

УДК 532.528:534.29:544.57

И. Г. КУХАРЧУК

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА КОМПОНЕНТЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 25.12.2014)

Введение. Как физическое явление кавитация известна давно. Первоначально она рассматривалась только как опасный гидродинамический процесс разрушения поверхности лопастей винтов водного транспорта, насосных агрегатов и запорно-регулирующей аппаратуры. Во второй половине XX в. появились работы, посвященные возможному использованию кавитации для интенсификации некоторых технологических процессов, очищения и обеззараживания воды, диспергирования и гомогенизации различных многокомпонентных сред [1–6]. Ультразвуковая кавитация широко применяется для проведения химического крекинга различных органических соединений [7, 8] (предельных, непредельных, ароматических углеводородов, а также спиртов и жирных кислот) во многих отраслях промышленности, включая переработку нефтепродуктов. Добавление к водному раствору кавитируемой органической жидкости восстановителя приводит к диспергированию ее тяжелых фракций на более легкие [9–11]. Известно, что использование водных растворов кавитируемых жидкостей с небольшим количеством восстановителя (например, NaOH/ H₂O₂, Na₂SiO₃, NaBH₄ и др.) увеличивает выход продуктов химического крекинга. За счет формирования сильного акустического поля внешним источником ультразвуковых колебаний в водном растворе образуются кавитационные микропузырьки. Рост и разрушение последних приводят к передаче энергии, например, от акустической волны (макромасштаб) к пару внутри пузырьков (микромасштаб), в результате значительно повышаются локальные давления и температуры. Этот энергетический процесс способствует генерации высокоактивных свободных радикалов, появление которых интенсифицирует химические превращения органических соединений. Восстановитель же в свою очередь играет роль источника водорода и поверхностно-активного вещества.

В данной работе приведены результаты исследования акустических характеристик кавитации в воде при облучении конкретным магнитострикционным преобразователем с повышенным статическим давлением в объеме жидкости, что позволяет выбрать наиболее эффективные режимы работы установки и провести тестовые эксперименты по обработке углеводородного топлива ультразвуком при данных режимах.

Описание экспериментальной установки

Аппаратура измерения акустического сигнала. Эксперименты проводились на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. В качестве излучателя используется титановый волновод 5 с площадью поверхности излучения порядка 3600 мм², приводимый в колебательное движение с помощью генератора частоты 3 и магнитострикционного преобразователя 4. Рабочий диапазон генератора частоты 22 кГц ± 10%. В данном диапазоне резонансная частота магнитострикционного преобразователя подстраивается автоматически. Выходная мощность генератора составляет 2 кВт. Магнитострикционный преобразователь охлаждается жидкостной системой 2.

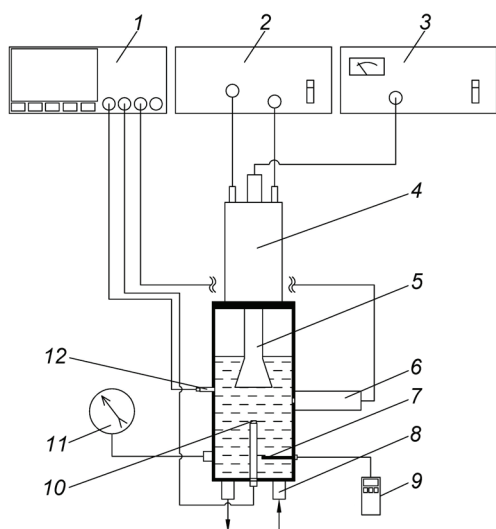


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – осциллограф TDS3000C; 2 – система охлаждения магнестрикционного преобразователя; 3 – генератор частоты; 4 – магнестрикционный преобразователь; 5 – титановый волновод; 6 – ФЭУ-119; 7 – термометр; 8 – каналы подвода и слива воды; 9 – pH-метр HI8314; 10 – датчик динамического давления 113B32; 11 – манометр; 12 – датчик динамического давления 113A24

ной выше, за исключением отсутствия датчика 113B32 под излучателем. Дополнительно на смотровом окне устанавливалась светонепроницаемая пластина *б* с закрепленным на ней ФЭУ-119 (напряжение питания 1600 В). Для регистрации светового потока отверстие в пластине закрывалось кварцевым стеклом с полосой пропускания от 290 нм. Чувствительный элемент направлен на область, находящуюся на 20 мм ниже плоскости излучателя (в темноте визуально наблюдалась наиболее «яркая» область СЛ).

Аппаратура определения химического состава. Во второй серии экспериментов в качестве исследуемой жидкости выбран гексадекан, который заливался в мерный стакан, изготовленный из нержавеющей стали (объем заливаемой жидкости 200 мл). Поверхность волновода устанавливалась на расстоянии 30 мм от дна стакана.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование проводилось на приборе GC/MS Agilent 7890 /5975 Inert MSD, используя капиллярную колонку HP 19091SS433 (HP-5MS) 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм. Хроматографический анализ проводили следующим образом: температура изменялась от 50 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, затем выдержка в течение 23 мин при 300 °С. Газом-носителем являлся гелий (скорость потока 20 мл/мин), применялся масс-селективный детектор. Ионизация осуществлялась электронным ударом, энергия ионизации 70 эВ, температура ионного источника $T = 230$ °С, температура квадруполя $T = 150$ °С.

Методика эксперимента. В первой серии экспериментов для каждого значения статического давления воды записывалась серия акустических сигналов, состоящая из 20 осциллограмм (в каждой осциллограмме 10 000 отсчетов). Частота дискретизации сигнала 250 кГц. По данным всех осциллограмм определялись статистические характеристики процесса (среднее значение, среднеквадратическое отклонение, строилась гистограмма с количеством интервалов значений амплитуд сигнала 20). Далее проводился частотный анализ сигнала с помощью алгоритма FFTW БПФ (быстрое преобразование Фурье). Для фильтрации ложных сигналов, появляющихся в результате БПФ, проводились дополнительные измерения при частоте дискретизации 500 кГц. В качестве итоговой частотной характеристики принималось среднее по всем сигналам значение.

Во второй серии экспериментов измерения потока СЛ проводились аналогично. В третьей серии экспериментов смесь для газохроматографического определения с помощью масс-селек-

В первой серии опытов в качестве исследуемой жидкости использовалась водопроводная вода с температурой 18–20 °С. Для поддержания температуры в герметичной емкости постоянный подвод и отвод воды осуществлялись через каналы 8. Температура контролировалась с помощью термометра 7 pH-метра марки HI8314 9 (фирма Hanna Instruments). Статическое давление в герметичной емкости измерялось манометром 11 (диапазон 0–300 кПа). Дно данной емкости находилось на расстоянии 180 мм до плоскости излучателя, столб воды над плоскостью излучателя составлял 45 мм.

Акустический сигнал регистрировался датчиками динамического давления 113B32 10 и 113A24 12 (фирма PCB Piezotronics) и записывался осциллографом TDS3000C 1 (фирма Tektronix). Датчик 113A24 устанавливался перпендикулярно боковой поверхности стальной трубы в плоскости излучающей поверхности волновода (расстояние от рабочей плоскости датчика до оси излучателя 45 мм). Датчик 113B32 устанавливался на оси волновода на расстоянии 100 мм от плоскости излучения. Регулированием расхода воды с помощью шаровых кранов (на рис. 1 не указаны) поддерживалось необходимое давление в герметичной емкости.

Аппаратура измерения интенсивности сонолюминесценции (СЛ). Аппаратура аналогична рассмотренной выше,

тивного детектора подготавливалась следующим образом: к 195 мл гексадекана добавляли 5 мл 3%-ного водного раствора NaOH в H_2O_2 . Для увеличения площади поверхности фаз образец встряхивался до образования водной эмульсии смеси. Затем гексадекан подвергался экстракции дихлорметаном, а органическая часть, содержащая CH_2Cl_2 , собиралась через 10 мин для хроматографирования. Таким же способом проводился анализ смеси, обработанной ультразвуком в течение 20 мин. Кроме того, к исходной смеси добавлялась вода (объемное содержание воды составляло 50%), после чего смесь обрабатывалась ультразвуком в течение 20 мин и хроматографировалась. Статическое давление гексадекана составляло 40 кПа. Его температура поддерживалась постоянной (22–25 °С) и измерялась термометром 8 непосредственно после отбора проб.

Результаты эксперимента

Измерение акустического и оптического сигналов при кавитации. *Статистические характеристики.* На рис. 2 представлены гистограммы сигналов, регистрируемых датчиками 113B32 (а) и ФЭУ-119 (б). Как видно из гистограмм ФЭУ и 113A24 (не показан на рис. 2), полученные данные подчиняются нормальному закону, что подтверждается проверкой согласия Колмогорова. Среднее значение акустического датчика 113A24 (медиана) находится вблизи нуля вследствие его конструктивных особенностей при всех режимах работы установки, в то время как значение дисперсии сигнала увеличивается – мощность акустического шума возрастает. С повышением избыточного давления в емкости до 60 кПа модуль среднего значения светового потока растет (отрицательная величина связана с особенностью электрической схемы). При давлении свыше 60 кПа усиления сигнала не наблюдается. Вследствие того, что причиной свечения считается рост температуры газа и пара внутри пузырька, а также возможный электрический пробой внутри него, можно сделать вывод, что дальнейшего повышения температуры не происходит.

Опубликованные некоторыми исследователями результаты экспериментальных и численных работ [12, 13] говорят о том, что параметры парогазовой смеси внутри пузырька изменяются по адиабатическому закону только при размерах пузырька R , отличных от минимального размера R_{min} , при которых считают, что пузырек схлопнулся. Значения параметров смеси (давление, температура) при схлопывании в разы уменьшаются по сравнению с параметрами адиабатического процесса вследствие усиленного теплообмена между пузырьками и средой.

Возможно, что при избыточном давлении ниже 60 кПа пузырьки пульсируют, а при его увеличении свыше 60 кПа они начинают схлопываться. Данное предположение подтверждается гистограммой акустического сигнала в области кавитационного облака (рис. 2, а, датчик 113B32), т. е. максимальная амплитуда сигнала при $P = 40$ кПа составляет 0,086 В, а при $P = 100$ кПа – 0,12 В. Сигнал датчика, установленного вне кавитационного облака, также усиливается, однако не так интенсивно вследствие рассеяния акустической волны и диссипации.

Наиболее интересна гистограмма (рис. 2, а), где чаще регистрируется «растягивающее» напряжение, чем сжимающее, и наблюдается отклонение от классической кривой Гаусса.

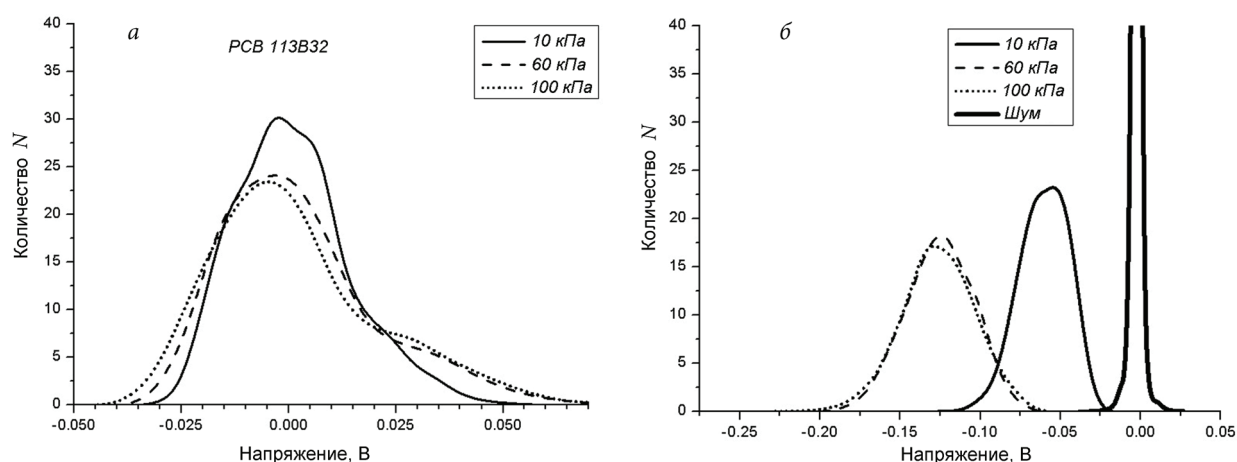


Рис. 2. Гистограммы акустического (а) и оптического (б) сигналов

Частотные характеристики. При частотном анализе акустического сигнала зафиксированы сигналы на частоте возбуждения f_0 среды волноводом (порядка 20750 Гц), а также гармоники и субгармоники, которые практически получают все экспериментаторы (рис. 3). Максимальные по величине коэффициенты ряда Фурье получены на частоте возбуждения f_0 и на 2-й гармонике $2f_0$ практически при всех значениях избыточного давления. При $P = 80$ кПа величины данных коэффициентов максимальные среди всех выборок, причем значения этих же коэффициентов при $P = 60$ и 100 кПа в 1,5 раза меньше. Следовательно, интенсивное воздействие на жидкость наблюдается при $P = 80$ кПа.

Как показывает частотный анализ СЛ, значительная часть вспышек происходит с частотой возбуждения f_0 , при этом величина гармоник и субгармоник по амплитуде и количеству незначительна. При наличии достаточно различных акустических сигналов на частотах $2f_0, 3f_0$ вспышки СЛ на данных частотах практически не зарегистрированы.

Результаты химического анализа. Время обработки смеси составляло 20 мин. Анализ методом хромато-масс-спектрологии показал, что в жидких продуктах обнаруживаются все предельные углеводороды (от нонана до тетракозана) как нормальные, так и изомеры. Суммарное содержание образовавшихся легких предельных углеводородов составило 7,6%. Следует отметить, что при добавлении 100 мл воды к исходной смеси образование тяжелых углеводородов уменьшилось, а содержание легких увеличилось на 17%.

Закключение. В условиях проведенных экспериментов обнаружено, что при частоте возбуждения $f_0 \approx 20700$ Гц максимальный акустический шум наблюдается на частотах f_0 и $2f_0$ при любых значениях статического давления, причем амплитуда сигнала растет с увеличением статического давления. Однако свечение, образующееся в акустических полях средней интенсивности при схлопывании пузырьков, регистрируется только на частоте f_0 , а незначительное свечение – на частотах $\frac{1}{2}f_0$ и $2f_0$. При этом рост статического давления свыше 60 кПа не вызывает увеличения среднего значения сигнала.

Исследовано воздействие ультразвуковой кавитации на химические превращения в процессах крекинга гексадекана. В качестве исходных органических субстратов использовался гексадекан с 3%-ным водным раствором гидроксида натрия в перекиси водорода и с 50% воды по объему. Опыты проводились с охлаждением реакционной зоны установки при времени обработки 20 мин. Для анализа продуктов кавитационного воздействия использовался метод хромато-масс-спектрологии. Анализ образцов показал, что в результате кавитационной обработки максимальная степень химических превращений наблюдалась в образцах с избытком воды. Основными продуктами кавитационного воздействия являются нормальные алканы и их изомеры, а также незначительное количество продуктов автоокисления (альдегиды и спирты). Использование сильно разбавленного водного раствора гексадекана является наиболее эффективным для

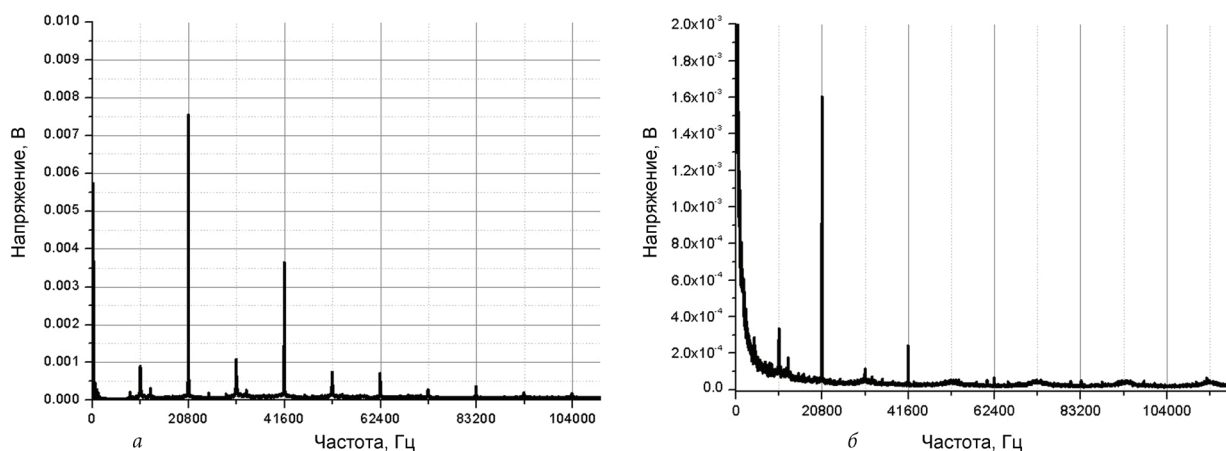


Рис. 3. Частотные характеристики акустического сигнала (а), зарегистрированного датчиком 113B32, и сигнала СЛ (б), зарегистрированного ФЭУ-119 при статическом давлении $P = 100$ кПа

проведения химического крекинга посредством кавитации. Следует отметить, что обработка ультразвуком гексадекана проводилась не на оптимальных режимах работы установки. Дальнейшие исследования связаны с определением влияния концентрации воды и восстановителя на выход продуктов кавитационного воздействия, а также представляет интерес обработка смеси в стоячей акустической волне.

Литература

1. Гончарук В. В., Маляренко В. В., Яременко В. А. // Химия и технология воды. 2008. Т. 30, № 3. С. 253–277.
2. Kalutuck K. M., Chahine G. L. // ASME Journal of Fluids Engineering. 2000. Vol. 122. P. 465–470.
3. Sonawane Sh. H., Gumfekar S. P., Kate K. H. et al. // Int. J. Chem. Eng. 2010. Vol. 2010. P. 1–9.
4. Gogate P. R., Tayal R. K., Pandit A. B. // Current Science. 2006. Vol. 91, N 1. P. 35–46.
5. Azuma Y., Kato H., Usami R., Fukushima T. // J. Fluid Sci. Technol. 2007. Vol. 2, N 1. P. 270–281.
6. Takagi K., Watanabe N., Kato H. // J. Fluid Sci. Technol. 2008. Vol. 3, N 1. P. 90–103.
7. Бахтин Б. И., Десятов А. В., Корба О. И. и др. // Мир нефтепродуктов. 2009. № 6. С. 14–19.
8. Яковлев В. А., Заварухин С. Г., Кузавов В. Т. и др. // Химическая физика. 2010. Т. 29, № 3. С. 43–51.
9. Gong C., Hart D. // J. Acoust. Soc. Am. 1998. Vol. 104. P. 2675–2682.
10. Suslick K. // Scientific American. 1989. N 81. P. 80–86.
11. Sadeghi K., Lin J-R., Yen T. // American Chemical Society, Division Of Fuel Chemistry. 1992. Vol. 37, N 1. P. 86–91.
12. Кнэпп Р., Дейли Дж., Хэмми Ф. Кавитация. М., 1974.
13. Розенберг Л. Д. В кн.: Физика и техника мощного ультразвука. Т. II: Мощные ультразвуковые поля. М., 1968.

I. G. KUKHARCHUK

ULTRASONIC ACTION ON HYDROCARBON FUEL COMPONENTS

Summary

Experiments on ultrasonic treatment of water and hexadecane in air at an elevated static pressure were performed. In what follows, an optimal treatment regime was chosen. Acoustic energy and light flow initiated by cavitation bubbles at collapse were used as optimal criteria of the optimal treatment regime. A maximal yield of light fractions of hexadecane is shown to occur when a 50% mixture of hexadecane and water was treated within an assigned regime. A total content of the light paraffin hydrocarbons formed during treatment of pure hexadecane comprises 7.6%, whereas during treatment of this mixture their content increased by 17%.

Main products of the cavitation action are represented by *n*-alkanes and their isomers as well as by a small amount of autooxidation products.