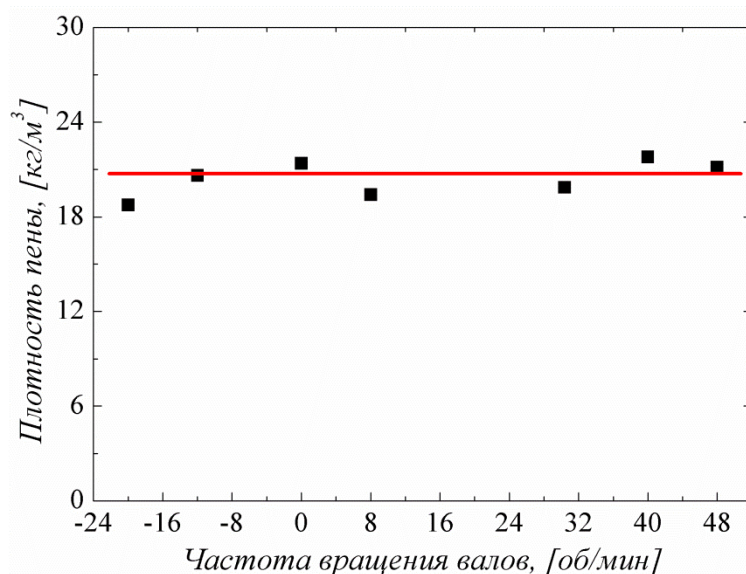


Рисунок 1.2.19 - Зависимость плотности пены от частоты вращения валов: формующий инструмент (Рисунок 1.2.3, случай *A*), температура 100 °С, концентрация изобутана 10,45 мас. %, концентрация талька 3,1 мас. %, ПВД 15803-020.

Результаты экспериментов показывают, что вращение валов оказывает слабое влияние на плотность пены. Однако при уменьшении зазора между валами, плотность пены возрастала (Рисунок 1.2.20), что обусловлено диссипативным разогревом полимера и усилением диффузии газа через стенки пузырей.

В заключении необходимо отметить, что уменьшение зазора между валами способствует росту диссипативного разогрева полимера, и, как следствие, усадке и росту плотности пены. Результаты данного исследования показывают, что существует оптимальное значение зазора между валами, при котором можно достичь наибольшей численности плотности пор в пене.

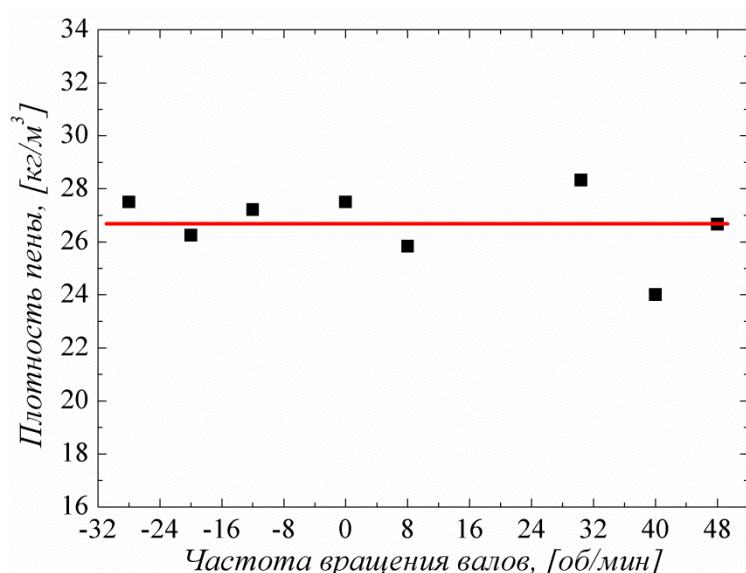


Рисунок 1.2.20 - Зависимость плотности пены от частоты вращения валов: формующий инструмент (Рисунок 1.2.3, случай *B*), температура 100 °С, концентрация изобутана 10,45 мас. %, концентрация талька 3 мас. %, ПВД 15803-020.

1.2.3.5. Влияние вязкости

Вязкость раствора полимер/газ влияет на численную плотность пузырей в полимерной пене, посредством того, что силы вязкости ограничивают скорость роста докритических пузырей в пересыщенном растворе. Кроме того, вязкость раствора полимер/газ также влияет и на профиль давления в формующем инструменте. В свою очередь, само значение коэффициента вязкости зависит от концентрации газа в растворе, типа полимера, концентрации нуклеобразующего агента и температуры. Результаты экспериментального исследования для зависимости коэффициента вязкости от скорости сдвиговых деформаций представлены на рисунке 1.2.21 с ростом скорости сдвиговых деформаций вязкость раствора ПВД/изобутан уменьшается. Обосновать эти результаты можно в рамках теории рептации. Согласно современной молекулярной динамической теории высокомолекулярных растворов (теория рептации), вязкость раствора полимер/газ обусловлена тем, что между макромолекулами существуют

квазисшивки, которые отличаются от обычных сшивок, образованных ковалентными связями тем, что они существуют конечное время, а затем они релаксируют, образуя другие квазисшивки в новых местах. В момент ликвидации квазисшивок макромолекулы приобретают подвижность. Согласно теории рептации, каждая макромолекула полимерной жидкости находится в своей трубке, образованной соседними макромолекулами.

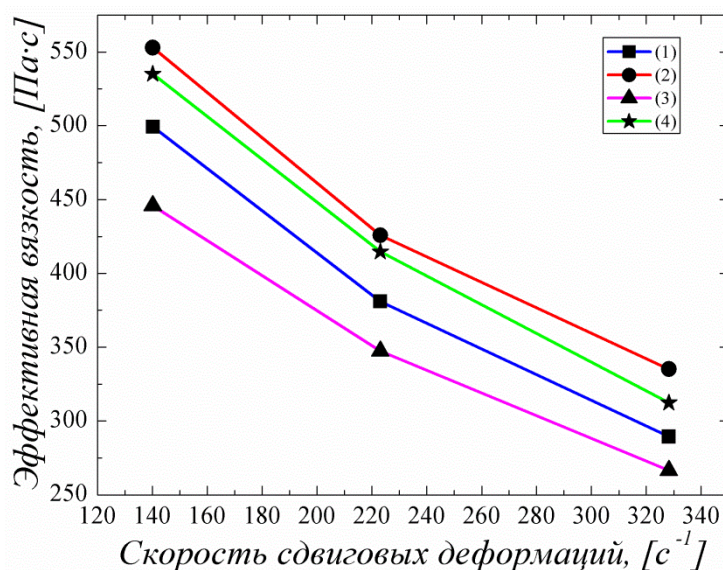


Рисунок 1.2.21 - Зависимость коэффициента вязкости раствора ПВД/изобутан от скорости сдвиговых деформаций: 1 - тальк 1 мас. %, изобутан 13,05 мас. %, ПВД 15803-020; 2 - тальк 1 мас. %, изобутан 13,05 мас. %, смесь полимеров ПВД 15803-020 94,2 мас. % и ПВД 17703-010 5,8 мас. %; 3 - тальк 1 мас. %, изобутан 14,24 мас. %, ПВД 15803-020; 4 - тальк 2 мас. %, изобутан 13,05 мас. %, ПВД 15803-020.

Если трубка одной макромолекулы соседствует с трубкой другой макромолекулы, то эти макромолекулы находятся в зацеплении до тех пор, пока одна из них в процессе диффузионного движения по своей трубке не покинет участок трубки, близкой к другой трубке. В этот момент квазисшивки релаксируют. Чем больше квазисшивок и медленнее диффузионное движение макромолекул, тем больше вязкость. С позиции этой теории можно обосновать результаты экспериментов (Рисунок 1.2.21). Так с увеличением скорости сдвиговых деформаций, ускоряется

движение макромолекулы. Это способствует уменьшению времени релаксации, а, следовательно, и снижению вязкости раствора. Тот факт, что с ростом концентрации талька увеличивалась вязкость раствора (сравни (1) и (4), Рисунок 1.2.21), обусловлено это тем, что микроскопические, малоподвижные частицы талька для отдельно взятой макромолекулы играют роль своеобразных квазисшивок, поэтому с увеличением их концентрации возрастает контурная длина трубки через которую должна проползти макромолекула для релаксации квазисшивок. При этом частицы талька не влияют на подвижность самих макромолекул.

Для анализа влияния вязкости полимера на зависимость $N = f(\omega)$, использовался ПВД 15803-020 и смесь полимеров: ПВД 17703-010 - 94,15 мас. % и ПВД 15803-020 – 5,85 мас.% (Рисунки 1.2.22 и 1.2.23).

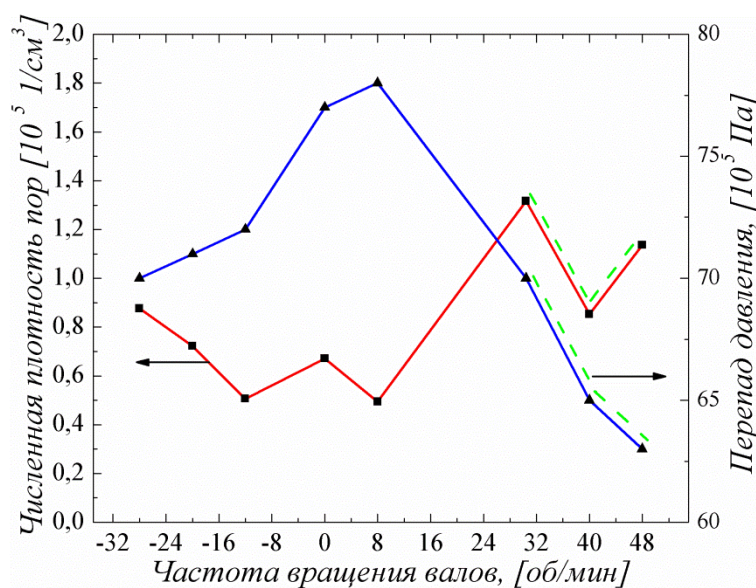


Рисунок 1.2.22 - Влияние частоты оборотов валов на численную плотность пор в пене: формующий инструмент (Рисунок 1.2.3, случай В), температура 100 °С, изобутан 10,45 мас.%, тальк 1,95 мас.%, ПВД 15803-020. Пунктирная линия означает режим вспенивания внутри формующего инструмента.

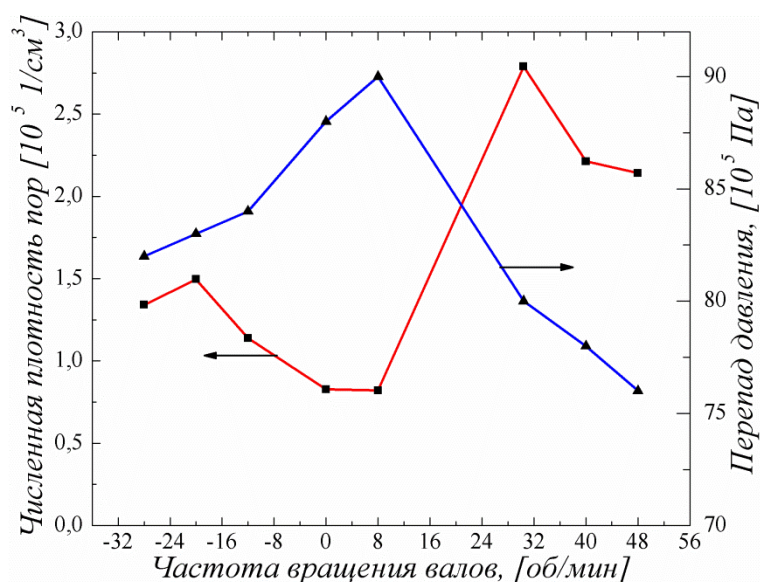


Рисунок 1.2.23 - Влияние частоты оборотов валов на численную плотность пор в пене: формующий инструмент (Рисунок 1.2.3, случай В), температура 100 °С, изобутан 10,45 мас.%, тальк 1,95 мас.%, смесь ПВД 15803-020 и ПВД 17703-010 в долях 94,15 мас. % и 5,85 мас. %, соответственно.

Результаты экспериментов показывают, что в случае неподвижных валов численная плотность пузырей в пене практически не зависела от вязкости полимера. Конечно, подобный результат не означает, что изменение вязкости полимера в широком диапазоне не будет влиять на численную плотность пузырей. Так при уменьшении вязкости раствора полимер/газ, снижается градиент давления в формующем инструменте. Как только градиент давления в формующем инструменте достигнет некоторого критического значения существенную роль начинает играть градиентная коалесценция пузырей.

Результаты экспериментов показывают, что при вращении валов, для обоих типов используемых полимеров, зависимость $N = f(\omega)$ имела максимум. В случае использования полимера с высоким индексом расплава (Рисунок 1.2.22), при частотах вращения валов выше 32 об/мин, наблюдался режим активного вспенивания в формующем инструменте. Внешне это проявляется в появлении характерного налета на поверхности полимерной пены. С практической точки

зрения этот режим вспенивания полимера не представляет существенного интереса, однако анализ условий его возникновения весьма актуален. Причина возникновения этого режима обусловлена тем, что крупные пузыри газа внутри формующего инструмента под действием сдвиговых напряжений коалесцируют и разрушаются. Из критерия (1.39) видно, что режим активной коалесценции пузырей внутри формующего инструмента чрезвычайно чувствителен к градиенту давления. Для полимера с низким индексом текучести расплава, режим вспенивания полимера внутри формующего инструмента не наблюдался при всех частотах вращения валов (Рисунок 1.2.23), что обусловлено повышением значения градиент давления. Согласно (1.39), возможность возникновения режима активной коалесценции пузырей внутри формующего инструмента чувствительна к концентрации газа в растворе. Так при повышении концентрации газа в растворе до значения 12,27 мас. %, наблюдался режим активного вспенивания внутри формующего инструмента (Рисунок 1.2.24).

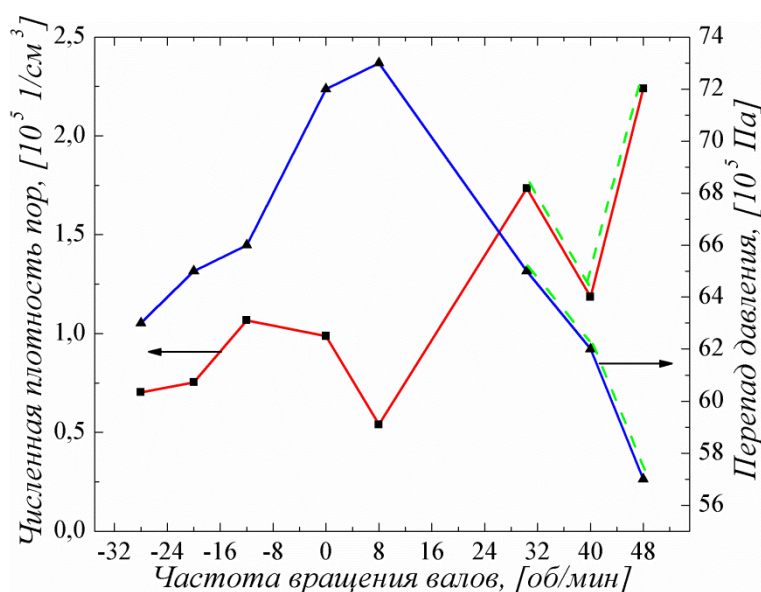


Рисунок 1.2.24 - Влияние частоты оборотов валов на численную плотность пор в пене: формующий инструмент (Рисунок 1.2.3, случай В), температура 100 °С, изобутан 12,27 мас.%, тальк 1,95 мас.%, смесь ПВД 15803-020 и ПВД 17703-010 в долях 94,15 мас.% и 5,85 мас.% соответственно. Пунктирная линия означает режим вспенивания внутри формующего инструмента.

Результаты данных экспериментов показывают, что влияние вязкости полимера на итоговую численность пор в пене носит весьма комплексный характер. С одной стороны, с уменьшением вязкости раствора полимер/газ, усиливается процесс флуктуационного зародышеобразования, но при этом также уменьшается градиент давления в формующем инструменте, который в свою очередь, наоборот способствует уменьшению численной плотности пузырей в пене. В связи с этим, для повышения численности пор в пене необходим выбор индекса расплава полимера на основе оптимизации. При использовании формующего инструмента с вращающимися валами, для повышения численной плотности пор в пене необходимо применять полимер с меньшим индексом расплава по сравнению со случаем использования обычного формующего инструмента.

1.2.3.6. Влияние концентрации талька при изменении ширины зазора между валами в формующем инструменте

Обычно в технологии вспенивания полимеров в качестве нуклеобразующего агента используется тальк. Как известно, гетерогенная работа образования критического пузыря существенно меньше, чем гомогенная, поэтому формирование сверхкритических пузырей облегчается во впадинах посторонних частиц. Роль талька не сводится только к созданию центров нуклеации. Тальк также влияет на реологические свойства раствора полимер/газ (Рисунок 1.2.21), а для полукристаллических полимеров он дополнительно влияет на температуру кристаллизации и степень кристалличности. Степень влияния нуклеобразующего агента на численную плотность в пене существенно зависит от сдвиговых напряжений в зоне нуклеации пузырей. В свою очередь, сдвиговые напряжения в формующем инструменте зависят от ширины зазора между валами. В данном разделе диссертации анализируется роль влияния концентрации талька на численную плотность пор в пене, при вариации ширины зазора между валами в формующем инструменте. Особое внимание здесь уделяется случаю, когда в зоне

нуклеации пузырей внутри формирующего инструмента развиваются большие скорости сдвиговых деформаций.

Результаты экспериментов показывают, что при увеличении концентрации талька от значения 1,95 мас. % (Рисунок 1.2.23) до 3,1 мас. % (Рисунок 1.2.17) численная плотность пор в пене практически не изменилась. Подобные результаты обусловлены следующими причинами. С одной стороны, с ростом концентрации талька возрастает численная плотность сверхкритических зародышей в пересыщенном растворе полимер/газ. С другой стороны, при увеличении концентрации нуклеобразующего агента, усиливается градиентная коалесценция пузырей в сдвиговом потоке, так как при увеличении концентрации пузырей в растворе возрастает частота их столкновения. Представляет интерес проанализировать численную плотность пор в пене при малой концентрации нуклеобразующего агента в растворе при повышенных значениях сдвиговых деформаций в зоне нуклеации пузырей. Повышенные значения сдвиговых деформаций реализуются в формирующем инструменте с малой шириной зазора между валами (Рисунок 1.2.3, случай *B*). На рисунке 1.2.25 и рисунке 1.2.26 представлены зависимости $N = f(\omega)$, при концентрации талька 0 мас. % и 0,86 мас. %, соответственно.

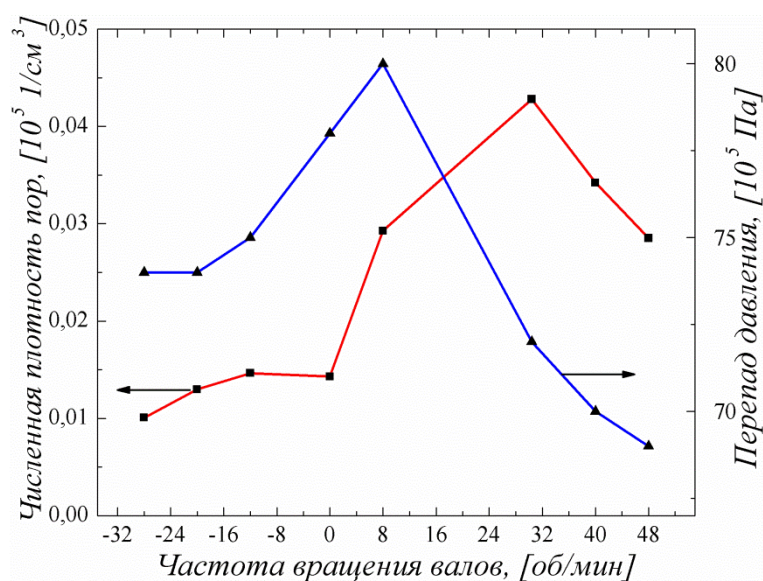


Рисунок 1.2.25 - Влияние частоты вращения валов на численную плотность пор в пене: формующий инструмент, случай В (Рисунок 1.2.3), температура 100°C , изобутан 10,45 мас.%, тальк 0 мас.%, смесь ПВД 15803-020 и ПВД 17703-010 в долях 94,15 мас.% и 5,85 мас.%, соответственно.

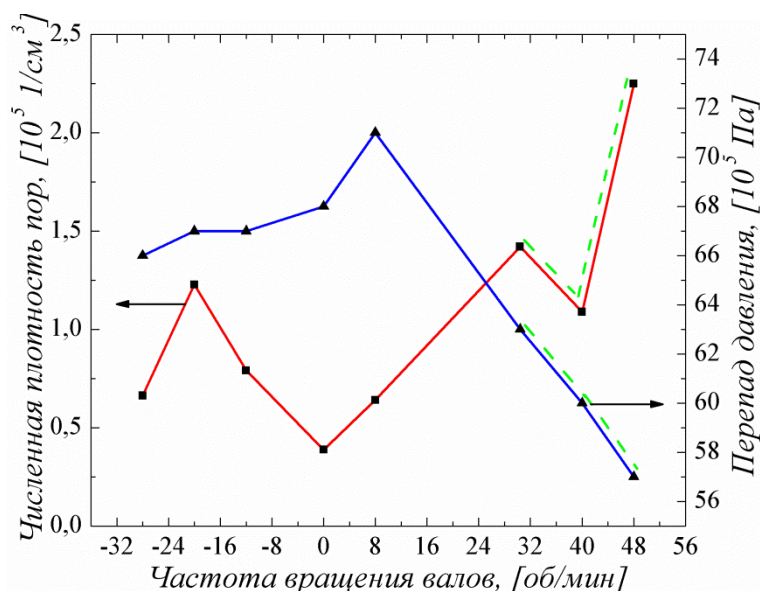


Рисунок 1.2.26 - Влияние частоты вращения валов на численную плотность пор в пене: формующий инструмент, случай В (Рисунок 1.2.3), температура 100°C , изобутан 10,45 мас.%, тальк 0,86 мас.%, смесь ПВД 15803-020 и ПВД 17703-010 в долях 94,15 мас.% и 5,85 мас.%, соответственно. Пунктирная линия означает режим вспенивания полимера внутри формующего инструмента.

Результаты экспериментов показывают, что при концентрации талька 0,86 мас. % при выполнении условия, что частота вращения валов превышает 32 об/мин, наблюдался режим вспенивания полимера внутри формующего инструмента (Рисунок 1.2.26). В случае отсутствия талька подобный режим вообще не наблюдался (Рисунок 1.2.25). При отсутствии нуклеобразующего агента в растворе, пузыри возникали в результате гомогенной нуклеации. Центрами нуклеации в этом случае могут служить также границы раздела кристаллических и аморфных зон в полимере.

При пониженных значениях концентрации нуклеобразующего агента в растворе, характерный период нуклеации пузырей увеличивается, поэтому зона нуклеации пузырей смещается из формующего инструмента в атмосферу. В связи с этим при $C_t = 0 \text{ wt.}\%$ режим вспенивания полимера внутри формующего инструмента не наблюдался, даже при больших величинах частоты вращения валов. При малой концентрации талька (1,95 мас.%, Рисунок 1.2.23) режим вспенивания полимера внутри формующего инструмента также не наблюдался. Обусловлено это тем, что с ростом концентрации талька возрастает вязкость раствора, а вместе с ним увеличивается градиент давления в формующем инструменте. В итоге это приводит к подавлению режима градиентной коалесценции пузырей внутри формующего инструмента. При больших значениях сдвиговых напряжений в зоне нуклеации пузырей формируется пена с сообщающимися ячейками (Рисунок 1.2.27).

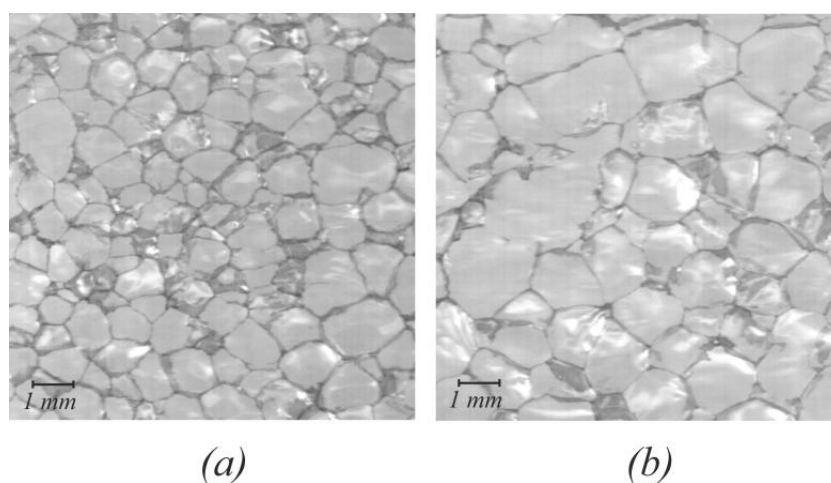


Рисунок 1.2.27 - Структура пористого образца (a) в поперечном направлении, (b) в продольном: формующий инструмент, случай В (Рисунок 1.2.3), температура 100 °С, изобутан 10,45 мас.%, тальк 0,86 мас.%, частота оборотов валов 40 об/мин, смесь ПВД 15803-020 и ПВД 17703-010 в долях 94,15 мас.% и 5,85 мас.%, соответственно.

Из рисунка 1.2.27 видно, что сообщающиеся ячейки образуются только в продольном направлении вспененного образца, а в поперечном направлении они отсутствуют. Подобные результаты обусловлены тем, что коалесценция пузырей

протекает внутри формующего инструмента, где под действием больших сдвиговых напряжений пузыри деформируются в направлении экструзии. В том случае, когда активного роста пузырей внутри формующего инструмента нет, геометрия пор в продольном и поперечном направлениях мало отличается друг от друга (Рисунок 1.2.28).

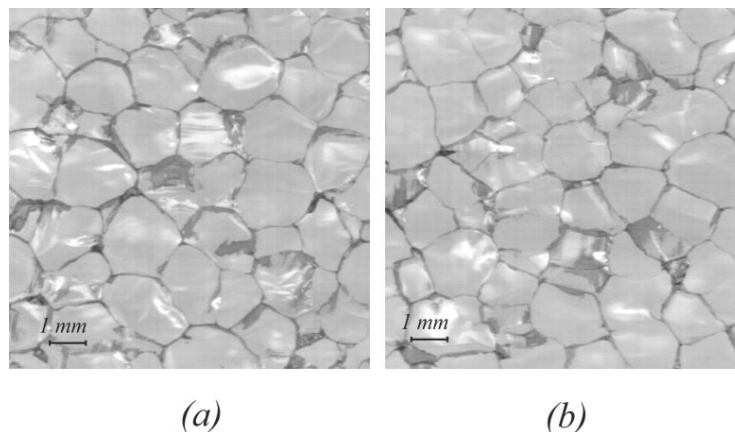


Рисунок 1.2.28 - Структура пористого образца (a) в поперечном направлении, (b) в продольном: формующий инструмент, случай В (Рисунок 1.2.3), температура 100 °С, изобутан 10,45 мас.%, тальк 0,86 мас.%, частота оборотов валов 10 об/мин, смесь ПВД 15803-020 и ПВД 17703-010 в долях 94,15 мас.% и 5,85 мас. %, соответственно.

1.2.3.7. Влияние температуры формующего инструмента

Регулирование температуры формующего инструмента является важным методом изменения свойств полимерной пены. Обычно в экструзионном методе вспенивания полимеров, температура формующего инструмента поддерживается выше температуры раствора полимер/газ на входе в формующий инструмент. В данных экспериментах температура раствора на входе в формующий инструмент составляла 89 °С, а температура формующего инструмента изменялась в диапазоне от 95 °С до 120 °С. Обычно температура раствора полимер/газ в экструдере поддерживается при минимально низких значениях, с целью увеличения растворимости газа в полимере. Естественно, что температура в

экструдере должна превышать температуру плавления раствора полимера/газ. ПВД является полукристаллическим полимером, и с увеличением содержания изобутана в растворе его температура кристаллизации уменьшается. Обусловлено это тем, что процесс кристаллизации раствора сопровождается образованием упорядоченных структур, а молекулы растворенного газа приводят к их хаотизации, поэтому затвердевание раствора полимер/газ будет протекать при меньших температурах, чем расплав чистого полимера. Как правило, формование пены в процессе экструзионного вспенивания полимера осуществляется в диапазоне температур несколько ниже температуры кристаллизации чистого полимера. По мере выхода газа из раствора, в процессе роста пены, температура кристаллизации раствора увеличивается, в результате чего полимерная матрица оказывается в переохлажденном состоянии, что способствует стабилизации пены и подавлению коалесценции пузырей. Повышение температуры формующего инструмента по сравнению с температурой раствора на ее входе диктуется необходимостью снижения вязкости раствора, с целью получения пены с более низкой плотностью. Увеличение температуры раствора полимер/газ влечет за собой рост частоты флуктуационного зародышеобразования. При этом, однако, возрастает значение коэффициента диффузии газа в растворе, что способствует интенсификации процессов коалесценции пузырей и усадке пены. В связи с этим возникает необходимость задачи оптимизации при выборе температуры формующего инструмента, с целью получения пены с наибольшей численностью пор.

На рисунке 1.2.16 и рисунке 1.2.29 представлены результаты экспериментов для зависимости $N = f(\omega)$, когда температура формующего инструмента изменялась в диапазоне от 100 °C до 95 °C. Наибольшей численности пор в пене $7 \cdot 10^5 \text{ 1/см}^3$ удалось достигнуть при температуре формующего инструмента равной 95 °C.

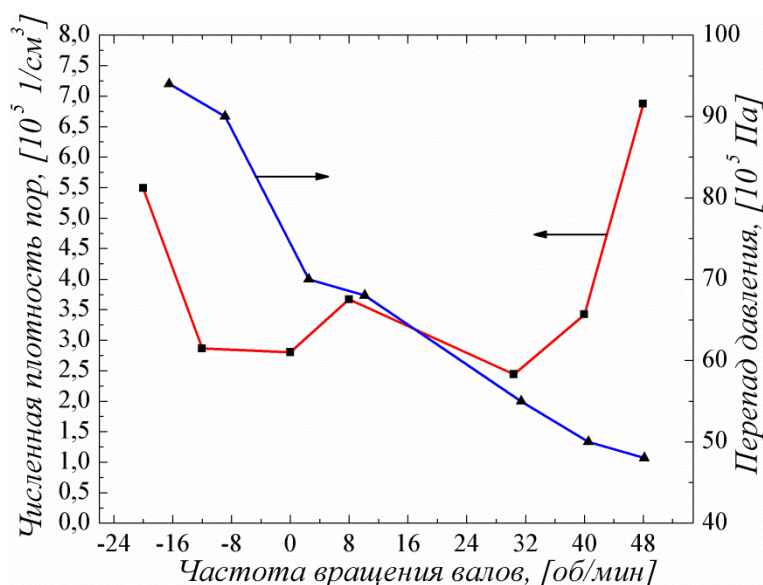


Рисунок 1.2.29 - Влияние частоты вращения валов на численную плотность пор в пене: формующий инструмент, случай А (Рисунок 1.2.3), температура формующего инструмента 95 °С, изобутан 10,45 мас.%, тальк 3,1 мас.%, ПВД 15803-020.

При увеличении температуры формующего инструмента, усиливается коалесценция пузырей, что обусловлено ростом коэффициента диффузии газа.

При изменении температуры формующего инструмента и частоты вращения валов, плотность пены практически не изменялась (сравни Рисунки 1.2.19 и 1.2.30). При использовании формующего инструмента (Рисунок 1.2.3, случай В) не удалось поддерживать температуру формующего инструмента ниже 100 °С из-за развития высокого давления в экструдере. На рисунках 1.2.22, 1.2.31 и 1.2.32 представлены результаты экспериментов $N = f(\omega)$, при вариации температуры формующего инструмента в диапазоне от 100 °С до 120 °С.

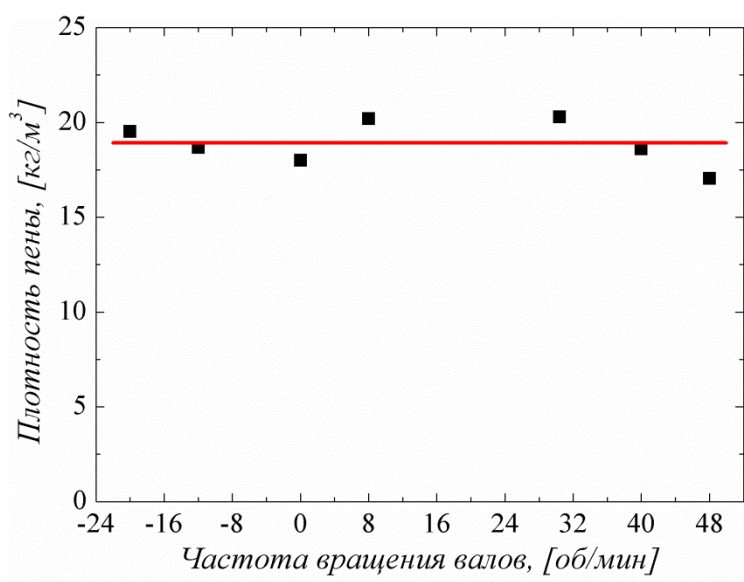


Рисунок 1.2.30 - Влияние частоты вращения валов на плотность пены: формующий инструмент (Рисунок 1.2.3, случай А), температура формующего инструмента 95 °С, изобутан 10,45 мас.%, тальк 3,1 мас.%, ПВД 15803-020.

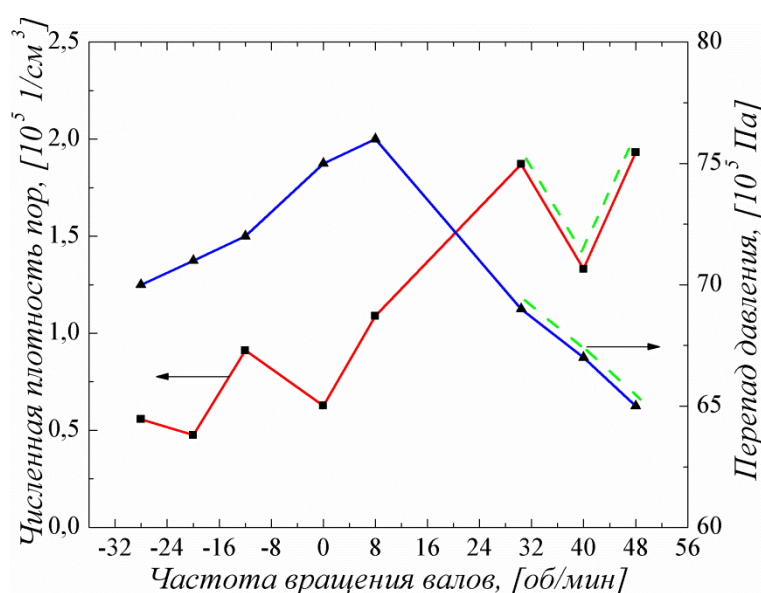


Рисунок 1.2.31 - Влияние частоты вращения валов на численную плотность пор в пене: формующий инструмент (Рисунок 1.2.3, случай В), температура формующего инструмента 110 °С, изобутан 10,45 мас.%, тальк 1,95 мас.%, ПВД 15803-020. Пунктирная линия означает режим вспенивания полимера внутри формующего инструмента.

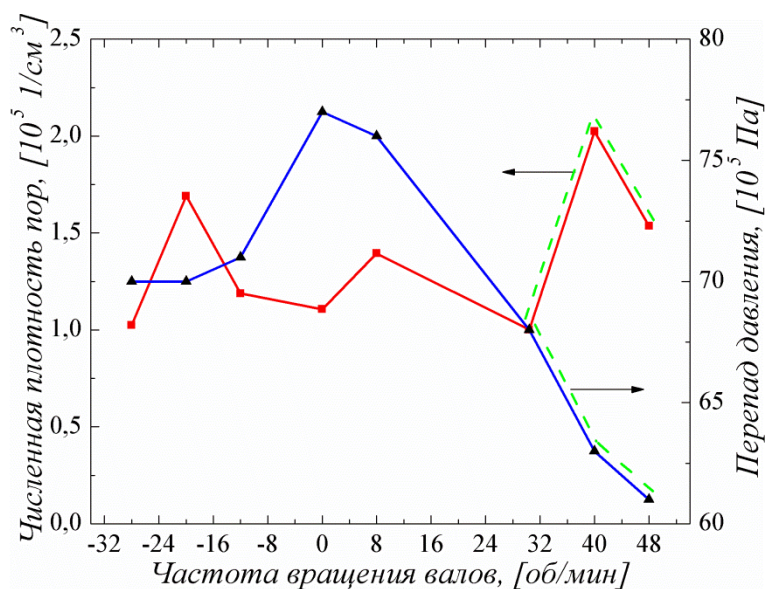


Рисунок 1.2.32 - Влияние частоты вращения валов на численную плотность пор в пене: формующий инструмент (Рисунок 1.2.3, случай В), температура формующего инструмента 120 °С, изобутан 10,45 мас.%, тальк 1,95 мас.%, ПВД 15803-020. Пунктирная линия означает режим вспенивания полимера внутри формующего инструмента.

Результаты экспериментов показывают, что температура формующего инструмента оказывает незначительное влияние на численную плотность пор в пене. Обусловлено это тем, что с повышением температуры раствора возрастает частота флуктуационного зародышеобразования, но, с другой стороны, усиливаются процессы коалесценции пузырей в потоке. В результате взаимной компенсации этих процессов, численная плотность пор в пене оказывается слабо зависящей от температуры формующего инструмента в исследуемом диапазоне температур. Однако, следует отметить, что при использовании формующего инструмента (Рисунок 1.2.3, случай А) численная плотность пузырей в пене оказалась более чувствительна к температуре формующего инструмента. Обусловлено это снижением роли градиентной коалесценции пузырей внутри формующего инструмента, из-за уменьшения скорости сдвиговых деформаций в потоке при увеличении зазора между валами. Тот факт, что при уменьшении зазора между валами (Рисунок 1.2.3, случай В) усиливаются процессы градиентной коалесценции пузырей свидетельствует о существовании режима

вспенивания внутри формующего инструмента (Рисунки 1.2.22, 1.2.31 и 1.2.32). Для формующего инструмента (Рисунок 1.2.3, случай *A*) этот режим вспенивания полимера не наблюдался ни при каких значениях частот вращения валов (Рисунки 1.2.16 и 1.2.29). Существование режима вспенивания полимера внутри формующего инструмента (Рисунок 1.2.3, случай *B*) при увеличении частоты вращения валов обусловлено также повышением роли диссипативного разогрева полимера. Для оценки диссипации необходимо использовать критерий Бринкмана:

$$Br = \frac{\mu \bar{V}^2}{k(\bar{T} - T_w)}, \quad (1.85)$$

где $\bar{V}$ – скорость потока; k – коэффициент теплопроводности полимера; $\bar{T}$ – средняя температура расплава; T_w – температура стенки. Этот критерий выражает соотношение между теплом, которое генерируется в результате диссипации, и тепловым потоком, который передается в стенку экструдера за счет теплопроводности. Оценим характерное значение этого критерия при зазоре между валами 1,5 мм в формующем инструменте, характерная скорость потока между валами составляет: $\bar{V} = 2 \cdot 10^{-3}$ м/с, если принять, что $\mu = 10^3$ Па·с, $k = 0,2$ Вт/м·°С и $\bar{T} - T_w = 10$ °С тогда, $Br = 2 \cdot 10^{-3}$. В этом случае диссипативным разогревом полимера можно пренебречь. При вращении валов с частотой 40 об/мин, число Бринкмана возрастает уже до величины $Br = 500$. Из этого анализа видно, что при вращении валов роль диссипативного разогрева существенно повышается.

1.2.4. Пример конструкции промышленного использования формующего инструмента с вращающимся дорном

Использование валов в формующем инструменте позволяет изменять распределение давления и скорость сдвиговых деформаций в зоне нуклеации пузырей. Плоскощелевой формующий инструмент в основном используется при

производстве изделий с большой толщиной поперечного сечения. Хотя при производстве тонких листов вспененного полимера, возможно, использовать плоскощелевой формующий инструмент, однако в большинстве случаев используются кольцевой [30 - 36]. В кольцевом формующем инструменте, также возможно контролировать значения скоростей сдвиговых деформаций в зоне нуклеации пузырей внутри формующего инструмента. Для этого можно использовать вращающийся дорн (Рисунок 1.2.33). Путем вариации скорости вращения дорна, можно контролировать скорость сдвиговых деформаций в зоне нуклеации пузырей, а вместе с ней и численную плотность пор в пене.

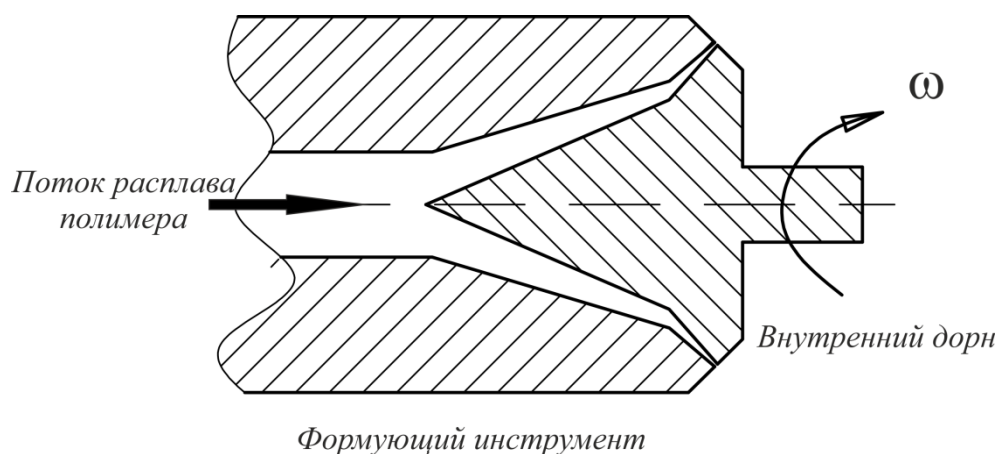


Рисунок 1.2.33 - Конструкция формующего инструмента с вращающимся дорном.

1.2.5. Заключение по Главе 1

В данной главе диссертации анализируются результаты экспериментов по влиянию сдвиговых деформаций на процесс нуклеации пузырей в пересыщенном растворе полимер/газ. Результаты исследования показывают, что путем выбора оптимального значения скоростей сдвиговых деформаций, можно существенно повысить численную плотность пор в полимерной пене.

ЧАСТЬ 2. ГОРЕНИЕ ПЕН НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, НУКЛЕАЦИЯ

ГЛАВА 2.1. Режимы горения вспененной эмульсии

Глава 2.1. посвящена описанию основных понятий о горючей вспененной эмульсии. Здесь приводится классификация основных режимов горения пены, а так же результаты экспериментального и теоретического исследований для медленного и ускоренного режимов распространения пламени во вспененной эмульсии, а так же горения вспененной эмульсии, который условно можно назвать режимом “воспламенение-погасание”.

2.1.1. Основные понятия о горючей вспененной эмульсии

Под горючей вспененной эмульсией понимается следующая многофазная система: пузыри кислорода разделены тонкими пленками жидкости (Рисунок 2.1.1 а). Основная масса жидкой фазы в такой системе сосредоточена в каналах Плато вспененной эмульсии, при этом объемное содержание жидкой фазы, как правило, не превышает 5 % (сухая пена). Жидкая фаза представляет собой макроэмульсию – водный раствор стабилизатора, с распределенными в нем каплями углеводорода (Рисунок 2.1.1 б). Здесь следует отметить, что класс горючих вспененных эмульсий существенно отличается от горючей пены, когда в состав газовых пузырей входят газообразное горючее и окислитель [1-5].

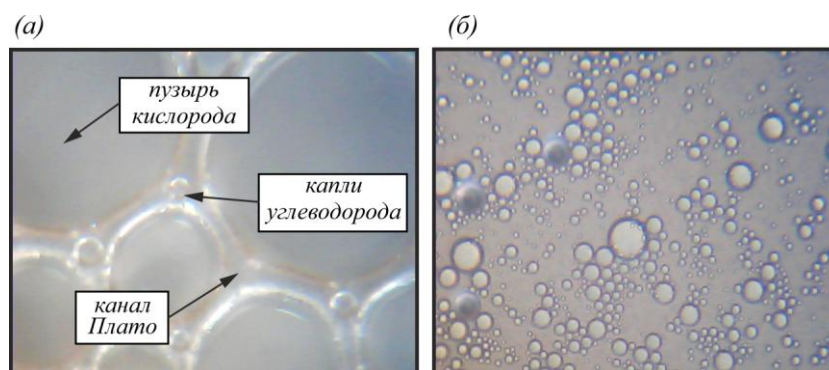


Рисунок 2.1.1 - (а) Горючая вспененная эмульсия; (б) эмульсия углеводород-вода.

Процесс изготовления горючей вспененной эмульсии состоит из двух основных этапов (Рисунок 2.1.2). На первом из них изготавливается эмульсия, а на втором осуществляется процедура вспенивания эмульсии путем барботирования или химическим методом. В данной главе диссертации представлены только экспериментальные результаты по горению вспененной эмульсии, синтезированной химическим методом. В этом методе вспенивание эмульсии осуществляется посредством кислорода, который выделяется при разложении перекиси водорода $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 \uparrow$. Подробное описание технологии получения горючей вспененной эмульсии дано в работах [6, 7].

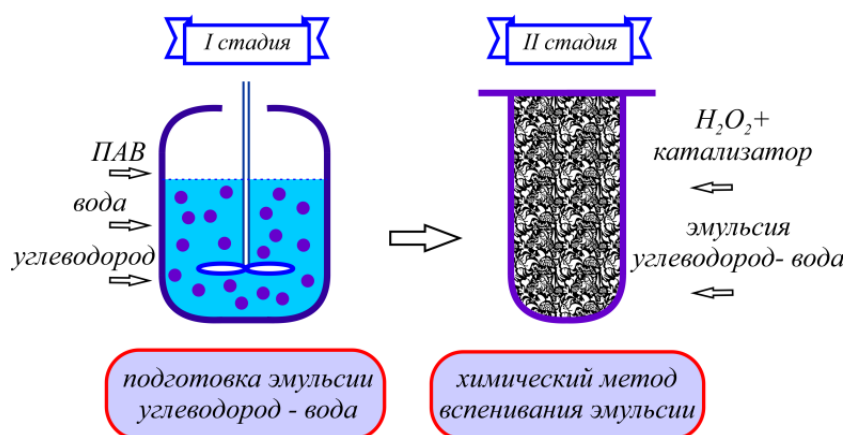


Рисунок 2.1.2 - Метод получения горючей вспененной эмульсии.

Любая пена нестабильна по своей природе. Для стабилизации пены используются поверхностно-активные вещества [8, 9]. Однако стабилизаторы не могут полностью предотвратить пену от разрушения вследствие гравитационного истечения из нее жидкой фазы и процесса старения. В качестве стабилизаторов пены обычно используются катионные, анионные, неионогенные компоненты и их смеси [10-12]. При определенных условиях углеводородные капли в пене могут выполнять роль антивспенивателя [9]. Тем не менее, вспененные эмульсии демонстрируют удовлетворительную стабильность, а в ряде случаев демонстрируют даже повышенную стабильность [9]. Стабильность вспененной

эмульсии в значительной степени зависит от параметров дисперсной фазы в эмульсии: объемного содержания углеводорода, размера углеводородных капель и плотности углеводорода [9]. Влияние углеводородных капель на стабильность вспененной эмульсии может быть оценена посредством коэффициента выхода углеводородной капли на межфазную поверхность

$$E = \sigma_w + \sigma_{w/o} - \sigma_o. \quad (2.1.1)$$

Термодинамический анализ показывает [13], что отрицательная величина E соответствует полному смачиванию углеводородной капли водной фазой. В этом случае углеводородные капли не являются антивспенивающим агентом [13]. Напротив, положительная величина E соответствует условию, когда углеводородная капля проникает на межфазную поверхность кислород-вода (Рисунок 2.1.3 а). Росс [14] для оценки эффективности разрушения пены также ввел понятие о коэффициенте распространения

$$S = \sigma_w - \sigma_{w/o} - \sigma_o. \quad (2.1.2)$$

Если выполняется неравенство $S > 0$, то капли углеводорода будут способствовать дестабилизации вспененной эмульсии. Относительно корректности использования этого условия в настоящее время ведутся активные дискуссии, вместе с тем, в ряде случаев использование этого критерия оказывается вполне эффективным [9]. Кроме того влияние углеводорода на стабильность вспененной эмульсии оценивается с помощью коэффициента мостикообразования. Если коэффициент мостикообразования [9]

$$B = \sigma_w^2 + \sigma_{w/o}^2 - \sigma_o^2, \quad (2.1.3)$$

оказывается положительным, то углеводородный мостик в пленке жидкости между пузырями пены разрушается (Рисунок 2.1.3 б, в), что способствует дестабилизации пены. Использование этих коэффициентов в ряде случаев (не всегда) позволяет судить о характере воздействия углеводородной фазы на стабильность вспененной эмульсии [9].

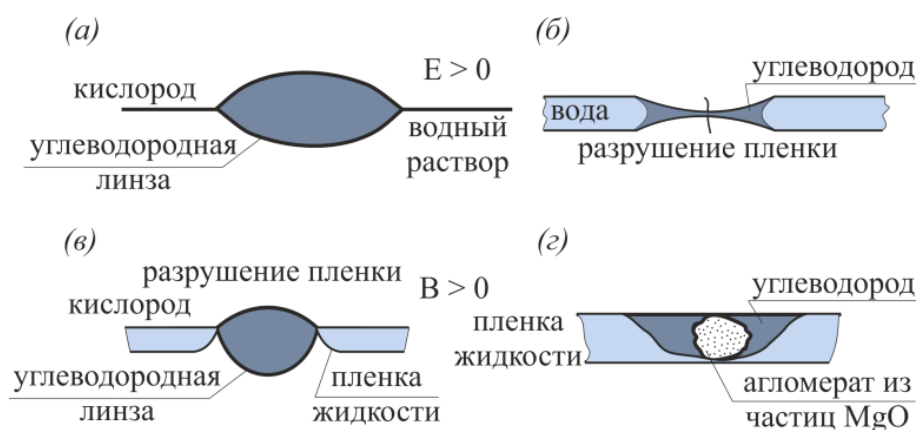


Рисунок 2.1.3 - (а) Проникновение углеводородной капли на межфазную поверхность; (б) схема распада жидкой пленки в пене по механизму “мостикообразование-растяжение”; (в) схема распада жидкой пленки в пене по механизму “мостикообразование-несмачиваемость”; (г) агломерат из оксида магния может способствовать разрушению пленки жидкости между пузырями [9].

2.1.2. Медленный режим распространения пламени во вспененной эмульсии

Медленный режим распространения пламени характерен для вспененных эмульсий с низкой интенсивностью тепловыделения, например, он характерен для весьма бедных вспененных эмульсий [6]. При этом скорость пламени обычно не превышает 1 м/с, что соответствует ламинарной скорости горения в перемешанной газовой смеси (Рисунок 2.1.4).

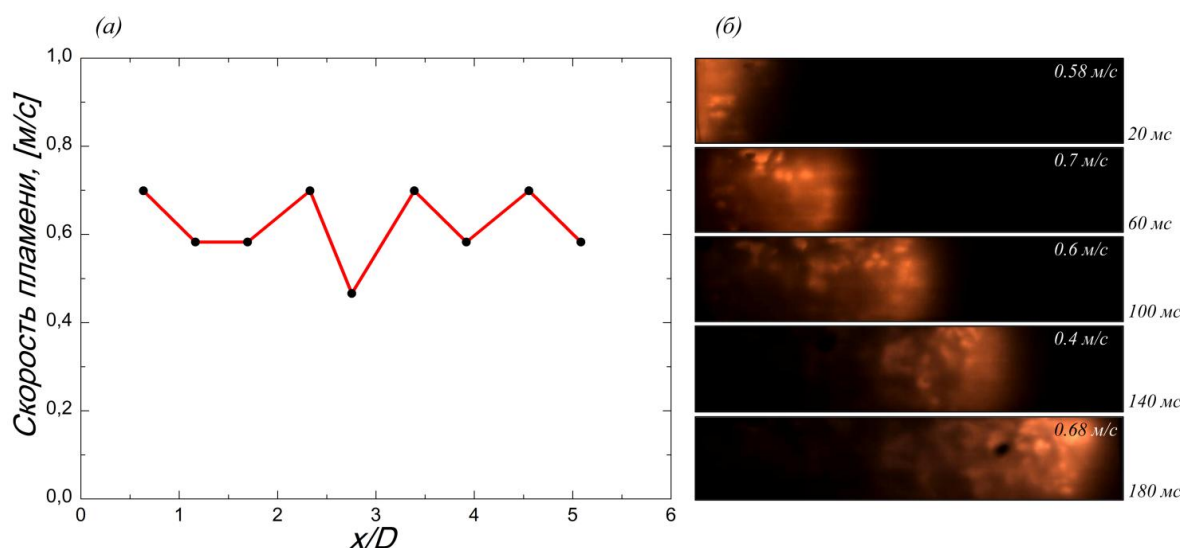


Рисунок 2.1.4 - Медленный режим горения вспененной эмульсии (объемное содержание циклогексана в эмульсии 2,1 %, кратность пены 23,4) [6].

В случае возникновения медленного режима горения вспененной эмульсии, основную роль в распространении пламени играют диффузионно-тепловые и кинетические процессы, а газодинамические эффекты не оказывают здесь существенного влияния. При распространении пламени тепловой поток из фронта пламени передается в холодные слои вспененной эмульсии. В результате испарения пленок жидкости между пузырями или под действием градиента температуры [8] вспененная эмульсия разрушается (Рисунок 2.1.5). Механизм распада вспененной эмульсии чрезвычайно комплексный и неоднозначный. Разрыв одной жидкой пленки во вспененной эмульсии может вызывать разрушение соседней за счет возникновения локальных флуктуаций давления – это составляет, так называемый, “коллективный эффект” [8]. В результате распада вспененной эмульсии образуются капли воды, эмульсии и горючего. При этом можно выделить два совершенно различных механизма горения капель горючего [15]. Если капли горючего достаточно мелкие, то они испаряются в конвективно-диффузионной зоне горения и смешиваются с кислородом до того момента, как попадают в зону реакции. В этом предельном случае структура зоны горения вспененной эмульсии подобна структуре пламени при горении перемешанных газов. В противоположном предельном случае капли эмульсии и/или горючего не успевают испаряться в конвективно-диффузионной зоне пламени и механизм распространения пламени будет определяться процессами гетерогенного горения капель. Важно так же отметить, что при реализации медленного режима распространения пламени, механизм горения вспененной эмульсии во многом подобен горению перемешанной газовой смеси, в которой диспергированы капли воды. Капли воды не успевают испариться в конвективно-диффузионной зоне пламени так как их диаметр больше диаметра капель углеводорода (Рисунок 2.1.5).

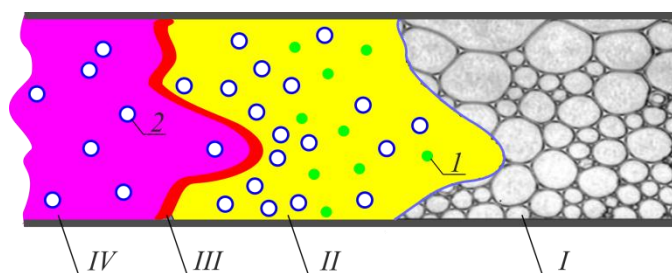


Рисунок 2.1.5 - Схематическое представление процесса распространения пламени во вспененной эмульсии: *I* - горючая вспененная эмульсия; *II* - конвективно-диффузионная зона пламени; *III* - фронт пламени; *IV* – область продуктов горения; 1 - углеводородные капли; 2 - капли воды.

Для вывода итоговой оценки скорости распространения пламени во вспененной эмульсии предположим, что ее распад сопровождается образованием капель горючего, которые испаряются в конвективно-диффузионной зоне пламени. Известно [15, 16], что мелкие капли горючего ($< 10 \text{ мкм}$) испаряются без горения, что обусловлено увеличением времени, необходимого для самовоспламенения горючей смеси, при уменьшении размера области, занятой парами топлива. Время пребывания паров горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени составляет χ/S^2 , а время для полного диффузионного смешения компонентов углеводород-кислород равно $\chi/(S^2 D_L)$. Смешение компонентов в результате диффузии при выполнении неравенства $\chi/S^2 > \chi/(S^2 D_L)$, или $Le \equiv \chi/D_L < 1$. Для оценки скорости распространения пламени в этом случае можно воспользоваться классической формулой Зельдовича и Франк-Каменецкого [17]:

$$S \sim \exp(-E_a/2RT'_b). \quad (2.1.4)$$

В этом предельном случае задача оценки скорости распространения пламени во вспененной эмульсии идентична проблеме определения скорости распространения пламени в перемешанной газовой смеси. Единственная особенность которая здесь возникает связана с необходимостью учета тепловых

потерь при испарении капель воды. Для учета этого фактора необходимо оценить тепловой поток из фронта пламени в зону продуктов реакции. Уравнение баланса тепла в области продуктов горения с учетом испарения капель воды имеет вид:

$$\rho S c \frac{dT}{dX} = -G_w L_w N_w. \quad (2.1.5)$$

При записи уравнения (2.1.5) не учитывались тепловые потери из зоны продуктов горения через стенку трубки. Предполагается, что теплопередача лимитирует процесс испарения капель воды [18, 19]:

$$G_w = \frac{4\pi r_w \lambda}{c_{vw}} \ln(1 + B_w), \quad (2.1.6)$$

$$B_w = \frac{c_{vw} \Delta T_b}{L_w}.$$

Если ввести коэффициент $f_w \equiv \ln(1 + B_w)/B_w$, тогда выражение (2.1.6) можно представить в следующем виде:

$$G_w = \frac{4\pi r_w \lambda \Delta T_b f_w}{L_w}. \quad (2.1.7)$$

Исходя из (2.1.5) и (2.1.7), можно получить оценку для теплового потока из фронта пламени в область продуктов горения, где в основном испаряются капли воды:

$$q = \frac{\gamma}{S}, \quad (2.1.8)$$

$$\gamma = \frac{4\pi r_w \lambda^2 N_w \Delta T_b f_w}{\rho c}.$$

Уравнение теплового баланса, с учетом потерь тепла на испарение, капель воды, примет вид:

$$\rho S Q Y_f = \rho S c (T'_b - T_0) + q, \quad (2.1.9)$$

при этом адиабатическая температура пламени определяется из соотношения:

$$Q Y_f = c (T_b - T_0). \quad (2.1.10)$$

Исходя из комбинации (2.1.8-2.1.10), можно получить оценку для температуры во фронте пламени:

$$T'_b = T_b - \frac{\gamma}{S^2 \rho c}. \quad (2.1.11)$$

Из (2.1.11) следует, что при увеличении содержания воды во вспененной эмульсии, температура во фронте пламени снижается. Если предположить, что температура во фронте пламени при горении пены T'_b мало отличается от температуры во фронте пламени при горении газовой смеси T_b и воспользоваться методом разложения экспоненты [17], тогда (2.1.4) можно переписать в виде:

$$S = S_L \exp \left[-\frac{E(T_b - T'_b)}{2RT_b^2} \right], \quad (2.1.12)$$

$$S_L = \text{const}_1 \exp(-E/2RT_b).$$

Условие существования решения системы уравнений (2.1.11) и (2.1.12) наглядно следует из анализа рисунка 2.1.6. Кривая 1 соответствует уравнению (2.1.12), а уравнению (2.1.11) – линии 2, 3 и 4 для различных значений параметра γ . При увеличении параметра γ , кривая из положения 2 смещается по направлению к 4. Пересечению кривых 1 и 2 соответствуют два решения, одно из которых (точка B) с физической точки зрения нереализуемо, так как на ветви OB при увеличении интенсивности испарения капель воды скорость пламени возрастает.

Если предположить, что значения скоростей пламени во вспененной эмульсии и газе отличаются незначительно друг от друга, то в качестве первого приближения в (2.1.11) можно принять $S \approx S_L$, тогда из (2.1.12), с учетом (2.1.11) и (2.1.8), можно получить выражение для оценки скорости распространения пламени при горении вспененной эмульсии:

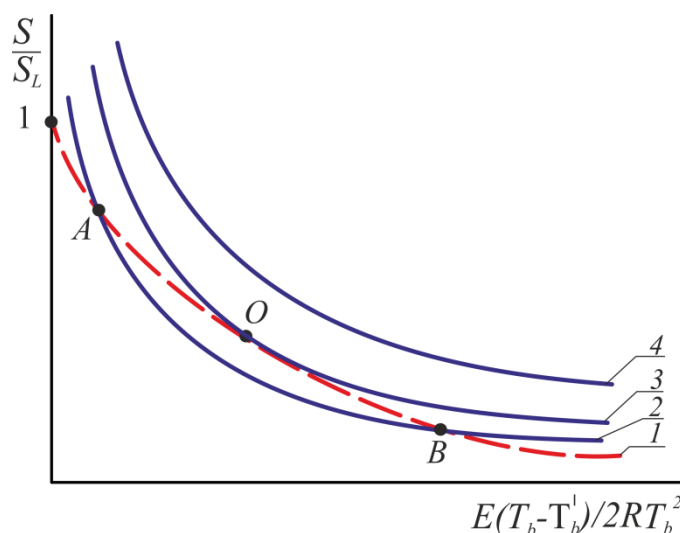


Рисунок 2.1.6 - Графическое решение системы уравнений (2.1.11) и (2.1.12).

$$S \approx S_L \exp \left[- \frac{2\pi r_w \lambda^2 N_w E \Delta T_b f_w}{RT_b^2 S_L^2 \rho c} \right]. \quad (2.1.13)$$

Из (2.1.13) следует, что скорость распространения фронта пламени во вспененной эмульсии ниже, чем при горении газовой смеси. Предельное значение скорости распространения пламени во вспененной эмульсии определяется условием касания кривых 1 и 3 друг друга в точке O (Рисунок 2.1.6). При этом наименьшая температура во фронте пламени выражается из соотношения:

$$T_b - T_{b*}' = \frac{RT_b^2}{E}, \quad (2.1.14)$$

а наименьшая скорость пламени

$$S_* = \frac{S_L}{\sqrt{e}} = 0.606 S_L. \quad (2.1.15)$$

Эти выводы совпадают по своей форме с результатами, полученными Я.Б. Зельдовичем [17], который рассматривал вопрос о пределе распространения пламени в газовой смеси. Принимая во внимание выражение для объемного

содержания воды в эмульсии $\varphi_w = 4\pi r_w^3 N_w \varepsilon / 3$, можно получить критерий для распространения пламени во вспененной эмульсии:

$$\varphi_w < \varphi_{cr} = \frac{r_w^2 T_b^2 S_L^2 R \rho c \varepsilon}{3 \Delta T_b \lambda^2 E f_w}. \quad (2.1.16)$$

Из (2.1.16) следует, что пламя распространяется в пене, если объемное содержание воды, ниже некой предельной величины. Эта величина весьма чувствительна к размеру капель воды, которые образуются при распаде вспененной эмульсии, и в меньшей степени зависит от кратности пены.

2.1.3. Ускоренный режим распространения пламени

При горении вспененной эмульсии, скорость распространения пламени в пене может достигать значений порядка нескольких десятков метров в секунду (Рисунок 2.1.7 а). При зажигании вспененной эмульсии у открытого конца трубки наблюдается монотонный рост скорости пламени, пока она не достигнет некоторого предельного значения. Структура фронта пламени при этом крайне неоднородна и состоит из отдельных очагов горения (Рисунок 2.1.7 б).

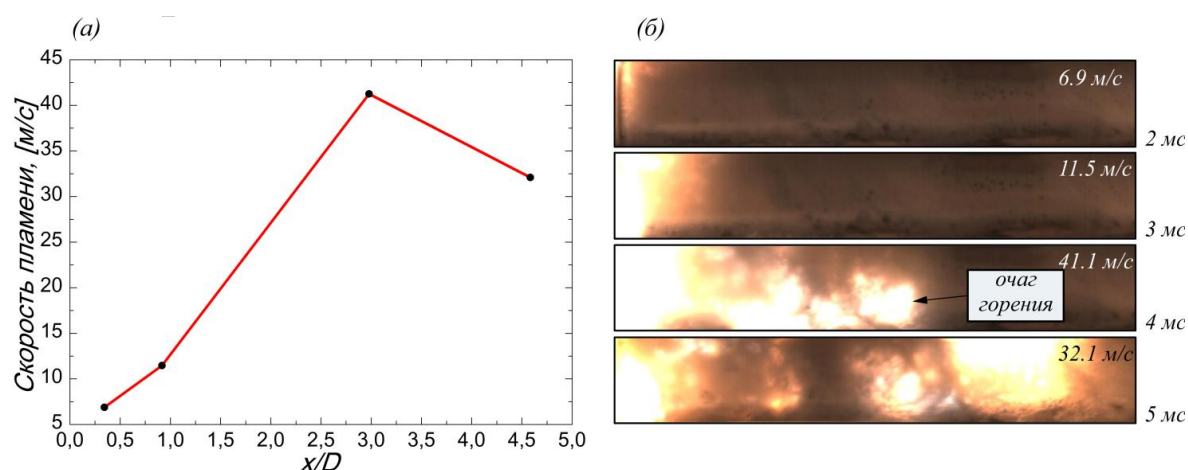


Рисунок 2.1.7 - Ускоренный режим распространения пламени во вспененной эмульсии (объемное содержание циклогексана 11.9 %; кратность вспененной эмульсии 9.5) [6].

Подобные экспериментальные результаты выглядят достаточно неожиданными. Ведь при распространении пламени во вспененной эмульсии тепловой поток из зоны горения передается в холодные слои пены, что приводит к ее распаду. При этом образуются капли воды, горючего и эмульсионные капли. Капли горючего и эмульсии горят в атмосфере кислорода, а за счет испарения капель воды реагирующая смесь разбавляется парами воды. Кроме того, часть тепловой энергии расходуется на испарение капель воды. Оба этих фактора способствуют снижению температуры во фронте пламени, а, следовательно, они должны были бы приводить к снижению скорости распространения пламени в пене по сравнению с газовой смесью углеводород-кислород. Тем не менее, результаты экспериментов свидетельствуют об обратном [19-22]. При горении вспененных эмульсий, скорость распространения пламени может на порядок величины превышать ламинарную скорость пламени в перемешанной газовой смеси.

Весьма наглядно существование особенного механизма ускорения пламени во вспененной эмульсии демонстрируют экспериментальные результаты по распространению пламени в трубке, частично заполненной горючей пеной и газовой смесью углеводород-кислород [21]. Например, на рисунке 2.1.8 показано распределение скорости пламени по длине трубки, где нижняя ее часть была заполнена вспененной эмульсией на основе изоктана, а верхняя половина трубки - газовой смесью кислород-изоктан. Газовая смесь поджигалась у открытого конца трубки, после чего фронт пламени ускорился в газе вплоть до значения 15 м/с (Рисунок 2.1.8 б). Начальное ускорение пламени в газе в трубке во многом обусловлено гидродинамической неустойчивостью Ландау-Дарье фронта пламени [23]. После воспламенения вспененной эмульсии скорость пламени резко возросла до 45 м/с , что связано здесь с началом действия совершенно нового механизма распространения пламени.

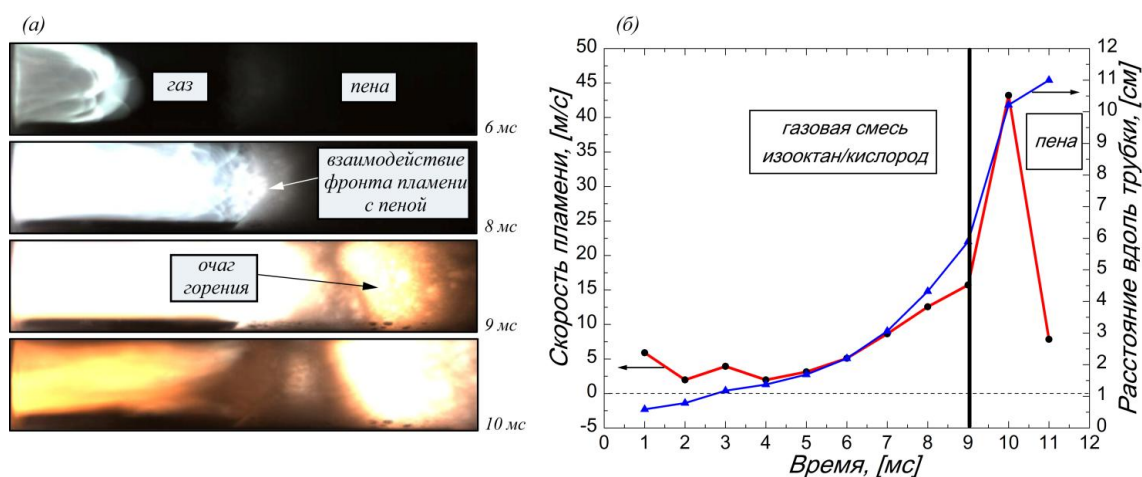


Рисунок 2.1.8 - Взаимодействие фронта пламени, распространяющегося в газовой фазе, со вспененной эмульсией (объемное содержание изооктана в эмульсии 21,7 %) [21].

Основную роль при ускорении пламени во вспененной эмульсии играет процесс взрывного вскипания жидкой фазы [24]. Сущность этого явления состоит в следующем: при распространении пламени, тепловой поток из зоны горения передается в холодные слои вспененной эмульсии, и в результате интенсивного нагрева жидкой фазы возможно ее взрывное вскипание (Рисунок 2.1.6). При взрывном вскипании формируется поток пара и капель, который увлекает реагирующую смесь в холодные слои вспененной эмульсии. Особенно наглядно процесс взрывного вскипания жидкой фазы пены, который приводит к формированию очагов горения, виден при анализе горения слоя вспененной эмульсии в атмосфере (Рисунок 2.1.10). За счет вскипания жидкой фазы, на поверхности вспененной эмульсии наблюдается образование очагов горения, скорость распространения которых составляет порядка 17 м/с.

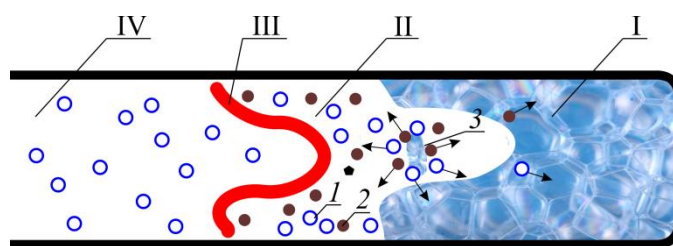


Рисунок 2.1.9 - Схема процесса распространения пламени во вспененной эмульсии: *I* – область, занятая горючей пеной; *II* – конвективно-диффузионная зона пламени; *III* – фронт пламени; *IV* – область продуктов горения. 1 – капли воды; 2 – углеводородные капли; 3 – взрывное вскипание жидкой фазы пены.

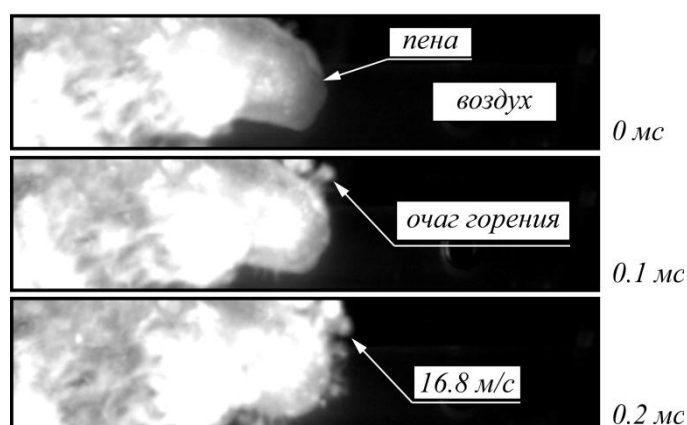


Рисунок 2.1.10 - Горение слоя вспененной эмульсии в атмосфере.

Выбросы реагирующей смеси могут осуществляться не по всей ширине фронта пламени, а лишь локально, что приводит к формированию ведущей точки нестационарного пламени [17], от которой поджигающий импульс передается соседним участкам, и, таким образом, фронт пламени охватывает весь объем горючей вспененной эмульсии. При этом скорость распространения пламени зависит от скорости выброса реагирующей смеси. Скорость ведущей точки пламени в лабораторной системе координат можно представить в виде:

$$S_b = S + \omega. \quad (2.1.17)$$

При этом скорость выброса реагирующей смеси можно оценить на основе соотношения:

$$\omega \sim \sqrt{\frac{\Delta P}{\rho_f C_f}}. \quad (2.1.18)$$

Чем большее сопротивление оказывает пена потоку пара и капель, тем выше значение коэффициента C_f [25]. При нагреве жидкой фазы вспененной эмульсии, вблизи температуры насыщения в результате флуктуационного механизма зародышеобразования образуются сверхкритические зародыши [26], на основе которых растут макроскопические паровые пузыри. Однако, учитывая метод получения горючей вспененной эмульсии, можно предположить так же, что в жидкости уже присутствуют газовые микропузыри, которые играют роль гетерогенных центров нуклеообразования. Если принять, что в единице объема жидкой фазы содержится N_0 центров нуклеации и пренебречь флуктуационным механизмом зародышеобразования, то вспененная эмульсия распадается, когда объемное содержание пара достигнет некоторой критической величины:

$$N_0 R_b^3 \sim \varphi_{ex}. \quad (2.1.19)$$

Если скорость роста паровых пузырей в перегретой жидкости лимитируется теплопередачей, тогда радиус парового пузыря зависит от времени по закону

$$R_b \sim \frac{\lambda_l \Delta T \sqrt{t}}{L_w \rho_v \sqrt{\chi_l}}. \quad (2.1.20)$$

Избыточное давление пара в момент взрывного вскипания можно оценить на основе уравнения Клайперона-Клаузиуса:

$$\Delta P = \frac{L_w \Delta T_{ex} \rho_v}{T_s}. \quad (2.1.21)$$

Перегрев жидкой фазы пены относительно температуры насыщения зависит от скорости распространения фронта пламени как $\Delta T \sim S_b^2 \Delta T_b t / \chi_f$. С учетом этого соотношения, а также уравнений (2.1.19) и (2.1.20), можно получить выражение для оценки перегрева жидкости в момент ее взрывного вскипания:

$$\Delta T_{ex} \sim \alpha S_b^{2/3}, \quad (2.1.22)$$

$$\alpha \equiv \left(\frac{\Delta T_b^{3/2} \varphi_{ex} L_w^3 \rho_w^3 \chi_l^{3/2}}{N_0 \chi_f^{3/2} \lambda_l^3} \right)^{2/9}.$$

Пусть в некоторый выделенный момент времени t_n общая скорость горения пены составляет $S_{b(n)}$, а в результате ускорения пламени в момент времени t_{n+1} ее значение достигнет величины $S_{b(n+1)}$. Из комбинации соотношений (2.1.17), (2.1.18), (2.1.21) и (2.1.22) следует рекуррентное соотношение, связывающее скорость распространения пламени в различные моменты времени:

$$S_{b(n+1)} = S + \beta S_{b(n)}^{1/3}, \quad (2.1.23)$$

$$\beta \sim \sqrt{\frac{L_w \rho_v \alpha}{T_s \rho_f c_f}}.$$

Рассматриваемый механизм ускорения пламени характеризуется положительной петлей обратной связи. В самом деле, при увеличении скорости распространения пламени, возрастает тепловой поток, который расходуется на нагрев холодных слоев пены. Это влечет за собой увеличение достижимого перегрева жидкости. Обусловлено это тем, что при увеличении теплового потока из зоны горения все большая его часть расходуется на перегрев жидкости относительно температуры насыщения, а не на фазовый переход из-за ограниченной скорости роста паровых пузырей. Вместе с ростом перегрева жидкости увеличивается давление в паровых пузырях, а, следовательно, будет расти и скорость выброса реагирующей смеси при взрывном вскипании, что опять способствует дальнейшему увеличению скорости пламени. На основе уравнения (2.1.23) можно обосновать последовательный процесс ускорения пламени. На рисунке 2.1.11 кривая АВ описывается правой частью уравнения (2.1.23). Чем выше скорость пламени, тем более интенсивный выброс реагирующей смеси имеет место при взрывном вскипании.

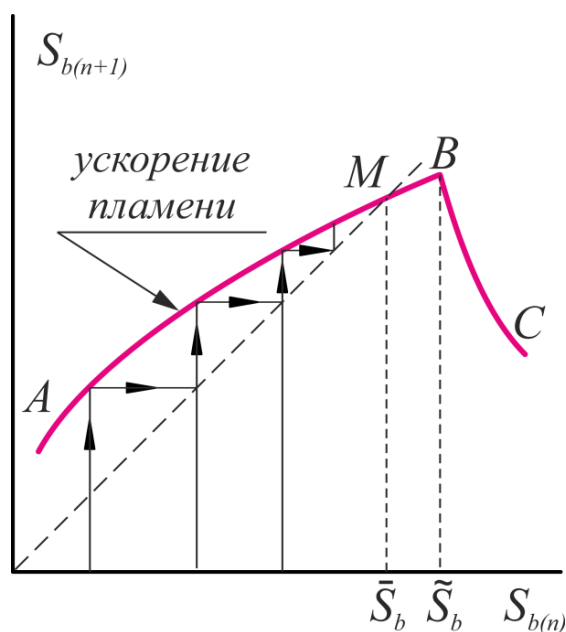


Рисунок 2.1.11 - Последовательный процесс ускорения пламени.

Важно отметить, что в результате ускорения пламени его скорость может достигнуть лишь некоторого предельного значения [6]

$$\bar{S}_b \sim \left(\frac{L_w \rho_v \alpha}{T_s \rho_f} \right)^{3/4}. \quad (2.1.24)$$

Следует отметить, что температура в зоне горения оказывает незначительное влияние на предельную скорость пламени (предельная скорость пламени зависит от температуры степенным образом $\bar{S}_b \sim \Delta T_b^{1/4}$).

При горении вспененной эмульсии не всегда реализуются условия для взрывного вскипания. Рассмотрим конкретный пример. Так, при горении богатой пены на основе нонана общая скорость горения составляла всего 0.6 м/с , а мгновенная скорость пламени в колебательном режиме горения не превышала 6 м/с (Рисунок. 2.1.12 (б)). Однако, при уменьшении содержания нонана во вспененной эмульсии, общая скорость горения увеличивалась до $18,1 \text{ м/с}$, а мгновенная скорость пламени достигала значений 80 м/с (Рисунок 2.1.12 (а)).

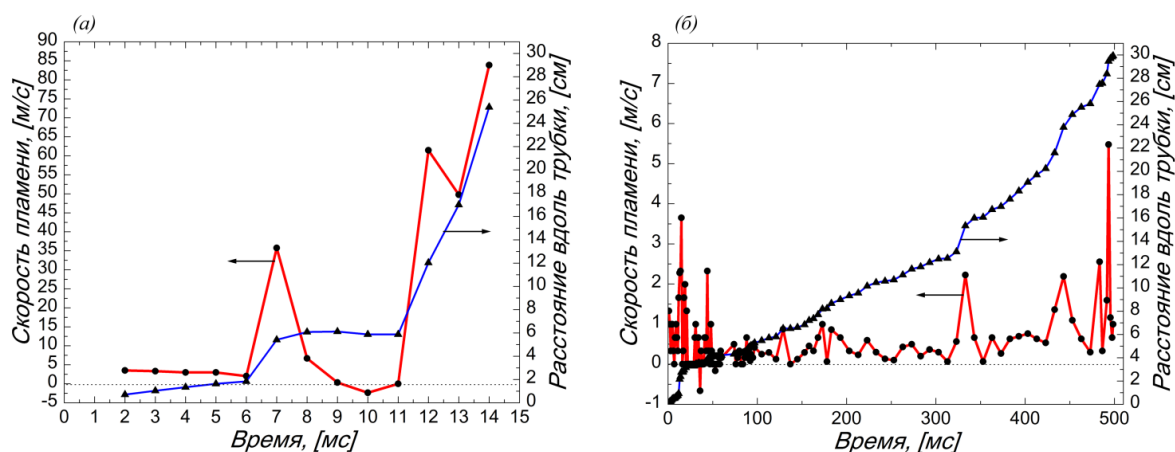


Рисунок 2.1.12 - (а) Зависимость мгновенной скорости пламени от времени: объемное содержание нонана в эмульсии 17,5 %, общая скорость горения вспененной эмульсии 18 м/с; (б) 37,3 %, 0,6 м/с.

Столь значительная разница в скоростях распространения пламени обусловлена тем, что в богатой вспененной эмульсии не реализуются условия для взрывного вскипания жидкой фазы. Об этом свидетельствуют и данные по визуализации фронта пламени. При горении богатой вспененной эмульсии фронт пламени однородный (Рисунок 2.1.13 б), а при уменьшении содержания нонана во вспененной эмульсии, он разбивается на отдельные очаги горения (Рисунок 2.1.13 а), что обусловлено взрывным вскипанием и выбросом реагирующей смеси. Для реализации ускоренного режима распространения пламени необходимо выполнение ряда условий [27]. Одно из них заключается в возможности перегрева жидкой фазы относительно температуры насыщения прежде, чем произойдет распад вспененной эмульсии. Перегрев жидкой фазы зависит от интенсивности тепловыделения в зоне горения:

$$\rho_l \phi_l C_l \frac{\Delta T_l}{t} \sim (1 - \phi_l) Q Z \exp - \frac{E_a}{RT_b}. \quad (2.1.25)$$

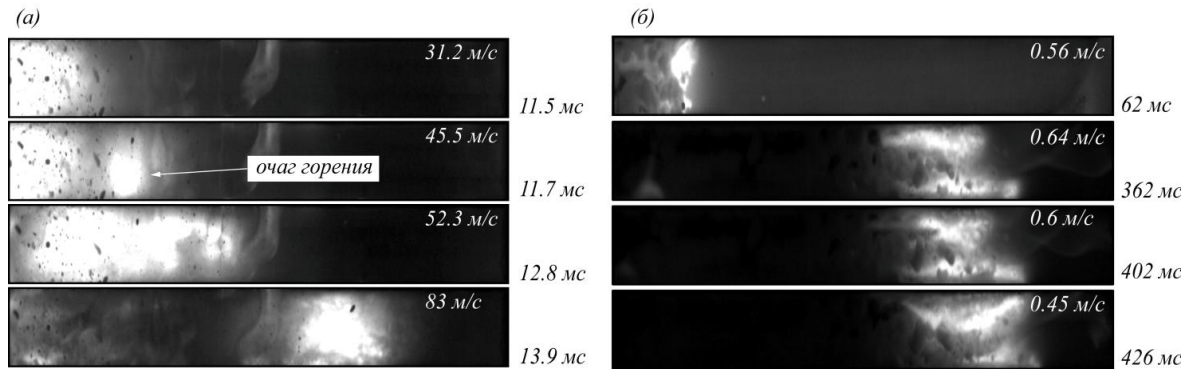


Рисунок 2.1.13 - (а) Структура зоны горения. Состав вспененной эмульсии соответствует случаю (Рисунок 2.1.9 а). (б) Состав вспененной эмульсии соответствует случаю рассмотренному на рисунке 2.1.12 б.

Из комбинации соотношений (2.1.19), (2.1.20) и (2.1.25) следует оценка для перегрева жидкой фазы вспененной эмульсии в момент ее распада:

$$\Delta T_{ex} \sim \alpha \exp\left(-\frac{E_a}{3RT_b}\right) \quad (2.1.26)$$

$$\alpha \equiv \left[\frac{(1-\phi_l) Q Z \psi_{ex}^{2/3} L_w^2 \rho_v^2 \chi}{\rho_l \phi_l C_l N_b^{2/3} \lambda_w^{2/3}} \right]^{1/3}.$$

Вспененная эмульсия распадается за характерное время

$$\tau_{ex} \sim \frac{\rho_l \phi_l C_l \alpha}{(1-\phi_l) Q Z} \exp \frac{2E_a}{3RT_b}. \quad (2.1.27)$$

Из соотношения (2.1.27) следует, что при увеличении температуры в зоне горения, характерное время распада вспененной эмульсии уменьшается. Для реализации условия взрывного вскипания необходимо, чтобы вспененная эмульсия не распадалась в течение данного интервала времени. В общем случае это условие вовсе не обязано выполняться. Например, распад вспененной эмульсии может реализоваться быстрее, в результате так называемого “коллективного эффекта” [8]. Оценим характерное время распада вспененной эмульсии в результате флуктуаций капиллярного давления. Уравнение движения для жидкой фазы имеет вид:

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{gradP}{\rho_l} + v\Delta v. \quad (2.1.28)$$

В случае маловязкой жидкости последний член в (2.1.28) можно опустить. В силу того, что

$$\frac{dv}{dt} \sim \frac{r_g}{\tau^2}, \quad (2.1.29)$$

$$\frac{gradP}{\rho_l} \sim \frac{P}{r_g \rho_l} \sim \frac{\sigma_w}{r_g^2 \rho_l},$$

из (2.1.29) следует оценка для характерного времени распада вспененной эмульсии

$$\tau_d \sim \left(\frac{\rho_l r_g^3}{\sigma_w} \right)^{1/2}. \quad (2.1.30)$$

Если окажется, что выполняется неравенство

$$\tau_{ex} < \tau_d, \quad (2.1.31)$$

то взрывное вскипание становится возможным. Условие (2.1.31), с учетом (2.1.27) и (2.1.30), можно переписать в виде

$$\frac{\rho_l^{1/2} \sigma_w^{1/2} \varphi_l C_l \alpha}{r_g^{3/2} (1-\varphi_l) QZ} \exp\left(\frac{2E_a}{2RT_b}\right) < const_1. \quad (2.1.32)$$

Из (2.1.32) следует, что при уменьшении температуры горения ниже некоторого критического уровня, условие для взрывного вскипания жидкой фазы вспененной эмульсии не будет выполняться. Рассмотрим конкретный пример. Предположим, что нагрев жидкой фазы осуществляется в течение промежутка времени (2.1.30), что фактически является оценкой сверху. Если принять, что $\rho_l = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $r_g = 10^{-4} \text{ м}$, $\sigma_w = 30 \text{ мН/м}$, то в соответствии с (2.1.30) $\tau_d \approx 0.2 \text{ мс}$. При горении углеводородов интенсивность тепловыделения в зоне горения по порядку величины равна $5 \cdot 10^9 \text{ Дж/(м}^3\text{с)}$, тогда при $C_l = 4220 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ из (2.1.25) следует, что перегрев жидкой фазы вспененной эмульсии относительно температуры насыщения достигнет значения $\Delta T_l \approx 11 \text{ }^\circ\text{C}$, а избыточное давление

для паров воды в этом случае составит $\Delta P = 4.8 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Если принять, что $\rho_f = 100 \text{ кг/м}^3$, тогда из (2.1.18) следует, что $S_b \approx 22 \text{ м/с}$, что близко к экспериментально наблюдаемым значениям. Вообще говоря, выполнение критерия (2.1.32) не гарантирует однозначной возможности возникновения ускоренного режима распространения пламени. Взрывное вскипание может иметь место, однако при этом скорость пламени вовсе не обязана увеличиваться непрерывным образом (возможно возникновение осциллирующего режима распространения пламени). В разделе 2.3 было рассмотрено дополнительное условие, выполнение которого совместно с (2.1.32) уже будет гарантировать реализацию ускоренного режима распространения пламени.

2.1.4. Осциллирующий режим распространения пламени

При распространении пламени во вспененной эмульсии могут возникать колебания скорости пламени (Рисунок 2.1.14). В процессе осцилляций мгновенная скорость пламени возрастает до весьма существенных величин ($\sim 10 \text{ м/с}$). При этом фронт пламени, как правило, распадается на отдельные очаги горения (Рисунок 2.1.15). При горении перемешанной смеси углеводород-кислород ламинарная скорость пламени не превышает 5 м/с . Однако, в случае горения вспененной эмульсии, мгновенная скорость пламени в процессе осцилляций может достигать величин порядка 10 м/с , что свидетельствует о действии здесь газодинамического механизма ускорения пламени. Важную роль в ускорении пламени играет взрывное вскипание жидкой фазы вспененной эмульсии [6, 24]. Выше было показано, что процесс ускорения пламени характеризуется положительной обратной связью – увеличение скорости распространения пламени способствует дальнейшему росту скорости выброса реагирующей смеси. При определенных условиях этот процесс может “обрываться”, и в итоге скорость пламени падает. Рассмотрим причины этого явления. При ускорении пламени сокращается время пребывания капель горючего в конвективно-

диффузионной зоне пламени. Это влечет за собой уменьшение концентрации паров горючего во фронте пламени, а вместе с тем и снижение температуры. При этом скорость выброса реагирующей смеси также снижается.

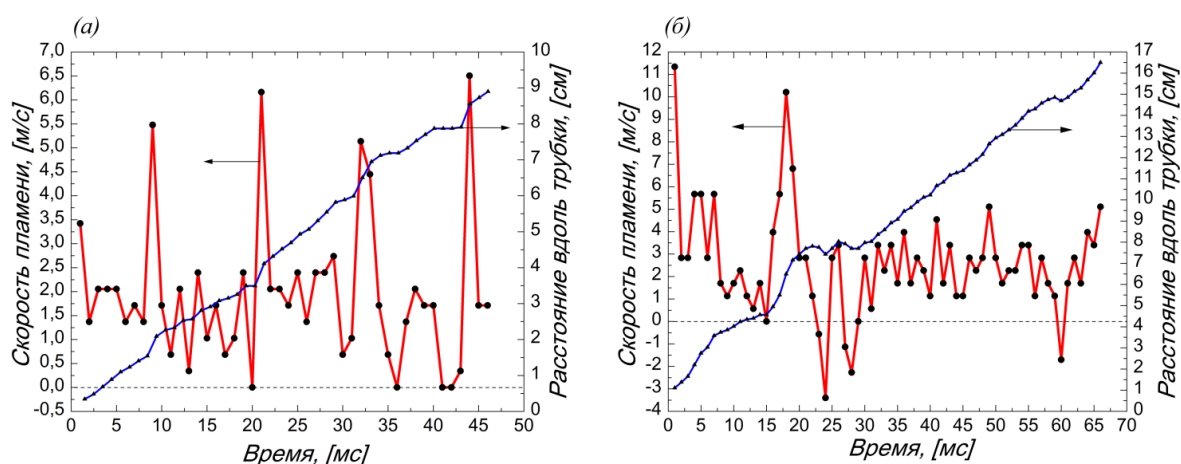


Рисунок 2.1.14 - Осциллирующий режим распространения пламени: (а) объёмное содержание циклогексана в эмульсии 23,3 %; (б) о-ксилол 21,7 % [6].

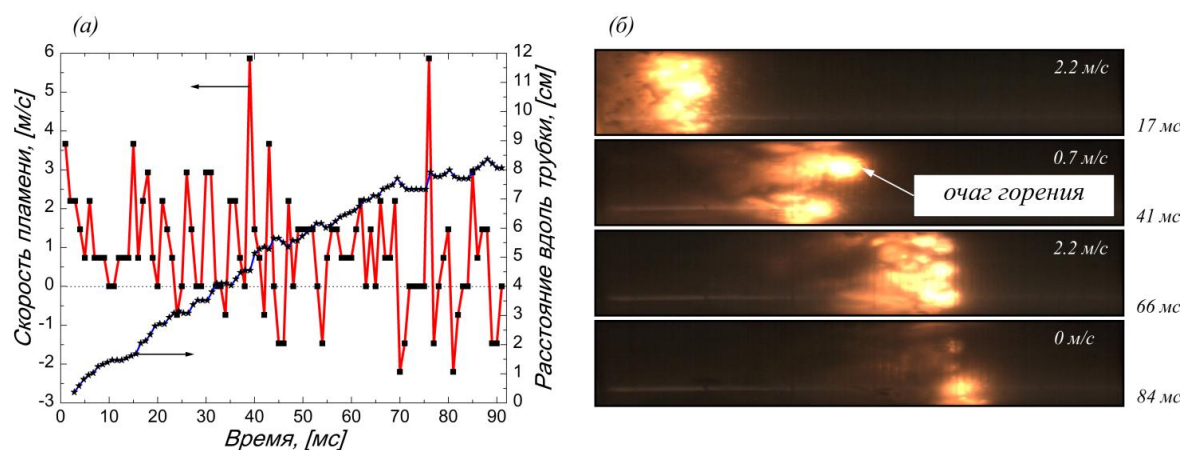


Рисунок 2.1.15 - Осциллирующий режим распространения пламени (объёмное содержание гептана в эмульсии 16,3 %) [20].

Иными словами, при ускорении пламени вырождается сам механизм, определяющий ускорение. Если в результате распада вспененной эмульсии

образуются капли горючего с наибольшим диаметром d_{max} , то при выполнении условия

$$S_b > \tilde{S}_b \sim \sqrt{\frac{\chi \lambda \Delta T_b f_f}{d_{max}^2 \rho_l L_f}}, \quad (2.1.33)$$

$$f_f \equiv \ln(1 + B_f)/B_f,$$

часть наиболее крупных капель горючего не будут испаряться в конвективно-диффузионной зоне пламени (Рисунок 2.1.9). Если предположить, что функция распределения капель горючего по диаметру равномерная, то при выполнении условия $S_b > \tilde{S}_b$ температура во фронте пламени снижается при увеличении скорости пламени, как [17]:

$$\Delta T_b = \frac{Q Y_f \tilde{S}_b^4}{c_p S_b^4}. \quad (2.1.34)$$

В результате подстановки (2.1.34) в (2.1.23), можно получить оценку для скорости распространения пламени в области $S_b > \tilde{S}_b$:

$$S_{b(n+1)} = S + \gamma / S_{b(n)}^{1/3}, \quad (2.1.35)$$

$$\gamma \sim \frac{L_w^{5/6} \rho_v^{5/6} \phi_{ex}^{1/9} \chi_l^{1/6}}{T_s^{1/2} \rho_f^{1/2} c_f^{1/2} \chi_f^{1/6} \lambda_l^{1/3}}.$$

Уравнение (2.1.35) описывает процесс торможения пламени.

Механизм возникновения колебаний скорости пламени можно проанализировать, исходя из диаграммы, представленной на рисунке 2.1.16. При выполнении условия $S_b < \tilde{S}_b$, скорость распространения пламени подчиняется уравнению (2.1.23), что соответствует сегменту AB на рисунке 2.1.16. При $S_b > \tilde{S}_b$ кривая BC описывается уравнением (2.1.35). Пусть в некоторый выделенный начальный момент времени скорость пламени мала и соответствует значению $S_{b(n)}$, причем $S_{b(n)} < \tilde{S}_b$. При ускорении пламени его скорость достигнет некоторой величины $S_{b(n+1)}$. Если выполняется неравенство $S_{b(n+1)} > \tilde{S}_b$, то лишь

часть капель горючего в аэрозоле испаряется в конвективно-диффузионной зоне пламени, что приводит к обеднению горючей смеси. Из-за снижения температуры во фронте пламени уменьшается интенсивность взрывного вскипания жидкой фазы пены, а, следовательно, снижается и скорость выброса реагирующей смеси. При уменьшении скорости пламени, температура во фронте пламени увеличивается, что способствует последующему увеличению скорости распространения пламени. Таким образом, возможно возникновение колебаний скорости пламени.

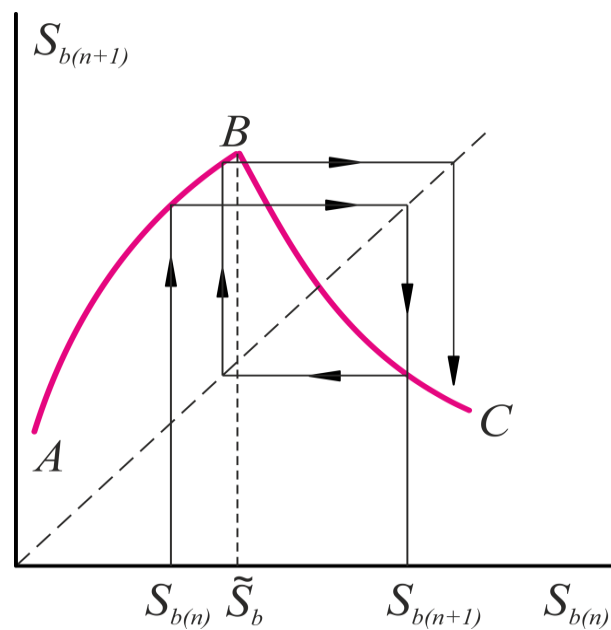


Рисунок 2.1.16 - Диаграмма, иллюстрирующая процесс возникновения осцилляций скорости распространения пламени.

Исходя из анализа диаграммы (Рисунок 2.1.16) следует, что для возникновения осциллирующего режима распространения пламени необходимо выполнение критерия $\bar{S}_b > \tilde{S}_b$. С учетом (2.1.33) и (2.1.24), это условие примет вид [1]

$$\left(\frac{L_w \rho_v \alpha}{T_s \rho_f} \right)^{3/4} \left(\frac{d_{max}^2 \rho_l L_f}{\chi \lambda \Delta T_b f_f} \right)^{1/2} > const_2. \quad (2.1.36)$$

Физическая сущность этого критерия состоит в следующем: если при распаде вспененной эмульсии образуются мелкие капли горючего, то за счет их испарения в конвективно-диффузионной зоне пламени осциллирующего режима горения вспененной эмульсии не возникает.

2.1.5. Горение вспененной эмульсии в режиме “воспламенение-погасание”

Распространение пламени во вспененной эмульсии может протекать в режиме “воспламенение-погасание” [22]. В этом случае можно выделить несколько основных стадий. На первоначальном этапе пламя ускоряется до тех пор, пока его скорость не достигнет некоторой предельной величины, после чего следует погасание пламени из-за неполного испарения капель горючего в конвективно-диффузионной зоне. После испарения капель горючего в зоне продуктов горения, через определенный промежуток времени (период индукции), горючая смесь самовоспламеняется, и возникает новая волна горения. Пример горения вспененной эмульсии в этом режиме показан на рисунке 2.1.17, где в результате процесса ускорения скорость пламени увеличивается до 22 м/с, после чего пламя гаснет. Затем, через 2 мс горючая смесь повторно воспламеняется, а скорость пламени возрастает до значения 12 м/с. В этом режиме горения пены глобального погасания пламени не наблюдается.

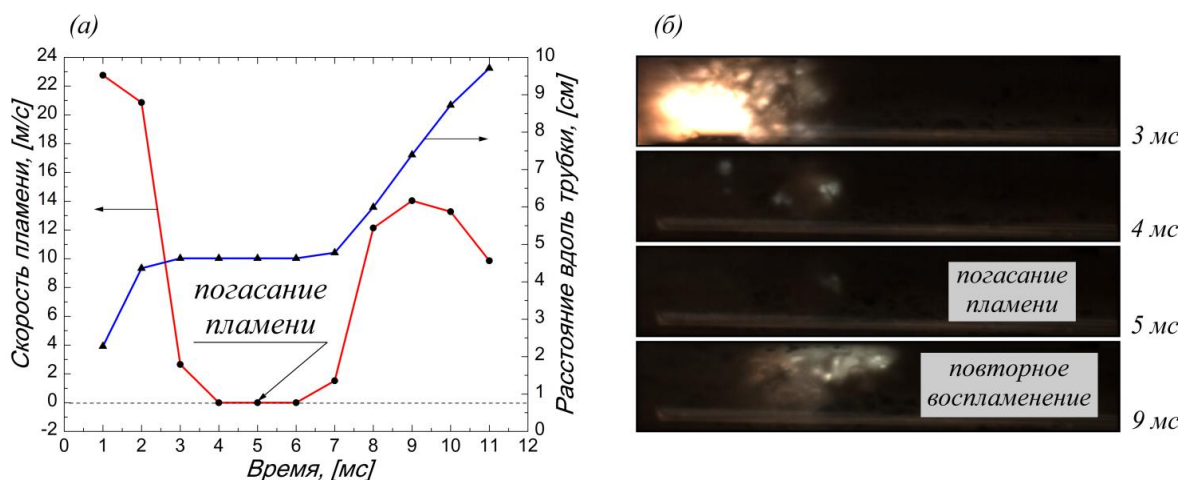


Рисунок 2.1.17 - Горение вспененной эмульсии в режиме “воспламенение - погасание” (объемное содержание изооктана в эмульсии 15,6 %; кратность

вспененной эмульсии 22,5; общая скорость горения вспененной эмульсии $8,8 \text{ м/с}$ [22].

Горение вспененной эмульсии в режиме “воспламенение-погасание” всегда сопровождается ускорением пламени. Ускорение пламени во вспененной эмульсии обусловлено взрывным вскипанием жидкой фазы (см. раздел 2.1.3). Однако, в самом процессе ускорения пламени заложен механизм его ингибирования. Обусловлено это следующими причинами – с ростом скорости распространения пламени сокращается время пребывания капель горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени (по закону $\sim S_b^{-2}$). В свою очередь, время испарения капли квадратично зависит от диаметра $\sim d_d^2$. При ускорении пламени из-за неполного испарения капель горючего в конвективно-диффузионной зоне паровое пламя гаснет (Рисунок 2.1.18).

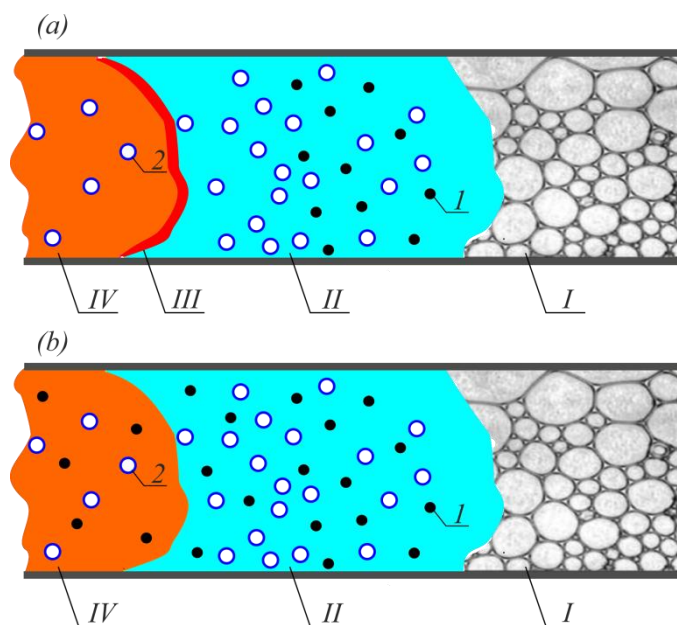


Рисунок 2.1.18 - Структура зоны горения в режиме “воспламенение-погасание”: I – горючая вспененная эмульсия; II – конвективно-диффузионная зона пламени; III

– фронт пламени; IV – область продуктов горения (1 – капли горючего; 2 – капли воды). (а) Стадия распространения пламени. (б) Стадия погасания пламени.

Предположим, что в диапазоне от 0 до d_{max} функция распределения капель горючего по размеру равномерная. Если выполняется условие

$$S_b > \tilde{S}_b \sim \sqrt{\frac{\chi \lambda \ln(1+B_f)}{d_{max}^2 \rho_l c_v}}, \quad (2.1.37)$$

то часть капель горючего из диапазона от $\bar{d}_d$ до d_{max} не испарится в конвективно-диффузионной зоне пламени. Суммарный объем испарившихся капель горючего можно выразить при помощи интеграла

$$\bar{V} \sim \int_0^{\bar{d}_d} \frac{d_d^3 N_f}{d_{max}} dd_d, \quad (2.1.38)$$

а общий объем горючего во вспененной эмульсии выражается соотношением

$$V_0 \sim d_{max}^3 N_f. \quad (2.1.39)$$

Концентрацию горючего, которое поступает во фронт пламени в виде пара, можно оценить из соотношения

$$\frac{Y}{Y_0} = \frac{\bar{V}}{V_0}. \quad (2.1.40)$$

На основе соотношений (2.1.37) - (2.1.40) и с учетом закона сохранения энергии $c\rho\Delta T_b = YQ$, можно получить оценку для предельной скорости распространения пламени при его погасании

$$\bar{S}_b = \left(\frac{QY_0}{c\rho\Delta T_{b*}} \right)^{1/4} \tilde{S}_b. \quad (2.1.41)$$

Неиспарившиеся капли горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени испаряются в области продуктов горения, и через определенный период индукции [19]

$$\tau_{ind} \approx \frac{RT^2}{AE_a} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.1.42)$$

вновь инициируется волна горения. Ускорение пламени обусловлено взрывным вскипанием, поэтому за характерное время движения капли через вспененную эмульсию можно принять время выброса реагирующей смеси. Уравнение движения для капли имеет вид:

$$d_w^3 \rho_w \frac{v}{\tau_e} \sim v d_w \mu_f. \quad (2.1.43)$$

Сила сопротивления в уравнении (2.1.43) записана в форме закона Стокса, а эффективная вязкость зависит от структурных характеристик пены [28]. Из (2.1.43) следует оценка для характерного времени выброса реагирующей смеси

$$\tau_e \sim \frac{d_w^2 \rho_w}{\mu_f}. \quad (2.1.44)$$

Схематический характер изменения скорости пламени во времени показан на рисунке 2.1.19.

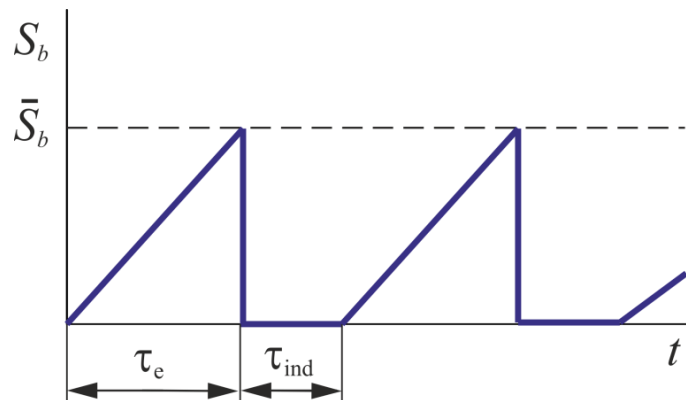


Рисунок 2.1.19 - Схематический характер изменения скорости распространения пламени в режиме “воспламенение-погасание”.

Рассмотрим один из предельных случаев, соответствующий выполнению неравенства $\tau_e \ll \tau_{ind}$. Учитывая оценки (2.1.41) и (2.1.43), это условие можно представить в виде

$$\frac{d_w^2 \rho_w A E_a}{\mu_f R T^2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ll 1. \quad (2.1.45)$$

В этом случае скорость распространения пламени может быть выражена при помощи асимптотического выражения

$$S_b \sim \frac{l}{\tau_{ind}}. \quad (2.1.46)$$

Характерное расстояние, на которое осуществляется выброс реагирующей смеси, равно $l \approx \bar{S}_b \tau_e$, поэтому с учетом (2.1.42) и (2.1.44), соотношение (2.1.46) примет вид

$$S_b \sim \frac{\bar{S}_b d_w^2 A E_a}{\mu_f R T^2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (2.1.47)$$

Исходя из (2.1.47) следует, что: 1) увеличение эффективной вязкости пены способствует уменьшению скорости пламени; 2) скорость пламени экспоненциальным образом зависит от температуры, поэтому изменение состава горючей вспененной эмульсии или диаметра трубки будет существенно влиять на скорость пламени. Рассмотрим противоположный предельный случай, соответствующий выполнению неравенства $\tau_e \gg \tau_{ind}$, когда период задержки воспламенения горючей смеси оказывается существенно меньше характерного времени выброса реагирующей смеси. При этом общая скорость горения вспененной эмульсии будет пропорциональна предельной скорости распространения пламени

$$S_b \sim \bar{S}_b. \quad (2.1.48)$$

Почти сразу после погасания пламени возникает новая волна горения. Существенное отличие рассматриваемого здесь случая от предыдущего состоит в том, что температура во фронте пламени не играет здесь существенной роли при определении скорости горения пены, поэтому изменение концентрации горючего во вспененной эмульсии практически не сказывается на скорости пламени (*случай В*, Рисунок 2.1.20). При увеличении диаметра трубки, общая скорость горения

вспененной эмульсии становится уже чувствительной к содержанию горючего (о-ксилола) (случай *A*, Рисунок 2.1.20), что обусловлено переходом от режима “воспламенение-погасание” к осциллирующему режиму распространения пламени.

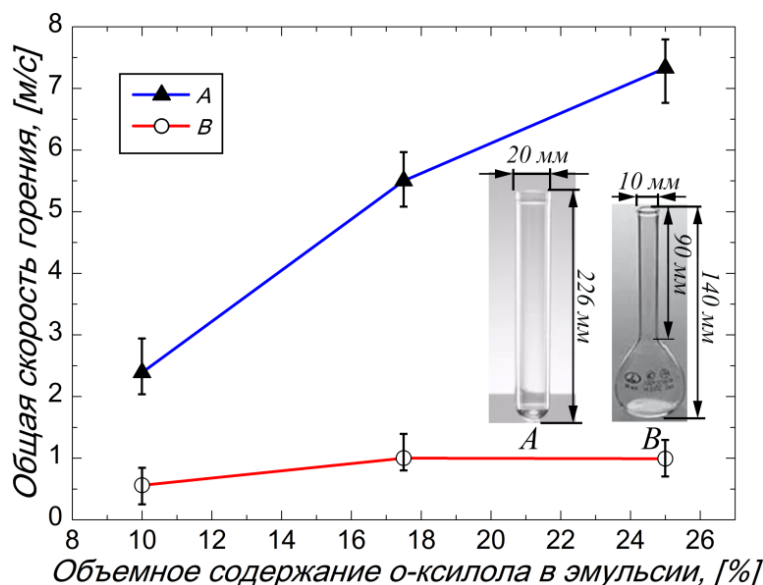


Рисунок 2.1.20 - Зависимость общей скорости горения вспененной эмульсии от содержания о-ксилола в эмульсии: *A* – горение вспененной эмульсии в режиме “воспламенение-погасание”; *B* – осциллирующий режим распространения пламени [22].

Твердые микро- и наночастицы могут оказывать существенное влияние на горение жидких углеводородных топлив [27]. В данном разделе диссертации рассматривается роль микрочастиц оксида магния только при горении вспененной эмульсии в режиме “воспламенение-погасание” [22]. Типичные экспериментальные данные по влиянию твердых микрочастиц на общую скорость горения вспененной эмульсии представлены на рисунке 2.1.21. Так при увеличении концентрации частиц общая скорость горения вспененной эмульсии возрастала. Следует отметить, что с ростом содержания частиц, кратность пены оставалась практически постоянной, а стабильность вспененной эмульсии увеличивалась лишь незначительно (Рисунок 2.1.22). Некоторая стабилизация

вспененной эмульсии обусловлена замедлением истечения жидкости жидкой фазы из каналов Плато благодаря присутствию микрочастиц.

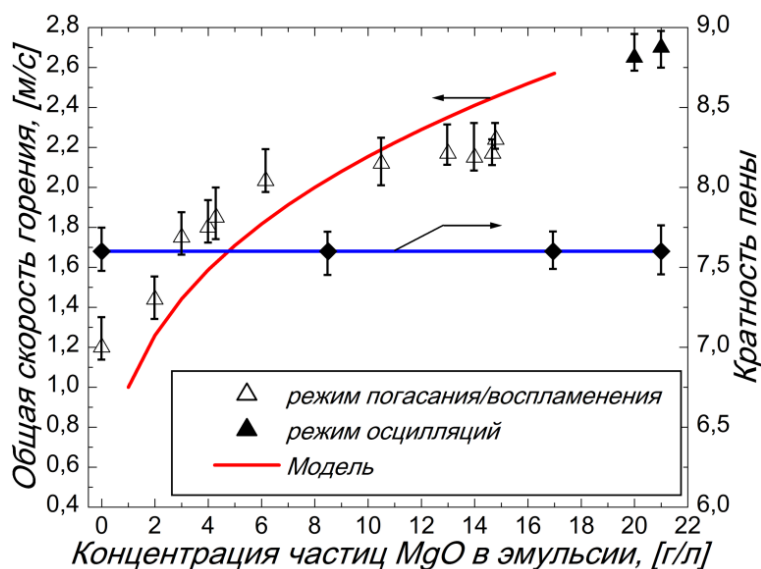


Рисунок 2.1.21 - Переход от режима “воспламенение-погасание” к осциллирующему режиму горения вспененной эмульсии, при увеличении содержания частиц оксида магния в эмульсии (объемное содержание гептана в эмульсии 2,1 %) [22].

Для интерпретации зависимости общей скорости горения вспененной эмульсии от концентрации частиц необходимо проанализировать графики изменения мгновенной скорости пламени от времени (Рисунок 2.1.23). При отсутствии микрочастиц оксида магния во вспененной эмульсии наблюдается реверсивное движение фронта пламени (Рисунок 2.1.23 а), что свидетельствует о погасании пламени. Наглядно стадии погасания и воспламенения пламени наблюдаются при горении вспененной эмульсии на основе гептана (Рисунок 2.1.24). При увеличении концентрации микрочастиц во вспененной эмульсии вплоть до значения $10,5 г/л$ она горит в режиме “воспламенение-погасание”. При дальнейшем увеличении концентрации частиц MgO реверсивное движение фронта пламени вырождается, однако скорость пламени продолжает изменяться осциллирующим образом (Рисунок 2.1.23 б). Механизм возникновения

осцилляций скорости пламени подробно рассматривался в *разделе 2.1.4*. Отметим здесь лишь, что неполное испарение капель горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени является одной из главных причин возникновения колебательного режима распространения пламени.

С целью анализа причин для смены режимов горения вспененной эмульсии, необходимо оценить влияние частиц оксида магния на предельную скорость пламени (2.1.40). Исходя из соотношения (2.1.40) и с учетом (2.1.37), предельная скорость пламени зависит от диаметра капель горючего в аэрозоле, как $\bar{S}_b \sim d_{max}^{-1}$.

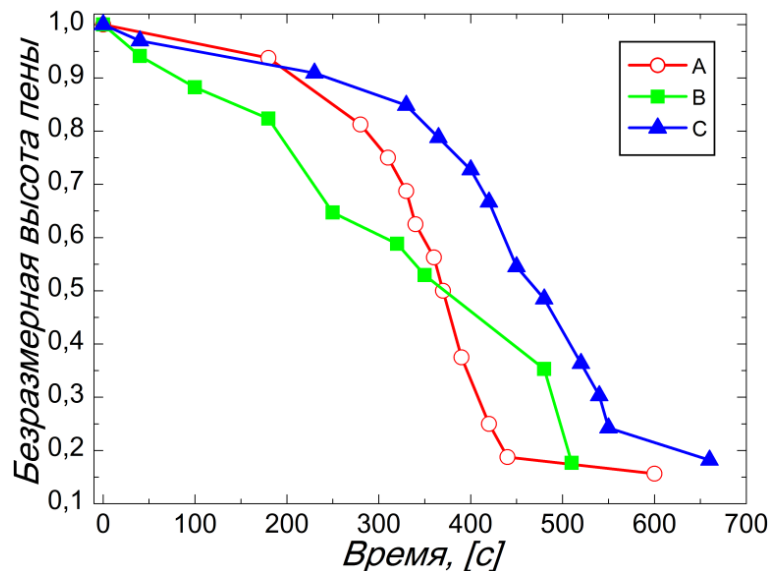


Рисунок 2.1.22 - Скорость усадки вспененной эмульсии (безразмерная высота вспененной эмульсии – это отношение высоты столба вспененной эмульсии в текущий момент времени к начальной): (А) содержание оксида магния в эмульсии 0 г/л; (В) 10 г/л; (С) 21.1 г/л [22].

Влияние частиц оксида магния на предельную скорость пламени сводится к регулированию размера капель углеводорода, которые образуются при распаде пены. Механизм этого влияния состоит в следующем. В перегретой жидкости частицы MgO служат гетерогенными центрами нуклеации паровых пузырей [29-35]. В силу того, что гетерогенная работа образования критического пузыря

меньше, чем гомогенная, зародыши паровых пузырей преимущественно образуются во впадинах частиц оксида магния [26]. Можно предположить, что размер капель горючего, которые образуются при распаде вспененной эмульсии, будет зависеть от концентрации частиц, как $d_{max} \sim N_{MgO}^{-1/3}$. Если выполняется условие $N_{MgO}^{-1/3} < d_{max}$, то микрочастицы оксида магния во вспененной эмульсии будут способствовать диспергированию капель горючего. Исходя из уравнения (2.1.41) и с учетом модели диспергирования капель горючего, выражение для предельной скорости пламени примет вид:

$$\bar{S}_b \sim \left(\frac{QY_o}{c\Delta T_{b*}} \right)^{1/4} \left[\frac{\chi \lambda \ln(1+B_f)}{\rho_l c_v} \right]^{1/2} N_{MgO}^{1/3}. \quad (2.1.49)$$

Согласно (2.1.48), предельная скорость пламени увеличивается вместе с концентрацией микрочастиц, что обусловлено более тонким диспергированием капель горючего при распаде вспененной эмульсии. Благодаря этому осуществляется переход к осциллирующему режиму распространения пламени, при увеличении концентрации микрочастиц во вспененной эмульсии (рисунок 2.1.23, сравни случаи *a* и *б*). Представленные на рисунке 2.1.23 экспериментальные данные соответствуют случаю $\tau_e \gg \tau_{ind}$, и в соответствии с (2.1.47) и (2.1.48), общая скорость горения вспененной эмульсии будет зависеть от концентрации частиц оксида магния как $S_b \sim N_{MgO}^{1/3}$.

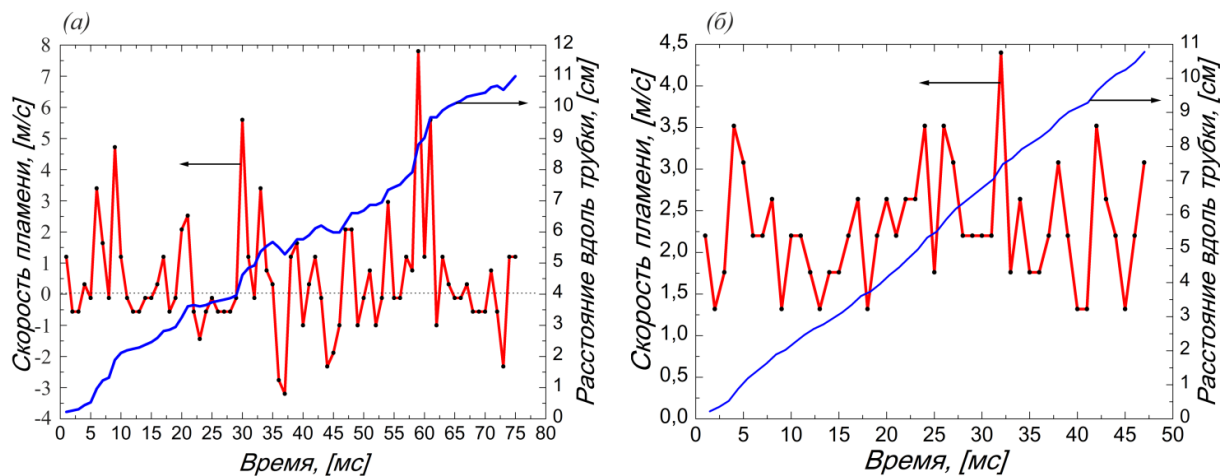


Рисунок 2.1.23 - Переход от режима горения “воспламенение-погасание” к колебательному режиму распространения пламени, при увеличении содержания частиц оксида магния во вспененной эмульсии: (а) все параметры соответствуют случаю А (Рисунок 2.1.22); (б) все параметры соответствуют случаю В (Рисунок 2.1.22) [22].

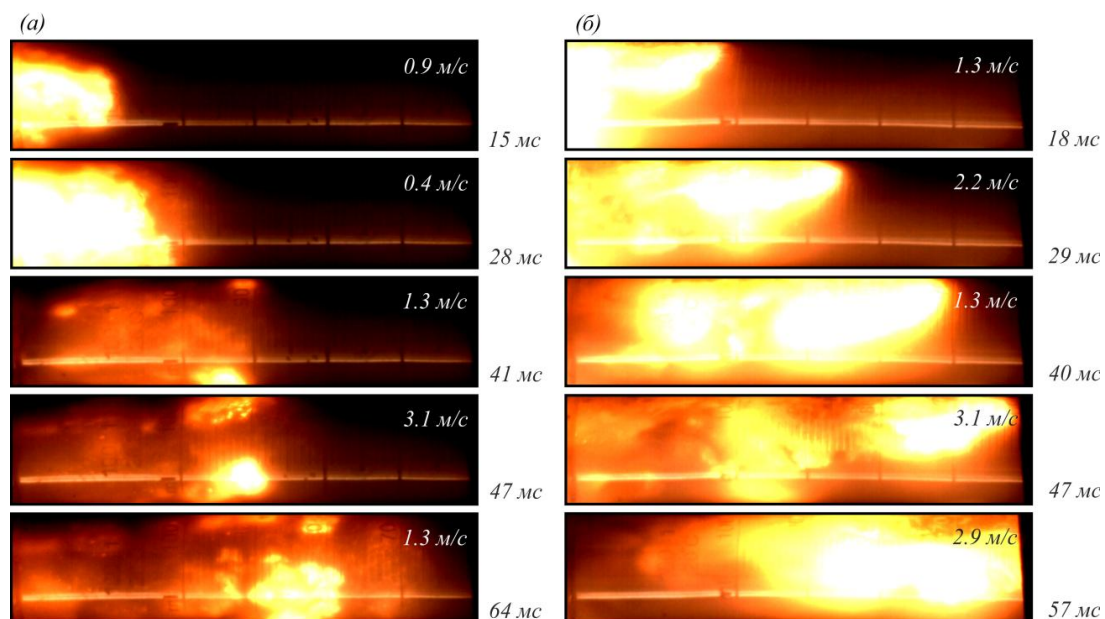


Рисунок 2.1.24 - Изменение структуры зоны горения при переходе от режима “воспламенение-погасание” к колебательному режиму распространения пламени, обусловленное ростом содержания частиц оксида магния в эмульсии: (а) все параметры соответствуют случаю (а) на рисунке 2.1.23; (б) все параметры соответствуют случаю (б) на рисунке 2.1.22 [22].

2.1.6. Заключение и выводы по Главе 2.1.

В данной главе анализируются различные режимы распространения пламени во вспененной эмульсии. Проведена оценка скорости распространения пламени во вспененной эмульсии в случае реализации медленного режима

горения. Показано, что если содержание воды во вспененной эмульсии превышает некоторый критический уровень, то распространение пламени становится невозможным. В данной главе приводятся экспериментальные результаты для ускоренного режима распространения пламени во вспененной эмульсии. На основе анализа экспериментальных результатов и численных оценок сделан вывод, что основной механизм ускорения пламени во вспененной эмульсии обусловлен взрывным вскипанием жидкой фазы во вспененной эмульсии. Кроме того, в данной главе обсуждается механизм горения вспененной эмульсии, который условно можно назвать режимом *“воспламенение - погасание”*. Существование этого режима горения вспененной эмульсии связано с тем, что при ускорении пламени могут возникать условия для погасания пламени. Здесь рассматривается влияние геометрических параметров и концентрации нуклеобразователя на возможность возникновения режима горения вспененной эмульсии *“воспламенение - погасание”*.

ГЛАВА 2.2. Горение вспененной эмульсии с повышенным содержанием воды

В данной главе рассматриваются вопросы горения вспененной эмульсии с повышенным содержанием воды [1]. Исследование этих проблем имеет важное прикладное значение, в связи с часто возникающей необходимостью сжигания смеси углеводород – вода, при повышенном содержании воды.

2.2.1. Условие горючести вспененной эмульсии

Результаты экспериментов показывают (Рисунок 2.2.1), что при массовом содержании воды в эмульсии на уровне 90 мас.% вспененная эмульсия сохраняет свойство горючести.

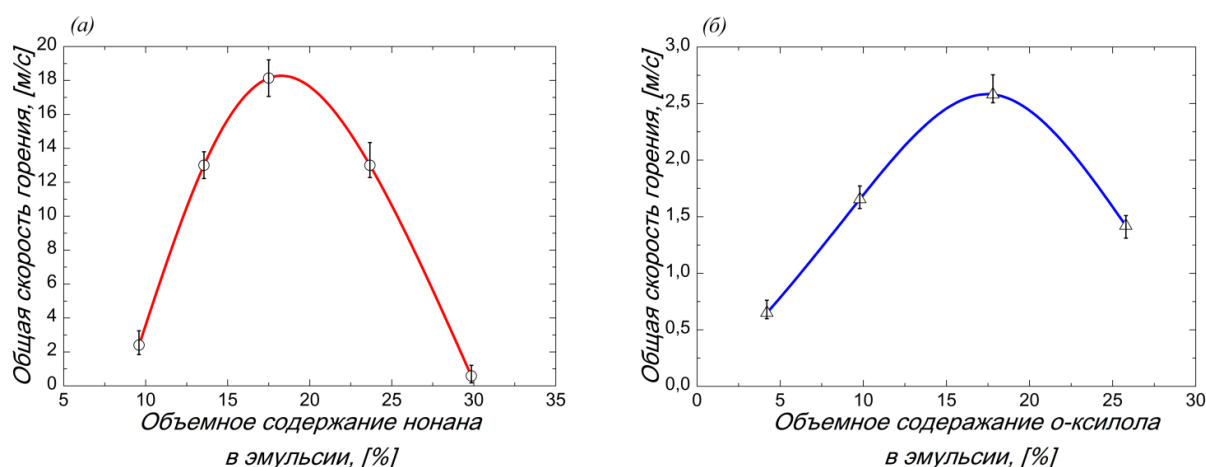


Рисунок 2.2.1 - Влияние концентрации углеводорода в эмульсии на общую скорость горения вспененной эмульсии.

Из результатов экспериментов следует, что даже при значительном содержании воды во вспененной эмульсии она не теряет свою горючесть. Условие горючести вспененной эмульсии состоит в том, что при ее распаде в процессе горения должны образовываться капли воды более крупные, чем капли горючего.

В силу того, что время испарения капли квадратично зависит от ее диаметра [2], области испарения капель горючего и воды оказываются разделенными в пространстве. При распространении пламени первоначально испаряются и горят в атмосфере кислорода капли горючего (Рисунок 2.2.2). Капли воды в основном испаряются в области, занятой продуктами горения, и влияют на процесс горения вспененной эмульсии только посредством изменения потерь тепла из фронта пламени. Таким образом, условие горючести вспененной эмульсии сводится к следующему условию $r_o < r_w$. Если этот критерий не выполняется, то вспененная эмульсия теряет свойство горючести. Распад вспененной эмульсии может сопровождаться образованием также эмульсионных капель. Если коэффициент выхода углеводородной капли на межфазную поверхность оказывается больше нуля $E > 0$ [3], то углеводородные капли будут адсорбироваться на внешней поверхности эмульсионной капли (Рисунок 2.2.2). При попадании такой капли в конвективно-диффузионную зону пламени, первоначально испаряется и горит углеводород, а на последующей стадии в области продуктов горения испаряется вода. Благодаря такой последовательности процесса испарения компонентов, становится возможным горение эмульсионных капель даже при значительном содержании воды. Рассмотрим конкретные примеры. Для гептана коэффициент выхода равен $E = 3,5 \text{ мН/м} > 0$, поэтому при распаде вспененной эмульсии на основе гептана образуются двухслойные эмульсионные капли. Аналогичный результат имеет место и для гексана $E = 16,3 \text{ мН/м} > 0$. Поэтому для обоих типов углеводородов возможно горение вспененной эмульсии, при значительном содержании воды.

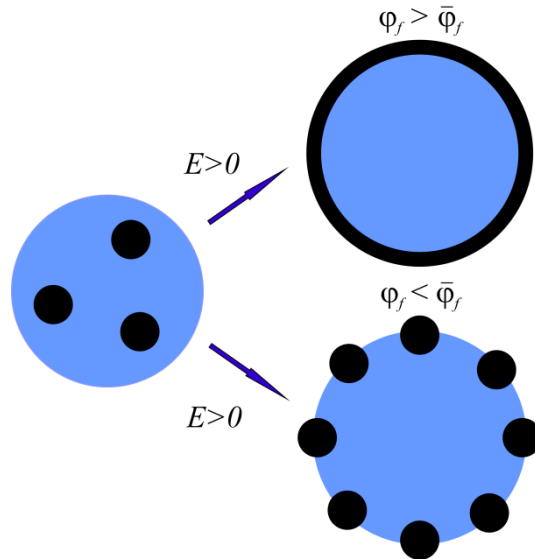


Рисунок 2.2.2 - Структура эмульсионной капли.

При условии справедливости неравенства $E > 0$, в зависимости от объемного содержания углеводородной фазы в эмульсии, возможно формирование эмульсионных капель двух видов. Если объемное содержание углеводорода в эмульсии превышает некоторый критический уровень $\varphi_f > \bar{\varphi}_f$, то вся внешняя поверхность капли покрывается слоем углеводорода (Рисунок 2.2.2), а при выполнении обратного неравенства $\varphi_f < \bar{\varphi}_f$ лишь на определенной части поверхности эмульсионной капли будут распределены капли углеводорода (Рисунок 2.2.2). Если выполняется условие $\varphi_f \ll 1$, то можно показать, что [4]

$$\bar{\varphi}_f \sim \frac{r_o}{r_d}. \quad (2.2.1)$$

Критическое содержание углеводорода в эмульсии зависит от соотношения радиусов капель воды и углеводорода (2.2.1). Таким образом, условие горючести вспененной эмульсии при медленном режиме распространения пламени, сводится к следующей совокупности критериев

$$r_o < r_w, \quad (2.2.2)$$

$$E > 0,$$

$$\varphi_f > \bar{\varphi}_f.$$

Ускоренный режим распространения пламени во вспененной эмульсии обусловлен взрывным вскипанием жидкой фазы. В процессе взрывного вскипания, под действием динамического напора пара $\rho_v \omega^2$, осуществляется дробление капель воды. Исходя из баланса сил, способствующих как дроблению, так и стабилизации капли

$$\rho_v \omega^2 \sim \frac{\sigma_w}{r_w}, \quad (2.2.3)$$

можно определить размер капель воды, которые образуются при распаде вспененной эмульсии. Аналогичное соотношение имеет место и для капель горючего

$$\rho_v \omega^2 \sim \frac{\sigma_o}{r_o}. \quad (2.2.4)$$

Из (2.2.3) и (2.2.4) следует выражение, которое связывает радиусы капель горючего и воды, образующиеся при взрывном вскипании жидкости [5]

$$\frac{r_w}{r_o} = \frac{\sigma_w}{\sigma_o}. \quad (2.2.5)$$

Обычно, время испарения для капель воды оказывается в 2...3 раза больше, чем для капель горючего, поэтому вспененная эмульсия даже при высоком содержании воды сохраняет свойство горючести, при реализации ускоренного режима распространения пламени.

Если распад вспененной эмульсии при горении осуществляется в результате механизма взрывного вскипания [6 - 15], то размер образующихся капель воды будет зависеть не от структурных параметров вспененной эмульсии, а от интенсивности взрывного вскипания. Так из экспериментальных результатов следует (Рисунок 2.2.3), что при увеличении общей скорости горения вспененной

эмульсии средний диаметр капель воды уменьшается. Обусловлено это ростом интенсивности взрывного вскипания жидкой фазы пены [16 - 23].

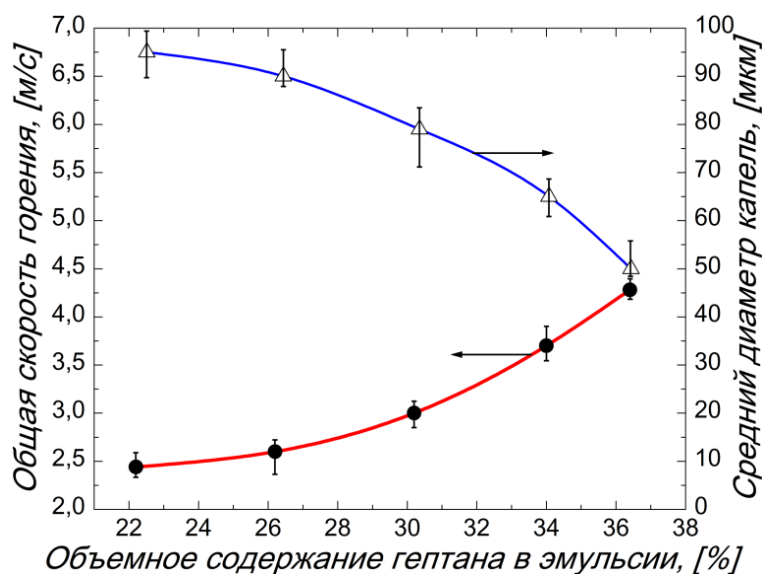


Рисунок 2.2.3 - Зависимость среднего диаметра капель воды от общей скорости горения пены.

В разделе 2.1.3. анализировался механизм возникновения колебаний скорости пламени, связанный с неполным испарением капель горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени. В данном разделе диссертации анализируется альтернативный механизм возникновения осцилляций скорости распространения пламени, характерный для вспененных эмульсий с высоким содержанием воды. Осцилляции скорости распространения пламени могут быть обусловлены тем, что вместе с увеличением скорости распространения пламени уменьшается размер капель воды. Сущность этого явления состоит в следующем: рост скорости пламени сопровождается уменьшением диаметра капель воды, которые образуются при распаде пены, что приводит к увеличению интенсивности их испарения. В итоге, температура в зоне горения снижается, уменьшается интенсивность взрывного вскипания, а вместе с ней и скорость распространения пламени. Снижение интенсивности взрывного вскипания

приводит к увеличению диаметра капель воды и, как следствие, к повышению температуры в зоне горения, что, в дальнейшем, способствует повторному ускорению пламени.

2.2.2. Заключение и выводы по Главе 2.2.

В данной главе диссертации анализируются условия горючести вспененной эмульсии с повышенным содержанием воды. Здесь рассматривается как медленный, так и ускоренный режимы горения вспененной эмульсии при повышенном содержании воды. В результате исследований установлено, что горючесть вспененной эмульсии при медленном режиме горения определяется в основном структурой вспененной эмульсии, а при ускоренном режиме распространения пламени структура вспененной эмульсии не играет решающей роли. Здесь проанализирован механизм возникновения колебаний скорости пламени, обусловленный тепловыми потерями во фронте пламени.

ГЛАВА 2.3. Методы управления скоростью распространения пламени во вспененной эмульсии

В главе 2.3 рассматриваются различные методы регулирования скорости распространения пламени. Здесь анализируется влияние как геометрических параметров (диаметр трубки, спираль Щелкина), так и влияние состава вспененной эмульсии (концентрации нуклеобразователя, глицерина и стабилизатора).

2.3.1. Влияние диаметра трубки

Одним из возможных методов регулирования скорости распространения пламени во вспененной эмульсии является изменение диаметра трубки [1 - 6]. На рисунке 2.3.1 представлены графики зависимостей общей скорости горения вспененной эмульсии от объемного содержания толуола в эмульсии, при изменении диаметра трубки [7]. Нулевое значение скорости распространения пламени соответствует негорючей вспененной эмульсии.

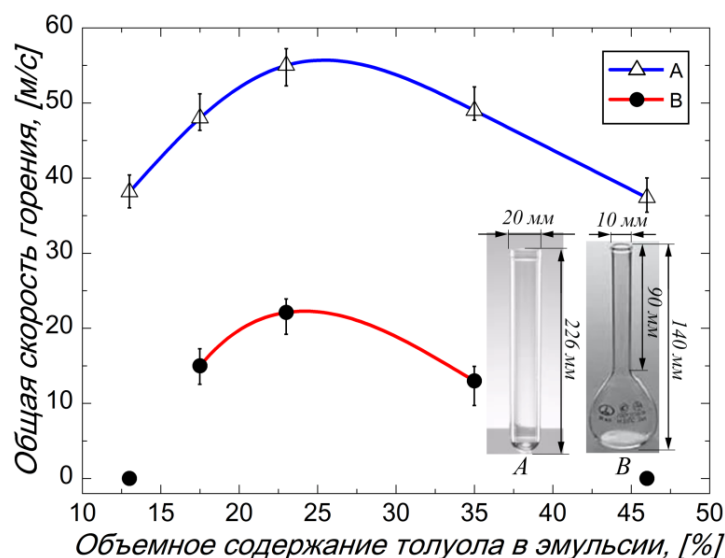


Рисунок 2.3.1 - Влияние диаметра трубки на общую скорость распространения пламени [7].

Относительно высокие значения общей скорости горения вспененной эмульсии свидетельствуют о реализации здесь ускоренного режима распространения пламени. Например, после поджигания горючей вспененной эмульсии у открытого конца трубки на основе толуола, скорость распространения пламени непрерывно возрастала от 5 до 55 м/с (Рисунок 2.3.2). Формирование очагов горения в несгоревшей вспененной эмульсии (Рисунок 2.3.3) убедительно свидетельствует в пользу того, что основную роль в ускоренном режиме распространения пламени играет взрывное вскипание жидкой фазы [8 - 12].

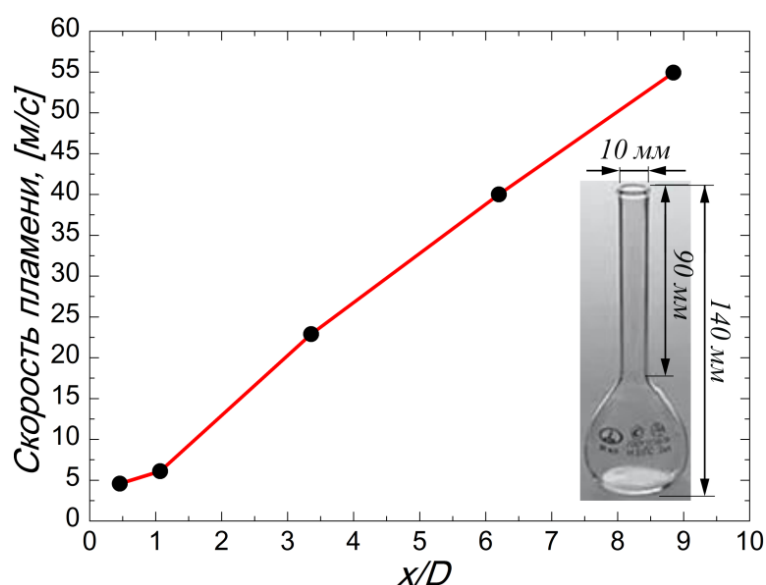


Рисунок 2.3.2 - Ускорение пламени в полуоткрытой трубке (кратность вспененной эмульсии 10,5, общая скорость горения пены 22,1 м/с) [7].

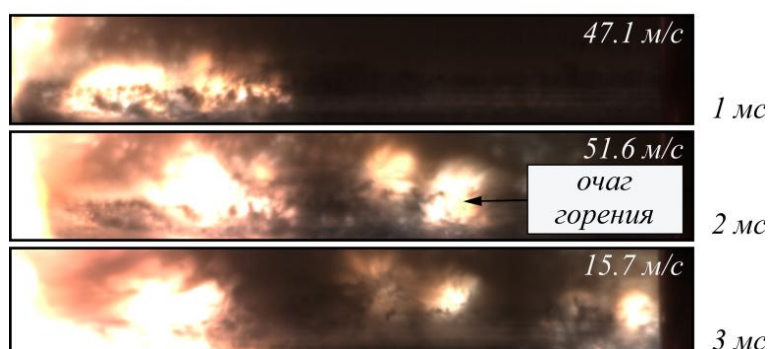


Рисунок 2.3.3 - Структура зоны горения при ускоренном режиме распространения пламени во вспененной эмульсии на основе толуола, в трубке диаметром 20 мм; кратность пены 8,6; общая скорость горения вспененной эмульсии 38,2 м/с [7].

Диаметр трубки влияет на скорость пламени посредством изменения тепловых потерь в стенку трубки и гидравлического сопротивления. При взрывном вскипании жидкой фазы скорость движения реагирующей смеси связана с давлением пара соотношением:

$$\Delta p \sim \frac{v \mu_f l}{D^2}. \quad (2.3.1)$$

По порядку величины скорость распространения пламени соответствует скорости выброса реагирующей смеси при взрывном вскипании жидкой фазы вспененной эмульсии

$$S_b \sim v. \quad (2.3.2)$$

Исходя из комбинации соотношений (2.2.41), (2.3.1) и (2.3.2) можно получить оценку для скорости распространения пламени в трубке

$$S_b \sim \frac{\Delta p^{1/2} D}{\rho_w^{1/2} r_w}. \quad (2.3.3)$$

Оценим скорость пламени: если перегрев воды в момент вскипания достигнет значения 3°C , то избыточное давление пара составит $\Delta p = 10^4$ Па, а при $D = 10^{-2}$ м, $\rho_w = 10^3$ кг/м³, $r_w = 300$ мкм скорость распространения пламени во вспененной эмульсии достигнет значения $S_b \approx 100$ м/с. Из соотношения (2.3.3), с учетом (2.1.21) и (2.1.22), следует выражение для оценки скорости распространения пламени во вспененной эмульсии [7]

$$S_b \sim \frac{L_w^{1/2} \rho_v^{1/2} \alpha^{1/2} D}{T_s^{1/2} \rho_w^{1/2} r_w} \exp\left(-\frac{E_a}{6RT_f}\right). \quad (2.3.4)$$

Согласно (2.3.4), с увеличением диаметра трубки скорость распространения пламени во вспененной эмульсии возрастает как ($S_b \sim D$), за счет снижения гидравлических потерь при движении реагирующей смеси, а также за счет увеличения температуры во фронте пламени $S_b \sim \exp(-E_a/6RT_f)$, из-за уменьшения тепловых потерь в стенку.

2.3.2. Влияние спирали Щелкина

При горении газовой смеси, скорость распространения пламени можно изменять в весьма широком диапазоне путем установки препятствий внутри трубки [13]. Аналогичное влияние оказывают препятствия внутри трубки на скорость пламени во вспененной эмульсии [7]. На рисунке 2.3.4 сравниваются графики зависимостей для скорости распространения пламени от времени в гладкой трубке и трубке, на внутренней поверхности которой была установлена спираль Щелкина [7]. При горении бедной вспененной эмульсии присутствие проволочной спирали на внутренней поверхности трубки приводит к погасанию пламени, хотя в гладкой трубке с тем же составом наблюдается ускоренный режим распространения пламени (Рисунок 2.3.4 б). Во всем исследованном диапазоне составов вспененной эмульсии спираль Щелкина всегда способствует уменьшению общей скорости горения (Рисунок 2.3.5). Влияние спирали на скорость распространения пламени во вспененной эмульсии обусловлено рядом факторов. Во-первых, спираль способствует увеличению гидравлического сопротивления и, как следствие, торможению реагирующей смеси. Кроме того, проволочная спираль приводит к росту интенсивности турбулизации в зоне горения и локальному погасанию пламени, а, следовательно, уменьшению эффективной объемной скорости тепловыделения.

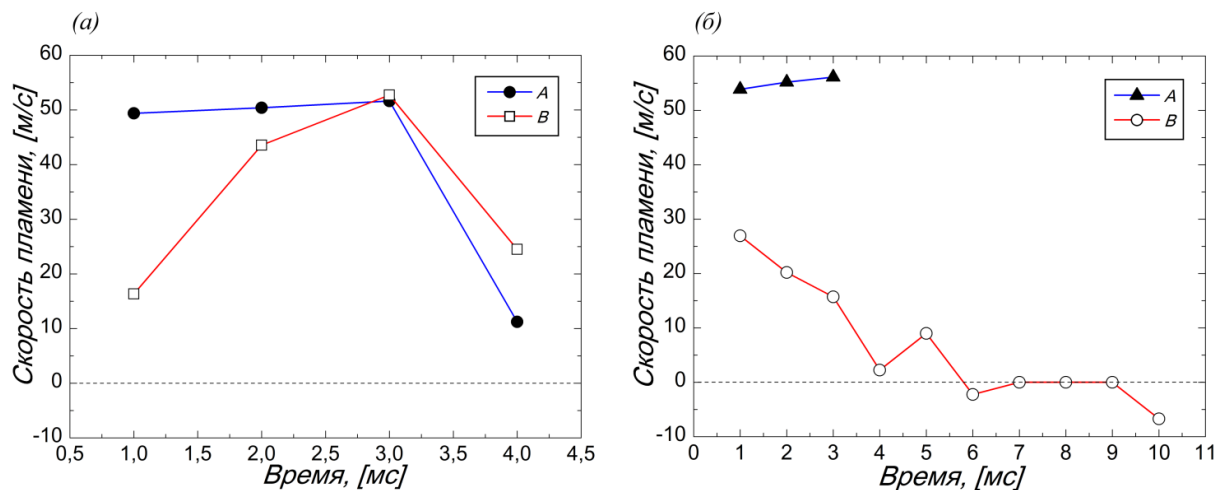


Рисунок 2.3.4 - Влияние проволоочной спирали на скорость распространения пламени во вспененной эмульсии: *A* - гладкая трубка; *B* - трубка со спиралью. (а) Объемное содержание толуола в эмульсии 37,7 %; (б) 23,3 % [7].

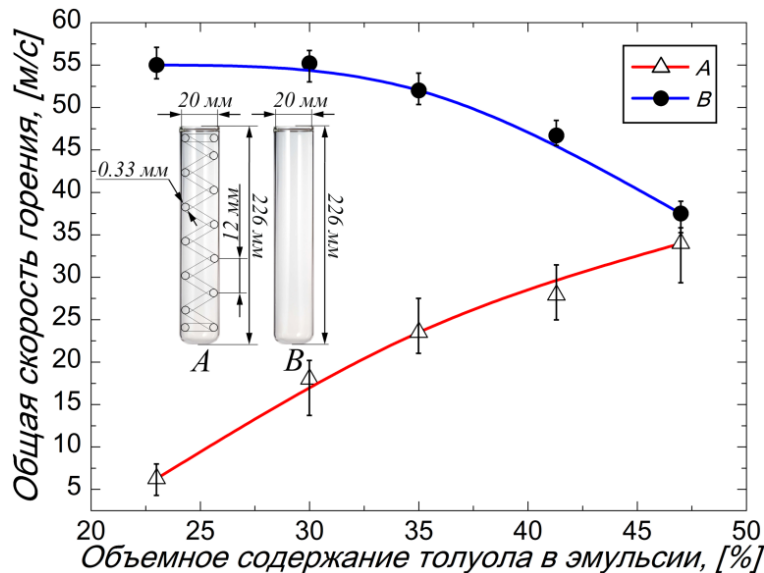


Рисунок 2.3.5 - Влияние спирали на общую скорость горения вспененной эмульсии [7]: *A* - трубка со спиралью; *B* - гладкая трубка.

Установка препятствий внутри трубки является эффективным методом регулирования скорости распространения пламени во вспененной эмульсии. Важно отметить при этом, что этот метод управления скоростью распространения пламени не влияет на устойчивость горючей вспененной эмульсии [14, 15]. Существенным недостатком этого метода является сужение пределов распространения пламени.

2.3.3. Влияние твердых микрочастиц

Скорость горения вспененной эмульсии можно регулировать в весьма широком диапазоне, посредством использования инертных в химическом

отношении твердых микрочастиц [7, 16]. Так, с увеличением содержания частиц MgO в эмульсии, общая скорость горения вспененной эмульсии возрастает (Рисунок 2.3.6). Механизм влияния частиц весьма неоднозначный. С одной стороны, твердые частицы могут способствовать увеличению кратности вспененной эмульсии [17]. Обусловлено это дополнительной стабилизацией вспененной эмульсии, за счет формирования несжимаемой брони из частиц вокруг пузырей и замедлением истечения жидкой фазы из пены. Отметим, что общая скорость горения вспененной эмульсии зависит от кратности вспененной эмульсии, но это влияние носит немонотонный характер (Рисунок 2.3.7). Тот факт, что общая скорость горения вспененной эмульсии увеличивается вместе с ее кратностью, представляется достаточно очевидным. С ростом кратности вспененной эмульсии снижается содержание воды в единице объема горючей смеси, что способствует уменьшению тепловых потерь во фронте пламени. За счет снижения тепловых потерь, увеличивается температура во фронте пламени, а вместе с ней и скорость распространения пламени. Однако, с данной позиции невозможно обосновать экспериментальный факт роста общей скорости горения вспененной эмульсии при уменьшении ее кратности (случай А, Рисунок 2.3.7).

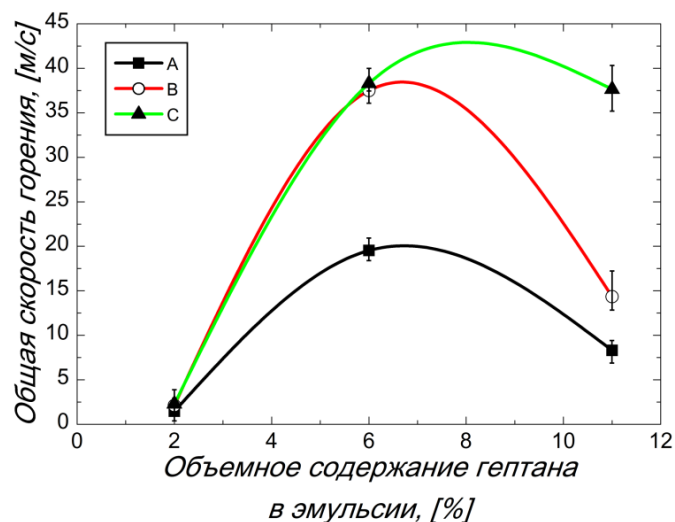


Рисунок 2.3.6 - Влияние частиц оксида магния на общую скорость горения вспененной эмульсии.

Для обоснования подобных экспериментальных результатов необходимо обратиться к графикам зависимостей скорости распространения пламени от времени (Рисунок 2.3.8). Отсюда видно, что с ростом концентрации частиц оксида магния наблюдается переход от осциллирующего режима распространения пламени к ускоренному. В разделе 2.1.5. анализировалась роль микрочастиц оксида магния при горении вспененной эмульсии в режиме “воспламенение-погасание”. Основная роль частиц оксида магния при этом сводится к дроблению капель горючего при взрывном распаде пены [18 - 25] - $d_d \sim N_{MgO}^{-1/3}$. Рассмотрим конкретный пример: плотность оксида магния равна 3580 кг/м^3 , и при его содержании в эмульсии 10 г/л и среднем диаметре частиц 1 мкм характерное расстояние между центрами нуклеации составит примерно 10 мкм . Таким образом, если начальный диаметр капель горючего в эмульсии был равен 40 мкм , то при вскипании жидкой фазы вспененной эмульсии диаметр капель горючего образующихся в аэрозоле снижается до 10 мкм .

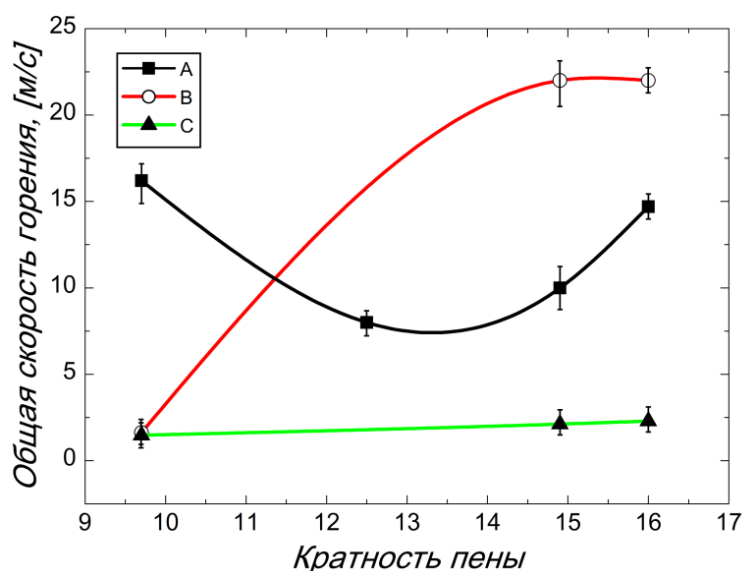


Рисунок 2.3.7 - Зависимость общей скорости горения вспененной эмульсии от ее кратности: (A) объемное содержание гептана в эмульсии 17,7 %; (B) 34,9 %; (C) 2,1 %.

При увеличении концентрации частиц MgO во вспененной эмульсии наблюдается переход от осциллирующего режима распространения пламени к ускоренному (Рисунок 2.3.8, сравни *а* и *б*). Возникновение осциллирующего режима горения вспененной эмульсии обусловлено неполным испарением капель горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени [12]. С ростом концентрации частиц MgO во вспененной эмульсии увеличивается значение скорости пламени $\tilde{S}_b \sim d_d^{-1} \sim N_{MgO}^{1/3}$, соответствующее началу неполного испарения капель горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени, и в определенный момент начинает выполняться условие $\bar{S}_b < \tilde{S}_b$. В этом случае осциллирующий режим распространения пламени сменяется на ускоренный [26].

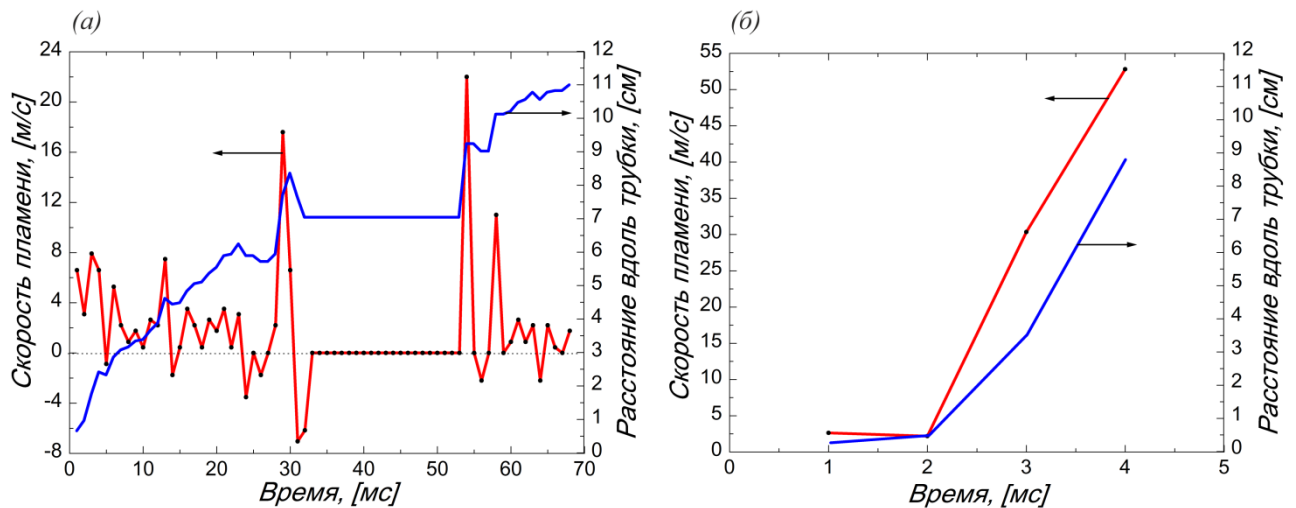


Рисунок 2.3.8 - Смена режимов горения вспененной эмульсии с ростом содержания частиц оксида магния в эмульсии (объемное содержание гептана в эмульсии 34,9 %): (а) содержание частиц MgO в эмульсии 0 г/л, общая скорость горения пены 1,6 м/с, кратность пены 11,9; (б) 7 г/л, 22 м/с, 12,9 [28].

При увеличении концентрации MgO , влияние частиц на общую скорость горения вспененной эмульсии вырождается (Рисунок 2.3.9, случай А). Обусловлено это тем, что с ростом скорости распространения пламени главную

роль при фрагментации капель горючего начинает играть интенсивность взрывного вскипания жидкой фазы [27]. В этом случае размер капель горючего в аэрозоле можно оценить, исходя из баланса сил:

$$\rho_g \omega^2 \approx \frac{2\sigma_o}{r_f}. \quad (2.3.5)$$

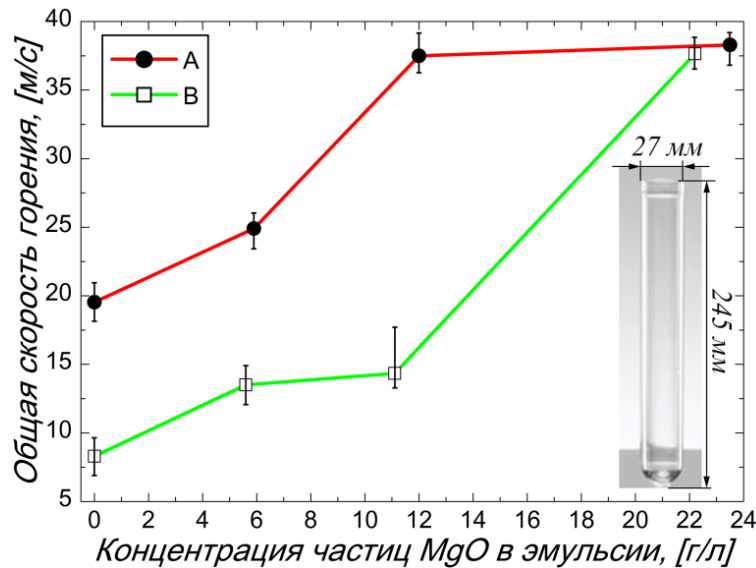


Рисунок 2.3.9 - Влияние концентрации частиц оксида магния на общую скорость горения вспененной эмульсии [7].

При ускорении пламени скорость выброса реагирующей смеси близка к скорости пламени $\omega \approx S_b$. В противоположном предельном случае, когда интенсивность взрывного вскипания жидкой фазы вспененной эмульсии мала, характерный размер капель горючего в аэрозоле будет зависеть от концентрации частиц оксида магния в эмульсии:

$$r_f \sim N_{MgO}^{-1/3}. \quad (2.3.6)$$

Размер капель горючего в аэрозоле определяется интенсивностью взрывного вскипания жидкой фазы вспененной эмульсии, если выполняется критерий:

$$S_b > \sqrt{\frac{\sigma_o N_{MgO}^{1/3}}{\rho_g}}. \quad (2.3.7)$$

При выполнении критерия (2.3.7) роль частиц оксида магния вырождается. За счет использования частиц оксида магния скорость горения вспененной эмульсии можно изменять лишь в определенном диапазоне. Вместе с тем отметим, что это один из наиболее эффективных методов регулирования процесса горения, причем, он не влечет за собой существенного изменения пределов распространения пламени.

2.3.4. Влияние стабилизатора на горение вспененных эмульсий

Любая пена по своей природе неустойчива в силу избыточного значения поверхностной энергии [14], поэтому существование пены невозможно без использования поверхностно-активных веществ. Распад пены осуществляется вследствие гравитационного истечения жидкой фазы и ее старения за счет газообмена между пузырями различного диаметра. Для снижения скорости усадки пены используют различные типы стабилизаторов (анионные, катионные, неионогенного типа и твердые частицы), которые замедляют процессы, ответственные за разрушение пены. Помимо того, что стабилизатор влияет на устойчивость вспененной эмульсии, он играет важную роль и при определении скорости распространения пламени во вспененной эмульсии.

В зависимости от типа стабилизатора, скорость распространения пламени во вспененной эмульсии может изменяться в весьма широком диапазоне (Рисунок 2.3.10, сравни *а* и *б*). Детергент принадлежит к классу смешанных стабилизаторов, в состав которого входят анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества, а сульфенол – это стабилизатор анионного типа. Кратность вспененной эмульсии в обоих случаях была практически

одинаковой, тем не менее, общая скорость горения вспененной эмульсии возросла почти в 6 раз при замене детергента на сульфонол.

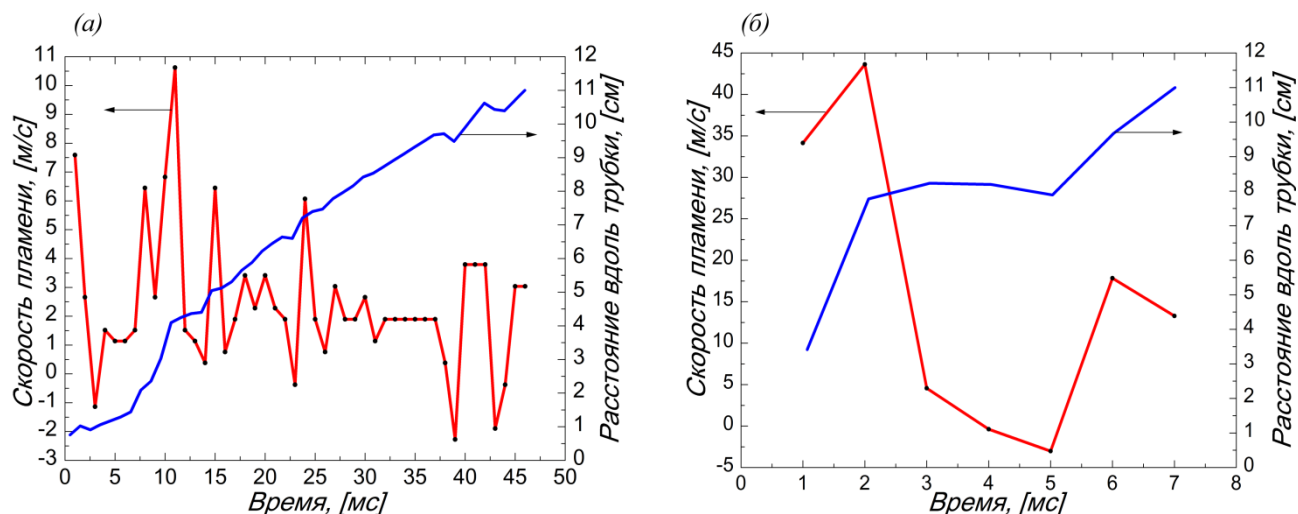


Рисунок 2.3.10 - Роль стабилизатора на процесс горения вспененной эмульсии (объемное содержание о-ксилола 11,6 %): (а) стабилизатор вспененной эмульсии – детергент, кратность вспененной эмульсии 10,8; (б) сульфонол, 8,8 [28].

Из сопоставления этих результатов с данными по устойчивости вспененной эмульсии (Рисунок 2.3.11) можно сделать вывод, что в менее устойчивой вспененной эмульсии пламя распространяется с большей скоростью. Одна из возможных причин этого явления состоит в том, что менее устойчивая вспененная эмульсия оказывает более слабое сопротивление потоку реагирующей смеси [29], что способствует увеличению скорости выброса реагирующей смеси, а, следовательно, и скорости распространения пламени во вспененной эмульсии.

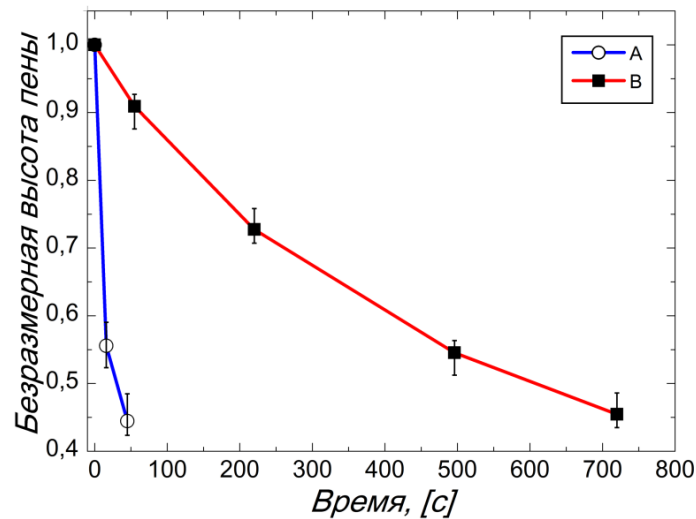


Рисунок 2.3.11 - Влияние типа стабилизатора на скорость усадки вспененной эмульсии: (A) стабилизатор пены - сульфенол; (B) детергент [28].

Скорость распространения пламени во вспененной эмульсии весьма чувствительна к размеру капель углеводорода, которые образуются при ее распаде. В свою очередь, дисперсный состав капель зависит от того, в какой из перегретых жидких фаз образуются паровые зародыши. Если паровые зародыши образуются преимущественно внутри капель углеводорода ($\sigma_w > \sigma_o + \sigma_{wo}$) [10], то при вскипании жидкой фазы образуются более мелкие капли горючего по сравнению со случаем, когда зародыши образуются, например, на границе раздела двух жидкостей ($\sigma_{wo} > \sigma_w - \sigma_o$) [10]. Во вспененной эмульсии с сульфенолом сверхкритические зародыши преимущественно образуются внутри капель о-ксилола, а при использовании детергента — на границе раздела жидкостей ксилол/вода [10], поэтому можно ожидать, что распад вспененной эмульсии с сульфенолом сопровождается образованием более мелких капель о-ксилола, что в итоге способствует повышению общей скорости горения вспененной эмульсии. Обусловлено это тем, что при уменьшении диаметра капель углеводорода увеличивается значение скорости пламени, соответствующее переходу от его ускорения к торможению.

Зависимость общей скорости горения вспененной эмульсии от концентрации стабилизатора в эмульсии имеет максимум (Рисунок 2.3.12). При этом зависимость кратности вспененной эмульсии от концентрации стабилизатора также проходит через максимум. Отсюда можно сделать вывод, что с ростом кратности вспененной эмульсии скорость распространения пламени в ней увеличивается.

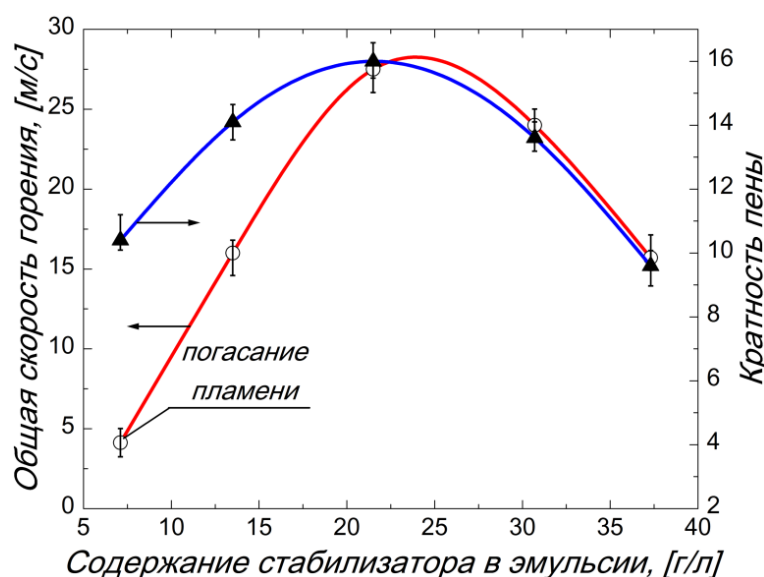


Рисунок 2.3.12 - Влияние концентрации стабилизатора на общую скорость горения вспененной эмульсии и ее кратность (объемная доля гептана в эмульсии 30,3 %) [30].

При увеличении кратности вспененной эмульсии уменьшается массовая доля воды в единице объема аэрозоля. Это способствует снижению тепловых потерь во фронте пламени, связанных с испарением капель воды, и повышению температуры. За счет роста температуры во фронте пламени, возрастает интенсивность выброса реагирующей смеси при взрывном вскипании жидкой фазы вспененной эмульсии, что и является основной причиной повышения скорости распространения пламени во вспененной эмульсии, при увеличении ее кратности. При низких концентрациях стабилизатора в растворе (кратность

вспененной эмульсии мала), во вспененной эмульсии наблюдается погасание пламени (Рисунок 2.3.13). После поджигания вспененной эмульсии пилотным пламенем формируется волна горения, однако, если в процессе ускорения скорость пламени возрастает до некоторого критического уровня, то пламя гаснет (Рисунок 2.3.13). Причины этого явления обусловлены тем, что при низких значениях кратности вспененной эмульсии (много воды в единице объема аэрозоля) тепловые потери во фронте пламени значительны, а его ускорение сопровождается образованием более мелких капель воды (2.2.3), из-за роста тепловых потерь, пламя гаснет.

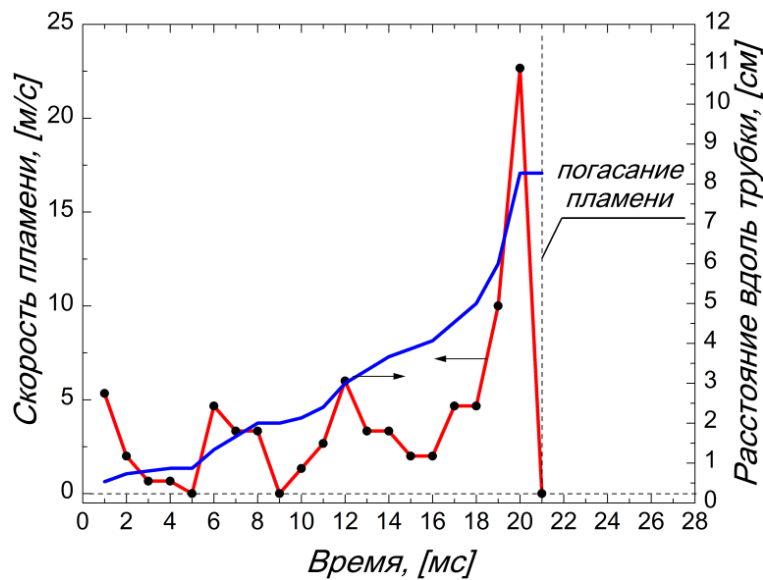


Рисунок 2.3.13 - Ускорение пламени, которое завершается его погасанием (объемное содержание гептана в эмульсии 20,8 %).

Тот факт, что зависимость кратности вспененной эмульсии от концентрации стабилизатора имеет максимум (Рисунок 2.3.12), обусловлен эффектом Гиббса-Марангони [14]. Сущность этого эффекта состоит в том, что при более высокой способности к восстановлению пленок жидкости между пузырями пена оказывается более устойчивой. Так при низкой концентрации стабилизатора в растворе, в местах утонения пленок жидкости (Рисунок 2.3.14 а) возникает незначительный градиент поверхностного натяжения. В связи с этим,

индуцированный поток жидкости в пленке очень мал, а, следовательно, первоначальная толщина пленки не может восстановиться.

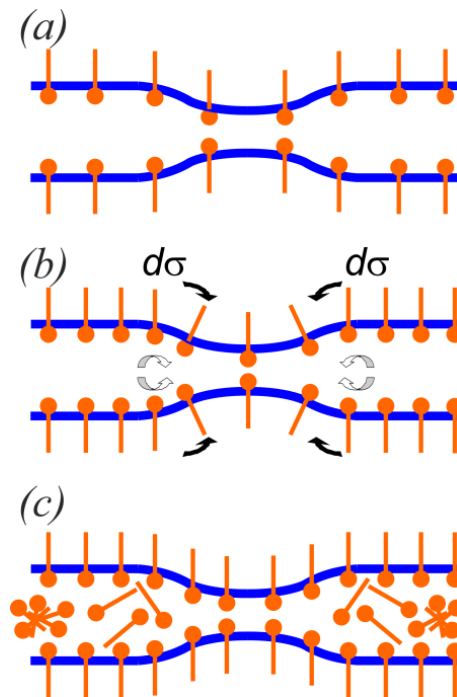


Рисунок 2.3.14 - Схематическое изображение процесса восстановления жидкой пленки между пузырями в пене (эффект Гиббса-Марангони): (a) низкая концентрация стабилизатора в растворе; (б) оптимальная концентрация стабилизатора в растворе; (в) повышенная концентрация стабилизатора в растворе.

В итоге пленка рвется. При промежуточной концентрации стабилизатора возникает значительный градиент концентрации стабилизатора в местах утонения пленки (Рисунок 2.3.14 б), а вместе с ним и более существенный градиент поверхностного натяжения. Это приводит к более значительному притоку жидкости в местах утонения пленки и в результате к ее восстановлению. При высоких концентрациях стабилизатора градиент поверхностного натяжения нивелируется слишком быстро, вследствие быстрой диффузии стабилизатора из объема жидкости на ее поверхность (Рисунок 2.3.14 в). В итоге приток жидкости к местам утонения пленки не возникает.

Влияние содержания стабилизатора в эмульсии на процесс горения вспененной эмульсии, при наличии твердых микрочастиц, может иметь свои существенные особенности, по сравнению со случаем горения вспененной эмульсии без частиц [7]. Так, при наличии частиц MgO , с ростом концентрации стабилизатора наблюдается уменьшение общей скорости горения вспененной эмульсии, а при достижении определенного критического значения (37 г/л), даже погасание пламени (Рисунок 2.3.15). Эти экспериментальные результаты существенно отличаются от случая, когда во вспененной эмульсии отсутствуют твердые микрочастицы (Рисунок 2.3.12).

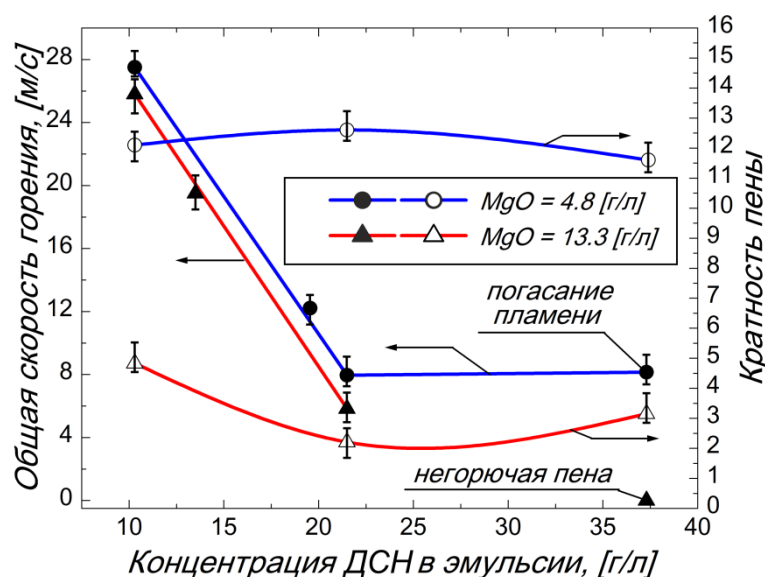


Рисунок 2.3.15 - Влияние концентрации стабилизатора на общую скорость горения вспененной эмульсии и ее кратность (объемное содержание гептана в эмульсии 19,3 %). ДСН – додецилсульфат натрия.

Обосновать подобные результаты можно, исходя из анализа влияния стабилизатора на дисперсионный состав капель воды, которые образуются при распаде вспененной эмульсии. Если при распаде вспененной эмульсии образуются более мелкие капли воды, то они за счет более высокой скорости испарения способствуют уменьшению температуры во фронте пламени, а, при

достижении определенных критических условий, даже погасанию пламени. При увеличении концентрации стабилизатора в растворе, вспененная эмульсия распадается с образованием более мелких капель воды. Поэтому с ростом концентрации стабилизатора наблюдается переход от ускоренного режима горения вспененной эмульсии (Рисунок 2.3.16 а) к погасанию пламени (Рисунок 2.3.16 б). При наличии частиц во вспененной эмульсии ее кратность не оказывает столь решающего влияния на размер капель воды, которые образуются при распаде вспененной эмульсии. Модификацию структуры зоны горения, для различных концентраций стабилизатора, можно проследить при анализе фотографий пламени (Рисунок 2.3.17). При увеличении концентрации стабилизатора структура зоны горения становится более неоднородной, что обусловлено локальным погасанием пламени за счет более интенсивного испарения капель воды. При высокой концентрации стабилизатора во вспененной эмульсии этот процесс может приводить даже к глобальному погасанию пламени (Рисунок 2.3.17 б). Экспериментальные данные для усадки вспененной эмульсии с частицами MgO в зависимости от концентрации стабилизатора представлены рисунке 2.3.18. Следует отметить, что существует оптимальная концентрация стабилизатора, соответствующая наиболее устойчивой вспененной эмульсии (Рисунок 2.3.18), что связано с эффектом Гиббса-Марангони [14]. Использование частиц MgO способствует некоторой дестабилизации горючей вспененной эмульсии (сравни Рисунок 2.3.18 а и Рисунок 2.3.18 б) из-за того, что частицы оксида магния образуют агломераты, которые способствуют разрушению пленок жидкости между пузырями во вспененной эмульсии (Рисунок 2.1.3 г).

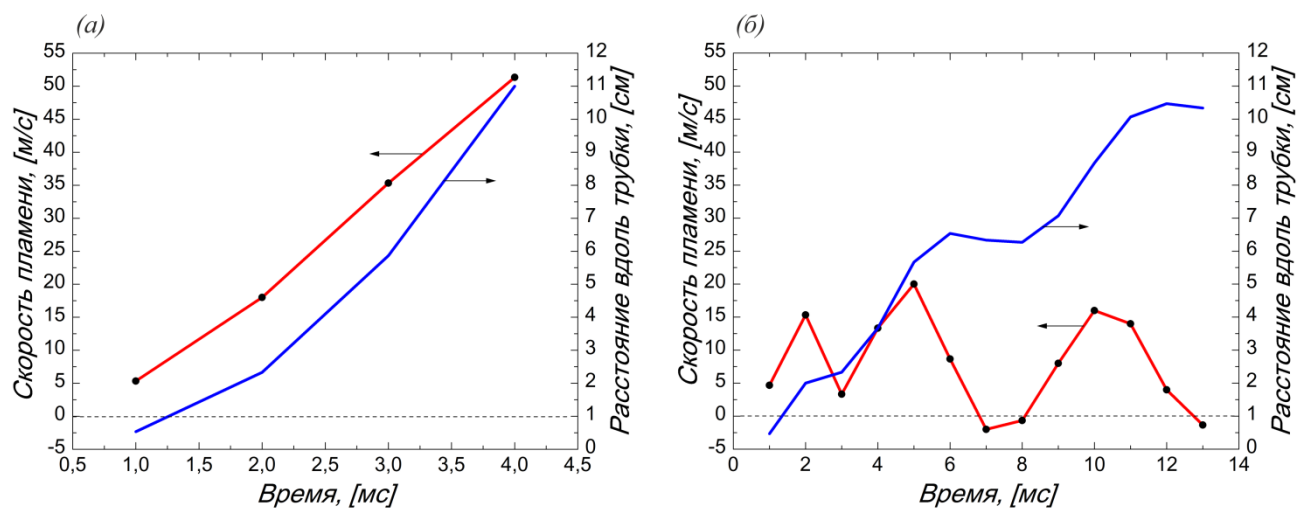


Рисунок 2.3.16 - Переход от ускоренного режима распространения пламени к осциллирующему, при увеличении концентрации стабилизатора (додецилсульфат натрия) в растворе. Содержание стабилизатора в случае (а) меньше, чем в случае (б) [28].

В заключение этого раздела следует отметить, что путем выбора концентрации стабилизатора можно регулировать скорость распространения пламени во вспененной эмульсии в весьма широком диапазоне. Недостатком этого метода является существенная зависимость устойчивости вспененной эмульсии и пределов горения от концентрации стабилизатора.

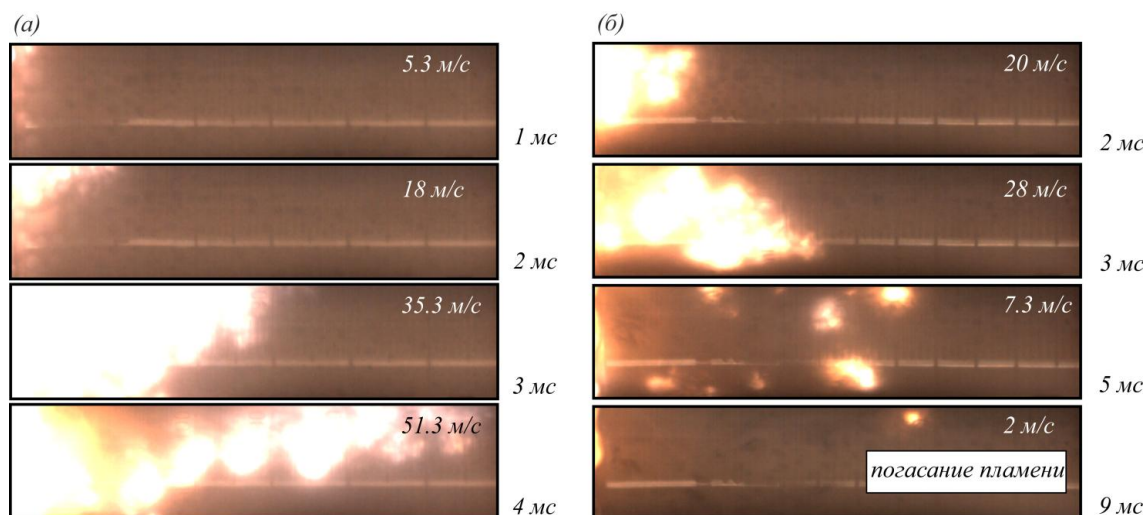


Рисунок 2.3.17 - Влияние концентрации стабилизатора на структуру зоны горения вспененной эмульсии. Содержание стабилизатора в случае (а) меньше, чем в случае (б) [28].

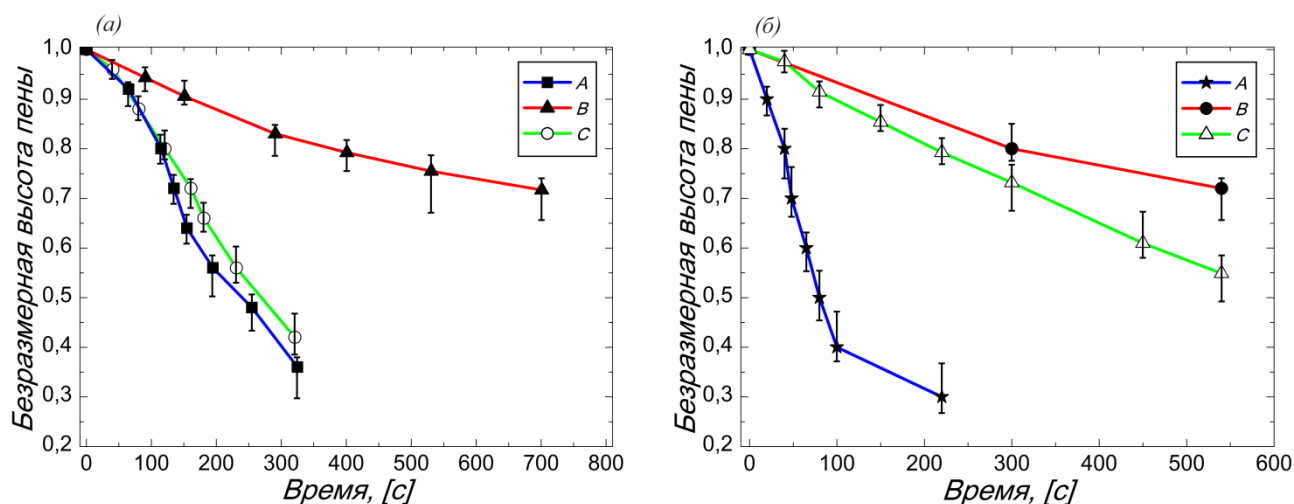


Рисунок 2.3.18 - Усадка вспененной эмульсии в поле силы тяжести: (а) содержание частиц оксида магния в эмульсии 4,4 г/л; (б) 13,3 г/л. Распределение концентрации стабилизатора выглядит следующим образом: $A < B < C$ [28].

2.3.5. Влияние концентрации глицерина на горение вспененной эмульсии

Глицерин, как и всякий спирт, является антивспенивающим агентом и способствует усадке пены. Путем добавления спирта в эмульсию можно существенным образом изменять кратность вспененной эмульсии (Рисунок 2.3.19, сравни *A* и *B*). Кроме того, использование глицерина во вспененной эмульсии способствует ее дестабилизации (Рисунок 2.3.20) [16].

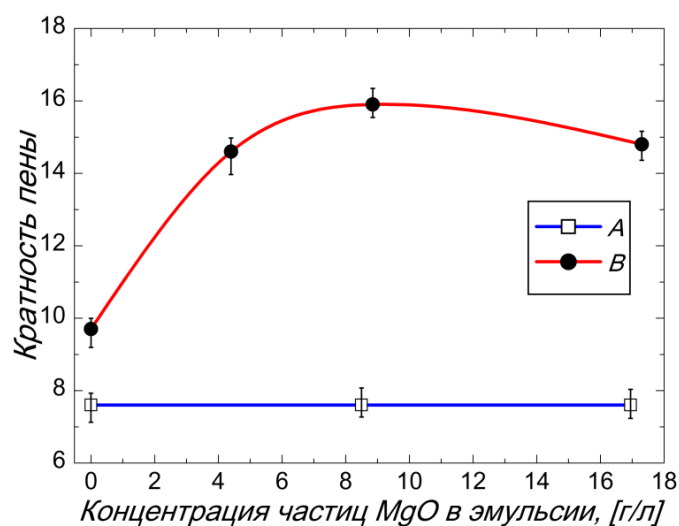


Рисунок 2.3.19 - Зависимость кратности вспененной эмульсии от содержания глицерина (объемное содержание гептана в эмульсии 17,7 %). Объемное содержание глицерина в эмульсии - (A) 4,2 %; (B) 0 % [16].

Из-за уменьшения кратности вспененной эмульсии возрастает содержание воды в единице объема пены, что приводит к реализации условий, способствующих погасанию пламени (Рисунок 2.3.21).

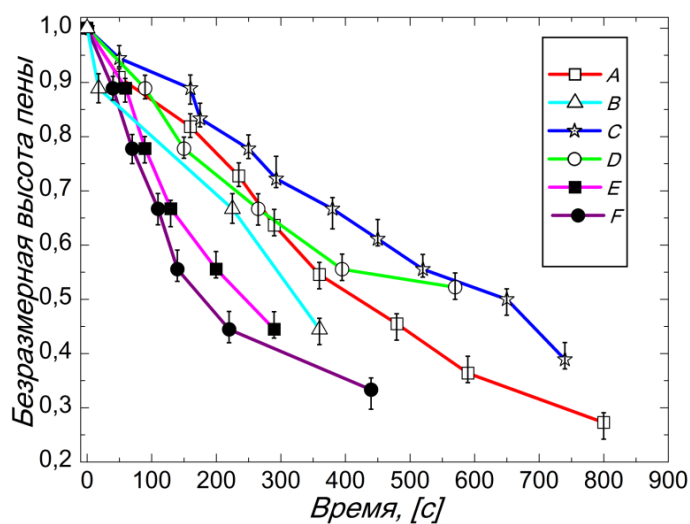


Рисунок 2.3.20 - Усадка вспененной эмульсии в поле силы тяжести (объемное содержание гептана во вспененной эмульсии 17,7 %): (A) Содержание частиц оксида магния в эмульсии 0 г/л, объемное содержание глицерина в эмульсии 0 %;

(B) 4,4 г/л, 0 %; (C) 9,8 г/л, 0 %; (D) 0 г/л, 4,2 %; (E) 8,5 г/л, 4,2 %; (F) 16,9 г/л, 4,2 % [16].

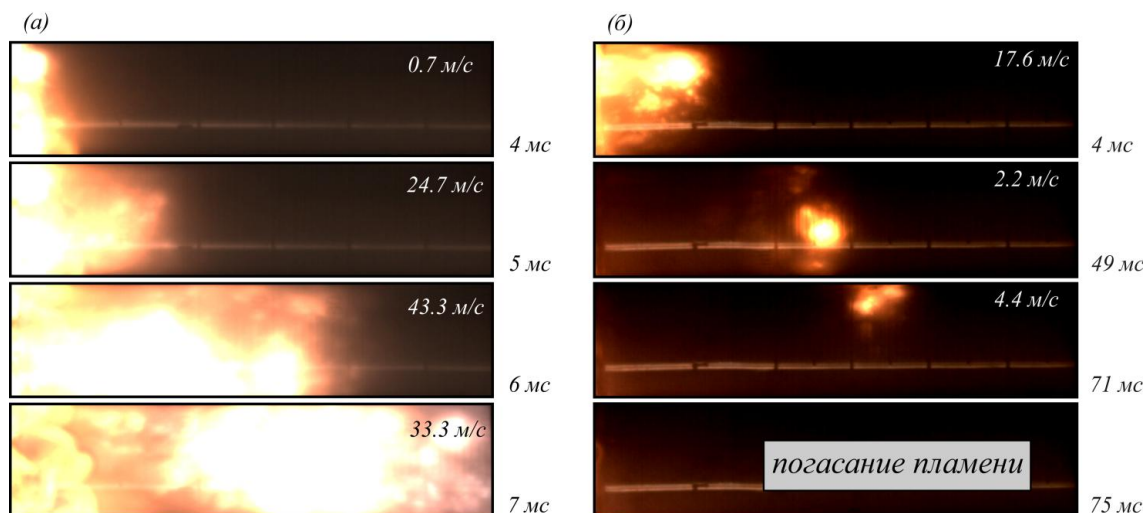


Рисунок 2.3.21 - Структура зоны горения (объемное содержание гептана в эмульсии 17,7 %): (а) объемное содержание глицерина в эмульсии 0%, кратность пены 9,7; (б) 4,2 %, 7,6 [16].

2.3.6 Практическое использование горючей вспененной эмульсии при утилизации разлитых углеводородов на поверхности воды

Нефтепродукты могут попадать в водную среду от обычных или случайных выбросов в результате деятельности человека, включая бурение, производство, хранение и транспортировку [31-32]. Последствия от аварий, связанных с разливом нефтепродуктов на поверхности воды могут быть весьма серьёзными [33-34]. Вода, загрязненная нефтепродуктами обычно содержит токсичные химические соединения, которые могут нанести вред здоровью людей и окружающей среде. Для решения проблем утилизации разлитых нефтепродуктов на поверхности воды могут использоваться различные подходы, такие как: боновое заграждение; судно, ведущее сбор нефти с поверхности моря; сжигание на поверхности воды; диспергирующее средство; химические очистители [35-39].

Одним из возможных методов для решения проблем, связанных с разливом нефтепродуктов, может быть сбор и сжигание смеси углеводород/вода непосредственно на корабле (Рисунок 2.3.22). Главная проблема при сжигании водонасыщенных углеводородов состоит в том, что если в смеси углеводород/вода содержание воды будет превышать некоторый критический уровень, то такая смесь теряет свойство горючести в силу того, что вода является ингибитором горения. В процессе сбора разлитых нефтепродуктов с поверхности воды достаточно проблематично контролировать содержание водной фазы в смеси. Утилизировать смесь углеводород/вода, при повышенном содержании воды, путем сжигания во многом сложно, а порой и просто невозможно [40-41]. Пары воды разбавляют реагирующую смесь и при достижении концентрационных пределов, пламя не распространяется в такой смеси [3].

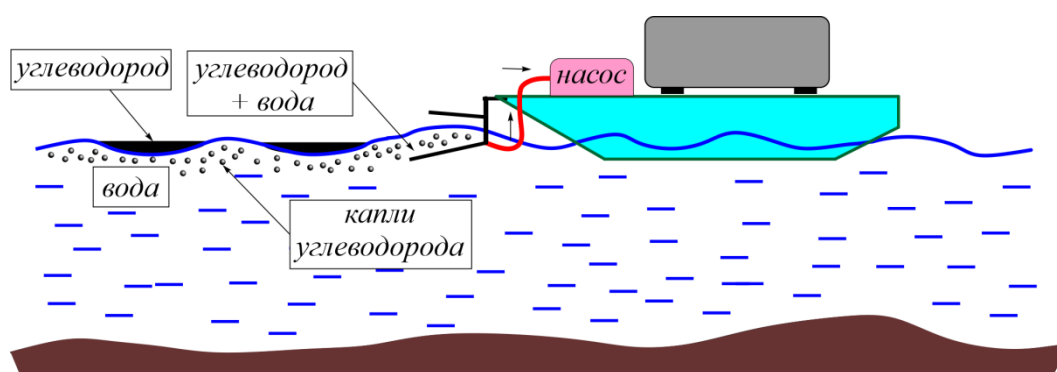


Рисунок 2.3.22 Сбор разлитых нефтепродуктов с поверхности воды при помощи корабля.

Для решения проблемы сжигания водонасыщенных углеводородов с высоким содержанием воды, возможно, использовать вспененную эмульсию [7, 16, 28]. Уникальность подобных горючих систем состоит в том, что даже при 95 wt. % содержании воды, вспененная эмульсия способна сохранить свойство горючести. Горючая вспененная эмульсия представляет собой многофазную систему, состоящую из пузырей кислорода, диспергированных в эмульсии масло-в-воде. Процесс горения вспененной эмульсии принципиально отличается от горения

пены на водной основе, когда в состав газовых пузырей входят газообразные окислитель и горючее [42-44]. Отличительной особенностью горения вспененной эмульсии является то, что здесь важную роль приобретает гетерогенный процесс горения капель горючего и эмульсии [45].

Технологический процесс получения горючей вспененной эмульсии достаточно простой. На первой стадии смесь вода/углеводород вместе со стабилизатором подается в реактор с мешалкой (Рисунок 2.3.23). Путем выбора частоты оборотов мешалки можно получить эмульсию с заданным дисперсным составом капель углеводорода. Затем эмульсия поступает в пеногенератор (Рисунок 2.3.23), где путем диспергирования в ней кислорода или воздуха, осуществляется вспенивание эмульсии и ее последующее горение. Для стационарного режима работы подобного устройства необходимо согласование скоростей генерации пены и ее сгорания. Результаты, экспериментов показывают, что это не всегда возможно. Обусловлено это тем, что из-за колебаний состава смеси углеводород/вода, скорость распространения пламени во вспененной эмульсии может изменяться в весьма широком диапазоне, поэтому организовать стационарную работу такой горелки достаточно проблематично.

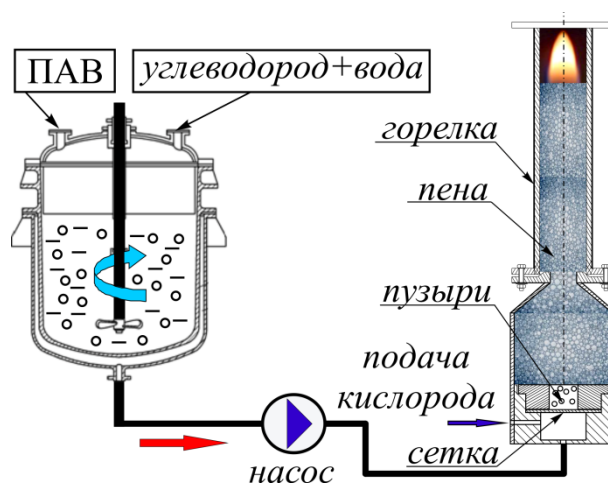


Рисунок 2.3.23 Схема установки для получения и сжигания вспененной эмульсии в непрерывном режиме.

Для преодоления этой проблемы, возможно, использовать реактор, работающий в пульсирующем режиме (Рисунок 2.3.24). В этом реакторе эмульсия изготавливается путем перемешивания углеводорода, воды и стабилизатора. Далее, путем барботирования вспенивающего газа через эмульсию, создается слой горючей пены над эмульсией. Горение вспененной эмульсии инициируется с помощью пилотного пламени в реакторе (Рисунок 2.3.24). Пламя гаснет, когда фронт достигает границы раздела вспененная эмульсия/эмульсия. За счет непрерывного процесса диспергирования газа в эмульсии, вновь создается новый слой горючей вспененной эмульсии. При использовании данного типа реактора отсутствует необходимость в согласовании скоростей генерации пены и ее сгорания. Здесь в одном объеме осуществляется вспенивание эмульсии и ее сжигание.

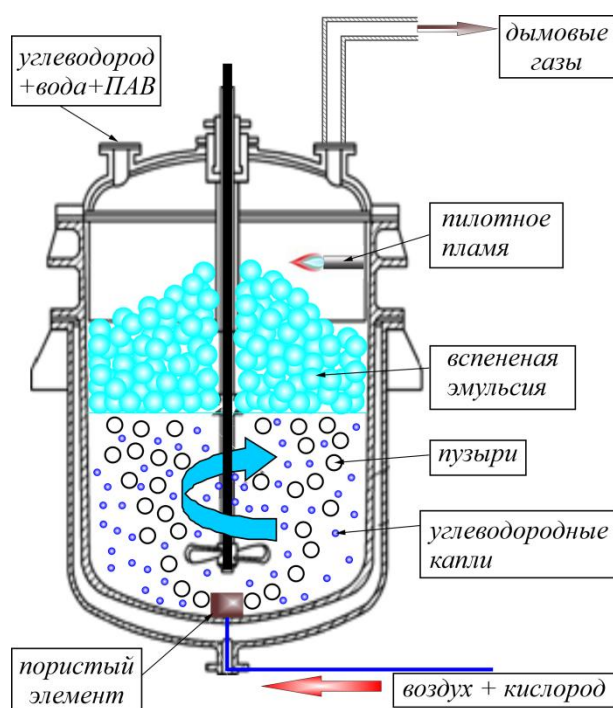


Рисунок 2.3.24 Схема установки для получения и сжигания вспененной эмульсии в пульсирующем режиме.

2.3.7. Заключение и выводы по Главе 2.3.

В главе 2.3. рассматривается метод утилизации разлитых углеводородов на поверхности воды, путем сжигания вспененной эмульсии, так же представлены результаты экспериментальных исследований, по регулированию скорости распространения пламени во вспененной эмульсии. Основное внимание здесь уделяется таким методам, как: изменение диаметра трубки, использование спирали Щелкина, изменение концентраций частиц оксида магния и стабилизатора. На основе полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы: при увеличении диаметра трубки возрастает общая скорость горения вспененной эмульсии, из-за снижения тепловых потерь в стенку трубки. При наличии препятствий в канале скорость пламени в ускоренном режиме горения вспененной эмульсии снижается, в силу роста гидравлических и тепловых потерь. Кроме того, установка препятствий внутри трубки способствует сужению пределов распространения пламени. Частицы оксида магния способствуют ускорению пламени. Обусловлено это тем, что минеральные микрочастицы являются гетерогенными центрами нуклеации при взрывном вскипании жидкой фазы вспененной эмульсии. Частицы оксида магния в горючей вспененной эмульсии позволяют изменять общую скорость горения более чем в пять раз и при этом пределы распространения пламени во вспененной эмульсии существенно не изменяются. Результаты экспериментов показывают, что увеличение концентрации стабилизатора во вспененной эмульсии (додецил сульфат натрия), при наличии частиц оксида магния, способствует уменьшению общей скорости горения. Если концентрация стабилизатора превышает некоторый критический уровень, то вспененной эмульсии теряет свойство горючести. Недостатком метода управления скоростью горения вспененной эмульсии является то, что от концентрации стабилизатора весьма сильно зависит стабильность самой вспененной эмульсии.

ГЛАВА 2.4. Влияние метода изготовления эмульсии на процесс горения пены

В главе 2.4 анализируется влияние метода изготовления эмульсии на конечные свойства вспененной эмульсии и свойства ее горючести. В частности, здесь рассматриваются два основных метода изготовления эмульсии: 1) путем механического перемешивания компонентов вода-углеводород; 2) с помощью ультразвуковой обработки исходной смеси. В данной главе диссертации анализируется влияние метода изготовления эмульсии на скорость распространения пламени во вспененной эмульсии.

2.4.1. Методы изготовления эмульсии и свойства пены

Эмульсификация – это процесс диспергирования одной несмешивающейся жидкости в другой [1-11]. Эмульсификация представляет собой первую стадию технологического процесса получения горючей вспененной эмульсии (Рисунок 2.1.2). В зависимости от метода изготовления эмульсии, конечные свойства горючей вспененной эмульсии могут весьма существенно отличаться друг от друга [12]. Это связано с изменением среднего диаметра углеводородных капель в эмульсии и функции распределения капель по диаметру. В качестве основных способов изготовления эмульсии обычно применяется механическое перемешивание смеси с помощью мешалки (Рисунок 2.4.1 а) или ультразвуковое облучение (Рисунок 2.4.1 б) [13-17].

В случае применения механического метода перемешивания смеси дробление углеводородных капель осуществляется в турбулентном слое позади лопасти мешалки [13]. При этом диаметр углеводородных капель определяется, в основном, интенсивностью диссипации турбулентной энергии позади лопасти мешалки [13]:

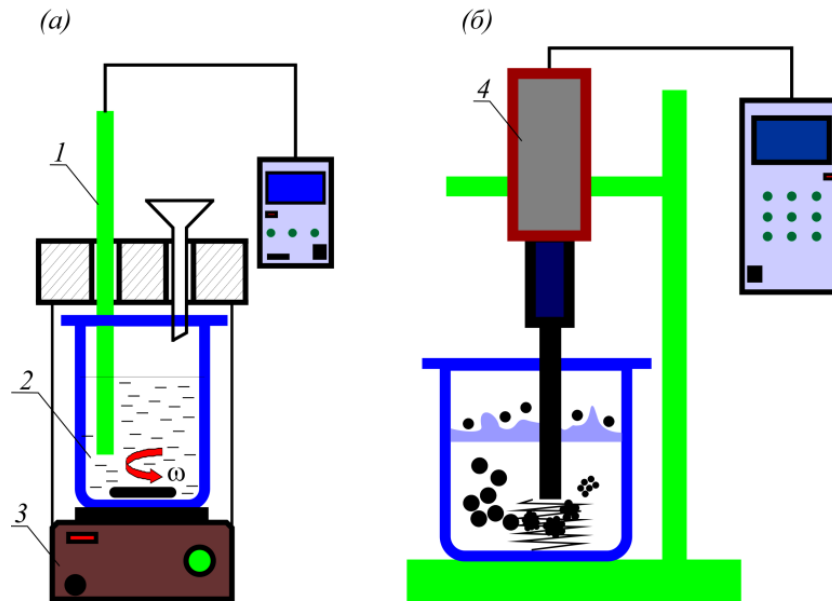


Рисунок 2.4.1 - (a) Схема установки для получения эмульсии методом механического перемешивания: 1 – термopаpa; 2 – емкость с эмульсией; 3 – магнитная мешалка. (b) Схема установки для получения эмульсии методом ультразвуковой обработки: 4 - генератор ультразвука.

$$r_o \sim (\sigma_{w/o} / \rho_w)^{3/5} \varepsilon^{-2/5}. \quad (2.4.1)$$

Диссипация турбулентной энергии зависит от частоты оборотов мешалки ω , диаметра D и высоты лопасти h [13]:

$$\varepsilon \sim \frac{D^3 \omega_b^3}{h}. \quad (2.4.2)$$

Исходя из (2.4.1) и (2.4.2) следует, что для уменьшения диаметра капель в эмульсии необходимо повышать частоту оборотов мешалки и увеличивать размах лопастей. При вращении мешалки эмульсия в реакторе участвует в сложном циркуляционном движении [13]. Дробление капель осуществляется в основном в турбулентном следе за лопастью, а в циркуляционной зоне реактора протекают процессы коалесценции капель, поэтому даже при значительном увеличении времени и частоты оборотов мешалки невозможно снизить размер капель в эмульсии ниже определенного значения. Наиболее удобно для уменьшения

размера капель в эмульсии использовать метод ультразвуковой обработки. Механизмы дробления капель углеводорода в эмульсии при ультразвуковой обработке или механическом перемешивании существенно отличаются друг от друга. Дробление капель при ультразвуковом облучении эмульсии основано на кавитации жидкости и развитии на межфазной поверхности неустойчивости Рэлей-Тейлора [14]. С помощью ультразвуковой обработки эмульсии можно добиться существенного уменьшения диаметра капель при меньших энергетических затратах по сравнению с методом механического перемешивания. Фотографии эмульсии и пены, полученные двумя различными методами, представлены на рисунке 2.4.2.

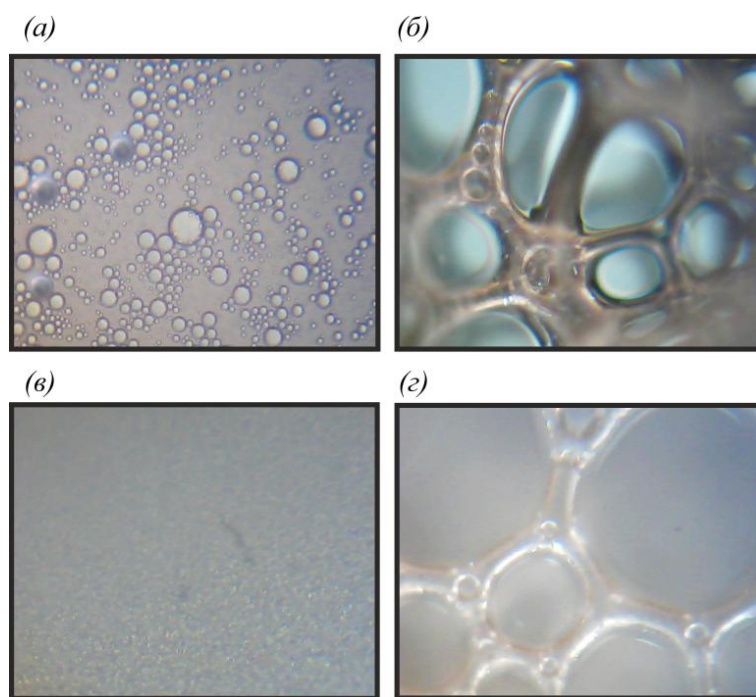


Рисунок 2.4.2 - (а) Микрофотография эмульсии, полученной методом механического перемешивания; (б) микрофотография вспененной эмульсии, полученной на основе эмульсии изготовленной методом механического перемешивания (а); (в) микрофотография эмульсии, полученной методом ультразвуковой обработки; (г) микрофотография вспененной эмульсии, полученной на основе метода ультразвуковой обработки (в).

Любая пена по своей природе неустойчива, поэтому при использовании вспененной эмульсии в качестве топлива возникает важный вопрос о ее стабилизации. В состав горючей вспененной эмульсии входят капли углеводорода, которые являются антивспенивающим агентом [18]. Именно поэтому увеличение содержания гептана в эмульсии, при прочих равных условиях, способствует снижению кратности вспененной эмульсии, полученной химическим методом (Рисунок 2.4.3). Обусловлено это тем, что капли гептана способствуют разрушению пленок жидкости между пузырями. Результаты экспериментов показывают, что при ультразвуковой обработке кратность вспененной эмульсии уменьшается незначительно (Рисунок 2.4.3). Связано это с тем, что ультразвуковая эмульсификация приводит к уменьшению среднего размера углеводородных капель от 40 мкм до 5 мкм, а, следовательно, способствует увеличению численной плотности капель в эмульсии при фиксированном объемном содержании углеводорода. В силу роста числа углеводородных капель возрастает численность распадов пленок жидкости между пузырями, потому кратность вспененной эмульсии уменьшается (Рисунок 2.4.3).

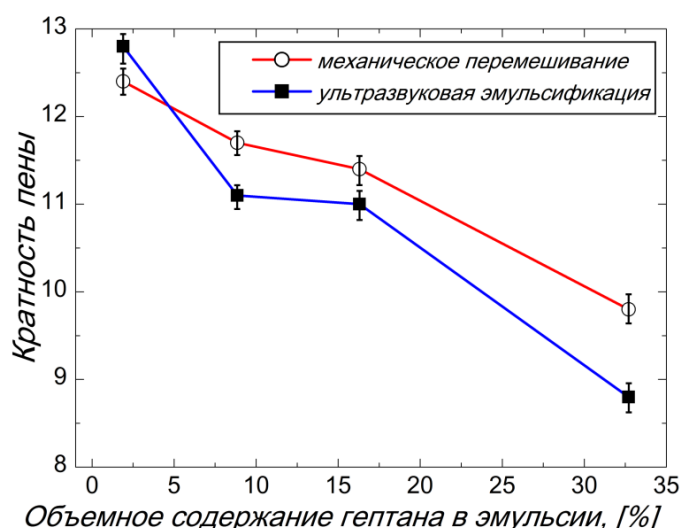


Рисунок 2.4.3 - Зависимость кратности вспененной эмульсии от объемного содержания гептана в эмульсии, полученной двумя различными методами [12].

2.4.2. Влияние ультразвуковой обработки эмульсии на скорость распространения пламени во вспененной эмульсии

Результаты экспериментов показывают, что во всем исследуемом диапазоне концентраций гептана в эмульсии (Рисунок 2.4.4) скорость распространения пламени во вспененной эмульсии, изготовленной с помощью метода механического перемешивания, оказывается выше, чем во вспененной эмульсии, изготовленной с помощью ультразвуковой обработки. В последнем случае концентрационные пределы распространения пламени значительно сужаются. Так при объемном содержании гептана в эмульсии 1,9 % и 32,7 %, вспененной эмульсии теряет свойства горючести (Рисунок 2.4.5).

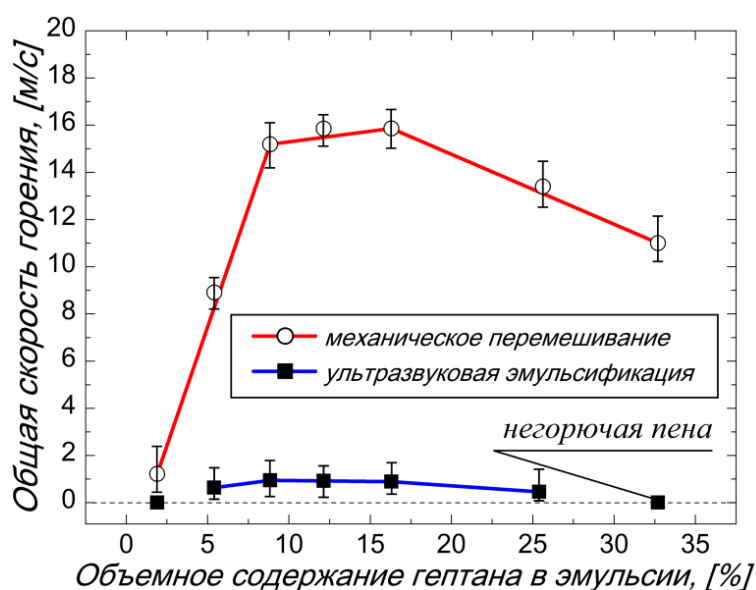


Рисунок 2.4.4 - Влияние ультразвуковой обработки эмульсии на общую скорость горения вспененной эмульсии [12].

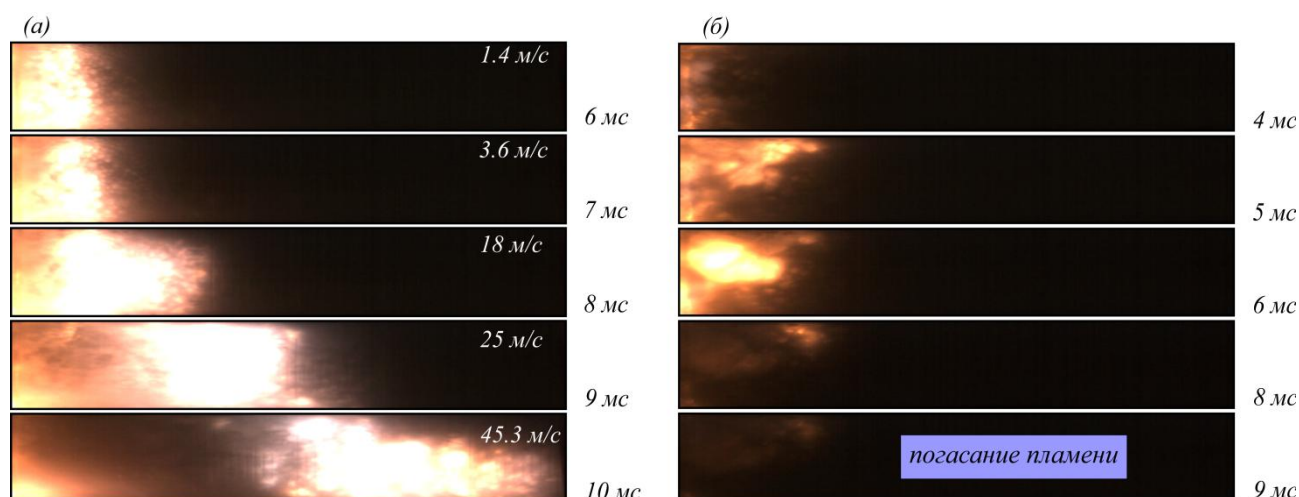


Рисунок 2.4.5 - Структура зоны горения (объемное содержание гептана в эмульсии 32,7 %): (а) эмульсия получена методом механического перемешивания, общая скорость горения вспененной эмульсии 11,0 м/с; (б) эмульсия получена методом ультразвуковой обработки. Время измерялось с момента поджигания вспененной эмульсии [12].

В зависимости от выбора метода эмульсификации скорость распространения пламени во вспененной эмульсии может изменяться более, чем на порядок величины (Рисунок 2.4.4), что свидетельствует о смене режимов горения вспененной эмульсии. Действительно, из рисунка 2.4.6 а следует, что во вспененной эмульсии, изготовленной с помощью механического перемешивания, наблюдается ускоренный режим распространения пламени, а вспененная эмульсия, полученная с применением ультразвука, демонстрировала осциллирующий режим распространения пламени (Рисунок 2.4.6 в).

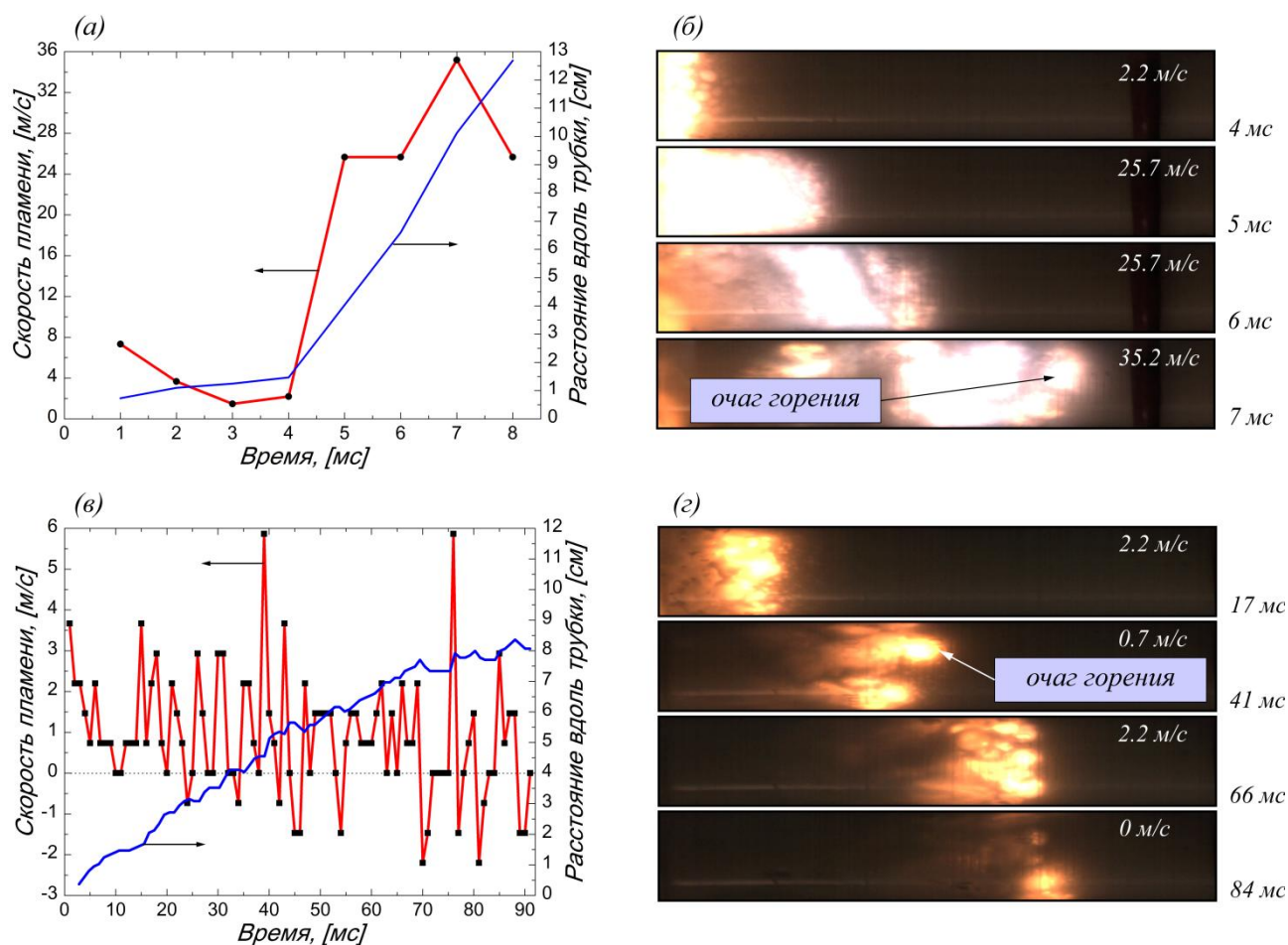


Рисунок 2.4.6 - (а), (в) Графики зависимости скорости пламени от времени (объемное содержание гептана в эмульсии 16,2 %): (а), (б) механическое перемешивание эмульсии; общая скорость горения 15,9 м/с. (в), (г) ультразвуковая обработка эмульсии; общая скорость горения 0,9 м/с.

2.4.3. Переход от ускоренного режима распространения пламени к осциллирующему

Результаты экспериментов показывают (Рисунок 2.4.4), что скорость распространения пламени во вспененной эмульсии может достигать нескольких десятков метров в секунду, поэтому при интерпретации результатов экспериментов необходимо учитывать процесс взрывного вскипания жидкой

фазы вспененной эмульсии [19-27]. Для ускоренного режима распространения пламени справедливо следующее уравнение (2.1.20):

$$S_{b(n+1)} = S + \beta S_{b(n)}^{1/3}, \quad (2.4.3)$$

$$\beta \sim N_n^{-1/9}.$$

Правая часть (2.4.3) изображена в виде кривой AB на рисунке 2.4.7. Если скорость пламени превышает некоторое пороговое значение $S_b > \tilde{S}_b$ (2.32), то из-за неполного испарения наиболее крупных капель горючего в конвективно-диффузионной зоне пламени уменьшается концентрация горючего в паровом фронте пламени, а вместе с ней и температура горения. Это приводит к снижению интенсивности выброса реагирующей смеси, а, следовательно, и скорости распространения пламени. В этом режиме горения вспененной эмульсии справедливо следующее уравнение (2.1.34):

$$S_{b(n+1)} = S + \gamma S_{b(n)}^{-1/3}, \quad (2.4.4)$$

$$\gamma \sim N_n^{-1/9}.$$

Правая часть (2.4.4) описывает кривую BC на рисунке 2.4.7.

Существенное влияние ультразвуковой обработки эмульсии на скорость распространения пламени связано с изменением процесса вскипания жидкой фазы при горении вспененной эмульсии. Механизм этого процесса обусловлен тем, что ультразвуковая обработка эмульсии способствует уменьшению численной плотности центров нуклеации. Подробно причины этого явления обсуждаются ниже. При уменьшении численной плотности центров нуклеации, кривая AB трансформируется в $A'B'$, а BC в $B'C'$ (Рисунок 2.4.7). Переход от ускоренного режима распространения пламени к колебательному можно наглядно проследить, исходя из анализа диаграммы на рисунке 2.4.7.

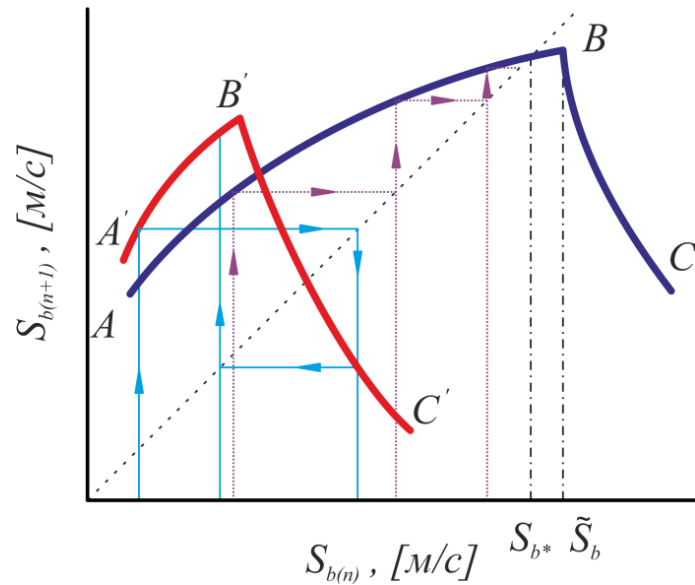


Рисунок 2.4.7 - Смена режимов распространения пламени при горении вспененной эмульсии: переход от ускоренного режима распространения пламени к осциллирующему.

При распространении пламени тепло из зоны горения передается в холодные слои вспененной эмульсии. При нагреве жидкой фазы вспененной эмульсии выше температуры насыщения, в результате флуктуационного механизма нуклеобразования, образуются сверхкритические паровые пузыри. Нуклеация пузырей может протекать как в объеме перегретой жидкости (гомогенная нуклеация), так и на межфазной границе двух несмешивающихся жидкостей. В силу того, что работа образования критического пузыря, при гомогенной нуклеации, оказывается больше, чем гетерогенная, то нуклеация преимущественно протекает гетерогенным образом. Если характерный размер неоднородностей в перегретой жидкости окажется меньше радиуса критического пузыря, то такие частицы (капли углеводорода) не могут выполнять роль гетерогенных центров нуклеации. Характерный радиус критического пузыря

$$r_{cr} = \frac{2\sigma_w}{\Delta P} \quad (2.4.5)$$

зависит от степени перегрева жидкости относительно температуры насыщения. Важно отметить, что в эмульсии содержатся капли углеводорода различного диаметра. Если предположить, что максимальный радиус капель углеводорода равен r_{max} , тогда из диапазона $r_{cr} < r < r_{max}$ все капли будут служить гетерогенными центрами нуклеации. Если справедлив критерий $r_{cr} \gg r_{max}$, то углеводородные капли в эмульсии не смогут играть роль гетерогенных центров нуклеации. Доказательством для подобного рода представлений могут служить экспериментальные результаты Марроне и др. [25]. В этой работе было показано, что сама возможность и интенсивность взрывного разрушения эмульсионной капли оказывается весьма чувствительной к размеру включений. В том случае, когда средний диаметр капелек воды в эмульсионной капле составлял всего 2.1 мкм, то процесс горения такой капли не сопровождался взрывным вскипанием. Однако, при увеличении диаметра капель воды до 4.5 мкм, взрывное вскипание эмульсионных капель протекало интенсивно. При уменьшении размера капель в эмульсии, они перестают играть роль гетерогенных центров нуклеации, что справедливо при выполнении условия $r_{cr} \gg r_{max}$, которое с учетом (2.4.5), (2.1.21) и (2.1.22) можно представить в виде

$$\frac{\sigma_w T_s}{r_{max} L_w \rho_v \alpha S_b^{2/3}} \gg 1. \quad (2.4.6)$$

Благодаря ультразвуковой обработке диаметр углеводородных капель в эмульсии может оказаться ниже критического значения (2.4.6), поэтому из-за снижения численной плотности центров нуклеации осуществляется переход от ускоренного режима распространения пламени к осциллирующему.

2.4.4. Влияние ультразвуковой обработки эмульсии на горение вспененной эмульсии с частицами MgO

В настоящем разделе диссертации анализируется влияние частиц оксида магния на горение вспененной эмульсии, полученной методом ультразвуковой обработки. Результаты экспериментов показывают (Рисунок 2.4.8), что при использовании частиц MgO пламя во вспененной эмульсии не распространяется. Эти выводы полностью противоречат случаю горения вспененной эмульсии, когда эмульсия была получена методом механического перемешивания [28, 29], где использование твердых микрочастиц способствует даже росту общей скорости горения вспененной эмульсии (Рисунок 2.3.9). Подобные результаты обусловлены следующими причинами. При распаде вспененной эмульсии образуются эмульсионные капли. Частицы MgO являются гетерогенными центрами нуклеации, поэтому они способствуют более тонкому диспергированию жидкой фазы вспененной эмульсии на капли в процессе распространения пламени. Из-за уменьшения диаметра эмульсионной капли, возрастает значение критического объемного содержания углеводорода в эмульсии (2.2.1). При условии справедливости критерия $\varphi_f < \bar{\varphi}_f$ лишь часть поверхности эмульсионной капли будет заполнена углеводородной фракцией (Рисунок 2.2.2). В силу того, что гептан и вода имеют близкие температуры кипения, обе фракции испаряются с одинаковой интенсивностью, что, в конечном итоге, способствует разбавлению реагирующей смеси парами воды и погасанию пламени.

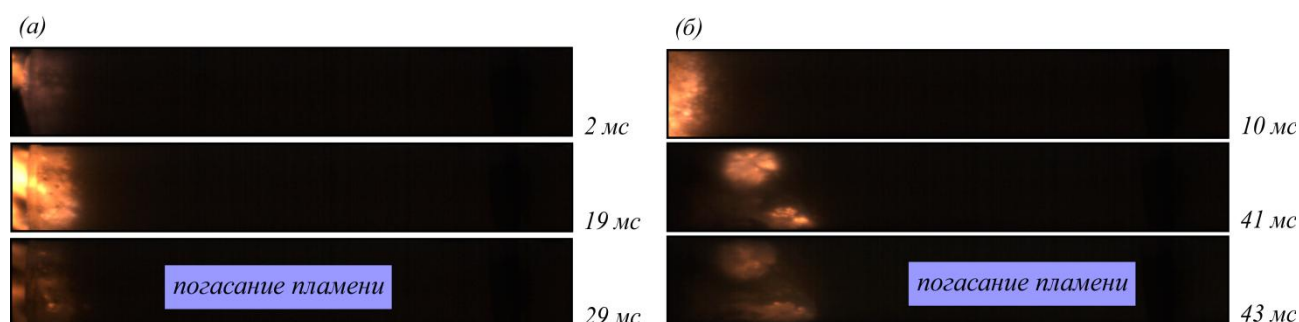


Рисунок 2.4.8 - Погасание пламени во вспененной эмульсии, полученной с применением метода ультразвуковой обработки эмульсии: (а) объемное содержание гептана в эмульсии 8,8 %, содержание MgO в эмульсии 8,4 г/л; (б) 16,3 %, 8,1 г/л. Время измерялось с момента начала поджигания эмульсии.

2.4.5. Заключение и выводы по Главе 2.4.

В главе 2.4 анализируется влияние метода изготовления эмульсии вода/углеводород на скорость распространения во вспененной эмульсии. Здесь рассматриваются два метода изготовления эмульсии: 1) с помощью механического перемешивания; 2) при помощи метода ультразвуковой обработки эмульсии. Результаты экспериментов показывают, что от метода изготовления эмульсии скорость распространения во вспененной эмульсии зависит весьма существенно. Обусловлено это тем, что капли углеводорода выполняют роль гетерогенных центров нуклеации в процессе взрывного вскипания жидкой фазы пены. При использовании ультразвуковой обработки эмульсии размер капель углеводорода оказывается меньше критического значения. Это приводит к тому, что условия для взрывного вскипания вырождаются, что в итоге способствует снижению скорости распространения во вспененной эмульсии. Кроме того, ультразвуковая обработка эмульсии способствует сужению пределов горения вспененной эмульсии.

ГЛАВА 2.5. Влияние микрочастиц торрефицированной биомассы на горение вспененной эмульсии

В главе 2.5 анализируется влияние микрочастиц торрефицированной биомассы (древесного угля) на процесс горения вспененной эмульсии. Важным направлением развития современной энергетики является проблема снижения вредных выбросов [1], а также задача использования возобновляемых видов топлив [2 - 7]. Одним из возможных путей, направленных на решение этих задач, может быть использование в качестве топлива вспененной эмульсии, в состав которой входят частицы торрефицированной биомассы [8 - 15]. Подобная многофазная горючая система состоит из пузырей кислорода, распределенных в водном растворе стабилизатора, в котором в свою очередь диспергированы капли углеводорода и частицы биомассы. В данной главе диссертации представлены результаты экспериментального исследования, а также феноменологическая модель, которая описывает механизм влияния торрефицированной биомассы на горение вспененной эмульсии.

2.5.1. Структура горючей вспененной эмульсии

Типичная фотография горючей вспененной эмульсии с частицами древесного угля представлена на рисунок 2.5.1. Кратность вспененной эмульсии зависит от концентрации частиц древесного угля и содержания углеводорода во вспененной эмульсии (Рисунок 2.5.2). Так, при увеличении объемного содержания нонана в исходной эмульсии от 18 до 46 % кратность вспененной эмульсии уменьшается (сравни случаи *A* и *B* Рисунок 2.5.2). Обусловлено это дестабилизирующей ролью капель нонана.

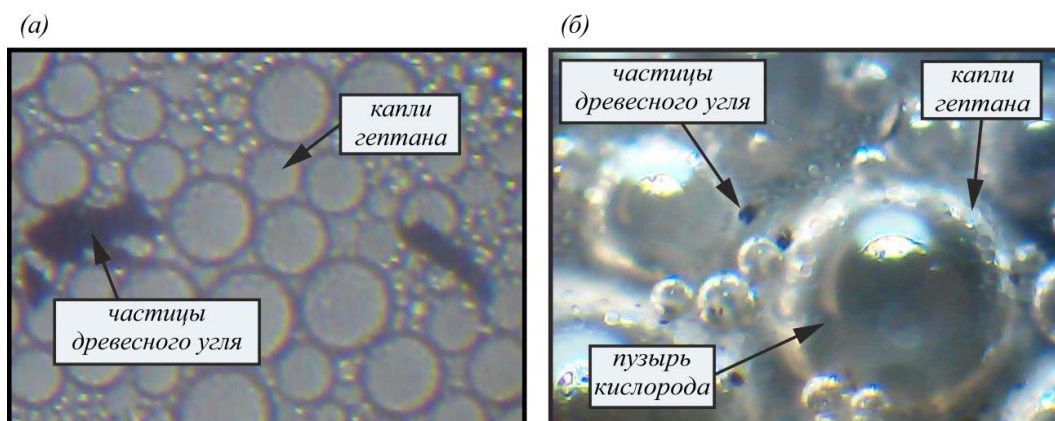


Рисунок 2.5.1 - (a) Микрофотография эмульсии углеводород-в-воде. (b) Микрофотография вспененной эмульсии с микрочастицами древесного угля.

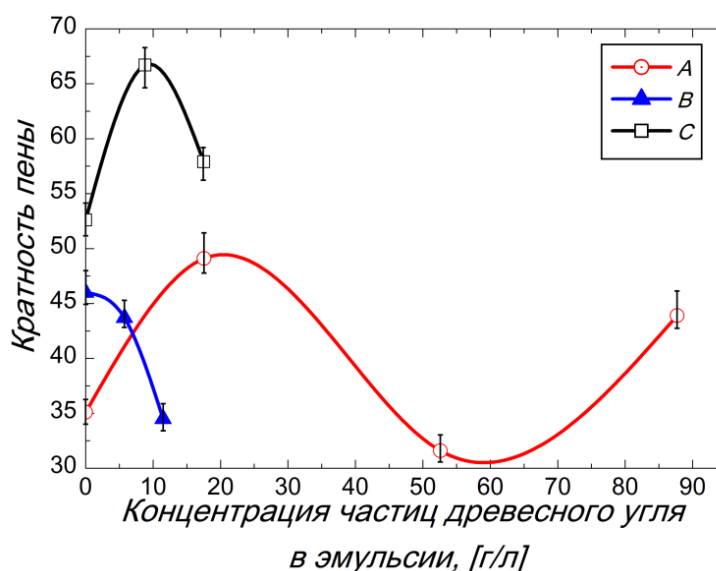


Рисунок 2.5.2 - Зависимость кратности пены от концентрации частиц древесного угля: (A) объемное содержание изооктана в эмульсии 17,5 %; (B) объемное содержание нонана в эмульсии 45,9 %; (C) 17,5 %.

Микрочастицы древесного угля оказывают неоднозначное влияние на кратность пены (Рисунок 2.5.2) [16]. С одной стороны, частицы угля, концентрируясь в каналах Плато, предотвращают гравитационное истечение

жидкой фазы из вспененной эмульсии, а с другой стороны, частицы биомассы могут образовывать агломераты, которые способствуют разрыву пленок жидкости между пузырями (Рисунок 2.1.3 *г*). Взаимная конкуренция этих процессов определяет немонотонный характер зависимости кратности вспененной эмульсии от концентрации микрочастиц.

2.5.2. Скорость распространения пламени: экспериментальные результаты

Зависимость общей скорости горения вспененной эмульсии от концентрации частиц древесного угля носит немонотонный характер (Рисунок 2.5.3), причем при увеличении содержания угля во вспененной эмульсии общая скорость горения может изменяться, весьма существенно. Например, при 25 % объемном содержании нонана в эмульсии, увеличение концентрации древесного угля от 0 до 5,7 г/л приводит почти к трехкратному росту общей скорости горения вспененной эмульсии (случай *В*, Рисунок 2.5.3). На рисунке 2.5.4 представлены графики зависимостей для мгновенной скорости пламени от времени, при изменении содержания древесного угля во вспененной эмульсии. Вне зависимости от концентрации биомассы скорость распространения пламени изменяется осциллирующим образом, причем в процессе пульсаций скорость пламени может возрасть весьма существенно и достигать значения 50 м/с, что явно свидетельствует о действии здесь газодинамического механизма ускорения пламени. Ускорение пламени сопровождается распадом сплошного фронта пламени на отдельные очаги горения (Рисунок 2.5.5).

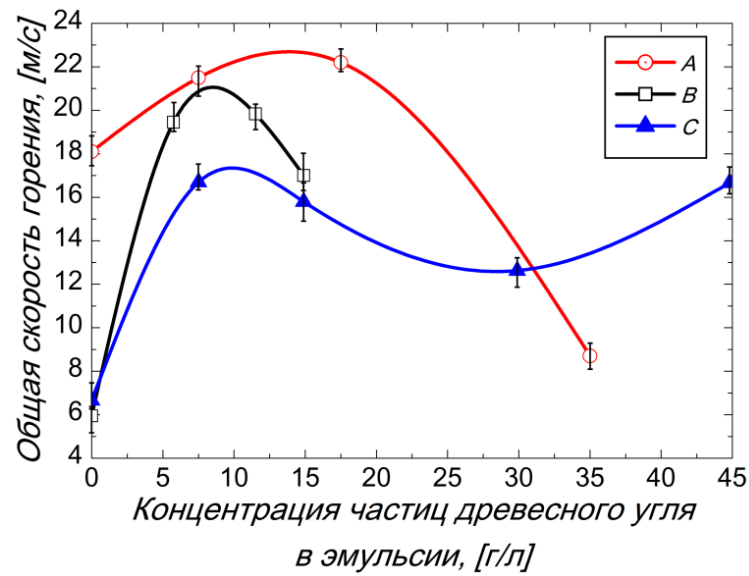


Рисунок 2.5.3 - Зависимость общей скорости горения вспененной эмульсии от концентрации частиц древесного угля: (A) объемное содержание нонана в эмульсии 17,5 %; (B) 45,9 %; (C) 29,9 %. Средний диаметр частиц древесного угля 53 мкм.

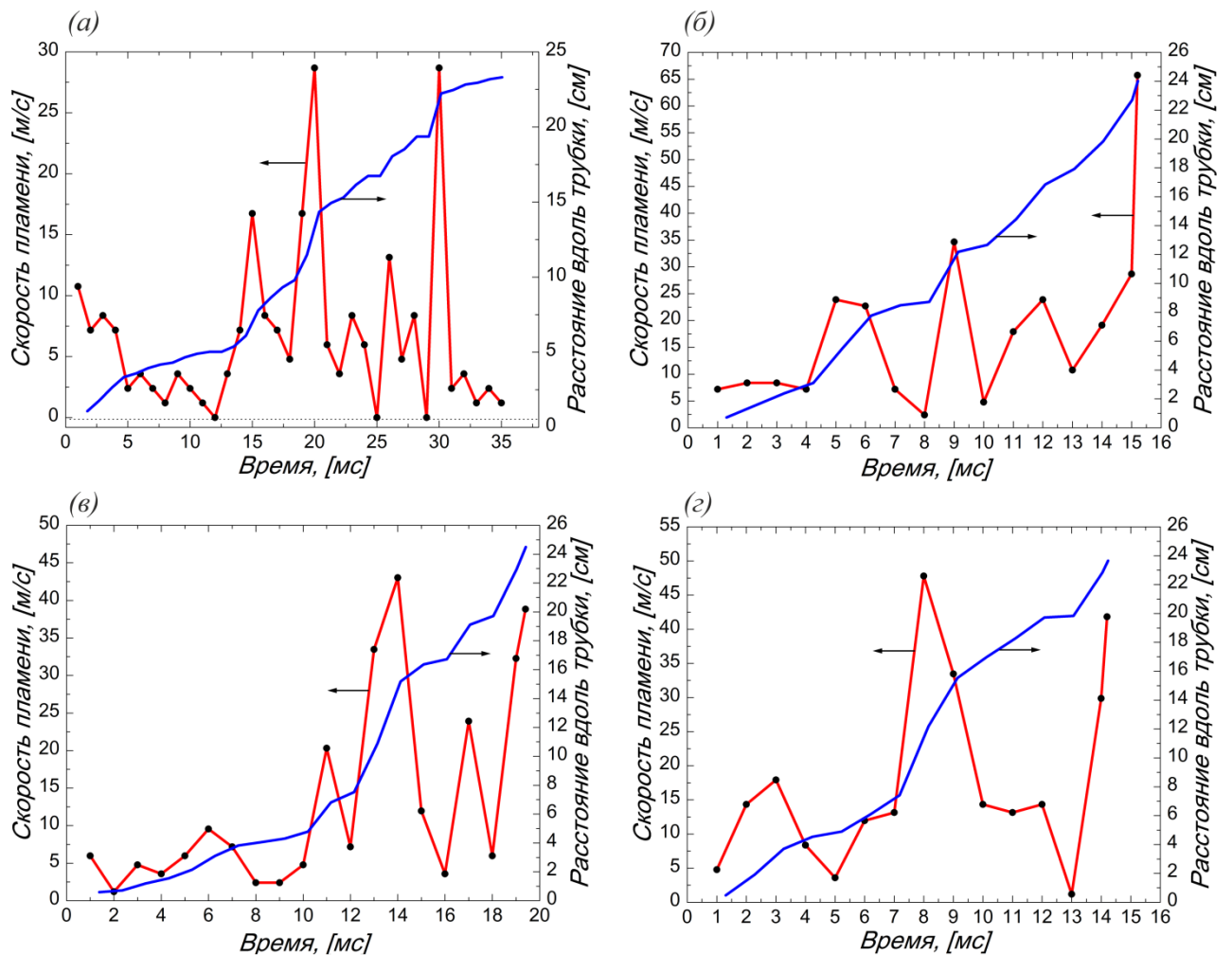


Рисунок 2.5.4 - Зависимость мгновенной скорости пламени от времени (объемное содержание нонана в эмульсии 29,9 %): (а) содержание древесного угля в эмульсии, 0 г/л, общая скорость горения 6,7 м/с; (б) 19,3 г/л, 15,8 м/с; (в) 38,5 г/л, 12,6 м/с; (г) 57,7 г/л, 16,6 м/с. Средний диаметр частиц древесного угля 53 мкм.

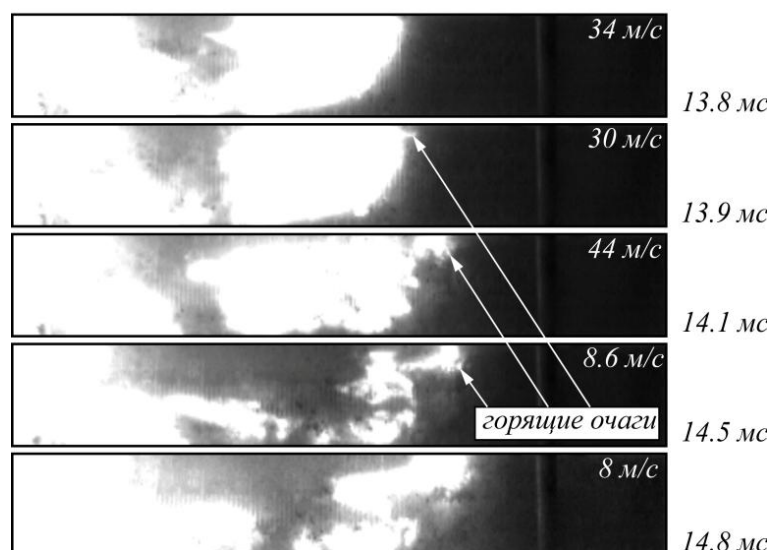


Рисунок 2.5.5 - Структура зоны горения вспененной эмульсии, в состав которой входят частицы древесного угля (объемное содержание гексана в эмульсии 17,5 %, содержание частиц древесного угля в эмульсии 35,1 г/л). Время измерялось с момента поджигания вспененной эмульсии.

2.5.3. Диспергирование вспененной эмульсии

Распространение пламени сопровождается распадом вспененной эмульсии и образованием капель воды. От характерного размера капель воды существенно зависят тепловые потери в зоне горения, а, следовательно, и скорость распространения пламени, поэтому оценка этого параметра весьма существенна для построения модели горения. Результаты экспериментов показывают, что при увеличении концентрации угля во вспененной эмульсии средний диаметр капель воды уменьшается (Рисунок 2.5.6).

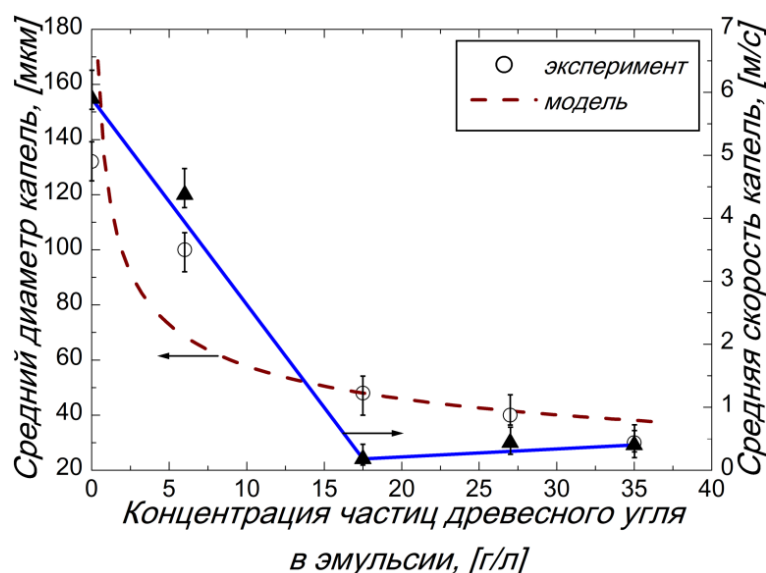


Рисунок 2.5.6 - Зависимости среднего диаметра капель воды от концентрации древесного угля в эмульсии (объемное содержание нонана в эмульсии 17,5 %).

2.5.4. Модель горения вспененной эмульсии с частицами древесного угля

В силу того, что скорость распространения пламени во вспененной эмульсии может достигать десятки метров в секунду (Рисунок 2.5.3), важную роль здесь играет ускорение пламени, связанное со взрывным вскипанием жидкой фазы [17 - 21]. В результате распада вспененной эмульсии формируются капли горючего, эмульсионные капли, капли воды, суспензионные капли (вода-микрочастицы угля), а также отдельные частицы древесного угля (Рисунок 2.5.7).

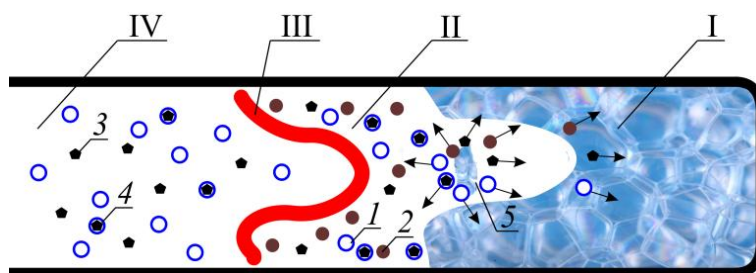


Рисунок 2.5.7 - Схема процесса распространения пламени во вспененной эмульсии: I – область занятая горючей вспененной эмульсией; II – конвективно-диффузионная зона пламени; III – фронт пламени; IV – область продуктов

горения. 1 – капли воды; 2 – капли углеводорода; 3 – микрочастицы древесного угля; 4 – суспензионные капли; 5 – взрывное вскипание жидкой фазы.

Пары горючего перемешиваются с кислородом и сгорают в паровом фронте пламени. Часть более крупных капель углеводорода может догорать позади фронта пламени. В силу того, что капли воды и суспензионные капли оказываются значительно больше, чем капли горючего, они преимущественно испаряются в зоне продуктов горения позади парового фронта пламени (Рисунок 2.5.7). При распаде вспененной эмульсии возможно образование эмульсионных капель. Даже при высоком содержании водной фракции в таких каплях, полное сгорание углеводорода во вспененной эмульсии возможно, если окажется, что коэффициент выхода на межфазную поверхность для капли углеводорода больше нуля ($E > 0$). При этом в конвективно-диффузионной зоне пламени будет испаряться внешняя оболочка эмульсионной капли, которая состоит из углеводорода (Рисунок 2.2.2). Пары углеводорода перемешиваются с кислородом и сгорают в паровом фронте пламени, а в области продуктов горения испаряется водное ядро эмульсионной капли. Горение вспененной эмульсионно-суспензионной смеси также сопровождается образованием суспензионных капель (вода/частицы древесного угля). При испарении воды из суспензионных капель образуются агломераты, которые состоят из микрочастиц древесного угля [22-25]. В условиях диффузионного горения время выгорания частиц угля будет значительно превышать время горения капель углеводорода (примерно в 20...30 раз) [26, 27], поэтому частицы угля будут гореть в области продуктов горения парового фронта пламени (Рисунок 2.5.8).

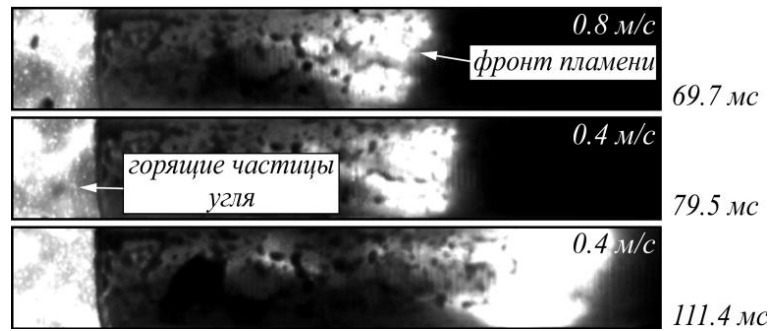


Рисунок 2.5.8 - Структура зоны горения вспененной эмульсии с частицами древесного угля (объемное содержание гексана в эмульсии 17,5 %, содержание частиц древесного угля в эмульсии 52,6 г/л); общая скорость горения 1.4 м/с.

Если реализуются условия для взрывного вскипания [28, 29], то скорость распространения пламени в трубке определяется соотношением (2.3.3). Рост перегрева жидкости влечет за собой увеличение скорости распространения пламени, поэтому все факторы, которые влияют на процесс взрывного вскипания жидкой фазы, играют важное значение для определения скорости распространения пламени. Величина перегрева жидкой фазы пены зависит от интенсивности тепловыделения в паровом фронте пламени

$$\rho_w \varphi_w c_l \frac{d\Delta T_l}{dt} = (1 - \varphi_w) Q Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT_b}\right). \quad (2.5.1)$$

Уравнение теплового баланса можно представить в виде:

$$\rho S Q Y_f = \rho S c (T'_b - T_0) + q. \quad (2.5.2)$$

Если бы тепловые потери во фронте пламени отсутствовали, то температура во фронте пламени совпадала с адиабатической температурой горения

$$Q Y_f = c (T_b - T_0). \quad (2.5.3)$$

С целью упрощения итоговых результатов будем пренебрегать тепловыми потерями из фронта пламени в стенку трубки, но при этом будет учитываться поток тепла из фронта пламени в область продуктов горения. В зоне продуктов

горения часть тепловой энергии расходуется на испарение капель воды, кроме того, в этой зоне имеет место дополнительное тепловыделение из-за горения частиц древесного угля. Уравнение теплового баланса для области продуктов горения можно представить в виде:

$$\rho S c \frac{dT}{dx} = -G_w L_w N_w + N_c Q_c J_c. \quad (2.5.4)$$

$$f_w \equiv \ln(1 + B_w)/B_w.$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (2.5.4) связано с тепловыми потерями при испарении капель воды, а последнее обусловлено тепловыделением при горении частиц углерода. С учетом (2.5.2) - (2.5.4), выражение для теплового потока из фронта пламени в область продуктов горения можно представить в виде:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} = \beta - \gamma N_c, \quad (2.5.5)$$

$$\beta \equiv \frac{r_w \Delta T_b f_w N_w}{\rho S_L c},$$

$$\gamma \equiv \frac{Q_c J_c}{\rho S_L c \lambda}.$$

С целью упрощения итоговых результатов, при выводе (2.5.5) предполагалось, что локальная скорость пламени совпадает с нормальной скоростью распространения пламени в перемешанной газовой смеси углеводород/кислород. В результате интегрирования (2.5.1), с учетом (2.5.2) и (2.5.5), следует оценка для перегрева жидкой фазы пены в момент ее взрывного вскипания:

$$\Delta T_{ex} \sim \vartheta \exp\left(-\frac{E_a(T_b - T_b')}{6RT_b^2}\right), \quad (2.5.6)$$

$$\vartheta \equiv \left[\frac{(1-\varphi_w) Q Z \psi_{ex}^{2/3} L_w^2 \rho_v^2 \chi_l}{\rho_w \varphi_w c_l N_b^{2/3} \lambda_l^2} \right]^{1/3} \times \exp\left(-\frac{E_a}{3RT_b}\right).$$

При выводе (2.5.6) использовался метод разложения экспоненты [30]. Из (2.5.6) следует, что достижимый перегрев жидкой фазы пены в основном зависит от температуры во фронте пламени (зависимость экспоненциальная).

Из комбинации соотношений (2.3.3), (2.1.21) и (2.5.6) следует оценка для скорости распространения пламени в пене

$$S_b \sim \alpha \vartheta^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a \beta}{6RT_b^2}\right) \exp\left(\frac{E_a \gamma N_c}{6RT_b^2}\right). \quad (2.5.7)$$

Согласно (2.5.7), скорость распространения пламени в пене существенно зависит от размера капель воды. Обусловлено это тем, что при уменьшении диаметра капель воды возрастает интенсивность тепловых потерь во фронте пламени. В свою очередь, от концентрации микрочастиц древесного угля во вспененной эмульсии зависит диаметр капель воды. Посредством такой связи микрочастицы древесного угля могут влиять на скорость распространения пламени во вспененной эмульсии. Частицы угля являются гетерогенными центрами нуклеации паровых пузырей в перегретой жидкости, поэтому радиус капель воды, которые образуются при распаде пены, уменьшается при увеличении концентрации частиц древесного угля в эмульсии [8]

$$r_w \sim N_c^{-1/3}. \quad (2.5.8)$$

Сопоставление (2.5.8) с экспериментальными результатами дано на рисунке 2.5.6. При изменении концентрации частиц древесного угля во вспененной эмульсии можно выделить несколько предельных случаев.

1 случай. Рассмотрим такой режим горения вспененной эмульсии, когда концентрация частиц угля мала (ниже это условие будет уточнено). В этом случае частицы угля не будут играть существенной роли при распаде пены, а средний радиус капель воды будет пропорционален характерному размеру канала Плато в пене (Рисунок 2.5.9), который в свою очередь зависит от среднего радиуса газовых пузырей $r_w \sim r_b$. В этом предельном случае средний радиус капель воды оказывается зависящим только от структуры вспененной эмульсии, а скорость

распространения пламени в этом случае будет экспоненциально увеличиваться вместе с концентрацией частиц угля $S_b \sim \exp(\text{const} N_c)$.

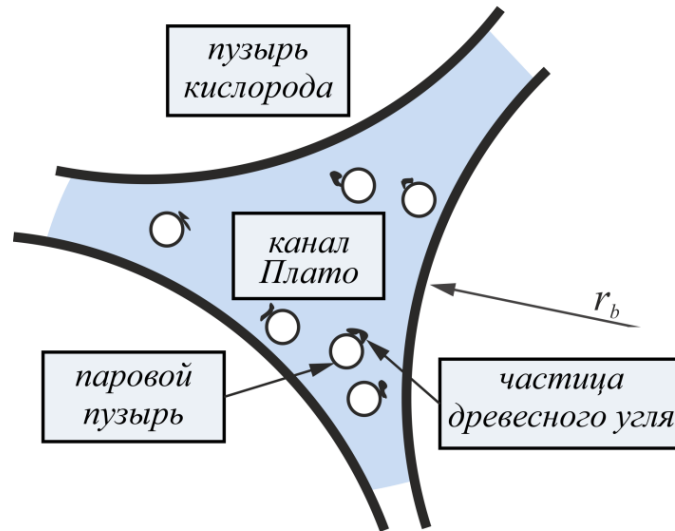


Рисунок 2.5.9 - Канал Плато вспененной эмульсии вместе с микрочастицами древесного угля, которые являются гетерогенными центрами нуклеации паровых пузырей.

2 случай. В области больших концентраций древесного угля ($N_c > \bar{N}_c$), микрочастицы влияют на процессе диспергирования жидкой фазы вспененной эмульсии. Принимая во внимание $\varphi_w \sim r_w^3 N_w$ и учитывая (2.5.8), исходя из (2.5.7) следует, что скорость пламени, в зависимости от концентрации частиц угля, имеет минимум при

$$\tilde{N}_c \sim \left(\frac{\Delta T_b f_w \varphi_w \lambda}{Q_c J_c} \right)^3. \quad (2.5.9)$$

Существование минимума зависимости $S_b = f(N_c)$ в области $N_c > \bar{N}_c$ обусловлено конкуренцией двух противоположных факторов: с одной стороны, вместе с ростом концентрации древесного угля уменьшается размер капель воды,

которые образуются при распаде вспененной эмульсии, что приводит к интенсификации тепловых потерь во фронте пламени. С другой стороны, при росте содержания древесного угля во вспененной эмульсии увеличивается температура во фронте пламени и, как следствие, скорость распространения пламени. Итоговый качественный график зависимости общей скорости горения вспененной эмульсии от концентрации частиц древесного угля представлен на рисунке 2.5.10. В зоне *I* диаметр капель воды не зависит от концентрации угля в пене. Рост скорости распространения пламени вместе с концентрацией частиц на участке *AB* связан с увеличением температуры в зоне горения. В зоне *II* ситуация противоположная, здесь от концентрации микрочастиц угля зависит диаметр капель воды, и снижение скорости распространения пламени с ростом содержания угля обусловлено интенсификацией тепловых потерь в зоне горения.

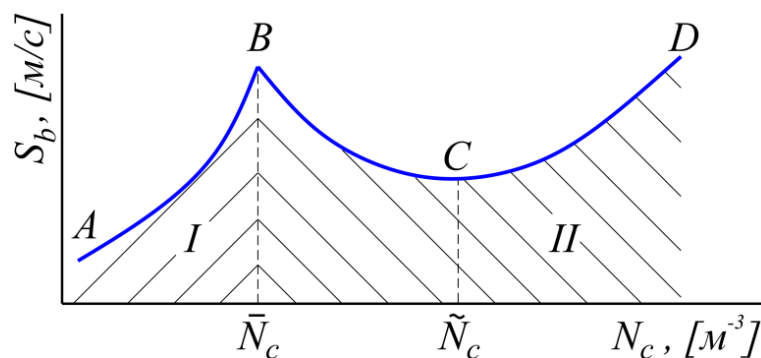


Рисунок 2.5.10 - Зависимость общей скорости горения вспененной эмульсии от концентрации микрочастиц древесного угля: *I* – область, в которой микрочастицы древесного угля не влияют на процесс распада вспененной эмульсии; *II* – область, в которой микрочастицы древесного угля влияют на процесс распада вспененной эмульсии.

2.5.5. Заключение и выводы по Главе 2.5

В главе 2.5 рассматриваются вопросы горения вспененной эмульсии совместно с частицами древесного угля. Здесь представлены экспериментальные

результаты для широкого класса углеводородов (гексан, гептан, изооктан и нонан). Результаты экспериментов показывают, что частицы древесного угля могут оказывать весьма существенное влияние на скорость распространения пламени во вспененной эмульсии. Влияние микрочастиц древесного угля на скорость пламени неоднозначное. В зависимости от концентрации частиц древесного угля общая скорость горения вспененной эмульсии имеет максимум. Обусловлено это тем, что с одной стороны, с ростом концентрации древесного угля в бедной вспененной эмульсии возрастает температура во фронте пламени, что способствует ускорению пламени. С другой стороны, частицы древесного угля являются гетерогенными центрами нуклеации паровых пузырей, поэтому при взрывном вскипании жидкой фазы пены частицы угля способствуют более тонкому диспергированию жидкой фазы. Это приводит к росту тепловых потерь во фронте пламени и, как следствие, торможению пламени. Конкуренция между этими процессами приводит к неоднозначной зависимости скорости пламени от концентрации частиц торрефицированной биомассы.

ГЛАВА 2.6. Детонация в водород-кислородной микропене

В главе 2.6 рассматриваются вопросы, связанные с детонацией водород-кислородной микропены. Микропена представляет собой двухфазную систему, состоящую из газовых пузырей в микрометровом диапазоне, которые заполнены водород-кислородной смесью. Пузыри диспергированы в водном растворе ПАВ (додецил сульфат натрия). С помощью скоростной киносъёмки получены зависимости скорости распространения детонационной волны от стехиометрического соотношения и от содержания воды в пене. Установлено, что при уменьшении содержания воды в пене, скорость детонации незначительно увеличивается. На основе измерения профиля давления по длине канала установлено, что детонация в пене сопровождается образованием слабых ударных волн, которые не способны вызывать воспламенение водород-кислородной смеси в пузырях пены. Для обоснования существования детонационной волны в пене высказывается гипотеза о кумулятивном схлопывании микропузырей в пене. На основе простых феноменологических представлений получена оценка для скорости распространения детонационной волны в микропене.

Важной особенностью данных исследований является то, что диаметр газовых пузырей принадлежал микрометровому диапазону, что отличает ее существенно от задачи распространения детонационной волны в пузырьковой жидкости, когда диаметр газовых пузырей принадлежит миллиметровому диапазону [1-32].

2.6.1. Введение

Вопросы горения топлив, в состав которых входит вода, привлекают к себе широкий исследовательский интерес [33-36]. Присутствие воды в топливе способствует снижению выбросов оксидов азота [37], за счет уменьшения температуры в зоне горения. Одним из перспективных видов топлив на водной

основе являются пены [38, 39]. Если в состав пены входят горючие компоненты, то при определенных условиях может реализовываться как дефлаграционный [40], так и детонационный [41] режимы горения пен. Детонационный режим горения представляет собой весьма комплексное и сложное явление даже для газовых смесей [42, 43]. Следует отметить лишь некоторые вопросы, которые в настоящее время привлекают к себе наиболее широкий интерес при исследовании детонации в газах: роль препятствий [44-47], неоднородность состава газа [48, 49], влияние геометрии канала и поверхности [50-55], роль горячих точек [56], влияние градиента температуры [57], проблемы перехода к детонации [58-63], роль источника зажигания [64], влияние скорости потока на переход к детонации [65], проблемы, связанные с неустойчивостью детонационной волны [66, 67], анализ структуры детонационной волны [68, 69], влияние механизма химической реакции [70] и промоутера [71], влияние капель воды [72], роль размерности пространства [73], влияние состава газовой смеси [74], а также прикладные проблемы, связанные с созданием детонационных двигателей [75] и изготовлением наноматериалов [76]. По своей сути, детонация в пузырьковых системах представляет собой еще более комплексное явление, чем в газах. Одним из первых исследований по детонации в пенах была работа Сегеева и др. [41]. В этой работе на основе экспериментального исследования рассматривалась детонация в пене на водной основе, когда газовые пузыри в пене были заполнены смесью этилен/кислород. Диаметр газовых пузырей изменялся в диапазоне от 1 до 13 мм. В этой работе было установлено, что пена способствует снижению скорости детонационной волны и уменьшению времени перехода к детонации по сравнению с детонацией в газовой смеси. Факт уменьшения скорости детонации в пенах по сравнению с газовой смесью представлялся достаточно естественным. При разрушении пены образуются капли воды, которые способствуют ингибированию горения и, как следствие, снижению скорости детонации. Во многом совершенно иные результаты были получены при исследовании детонации в пузырьковых жидкостях [77, 78]. Так, Сычев [78] исследовал детонацию в пузырьковой жидкости с объемным содержанием горючего газа в

жидкости в диапазоне от 1 до 10 %. Пузыри с характерным диаметром порядка нескольких миллиметров были заполнены ацетилен/кислородной смесью и диспергированы в воде. Инициирование детонации в пузырьковой жидкости осуществлялось при помощи ударной волны. Сычев установил [78], что возникновение самоподдерживающейся детонационной волны в пузырьковой жидкости возможно лишь в том случае, когда интенсивность иницирующей волны была выше некоторого критического значения. Критическое давление зависело от объемного содержания газа в жидкости и, например, при 8 % содержании газа в жидкости составляло порядка 50 атм. При этом в пузырьковой жидкости может формироваться квазистационарная детонационная волна с амплитудой давления порядка 150 атм.

Одним из важных вопросов при детонации в пузырьковых системах является анализ влияния диаметра газовых пузырей на механизм детонации. В зависимости от величины диаметра газовых пузырей могут реализовываться два предельных случая. В одном из них, когда диаметр газовых пузырей стремится к бесконечности, свойства детонации в пузырьковых системах приближаются к детонации в газовой смеси. Возникает естественный вопрос, какой механизм детонации реализуется в другом предельном случае, когда диаметр газовых пузырей стремится к нулю? Решению этой проблемы посвящен данный раздел диссертации. В данной главе диссертации представлены результаты экспериментального исследования по детонации в водород-кислородной пене с диаметром газовых пузырей микрометрового диапазона. Получены зависимости скорости детонации от стехиометрического соотношения и содержания воды в пене, а также данные для профиля давления в детонационной волне. На основе простых феноменологических представлений получено соотношение для оценки скорости распространения детонационной волны в пене. Используя уравнение Кортевега де Вриса- Буссинеска проанализированы осцилляции в “хвосте” детонационной волны. Результаты, полученные в данной главе диссертации, указывают на то, что детонация в микропенах существенно отличается от детонации в пузырьковых системах, когда диаметр газовых пузырей принадлежит

миллиметровому диапазону [41, 78]. Одним из таких результатов является тот факт, что детонация в микропене сопровождается образованием слабых ударных волн, которые сами по себе не способны вызывать воспламенение горючей смеси. Однако, благодаря кумулятивному механизму схлопывания микропузырей в пене под действием ударной волны [21], давление и температура внутри пузыря может возрасти до весьма существенных величин, что приводит к воспламенению горючей смеси. В итоге формируется самоподдерживающаяся детонационная волна в микропене. Отметим, что невысокие значения давления в волне детонации обусловлены чрезвычайно сильным эффектом ослабления ударных волн пеной [79-82].

2.6.2. Экспериментальная часть

В качестве стабилизатора пены использовался анионный стабилизатор додецил сульфат натрия ДСН (sodium dodecyl sulphate - SDS) (ДСН, чистота $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich). Раствор приготавливался путем растворения ДСН в дистиллированной воде (16 г/л). Вязкость раствора измерялась с помощью капиллярного вискозиметра при 22 °C и составляла 1.1 мм²/с. Поверхностное натяжение (33 мН/м) измерялось с помощью тензиометра Krüss K20 (Германия), с погрешностью 0.1 мН · м⁻¹.

Горючая пена была получена методом барботирования водород-кислородной смеси через водный раствор ПАВ. Пена изготавливалась непосредственно в рабочем канале. В нижней части канала устанавливался керамический пористый элемент, который использовался для диспергирования газа в растворе. Водород и кислород в заданных объемах смешивались в промежуточной емкости, и заданный объем газа использовался для вспенивания определенного объема раствора ДСН (Рисунок 2.6.1). Содержание жидкой фазы в пене оценивалось с помощью параметра *кратность пены*. Кратность пены равна отношению объема пены к объёму жидкой фазы, входящей в состав пены.

Кратность пены изменялась в диапазоне от 11 до 68. Диаметр газовых пузырей в пене контролировался с помощью фотографий пены, полученных с помощью микроскопа Biolux NV. Средний диаметр пузырей в пене лежал в диапазоне от 210 до 280 мкм.

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.6.1. Рабочий канал квадратного сечения 40×40 мм и длиной 450 мм устанавливался вертикально, открытым концом вверх. Канал был оснащён смотровым окном длиной 225 мм. Пена поджигалась у открытого конца канала с помощью пилотного пламени. Пламя распространялось сверху вниз. Для скоростной киносъемки процесса горения пены использовалась камера Photron FASTCAM SA-4 (100000 кадров в секунду, 9.5 мкс выдержка). Для регистрации давления применялись датчики (Kistler 603B). Каждое испытание повторялось не менее четырех раз.

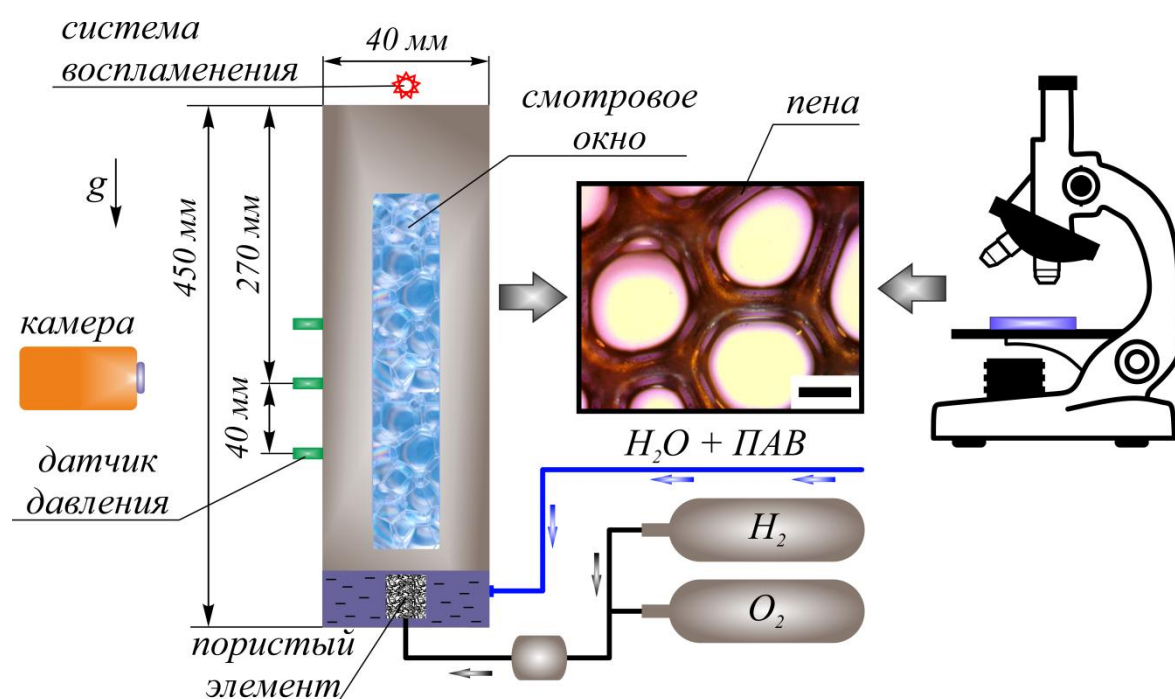


Рисунок 2.6.1 - Схема экспериментальной установки (на фотографии пены длина масштабного элемента равна 100 мкм).

2.6.3. Экспериментальные результаты

Результаты экспериментов показывают, что при изменении стехиометрического соотношения скорость детонации имеет максимум (Рисунок 2.6.2а). Максимальное значение скорости детонации 1300 м/с соответствует стехиометрической смеси водород-кислород. Необходимо отметить, что при оценке скорости детонации путем осреднения мгновенных значений скорости, не учитывался начальный преддетонационный участок. Скорость детонации изменяется во времени осциллирующим образом (Рисунок 2.6.3). Для примера можно рассмотреть цикл изменения детонационной скорости. В галопирующей фазе (А на Рисунке 2.6.3е) скорость детонации значительно превосходит значение ЧЖ (Chapman-Jouguet) для детонации водород-кислородной смеси, а в фазе В скорость детонации начинает падать. В фазе С (Рисунок 2.6.3е) наблюдается установление квазистационарного значения скорости, которое потом опять сменяется ростом скорости пламени. Амплитуда скорости детонации для стехиометрического состава может достигать весьма существенных значений, например, 3849 м/с. Для бедной смеси скорость пламени снижается до 185 м/с, а амплитуда скорости в процессе осцилляций может достигать 779 м/с. При осцилляции скорости пламени характерный период пульсаций изменяется хаотическим образом и лежит в диапазоне от 0.02 до 0.13 мс.

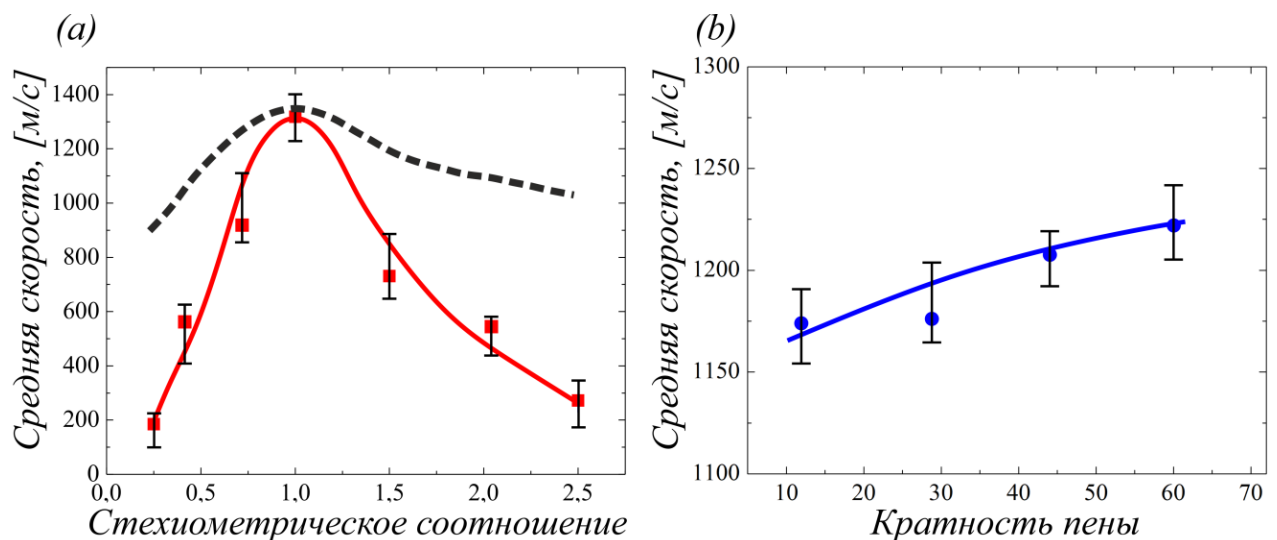


Рисунок 2.6.2 - (a) Зависимость скорости пламени от стехиометрического соотношения (кратность пены 68). (b) Зависимость скорости детонации от кратности пены (стехиометрическое соотношение - 1) для водород-кислородной смеси.

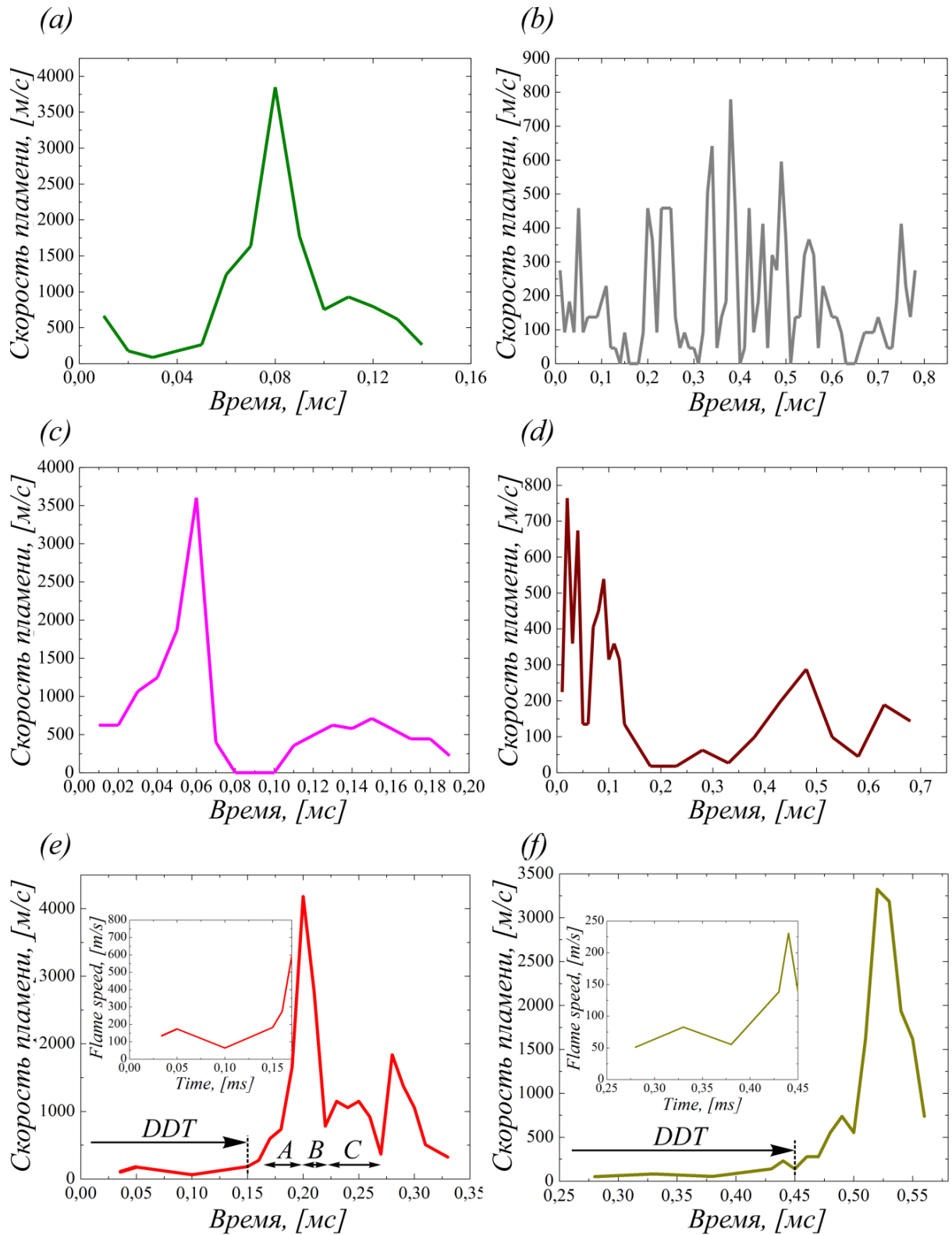


Рисунок 2.6.3 - Зависимость мгновенной скорости пламени от времени: (a) стехиометрическое соотношение 1, кратность пены 68; (b) 0,25, 68; (c) 1,5, 68; (d) 2,5, 68; (e) 1, 12; (f) 1, 60.

Характерные фотографии зоны горения, при детонации в пене представлены на рисунке 2.6.4. Анализ рисунка 2.6.4a показывает, что наиболее существенное ускорение пламени на начальном участке начинается в тот момент времени, когда пламя достигает стенок канала.

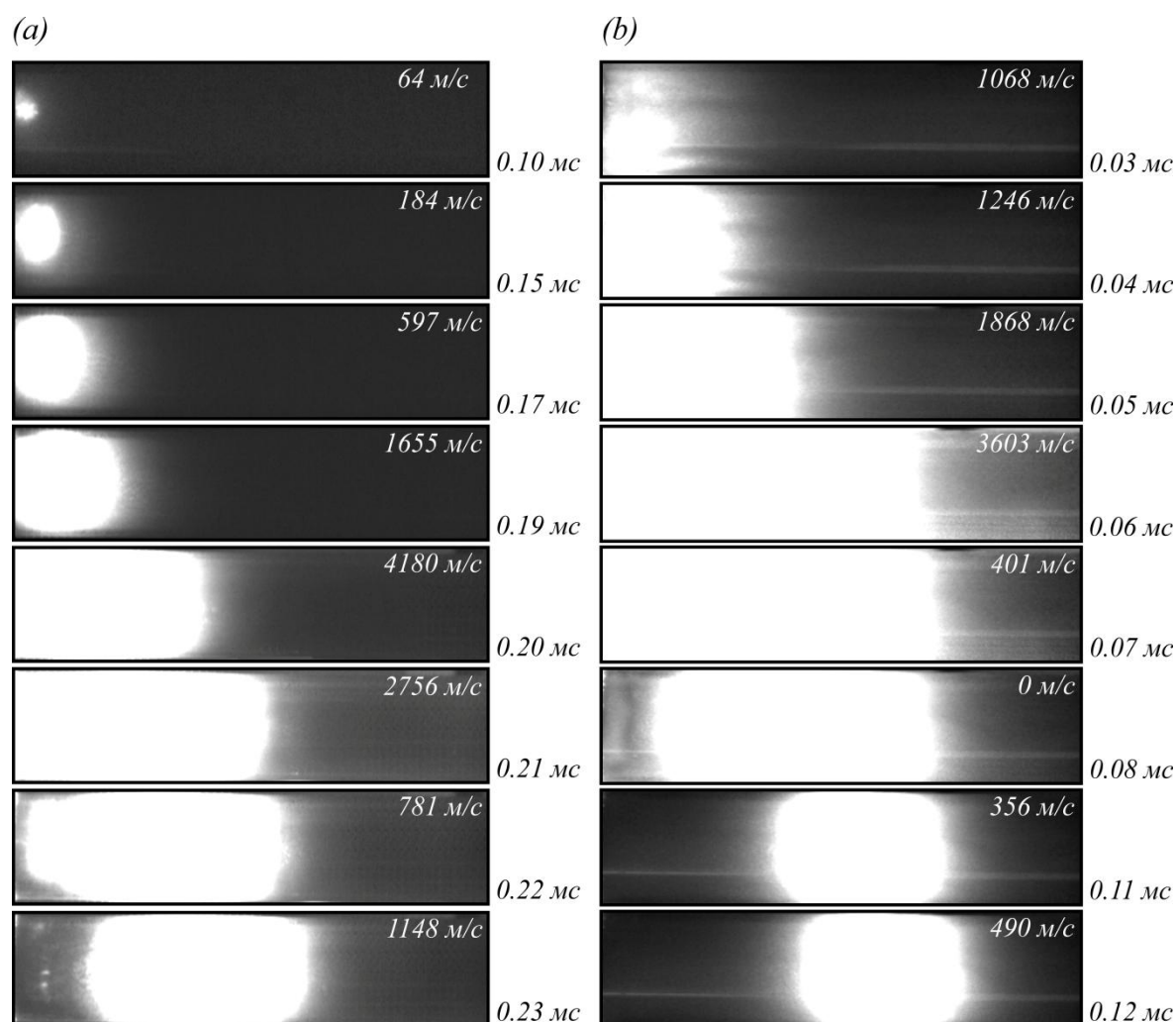


Рисунок 2.6.4 - Фотографии зоны горения при детонации водород-кислородной микропены: (a) стехиометрическое соотношение - 1, кратность пены 74; (b) 1,5, 68.

От кратности пены зависит содержание воды в единице объёма пены. С увеличением кратности пены содержание воды в ней уменьшается. Результаты экспериментов показывают, что при увеличении кратности пены скорость детонации возрастает незначительно (Рисунок 2.6.2b). Например, при увеличении кратности пены от 12 до 60, скорость детонационной волны возрастает всего от 1174 м/с до 1222 м/с. Если скорость детонации достаточно слабо зависит от содержания воды в единице объёма пены, то продолжительность преддетонационного участка оказывается весьма чувствительной к кратности пены. При увеличении содержания воды в пене, переход к детонации ускоряется (сравни Рисунок 2.6.3e и Рисунок 2.6.3f). Например, если при кратности пены 12 интервал времени для преддетонационного участка составляет порядка 0.15 мс, то при увеличении кратности пены до 60 эта величина возрастает уже до 0.45 мс. Возможная причина этого явления состоит в следующем: при распространении пламени по пене, она распадается на капли. В свою очередь, капли воды выполняют роль препятствий, и тем самым способствуют увеличению площади поверхности пламени, а, следовательно, и его ускорению. При увеличении численной плотности капель в единице объёма (кратность пены уменьшается), степень искривленности пламени увеличивается, поэтому время перехода к детонации уменьшается.

Типичный профиль давления детонации в пене представлен на рисунке 2.6.5. В результате одновременного измерения профиля давления и скоростной киносъемки установлено, что пик давления совпадает с передней границей зоны светимости. Высота и ширина пика давления связаны со скоростью распространения волны горения. Одной из особенностей детонации в микропенах являются относительно малые значения давления при достаточно больших значениях скорости детонации. Например, при скорости детонации 1100 м/с амплитуда давления в ударной волне составляет всего 9 атм, а при снижении скорости до 900 м/с амплитуда давления уменьшается до 5 атм. Высота и ширина импульса давления оказываются связанными друг с другом: при увеличении амплитуды импульса давления его продолжительность уменьшается.

Так, при амплитуде импульса давления 16 атм , его длительность составляет около 10 мкс , а при снижении пикового давления до 4 атм , его ширина увеличивается до 30 мкс . Подобные свойства импульса давления во многом подобны солитону Кортвега - де Вриса [83, 84]: чем выше солитон, тем он уже, и чем солитон шире, тем он медленнее движается, и тем меньше его амплитуда. Другой особенностью детонации в микропенах является незначительная длительность импульса давления, которая на порядок величины меньше, чем при детонации в газовой смеси водород-кислород.

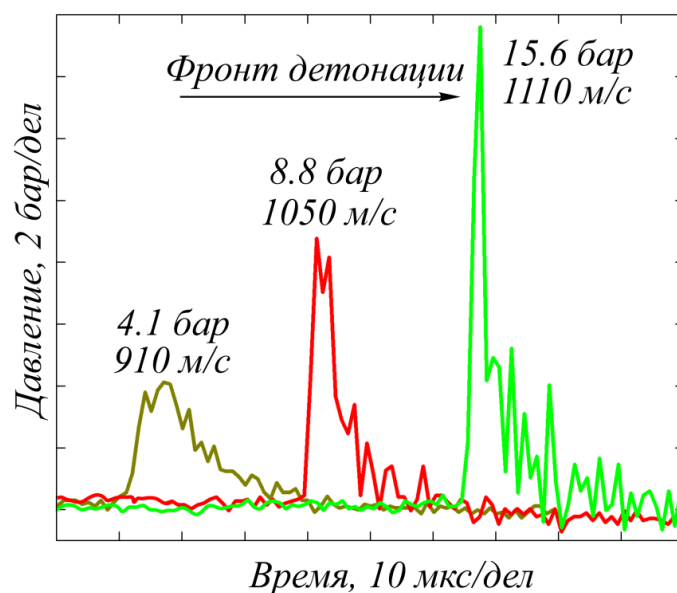


Рисунок 2.6.5 - Профиль давления для детонационных волн (стехиометрическое соотношение 1, кратность пены 61).

2.6.4. Механизм детонации

Результаты экспериментов демонстрируют несколько характерных особенностей детонации в микропенах. Одна из них связана с тем, что амплитуда давления в ударной волне оказывается очень низкой. Этот факт находится в явном противоречии с опытами Сычева [78] по детонации в пузырьковой жидкости. Опираясь на результаты Сычева, можно утверждать, что при столь низких давлениях невозможно воспламенение горючей смеси в пузырях. Еще

более существенное обстоятельство состоит в том, что в данных экспериментах диаметр газовых пузырей был на порядок величины меньше, чем в опытах Сычева [78]. Количество энергии, которая выделяется в пузыре, пропорциональна объему пузыря $\sim R_b^3$, а количество отводимого тепла из пузыря в жидкую фазу пропорционально $\sim R_b^2$, отношение этих величин зависит от радиуса пузыря, как R_b^{-1} . Отсюда следует, что с уменьшением радиуса пузыря доля тепловых потерь в жидкую фазу возрастает. В экспериментах Сычева [78] минимальная амплитуда ударной волны составляла порядка 50 атм , при инициировании самоподдерживающейся детонации в пузырьковой жидкости с объёмным газосодержанием 8% . При уменьшении диаметра пузырей, из-за усиления роли тепловых потерь, это давление должно быть еще больше. Тем не менее, результаты данных экспериментов свидетельствуют о возможности существования самоподдерживающейся детонации. Например, при давлении в ударной волне $8,8 \text{ атм}$ детонационная волна распространялась со скоростью 1050 м/с . Если принять, что газ в пузыре сжимается адиабатическим образом, то даже без учета тепловых потерь при сжатии пузыря давлением 9 атм температура в газе увеличивается всего до 549 К , что явно недостаточно для воспламенения водород-кислородной смеси. Для обоснования факта существования детонационной волны в микропене, в данной диссертации используется гипотеза о кумулятивном сжатии газовых пузырей. Согласно этим представлениям, микропузыри в пене выполняют роль своеобразного “усилителя” давления.

Ударная волна может стимулировать коллапсирование газовых пузырей в пене, что приводит к росту давления, а, следовательно, и к росту температуры водород-кислородной смеси внутри пузыря. При достижении критических условий горючая смесь внутри пузыря воспламеняется. Для оценки степени разогрева газа в пузыре рассматривается процесс схлопывания сферически симметричного пузыря, окруженного слоем жидкости. При воздействии ударной волны пузырь схлопывается, а кинетическая энергия жидкой фазы в расчете на один пузырь составит:

$$E_k = \frac{1}{2} \rho_l \int_R^{R_L} 4\pi r^2 \dot{r}^2 dr = 2\pi \rho_l R^3 \dot{R}^2. \quad (2.6.1)$$

При выводе (2.6.1) было принято допущение о несжимаемости жидкости ($4\pi r^2 \dot{r} = 4\pi R \dot{R}$). Кроме того, предполагалось, что $R \ll R_L$. При схлопывании пузыря, окружающая его жидкость совершает над ним работу

$$W_b = \int_{R_0}^R 4\pi r^2 P_b dr. \quad (2.6.2)$$

Если предположить, что отсутствует теплообмен между газом и жидкостью, тогда давление в пузыре и его радиусы связаны соотношением

$$P_b = P_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma}. \quad (2.6.3)$$

В результате подстановки (2.6.3) в (2.6.2) можно получить оценку

$$W_b = \frac{4\pi P_0 R^3}{3(1-\gamma)} \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 \right]. \quad (2.6.4)$$

Работа, которая совершается над жидкостью, равна:

$$W_l = P_\infty \int_{R_0}^R 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi P_\infty R^3}{3} \left[1 - \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 \right]. \quad (2.6.5)$$

Закон сохранения энергии можно представить в виде:

$$W_b = E_k + W_l. \quad (2.6.6)$$

В результате подстановки (2.6.1), (2.6.4) и (2.6.5) в (2.6.6) получим:

$$\frac{3\rho_l \dot{R}^2}{2} = P_\infty \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^3 - 1 \right] + \frac{P_0}{(1-\gamma)} \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 \right]. \quad (2.6.7)$$

В процессе схлопывания радиус пузыря уменьшается до тех пор, пока вся кинетическая энергия жидкости не перейдет полностью во внутреннюю энергию газа (кумулятивный эффект). Из условия $\dot{R} = 0$, и с учетом предположения $(R_0/R) \gg 1$, можно получить оценку для предельного радиуса пузыря

$$\frac{R_0}{R_{lim}} = \left[1 + (\gamma - 1) \frac{P_\infty}{P_0} \right]^{-3(\gamma-1)}. \quad (2.6.8)$$

На основе предположения, что процесс сжатия пузыря осуществляется адиабатическим образом, из (2.6.3) и (2.6.8) следуют оценки для предельного давления и температуры, которые могут быть достигнуты

$$P_{lim} = P_0 \left[1 + (\gamma - 1) \frac{P_\infty}{P_0} \right]^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad (2.6.9)$$

$$T_{lim} = T_0 \left[1 + (\gamma - 1) \frac{P_\infty}{P_0} \right]. \quad (2.6.10)$$

Если принять $\gamma = 1.4$, $P_0 = 293 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$, и $P_\infty = 7 \text{ атм}$, тогда из (2.6.9) и (2.6.10) получим оценки $P_{lim} = 107 \text{ атм}$, и $T_{lim} = 1113 \text{ K}$. Столь высокое значение температуры вполне достаточно для воспламенения водородо-кислородной смеси в пузыре. Благодаря кумулятивному эффекту происходит своеобразное “усиление” воздействия. Например, при давлении в ударной волне порядка 7 атм давление внутри пузыря увеличивается до 107 атм. Этот процесс ответственен за то, что даже при незначительных давлениях в ударной волне формируется детонационная волна. Возникает вопрос, почему диаметр газовых пузырей имеет ключевую роль для реализации процесса кумулятивного схлопывания? Уравнение Рэлей-Плессет (Rayleigh-Plesset), которое описывает динамику газового пузыря в жидкости, имеет вид [83]:

$$\ddot{R} = -\frac{3\dot{R}^2}{2R} + \frac{1}{\rho_l R} \left(P_b - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu_l \dot{R}}{R} - P_0 - P_\infty \right). \quad (2.6.11)$$

При схлопывании пузыря из-за увеличения $\dot{R}$ и уменьшения R , первое слагаемое в правой части (2.6.11) становится доминирующим, а вторым членом можно пренебречь:

$$\ddot{R} \approx -\frac{3\dot{R}^2}{2R}. \quad (2.6.12)$$

В процессе схлопывания пузыря уменьшается его радиус, что способствует росту ускорения (2.6.12) и, как следствие, скорости пузыря. Процесс схлопывания пузыря характеризуется положительной обратной связью, что впервые было показано Рэлеем (Rayleigh). Из (2.6.12) следует, что, чем меньше начальный радиус пузыря, тем быстрее будет схлопываться пузырь. В экспериментах Сычева [21] достаточно крупные пузыри в пузырьковой жидкости не коллапсировали под воздействием проходящей ударной волны, а сжимались лишь до того давления, которое было в ударной волне. В данных экспериментах, благодаря микрометровому диаметру газовых пузырей в пене, запускался кумулятивный механизм схлопывания пузыря, что приводило к увеличению давления внутри пузыря даже до больших значений, чем в падающей ударной волне.

Представляет интерес оценить характерное время сжатия пузыря. В процессе кумулятивного схлопывания пузыря [85]:

$$t_c \approx 0.9R_0 \left(\frac{\rho_l}{P_\infty} \right)^{1/2}. \quad (2.6.13)$$

Например, если принять $R_0 = 100$ мкм, $\rho_l = 10^3$ кг/м³, и $P_\infty = 5$ атм, то из (2.6.13) следует, что характерное время сжатия пузыря составляет порядка 4 мкс. Следует отметить, что эта величина близка к характерной ширине импульса давления (Рисунок 7.5).

При схлопывании пузыря, из-за роста давления, возрастает температура, и при достижении критических условий воспламеняется водород-кислородная смесь внутри пузыря. При воспламенении горючей смеси увеличивается давление внутри пузыря, что приводит к остановке схлопывания и началу процесса его расширения. При этом формируется вторичная сферическая ударная волна вокруг пузыря. Ударные волны образуются в том случае, когда одни волны сжатия догоняют другие. В начале процесса расширения пузыря скорость жидкости у поверхности пузыря направлена от поверхности пузыря и уменьшается при увеличении радиуса. Однако, на некотором расстоянии от поверхности пузыря жидкость все еще продолжает двигаться к центру пузыря. Отметим, что скорость расширения пузыря увеличивается во времени. Скорость распространения волны сжатия есть сумма локальной мгновенной скорости жидкости и скорости звука. В силу того, что скорость жидкости меняет свой знак в направлении радиуса пузыря, одни волны сжатия будут догонять другие, что в итоге приводит к образованию ударной волны. Если ударная волна, которая образуется при сгорании горючей смеси в одном пузыре, способна инициировать горение в соседнем пузыре, то формируется самоподдерживающаяся детонационная волна. При сгорании газовой смеси в отдельном пузыре выделяется энергия

$$E \sim Q a_0 R_0^3 \rho_0. \quad (2.6.14)$$

Зная количество энергии, выделившееся в отдельном пузыре, скорость распространения ударной волны может быть оценена из простых соображений размерностей по формуле Седова [86]:

$$u \sim \left(\frac{E}{\rho_f t^3} \right)^{1/5}. \quad (2.6.15)$$

Расстояние, которое проходит ударная волна за время t , равно

$$x \sim \left(\frac{Et^2}{\rho_f} \right)^{1/5}. \quad (2.6.16)$$

Формирование самоподдерживающейся детонационной волны возможно в том случае, если при прохождении ударной волной расстояния порядка радиуса пузыря $x \sim R_0$, вновь инициируется взрыв газа в соседнем пузыре (Рисунок 2.6.6). Исходя из формул (2.6.14 - 2.6.16), можно получить оценку для скорости распространения детонационной волны в пене:

$$u_D \sim \left(\frac{Q a_0 \rho_0}{\rho_f} \right)^{1/2}. \quad (2.6.17)$$

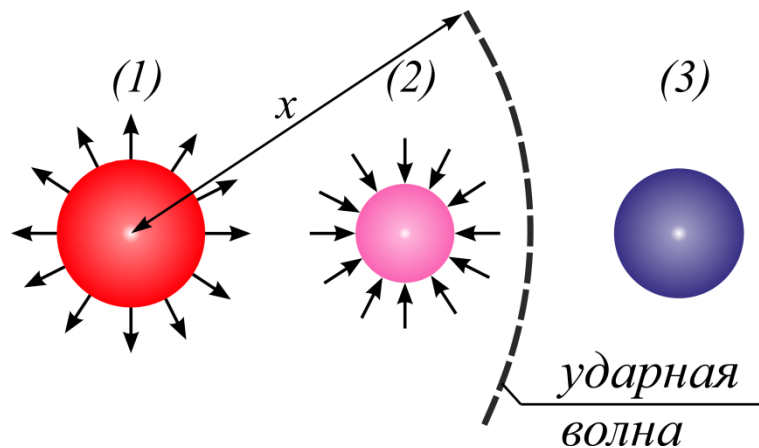


Рисунок 2.6.6 - Схема, поясняющая возникновение самоподдерживающейся детонации в пене: (1) расширяющийся газовый пузырь в процессе горения горючей смеси; (2) сжимающийся газовый пузырь под действием ударной волны, которая возникает при расширении пузыря (1); (3) исходный пузырь в пене, заполненный горючей смесью.

Следует отметить, что радиус пузырей в пене не вошел в итоговое соотношение (2.6.17) для скорости детонации. Структурные параметры пены

влияют на скорость детонационной волны только через эффективную плотность пены, причем эта зависимость достаточно слабая $u_D \sim \rho_f^{-1/2}$. Как и следовало ожидать, скорость распространения детонационной волны зависит от тепловыделения при сгорании горючей смеси, причем характер этой зависимости совпадает с формулой ЧЖ (Chapman-Jouguet), где также скорость детонации оказывается прямо пропорциональной квадратному корню из теплотворной способности топлива:

$$u_{CJ} \cong \sqrt{2Q(1 + \gamma_p)}. \quad (2.6.18)$$

Если принять в качестве эмпирического множителя в (2.6.17) коэффициент пропорциональности порядка единицы, то соотношение (2.6.17) вполне удовлетворительно описывает результаты экспериментов для составов, близких к стехиометрическому. Однако формула (2.6.17) дает несколько завышенные значения для скорости детонации для бедных и богатых смесей.

Результаты экспериментов по измерению давления в волне детонации показывают, что детонация во влажной пене сопровождается весьма незначительным повышением давления. Согласно экспериментам Сычева [78], такой уровень давления совершенно недостаточен для воспламенения газа даже в более крупных пузырях, где тепловые потери гораздо меньше, чем в более мелких пузырях. Как было отмечено выше, возникновение детонационной волны в микропене обусловлено кумулятивным эффектом. В этом случае условие существования самоподдерживающейся детонационной волны в пене сводится к условию воспламенения газа в пузыре, при воздействии на него ударной волны, которая возникает при расширении газа в соседнем пузыре. Примем, что горючая газовая смесь воспламеняется при температуре T_* . Следует отметить, что температура T_* зависит не только от состава газовой смеси, но и от тепловых потерь в жидкую фазу, а значит, от диаметра пузыря, температуры жидкой фазы и ряда других параметров. При расширении газового пузыря формируется ударная волна, давление в которой падает со временем по закону [86]:

$$P \sim \frac{\rho_f^{3/5} E^{2/5}}{t^{6/5}}. \quad (2.6.19)$$

При распространении ударной волны на расстояние порядка диаметра пузыря давление в ударном фронте составит

$$P_\infty \sim Q a_0 \rho_0. \quad (2.6.20)$$

При выводе (2.6.20) использовались соотношения (2.6.14), (2.6.16) и (2.6.19). Детонационная волна в пене существует в том случае, если при схлопывании пузыря выполняется условие для воспламенения горючей газовой смеси:

$$T_{lim} \geq T_*. \quad (2.6.21)$$

Критерий (2.6.20), с учетом (2.6.10) и (2.6.20) можно представить в следующем виде:

$$\frac{(\gamma-1)Qa_0M}{R_g T_*} \geq const. \quad (2.6.22)$$

При выводе (2.6.22) использовалось условие $T_*/T_0 \gg 1$. Согласно (2.6.22), возможность существования детонационной волны в микропене определяется: (i) калорическими свойствами горючей смеси; (ii) температурой воспламенения водород-кислородной смеси, которая, в свою очередь, зависит, от состава смеси и диаметра пузыря.

2.6.5. Заключение и выводы по Главе 2.6

В главе 2.6 исследована детонация в водород-кислородной микропене на водной основе. Существование детонационной волны в микропене связано с эффектом кумулятивного схлопывания газовых пузырей. При схлопывании пузыря микроскопического размера давление внутри пузыря может возрасти на порядок величины по сравнению с давлением в падающей ударной волне. Благодаря кумулятивному эффекту становится возможным воспламенение горючей смеси внутри пузыря, даже при воздействии на него слабой ударной волны. При расширении газа в пузыре формируется вторичная ударная волна, под действием которой схлопывается соседний пузырь. В результате развития такого

эстафетного процесса формируется самоподдерживающаяся детонационная волна. В результате измерения распределения давления по длине канала установлено, что ударная волна характеризуется продолжительностью импульса давления всего несколько десятков микросекунд, а ее профиль соответствует солитону Кортвега-де Вриса: при увеличении скорости волны его высота увеличивается, а ширина уменьшается [83, 87].

ГЛАВА 2.7. Горение эмульсии гептан/вода, вспененной водород-кислородной смесью

В главе 2.7 рассматривается один из перспективных видов горючих систем, в состав которых входят углеводород, водород-кислородная смесь и вода. Здесь рассматривается процесс горения вспененной эмульсии, полученной на основе барботирования эмульсии “гептан/вода” газовой смесью водород-кислород. На основе экспериментального исследования установлено существование различных режимов горения вспененной эмульсии. Показано, что присутствие водорода в газовых пузырях увеличивает скорость распространения пламени во вспененной эмульсии, а при определенных условиях возможно даже возникновение детонационного режима горения. Детонация во вспененной эмульсии обусловлена кумулятивным схлопыванием газовых микропузырей. Для бедной водород-кислородной смеси, в зависимости от концентрации гептана в эмульсии, общая скорость горения вспененной эмульсии имеет максимум. Для стехиометрической смеси водород-кислород с ростом концентрации гептана скорость пламени при горении вспененной эмульсии монотонно уменьшается. Для вяло детонирующего состава вспененной эмульсии установлено существование спинового режима горения.

2.7.1. Введение

В связи со все возрастающей проблемой загрязнения окружающей среды в настоящее время наблюдается рост исследовательской активности, направленной на создание экологически более чистых топлив [1, 2]. Значительный интерес представляет задача снижения эмиссии загрязняющих веществ, таких как окислы азота, окислы углерода и другие углеродосодержащие компоненты, включая полиароматические соединения и наночастицы сажи. Одним из путей уменьшения эмиссии вредных выбросов является снижение температуры

продуктов горения [3]. Это может быть достигнуто, например, путем использования обедненных составов топливно-окислительных смесей [4-10] или путем разбавления химически нейтральными компонентами, включая воду [11-19]. Значительный интерес представляет использование эмульсионного топлива [18-22]. Например, при использовании эмульсионного топлива возможно, существенно снизить вредные выбросы в дизельных двигателях. [22-30]. Ряд уникальных свойств демонстрируют вспененные эмульсии [31-38]. Например, если даже в состав вспененной эмульсии входит порядка 95 мас. % воды, то при определенных условиях такой вид топлива может сохранять свою горючесть [39]. Для улучшения экологических показателей процесса горения весьма перспективно использовать смесевые топлива на основе углеводород/водорода [40]. Кроме того, использование водорода в качестве добавки к углеводородному топливу приводит к стабилизации горения и повышению интенсивности горения [41-42], при этом, чем выше содержание водорода в смеси, тем устойчивее процесс горения [43]. Так же добавление водорода в углеводородное топливо способствует снижению таких загрязняющих веществ, как CO_2 , сажа, однако, при этом возрастает выход NO_x [44]. В контексте этого актуальными являются задачи разработки комбинированных топлив на основе углеводородных эмульсий с добавлением водорода, что позволит оптимизировать режимы горения с точки зрения их стабильности и выбросов. Решению этой задачи посвящена данная глава диссертации.

В этой главе на основе экспериментального исследования анализируется горение нового вида смесевое топлива на основе эмульсии углеводород/вода, вспененной с помощью газовой смеси водород-кислород. Рассматриваемая горючая система представляет собой пену, состоящую из газовых пузырей, заполненных водород-кислородной смесью, диспергированных в эмульсии гептан/вода. В зависимости от состава газовой фазы и эмульсии установлены различные режимы горения. Показано, что при определенных условиях возможно возникновение детонационного режима горения вспененной эмульсии и намечены пути ингибирования детонации. Рассматриваются различные

механизмы, ответственные за ускорение пламени. На основе простых феноменологических представлений получена оценка для скорости детонации. Представленные здесь результаты могут оказаться полезными при создании нового смесового топлива на основе водорода, углеводорода, воды и кислорода. Использование такого типа топлива представляется весьма перспективным для микроэнергетических систем [45].

2.7.2. Материалы и методы

Для изготовления эмульсии использовалась дистиллированная вода, гептан (>99 % чистота, Aldrich Chemicals) и ПАВ додецил сульфат натрия (ДСН, Aldrich Chemicals). ДСН растворялся в воде с концентраций 16 г/л. Поверхностное натяжение измерялось с помощью тензиометра *Krüß K20* (Германия) с ошибкой $0.1 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$. Поверхностное натяжение гептана составляло 19,5 мН/м, ПАВ – 32,3 мН/м, а межфазное поверхностное натяжение между гептаном и стабилизатором – 3,3 мН/м. Далее в раствор стабилизатора добавлялся заданный объем гептана, и смесь перемешивалась с помощью двухлопастной мешалки с частотой 340 об/мин. Характерная фотография эмульсии представлена на рисунке 2.7.1b. Средний диаметр капель в эмульсии равнялся 37 мкм. Для вспенивания эмульсии использовалась перемешанная водород-кислородная смесь с заданным составом. Барботирование газа через раствор стабилизатора осуществлялся с помощью керамического пористого элемента. *Кратность пены* - это отношение объема пены к объёму жидкой фазы, входящей в состав пены. Во всех экспериментах кратность пены не изменялась и составляла 23. Вспененная эмульсия изготавливалась непосредственно в рабочем канале (Рисунок 2.7.1a). Рабочий канал представлял собой стеклянную трубку с диаметром 37 мм и длиной 240 мм, с открытым верхним концом. Диаметр газовых пузырей во вспененной эмульсии контролировался с помощью микрофотографии (Рисунок 2.7.1c) и принадлежал диапазону 160 до 370 мкм.

Методика измерения скорости пламени по пене описана в Главе 2.6.

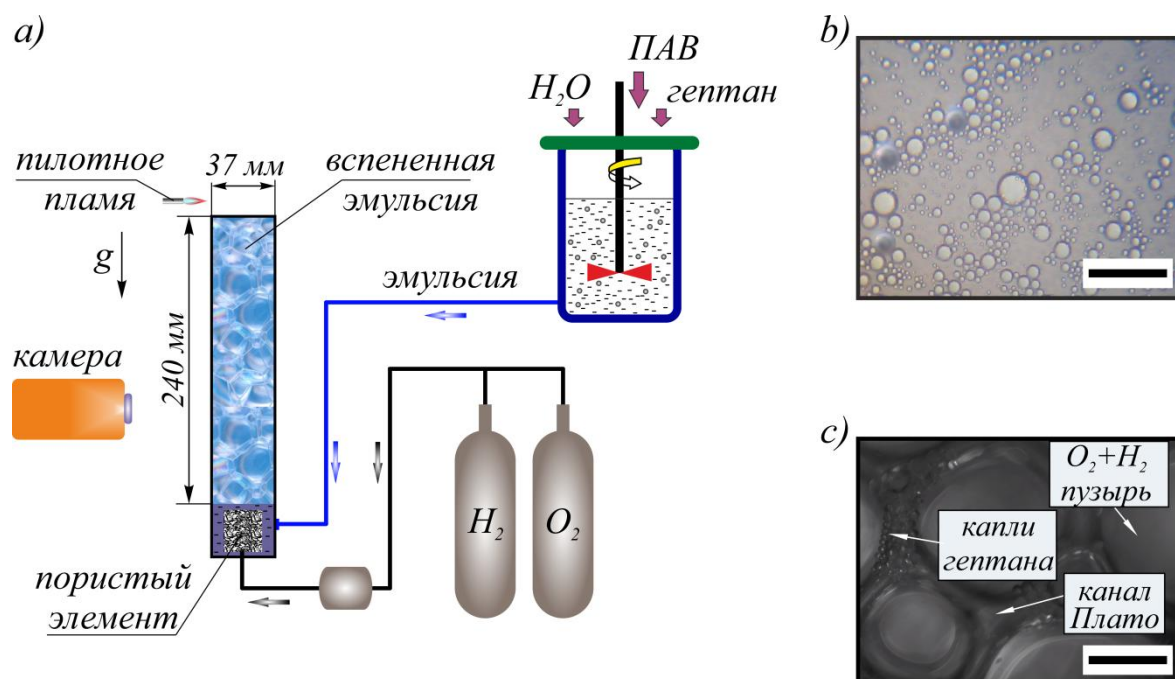


Рисунок 2.7.1 - (a) Схема экспериментальной установки. (b) Фото эмульсии гептан/вода (длина масштабного элемента 80 мкм). (c) Фото вспененной эмульсии (длина масштабного элемента 100 мкм).

2.7.3. Экспериментальные результаты

Ниже рассматриваются результаты экспериментов при горении эмульсии, вспененной бедной водород-кислородной смесью ($H_2 + 2O_2$). В зависимости от содержания гептана в эмульсии общая скорость горения имеет максимум (Рисунок 2.7.2a), что обусловлено действием двух противоположных факторов. С одной стороны, при увеличении содержания гептана во вспененной эмульсии, полученной с помощью бедной водород-кислородной смеси, состав горючей системы приближается к стехиометрическому, что способствует повышению температуры горения. Из-за роста температуры горения повышается

интенсивность взрывного вскипания жидкой фазы, что способствует увеличению скорости распространения пламени [36, 38]. С другой стороны, гептан

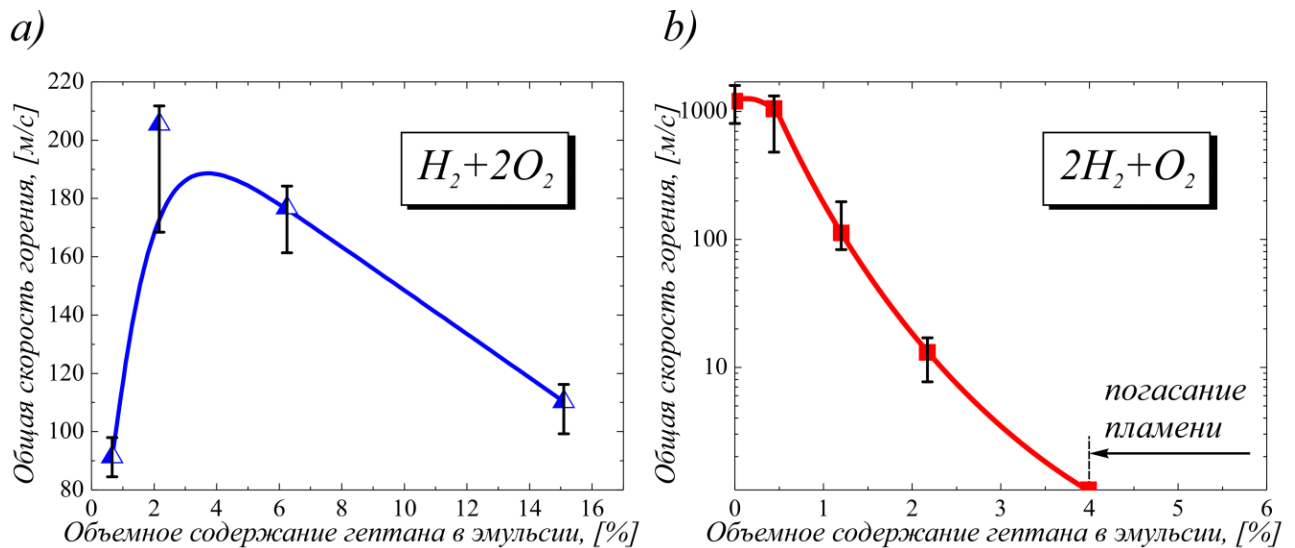


Рисунок 2.7.2 - (a) Зависимость общей скорости горения вспененной эмульсии от объемной концентрации гептана в эмульсии (бедная газовая смесь водород/кислород). (b) Зависимость общей скорости горения вспененной эмульсии от объемной концентрации гептана в эмульсии (стехиометрическая газовая смесь водород/кислород).

способствует ингибированию процесса горения водород-кислородной смеси, что способствует уменьшению температуры в зоне горения. Конкуренция между этими двумя противоположными факторами ответственна за существование максимума зависимости скорости пламени от содержания гептана (Рисунок 2.7.2a). Исходя из анализа зависимостей мгновенных скоростей пламени от времени видно (Рисунок 2.7.3), что скорость пламени изменяется во времени нерегулярным, хаотическим образом. Установление стационарного режима горения вспененной эмульсии не наблюдалось. В процессе осцилляций амплитуда скорости могла достигать значения порядка 2000 м/с (Рисунок 2.7.3c), что свидетельствует о возникновении детонационного режима горения. Интересно отметить, что для вяло детонирующих составов наблюдался спиновый режим

горения (Рисунок 2.7.4). Несмотря на полную симметрию начальных условий, фронт пламени двигался по спирали вдоль стенки цилиндрической трубки. Наряду с продольной составляющей скорости пламени 235 м/с (момент времени 0,47 мс), возникала поперечная составляющая скорости 736 м/с (момент времени 0,47 мс) (Рисунок 2.7.4).

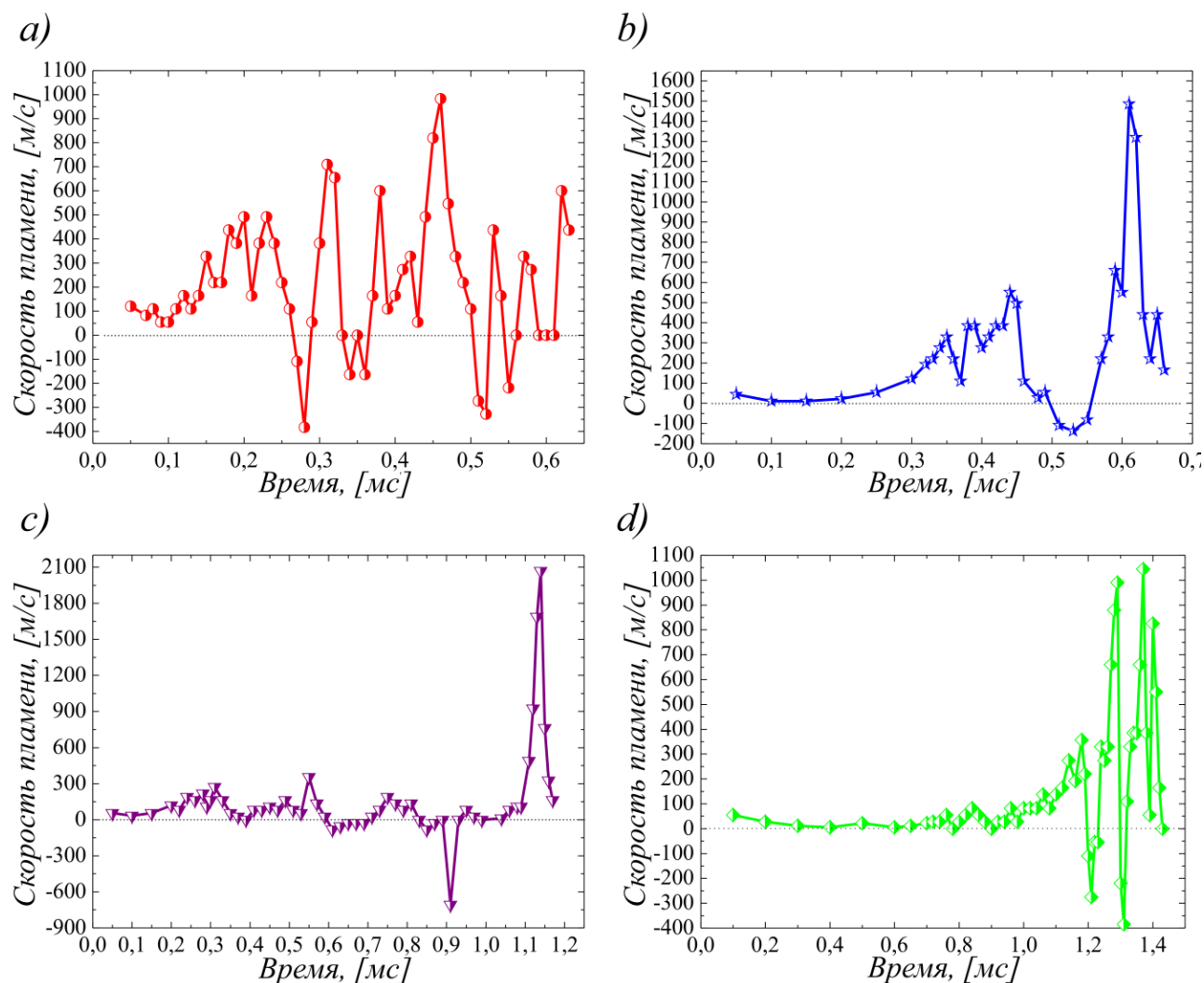


Рисунок 2.7.3 - Зависимость мгновенной скорости пламени от времени (бедная водород/кислородная смесь): (a) объемное содержание гептана в эмульсии 2,2 об. %; (b) 6,3 об. %, (c) 15,1 об. %, (d) 0,7 об. %.

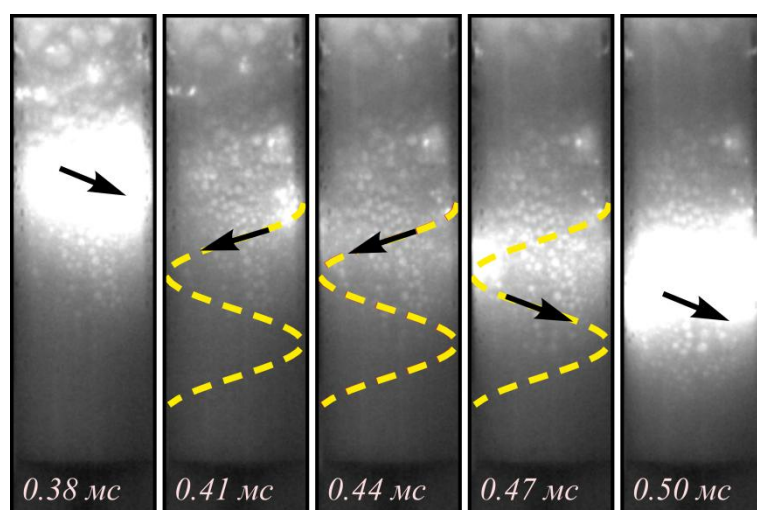


Рисунок 2.7.4 - Последовательность фотографий для спиновоего режима горения вспененной эмульсии (состав газовой смеси: $2H_2 + O_2$, объемное содержание гептана в эмульсии 2,2 об. %). Время указано с момента поджига вспененной эмульсии.

Совершенно иной характер зависимости скорости пламени от содержания гептана в эмульсии получен для пен, вспененных стехиометрической смесью водород/кислород ($2H_2 + O_2$) (Рисунок 2.7.2b). При отсутствии гептана в пене реализуется детонационный режим горения, при этом скорость детонации составляла порядка 1200 м/с. При увеличении концентрации гептана в эмульсии скорость детонации снижается (Рисунок 2.7.2b), причем весьма существенно. Из анализа (Рисунок 2.7.5b) видно, что, если при объемном содержании гептана в эмульсии 0,7 об. % мгновенная скорость пламени может достигать даже 3500 м/с, что свидетельствует о детонационном режиме горения пены, то при увеличении содержания гептана в эмульсии до 2,2 об. %, мгновенная скорость пламени в эмульсии уже не превышала 50 м/с. Отсюда следует вывод, что для вспененной эмульсии, полученной с помощью стехиометрической смеси водород/кислород, использование порядка 2 об. % гептана подавляет возможность развития детонации. В силу того, что гептан является ингибитором для процесса окисления водорода, горение вспененной эмульсии приобретает

достаточно нерегулярный характер, что отчетливо видно, исходя из сопоставления фотографий на рисунке 2.7.6.

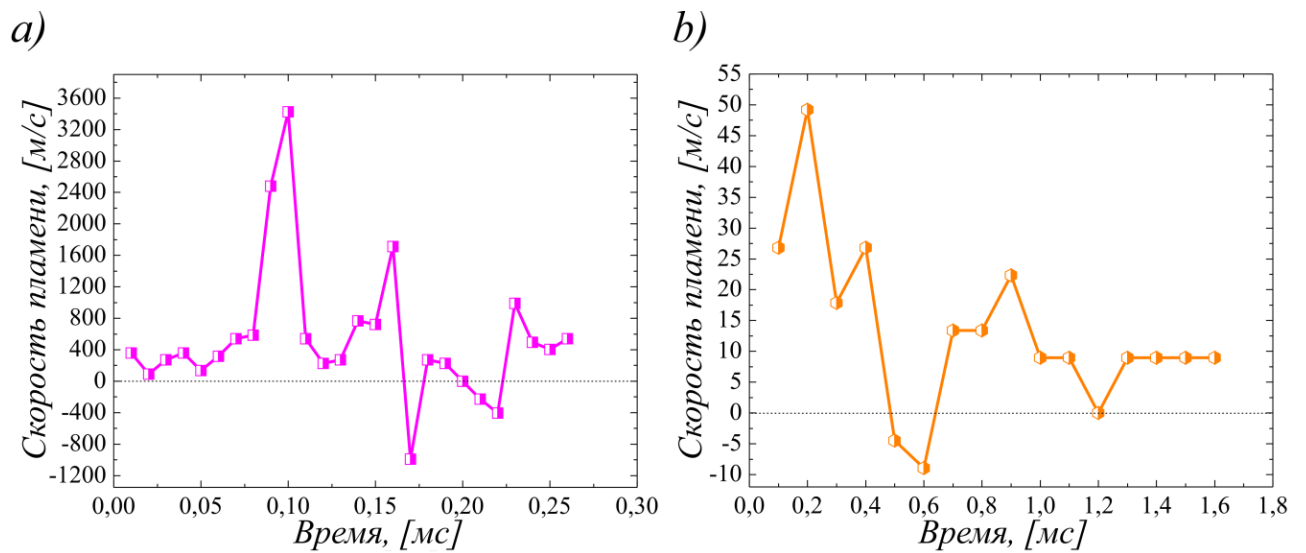


Рисунок 2.7.5 - Зависимости мгновенной скорости пламени от времени (стехиометрическая водород-кислородная смесь): (a) объемное содержание гептана в эмульсии 0,7 об. %; (b) 2,2 об. %.

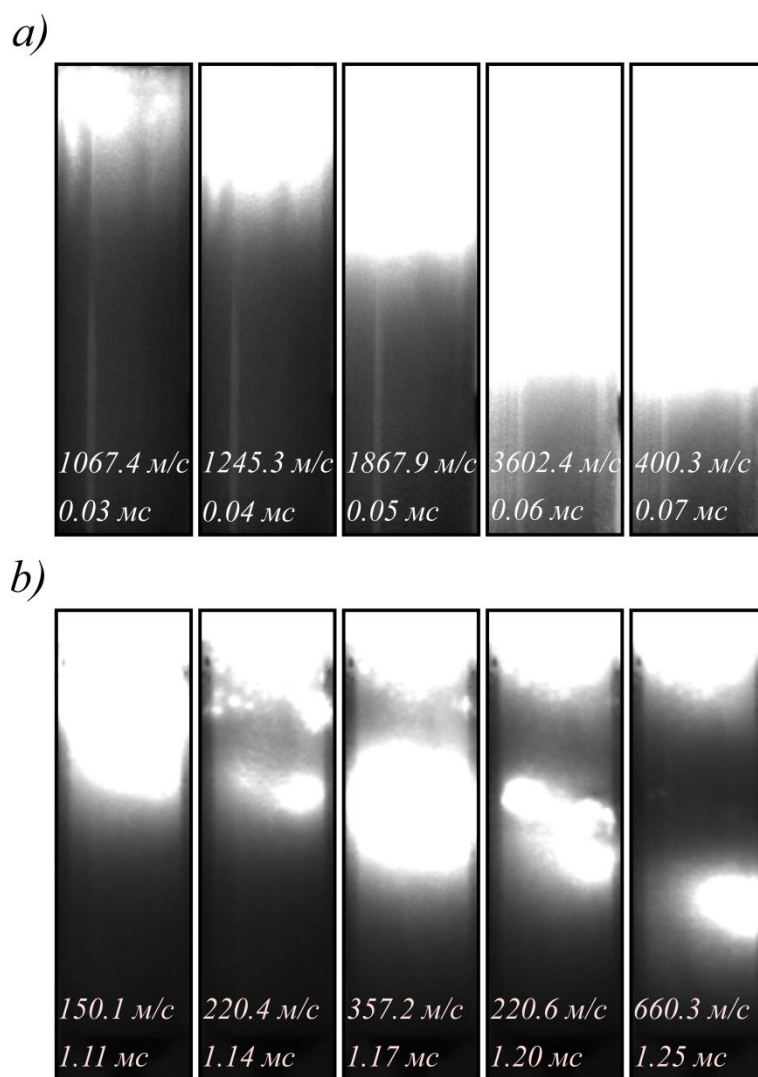


Рисунок 2.7.6 - (a) Последовательность фотографий для горения пены на основе стехиометрической смеси водород-кислород. (b) Последовательность фотографий для горения вспененной эмульсии на основе бедной смеси водород/кислород (объемное содержание гептана в эмульсии 0,7 об. %). Время указано с момента поджига вспененной эмульсии. Значения скорости пламени соответствуют скорости распространения лидирующей точки пламени.

2.7.4. Анализ результатов

Результаты экспериментов показывают, что процесс распространения пламени во вспененной эмульсии всегда сопровождается его ускорением, даже при условии поджигании вспененной эмульсии у открытого конца трубки. Механизм ускорения пламени даже в газовой смеси [46], а тем более в пенах, представляет собой весьма сложное и неоднозначное явление. В процессе ускорения пламени можно выделить несколько основных стадий. На начальной стадии ускорения пламени важную роль играет неустойчивость пламени по механизму Ландау-Дарье [46]. По мере развития неустойчивости пламени и его скорости существенное значение приобретает явление турбулизации потока под воздействием пламени [47]. Ниже более подробно рассматривается механизм автотурбулизации пламени, который, как станет ясно из дальнейшего обсуждения, весьма легко реализуется при горении многофазных сред. Суть явления автотурбулизации пламени заключается в том, что малые искривления фронта пламени могут усиливаться. При этом плоская зона нормального горения искривляется, уступая место турбулентному пламени. Из рисунка 2.7.7а видно, что за выступающими участками фронта продукты горения движутся по нормали к нему и поэтому сходятся, а за вогнутыми - расходятся. Это приводит к тому, что в зоне *I* давление продуктов горения возрастает, а в зоне *II* – убывает по сравнению с давлением за плоским фронтом. В итоге начальное возмущение фронта будет усиливаться. Автотурбулизация пламени возможна лишь в том случае, если характерное время выравнивания возмущений по сгоревшему газу превышает характерное время горения:

$$\frac{L}{c_p} > \frac{\delta}{u_n}. \quad (2.7.1)$$

Если условие (2.7.1) не выполнено, то возмущение давления в продуктах горения успевает выровняться прежде, чем разовьется неустойчивость фронта пламени. В результате деления обеих частей (2.7.1) на кинематическую вязкость, условие (2.7.1) можно переписать в виде безразмерного критерия:

$$Re_f = \frac{Lu_n}{\nu} > \frac{c_p \delta}{\nu}. \quad (2.7.2)$$

При распространении пламени по пене она распадается с образованием газо-капельной смеси. Отметим, что скорость распространения звука в двухфазной смеси значительно меньше скорости распространения звука в жидкой и газовой фазах. Поэтому правая часть критерия (2.7.2) будет значительно меньше при горении вспененной эмульсии, чем при горении газовой смеси. Поэтому явление автотурбулизации пламени для вспененной эмульсии более характерно, чем для газовой смеси. Наряду с автотурбулизацией фронта пламени, важную роль в ускорении фронта пламени играет механизм роста площади поверхности фронта пламени за счет его искривления под действием капель воды. В процессе распространения пламени вспененная эмульсия распадается, что сопровождается

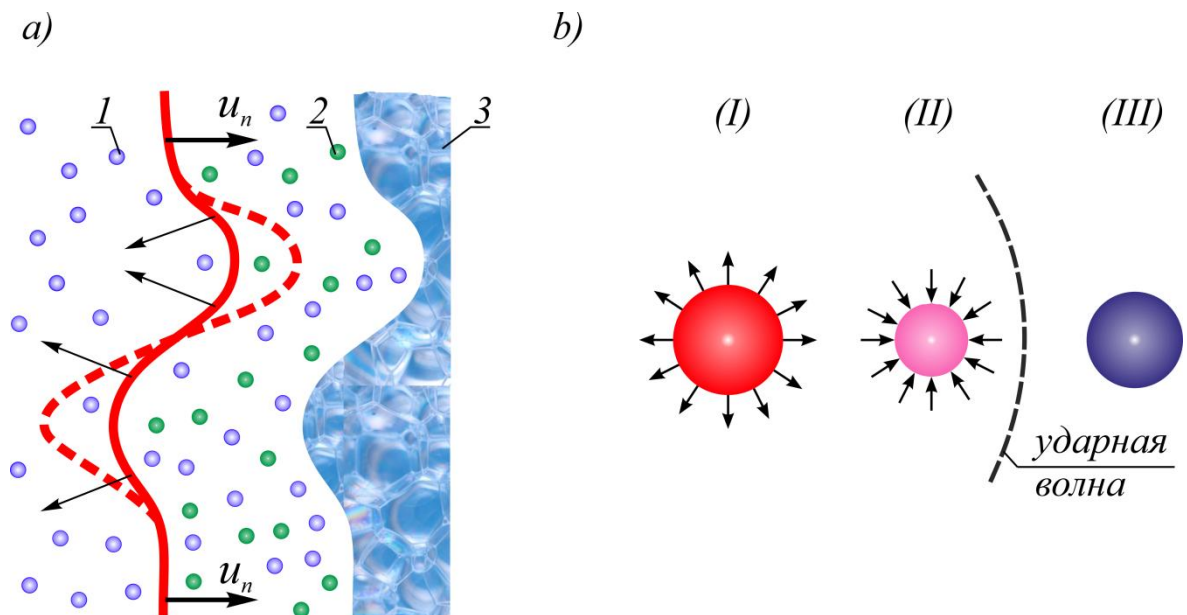


Рисунок 2.7.7 - (a) Автотурбулизация фронта пламени при горении вспененной эмульсии: (1) капли воды; (2) капли гептана; (3) – вспененная эмульсия. (b) Эстафетный механизм детонации во вспененной эмульсии: (I) расширяющийся газовый пузырь при горении газовой смеси; (II) схлопывающийся газовый пузырь под действием ударной волны; (III) исходный газовый пузырь во вспененной эмульсии.

образованием облака капель. Капли играют роль своеобразных препятствий. Механизм ускорения пламени в этом случае полностью аналогичен ускорению пламени в пористой среде [48]. И, наконец, наряду с отмеченными выше процессами, ответственными за ускорение пламени, важную роль играет явление взрывного вскипания жидкой фазы [36]. Сущность этого явления заключается в следующем. Тепловой поток из фронта пламени передается в передние холодные слои вспененной эмульсии. Если перегрев жидкости относительно температуры насыщения достигает значительной величины, то возможна реализация взрывного вскипания жидкой фазы вспененной эмульсии [49]. В результате взрывного вскипания образуется поток пара, который увлекает реагирующую смесь в передние слои вспененной эмульсии, что приводит к образованию очагов горения во вспененной эмульсии, а от них уже пламя распространяется по всей ширине канала. В свою очередь процесс ускорения пламени характеризуется положительной петлей обратной связи: чем выше скорость пламени, тем больше тепловой поток, поступающий в жидкую фазу. Это приводит к росту перегрева жидкой фазы, и как следствие, к росту интенсивности взрывного вскипания. Необходимо отметить, что важный вклад в развитие поверхности пламени помимо автотурбулизации вносят также капли жидкости, которые образуются при распаде вспененной эмульсии. Капли воды или углеводорода играют роль своеобразных препятствий, которые способствуют увеличению площади фронта пламени. Этот механизм ускорения пламени во многом подобен аналогичным процессам, протекающим в пористых средах [48]. При ускорении пламени формируются волны сжатия, коалесценция которых приводит к образованию ударной волны. Ударные волны могут привести к возникновению детонационного режима горения вспененной эмульсии.

Известно, что пены характеризуются чрезвычайно сильной способностью ослаблять ударные волны [50]. Обусловлено это несколькими причинами: (i) сжимаемостью газовых пузырей в пене; (ii) относительным движением пузырей и жидкости в пене при прохождении ударной волны. Несмотря на то, что ударные волны в пенах весьма сильно ингибируются, детонационный режим горения

вспененной эмульсии все же возможен (Рисунок 2.7.3). Ниже рассматривается механизм детонации, когда по пене распространяется слабая ударная волна. Под действием даже слабой ударной волны возможно инициирование кумулятивного схлопывания газовых пузырей во вспененной эмульсии [51]. В процессе кумулятивного схлопывания давление в пузырях может возрасти до значительно больших значений, чем в падающей ударной волне. При схлопывании пузыря, из-за роста давления, возрастает температура и при достижении критических условий воспламеняется водород-кислородная смесь внутри пузыря. При воспламенении горючей смеси возрастает давление внутри пузыря, что приводит к остановке процесса схлопывания пузыря и началу его расширения. При этом формируется вторичная сферическая ударная волна вокруг пузыря. Если ударная волна, которая образуется при сгорании горючей смеси в одном пузыре, способна инициировать горение в соседнем пузыре, то формируется самоподдерживающаяся детонационная волна. При сгорании газовой смеси в отдельном пузыре выделяется энергия

$$E \sim Q a_0 R_0^3 \rho_0. \quad (2.7.3)$$

Зная количество энергии, выделившееся в отдельном пузыре, скорость распространения ударной волны может быть оценена из простых соображений размерностей по формуле Седова [52]:

$$u \sim \left(\frac{E}{\rho_f t^3} \right)^{1/5}. \quad (2.7.4)$$

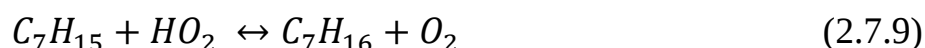
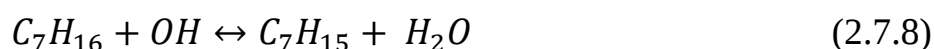
Расстояние, которое проходит ударная волна за время t , равно

$$x \sim \left(\frac{E t^2}{\rho_f} \right)^{1/5}. \quad (2.7.5)$$

Формирование самоподдерживающейся детонационной волны возможно в том случае, если при прохождении ударной волной расстояния порядка радиуса пузыря $x \sim R_0$, вновь инициируется взрыв газа в соседнем пузыре (Рисунок 2.7.7b). Исходя из формул (2.7.3 – 2.7.5), можно получить оценку для скорости распространения детонационной волны в пене:

$$u_D \sim \left(\frac{Q a_0 \rho_0}{\rho_f} \right)^{1/2}. \quad (2.7.6)$$

Из (2.7.6) следует, что при уменьшении теплового эффекта реакции скорость волны детонации уменьшается. Согласно результатам экспериментов (Рисунок 2.7.2b), для стехиометрической водород-кислородной газовой смеси добавление гептана в пену способствует уменьшению скорости детонации. В данном случае гептан является ингибитором горения водород-кислородной смеси. Механизм ингибирования состоит в следующем [53, 54]



Добавление гептана способствует ингибированию окисления водорода, и как следствие, уменьшению скорости распространения пламени.

Результаты экспериментов показывают (Рисунок 2.7.5), что скорость пламени при горении вспененной эмульсии может изменяться крайне неравномерно. Известно, что в дефлаграционном режиме горения вспененной эмульсии пульсации скорости пламени обусловлены неполнотой испарения капель углеводорода в конвективно-диффузионной зоне пламени [39]. Представляет интерес рассмотреть возможную причину возникновения осцилляций скорости пламени в детонационном режиме горения вспененной эмульсии. Детонация сопровождается образованием ударной волны. Под действием ударной волны пена разрушается, в результате чего образуются капли. От интенсивности ударной волны зависит размер капель [55]. Простые оценки показывают, что при интенсивности ударной волны порядка несколько атмосфер, диаметр водных капель составляет всего несколько микрон. Мелкие капли воды весьма быстро испаряются в зоне горения, что способствует понижению температуры. Это приводит к снижению скорости детонационной волны. При ослаблении детонационной волны, уменьшается интенсивность ударной волны, что приводит к росту диаметра капель воды. Более крупные капли воды испаряются в зоне продуктов горения, и тем самым, в меньшей степени влияют на

процесс горения. Из-за роста температуры увеличивается скорость детонационной волны, и процесс ускорения пламени опять возобновляется.

2.7.5. Заключение и выводы по Главе 2.7

В главе 2.7 рассматривается процесс горения вспененной эмульсии, полученной на основе вспенивания эмульсии гептан/вода с помощью смеси водород-кислород. Здесь продемонстрирована возможность существования различных режимов горения вспененной эмульсии. Показано, что использование водорода во вспененной эмульсии способствует увеличению скорости распространения пламени. При определенных условиях возможно даже возникновение детонационного режима горения. Для бедной водород-кислородной смеси в зависимости от концентрации гептана в эмульсии общая скорость горения вспененной эмульсии имеет максимум. Для стехиометрической смеси водород-кислород с ростом концентрации гептана скорость пламени при горении вспененной эмульсии монотонно уменьшается. Для вяло детонирующего состава вспененной эмульсии возможно возникновение спинового режима горения. Один из механизмов ускорения пламени во вспененной эмульсии обусловлен явлением автотурбулизации фронта пламени. Детонация в микропене обусловлена кумулятивным схлопыванием газовых пузырей. Осцилляции скорости пламени при детонации обусловлены зависимостью тонкости диспергирования водных капель от интенсивности ударной волны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с указанными во введении целями работы, в диссертации представлены результаты исследований процесса формирования полимерных пен экструзионным методом, а также рассмотрены вопросы горения вспененных эмульсий. По результатам работы можно сделать следующие выводы.

1. Разработан и создан экспериментальный стенд, для исследования проблем нуклеобразования пузырей при производстве пен экструзионным методом. При помощи созданного оригинального формующего инструмента с вращающимися валами, были проведены уникальные экспериментальные исследования по анализу влияния сдвиговых напряжений на процесс нуклеобразования пузырей в пересыщенном растворе полимер-газ.

2. Установлено, что если зона зародышеобразования смещается внутрь формующего инструмента, тогда в зависимости от частоты вращения валов, численная плотность пор в пене будет иметь максимум. Существование максимума обусловлено конкуренцией двух противоположных процессов. С одной стороны, с ростом сдвиговых напряжений возрастает частота нуклеации пузырей, что обусловлено уменьшением вязкости неньютоновской жидкости полиэтилен-изобутан. С другой стороны, при увеличении скорости сдвиговых деформаций усиливается градиентная коалесценция пузырей. Конкуренция между этими процессами ответственна за существование максимума в зависимости численной плотности пор в пене от частоты вращения валов.

3. В работе впервые представлены результаты теоретического и экспериментального исследований горения вспененной эмульсии. Это совершенно новый вид многофазного топлива, который обладает рядом уникальных свойств. Например, если в состав вспененной эмульсии входит порядка 95 мас. % воды, то она может сохранять свою горючесть. Подобное свойство вспененной эмульсии открывают новые возможности для решения ряда прикладных проблем, связанных со сжиганием водонасыщенных углеводородов.

4. Установлено, что при горении вспененной эмульсии можно выделить несколько основных режимов: “медленный”, “ускоренный”, “осциллирующий” и, режим “воспламенение - погасание”. При реализации “медленного” режима горения, вспененная эмульсия распадается. При этом образуются капли горючего и воды. Существенным условием горючести вспененной эмульсии является условие, чтобы диаметр капель горючего был меньше диаметра капель воды. Первоначально более мелкие капли горючего испаряются в конвективно-диффузионной зоне пламени, перемешиваются с кислородом и сгорают в паровом фронте пламени, а более крупные капли воды испаряются в области продуктов горения.

5. Показано, что возникновение “осциллирующего” режима горения вспененной эмульсии обусловлено неполным испарением капель горючего в конвективной зоне пламени. При ускорении пламени, температура во фронте пламени уменьшается и, как следствие, пламя затормаживается. В свою очередь, уменьшение скорости распространения пламени наоборот влечет за собой более полное испарение капель горючего, что приводит к росту температуры и повторному ускорению пламени.

6. Показано, что использование частиц оксида магния во вспененной эмульсии может способствовать увеличению скорости распространения пламени почти на порядок величины.

7. Результаты экспериментов показывают, что скорость распространения пламени во вспененной эмульсии может быть весьма чувствительной к методу изготовления эмульсии. Так, скорость распространения пламени во вспененной эмульсии, изготовленной методом ультразвуковой обработки, оказывается ниже, чем в случае использования метода механического перемешивания.

8. В работе предложен новый тип многофазной горючей системы, когда во вспененную эмульсию входят торрефицированные микрочастицы биомассы. Установлено, что в зависимости от концентрации микрочастиц древесного угля общая скорость распространения пламени во вспененной эмульсии, имеет максимум.

9. В работе исследован детонационный механизм горения микропены. Существование детонационной волны в микропене связано с эффектом кумулятивного схлопывания газовых пузырей. При схлопывании пузыря микроскопического размера давление внутри пузыря может возрасти на порядок величины по сравнению с давлением в падающей ударной волне. Благодаря кумулятивному эффекту становится возможным воспламенение горючей смеси внутри пузыря, даже при воздействии на него слабой ударной волны.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГЛАВА 1.1 – Глава 1.2.

Латинские символы

a_1 - темп снижения давления в растворе

Br - число Бринкмана

C - концентрация газа в растворе

C_t – численная концентрация центров гетерогенной нуклеации

C_0 - начальная концентрация газа в растворе полимер/газ

C_0 – массовая концентрация растворенного газа в полимере

C_{min} - минимальное остаточное содержание газа в растворе полимер/газ

D - коэффициент диффузии

d_r – диаметр валов

d_b – средний диаметр пузырей

E_p – прочность расплава полимера

f – предэкспоненциальный множитель

G – массовая производительность

ΔG_{het} – изменение свободной энергии Гиббса при образовании критического зародыша

h - ширина зазор между валами

J - частота возникновения сверхкритических зародышей в единицу времени в единице объема

k – коэффициент теплопроводности полимера

k_b - постоянная Больцмана

K_w - константа Генри

L – ширина зазора между валами

L_c – длина капилляра

m_g – масса газа в расчете на один пузырь

M_g – молекулярная масса газа

N – численная плотность пузырей в пене

N_n – число сверхкритических пузырей в единице объема

P_g – давление газа в пузыре

P - давление

P_0 – давление, соответствующее началу нуклеации

P_b – давление газа внутри пузыря

ΔP_c – перепад давления

Q – объемный расход раствора

R_c – радиус капилляра

$\bar{R}$ – средний радиус сверхкритических пузырей

R_g – универсальная газовая постоянная

t - время

$\bar{T}$ – средняя температура расплава

T_w – температура стенки

V_b – объем пузыря

$\bar{V}$ – скорость потока

Греческие символы

α – угол

$\dot{\gamma}$ - скорость сдвиговых деформаций

$\dot{\gamma}_d$ – скорость сдвиговых деформаций вблизи стенки ФИ

δ – толщина стенки пузыря

ε_{lon} - коэффициент анизотропии в продольном направлении

ε_{cr} - коэффициент анизотропии в поперечном направлении

θ - краевой угол смачивания

μ - динамическая вязкость

ρ_g - плотность газа в пузырях

ρ_p - плотность расплава полимера

ρ_p - плотность полимера

ρ_g - плотность газа

σ - коэффициент поверхностного натяжения

τ - безразмерный масштаб времени

ω - частота вращения валов

ГЛАВА 2.1.

Латинские символы

B - коэффициент мостикообразования на межфазной границе

B_w - число переноса

C_f - коэффициент трения

C_l - теплоемкость жидкости

c - теплоемкость газо-капельной смеси

c_{vw} - теплоемкость паров воды при постоянном давлении

D_L - коэффициент диффузии лимитирующего компонента

E - коэффициента выхода капли углеводорода на межфазную поверхность

E_a - энергия активации

G_w - массовая скорость испарения для капли воды

Le - число Льюиса

L_w - скрытая теплота фазового перехода

l - характерное расстояние выброса реагирующей смеси при взрывном вскипании

N_b - численная плотность центров нуклеации

N_c - число частиц торрефицированной биомассы в единице объема пены

N_w - число капель воды в единице объема пены

Q - теплота сгорания топлива

q - тепловой поток

R - универсальная газовая постоянная

R_b - радиус парового пузыря

r_w - средний радиус капель воды

r_g - средний радиус газового пузыря в пене

S - коэффициент распространения углеводорода на межфазной границе

S - скорость пламени

S_L - ламинарная скорость пламени

S_b - общая скорость горения пены

$\bar{S}_b$ - предельная скорость распространения пламени

$\tilde{S}_b$ - максимальная общая скорость горения пены, соответствующая полному испарению капель горючего в зоне прогрева пламени

T - температура

T_b - адиабатическая температура во фронте пламени

T_s - температура насыщения воды

T_0 - начальная температура

T'_b - температура во фронте пламени

T'_{b*} - температура во фронте пламени при его погасании

ΔT_b - разница между температурой во фронте пламени и начальной температурой

ΔT_{b*} - разница между температурой во фронте пламени при его погасании и начальной температурой

ΔT_l - перегрев жидкости относительно температуры насыщения

ΔT_{ex} - перегрев жидкости в момент взрывного вскипания

t - время

Z - предэкспоненциальный множитель

Греческие символы

ε - кратность пены

λ - коэффициент теплопроводности газа

λ_l - коэффициент теплопроводности воды

ρ - плотность газо-капельной смеси

ρ_l - плотность жидкой фазы

ρ_f – эффективная плотность пены

ρ_v – плотность паров воды

ρ_w – плотность воды

σ_o – коэффициент поверхностного натяжения углеводорода

$\sigma_{w/o}$ – коэффициент межфазного поверхностного натяжения углеводород-вода

σ_w – коэффициент поверхностного натяжения для воды

τ – характерное время выброса реагирующей смеси

τ_d – характерное время распада пены

φ_{ex} – критическое объемное содержание пара соответствующее взрывному вскипанию

χ – коэффициент температуропроводности газа

χ_l – коэффициент температуропроводности воды

χ_f – эффективный коэффициент температуропроводности пены

ГЛАВА 2.2.

Латинские символы

E – коэффициента выхода капли углеводорода на межфазную поверхность

r_o – радиус углеводородной капли

r_d – радиус эмульсионной капли

r_w – средний радиус для капель воды

Греческие символы

ρ_v – плотность паров воды

ρ_w – плотность воды

σ_w – коэффициент поверхностного натяжения для воды

σ_o – коэффициент поверхностного натяжения углеводорода

ω – скорость выброса реагирующей смеси при взрывном вскипании

ГЛАВА 2.3.

Латинские символы

D - диаметр трубки

d_d - диаметр капли горючего

E_a - эффективная энергия активации

v - скорость выброса реагирующей смеси

L_w - скрытая теплота фазового перехода для воды

l - характерное расстояние

N_{MgO} - число частиц оксида магния в единице объема жидкой фазы пены

R - универсальная газовая постоянная

r_w - средний радиус для капель воды

S_b - общая скорость горения пены

$\bar{S}_b$ - предельная скорость пламени

$\tilde{S}_b$ - максимальная общая скорость горения пены, соответствующая полному испарению капель горючего в зоне прогрева пламени

T_s - температура насыщения воды

Греческие символы

μ_f - эффективная вязкость пены

ρ_v - плотность паров воды

ρ_w - плотность воды

σ_o - коэффициент поверхностного натяжения углеводорода

$\sigma_{w/o}$ - коэффициент межфазного поверхностного натяжения углеводород-вода

σ_w - коэффициент поверхностного натяжения для воды

ω - скорость выброса реагирующей смеси при взрывном вскипании

ГЛАВА 2.4.

Латинские символы

D - диаметра лопасти мешалки

h - высота лопасти

L_w – скрытая теплота фазового перехода для воды

ΔP – разница между давлением пара в пузыре и окружающей среде в момент взрывного вскипания жидкости

r_o – радиус углеводородной капли

S – скорость распространения пламени в пене

S_b – общая скорость горения пены

$\tilde{S}_b$ – максимальная общая скорость горения пены, соответствующая полному испарению капель горючего в зоне прогрева пламени

T_s – температура насыщения для воды

Греческие символы

ε – кратность пены

ρ_v – плотность паров воды

ρ_w – плотность воды

σ_w – коэффициент поверхностного натяжения для воды

$\sigma_{w/o}$ – коэффициент межфазного поверхностного натяжения углеводород/вода

ω - частоты оборотов мешалки

Глава 2.5.

B_w – число переноса

c – теплоемкость газо-капельной смеси

E – коэффициент выхода капли углеводорода на межфазную поверхность

E_a – эффективная энергия активации

G_w – массовая скорость испарения капли воды

J_c – массовая скорость горения частицы древесного угля

L_w – скрытая теплота фазового перехода для воды

N_c – число частиц древесного угля в единице объема пены

N_w – число капель воды в единице объема

N_b – численная плотность центров нуклеации

Q – теплота сгорания топлива

Q_c – теплота горения торрефицированной биомассы

q – поток тепла из фронта пламени в область продуктов горения

R – универсальная газовая постоянная

r_w – средний радиус для капель воды

S – скорость пламени в пене

S_L – ламинарная скорость пламени

T_0 – начальная температура

T_b – максимальная температура пламени

T'_b – температура во фронте пламени

ΔT_b – разница между температурой во фронте пламени и начальной температурой

ΔT_{ex} – перегрев жидкости в момент ее взрывного вскипания

Z – предэкспоненциальный множитель

Греческие символы

λ – коэффициент теплопроводности газа

ρ_w – плотность воды

ρ – плотность газо-капельной смеси

χ_l – коэффициент температуропроводности воды

Глава 2.6.

Латинские символы

a_0 – концентрация лимитирующего компонента

C_f	скорость звука в пене
E	энергия, выделяемая при горении газа в пузыре
E_k	кинетическая энергия жидкости
k	волновое число
M	молекулярная масса
P	давление в ударной волне
P_0	начальное давление в пузыре
P_b	текущее давление внутри пузыря
P_{lim}	предельное давление в пузыре
P_∞	внешнее давление, воздействующее на пузырь
Q	теплотворная способность горючей смеси
R_0	начальный радиус пузыря
R_b	радиус пузыря
R_g	универсальная газовая постоянная
R_L	радиус жидкости в пене в расчете на один пузырь
R_{lim}	предельный радиус пузыря
$\dot{R}$	скорость роста пузыря
$\ddot{R}$	ускорение пузыря
t	время
t_c	время схлопывания пузыря
T_*	температура воспламенения
T_{lim}	предельная температура в пузыре
u	скорость ударной волны
u_D	скорость детонационной волны
u_{CJ}	детонационная скорость ЧЖ
W_b	работа, совершаемая над пузырем
W_l	работа, совершаемая над жидкостью
x	координата

Греческие символы

γ	удельная теплоемкость для водород-кислородной смеси
γ_p	удельная теплоемкость для продуктов горения
μ_l	динамическая вязкость жидкости
ν_f	кинематическая вязкость пены
ρ	текущее значение плотности пены
ρ_l	плотность жидкости
ρ_0	начальная плотность газа внутри пузыря
ρ_f	начальная плотность пены
σ	коэффициент поверхностного натяжения
u	скорость двухфазной смеси
u_f	фазовая скорость
ω	частота

Глава 2.7.*Латинские символы*

a_0	концентрация лимитирующего компонента
c_p	скорость звука в продуктах сгорания
E	энергия, выделяемая при горении газа в пузыре
L	характерный линейный размер
Q	теплотворная способность горючей смеси
R_0	начальный радиус пузыря
t	время
u	скорость распространения ударной волны
u_D	скорость распространения детонационной волны
u_n	нормальная скорость пламени
x	координата

Греческие символы

δ толщина фронта пламени

ν кинематическая вязкость двухфазной смеси

ρ_o плотность газа внутри пузыря

ρ_f плотность пены

Публикации по теме диссертации

1. Kichatov B., Korshunov A., Gubernov V., Kiverin A., Yakovenko I. Combustion of heptane-in-water emulsion foamed with hydrogen-oxygen mixture // *Fuel Processing Technology* – 2020. V.198, P.106230.
2. Korshunov A., Kichatov B., Sudakov V., Kolobov A., Gubernov V., Golubkov A., Libet P.A., Kireynov A., Yurchenko S.O. Hygroscopic property of biofuel obtained by torrefaction of wood in a quiescent layer of bentonite // *Fuel* – 2020. V. 282, P.118766.
3. Korshunov A., Kichatov B., Sudakov V., Kolobov A., Gubernov V., Kiverin A. Torrefaction of wood in a quiescent layer of talc // *Energy & Fuels* – 2020. V.34(4), P.4660-4669.
4. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Yakovenko I., Gubernov V., Khomik S.V., Medvedev S.P. Detonation in the hydrogen-oxygen microfoam on the aqueous base // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2019. V.44(59), P.31567-31578.
5. Leontiev A., Kichatov B., Korshunov A., Melnikova K., Yakovenko I., Gubernov V. Torrefaction of biomass in a quiescent mineral layer: Influence of mineral filler type // *Fuel* – 2019. V.255, P.115740.
6. Korshunov A., Kichatov B., Melnikova K., Gubernov V., Yakovenko I., Kiverin A., Golubkov A. Pyrolysis characteristics of biomass torrefied in a quiescent mineral layer // *Energy* – 2019. V.187, P.116015.
7. 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* – 2019. V.186, P.25-34.
8. Yakovenko I.S., Kiverin A.D., Korshunov A.M., Kichatov B.V. Combustion limits of foamed emulsions with high water content // *Technical Physics Letters* - 2019. V.45, P.1241-1244.
9. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A. Combustion of foamed emulsion with a high content of water // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. V.37, P.3417-3424.

10. Leontiev A., Kichatov B., Korshunov A., Gubernov V., Kiverin A., Medvetskaya N., Melnikova K., The effect of an inhibitor on the torrefaction of pellets inside a quiescent layer of bentonite clay // *Biomass and Bioenergy* – 2019. V.130, P.105381.
11. Kichatov B.V. Korshunov A.M., Kiverin A.D., Korshunova E.E., Combustion of foamed emulsion containing biochar microparticles: Foam as a medium for incomplete hydrocarbons oxidation // *Journal of Physics: Conference Series* – 2019. V.1147. P.012042.
12. Korshunov A., Experimental study of foamed emulsion combustion: Effects of oxygen, dichloroethane and glycerol concentrations // *Nonequilibrium processes. Vol. 2. Fundamentals of combustion*. Eds. S. M. Frolov and A. I. Lanshin. Moscow: TORUS PRESS. - 2018 P.99-110. ISBN 978-5-94588-247-8.
13. Leontiev A., Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Medvetskaya N., Melnikova K. Oxidative torrefaction of briquetted birch shavings in the bentonite // *Energy* – 2018. V.165, P.303-313.
14. Leontiev A., Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Zaichenko V., Sytchev G., Melnikova K., Oxidative torrefaction of pine pellets in the quiescent layer of mineral filler // *Fuel Processing Technology* – 2018. V.182. P.113-122.
15. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Ivanov M. Effect of ultrasonic emulsification on the combustion of foamed emulsions // *Fuel Processing Technology* - 2018. V.169, P.178-190.
16. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Saveliev A. The role of explosive boiling in the process of foamed emulsion combustion // *International Journal of Heat and Mass Transfer* - 2018. V.119, P.199-207.
17. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A. Combustion of the foamed emulsion containing biochar microparticles // *Fuel* – 2018. V.228, P.164-174.
18. Кичатов Б.В., Коршунов А.М., Киверин А.Д., Коршунова Е.Е. Медленный режим распространения пламени в горючей вспененной эмульсии // *Горение и Взрыв* – 2018. Т.11, N.2, С.99-107.
19. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Foamed emulsion - Fuel on the base of water-saturated oils // *Fuel* – 2017. V.203, P.261-268.

20. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Experimental study of foamed emulsion combustion: Influence of solid microparticles, glycerol and surfactant // *Fuel Processing Technology* – 2017. V.166, P.77-85.
21. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Combustion of hydrogen-oxygen microfoam on the water base // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2017. V.42, P.16866-16876.
22. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Combustion of foamed emulsions in the quenching/reignition regime // *Energy & Fuels* – 2017. V.31(7), P.7572–7581.
23. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Methods for regulation of flame speed in the foamed emulsion // *Combustion Science and Technology* – 2017. V.189, P.2095-2114.
24. Kichatov B.V., Korshunov A.M., Son K., Son E. Combustion of emulsion-based foam // *Combustion and Flame* – 2016. V.172, P.162-172.
25. Kichatov B.V., Korshunov A.M. Development of an extrusion die with rollers for foaming polymers // *Polymer Engineering & Science* – 2015. V.55, P.2256-2269.
26. Kichatov B.V., Korshunov A.M. An extrusion die with rollers for foaming polymers // *Polymer Engineering & Science* – 2014. V.54, P.96-109.
27. Кичатов Б.В., Коршунов А.М. Нуклеация газовых пузырей при вспенивании полиэтилена высокого давления экструзионным методом // *Теоретические основы химической технологии* – 2005. Т.39, N.6. С.682-692.
28. Кичатов Б.В., Коршунов А.М., Ассорова П.В. Гранулометрический состав продукта суспензионной полимеризации // *Теоретические основы химической технологии* – 2003. Т.37, N.3. С.331-334.
29. Кичатов Б.В., Коршунов А.М., Бойко И.В., Ассорова П.В. Влияние формы лопастей мешалки на размер капель при перемешивании взаимно нерастворимых жидкостей // *Теоретические основы химической технологии* – 2003. Т.37, N.1. С.21-26.

Монография

1. Леонтьев А.И., Кичатов Б.В., Коршунов А.М. Горение Вспененных Эмульсий // Издатель: Российская академия наук, Москва, 2017.

Публикации по теме диссертации в сборниках конференций:

- Кичатов Б.В., Коршунов А.М. Формирование сферических полимерных частиц в процессе суспензионной полимеризации // XII Школе – семинаре молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева “Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках” (г. Санкт – Петербург, 2001). С. 108-111.

- Кичатов Б.В., Коршунов А.М. Экспериментальное исследование влияния частоты оборотов мешалки при суспензионной полимеризации на гранулометрический состав полимерных частиц // Теплофизика процессов горения и охраны окружающей среды. Рыбинск – Москва. 2001 г. С.30.

- Кичатов Б.В., Коршунов А.М., Елаев А.Б. Рост газовых пузырей при экструзионном вспенивании полиэтилена // Третья Российская Национальная Конференция по Теплообмену. г. Москва. 2002, С.20.

- Коршунов А.М., Котыхов В.Н. Методика исследования волн в полимерных средах // VIII Международный Симпозиум молодых ученых, аспирантов и студентов “Техника экологически чистых производств в XXI веке: Проблемы и Перспективы”. г. Москва. 2004, С.8.

- Коршунов А.М. Озонабезопасная экструзионная установка // V Всероссийская выставка научно – технического творчества молодежи. г. Москва. 2005. С.35.

- Коршунов А.М. Озонабезопасная технология получения пористых теплоизоляционных материалов экструзионным методом // “Экологические

проблемы индустриальных мегаполисов”. Труды II –й международной научно-практической конференции. г. Москва. 2005. С.204-206.

- Кичатов Б.В., Коршунов А.М., Проблемы зарождения и слияния пузырей в процессе экструзионного вспенивания полимеров // XX Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева “Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках” 24 - 29 мая, 2015, г. Звенигород, Россия.

- Кичатов Б.В., Коршунов А.М., Топливо на основе водонасыщенных углеводородов – вспененная эмульсия. Воспламенение, распространение пламени и погасание // Юбилейная конференция Национального комитета РАН по тепло- и массообмену «Фундаментальные и прикладные проблемы тепломассообмена» XXI Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках» 22–26 мая 2017 г., Санкт-Петербург, Россия, С19., 2017.

- Кичатов Б.В., Коршунов А.М., Киверин А.Д., Иванов М.Ф. Классификация режимов горения вспененной эмульсии // Сборник докладов V Минского Международного коллоквиума по физике ударных волн, горения и детонации в г. Минске в Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. Труды, С.79-82, 2017.

- Сон Э.Е., Кичатов Б.В., Коршунов А.М., Горение и детонация вспененных эмульсий // Комплексная безопасность и физическая защита. VI Мемориальный семинар профессора Б.Е. Гельфанда: XIII Международная научно- практическая конференция. Санкт-Петербург, 24–26 октября 2017 года, Санкт- Петербургский университет ГПС МЧС России, С.9., 2017.

- Коршунов А.М., Горение вспененной эмульсии // Всероссийская конференция молодых учёных-механиков, Сочи, 5-15 сентября 2017 г. С.76.

- Kichatov B.V., Korshunov A.M., Kiverin A.D., Ivanov M.F., Combustion of Hydrocarbons-based Foamed Emulsions // Proceedings of Fourteenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2017) 2017, P.188.

- Кичатов Б.В., Коршунов А.М., Динамика горения пенных топлив // Приглашенная лекция в рамках Международных научных семинаров «Фундаментальные и прикладные проблемы фотоники и физики конденсированного состояния». Лаборатория Терагерцовая Техника НОЦ «Фотоникаи ИК-техника» МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 16.11.2017.

- Kichatov B. V., Korshunov A. M., Kiverin A. D., Korshunova E. E., Combustion of foamed emulsion containing biochar microparticles: foam as a medium for incomplete hydrocarbons oxidation // XXXIII International Conference on Equations of State for Matter March 1-6, 2018, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, - 2018. P.66.

- Korshunov A.M., Experimental study of foamed emulsion combustion: Effects of oxygen, dichloroethane and glycerol concentrations // EIGHTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM (The International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena) October 1-5, 2018 Sochi, Russia.

- Kiverin A., Kichatov B., Korshunov A., Yakovenko I., Deflagration-to-detonation transition in foamed emulsion bubbled with hydrogen-oxygen mixture // Proceedings of Fifteenth International Conference on Flow Dynamics, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai, Japan – 2018. P. 350-351, OS2-69.

- Кичатов Б. В., Коршунов А. М., Киверин А. Д., Коршунова Е. Е., Медленный режим распространения пламени в горючей вспененной эмульсии // Отдел горения и взрыва ИХФ РАН Ежегодная научная конференция отдела горения и взрыва Москва, 7-9 февраля 2018 г.

- Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Yakovenko I., Experimental and numerical study of flame propagation in heptane-based foamed emulsion // Proceedings

of Fifteenth International Conference on Flow Dynamics, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai, Japan. – 2018. P. 252-253, OS2-20.

- Kiverin A., Yakovenko I., Kichatov B., Korshunov A., Numerical model of the combustible foamed emulsion // 37 International symposium on combustion 29 July – 3 August, Dublin, Ireland. 2018, 1P206.

- Коршунов А.М., Голубков А.Д., Коршунова Е.Е., Горение вспененной эмульсионно-суспензионной смеси на основе изооктана и частиц древесного угля // Всероссийская конференция молодых ученых-механиков (YSM-2018) Сочи, «Буревестник» МГУ, 4-14 сентября 2018. С.101.

- Kiverin A., Yakovenko I., Korshunov A., Kichatov B. Flame acceleration and transition to detonation in hydrogen-based microfoams and foamed emulsions // 17th International Conference on Numerical Combustion May 6-8, 2019 - Aachen, Germany. P.76.

- Kichatov B., Kiverin A., Korshunov A., Yakovenko I. Flame acceleration in the hydrogen-based microfoam // 27th ICDERS – July 28th - August 2nd, 2019 – Beijing, China. P.1-6.

- Кичатов Б.В., Коршунов А.М., Киверин А.Д., Детонация в водородо-кислородной микропене // XVI Всероссийский семинар с международным участием “Динамика Многофазных Сред”, Институт Теоретической и Прикладной Механики им. С.А. Христиановича СО РАН, 30 сентября – 5 октября. Новосибирск 2019. С.85-86.

- Кичатов Б.В., Коршунов А.М., Киверин А.Д., Медведев С.П., Хомик С.В., Яковенко И.С. Ускорение пламени и переход горения в детонацию в водородных микропенах // VI Минском международном colloquium по физике ударных волн, горению и детонации. Минск, Беларусь, 11.11-14.11. 2019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Список использованных источников во Введении:

1. Andrieux S., Quell A., Stubenrauch C., Drenckhan W. Liquid foam templating – A route to tailor-made polymer foams // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2018. V.256, P.276-290.
2. Tammaro D., Maio E.D. Early bubble coalescence in thermoplastic foaming // *Materials Letters* - 2018. V.228, P.459-462.
3. Tabatabaei A., Barzegari M.R., Mark L.H., Park C.B. Visualization of polypropylene's strain-induced crystallization under the influence of supercritical CO₂ in extrusion // *Polymer* – 2017. V.122, P.312-322.
4. Rizvi A., Tabatabaei A., Vahedi P., Mahmood S.H., Park C.B. Non-crosslinked thermoplastic reticulated polymer foams from crystallization-induced structural heterogeneities // *Polymer* – 2018. V.135, P.185-192.
5. Reignier J., Gendron R. Mechanical anisotropy of PS/CO₂ microcellular foam sheet prepared by foaming extrusion // *Journal of Cellular Plastics* – 2018. V.54, P.87-101.
6. Nofar M., Tabatabaei A., Sojoudiasli H., Park C.B., Carreau P.J., Heuzey M.-C., Kamal M.R. Mechanical and bead foaming behavior of PLA-PBAT and PLA-PBSA blends with different morphologies // *European Polymer Journal* – 2017. V.90, P.231-244.
7. Morl M., Steinlein C., Kreger K., Schmidt H.-W., Altstadt V. Improved compression properties of polypropylene extrusion foams by supramolecular additives // *Journal of Cellular Plastics* - 2018. V.54, P.483-498.
8. Mosleh Y., Bosche K.V., Depreitere B., Sloten J.V., Verpoest I., Ivens J. Effect of polymer foam anisotropy on energy absorption during combined shear-compression loading // *Journal of Cellular Plastics* – 2018. V.54, P 597-613.

9. Liu S., Eijkelenkamp R., Duvigneau J., Vancso G.J. Silica assisted nucleation of polymer foam cells with nanoscopic dimensions: Impact of particle size, line tension and surface functionality // *ACS Applied Materials Interfaces* – 2017. V.9(43), P.37929-37940.
10. Jia Y., Bai S., Park C.B., Wang Q. Effect of boric acid on the foaming properties and cell structure of PVA foam prepared by supercritical-CO₂ thermoplastic extrusion foaming // *Industrial Engineering Chemistry Research* – 2017. V.56(23), P.6655-6663.
11. Duborper C., Samuel C., Akue-Asseko A.-C., Loux C., Lacrampe M.-F., Krawczak P. Design of biobased poly(butylene succinate) foams by single-screw extrusion: Identification of relevant rheological parameters controlling foam morphologies // *Polymer Engineering and Science (Special Issue: Special Issue on Polymers, Processing and Mold-making Innovations)* – 2018. V.58, P.503-512.
12. Chauvet M., Sauceau M., Baillon F., Fages J. Mastering the structure of PLA foams made with extrusion assisted by supercritical CO₂ // *Journal Applied Polymer Science* - 2017. V.134, P.45067.
13. Gama B.A., Bogetti T.A., Fink B.K., Yu C.-J., Claar T.D., Eifert H.H., Gillespie J.W. Aluminum foam integral armor: a new dimension in armor design // *Composite Structures* – 2001. V.52, P.381-395.
14. Andersen M., Sharafat S., Ghoniem N. Thermo-mechanical analysis of a micro-engineered tungsten-foam armored IFE FW // *Fusion Engineering and Design* – 2006. V.81, P.1639-1645.
15. Marx J., Portanova M., Rabiei A. A study on blast and fragment resistance of composite metal foams through experimental and modeling approaches // *Composite Structures* – 2018. V.194, P.652-661.
16. Pugh R.J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming // *Advances in Colloid and Interface Science* – 1996. V.64, P.67-142.

17. Denkov N.D. Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams // *Langmuir* – 2004. V.20, P.9463-9505.
18. Зельдович Я.Б. Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики – 1945. T.12, C.525.
19. Blander M., Katz J.L. Bubble nucleation in liquids // *American Institute of Chemical Engineers (AIChE J.)* – 1975. V.21, P.833-848.
20. Kagan Y. The kinetics of boiling of a pure liquid // *Russian Journal of Physical Chemistry* – 1960. V.34, P.42-48.
21. Prud'homme R.K., Gregory W.J., Andres R.P. Homogeneous nucleation temperatures for concentrated polystyrene/benzene solutions // *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium* – 1985. V.72, P.263-275.
22. Kichatov B.V., Korshunov A.M. Development of an extrusion die with rollers for foaming polymers // *Polymer Engineering & Science* – 2015. V.55, P.2256-2269.
23. Han X., Zeng C., Lee L.J., Koelling K.W., Tomasko D.L. Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO₂ // *Polymer Engineering & Science* – 2003. V.43, P.1261-1275.
24. Han J.H., Han C.D. A study of bubble nucleation in a mixture of molten polymer and volatile liquid in a shear flow field // *Polymer Engineering & Science* – 1988. V.28, P.1616-1627.
25. Lee S.-T. Shear effects on thermoplastic foam nucleation // *Polymer Engineering & Science* – 1993. V.33, P.418-422.
26. Tatibouët J., Gendron R. A study of strain-induced nucleation in thermoplastic foam extrusion // *Journal of Cellular Plastics* – 2004. V.40, P.27-44.
27. Chen L., Wang X., Straff R., Blizzard K., Chen L., Wang X., Straff R., Blizzard K. Shear stress nucleation in microcellular foaming process // *Polymer Engineering & Science* – 2002. V.42, P.1151-1158.

28. Zhu W., Zhou N., Wu H. Multiplex shear stress-induced nucleation in dynamic microcellular foaming process // Polymer Engineering & Science – 2006. V.46, P.1728-1738.
29. Fox F.E., Herzfeld K.F. Gas bubbles with organic skin as cavitation nuclei // The Journal of the Acoustical Society of America – 1954. V.26, P.984-989.
30. Park C.B., Baldwin D.F., Suh N.P. Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers // Polymer Engineering & Science – 1995. V.35, P.432-440.
31. Han X., Koelling K.W., Tomasko D.L., Lee L.E. Continuous microcellular polystyrene foam extrusion with supercritical CO₂ // Polymer Engineering & Science – 2002. V.2, P.2094-2106.
32. Xu X., Park C.B., Xu D., Pop-Iliev R. Effects of die geometry on cell nucleation of PS foams blown with CO₂ // Polymer Engineering & Science – 2003. V.43, P.1378-1390.
33. Naguib H.E., Park C.B., Lee P.C. Effect of talc content on the volume expansion ratio of extruded PP foams // Journal of Cellular Plastics – 2003. V.39, P.499-511.
34. Бледных Е.И., Скрипов В.П. Нуклеация газовых пузырьков в стеклообразных полиметилметакрилате и поликарбонате // Коллоидный Журнал – 1996. Т.58, С.19.
35. Brostow W., Ed. Performance of Plastics // Hanser Publishers, Munich, 2001.
36. Han C.D. Analysis of the performance of cooling extruders in thermoplastic foam extrusion // Polymer Engineering & Science – 1988. V.28, P.1227-1239.
37. Throne J.L. Thermoplastic Foam Extrusion: An Introduction // Hanser Publishers, Munich, 2004.
38. van Spronsen J., van Luijtelaar J.P.H., Stoop A., Scheper J.C., de Vries T.J., Kroon M.C. Development of a multiple-hole die for the production of single large

blocks of low-density polystyrene using carbon dioxide as a blowing agent // *Polymer Engineering & Science* – 2011. V.51, P.2328-2334.

39. Kichatov B.V., Korshunov A.M. An extrusion die with rollers for foaming polymers // *Polymer Engineering & Science* – 2014. V.54, P.96-109.

40. Klempner D., Sendjarevic V. *Handbook of Polymeric Foams and Foams Technology* // 2nd ed., Hanser Publishers, Minich, 2004.

41. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Foamed emulsion - Fuel on the base of water-saturated oils // *Fuel* – 2017. V.203, P.261-268.

42. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Experimental study of foamed emulsion combustion: Influence of solid microparticles, glycerol and surfactant // *Fuel Processing Technology* – 2017. V.166, P.77-85.

43. Kichatov B., Korshunov A., Son K., Son E. Combustion of emulsion-based foam // *Combustion and Flame* – 2016. V.172, P.162-172.

44. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Ivanov M. Effect of ultrasonic emulsification on the combustion of foamed emulsions // *Fuel Processing Technology* – 2018. V.169, P.178-190.

45. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Methods for regulation of flame speed in the foamed emulsion // *Combustion Science and Technology* - 2017. V.189, P.2095-2114.

46. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Combustion of foamed emulsions in the quenching/reignition regime // *Energy Fuels* – 2017. V.31(7), P.7572-7581.

47. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Saveliev A. The role of explosive boiling in the process of foamed emulsion combustion // *International Journal of Heat and Mass Transfer* – 2018. V.119, P.199-207.

48. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Combustion of the foamed emulsion containing biochar microparticles // *Fuel* – 2018. V.228, P.164-174.

49. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A. Combustion of foamed emulsion with a high content of water // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. V.37, P.3417-3424.
50. Kichatov B.V. Korshunov A.M., Kiverin A.D., Korshunova E.E., Combustion of foamed emulsion containing biochar microparticles: Foam as a medium for incomplete hydrocarbons oxidation // *Journal of Physics: Conference Series* – 2019. V.1147. 012042.
51. Yakovenko I.S., Kiverin A.D., Korshunov A.M., Kichatov B.V. Combustion limits of foamed emulsions with high water content // *Technical Physics Letters* - 2019. V.45, P.1241-1244.
52. 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* – 2019. V.186, P.25-34.
53. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Yakovenko I., Gubernov V., Khomik S.V., Medvedev S.P. Detonation in the hydrogen-oxygen microfoam on the aqueous base // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2019. V.44(59), P.31567-31578.
54. Kichatov B., Korshunov A., Gubernov V., Kiverin A., Yakovenko I. Combustion of heptane-in-water emulsion foamed with hydrogen-oxygen mixture // *Fuel Processing Technology* – 2020. V.198, P.106230.
55. Koczó K., Lobo L.A., Wasan D.T. Effect of oil on foam stability: aqueous foams stabilized by emulsions // *Journal of Colloid and Interface Science* – 1992. V.150(2), P.492-506.
56. Salonen A., Langevin D., Perrin P. Light and temperature bi-responsive emulsion foams // *Soft Matter* – 2010. V.6(21), P.5308-5311.
57. Oh S.H., Han J.G., Kim J.-M. Long-term stability of hydrogen nanobubble fuel // *Fuel* – 2015. V.158, P.399-404.

58. Oh S.H., Yoon S.H., Song H., Han J.G., Kim J.-M. Effect of hydrogen nanobubble addition on combustion characteristics of gasoline engine // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2013. V.38, P.14849-14853.

59. Qin B., Jia Y., Lu Y., Li Y., Wang D., Chenl C. Micro fly-ash particles stabilized Pickering foams and its combustion-retardant characteristics // *Fuel* – 2015. V.154, P.174-180.

60. Graham W.M., Condon R.H., Carmichael R.H., D'Ambra I., Patterson H.K., Linn L.J., Hernandez Jr, F.J. Oil carbon entered the coastal planktonic food web during the Deepwater Horizon oil spill // *Environmental Research Letters* – 2010. V.5, P.045301.

61. Lytle D.A., Peckarsky B.L. Spatial and temporal impacts of a diesel fuel spill on stream invertebrates // *Freshwater Biology* – 2001. V.46, P.693-704.

62. Novo-Corti I., González-Laxe F., Pociovalisteanu D.-M. The economic analysis of maritime catastrophes in sensitive areas: the assessment and calculation of damages in the environment and population's way of life // *Journal of Cleaner Production* – 2015. V.107, P. 267-278.

63. Soto-Oñate D., Caballero G. Oil spills, governance and institutional performance: The 1992 regime of liability and compensation for oil pollution damage // *Journal of Cleaner Production* – 2017. V.166, P. 299-311.

64. Prendergast D.P., Gschwend P.M. Assessing the performance and cost of oil spill remediation technologies // *Journal of Cleaner Production* – 2014. V.78, P.233-242.

65. Doshi B., Repo E., Heiskanen J.P., Sirviö J.A., Sillanpää M. Sodium salt of oleoyl carboxymethyl chitosan: A sustainable adsorbent in the oil spill treatment // *Journal of Cleaner Production* – 2018. V.170, P.339-350.

66. Rakowska J., Radwan K., Porycka B., Prochaska K. Experimental study on surface activity of surfactants on their ability to cleaning oil contaminations // *Journal of Cleaner Production* – 2017. V.144, P.437-447.

67. Cojocaru C., Macoveanu M., Cretescu I. Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: Application of artificial neural network modeling // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2011. V.384, P.675-684.

68. Calcagnile P., Fragouli D., Bayer I.S., Anyfantis G.C., Martiradonna L., Cozzoli P.D., Cingolani R., Athanassiou A. Magnetically driven floating foams for the removal of oil contaminants from water // *ACS Nano* – 2012. V.6(6), P.5413-5419.

69. Yi F., Axelbaum R.L. Oxy-combustion of low-volatility liquid fuel with high water content // *Energy Fuels* – 2015. V.29(2), P.1137-1142.

70. Albin E., Nawroth H., Göke S., D'Angelo Y., Paschereit C.O. Experimental investigation of burning velocities of ultra-wet methane–air–steam mixtures // *Fuel Processing Technology* – 2013. V.107, P. 27-35.

Список использованных источников в Главе 1.1:

1. Klempner D., Sendjarevic V. *Handbook of Polymeric Foams and Foams Technology* // 2nd ed., Hanser Publishers, Munich, 2004.

2. Trone J.L. *Thermoplastic Foam Extrusion: An Introduction* // Hanser Publisher, Munich, 2004.

3. Lee S.-T. ed., *Foam Extrusion – Principles and Practice* // Technomic Publishing Co., Lancaster, 2004.

4. Kichatov B.V., Korshunov A.M. Nucleation of gas bubbles in extrusion foaming of high-pressure polyethylene // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* – 2005. V.39, P.643-652.

5. Han J.H., Han C.D. A study of bubble nucleation in a mixture of molten polymer and volatile liquid in a shear flow field // *Polymer Engineering & Science* – 1988. V.28, P.1616-1627.
6. Sahnonue A., Tatibouët J., Gendron R., Hamel A., Piché L. Application of ultrasonic sensors in the study of physical foaming agents for foam extrusion // *Journal of Cellular Plastics* – 2001. V.37, P.429-454.
7. Shimoda M., Tsujimura I., Tanigaki M., Ohshima M. Polymeric foaming simulation for extrusion processes // *Journal of Cellular Plastics* – 2001. V.37, P.517-536.
8. Скрипов В.П., Супиков М.К. Изменение прочности полиметилметакрилата при насыщении двуокисью углерода под большим давлением // *Механика полимеров* – 1971. №.2, С.243.
9. Xu X., Park C.B., Xu D. Pop-Iliev R. Effects of die geometry on cell nucleation of PS foams blown with CO₂ // *Polymer Engineering & Science* – 2003. V.43, P. 1378-1390.
10. Han X., Zeng C., Lee L.J., Koelling K.W. Tomasko D.L. Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO₂ // *Polymer Engineering & Science* – 2003. V.43, P.1261-1275.
11. Park C.B., Baldwin D.F., Suh N.P. Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers // *Polymer Engineering & Science* – 1995. V.35, P.432-440.
12. Lee S.-T. Shear effects on thermoplastic foam nucleation // *Polymer Engineering & Science* – 1993. V.33, P.418-422.
13. Chen L., Wang X., Straff R., Blizard K. Shear stress nucleation in microcellular foaming process // *Polymer Engineering & Science* – 2002. V.42, P.1151-1158.

14. Tatibouet J., Gendron R. A study of strain-induced nucleation in thermoplastic foam extrusion // Journal of Cellular Plastics – 2004. V.40, P.27-44.
15. Zhu W., Zhou N., Wu H. Multiplex shear stress-induced nucleation in dynamic microcellular foaming process // Polymer Engineering & Science – 2006. V.46, P.1728-1738.
16. Baldwin D.F., Park C.B., Suh N.P. An extrusion system for the processing of microcellular polymer sheets: Shaping and cell growth control // Polymer Engineering & Science – 1996. V.36, P.1425-1435.
17. Park C.B., Behravesch A.H., Venter R.D. Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂ // Polymer Engineering & Science – 1998. V.38, P.1812-1823.
18. Spitael P., Macosko C.W. Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming // Polymer Engineering & Science – 2004. V.44, P.2090-2100.
19. Kichatov B.V., Korshunov A.M. An extrusion die with rollers for foaming polymers // Polymer Engineering & Science – 2014. V.54, P.96-109.
20. Rauwendal C. Polymer Extrusion // fourth ed., Hanser Publishers, Munich, 2001.
21. Kagan Y. The kinetics of boiling of a pure liquid // Russian Journal of Physical Chemistry – 1960. V.34, P.42-48.
22. Лежнин С.И., Прибатурин Н.А., Сорокин А.Л. Влияние вязкости на образование пузырьков при декопрессии водонасыщенной магмы // Прикладная механика и техническая физика - 2005. Т.46, №1, С.21-28.
23. Лившиц Е.М. Питаевский Л.П. Физическая Кинетика // издание 2-е, Физматлит, Москва, 2002.
24. Левич В.Г. Физико- Химическая Гидродинамика // издание 2-е, Физмалит, Москва, 1959.

Список использованных источников в Главе 1.2:

25. White J.L., Potente H. Eds., Screw Extrusion // Hanser Publishers, Munich, 2003.
26. Rauwendal C. Polymer Extrusion // fourth ed., Hanser Publishers, Munich, 2001.
27. Kichatov B.V., Korshunov A.M. An extrusion die with rollers for foaming polymers // Polymer Engineering & Science – 2014. V.54, P.96-109.
28. Kichatov B.V., Korshunov A.M. Development of an extrusion die with rollers for foaming polymers // Polymer Engineering & Science - 2015. V.55(10) P.2256-2269.
29. Han C.D., Ma C.-Y. Rheological properties of mixtures of molten polymer and fluorocarbon blowing agent. I. Mixtures of low-density polyethylene and fluorocarbon blowing agent // Journal of Applied Polymer Science – 1983. V.28, P.831-850.
30. Han C.D., Ma C.-Y. Rheological properties of mixtures of molten polymer and fluorocarbon blowing agent. II. Mixtures of polystyrene and fluorocarbon blowing agent // Journal of Applied Polymer Science – 1983. V.28, P.851-860.
31. Hendriks S., Hopmann C., Zepnik S. Extrusion foaming of thermoplastic cellulose acetate sheets with HFO-1234ze and co-blowing agents // Polymer Engineering & Science (Special Issue: Thermoplastic Engineering) – 2018. V.58, P.E182-E188.
32. Wang K., Pang Y., Wu F., Zhai W., Zheng W. Cell nucleation in dominating formation of bimodal cell structure in polypropylene/polystyrene blend foams prepared via continuous extrusion with supercritical CO₂ // The Journal of Supercritical Fluids – 2016. V.110, P.65-74.
33. Fan C., Wan C., Gao F., Huang C., Xi Z., Xu Z., Zhao L., Liu T. Extrusion foaming of poly(ethylene terephthalate) with carbon dioxide based on rheology analysis // Journal of Cellular Plastics - 2016. V.52, P.277-298.

34. Pang Y., Wang S., Wu M., Liu W., Wu F., Lee P.C., Zheng W. Kinetics study of oil sorption with open-cell polypropylene/polyolefin elastomer blend foams prepared via continuous extrusion foaming // *Polymers for Advanced Technologies* – 2018.V.29, P.1313-1321.

35. Tabatabaei A., Park C.B. In-situ visualization of PLA crystallization and crystal effects on foaming in extrusion // *European Polymer Journal* – 2017. V.96, P.505-519.

36. Peng X.-F., Liu L.-Y., Chen B.-Y., Mi H.-Y., Jing X. A novel online visualization system for observing polymer extrusion foaming // *Polymer Testing* – 2016. V.52, P.225-233.

37. Wang M., Xie L., Qian B., Ma Y., Zhou N. Extrusion foaming behavior of a polypropylene/nanoclay microcellular foam // *Journal Applied Polymer Science* – 2016. V.133, P.44094.

Список использованных источников в Главе 2.1:

1. Замащиков В.В., Бабкин В.С., Тихомолов Е.М., Голубушкин Л.Ж., Софилканич О.Л., Канн Б., Шрейбер И.Р. Экспериментальные исследования горения водогорючих пен // *Физика горения и взрыва* - 1988. Т.4, С.35-38.

2. Замащиков В.В., Какуткина Н.А. Экспериментальные исследования закономерностей горения водоосновных пен, заполненных горючими газами // *Физика горения и взрыва* – 1993. Т.2, С.15-21.

3. Babkin V.S., Kakutkina N.A., Zamaschikov V.V. Characteristics of water-base foam combustion // *Symposium (International) on Combustion* – 1994. V.25(1), P.1627-1634.

4. Замащиков В.В., Какуткина Н.А. Влияние межфазного теплообмена на скорость горения пен // *Физика горения и взрыва* – 1994. Т.6, С.52-61.

5. Какуткина Н.А., Замашников В.В. Динамика горения пен // Физика горения и взрыва – 1995. Т.5, С.17-22.
6. Kichatov B., Korshunov A., Son K., Son E. Combustion of emulsion-based foam // Combustion and Flame – 2016. V172, P.162-172.
7. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Foamed emulsion - Fuel on the base of water-saturated oils // Fuel – 2017. V.203, P.261-268.
8. Pugh R.J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming // Advances in Colloid and Interface Science – 1996. V.64, P.67-142.
9. Denkov N.D. Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams // Langmuir – 2004. V.20, P.9463-9505.
10. Salonen A., Lhermerout R., Rio E., Langevin D., Saint-Jalmes A. Dual gas and oil dispersions in water: production and stability of foamulsion // Soft Matter – 2012. V.8, P.699-706.
11. Koczko K., Lobo L.A., Wasan D.T. Effect of oil on foam stability: aqueous foams stabilized by emulsions // Journal of Colloid and Interface Science – 1992. V.150(2), P.492-506.
12. Salonen A., Langevin D., Perrin P. Light and temperature bi-responsive emulsion foams // Soft Matter – 2010. V.6(21), P.5308-5311.
13. Aveyard R., Binks B.P., Fletcher P.D., Peck T.-G., Garrett P.R. Entry and spreading of alkane drops at the air/surfactant solution interface in relation to foam and soap film stability // Journal of the Chemical Society – 1993. V.89, P.4313-4321.
14. Ross S. Inhibition of foaming. II. A mechanism for the rupture of liquid films by antifoam agents // Journal of Physical and Colloid Chemistry – 1950. V.54, P.429-436.
15. Williams F.A. Combustion Theory // Benjamin/Cummings, Mehlo Park, CA, 1985.
16. Aggarwal S.K. Single droplet ignition: theoretical analyses and experimental findings // Progress in Energy and Combustion Science – 2014. V.45, P.79-107.

17. Zeldovich Ya.B., Barenblat G.I., Librovich V.B., Makhviladze G.M. Mathematical Theory of Combustion and Explosion // Consultants Bureau, New York, 1985.
18. Annamalai K., Ryan W. Interactive processes in gasification and combustion. Part I: liquid drop arrays and clouds // Progress in Energy and Combustion Science – 1992. V.18, P.221-295.
19. Spalding D.B. Combustion and Mass Transfer // Pergamon Press, London, 1979.
20. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Ivanov M. Effect of ultrasonic emulsification on the combustion of foamed emulsions // Fuel Processing Technology – 2018. V.169, P.178-190.
21. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Methods for regulation of flame speed in the foamed emulsion // Combustion Science and Technology – 2017. V.189, P.2095-2114.
22. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Combustion of foamed emulsions in the quenching/reignition regime // Energy Fuels – 2017. V.31(7), P.7572-7581.
23. Ciccarelli G., Dorofeev S. Flame acceleration and transition to detonation in ducts // Progress in Energy and Combustion Science – 2008. V.34, P. 499–550.
24. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A. Combustion of foamed emulsion with a high content of water // Proceedings of the Combustion Institute – 2019. V.37, P.3417-3424.
25. de Krasinski J.S. Some aspects of the fluid dynamics of liquid-air foams of high dryness fraction // Progress in Aerospace Sciences – 1993. V.29. P.125–163.
26. Blander M., Katz J.L. Bubble nucleation in liquids // American Institute of Chemical Engineers (AIChE J.) – 1975. V.21, P.833–848.
27. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Saveliev A. The role of explosive boiling in the process of foamed emulsion combustion // International Journal of Heat and Mass Transfer – 2018. V.119, P.199-207.

28. Javed I., Baek S.W., Waheed K. Evaporation characteristics of heptane droplets with the addition of aluminum nanoparticles at elevated temperatures // *Combustion and Flame* – 2013. V.160, P.170-183.
29. Glushkov D.O., Shabardin D.P., Strizhak P.A., Vershinina K.Y. Influence of organic coal-water fuel composition on the characteristics of sustainable droplet ignition // *Fuel Processing Technology* – 2016. V.143, P.60–68.
30. Leite L.F.T., Lage P.L.C. Modeling of emulsion droplet vaporization and combustion including microexplosion analysis // *Combustion Science and Technology* – 2000. V.157, P.213–242.
31. Tarlet D., Bellettre J., Tazerout M., Rahmouni C. Prediction of micro-explosion delay of emulsified fuel droplets // *International Journal of Thermal Sciences* – 2009. V.48, P.449–460.
32. Marrone N.J., Kennedy I.M., Dryer F.L. Internal phase size effects on combustion of emulsions // *Combustion Science and Technology* – 1983. V.33, P.299–307.
33. Fu W.B., Hou L.Y., Wang L., Ma F.H. A unified model for the micro-explosion of emulsified droplets of oil and water // *Fuel Processing Technology* – 2002. V.79, P.107–119.
34. Wang C.-H., Chen J.-T. An experimental investigation of the burning characteristics of water-oil emulsion // *International Communications in Heat and Mass Transfer* – 1996. V.23, P.823–834.
35. Avedisian C.T., Glassman I. Superheating and boiling of water in hydrocarbons at high pressures // *International Journal of Heat and Mass Transfer* – 1981. V.24, P.695–706.

Список использованных источников в Главе 2.2:

1. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A. Combustion of foamed emulsion with a high content of water // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. V.37, P.3417-3424.

2. Williams F.A. Combustion Theory // Benjamin/Cummings, Mehlo Park, CA, 1985.
3. Denkov N.D. Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams // *Langmuir* – 2004. V.20, P.9463-9505.
4. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Experimental study of foamed emulsion combustion: Influence of solid microparticles, glycerol and surfactant // *Fuel Processing Technology* – 2017. V.166, P.77-85.
5. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Ivanov M. Effect of ultrasonic emulsification on the combustion of foamed emulsions // *Fuel Processing Technology* – 2018. V.169, P.178-190.
6. Leite L.F.T., Lage P.L.C. Modeling of emulsion droplet vaporization and combustion including microexplosion analysis // *Combustion Science and Technology* – 2000. V.157, P.213–242.
7. Tarlet D., Bellettre J., Tazerout M., Rahmouni C. Prediction of micro-explosion delay of emulsified fuel droplets // *International Journal of Thermal Sciences* – 2009. V.48, P.449–460.
8. Fu Z., Liu M., Xu J., Wang Q., Fan Z. Stabilization of water-in-octane nanoemulsion. Part I: Stabilized by mixed surfactant systems // *Fuel* – 2010. V.89, P.2838–2843.
9. Marrone N.J., Kennedy I.M., Dryer F.L. Internal phase size effects on combustion of emulsions // *Combustion Science and Technology* – 1983. V.33, P.299–307.
10. Fu W.B., Hou L.Y., Wang L., Ma F.H. A unified model for the micro-explosion of emulsified droplets of oil and water // *Fuel Processing Technology* – 2002. V.79, P.107–119.
11. Wang C.-H., Chen J.-T. An experimental investigation of the burning characteristics of water-oil emulsion // *International Communications in Heat and Mass Transfer* – 1996. V.23, P.823–834.

12. Avedisian C.T., Glassman I. Superheating and boiling of water in hydrocarbons at high pressures // *International Journal of Heat and Mass Transfer* – 1981. V.24, P.695–706.
13. Mura E., Josset C., Loubar K., Huchet G., Bellettre J. Effect of dispersed water droplet size in microexplosion phenomenon for water in oil emulsion // *Atomization and Sprays* – 2010. V.20(9), P.791–799.
14. Kuznetsov G.V., Piskunov M.V., Strizhak P.A. Evaporation, boiling and explosive breakup of heterogeneous droplet in a high-temperature gas // *International Journal of Heat and Mass Transfer* – 2016. V.92, P.360–369.
15. Jarvis T.J., Donohue M.D., Katz J.L. Bubble nucleation mechanisms of liquid droplets superheated in other liquids // *Journal of Colloid and Interface Science* – 1975. V.50, P.359-368.
16. Morozumi Y., Saito Y. Effect of physical properties on microexplosion occurrence in water-in-oil emulsion droplets // *Energy Fuel* – 2010. V.24 (3), P.1854-1859.
17. Watanabe H., Suzuki Y., Harada T., Aoki H., Miura T. Development of a mathematical model for predicting water vapor mass generated in micro-explosion // *Energy* – 2011. V.36, P.4089-4096.
18. Khan M.Y., Karim Z.A.A., Aziz A.R.A., Heikal M.R., Crua C. Puffing and microexplosion behavior of water in pure diesel emulsion droplets during Leidenfrost effect // *Combustion Science and Technology* – 2017. V.189, P.1186-1197.
19. Attia A.M.A., Kulchitskiy A.R. Influence of the structure of water-in-fuel emulsion on diesel engine performance // *Fuel* – 2014. V.116, P.703-708.
20. Bidita B.S., Suraya A.R., Shazed M.A., Salleh M.A.M, Idris A. Influence of fuel additive in the formulation and combustion characteristics of water-in-diesel nanoemulsion fuel // *Energy Fuel* – 2014. V.28(6), P.4149-4161.
21. Skripov V.P. *Metastable Liquids* // Halsted Press, John Wiley & Sons, New York, 1974.

22. Fletcher N.H. Size effect in heterogeneous nucleation // The Journal of Chemical Physics – 1958. V.29, P.572-576.

23. Valiullin T.R., Egorov R.I., Strizhak P.A. Combustion of the waste-derived fuel compositions metallized by aluminium powder // Combustion and Flame – 2017. V.182, P.14-19.

Список использованных источников в Главе 2.3:

1. Ballester J.M., Fueyo N., Dopazo C. Detailed measurements in heavy oil and oil/water emulsion flames // Combustion Science and Technology – 1995. V.106, P.383–391.

2. Burgoyne J.H., Cohen L. The effect of drop size on flame propagation in liquid aerosols // Proceedings of the Royal Society of London. Series A – 1954. V.225, P. 375-392.

3. Glassman I., Yetter R.A., Glumac N.G. Combustion // 5th ed., Elsevier, San Diego, CA, USA, 2015.

4. Ju Y., Maruta K. Microscale combustion: Technology development and fundamental research // Progress in Energy and Combustion Science – 2011. V.37, P.669-715.

5. Kannan G.R., Anand R. Experimental investigation on diesel engine with diestrol-water micro emulsions // Energy – 2011. V.36, P.1680-1687.

6. Kufferath A., Ehrhardt K., Heyse C., Leuckel W. Continuous generation and air assisted atomization of fuel oil-water-emulsions // Combustion Science and Technology – 1999. V.143, P.17-26.

7. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Methods for regulation of flame speed in the foamed emulsion // Combustion Science and Technology – 2017. V.189, P.2095-2114.

8. Deng S., Zhou J. An experimental study of the effect of water content on combustion of coal tar/water emulsion droplets // *Energy* – 2011. V.36, P.6130-6137.
9. Ishida H., Iwama A. Ignition characteristics of gelled (O/W emulsified) hydrocarbon fuel pool // *Combustion Science and Technology* – 1984. V.36, P.51-64.
10. Jarvis T.J., Donohue M.D., Katz J.L. Bubble nucleation mechanisms of liquid droplets superheated in other liquids // *Journal of Colloid and Interface Science* – 1975. V.50, P.359–368.
11. Khan M.Y., Karim Z.A.A.K., Aziz A.R.A., Heikal M.R., Crua C. Puffing and microexplosion behavior of water in pure diesel emulsion droplets during Leidenfrost effect // *Combustion Science and Technology* – 2017. V.189, P.1186-1197.
12. Kichatov B., Korshunov A., Son K., Son E. Combustion of emulsion-based foam // *Combustion and Flame* – 2016. V.172, P.162-172.
13. Lee J.H., Knystautas R., Chan C.K. Turbulent flame propagation in obstacle-filled tubes // *Symposium (International) on Combustion* – 1985. V.20, P.1663-1672.
14. Pugh R.J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming // *Advances in Colloid and Interface Science* – 1996. V.64, P.67-142.
15. Salonen A., Lhermerout R., Rio E., Langevin D., Saint-Jalmes A. Dual gas and oil dispersions in water: production and stability of foamulsion // *Soft Matter* – 2012. V.8, P.699-706.
16. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Experimental study of foamed emulsion combustion: Influence of solid microparticles, glycerol and surfactant // *Fuel Processing Technology* – 2017. V.166, P.77-85.
17. Denkov N.D. Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams // *Langmuir* – 2004. V.20, P.9463-9505.
18. Watanabe H., Suzuki Y., Harada T., Matsushita Y., Aoki H., Miura T. An experimental investigation of the breakup characteristics of secondary atomization of emulsified fuel droplet // *Energy* – 2010. V.35, P.806-813.

19. Watanabe H., Suzuki Y., Harada T., Aoki H., Miura T. Development of a mathematical model for predicting water vapor mass generated in micro-explosion // *Energy* – 2011. V.36, P.4089-4096.
20. Sungur B., Topaloglu B., Ozcan H. Effects of nanoparticle additives to diesel on the combustion performance and emissions of a flame tube boiler // *Energy* – 2016. V.113, P.44-51.
21. Skripov V.P. *Metastable Liquids* // Halsted Press, John Wiley & Sons, New York, 1974.
22. Marrone N.J., Kennedy I.M., Dryer F.L. Internal phase size effects on combustion of emulsions // *Combustion Science and Technology* – 1983. V.33, P.299-307.
23. Lin C-Y., Chen L-W. Comparison of fuel properties and emission characteristics of two and three-phase emulsions prepared by ultrasonically vibrating and mechanically homogenizing emulsification methods // *Fuel* – 2008. V.87, P.2154-2161.
24. Leite L.F.T., Lage P.L.C. Modeling of emulsion droplet vaporization and combustion including microexplosion analysis // *Combustion Science and Technology* – 2000. V.157, P.213-242.
25. Law C.K. A model for the combustion of oil/water emulsion droplets // *Combustion Science and Technology* – 1977. V.17, P.29-38.
26. Zeldovich Y.B., Barenblat G.I., Librovich V.B., Makhviladze G.M. *Mathematical Theory of Combustion and Explosion* // Consultants Bureau, New York, 1985.
27. Zhu M., Zhang Z., Zhang Y., Liu P., Zhang D. An experimental investigation into the ignition and combustion characteristics of single droplets of biochar water slurry fuels in air // *Applied Energy* – 2017. V.185, P.2160-2167.
28. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Foamed emulsion - Fuel on the base of water-saturated oils // *Fuel* – 2017. V.203, P.261-268.

29. de Krasinski J.S. Some aspects of the fluid dynamics of liquid-air foams of high dryness fraction // *Progress in Aerospace Sciences* – 1993. V.29, P.125-163.

30. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Ivanov M. Effect of ultrasonic emulsification on the combustion of foamed emulsions // *Fuel Processing Technology* – 2018. V.169, P.178-190.

31. Graham W.M., Condon R.H., Carmichael R.H., D'Ambra I., Patterson H.K., Linn L.J., Hernandez Jr, F.J. Oil carbon entered the coastal planktonic food web during the Deepwater Horizon oil spill // *Environmental Research Letters* - 2010. V.5, P.045301.

32. Lytle D.A., Peckarsky B.L. Spatial and temporal impacts of a diesel fuel spill on stream invertebrates // *Freshwater Biology* - 2001. V.46, P.693-704.

33. Novo-Corti I., González-Laxe F., Pociovalisteanu D.-M. The economic analysis of maritime catastrophes in sensitive areas: the assessment and calculation of damages in the environment and population's way of life // *Journal of Cleaner Production* - 2015. V.107, P.267-278.

34. Soto-Oñate D., Caballero G. Oil spills, governance and institutional performance: The 1992 regime of liability and compensation for oil pollution damage // *Journal of Cleaner Production* - 2017. V.166, P.299-311.

35. Prendergast D.P., Gschwend P.M. Assessing the performance and cost of oil spill remediation technologies // *Journal of Cleaner Production* - 2014. V.78, P.233-242.

36. Doshi B., Repo E., Heiskanen J.P., Sirviö J.A., Sillanpää M. Sodium salt of oleoyl carboxymethyl chitosan: A sustainable adsorbent in the oil spill treatment // *Journal of Cleaner Production* - 2018. V.170, P.339-350.

37. Rakowska J., Radwan K., Porycka B., Prochaska K. Experimental study on surface activity of surfactants on their ability to cleaning oil contaminations // *Journal of Cleaner Production* - 2017. V.144, P.437-447.
38. Cojocaru C., Macoveanu M., Cretescu I. Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: Application of artificial neural network modeling // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* - 2011. V.384, P.675-684.
39. Calcagnile P., Fragouli D., Bayer I.S., Anyfantis G.C., Martiradonna L., Cozzoli P.D., Cingolani R., Athanassiou A. Magnetically driven floating foams for the removal of oil contaminants from water // *ACS Nano* - 2012. V.6(6), P.5413-5419.
40. Yi F., Axelbaum R.L. Oxy-combustion of low-volatility liquid fuel with high water content // *Energy & Fuels* - 2015. V.29(2), P.1137-1142.
41. Albin E., Nawroth H., Göke S., D'Angelo Y., Paschereit C.O. Experimental investigation of burning velocities of ultra-wet methane–air–steam mixtures // *Fuel Processing Technology* - 2013. V.107, P.27-35.
42. Zamashchikov V.V., Kakutkina N.A. Experimental studies of the combustion mechanism of water-base foam filled with fuel gases // *Combustion, Explosion, and Shock Waves* - 1993. V.29, P.142-147.
43. Babkin V.S., Kakutkina N.A., Zamaschikov V.V. Characteristics of water-base foam combustion // *Symposium (International) on Combustion* - 1994. V.25, P.1627-1634.

44. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Combustion of hydrogen-oxygen microfoam on the water base // International Journal of Hydrogen Energy – 2017. V.42, P.16866-16876.

45. Williams F.A. Combustion Theory // Benjamin Cummings, Mehlo Park, CA, 1985.

Список использованных источников в Главе 2.4:

1. Derkach S.R. Rheology of emulsions // Advances in Colloid and Interface Science – 2009. V.151, P.1–23.

2. Foudazi R., Qavi S., Masalova I., Malkin A.Ya. Physical chemistry of highly concentrated emulsions // Advances in Colloid and Interface Science – 2015. V.220, P.78–91.

3. Hoffmann H., Reger M. Emulsions with unique properties from proteins as emulsifiers // Advances in Colloid and Interface Science – 2014. V.205, P.94–104.

4. Hunter T.N., Pugh R.J., Franks G.V., Jameson G.J. The role of particles in stabilising foams and emulsions // Advances in Colloid and Interface Science – 2008. V.137, P.57–81.

5. Leong C.M., Gai Y., Tang S.K.Y. Internal flow in droplets within a concentrated emulsion flowing in a microchannel // Physics of Fluids – 2016. V.28, P.112001.

6. McClements D.J. Crystals and crystallization in oil-in-water emulsions: Implications for emulsion-based delivery systems // Advances in Colloid and Interface Science – 2012. V.174. P.1–30.

7. McClements D.J., Jafari S.M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2018. V.251, P.55–79.
8. Mishchuka N.A., Sanfeld A., Steinchen A. Interparticle interactions in concentrate water–oil emulsions // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2004. V.112, P.129–157.
9. Princen H.M., Kiss A.D. Rheology of foams and highly concentrated emulsions III. Static shear modulus // *Journal of Colloid and Interface Science* – 1986. V.112, P.427-437.
10. Pugh R.J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming // *Advances in Colloid and Interface Science* - 1996. V.64, P.167-142.
11. Tadros T. Viscoelastic properties of sterically stabilised emulsions and their stability // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2015. V.222, P.692–708.
12. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Ivanov M. Effect of ultrasonic emulsification on the combustion of foamed emulsions // *Fuel Processing Technology* – 2018. V.169, P.178-190.
13. Kichatov B.V., Korshunov A.M., Boiko I.V., Assorova P.V. Effect of impeller blade geometry on drop size in stirring of immiscible liquids // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* – 2003. V.37, P.19-24.
14. Ramisetty K.A., Pandit A.B., Gogate P.R. Ultrasound assisted preparation of emulsion of coconut oil in water: understanding the effect of operating parameters and comparison of reactor designs // *Chemical Engineering and Processing* – 2015. V.88, P.70-77.
15. Timko M.T., Marre S., Maag A.R. Formation and characterization of emulsions consisting of dense carbon dioxide and water: ultrasound // *The Journal of Supercritical Fluids* – 2016. V.109, P.51–60.

16. Lin C.-Y., Chen L.-W. Comparison of fuel properties and emission characteristics of two- and three-phase emulsions prepared by ultrasonically vibrating and mechanically homogenizing emulsification methods // *Fuel* -2008. V.87, P.2154–2161.
17. Kaci M., Meziani S., Arab-Tehrany E., Gillet G., Desjardins-Lavissee I., Desobry S. Emulsification by high frequency ultrasound using piezoelectric transducer: formation and stability of emulsifier free emulsion // *Ultrasonics Sonochemistry* – 2014. V.21, P.1010–1017.
18. Denkov N.D. Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams // *Langmuir* – 2004. V.20, P.9463-9505.
19. Watanabe H., Suzuki Y., Harada T., Aoki H., Miura T. Development of a mathematical model for predicting water vapor mass generated in micro-explosion // *Energy* – 2011. V.36, P.4089–4096.
20. Khan M.Y., Karim Z.A.A., Aziz A.R.A., Heikal M.R., Crua C. Puffing and microexplosion behavior of water in pure diesel emulsion droplets during Leidenfrost effect // *Combustion Science and Technology* – 2017. V.189, P.1186–1197.
21. Khan M.Y., Karim Z.A.A., Aziz A.R.A., Tan I.M. Experimental investigation of microexplosion occurrence in water in diesel emulsion droplets during the Leidenfrost effect // *Energy Fuel* – 2014. V.28(11), P.7079–7084.
22. Morozumi Y., Saito Y. Effect of physical properties on microexplosion occurrence in water-in-oil emulsion droplets // *Energy Fuel* – 2010. V.24(3), P.1854–1859.
23. Fu W.B., Hou L.Y., Wang L., Ma F.H. A unified model for the micro-explosion of emulsified droplets of oil and water // *Fuel Processing Technology* – 2002. V.79, P. 107–119.

24. Tarlet D., Bellettre J., Tazerout M., Rahmouni C. Prediction of micro-explosion delay of emulsified fuel droplets // *International Journal of Thermal Sciences* – 2009. V.48, P.449–460.

25. Marrone J.N., Kennedy I.M., Dryer F.L. Internal phase size effects on combustion of emulsions // *Combustion Science and Technology* – 1983. V.33, P.299–307.

26. Attia A.M.A., Kulchitskiy A.R. Influence of the structure of water-in-fuel emulsion on diesel engine performance // *Fuel* – 2014. V.116, P.703–708.

27. Bidita B.S., Suraya A.R., Shazed M.A., Mohd Salleh M.A., Idris A. Influence of fuel additive in the formulation and combustion characteristics of water-in-diesel nanoemulsion fuel // *Energy Fuel* – 2014. V.28(6), P.4149–4161.

28. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Foamed emulsion - Fuel on the base of water-saturated oils // *Fuel* – 2017. V.203, P.261-268.

29. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Experimental study of foamed emulsion combustion: Influence of solid microparticles, glycerol and surfactant // *Fuel Processing Technology* – 2017. V.166, P.77–85.

Список использованных источников в Главе 2.5:

1. Feng C., Wu H. Synergy on particulate matter emission during the combustion of biooil/biochar slurry (bioslurry) // *Fuel* – 2018. V.214, P.546–553.

2. Pereira C.C., Pinho C. Influence of particle fragmentation and non-sphericity on the determination of diffusive and kinetic fluidized bed biochar combustion data // *Fuel* – 2014. V.131, P.77–88.

3. Benter M.M., Gilmour I.A., Arnoux L. Biomass-oil slurry fuels: an investigation into their preparation and formulation // *Biomass & Bioenergy* - 1997. V.12, P.253–261.

4. Laesecke J., Ellis N., Kirchen P. Production, analysis and combustion characterization of biomass fast pyrolysis oil – biodiesel blends for use in diesel engines // *Fuel* – 2017. V.199, P.346–357.
5. Gao W., Zhang M., Wu H. Fuel properties and ageing of bioslurry prepared from glycerol/methanol/bio-oil blend and biochar // *Fuel* – 2016. V.176, P.72–77.
6. Liu P., Zhu M., Zhang Z., Leong Y.-K., Zhang Y., Zhang D. Rheological behaviour and stability characteristics of biochar-water slurry fuels: effect of biochar particle size and size distribution // *Fuel Processing Technology* – 2017. V.156, P.27–32.
7. Al-Amrousi F.A., Al-Sabagh A.M., Osman M.M. Physicochemical characterization of emulsion fuel from fuel oil-water-charcoal and surfactants // *Fuel* – 1996. V.75, P.1193–1198.
8. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A. Combustion of the foamed emulsion containing biochar microparticles // *Fuel* – 2018. V.228, P.164-174.
9. Leontiev A., Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Medvetskaya N., Melnikova K. Oxidative torrefaction of briquetted birch shavings in the bentonite // *Energy* – 2018. V.165, P.303-313.
10. Leontiev A., Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Zaichenko V., Sytchev G., Melnikova K., Oxidative torrefaction of pine pellets in the quiescent layer of mineral filler // *Fuel Processing Technology* – 2018. V.182. P.113-122.
11. Leontiev A., Kichatov B., Korshunov A., Melnikova K., Yakovenko I., Gubernov V. Torrefaction of biomass in a quiescent mineral layer: Influence of mineral filler type // *Fuel* – 2019. V.255, P.115740.
12. Korshunov A., Kichatov B., Melnikova K., Gubernov V., Yakovenko I., Kiverin A., Golubkov A. Pyrolysis characteristics of biomass torrefied in a quiescent mineral layer // *Energy* – 2019. V.187, P.116015.

13. Leontiev A., Kichatov B., Korshunov A., Gubernov V., Kiverin A., Medvetskaya N., Melnikova K., The effect of an inhibitor on the torrefaction of pellets inside a quiescent layer of bentonite clay // Biomass and Bioenergy – 2019. V.130, P.105381.
14. Korshunov A., Kichatov B., Sudakov V., Kolobov A., Gubernov V., Golubkov A., Libet P.A., Kireynov A., Yurchenko S.O. Hygroscopic property of biofuel obtained by torrefaction of wood in a quiescent layer of bentonite // Fuel – 2020. V. 282, P.118766.
15. Korshunov A., Kichatov B., Sudakov V., Kolobov A., Gubernov V., Kiverin A. Torrefaction of wood in a quiescent layer of talc // Energy & Fuels – 2020. V.34(4), P.4660-4669.
16. Denkov N.D. Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams // Langmuir – 2004. V.20(22), P.9463–9505.
17. Kichatov B., Korshunov A., Son K., Son E. Combustion of emulsion-based foam. Combustion and Flame – 2016. V.172, P.162–172.
18. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Foamed emulsion – fuel on the base of water-saturated oils // Fuel – 2017. V.203, P.261–268.
19. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Methods for regulation of flame speed in the foamed emulsion // Combustion Science and Technology – 2017. V.189, P.2095–2114.
20. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Experimental study of foamed emulsion combustion: influence of solid microparticles, glycerol and surfactant Fuel Processing Technology – 2017. V.166, P.77–85.
21. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Combustion of foamed emulsions in the quenching/reignition regime // Energy & Fuels – 2017. V.31(7), P.7572–7581.

22. Yao S.C., Manwani P. Burning of suspended coal-water slurry droplet with oil as combustion additive // *Combustion and Flame* – 1986. V.66, P.87–89.
23. Kijo-Kleczkowska A. Combustion of coal–water suspensions // *Fuel* – 2011. V.90, P.865–877.
24. Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Simultaneous ignition of several droplets of coal–water slurry containing petrochemicals in oxidizer flow // *Fuel Processing Technology* – 2016. V.152, P.22–33.
25. Graeser P., Schiemann M. Emissivity of burning bituminous coal char particles – burnout effects // *Fuel* – 2017. V.196, P.336–343.
26. Померанцев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Д.Б., Конович М.Н., Корчунов Ю.Н., Рундыгин Ю.А., Шагалова С.Л., Шестаков С.М. Основы практической теории горения // Энергоатомиздат, Ленинград, 1986.
27. Spalding D.B. Combustion and mass transfer // Pergamon Press, London, 1979.
28. Blander M., Katz J.L. Bubble nucleation in liquids // *American Institute of Chemical Engineers (AIChE J.)* – 1975. V.21, P.833–848.
29. Jarvis T.J., Donohue M.D., Katz J.L. Bubble nucleation mechanisms of liquid droplets superheated in other liquids // *Journal of Colloid and Interface Science* – 1975. V.50, P.359–368.
30. Zeldovich Y.B., Barenblat G.I., Librovich V.B., Makhviladze G.M. Mathematical theory of combustion and explosion // Consultants Bureau, New York, 1985.

Список использованных источников в Главе 2.6:

1. Pinaev A.V., Kochetkov I.I. Bubble detonation as a self-sustained solitary wave with energy release // *Combustion, Explosion, and Shock Waves* – 2007. V.43(6), P.717-723.

2. Borisov A.A., Sharypov O.V. Self-maintained solitary waves in nonequilibrium media // Combustion, Explosion and Shock Waves – 1993. V.29, P.490-496.
3. Gimaltdinov I.K., Kucher A.M. Detonation waves in a multicomponent bubble liquid // High Temperature – 2014. V.52, P.411-416.
4. Trotsyuk A.V., Fomin P.A. Model of bubble detonation // Combustion, Explosion and Shock Waves – 1992. V.28, P.439-445.
5. Shagapov V.Sh., Gimaltdinov I.K., Bayazitova A.R., Spevak D.S. Propagation of detonation waves along a tubular bubble cluster in liquid // High Temperature – 2009. V.47, P.424-431.
6. Sychev A.I., Pinaev A.V. Self-sustaining detonation in liquids with bubbles of explosive gas // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics – 1986. V.27, P.119-123.
7. Pinaev A.V., Sychev A.I. Discovery and Study of Self-Sustaining Detonations in Liquid Fuel–Oxidizer Bubble Systems // Dokl. Akad. Nauk SSSR – 1986. V.290(3), P.611-615.
8. Pinaev A.V., Sychev A.I. Structure and properties of detonation in a liquid-gas bubble system // Combustion, Explosion, and Shock Waves – 1986. V.22(3), P.360-368.
9. Pinaev A.V., Sychev A.I. Effects of gas and liquid properties on detonation-wave parameters in liquid-bubble systems // Combustion, Explosion and Shock Waves – 1987. V.23, P.735-742.
10. Kochetkov I.I., Pinaev A.V. Shock and detonation waves generated by a wire explosion in liquids and bubbled media // Combustion, Explosion, and Shock Waves – 2012. V.48, P.236-244.

11. Pinaev A.V., Kochetkov I.I. Critical energy of bubble detonation wave initiation by a wire explosion // Combustion, Explosion, and Shock Waves – 2012. V.48, P.367-373.
12. Sychev A.I. Detonation in bubble media: the effect of initial pressure // Journal of Physics: Conference Series – 2020. V.1666, P.012052.
13. Kochetkov I.I., Pinaev A.V. Bubble detonation conditions // Combustion Explosion, and Shock Waves – 2007. V.43(2), P.198-203.
14. Kochetkov I.I., Pinaev A.V. Comparative characteristics of strong shock and detonation waves in bubble media by an electrical wire explosion // Shock Waves – 2013. V.23(2), P.139-152.
15. Kochetkov I.I., Pinaev A.V. Shock-wave processes in wire explosion in water and bubbly media // Combustion, Explosion, and Shock Waves – 2015. V.51(6), P.722-731.
16. Pinaev A.V., Kochetkov I.I. Calculation of the wave structure of bubble detonation taking into account the discrete arrangement of bubbles // Combustion, Explosion, and Shock Waves – 2008. V.44, P.478-487.
17. Sychev A.I. Detonation waves in multicomponent bubbly media // Combustion, Explosion and Shock Waves – 1993. V.29, P.104-110.
18. Sychev A.I. Energy limits for the existence of detonation waves in bubbly media // Combustion, Explosion and Shock Waves – 1994. V.30, P.86-90.
19. Sychev A.I. Reflection of a bubble-detonation wave from a rigid obstacle // Combustion, Explosion, and Shock Waves – 2000. V.36(3), P.384-389.
20. Sychev A.I. Passage of a bubble-detonation wave into a liquid // Combustion, Explosion, and Shock Waves – 2002. V.38(2), P.215-218.
21. Sychev A.I. Luminescence of bubble media in shock waves // Combustion, Explosion, and Shock Waves – 2003. V.39(2), P.218-225.

22. Sychev A.I. Transformation of shock waves at the interface of bubble media // Combustion, Explosion, and Shock Waves – 2006. V.42(2), P.210-216.
23. Sychev A.I. Detonation waves in bubble-drop media // Thermophysics and Aeromechanics – 2009. V.16(2), P.259-265.
24. Sychev A.I. Intense shock waves in bubble media // Technical Physics – 2010. V.55(6), P.783-788.
25. Sychev A.I. Shock waves in multi-component “liquid - gas bubbles - liquid drops” media // High Temperature – 2011. V.49(3), P.398-402.
26. Sychev A.I. Transformation of detonation waves at the interface between bubble media // Technical Physics – 2011. V.56(5), P.611-615.
27. Sychev A.I. Influence of the initial pressure in bubble media on the detonation wave parameters // Technical Physics – 2015. V.60(4), P.603-606.
28. Sychev A.I. Effect of the initial pressure of multicomponent bubble media on the characteristics of detonation waves // Technical Physics – 2016. V.61, P.654-658.
29. Sychev A.I. Collisions of detonation waves in bubbly media // Technical Physics – 2019. V.64(2), P.148-152.
30. Tukhvatullina R.R., Frolov S.M. Numerical simulation of shock and detonation waves in bubbly liquids // Shock Waves – 2020. V.30, P.263-271.
31. Zhdan S.A. Steady detonation in a bubbly medium // Combustion, Explosion, and Shock Waves - 2002. T.38(3), C.327-336.
32. Тесленко В.С., Дрожжин А.П., Медведев Р.Н. Моделирование перехода горения в детонацию в цилиндрических пузырях с негладкой границей // Теплофизика и аэромеханика – 2017. Т.24(6), С.949-954.

33. Minakov A.V., Shebeleva A.A., Strizhak P.A., Chernetskiy M.Yu., Volkov R.S. Study of the Weber number impact on secondary breakup of droplets of coal water slurries containing petrochemicals // *Fuel* – 2019. V.254, P.115606.
34. Nikolaou Z.M., Chen J.-Y., Swaminathan N. A 5-step reduced mechanism for combustion of CO/H₂/H₂O/CH₄/CO₂ mixtures with low hydrogen/methane and high H₂O content // *Combustion and Flame* – 2013. V.160, P.56-75.
35. Li Y., Sun R., Wu J., Wang Z., Wang M., Song Z. Effect of H₂O on char-nitrogen conversion during char-O₂/H₂O combustion under high-temperature entrained flow conditions // *Combustion and Flame* – 2019. V.207, P.391-405.
36. Xu H., Liu F., Sun S., Zhao Y., Meng S., Tang W. Effects of H₂O and CO₂ diluted oxidizer on the structure and shape of laminar coflow syngas diffusion flames // *Combustion and Flame* – 2017. V.177, P.67-78.
37. Dmitrienko M.A., Nyashina G.S., Strizhak P.A. Environmental indicators of the combustion of prospective coal water slurry containing petrochemicals // *Journal of Hazardous Materials* – 2017. V.338, P.148-159.
38. Kichatov B., Korshunov A., Son K., Son E. Combustion of emulsion-based foam // *Combustion and Flame* – 2016. V.172, P.162-172.
39. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A. Combustion of foamed emulsion with a high content of water // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. V.37, P.3417-3424.
40. Babkin V.S., Kakutkina N.A., Zamaschikov V.V. Characteristics of water-base foam combustion // *Symposium (International) on Combustion* – 1994. V.25, P.1627-1634 24.
41. Segev G., Hasson A., Siman M., Burcat A. Detonation waves through foam // *Symposium (International) on Combustion* – 1989. V.22, P.1751-1756.

42. Ciccarelli G., Dorofeev S. Flame acceleration and transition to detonation in ducts // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2008. V.34, P.499-5500.
43. Gelfand B.E., Frolov S.M., Nettleton M.A. Gaseous detonations - A selective review // *Progress in Energy and Combustion Science* – 1991. V.17, P.327-371.
44. Bengoechea S., Gray J.A.T., Reiss J., Moeck J.P., Paschereit O.C., Sesterhenn J. Detonation initiation in pipes with a single obstacle for mixtures of hydrogen and oxygen-enriched air // *Combustion and Flame* – 2018. V.198, P.290-304.
45. Kellenberger M., Ciccarelli G. Advancements on the propagation mechanism of a detonation wave in an obstructed channel // *Combustion and Flame* – 2018. V.191, P.195-209.
46. Rainsford G., Aulakh D.J.S., Ciccarelli G. Visualization of detonation propagation in a round tube equipped with repeating orifice plates // *Combustion and Flame* – 2018. V.198, P.205-221.
47. Wang L.-Q., Ma H.-H., Shen Z.-W., Pan J. Effects of bluffbodies on the propagation behaviors of gaseous detonation // *Combustion and Flame* – 2019. V.201, P.118-128.
48. Boulal S., Vidal P., Zitoun R., Matsumoto T., Matsuo A. Experimental investigation on detonation dynamics through a reactivity sink // *Combustion and Flame* – 2018. V.196, P.11-25.
49. Rankin B.A., Codoni J.R., Cho K.Y., Hoke J.L., Schauer F.R. Investigation of the structure of detonation waves in a non-premixed hydrogen–air rotating detonation engine using mid-infrared imaging // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. V.37, P.3479-3486.
50. Cai X., Liang J., Deiterding R., Mahmoudi Y., Sun M. Experimental and numerical investigations on propagating modes of detonations: Detonation wave/boundary layer interaction // *Combustion and Flame* – 2018. V.190, P.201-215.

51. Cao W., Gao D., Ng H.D., Lee J.H.S. Experimental investigation of near-limit gaseous detonations in small diameter spiral tubing // Proceedings of the Combustion Institute – 2019. V.37, P.3555-3563.
52. Chiquete C., Short M., Quirk J.J. The effect of curvature and confinement on gas-phase detonation cellular stability // Proceedings of the Combustion Institute – 2019. V.37, P.3565-3573.
53. Houim R.W., Taylor B.D. Detonation initiation from shock and material interface interactions in hydrogen-air mixtures // Proceedings of the Combustion Institute – 2019. V.37, P.3513-3520.
54. Li J., Ning J. Experimental and numerical studies on detonation reflections over cylindrical convex surfaces // Combustion and Flame – 2018. V.198, P.130-145.
55. Rodriguez V., Jourdain C., Vidal P., Zitoun R. An experimental evidence of steadily-rotating overdriven detonation // Combustion and Flame – 2019. V.202, P.132-142.
56. Dai P., Chen Z., Gan X. Autoignition and detonation development induced by a hot spot in fuel-lean and CO₂ diluted n-heptane/air mixtures // Combustion and Flame – 2019. V.201, P.208-214.
57. Wang C., Qian C., Liu J.N., Liberman M.A. Influence of chemical kinetics on detonation initiating by temperature gradients in methane/air // Combustion and Flame – 2018. V.197, P.400-415.
58. Xiao H., Oran E.S. Shock focusing and detonation initiation at a flame front // Combustion and Flame – 2019. V.203, P.397-406.
59. Saif M., Wang W., Pekalski A., Levin M., Radulescu M.I. Chapman–Jouguet deflagrations and their transition to detonation // Proceedings of the Combustion Institute – 2017. V.36, P.2771-2779.

60. Maxwell B., Pekalski A., Radulescu M. Modelling of the transition of a turbulent shock-flame complex to detonation using the linear eddy model // *Combustion and Flame* – 2018. V.192, P.340-357.
61. Maeda S., Fujisawa M., Ienaga S., Hirahara K., Obara T. Effect of sandpaper-like small wall roughness on deflagration-to-detonation transition in a hydrogen–oxygen mixture // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. V.37, P.3609-3616.
62. Koksharov A., Bykov V., Kagan L., Sivashinsky G. Deflagration-to-detonation transition in an unconfined space // *Combustion and Flame* – 2018. V.195, P.163-169.
63. Kiverin A.D., Yakovenko I.S. Ignition and detonation onset behind incident shock wave in the shock tube // *Combustion and Flame* – 2019. V.204, P.227-236.
64. Gray J.A.T., Lacoste D.A. Enhancement of the transition to detonation of a turbulent hydrogen–air flame by nanosecond repetitively pulsed plasma discharges // *Combustion and Flame* – 2019. V.199, P.258-266.
65. Goodwin G.B., Oran E.S. Premixed flame stability and transition to detonation in a supersonic combustor // *Combustion and Flame* – 2018. V.197, P.145-160.
66. Han W., Wang C., Law C.K. Pulsation in one-dimensional H_2 - O_2 detonation with detailed reaction mechanism // *Combustion and Flame* – 2019. V.200, P.242-261.
67. Xu H., Mi X., Kiyanda C.B., Ng H.D., Lee J.H.S., Yao C. The role of cellular instability on the critical tube diameter problem for unstable gaseous detonations // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. V.7, P.3545-3553.
68. Radulescu M.I. A detonation paradox: Why inviscid detonation simulations predict the incorrect trend for the role of instability in gaseous cellular detonations? // *Combustion and Flame* – 2018. V.195, P.151-162.

69. Yuan X., Zhou J., Mi X., Ng H.D. Numerical study of cellular detonation wave reflection over a cylindrical concave wedge // *Combustion and Flame* – 2019. V.202, P.179-194.
70. Uy K.C., Shi L., Wen C. Chemical reaction mechanism related vibrational nonequilibrium effect on the Zel'dovich –von Neumann–Döring (ZND) detonation model // *Combustion and Flame* – 2018. V.196, P.174-181.
71. Crane J., Shi X., Singh A.V., Tao Y., Wang H. Isolating the effect of induction length on detonation structure: Hydrogen–oxygen detonation promoted by ozone // *Combustion and Flame* – 2019. V.200, P.44-52.
72. Watanabe H., Matsuo A., Matsuoka K., Kawasaki A., Kasahara J. Numerical investigation on propagation behavior of gaseous detonation in water spray // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. V.37, P.3617-3626.
73. Han W., Kong W., Law C.K. Propagation and failure mechanism of cylindrical detonation in free space // *Combustion and Flame* – 2018. V.192, P.295-313.
74. Pan Z., Qi J., Pan J., Zhang P., Zhu Y., Gui M. Fabrication of a helical detonation channel: Effect of initial pressure on the detonation propagation modes of ethylene/oxygen mixtures // *Combustion and Flame* – 2018. V.192, P.1-9.
75. Schwinn K., Gejji R., Kan B., Sardeshmukh S., Heister S., Slabaugh C.D. Self-sustained, high-frequency detonation wave generation in a semi-bounded channel // *Combustion and Flame* – 2018. V.193, P.384-396.
76. Zhao T., Li X., Yan H. Metal catalyzed preparation of carbon nanomaterials by hydrogen–oxygen detonation method // *Combustion and Flame* – 2018. V.196, P108-115.
77. Hasegawa T., Fujiwara T. Detonation in oxyhydrogen bubbled liquids, *Symposium (International) on Combustion* – 1982. V.9, P.675-683.

78. Sychev A.I. Bubble detonation in polydisperse media, Combustion, Explosion, and Shock Waves (Engl. Transl.) – 1997. V.33, P.339-343.
79. Borisov A.A., Gelfand G.E., Kudinov V.M., Palamarchuk B.I., Stepanov V.V., Timofeev E.I., Khomik S.V. Shock waves in water foams // *Acta Astronautica* – 1978. V.5, P.1027-1033.
80. Medvedev S.P., Khomik S.V., Mikhalkin V.N., Ivantsov A.N., Agafonov G.L., Cherepanov A.A., Cherepanova T.T., Betev A.S. Mitigation of explosions of hydrogen–air mixtures using bulk materials and aqueous foam // *Journal of Physics: Conference Series* – 2018. V.946, P.012061.
81. Kann K.B. Sound waves in foams // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2005. V.263(1-3), P.315-319.
82. Mujica N., Fauve S. Sound velocity and absorption in a coarsening foam // *Physical Review E* – 2002. V.66, P.021404.
83. Nakoryakov V.E., Pokusaev B.G., Shreiber I.R. Wave propagation in gas–liquid media [English edition editor: Bergles AE]. Boca Raton, FL, CRC Press, 1993.
84. Kadomtsev B.B., Karpman V.I. Nonlinear waves, *Soviet Physics Uspekhi* – 1971. V.14, P.40-60.
85. Grieser F., Choi P.-K., Enomoto N., Harada H., Okitsu K., Yasui K. Sonochemistry and the Acoustic Bubble, in: K. Yasui (Eds.), Chapter 3 - Dynamics of Acoustic Bubbles, Elsevier, 2015, pp. 41-83.
86. Sedov L.I. Similarity and Dimensional Methods in Mechanics, Academic Press, Elsevier, 1959.
87. Alekseenko S.V., Nakoryakov V.E., Pokusaev B.G., Wave Flow of Liquid Films // Begel House, New York, 1994.

Список использованных источников в Главе 2.7:

1. Mondal P.K., Mandal B.K. A comprehensive review on the feasibility of using water emulsified diesel as a CI engine fuel // *Fuel* – 2019. V.237, P.937-960.
2. Zhu S., Hu B., Akehurst S., Copeland C., Lewi A., Yuan H., Kennedy I., Bernards J., Branney C. A review of water injection applied on the internal combustion engine // *Energy Conversion and Management* – 2019. V.184, P.139-158.
3. Pachiannan T., Zhong W., Rajkumar S., He Z., Leng X., Wang Q. A literature review of fuel effects on performance and emission characteristics of low-temperature combustion strategies // *Applied Energy* – 2019. V.251, P.113380.
4. He F., Li S., Yu X., Du Y., Zuo X., Dong W., Sun P., He L. Comparison study and synthetic evaluation of combined injection in a spark ignition engine with hydrogen-blended at lean burn condition // *Energy* – 2018. V.157, P.1053-1062.
5. Chen Z., Wang L., Zhang Q., Zhang X., Yang B., Zeng K. Effects of spark timing and methanol addition on combustion characteristics and emissions of dual-fuel engine fuelled with natural gas and methanol under lean-burn condition // *Energy Conversion and Management* – 2019. V.181, P.519-527.
6. Kim J., Kim K., Oh S. An assessment of the ultra-lean combustion direct-injection LPG (liquefied petroleum gas) engine for passenger-car applications under the FTP-75 mode // *Fuel Processing Technology* – 2016. V.154, P.219-226.
7. Lia H.-M., Li G.-X., Jiang Y.-H., Li L., Li F.-S. Flame stability and propagation characteristics for combustion in air for an equimolar mixture of hydrogen and carbon monoxide in turbulent conditions // *Energy* – 2018. V.157, P.76-86.
8. Jiménez C., Michaels D., Ghoniem A.F. Ultra-lean hydrogen-enriched oscillating flames behind a heat conducting bluff-body: Anomalous and normal blow-off // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. V.37, P.1843-1850.

9. Jithin E.V., Dinesh K., Mohammad A., Velamati R.K. Laminar burning velocity of n-butane/Hydrogen/Air mixtures at elevated temperatures // *Energy* – 2019. V.176, P.410-417.
10. Schlup J., Blanquart G. Validation of a mixture-averaged thermal diffusion model for premixed lean hydrogen flames // *Combustion Theory and Modelling* – 2018. V.22, P.264-290.
11. Yokev N., Greenberg J.B. Linear stability analysis of laminar premixed water-in-fuel emulsion spray flames // *Fuel* – 2018. V.222, P.733-74.
12. Yokev N., Greenberg J.B. Influence of micro-explosions on the stability of laminar premixed water-in-fuel emulsion spray flames // *Combustion Theory and Modelling* – 2019. V.23, P.310-336.
13. Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Simultaneous ignition of several droplets of coal–water slurry containing petrochemicals in oxidizer flow // *Fuel Processing Technology* – 2016. V.152, P.22-33.
14. Egorov R.I., Antonov D.V., Valiullin T.R., Strizhak P.A. The ignition dynamics of the water-filled fuel compositions // *Fuel Processing Technology* – 2018. V.174, P.26-32.
15. Glushkov D.O., Syrodoy S.V., Zhakharevich A.V., Strizhak P.A. Ignition of promising coal-water slurry containing petrochemicals: Analysis of key aspects // *Fuel Processing Technology* – 2016. V.148, P.224-235.
16. Glushkov D.O., Shabardin D.P., Strizhak P.A., Vershinina K.Yu. Influence of organic coal-water fuel composition on the characteristics of sustainable droplet ignition // *Fuel Processing Technology* – 2016. V.143, P.60-68.
17. Pinchuk V.A., Sharabura T.A., Kuzmin A.V. The effect of water phase content in coal-water fuel on regularities of the fuel ignition and combustion // *Fuel Processing Technology* – 2019. V.191, P.129-137.

18. Pinchuk V.A., Sharabura T.A., Kuzmin A.V. Improvement of coal-water fuel combustion characteristics by using of electromagnetic treatment // Fuel Processing Technology – 2017. V.167, P.61-68.
19. Vershinina K.Yu., Shlegel N.E., Strizhak P.A. Impact of environmentally attractive additives on the ignition delay times of slurry fuels: Experimental study // Fuel – 2019. V.238, P.275-288.
20. Wuethrich D., von Rotz B., Herrmann K., Boulouchos K. Spray, combustion and soot of water-in-fuel (n-dodecane) emulsions investigated in a constant volume combustion chamber part 1: influence of low water content // Fuel – 2019. V.236, P.912-927.
21. Morozumi Y., Saito Y. Effect of physical properties on microexplosion occurrence in water-in-oil emulsion droplets // Energy & Fuels – 2010. V.24(3), P.1854-1859.
22. Won J., Beak S.W., Kim H. Autoignition and combustion behaviour of emulsion droplet under elevated temperature and pressure conditions // Energy – 2018. V.163, P.800-810.
23. Anufriev I.S., Kopyev E.P. Diesel fuel combustion by spraying in a superheated steam jet // Fuel Processing Technology – 2019. V.192, P.154-169.
24. Anufriev I.S., Alekseenko S.V., Sharypov O.V., Kopyev E.P. Diesel fuel combustion in a direct-flow evaporative burner with superheated steam supply // Fuel – 2019. V.254, P.115723.
25. Park S., Woo S., Kim H., Lee K. Effect of diesel–water emulsified fuel on the NO_x and PM emissions of a diesel engine // Energy & Fuels – 2016. V.30(7), P.6070-6079.
26. Dhahad H.A., Chaichan M.T., Megaritis T. Performance, regulated and unregulated exhaust emission of a stationary compression ignition engine fueled by water-ULSD emulsion // Energy – 2019. V.181, P.1036-1050.

27. Ithnin A.M., Yahya W.J., Ahmad M.A., Ramlan N.A., Kadir H.A., Sidik N.A., Koga T. Emulsifier-free water-in-diesel emulsion fuel: its stability behaviour, engine performance and exhaust emission // *Fuel* – 2018. V.215, P.454-462.
28. Zhang Z., Jiaqiang E., Chen J., Zhu H., Zhao X., Han D., Zuo W., Peng Q., Gong J., Yin Z. Effects of low-level water addition on spray, combustion and emission characteristics of a medium speed diesel engine fueled with biodiesel fuel // *Fuel* – 2019. V.239, P.245-262.
29. Ismael M.A., Heikal M.R., Aziz A.R.A., Syah F., Zainal E.Z.A., Crua C. The effect of fuel injection equipment on the dispersed phase of water-in-diesel emulsions // *Applied Energy* – 2018. V.222, P.762-771.
30. Hassan H.A., Mamat R., Hagos F.Y. Reductions of particulate matter Emissions of a diesel engine fueled with oxygenated and emulsion fuels // *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* – 2019. V.13, P.764-777(14).
31. 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* – 2019. V.186, P.25-34.
32. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Ivanov M. Effect of ultrasonic emulsification on the combustion of foamed emulsions // *Fuel Processing Technology* – 2018. V.169, P.178-190.
33. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Foamed emulsion - Fuel on the base of water-saturated oils // *Fuel* – 2017. V.203, P.261-268.
34. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A. Combustion of the foamed emulsion containing biochar microparticles // *Fuel* – 2018. V.228, P.164-174.
35. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A. Combustion of foamed emulsion with a high content of water // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. V.37, P.3417-3424.

36. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Saveliev A. The role of explosive boiling in the process of foamed emulsion combustion // *International Journal of Heat and Mass Transfer* – 2018. V.119, P.199-207.
37. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Combustion of foamed emulsions in the quenching/reignition regime // *Energy Fuels* – 2017. V.31(7), P.7572-7581.
38. Kichatov B., Korshunov A., Kiverin A., Son E. Methods for regulation of flame speed in the foamed emulsion // *Combustion Science and Technology* – 2017. V.189, P.2095-2114.
39. Kichatov B., Korshunov A., Son K., Son E. Combustion of emulsion-based foam // *Combustion and Flame* – 2016. V.172, P.162-172.
40. Ueki Y., Yoshiie R., Naruse I., Matsuzaki S. Effect of hydrogen gas addition on combustion characteristics of pulverized coal // *Fuel Processing Technology* – 2017. V.161, P.289-294.
41. Li Y., Bi M., Li B., Zhou Y., Gao W. Effects of hydrogen and initial pressure on flame characteristics and explosion pressure of methane/hydrogen fuels // *Fuel* – 2018. V.233, P.269-282.
42. Salzano E., Pio G., Ricca A., Palma V. The effect of a hydrogen addition to the premixed flame structure of light alkanes // *Fuel* – 2018. V.234, P.1064-1070.
43. Li Y., Bi M., Huang L., Liu Q., Li B., Ma D., Gao W. Hydrogen cloud explosion evaluation under inert gas atmosphere // *Fuel Processing Technology* – 2018. V.180, P.96-104.
44. Köse H., Ciniviz M. An experimental investigation of effect on diesel engine performance and exhaust emissions of addition at dual fuel mode of hydrogen // *Fuel Processing Technology* – 2013. V.114, P.26-34.

45. Ju Y., Maruta K. Microscale combustion: technology development and fundamental research // Progress in Energy and Combustion Science – 2011. V.37, P.669-715.
46. Ciccarelli G., Dorofeev S. Flame acceleration and transition to detonation in ducts // Progress in Energy and Combustion Science – 2008. V.34, P.499-5500.
47. Schelkin K.I., Troshin Ya.K. Gas-dynamics of Combustion, Mono Book, Baltimore, 1965.
48. Ciccarelli G., Johansen C., Parravani M. Transition in the propagation mechanism during flame acceleration in porous media // Proceedings of the Combustion Institute – 2011. V.33, P.2273-2278.
49. Blander M., Katz J.L. Bubble nucleation in liquids // AIChE J. – 1975. V.21, P.833-848.
50. Mujica N., Fauve S. Sound velocity and absorption in a coarsening foam // Physical Review E – 2002. V.66, P.021404.
51. Grieser F., Choi P.-K., Enomoto N., Harada H., Okitsu K., Yasui K. Sonochemistry and the Acoustic Bubble, in: K. Yasui (Eds.), Chapter 3 - Dynamics of Acoustic Bubbles, Elsevier, 2015, pp. 41-83.
52. Sedov L.I. Similarity and Dimensional Methods in Mechanics, Academic Press, Elsevier, 1959.
53. Azatyan V.V., Prokopenko V.M., Chapysheva N.V., Abramov S.K. Difference in the mechanisms of the inhibition of hydrogen combustion in the deflagration and detonation modes // Russian Journal of Physical Chemistry B – 2018. V.12(1), P.103-107.
54. Emami S.D., Kasmani R.M., Hamid M.D., Hassan C.C.R., Mokhtar K.M. Kinetic and dynamic analysis of hydrogen-enrichment mixtures in combustor systems –

A review paper // Renewable and Sustainable Energy Reviews – 2016. V.62, P.1072-1082.

55. You Z., Li B., Wang H., Xie L. Water aerosol formation: Transient process induced by shock waves // Journal of Aerosol Science – 2017. V.106, P.100-110.