

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАВИТАЦИОННЫХ УСТРОЙСТВ В МАССОБМЕННЫХ ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Експериментально досліджено процес активації води у кавітаційному апараті динамічного типу з використанням математичної моделі, запропоновано механізм активації і визначені значення споживаної потужності, потужності на активацію і нагрів, вивчені закономірності масообміну при розчиненні твердих тіл в умовах гідродинамічної кавітації, а також її вплив на швидкість розчинення і екстрагування при попередній обробці рідкої фази. Проведено порівняння отриманих результатів з теоретичними залежностями.

Экспериментально исследован процесс активации воды в кавитационном аппарате динамического типа с использованием математической модели, предложен механизм активации и определены значения потребляемой мощности, мощности на активацию и нагрев, изучены закономерности массообмена при растворении твердых тел в условиях гидродинамической кавитации, а также ее влияние на скорость растворения и экстрагирования при предварительной обработке жидкой фазы. Проведено сравнение полученных результатов с теоретическими зависимостями.

The water activating process in the dynamic cavitation device is experimentally explored, with the use of mathematical model the mechanism of activating is offered and the values of consumable power, powers on activating and heating are certain, experimental investigations are performed to explore the mass transfer during dissolution of solids under hydrodynamic cavitation conditions and to evaluate the effect of cavitation on the dissolution rate and extraction after pretreatment of the liquid phase. The results obtained are compared with theoretical data .

E_n – энергия, израсходованная на нагрев жидкости;

$E_{ак}$ – энергия, израсходованная на активацию воды;

m – масса воды, обрабатываемая в аппарате;

c – теплоемкость воды;

T_k – температура после обработки;

T_0 – начальная температура;

$\frac{dC^*}{dt}$ – скорость изменения концентрации гидроксильных радикалов во времени;

k_1 – константа скорости реакции образования радикалов гидроксила;

k_2 – константа скорости реакции рекомбинации радикалов гидроксила с образованием молекул воды;

k_3 – константа скорости реакции рекомбинации радикалов гидроксила с образованием молекул перекиси водорода;

k_4 – константа скорости реакции разрушения перекиси водорода;

C, C_s – текущая концентрация и концентрация насыщения исследуемых веществ;

C_k, \bar{C}, C_0 – конечная, средняя и начальная концентрации исследуемых веществ;

F_{cp} – усредненная площадь поверхности частиц;

d – конечный диаметр частиц;

k – коэффициент скорости растворения;

V – объем жидкой фазы;

S_c – коэффициент Шмидта;

$\tau, \Delta\tau$ – время обработки и промежутки времени;

β – коэффициент массообмена;

ε_0 – энергия диссипации;

ε – концентрация энергии;

ρ – плотность твердых веществ;

ν – кинематическая вязкость суспензии.

Анализ научно-технической литературы, посвященной использованию кавитационных устройств в химической, химико-фармацевтической и пищевой технологиях показывает, что

среди известных гидромеханических методов влияния на технологические процессы, позволяющих существенно повысить их интенсивность, кавитация является достаточно эффективной [1,

2]. Сказанное в полной мере относится и к тепло-массообменным процессам растворения и экстрагирования, которые часто используются в химической и химико-фармацевтической промышленности. В то же время сведения о принципах действия вышеназванных гидродинамических устройств не исчерпывающе объясняют механизм интенсификации и не описывают особенностей кинетики таких процессов.

В данной работе проведены экспериментальные исследования в гидродинамическом кавитационном аппарате динамического типа [3]. Исследовано распределение потребляемой системой энергии, изменение физико-химических свойств воды, особенности кинетики растворения твердых тел, экстрагирования из пористых тел, представленные результаты использованы в математических моделях процессов.

Исследования Маргулиса М.А., Федоткина И.М., и других авторов известных монографий в исследуемом направлении, показывают, что кавитация создает условия для нестационарного массообмена (при многофакторном воздействии, включающим в себя турбулентные пульсации скорости потока жидкости, ударные сферические волны при пульсациях кавитационных пузырьков и кумулятивное воздействие при их схлопывании) [4], активизирует молекулы воды и растворенные в ней газы, а также приводит к диссоциации H_2O . При жестких режимах наблюдается рентгеновское излучение, люминесценция, инициация химических реакций, биологическое действие. Опыты Саксени и Найборга [5] показали, что как и пульсации резонансных пузырьков, которые происходят с большой амплитудой в определенных условиях, так и разрушение кавитационных полостей могут привести к физико-химическим и химическим эффектам. Экспериментально доказано, что при ударной нагрузке на водные растворы существенно изменяются физико-химические и химические свойства воды [6]. В работе [7] изучалась кинетика образования радикалов гидроксила ОН при расщеплении воды в ударной волне. Такие данные указывают на то, что интенсифицирующие факторы и эффекты влияния гидродинамического кавитационного поля на воду нельзя объяснить лишь кавитационным перемешиванием воды и воздуха.

С учетом вышеописанного, при проведении исследований измеряли рН воды, концентрацию радикалов гидроксила, продуктов их рекомбинации, а также изучали изменение ее физических характеристик. Концентрацию химически активных веществ определяли по стандартным методикам [8, 9, 10]. Физическую картину процесса изучали путем визуальных исследований с использованием цифровой съемки.

Результаты изменения физических свойств воды представлены в таблицах 1 и 2. Полученные результаты свидетельствуют об изменении плотности, электропроводимости и температуры среды. Изменение рН при обработке дистиллята, деаэрированного дистиллята и отстоянной водопроводной воды во времени представлено на рис 1. Согласно полученным результатам деаэрированный дистиллят изменяет рН лишь на 4%, дистиллят на 12%, а водопроводная вода на 16%. Эти результаты хорошо согласовываются с данными работы [8]. Для выявления фактора устойчивости активированной воды исследовали изменение рН во времени после кавитационной обработки. Результаты изображены на рис.2. Согласно полученным данным вода возвращается в начальное состояние в течение 3,5-4 часов. Причем в течение первых 40 минут изменение рН является несущественным.

Очевидно, что все вышеописанные процессы существенно зависят от энергии, вводимой в систему. Эта энергия распределяется на две части. Одна часть расходуется на активацию воды $E_{ак}$, вторая диссипируется в жидкости и приводит к ее нагреву E_n

$$E = E_n + E_{ак} . \quad (1)$$

Общую энергию E определяли экспериментально. Энергию на нагрев рассчитывали по уравнению теплового баланса, измеряя изменение температуры во времени

$$E_n = mc(T_k - T_0) . \quad (2)$$

С учетом полученных данных была рассчитана объемная энергия, расходуемая на активацию $E_{ак}$, которая пересчитывалась на секундное расходование энергии (мощность N) и концентрацию энергии ϵ ($\epsilon = N/V_p$), поскольку такой пара-

Таблица 1. Зависимость размеров кавитационных пузырьков от потребляемой мощности

Потребляемая мощность, Вт	70,2	82,5	95,4	115,7	130
d, мм	1,3	1,1	0,86	0,74	0,6

Таблица 2. Изменение свойств дистиллированной воды под влиянием кавитационного поля

Время, с	0	60	120	180	240	300	360	420
ρ , кг/м ³	998	993	986	980	974	973	970	970
T, °C	15	15,8	16,4	17,3	18	18,7	19,3	19,9
$\chi \cdot 10^{-6}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	5	5,5	7	7,4	7,6	7,8	7,9	7,9

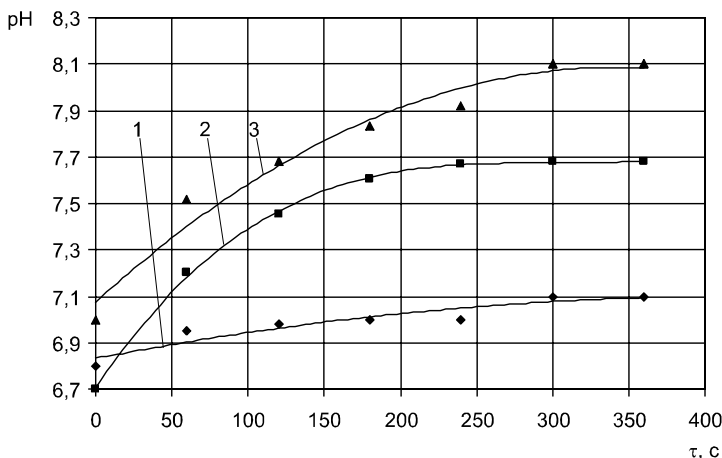


Рис. 1. Изменение pH воды во времени: 1 – деаэрированный дистиллят; 2 – дистиллят; 3 – отстаивающая водопроводная вода ($n = 125\text{с}^{-1}$, $T = 15\text{°C}$).

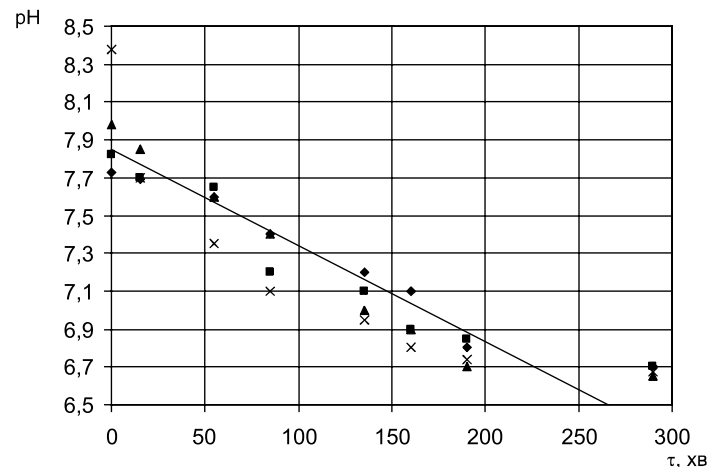


Рис. 2. Изменение параметра pH во времени после кавитационной обработки в течение 120 с: ◆ – обработка при 15 °C; ■ – обработка при 25 °C; ▲ – обработка при 35 °C; × – обработка при 45 °C.

метр хорошо характеризует гидродинамическую ситуацию в системе.

Наибольшее влияние из всех возможных продуктов химических реакций на степень активации воды имеют гидроксильные радикалы (концентрации озона и перекиси водорода незначительны). Поэтому согласно полученным экспериментальным данным был принят механизм образования гидроксильных радикалов, согласно с которым этот процесс можно описать следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{dC^*}{dt} = k_1 \varepsilon - k_2 C^* - \frac{1}{2} k_3 C^*{}^2. \quad (3)$$

На основе уравнения (3) рассчитывали константы k_1 , k_2 , k_3 , характеризующие процесс активации воды (табл.3). Далее, подставляя эти константы в уравнение (3), были построены теоретические кривые изменения концентрации радикалов гидроксила во времени. Результаты представлены на рис. 3, точками обозначены экспериментальные

Таблица 3. Расчетные значения констант скорости химических реакций

Концентрация энергии, Вт/дм ³	k_1 , ммоль/Вт·с	k_2 , с ⁻¹	k_3 , л/(ммоль с)	k_4 , с ⁻¹
42,56	$1,2796 \cdot 10^{-4}$	$2,4391 \cdot 10^{-3}$	$3,546 \cdot 10^{-6}$	$4,449 \cdot 10^{-4}$
36,3	$1,0861 \cdot 10^{-4}$	$4,7438 \cdot 10^{-3}$	$1,388 \cdot 10^{-5}$	$5,713 \cdot 10^{-4}$
11,2	$1,1198 \cdot 10^{-4}$	$4,0945 \cdot 10^{-3}$	$6,735 \cdot 10^{-5}$	$5,273 \cdot 10^{-4}$

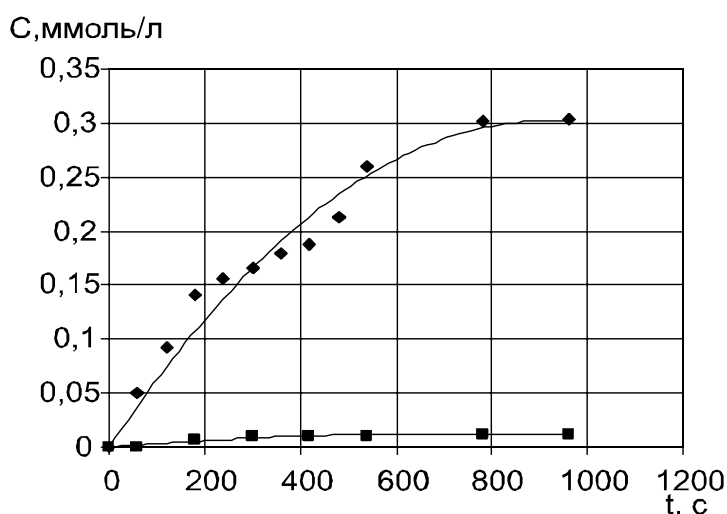


Рис. 3. Кинетика образования: ◆ — радикалов гидроксила в дистиллированной воде при ее обработке в кавитационном устройстве при температуре 15 °С и $n=125\text{с}^{-1}$; ■ — перекиси водорода в дистиллированной воде при ее обработке в кавитационном устройстве при температуре 15 °С и $n = 125\text{с}^{-1}$.

данные. Результаты аналогичные представленным были получены для трех случаев ($\varepsilon_1 = 42,56 \text{ Вт/дм}^3$, $\varepsilon_2 = 36,3 \text{ Вт/дм}^3$, $\varepsilon_3 = 11,2 \text{ Вт/дм}^3$).

В следующей серии экспериментов изучали процесс растворения тел, которые растворяются по кинетическому механизму. В качестве объекта исследования использовали лангбейнит. Воду, в которой растворяли твердую фазу, предварительно активировали на экспериментальном стенде с кавитирующей крыльчаткой, при температуре 20 °С на протяжении 120с. Коэффициенты скорости растворения определяли согласно уравне-

нию, полученному на основе уравнений материального баланса и кинетики процесса с использованием математических преобразований

$$-\frac{d(N\pi d^3 \rho)}{d\tau} = kN\pi d^2 (C_s - C) \quad (4)$$

Результаты вычислений коэффициентов скорости растворения по уравнению (4) представлены на рис. 4. Факт интенсификации в данном случае можно объяснить тем, что кавитационно обработанная вода, как было сказано выше, обогащается достаточным количеством свободных радикалов — атомов и групп атомов с не спаренным электроном. Такие активные частицы своим не спаренным электроном притягиваются к положительному полюсу водного диполя, увеличивая его дипольный момент на величину заряда электрона. Это приводит к повышению его активности, с последующим нарушением так называемых водородных связей (последние возникают между разноименными полюсами соседних диполей и благодаря этому образуются ассоциации водных молекул, они будто «сшиваются» между собой). Таким образом, кавитационно обработанная вода теряет свою пространственную структуру, ее диполи активизируются свободными радикалами, становятся свободными и активно гидратируют ионы K^+ и Mg^{++} в узлах кристаллической решетки соли.

Интересными с точки зрения использования кавитации являются процессы растворения твердых тел, подчиняющиеся диффузионному механизму. Поскольку природной гипс имеет диффузионную природу растворения, его растворяли непосредственно в аппарате. Для сравнения по-

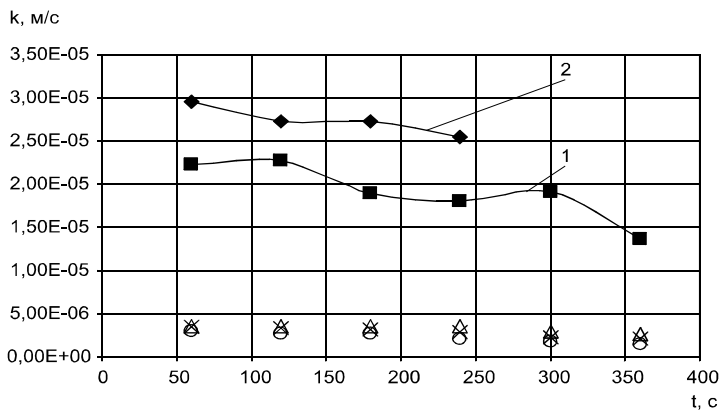


Рис. 4. Изменение коэффициента растворения лангбейнита k во времени: 1,2 – в активированной дистиллированной воде; \square, Δ, \times – в дистиллированной воде без активации.

лученных результатов использовали метод расчета коэффициента массообмена, основанный на оценке гидродинамической ситуации через величину удельной энергии диссипации. На рис.5. представлена кривая, построенная согласно теоретической зависимости (5) и являющаяся справедливой для условий интенсивного перемешивания и турбулентных пульсаций [11]

$$\beta = 0,267(\varepsilon_0 \nu)^{1/4} S_c^{-3/4} . \quad (5)$$

Точки соответствуют рассчитанным значениям усредненных коэффициентов массообмена β , м/с при растворении частиц гипса в случае растворения в аппарате. Значения экспериментального усредненного коэффициента массоотдачи определяли по уравнению

$$\beta = \frac{V(C_k - C_0)}{F_{cp}(C_s - \bar{C})\Delta\tau} . \quad (6)$$

Таблица 4. Расчетные коэффициенты внутренней диффузии в системе спирт–Valerianae officinalis

Характеристика сырья	Коэффициент диффузии D , м ² /с
Фракция шарообразной формы ($d=3$ мм), не активированный процесс	$3,28 \cdot 10^{-12}$
Фракция шарообразной формы ($d=3$ мм), активированный процесс	$4,20 \cdot 10^{-12}$
Фракция цилиндрической формы ($d=2,5$ мм, $l=9$ мм), не активированный процесс	$2,54 \cdot 10^{-12}$
Фракция цилиндрической формы ($d=2,5$ мм, $l=9$ мм), активированный процесс	$3,56 \cdot 10^{-12}$

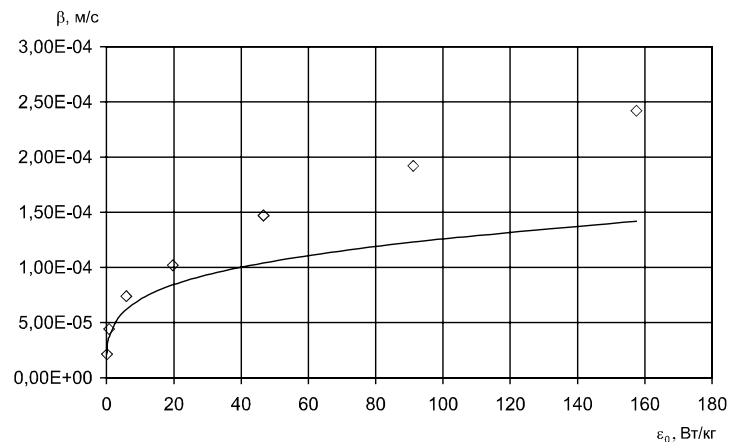


Рис. 5. Зависимость коэффициента массообмена β от величины диссипации энергии ε . Сплошная линия – теоретическая зависимость по уравнению (5); точки – экспериментальные результаты.

Положение экспериментальных точек выше теоретической кривой, начиная от 30с-1, указывает на то, что дополнительным интенсифицирующим фактором здесь выступает кавитация. В этом случае происходит турбулизация пограничного диффузионного слоя жидкости кавитационными пузырьками, возникает восходящее и нисходящее движение жидкости возле поверхности твердой частицы, замена насыщенного приповерхностного слоя жидкости и доставка на поверхность свежей жидкости с низкой концентрацией соли.

Кроме того, проводились экспериментальные исследования массообмена при экстрагировании феноловых соединений из травы крапивы собачьей и валериановой кислоты из корня валерианы с использованием экстрагента, предварительно обработанного в гидродинамическом кавитационном устройстве, что сопровождается

Таблица 5. Расчетные значения коэффициентов массопереноса в системе спирт—*Laonurus cardiaca*

Характеристика фаз	$U_p, м^3$	β	$R_{cp}, м$	$g, кг$	$k^*, 1/с$	$k, м^2/с$
Необработанный экстрагент ($d_{cp}=1мм$)	$2,95 \cdot 10^{-10}$	0,1	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$7,26 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$
Необработанный экстрагент ($d_{cp}=3,5мм$)	$1,26 \cdot 10^{-8}$	0,086	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$6,12 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-11}$
Необработанный экстрагент ($d_{cp}=4,5мм$)	$2,68 \cdot 10^{-8}$	0,072	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-11}$
Экстрагент предварительно обработанный 120с в режиме $n_1=33.3с^{-1}$ и $T=18^{\circ}C(d_{cp}=1мм)$	$2,95 \cdot 10^{-10}$	0,1	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$7,36 \cdot 10^{-5}$	$3,65 \cdot 10^{-11}$
Экстрагент предварительно обработанный 120с в режиме $n_1=100с^{-1}$ и $T=18^{\circ}C(d_{cp}=1мм)$	$2,95 \cdot 10^{-10}$	0,155	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$7,57 \cdot 10^{-11}$
Экстрагент предварительно обработанный 120с в режиме $n_1=125с^{-1}$ и $T=18^{\circ}C(d_{cp}=1мм)$	$2,95 \cdot 10^{-10}$	0,155	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$9,24 \cdot 10^{-11}$
Экстрагент предварительно обработанный 120с в режиме $n_1=125с^{-1}$ и $T=18^{\circ}C(d_{cp}=3,5мм)$	$1,26 \cdot 10^{-8}$	0,086	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$8,01 \cdot 10^{-5}$	$3,63 \cdot 10^{-11}$
Экстрагент предварительно обработанный 120с в режиме $n_1=125с^{-1}$ и $T=18^{\circ}C(d_{cp}=4,5мм)$	$2,68 \cdot 10^{-8}$	0,072	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$5,77 \cdot 10^{-5}$	$2,58 \cdot 10^{-11}$

его активацией. Полученные результаты позволили выявить значительную интенсификацию процесса с сохранением качественных характеристик продукта в сравнении с современными методами интенсификации. С использованием математических моделей, на основе полученных экспериментальных данных определены коэффициенты массопереноса при различных характеристиках твердой фазы (табл.4, 5). Вместе с тем остаются вопросы относительно растворения ансамбля частиц полидисперсного состава, моделирования механизма интенсификации при экс-

трагировании и другие, которые требуют дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федоткин И.М., Гулый И.С. Кавитация, кавитационная техника и технология, их использование в промышленности (Теоретические основы производства избыточной энергии, расчет и конструирование кавитационных теплогенераторов). Часть II -К.: АО «ГЛАЗ», 2000. — 898 с.

-
2. *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. – М.: Высш. шк., 1984. – 272 с.
 3. *Вітенько Т.М.* Інтенсифікація процесу при екстрагуванні валеріани шляхом попередньої кавітаційної обробки // Вісник тернопільського державного технічного університету, – 2006, – Т.11, №2. – С. 177–182.
 4. *О. А. Литвиненко, О.І. Некоз, П.М. Немирович, З. Кондрат.* Кавітаційні пристрої в харчовій, переробній та фармацевтичній промисловості. – К.: РВЦ УДУХТ, 1999.– 87 с.
 5. *Saksena T.K., Nyborg W.L.* //J. Chem. Fis. – 1970.–53, P. 1722.
 6. *Ананьин А.В., Бавина Т.В., Бреусов О.М.* // ДАН СССР. – 1975. – 222, С. 845.
 7. *Bayer S.H., Shott G.L., Duff R.E.* // J. Chem. Fis. –1958.–28, P. 1089.
 8. *Есиков С.А.* //Автореф.дис.канд.техн.наук. – К., 1987. – 17 с.
 9. *Плотский И.Г.* // Журнал общей химии. 1947. – 17, №6. – С. 1048–1054.
 10. *Н.А.Аристова, Н. Карпель Вель Лейтинер, И.М. Пискарев.*//Химия высоких энергий. – 2002. – 36, №3. – С. 228 –233.
 11. *Государственная фармакопея СССР.* – М.: Медицина, 1968. – 1180 с.