

УДК 532.528

НАНОТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ, ОСНОВАННЫЕ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ, ПРОИСХОДЯЩИХ НА ГРАНИЦАХ ФАЗ И ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В УСЛОВИЯХ ПУЗЫРЬКОВОЙ КАВИТАЦИИ

© 2011 г.

В. Т. Грумондз

Московский авиационный институт (государственный технический университет)

v_grumondz@psk-net.ru

Поступила в редакцию 24.08.2011

Рассматривается проблема реализации физико-химических превращений в жидких углеводородных средах под влиянием физико-химических явлений, происходящих на границах фаз и при фазовых переходах в условиях пузырьковой кавитации, возбуждаемой источником ультразвуковых колебаний. Практическими приложениями подобных эффектов могут быть альтернативные экологически чистые процессы промышленной переработки нефти, повышение выхода светлых фракций, преобразование тяжелых нефтяных фракций, остающихся в результате химической переработки нефти, и др. Даны оценки принципиальной возможности инициации физико-химических превращений в нефти с помощью пузырьковой кавитации. Построена физико-химическая модель процессов, происходящих в нефти при возникновении в ней пузырьковой кавитации. Проведена «оптимистическая» оценка массового выхода вещества, уточнение которой возможно на основе эксперимента. Построенная модель позволяет говорить о принципиальной возможности создания нового технологического процесса переработки нефти и нефтяных остатков, который способен обеспечить более глубокую ее переработку, в том числе, существенно сократить количество нефтяных остатков, загрязняющих окружающую среду.

Ключевые слова: пузырьковая кавитация, переработка нефти, ультразвуковые колебания.

В настоящее время не существует точных данных о размерах радиусов кавитационных пузырьков в процессе их колебаний при акустической пузырьковой кавитации, а также о минимальных и максимальных значениях этих радиусов. Имеются лишь теоретические оценки характера изменения этих величин во времени на основе различных гидродинамических и физико-химических моделей (например [1–3] и др.) и результаты косвенных оценок максимальных и минимальных радиусов кавитационных пузырьков. В различных библиографических источниках эти значения различны и колеблются в пределах от 10^{-2} см (начальное значение радиуса пузырька до сжатия) до 10^{-5} – 10^{-7} см при характерных временах схлопывания порядка $4 \cdot 10^{-6}$ с при частоте внешнего воздействия 22 кГц. Это позволяет отнести гидромеханические и физико-химические явления, происходящие в кавитационных пузырьках в процессе их акустических колебаний в углеводородных средах, в том числе и явление преобразования углеводородов в процессе этих колебаний, к явлениям наноуровня.

Поскольку процесс сжатия пузырька существенно более быстрый, чем процесс расширения,

то общий итог переноса имеет характер односторонней диффузии углеводородов из жидкости внутрь пузырька через его поверхность (так называемая «выпрямленная диффузия» [1]), а процесс схлопывания кавитационного пузырька в первом приближении можно считать адиабатическим. Предполагается, что все химические превращения происходят в пузырьке на стадии сжатия, так как значительный рост величин температур и давлений происходит именно на этой стадии. Распределение кавитационных пузырьков в области прохождения физико-химических преобразований предполагается равномерным.

Относительно химических реакций, которые могут сопровождать процессы расширения и схлопывания кавитационных пузырьков, выдвинем следующую модель [4]. Будем считать, что химические реакции процессов переработки нефти происходят только внутри пузырька, т.е. пузырек выступает в качестве рабочей (реакционной) камеры, причем на стадии сжатия в реакцию вступает вся масса углеводородов, проникшая в виде паров в пузырек через его границу на стадии роста в результате процесса выпрямленной диффузии. Будем пренебрегать деформацией ка-

витационного пузырька, явлением образования кумулятивных струй и считать, что на всем этапе сжатия пузырек сохраняет сферическую форму. Будем также пренебрегать явлениями взаимодействия пузырьков, теплообменом и электрическими явлениями на поверхности пузырька. Наконец, будем считать, что процесс сжатия является адиабатическим. На современном уровне представлений такой состав предположений является вполне приемлемым при решении большинства задач динамики кавитационного пузырька. В рамках сформулированных предположений с учетом результатов работ [2, 3, 5, 6] построена математическая модель движения границы кавитационного пузырька в жидкой углеводородной среде. По сравнению с результатами указанных работ модель усложняется тем, что значения давления насыщенных паров для различных нефтяных фракций могут различаться на два порядка и более. Проведено интегрирование уравнения для движения границы кавитационного пузырька в жидкой углеводородной среде. Полученные зависимости позволяют сделать теоретическую оценку времени схлопывания пузырька. Эта оценка дает величину порядка 0.04 мс при частоте 22 кГц.

К настоящему времени получены некоторые экспериментальные результаты, относящиеся к максимальным значениям температур и давлений, которые возникают в пузырьках на этапе схлопывания: в воде температуры порядка от 3000 до 20000 К и давления порядка от 300 до 3000 атм; в нефти температуры порядка 10000 К и давления от 100 до 10000 атм. Как видно, приводимые в литературе данные сильно различаются между собой. Проведены теоретические оценки значений температур и давлений, которые возникают в процессе развития и схлопывания кавитационного пузырька в нефти. Полученные оценки находятся внутри диапазонов давлений и температур, полученных экспериментально.

Проведена количественная оценка характерных времен, в течение которых в кавитационном пузырьке могут быть реализованы условия, благоприятные для прохождения химических реакций промышленной переработки нефти. С учетом существующих экспериментальных данных [3] построена зависимость радиуса кавитационного пузырька и температуры в кавитационном пузырьке от времени. На основе этих зависимостей, а также проведенных теоретических оценок времени схлопывания, указанное время может быть оценено. Так, например, для процесса каталитического крекинга при частоте внешнего воздействия 15 кГц это характерное благоприятное время, относящееся к схлопыванию одиночного

кавитационного пузырька в нефти, составляет 0.009 мс. Проведенная теоретическая оценка дает величину порядка 0.004 мс при частоте 22 кГц. В рамках настоящего исследования и сделанных выше допущений эти значения следует считать близкими.

Характерное время протекания химических реакций преобразования компонентов нефти должно быть существенно меньше того благоприятного для прохождения реакций в пузырьке времени, которое было оценено ранее. В противном случае химические реакции не смогут быть инициированы и просто «не успеют» пройти за время быстрого адиабатического сжатия пузырька. В качестве примера приведены теоретические оценки времени прохождения реакции в пузырьке для случая, когда в пузырек на стадии его расширения попали пары гексена-1, углеводорода класса алкенов.

Полученное оценочное время, необходимое для прохождения реакции в пузырьке, на несколько порядков меньше оцененного характерного интервала времени, в течение которого в кавитационном пузырьке на стадии схлопывания могут быть реализованы условия, благоприятные для прохождения химических реакций промышленной переработки нефти.

Для первоначальной оценки количественного выхода вещества воспользуемся моделью, при которой пузырек является «реакционной камерой» в предположении, что теплообмен с окружающей жидкостью отсутствует. Несколько идеализируем рассматриваемый процесс и будем считать, что на этапе схлопывания вступает в реакцию вся масса вещества, поступившая в кавитационный пузырек на этапе расширения; образовавшиеся в результате продукты реакции мгновенно эвакуируются из зоны расположения пузырька и в дальнейших химических преобразованиях не участвуют; пузырьки сохраняют сферическую форму; взаимное влияние пузырьков отсутствует. Проведенные с учетом всех сделанных выше предположений оценки дают время кавитационной переработки модельной «усредненной» нефти в рассматриваемом объеме порядка нескольких сотен секунд. Очевидно, что предложенная модель, проведенный анализ и сам характер использованных предположений таковы, что полученная оценка в целом дает максимальные оценочные значения для величины выхода продуктов реакции и максимальные оценочные значения скорости прохождения реакции. Тем самым, предложенная модель позволяет оценить возможности приведенной технологии в «оптимистическом» варианте.

Список литературы

1. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. М: Химия, 1983.
2. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М: Химия, 1986.
3. Перник А.Д. Проблемы кавитации. Л.: Судостроение, 1966.
4. Грумондз В.Т., Мягков К.Г., Степанова В.В. Применение пузырьковой кавитации к обработке углеродородных жидкостей // Вестник МАИ. 2007. Т. 14, №3. С. 146–152.
5. Маргулис И.М., Маргулис М.А. Динамика одиночного кавитационного пузырька // ЖФХ. 2000. №3.
6. Noltingk В.Е., Neppiras E.A. // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63. B. P. 674.

**NANO-TECHNOLOGY OF OIL REFINING
USING PHYSICAL-CHEMICAL PHENOMENA OF BUBBLE CAVITATION***V.T. Grumondz*

The possibility of physical and chemical conversions in oil by means of bubble cavitation is considered. A mathematical model of such type of processes is constructed. This theoretical investigation confirms the possibility of such conversions in oil. In practice these can be used for refining oil and its heavy fractions.

Keywords: bubble cavitation, oil-processing, supersonic oscillations.