

Икс-спектроскопическое исследование строения водотопливной микроэмульсии для дизеля

© В.И. Веттегрень,¹ Р.И. Мамалимов,¹ В.Н. Ложкин,² В.А. Морозов,² О.В. Ложкина,² Ю.А. Пименов³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России,
196105 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский химико-технологический институт (университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 2 марта 2016 г.)

Методом инфракрасной спектроскопии исследовано строение микроэмульсии из поверхностно активного вещества (олеата аммония), капель воды с линейными размерами $1-3\ \mu\text{m}$ и дизельного топлива. Установлено, что в микроэмульсии молекулы олеата аммония диссоциированы на положительно заряженный ион NH_4^+ и отрицательно заряженный ион остальной части молекулы, который вступает в водородную связь с молекулами воды. Это способствует увеличению скорости испарения воды и приводит к более полному сгоранию дизельного топлива. В результате уменьшается концентрация экологически опасных оксидов азота и частицы сажи в отработавших газах дизельного двигателя.

Отработавшие газы автомобильного транспорта загрязняют атмосферный воздух городов и являются техногенной причиной изменения климата на нашей планете [1]. По данным Всемирной организации здравоохранения наибольшую угрозу для людей представляют выбросы с отработавшими газами дизельных двигателей оксидов азота (NO_x) и частиц сажи [1]. Первые являются продуктами окисления азота, содержащегося в воздухе и моторном топливе, а вторые — его неполного сгорания в цилиндрах двигателя [2].

Известно, что для ингибирования образования частиц сажи и оксидов азота во фронте пламени может применяться балластирование топлива водой в форме микроэмульсии [3–5]. Для стабилизации таких водотопливных микроэмульсий (ВТМЭ) при хранении применяются поверхностно активные вещества (ПАВ). Использование стабилизированных ВТМЭ приобретает особую актуальность в связи с ужесточением экологических требований к дизелям — IMO (Tier-3).

Обычно при приготовлении ВТМЭ ПАВ вводится в дизельное топливо [3], что не всегда удобно в условиях эксплуатации. Нами разработана новая технология формирования ВТМЭ [4], при которой ПАВ предварительно вводится в малый объем воды с образованием коллоидной системы, а затем перемешивается с дизельным топливом в специальном устройстве (виброкавитационном гомогенизаторе). Они получили название ВТМЭ обратного типа.

В последние годы нами предприняты попытки улучшить эксплуатационные характеристики таких ВТМЭ путем добавления новых ПАВ. Так, нами впервые были синтезированы ПАВ с названием АМФОРА на основе олеата натрия. Результаты исследования строения этих эмульсий описаны в [5]. В настоящей работе приводятся результаты исследования ВТМЭ обратного типа на ос-

нове олеата аммония. Это новый тип маслорастворимых ПАВ, отличительной особенностью которых является то, что в процессе направленного синтеза образуется равновесная смесь неионогенных (малополярных) и маслорастворимых ионогенных ПАВ (более полярных). Изменяя соотношение компонентов при синтезе, можно регулировать относительные количества неионогенных и ионогенных ПАВ, получаемых в смеси, а следовательно, общую степень полярности коллоидной жидкой системы.

В настоящей работе приводятся результаты исследования структуры нового ПАВ методом инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Методика эксперимента

Исследовалось строение следующих жидкостей: олеата аммония ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONH}_4$), содержащего 20% вес. воды, и образца, состоящего из смеси воды (30% вес.), дизельного топлива Diesel LK 3 (68% вес.) и олеата аммония (2% вес.). Размер капель воды в олеате аммония и дизельном топливе составлял $\sim 3\ \mu\text{m}$.

Исследуемые образцы помещали в кюветы с окошками из фтористого кальция, которые устанавливали в кюветное отделение фурье-спектрометра IR-21 „Prestige“ и записывали ИК-спектры поглощения.

Строение ПАВ и ВТМЭ

На рис. 1 представлен фрагмент ИК-спектра поглощения олеата аммония, содержащего 20% вес. воды, в области $1500-1800\ \text{cm}^{-1}$. В этой области наблюдаются

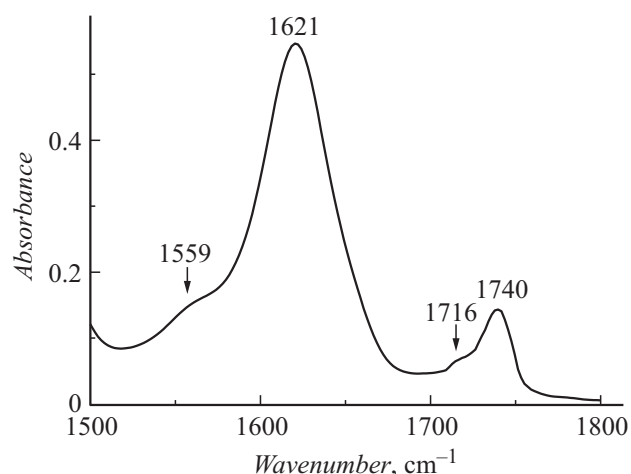


Рис. 1. Спектр поглощения олеата аммония в области $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$.

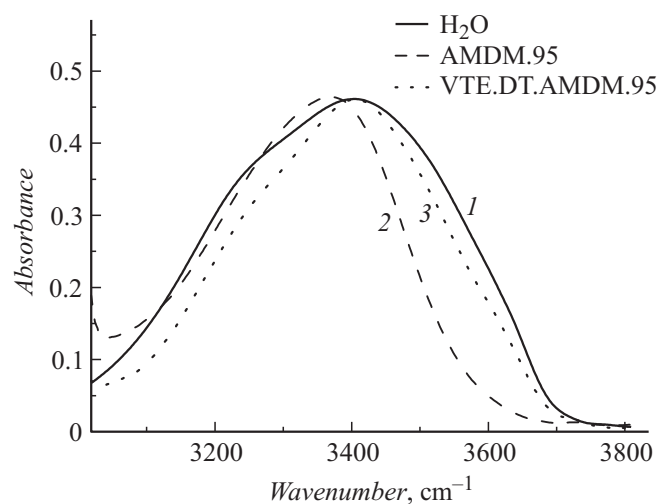


Рис. 2. Спектр поглощения воды: 1 — чистая, 2 — в олеате аммония, 3 — в ВТМЭ.

две интенсивных полосы 1620 и 1740 cm^{-1} . Они приписаны валентным колебаниям группировок — COO и $\text{C}=\text{O}$ -связей в олеате аммония [6]. На длинноволновом крыле видны слабые полосы — 1559 и 1716 cm^{-1} . Они приписаны колебаниям группировок COO^- и $\text{C}=\text{O}$ в ионе олеата аммония, связанного водородными связями с молекулами воды [6]. Существование этих полос показывает, что олеат аммония в воде диссоциирует на два иона: $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^-$ и NH_4^+ .

На рис. 2 приведена полоса поглощения, приписанная валентным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ -связей в молекулах воды, содержащейся в олеате аммония. Для сравнения на этом же рисунке приведена полоса поглощения чистой воды. Видно, в спектре воды волновое число максимума полосы смещается в сторону низких частот на $\sim 40\text{ cm}^{-1}$.

Известно [7,8], что при увеличении прочности водородных связей частота колебаний $\text{O}-\text{H}$ -связей уменьшается. Поэтому уменьшение волнового числа максимума

полосы означает, что прочность водородных связей между молекулами воды, содержащейся в олеате аммония, увеличивается. Такие молекулы располагаются в поверхностном слое каплей воды. В результате капли воды оказываются покрытыми „рубашкой“ из ионов олеата аммония. Одновременно ширина полосы (на половине величины поглощения в максимуме) уменьшается с 440 до 220 cm^{-1} . Это показывает, что разброс прочности водородных связей внутри каплей воды, окруженных олеатом аммония, уменьшается в ~ 2 раза. Как уже упоминалось, размер каплей воды составляет $\sim 3\text{ }\mu\text{m}$, а ее молекул — $\sim 0,276\text{ nm}$ [8], т.е. в 10^3 раз меньше. Следовательно, образование водородных связей между молекулами воды, расположенными на поверхности каплей, изменяет прочность водородных связей во всем их объеме на расстояниях, превышающих размер молекул в $\sim 10^3$ раз.

На рис. 2 показана полоса поглощения, приписанная валентным колебаниям молекул воды, в дизельном топливе. Из его рассмотрения следует, что в отличие от раствора воды в олеате аммония волновое число максимума полосы в спектрах чистой воды и воды в дизельном топливе совпадает. Ширина полосы в спектре топлива составляет $\sim 380\text{ cm}^{-1}$. Это показывает, что разброс прочности водородных связей внутри каплей воды в образце дизельного топлива меньше, чем в воде, но больше, чем в олеате аммония. Вероятно, эти эффекты вызваны диффузией молекул углеводородов дизельного топлива внутрь „рубашки“ из молекул олеата. В результате нарушается регулярное расположение молекул олеата аммония вокруг каплей, что приводит к увеличению разброса прочности водородных связей и появлению молекул воды слабо связанных между собой. Скорость испарения таких молекул в камерах сгорания дизелей должна возрастать, что должно приводить к локальным охлаждениям фронтальных участков пламени и более полному сгоранию дизельного топлива.

Поэтому ожидалось, что концентрация опасных веществ — NO_x и сажи в отработавших газах будет уменьшаться. Чтобы проверить эти выводы, были проведены стендовые испытания дизельного двигателя, использующего в качестве топлива ВТМЭ.

Влияние ВТМЭ на выброс NO_x и частиц сажи

Испытания выполнялись на дизельном двигателе воздушного охлаждения D 120 (2C10, 5/12, 0) общего конструкторского исполнения в соответствии с требованиями Правил № 49 Европейской Экономической Комиссии ООН-UNECE Regulation № 49 и технического регламента Евразийского Союза TR CU 018/2011.

Для измерения концентрации NO_x в отработавших газах использовали газоаналитическую систему модели gas GS-ASGA-T, а частиц сажи — опасиметр МК-3 фирмы „Hartridge“. Измерения показали, что при использовании ВТМЭ концентрация NO_x в отработавших газах уменьшается в 2–3 раза, а частиц сажи — от 2 до 4 раз.

Заключение

Под влиянием углеводородов, входящих в состав дизельного топлива, разброс прочности водородных связей внутри капель воды ВТМЭ, окруженных олеатом аммония, увеличивается. В условиях диффузионного сгорания это приводит к интенсивному испарению воды во фронте пламени и тем самым ингибированию процессов образования экологически опасных веществ оксидов азота и частиц сажи.

Список литературы

- [1] *Lozhkina O.V., Lozhkin V.N.* // *Transportation Res. (D)*. 2015. N 36. P. 178–189.
- [2] *Мельник Г.В.* // *Двигателестроение*. 2011. Т. 246. N 4. С. 48–56.
- [3] *Adkins P.* // *Fairplay Inter. Shipp. Weekly*. 1982. Vol. 281. P. 27–29.
- [4] *Пименов Ю.А.* Патент РФ № 2091145, опубликовано 27.09.1997.
- [5] *Ложкин В.Н., Веттегрень В.И., Морозов В.А., Пименов Ю.А., Мамалимов Р.И.* // *Природные и техногенные риски*. 2014. Т. 10. N 2. С. 30–33.
- [6] *Thistlethwaite P.J., Gee M.L., Wilson D.* // *Langmuir*. 1996. Vol. 12. P. 6487–6491.
- [7] *Pimentel G.C., McClellan A.L.* *The hydrogen bond*. San Francisco: W.H. Freeman, 1960. 475 p.
- [8] *Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I.* // *Mol. Phys.* 2003. Vol. 101. N 3. P. 459–468.
- [9] *Зацепина Г.Н.* *Физические свойства и структура воды*. М.: Изд-во МГУ. 1987. 172 с.