

УДК 62-791.2

Разработка методики лазерного экспресс контроля содержания воды в дизельных топливах

Мельников Д. М.^{1,*}, Якимова М. А.¹

^{*}Daenoor@gmail.com

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Эффективный экспресс контроль концентрации воды в дизельных топливах важно проводить непосредственно на местах их хранения и эксплуатации. Попадание воды в топливо может происходить по разным причинам, но всегда негативно сказывается на эффективности работы топливной системы. Данная работа посвящена разработке метода выявления содержания воды в жидких нефтепродуктах, в частности, дизельных топливах. Внимание уделяется также тому, чтобы посторонние примеси, которые могут попадать в материал в процессе эксплуатации, не влияли на показатели метода. Метод основан на изучении ослабления света веществом при его кристаллизации. Было проведено теоретическое моделирование ослабления лазерного излучения и затем сопоставлено с экспериментальным, что позволило выявить влияние посторонних факторов и определить граничные условия. Экспериментальное исследование выявило, что точность полученной методики находится в пределах 8 %, что является нормой для экспресс анализа. Метод может быть реализован в виде компактного прибора, позволяющего проводить контроль непосредственно на местах хранения и эксплуатации дизельных топлив.

Ключевые слова: экспресс анализ, дизельное топливо, кристаллизация, вода, лазер

Введение

Одной из важных задач обеспечения безопасности работы двигателей внутреннего сгорания является контроль содержания воды в топливах. Вода в топливо может попадать разными путями [1]: при неправильном хранении, конструктивных особенностях топливной системы или умышленном разбавлении. При этом последствия для работы двигателя могут быть весьма серьёзными [2, 3]. Среди них можно отметить увеличение нагара, повышение температуры застывания топлива, нарушения в механизме сгорания, осложнение попадания топлива в двигатель из-за кристаллов льда при низких температурах. Контроль содержания воды в топливах проводится, как правило стандартными лабораторными методами [4, 5]. Главный из них – титрование по Карлу Фишеру. Такой подход даёт достоверные сведения о концентрации воды, однако часто требуется проводить анализ топлива

непосредственно на местах его хранения и эксплуатации, для чего необходимы различные экспресс методы.

Наиболее распространённые методы экспресс контроля относятся к диэлькометрическим, оптическим и ультразвуковым [6-8]. Принцип данных методов общий: по изменению контрольного сигнала в среде судят о каких-либо его свойствах. Все эти методы предполагают калибровку по стандартным образцам и обладают рядом недостатков:

- низкая точность,
- необходимость строгой калибровки,
- низкая повторяемость результатов.

Основная проблема экспресс методов – с их помощью можно контролировать только одно свойство материала и, как правило, при условии, что относительно стандартного образца меняется только оно. В процессе эксплуатации нефтяных топлив нередко возникает ситуация, что изменяется сразу несколько параметров: концентрация механических примесей, воды, золы и др. Простые диэлькометрические и ультразвуковые экспресс методы не различают эти эффекты и их достоверность остаётся на низком уровне.

Для борьбы с этими недостатками для экспресс анализа топлив был разработан метод [9, 10] лазерного фазового анализа. За счёт совмещения теплового и оптического подходов к получению информации об объекте метод обладает большим потенциалом в области точности и повторяемости результатов, чем многие другие экспресс методы. При этом исследование механизма застывания топлив позволяет потенциально перейти к созданию практически бескалибровочной методики.

Сущность метода лазерного фазового анализа заключается в следующем. Образец помещается в небольшую кювету, установленную на термоэлементе, с помощью которого производится изменение температуры. В случае, если производится охлаждение образца, то в процессе его застывания при определённых температурах начинают расти кристаллы, для дизельных топлив состоящие преимущественно из парафиновых фракций. Вода, содержащаяся в топливе начинает кристаллизоваться при температурах меньших 0 °С. Одновременно с процессом охлаждения, образец просвечивается лазерным излучением. По анализу рассеяния лазерного излучения судят о характеристиках добавленных примесей.

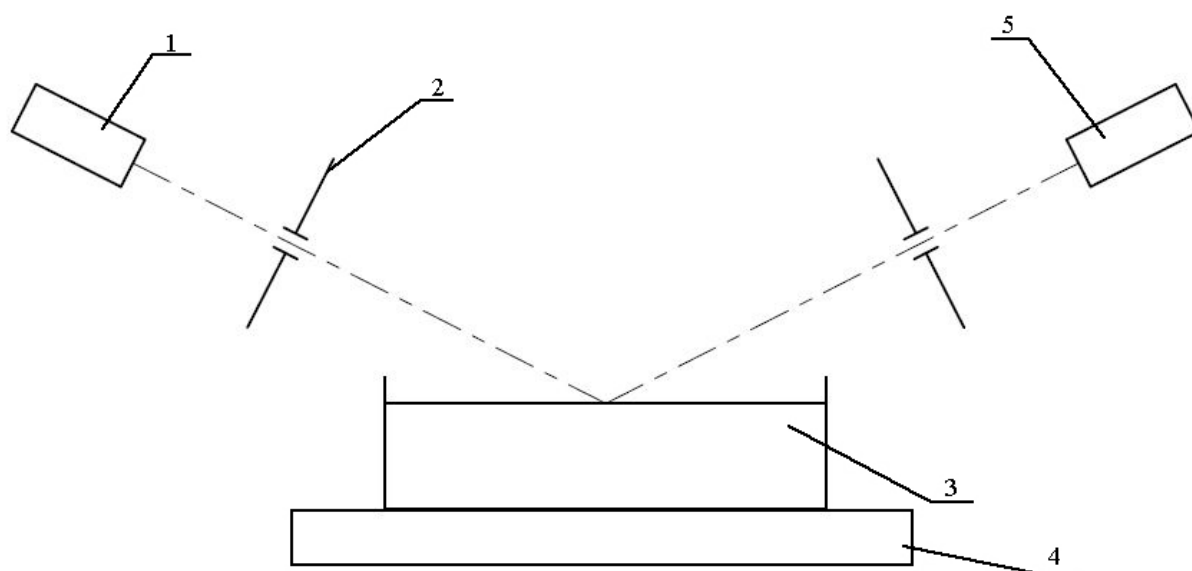
Особенностями данного метода являются компактность, экономичность, быстрота исследования, отсутствие химических реагентов. Метод реализован в виде экспресс прибора «АСС-экспресс» [9]. Прибор позволяет проводить исследования нефтепродуктов и других материалов в температурном диапазоне от минус 50 до плюс 150 °С.

Целью данной работы являлась разработка технологических основ определения концентрации воды в дизельных топливах методом лазерного фазового анализа. Решение этой задачи позволит применять экспресс прибор на основе ЛФА для оперативного контроля параметров дизельных топлив непосредственно на местах их хранения или эксплуатации.

Методика исследований

Экспериментальная установка представляет собой лазерный нефелометр с возможностью изменения температуры исследуемого образца. В качестве модельной среды выбрано летнее дизельное топливо (ГСО 8356-2003). В процессе охлаждения в средах такого типа происходит рост центров кристаллизации – кристаллов парафиновой фракции. Так как целью работы является определение концентрации воды, было подготовлено несколько образцов с разным содержанием добавленной воды: 0, 1, 2 и 3 %. Растворы приготовлены таким образом, чтобы вода полностью растворялась. После добавления воды растворы подвергались ультразвуковой гомогенизации.

Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 1. Излучение от непрерывного лазера (вторая гармоника Nd:YAG) 1 с длиной волны 532 нм после прохождения диафрагмы 2 попадало под углом в кювету 3, затем излучение проходило сквозь образец и отражалось от дна кюветы, сделанного зеркальным. Менисковый эффект исключался тем, что кювета накрывалась прозрачной крышкой, соприкасавшейся с поверхностью образца. Благодаря встроенному элементу Пельтье 4, производилось изменение температуры образца. Диафрагма 2 пропускает излучение, распространяющееся в малом телесном угле относительно оптической оси. Излучение регистрировалось фотодиодным приемником излучения 5. Для измерения температуры образца использовалась термопара. Исходя из данных работы [11] скорость охлаждения образцов при проведении процесса устанавливалась на значении 7 °С/мин. При такой скорости достигалось достаточно равномерное застывание вещества. Погрешность измерения рассеянной мощности излучения составила порядка 5 %.



1 – лазер, 2 – диафрагма, 3 – кювета с образцом, 4 – термоэлемент, 5 – приёмник излучения

Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Теоретическое исследование

Теоретическая модель построена по следующей схеме: узкий коллимированный лазерный луч падает под углом на кювету с исследуемым образцом. Поле зрения приемника излучения ограничено диафрагмой, благодаря чему регистрируется только излучение, отражённое от дна кюветы и рассеянное вперёд. В этом случае мощность прошедшего излучения может быть определена с помощью уравнения Бугера-Ламберта-Бера с заменой показателя поглощения на показатель ослабления [12].

Существенным является то, что лазерный луч, падающий на пробу, имеет достаточно малую площадь, чтобы можно было не учитывать краевые эффекты, связанные с более интенсивным ростом кристаллов в периферийных областях пробы.

Моделирование коэффициента рассеяния отдельной частицы производилось с использованием выражений теории Ми [12-14].

Для тонкого слоя вещества интенсивность света, прошедшего через рассеивающую среду в приближении однократного рассеяния, можно представить в виде:

$$I = I_0 \cdot e^{-lk_{\text{осл}}} \quad (1)$$

где I – интенсивность прошедшего излучения;

I_0 – интенсивность падающего излучения;

l – оптический путь;

$k_{\text{осл}}$ – показатель ослабления излучения.

Согласно теории Ми сечение рассеяния излучения одиночной частицей определяется из выражения [14]:

$$C_{\text{рас}} = \frac{2\pi}{k^2} \text{Re} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \cdot (a_j + b_j), \quad (2)$$

где λ – длина волны излучения;

Re – действительная часть;

k – волновое число

a_n и b_n – функции рассеяния, определяемые по следующим соотношениям:

$$a_j = \frac{m \cdot \psi_j(mx) \cdot \psi_j'(x) - \psi_j(x) \cdot \psi_j'(mx)}{m \cdot \psi_j(mx) \cdot \xi_j'(x) - \xi_j(x) \cdot \psi_j'(mx)} \quad (3)$$

$$b_j = \frac{\psi_j(mx) \cdot \psi_j'(x) - m \cdot \psi_j(x) \cdot \psi_j'(mx)}{\psi_j(mx) \cdot \xi_j'(x) - m \cdot \xi_j(x) \cdot \psi_j'(mx)} \quad (4)$$

где функции определяются из соответствующих соотношений:

$$\psi_j(x) = x \cdot J_j(x) \quad (5)$$

$$\xi_j(x) = x \cdot H_j(x) = x \cdot (J_j(x) + i \cdot Y_j(x)) \quad (6)$$

$$m = n - i\chi \quad (7)$$

где m – комплексный показатель преломления вещества,

n – показатель преломления среды,

χ – показатель поглощения вещества,

$J_n(x)$ – функция Бесселя первого рода,

$Y_n(x)$ – функция Бесселя второго рода,
 $H_n(x)$ – функция Ханкеля первого рода.

$$x = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \frac{m}{\lambda} \quad (8)$$

Показатель ослабления излучения для группы частиц:

$$k_{\text{осл}} = N_0 \int_0^\infty C_{\text{рас}}(r) g(r) dr, \quad (9)$$

где N_0 – концентрация частиц,

$g(r)$ – нормированная плотность распределения частиц в слое по размерам, которая в рассматриваемом случае является функцией от времени. Распределение частиц по размерам в расчётах принимается гауссовым.

Зависимость функции распределения частиц от температуры и от времени существенно зависит от скорости охлаждения, состава и структуры вещества. В средах со сложным химическим составом может иметь место несколько механизмов замерзания [15]. В данной работе рассматривается только механизм кристаллизации с равномерным ростом зародышей (кристаллов воды), преобладающий в рассматриваемых веществах. В этом случае рост кристаллов в среде может быть описан по классической схеме Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова, согласно которой доля несконденсировавшегося объёма $q(t)$ определяется выражением [16]:

$$q(t) = e^{-\int_0^t U(t') V(R(t, t')) dt'} \quad (10)$$

где t – текущий момент времени;

t' – момент времени, соответствующий началу охлаждения

$U(t)$ – интенсивность возникновения новой фазы на единицу объёма несконденсировавшейся среды в единицу времени, зависящая в общем случае от времени;

$V(R(t, t'))$ – объём изолированного зародыша зародившегося в момент времени t' и в момент времени t имеющего радиус R .

Кроме воды в дизельном топливе могут расти и другие кристаллы (парафинов), а также другие образования. Суммарный показатель ослабления излучения от кристаллов воды и других частиц определяется как сумма коэффициентов для каждого компонента.

$$K_\Sigma = K_{\text{кр}} + K_{\text{ост}}(T) = N_{\text{кр}} \int_0^\infty k_{\text{кр}}(r_{\text{кр}}) g(r_{\text{кр}}) dr_{\text{кр}} + K_{\text{ост}}(T), \quad (11)$$

где $K_{\text{кр}}$ – показатель ослабления кристаллов воды;

$N_{\text{кр}}$ – концентрация кристаллов;

$N_{\text{ост}}$ – концентрация остальных частиц;

$k_{\text{кр}}(r_{\text{кр}})$ – зависимость коэффициента рассеяния от радиуса частицы;

$g(r_{\text{кр}})$ – распределение кристаллов по размерам;

$K_{\text{ост}}$ – показатель рассеяния от остальных частиц – он зависит от температуры, так же, как и кристаллы, льда, но в данной работе определялся экспериментально.

Для того, чтобы данная модель адекватно отражала процесс замерзания пробы, должны выполняться следующие условия:

- вследствие большой толщины кюветы градиенты температур, обусловленные влиянием стенок могут не учитываться в зоне облучения, и параметры среды могут считаться постоянными в направлении оптической оси;
- объём среды, взаимодействующей с лазерным излучением достаточно мал, чтобы можно было считать, что интенсивность зарождения кристаллов $U(t)$ принимается постоянной во времени, и считается, что все кристаллы зародились в момент времени t_0 ;
- при минимальной наблюдаемой в экспериментах температуре доля твёрдой фазы невелика, поэтому взаимодействие кристаллов друг с другом и с кюветой может не учитываться;
- форма всех кристаллов является одинаковой и не зависит от времени;
- излучение взаимодействует только с областью пробы, удалённой от её боковых границ, поэтому радиус кристалла является функцией только от времени, не зависящей от пространственного положения частиц.

Интенсивность роста кристаллов U определяется из выражения:

$$U = \frac{v_{\text{охл}}}{V_0 T_0}, \quad (12)$$

где $v_{\text{охл}}$ – скорость охлаждения образцов,

V_0 – исходный объём образцов,

T_0 – начальная температура.

Объём изолированного кристалла будет определяться как:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (r_0 + a \cdot t)^3 \quad (13)$$

где r_0 – размер кристалла в начальный момент времени,

a – скорость роста кристалла при заданной скорости охлаждения, являющаяся константой [15] для данной среды.

Выражение (1) с учетом (13), (15), (16) примет вид:

$$I = I_0 \cdot e^{-l(N_{\text{кр}}(t) \int_{t_1}^{t_2} k_{\text{кр}}(t) dt + K_{\text{ост}})} \quad (14)$$

где:

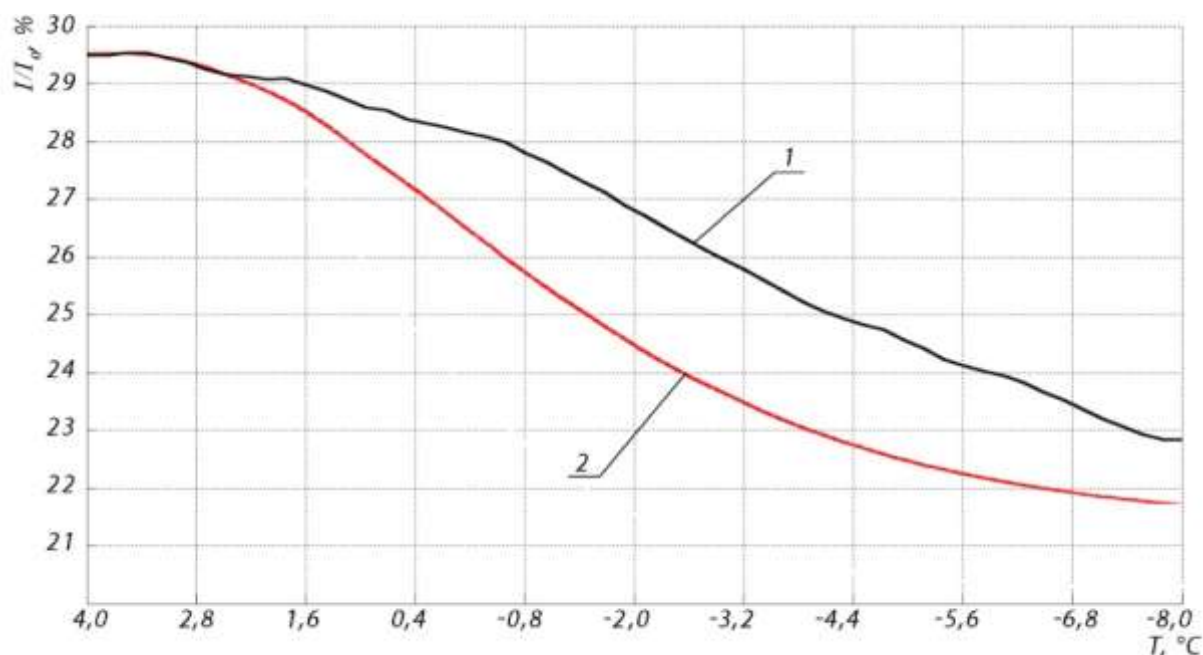
$$N_{\text{кр}}(t) = \left(1 - e^{\frac{-v_{\text{охл}}^4}{V_0 T_0^3} \pi t r^3} \right) / V_0 \quad (15)$$

где V_0 – объём образца взаимодействующий с лазерным излучением.

Выражение (14) используется для расчёта интенсивности рассеянного образцом лазерного излучения с учётом эффектов роста кристаллов льда и влияния других взвешенных частиц, которое учитывается по результатам экспериментального исследования.

Обсуждение экспериментов

На первом этапе было проведено сопоставление теоретической зависимости (14), построенной без учёта $K_{\text{ост}}$, с экспериментальной зависимостью интенсивности пройденного света от температуры. Полученные данные отображены на рисунке 2.



1 – экспериментальная зависимость, 2 – теоретическая зависимость

Рис.2. Зависимость ослабления лазерного излучения после прохождения через образец от температуры для концентрации воды в дизельном топливе 2 % по массе (20 г/кг)

Теоретическая зависимость на рисунке 2 имеет некоторое расхождение с экспериментальной начиная с температуры 2 °C, что объясняется тем, что не только кристаллы воды влияют на увеличение рассеяния света. Для дальнейшего использования зависимости (14) при расчёте концентрации воды необходимо вводить поправочный коэффициент $K_{\text{ост}}$, который может быть рассчитан по формуле:

$$K_{\text{ост}} = \frac{\ln \frac{I_1}{I_0} - \ln \frac{I_2}{I_0}}{l}, \quad (16)$$

где I_1 – теоретическая интенсивность пройденного света,

I_2 – экспериментальная интенсивность пройденного света,

I_0 – интенсивность света, попадающего в образец.

$K_{\text{ост}}$ по формуле (16) рассчитывался для всего диапазона температур исследования.

Полученная зависимость $K_{\text{ост}}$ от температуры показана на рисунке 3. Около 2 °C $K_{\text{ост}}$ резко возрастает до значения 0,09 см⁻¹ и затем остаётся неизменным до температуры -5 °C. В этом диапазоне температур при моделировании замораживания пробы с водой исполь-

зование зависимости (11) является целесообразным, так как влияние других процессов остаётся неизменным во времени, и $K_{\text{ост}}$ может быть принят как поправочный коэффициент.

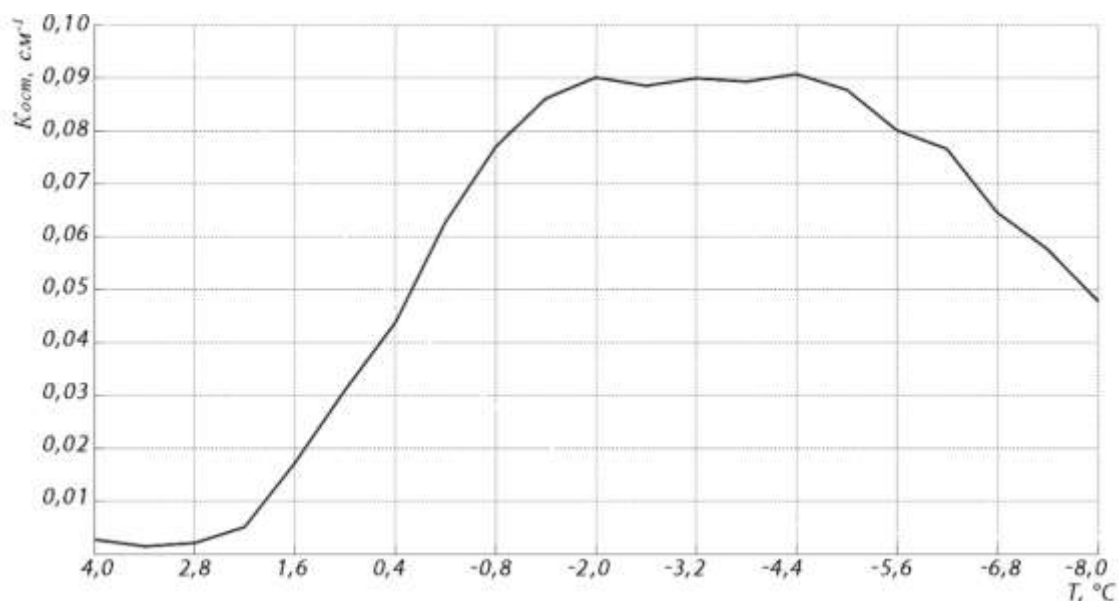
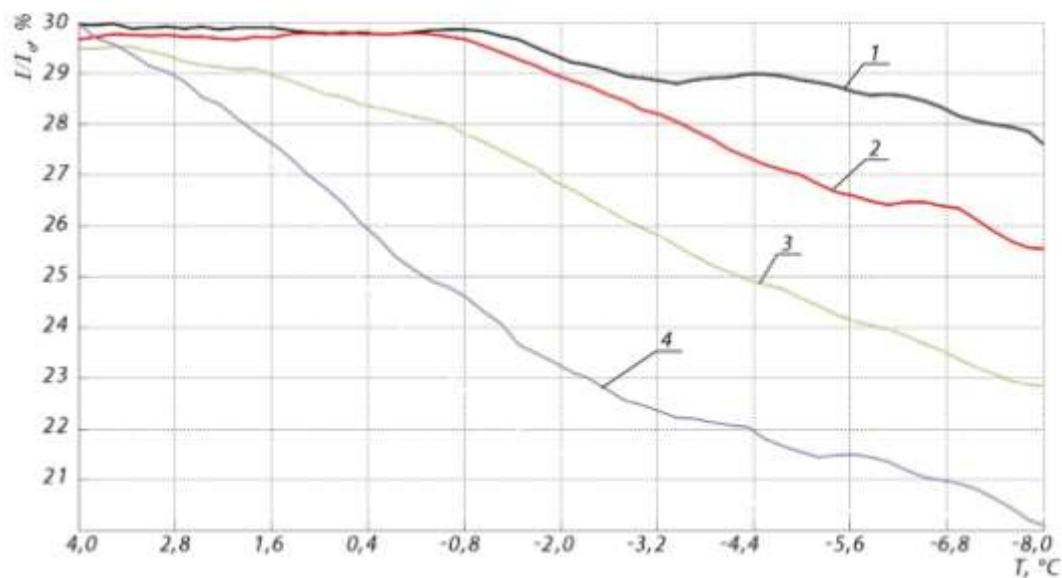


Рис.3. Зависимость поправочного коэффициента, полученного при сравнении теоретической и экспериментальной зависимостей ослабления излучения от температуры

На рисунке 4 показаны результаты экспериментального исследования образцов дизельного топлива с разными концентрациями воды. Для каждого образца по формуле (14) рассчитывалась концентрация воды для всего диапазона температур от 2 до -5 °С. Погрешности измерений концентраций воды по описанной методике для каждого образца оставались в пределах 8 %, что является нормой для экспресс анализа.



1 – чистый образец, 2 – образец с концентрацией воды 1 % (10 г/мг), 3 – образец с концентрацией воды 2 % (20 г/мг), 4 – образец с концентрацией воды 3 % (30 г/мг)

Рис.4. Зависимость ослабления лазерного излучения после прохождения через образцы с разной концентрацией воды от температуры для концентрации воды

Заключение

В данной работе была предложена методика оценки концентрации воды в нефтяных топливах на примере дизельного топлива. Данная методика основана на анализе процесса замораживания топлива, а также изменений в этом процессе, которые вносит добавленная вода. Была предложена расчётная модель определения концентрации воды. Модель основана на исследовании ослабления излучения, проходящего через остывающий образец согласно теории Ми, где рассеивающими центрами являются кристаллы воды. Было определено, что помимо кристаллов воды присутствуют и другие механизмы ослабления излучения начиная с температуры 2 °С (для летнего дизельного топлива), но до -5 °С эти механизмы могут быть описаны при помощи поправочного коэффициента, определённого в данной работе экспериментально.

В результате работы была предложена модель расчёта концентрации воды в дизельном топливе со следующими параметрами:

- для реализации модели необходимо проводить охлаждение пробы в температурном интервале от 2 до -5 °С;
- погрешность измерений составляет около 8 %, что является нормой для экспресс анализа;
- оптимальная скорость охлаждения 7 °С/мин.

Разработанная методика может быть реализована на экспресс анализаторе жидких нефтепродуктов и может использоваться для эффективного контроля обводнения топлив непосредственно на местах их хранения и эксплуатации.

Статья выполнена в рамках работ по гранту от Российского научного фонда № 141901216..

Список литературы

1. Рагозин Н.А. Реактивные топлива. М.: Гостоптехиздат, 1959. 122 с.
2. Товарные нефтепродукты, их свойства и применение: Справочник / Ред. Н.Г.Пучков. М.: Химия, 1971. 414 с.
3. Ротанов Е.Г., Хохлов А.Л. Факторы, влияющие на эксплуатационную надёжность топливных систем // Наука в современных условиях: от идеи до внедрения. 2014. № 1. С. 480-487.
4. Фахрутдинов М.Р. Магнитооптический анализ бензиновых фракций нефти и продуктов нефтехимических процессов: дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2004. 137 с.
5. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. 5-е изд. М.: Гостоптехиздат, 1962. 880 с.
6. Крицкая Е.Б., Чиж Д.В. Физико-химические методы определения воды в нефтепродуктах // Успехи современного естествознания. 2011. № 11 С. 75.
7. Жалковский Э.И., Костяков В.А., Ляшенко А.В. Индикатор марки автомобильного бензина: пат. 2243544 Российская Федерация. 2004. Бюл. № 36.

8. Ляшенко А.В., Жалковский Э.И., Костяков В.А. Прибор для экспресс- контроля качества автомобильного бензина: пат. 2287811 Российская Федерация. 2006. Бюл. № 32. 8 с.
9. Шиганов И.Н., Мельников Д.М., Якимова М.А. Оборудование и методики лазерного экспресс-анализа нефтепродуктов // Фотоника. 2016. № 3. С. 98-107.
10. Шиганов И.Н., Мельников Д.М. Повышение эффективности работы двигателей внутреннего сгорания путём мониторинга состояния рабочих технологических жидкостей // Инженерный журнал: наука и инновации. 2015. № 10 (46). С. 6. DOI: [10.18698/2308-6033-2015-10-1444](https://doi.org/10.18698/2308-6033-2015-10-1444)
11. Мельников Д.М. Шиганов И.Н. Влияние скорости охлаждения образцов на показатели метода лазерного фазового анализа // Научные технологии в машиностроении. 2014. № 3. С. 25-27.
12. Коротаева М.А., Григорьянц А.Г., Алехнович В.И. Рефрактометрия рассеивающих сред // Технология машиностроения. 2013. № 11. С. 45-48.
13. Якимова М.А., Алехнович В.И., Григорьянц А.Г. Фотометрический контроль параметров коллоидных растворов // Научные технологии в машиностроении. 2014. № 3 (33). С. 42-45.
14. Frisvad, J.R. Empirical formula for the refractive index of freezing brine // Applied Optics. 2009. Vol. 48. № 11. Pp. 2149-2153. DOI: [10.1364/AO.48.002149](https://doi.org/10.1364/AO.48.002149)
15. Lowen H., Palberg Th., Simon R. Dynamical criterion for freezing of colloidal liquids // Physical review letters. 1993. Vol. 70. № 10. Pp. 1557-1560. DOI: [10.1103/PhysRevLett.70.1557](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.1557)
16. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. Математическая. 1937. Т.1. Вып. 3. С. 355-359.

Development of Technique for Laser Water Content Express-Control in Diesel Fuels

D.M. Melnikov^{1,*}, M.A. Yakimova¹

[*Daenoor@gmail.com](mailto:Daenoor@gmail.com)

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

Keywords: rapid analysis, diesel fuel, crystallization, water, laser

It is important to conduct effective express-control of water concentration in diesel fuels directly on the sites of their storage and use. Water ingress into fuel can be caused by a variety of reasons, but in most cases it has a negative impact on the fuel system efficiency. The paper concentrates on development of technique to identify the water content in hydrocarbon oils, in particular in diesel fuels. Attention is also given to ensuring that the extraneous contaminants, which may ingress into material in the course of operation, had no effect on the technique indicators.

The method is based on the study of substance-attenuated light in its crystallization. Theoretical modeling of laser radiation attenuation based on Mie scattering theory and Johnson-Mel-Avrami-Kolmogorov theory of crystal growth was conducted. It was believed that water particles in diesel fuel crystallize at subzero temperatures. Scattering on such particles leads to light attenuation. As this study shows and compares with the previous works, the water is crystallized in diesel fuel at the temperatures, which are different from those of the other elements, paraffinic fractions in particular. According to Mie Theory, light attenuation is because of the size of suspended particles (crystals) owing to which it may be possible to identify just water in diesel fuel conducting research activities in a certain temperature range.

The theoretical study is then compared with experimental on the stand that comprises an optical system and a heat block. By using the Peltier element this stand enables us to examine samples in a wide temperature range from -50 to 150 ° C. The stand can be implemented as a compact Express device, which allows operational control of carbon oils directly on the site of their storage and use.

The experimental study has revealed the influence of extraneous factors and determined the boundary conditions. In particular, it was found that the accuracy of the resulting technique is within 8%, which is the norm for express analysis. The use of direct on-site storage and use of diesel fuels can contribute to the early identification of water ingress and prevent possible negative consequences for the mechanisms.

References

1. Ragozin N.A. *Reaktivnye topliva*. [Jet fuels]. Moscow: Gostoptekhizdat Publ., 1959. 122 p. (In Russ.).

2. *Tovarnye nefteprodukty, ikh svoystva i primeneniye* [Commercial petroleum products, their properties and application]. Moscow: Khimiia Publ., 1971. 414 p. (In Russ.).
3. Rotanov E.G., Khokhlov A.L. Factors affecting performance reliability fuel systems. *Nauka v sovremennykh usloviyakh: ot idei do vnedreniya* [Science in modern conditions from idea before implementation], 2014, no.1, pp. 480-487 (in Russ.).
4. Phakhrutdinov M.R. *Magnitoopticheskiy analiz benzinovykh fraktsiy nefi i produktov neftekhimicheskikh prozessov. Kand. diss.* [Magneto-optical analysis of gasoline fractions of oil and products of petrochemical processes. Cand. diss.]. Kazan, 2004. 137 p. (In Russ.).
5. Rybak B.M. *Analiz nefi i nefteproduktov* [Analysis of oil and petroleum products]. 5th ed. Moscow: Gostoptekhizdat Publ., 1962. 880 p. (In Russ.).
6. Kritskaia E.B., Chizh D.V. Physico-chemical methods for the determination of water in petroleum products. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniia* [Advances in current natural sciences], 2011, no.11, p. 75 (in Russ.).
7. Zhalkovskij E.I., Kostiakov V.A., Liashenko A.V. *Indikator marki avtomobil'nogo benzina* [Indicator brands of gasoline]. Patent RF, no. 2243544. 2004 (in Russ.).
8. Liashenko A.V., Zhalkovskij E.I., Kostiakov V.A. *Pribor dlia ekspress-kontrolia avtomobil'nogo benzina* [Device for express - control of quality of automobile gasoline]. Patent RF, no. 2287811. 2006 (in Russ.).
9. Shiganov I.N., Mel'nikov D.M., Yakimova M.A. Equipment and methods of laser rapid analysis of petroleum products. *Fotonika* [Photonics], 2016, no.3, pp. 98-107 (in Russ.).
10. Shiganov I.N., Mel'nikov D.M. Improving the efficiency of internal combustion engines by monitoring the status of work process liquids. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii* [Engineering Journal: Science and Innovation], 2015, no. 10, p. 6 (in Russ.).
11. Mel'nikov D.M., Shiganov I.N. Influence of specimen cooling rate on parameters of laser phase analysis method. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii* [Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering], 2014, no.3, pp. 25-27 (in Russ.).
12. Korotaeva M.A., Grigor'yants A.G., Alekhnovich V.I. Refractometry of scattering media. *Tekhnologiya mashinostroeniya* [Industrial and Manufacturing Engineering], 2013, no. 11, pp.45-48 (in Russ.).
13. Yakimova M.A., Alekhnovich V.I., Grigor'yants A.G. Photometric control of parameters of colloidal solutions. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii* [Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering], 2014, no. 3, pp.42-45 (in Russ.).
14. Frisvad, J.R. Empirical formula for the refractive index of freezing brine. *Applied Optics*, 2009, vol. 48, no. 11, pp. 2149-2153. DOI: [10.1364/AO.48.002149](https://doi.org/10.1364/AO.48.002149)
15. Lowen H., Palberg Th., Simon R. Dynamical criterion for freezing of colloidal liquids. *Physical review letters*, 1993, vol. 70, no. 10, pp. 1557-1560. DOI: [10.1103/PhysRevLett.70.1557](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.1557)
16. Kolmogorov A.N. The statistical theory of crystallization of metals. *Izvestiya RAN. Ser. Matematicheskaya* [Bulletin of the Russian Acad. of Sciences. Mathematics], 1937, vol.1, no. 3, pp. 355-359 (in Russ.).