

МОДЕЛЬ КАВИТАЦИОННОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ОБМЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Р.Н. Голых^{1,2}, Г.А. Боброва¹, В.Н. Хмелёв^{1,2}, В.А. Нестеров^{1,2}, Г.А. Титов²,
Р.С. Доровских³

¹Бийский технологический институт, г. Бийск

²ООО "Центр ультразвуковых технологий АлтГТУ", г. Бийск

³ЗАО «ПО СПЕЦАВТОМАТИКА», г. Бийск

В статье представлена феноменологическая модель кавитационной интенсификации химических реакций в высокоинтенсивном ультразвуковом поле. В основе предложенной модели лежит статистический подход, который заключается в оценке константы скорости химической реакции, усредненной по объему. Усреднение проводится по объему, который намного больше, чем объем кавитационного пузырька, в котором микроскопическое значение постоянной зависит от ударного волнового давления при коллапсе кавитационных пузырьков. Константа скорости химической реакции зависит от давления и рассчитывается с использованием распределения скоростей молекул Максвелла и вероятности события, что энергия молекулы больше энергии активации для данной реакции. Численный анализ модели показал, что ультразвуковое воздействие повышает эффективность химических реакций в 1,5 раза.

Ключевые слова: кавитация, химическая реакция, закон действующих масс, энергия активации, распределение Максвелла.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсификация скорости химических реакций в жидкой среде является одной из главных задач промышленной химии. Традиционно это достигается за счет увеличения концентрации реагентов, повышения температуры или давления, использования дорогостоящих катализаторов.

Ультразвуковой (УЗ) кавитационное воздействие является одним из наиболее перспективных способов ускорения химических реакций [1-3]. Применение ультразвука не только повышает скорость химической реакции, но и, в отличие от традиционных методов, увеличивает процент прореагировавших веществ при равном времени реакции. При ультразвуковом кавитационном воздействии жидкой среды, можно получить химические реакции, которые в других случаях получить невозможно. Начиная с середины прошлого века, и до сегодняшнего дня было получено множество экспериментальных подтверждений кавитационного ускорения химической реакции веществ.

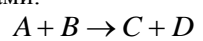
Однако все экспериментальные результаты были получены только для отдельных пар веществ жидкость-жидкость [1-3] и, как правило, существует зависимость скорости химической реакции от интенсивности колебаний. При этом нет зависимостей от частоты колебаний, так как ввиду резонансных свойств ультразвуковых рабочих инструментов для работы на другой частоте необходимо новое ультразвуковое устройство. Кроме того, отсутствует однозначный физический механизм, объясняющий ускорение химической реакции. Существующие теоретические исследования по кавитационному ускорению химиче-

ских реакций посвящены только качественному описанию этих процессов и не позволяют установить числовые зависимости скорости химической реакции и содержания реагирующих веществ от параметров ультразвукового воздействия.

Поэтому необходимо создать феноменологическую модель кинетики химической реакции при наличии кавитации.

РАЗРАБОТАННАЯ МОДЕЛЬ БИНАРНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Бинарная химическая реакция представляет собой взаимодействие молекул двух веществ А и В. Результатом этой реакции являются два новых вещества С и D с единичными стехиометрическими коэффициентами:



Согласно закону действующих масс, кинетика реакции на микроуровне (над локальными зонами меньше чем кавитационный пузырь) описывается следующим уравнением:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dB}{dt} = -kAB; \quad (1)$$

где А, В – молярные концентрации веществ А и В, моль/м³; k – постоянная скорости химической реакции, моль⁻¹·с⁻¹; t – время, с.

Решение уравнения дает относительное содержание продукта реакции (вещества С или D):

$$\eta = \frac{kA_0t}{kA_0t + 2} \quad (2)$$

где A_0 - молярная концентрация исходного вещества А в момент времени $t = 0$, моль/м³.

При кавитационном воздействии постоянная скорости химической реакции пространственно неоднородна из-за неравномерности давления в жидкости, образованной схлопывающимися кавитационными пузырьками.

Процесс изменения давления является случайным, поскольку кавитационные пузырьки появляются в случайных местах. Процесс имеет одинаковые характеристики в разных точках технологического объема, если ультразвуковое поле однородное, поскольку кавитационные пузырьки могут появляться в разных местах с одинаковой вероятностью. То есть случайный процесс изменения давления в смеси реагирующей жидкости является стационарным.

Следовательно, изменение концентрации (в течение фиксированного времени Δt , которое намного больше, чем период колебаний T и намного меньше, чем типичное время, необходимое для значительного

изменения $\langle A \rangle_V$, то есть: $T \ll \Delta t \ll \frac{\int_V A(\mathbf{r})dV}{\int_V k(\mathbf{r})A^2(\mathbf{r})dV}$

пространственно однородно и удовлетворяет следующему уравнению:

$$\frac{\Delta \langle A \rangle}{\Delta t} = -\langle kA^2 \rangle; \quad (3)$$

где знак $\langle \rangle$ - усреднение по объему и по периоду U_3 колебаний $\langle kA^2 \rangle = \frac{1}{TV} \int_0^T \int_V k(\mathbf{r}, t)A^2(\mathbf{r}, t)dVdt$.

Из-за стационарности процесса изменения случайного давления выполняется следующее условие:

$$\frac{\sigma(A^2)}{A^2} \ll \frac{k}{\sigma(k)};$$

где $\sigma(B)$ квадратный корень из дисперсии величины В; $\sigma(B)$ определяется $\sigma(B) = \sqrt{\langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle}$.

Данное условие позволяет вывести следующие уравнения (4, 5) из уравнения (3):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \langle A \rangle}{\Delta t} &= -\langle kA^2 \rangle = -\langle (\langle k \rangle + (k - \langle k \rangle))(\langle A^2 \rangle + (A^2 - \langle A^2 \rangle)) \rangle = \\ &= -\langle k \rangle \langle A^2 \rangle + \langle (k - \langle k \rangle)(A^2 - \langle A^2 \rangle) \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

Согласно неравенству Гельдера:

$$\begin{aligned} \frac{\langle (k - \langle k \rangle)(A^2 - \langle A^2 \rangle) \rangle}{\langle k \rangle_V \langle A^2 \rangle_V} &= \frac{\left| \frac{1}{TV} \int_0^T \int_V (k - \langle k \rangle)(A^2 - \langle A^2 \rangle) dVdt \right|}{\langle k \rangle \langle A^2 \rangle} \leq ; \\ &\leq \frac{\frac{1}{TV} \int_0^T \int_V (k - \langle k \rangle)^2 dVdt \int_0^T \int_V (A^2 - \langle A^2 \rangle)^2 dVdt}{\langle k \rangle \langle A^2 \rangle} = \frac{\sigma(k)\sigma(A^2)}{\langle k \rangle \langle A^2 \rangle} \\ \frac{\langle (k - \langle k \rangle)(A^2 - \langle A^2 \rangle) \rangle}{\langle k \rangle \langle A^2 \rangle} &\leq \frac{\sigma(k)\sigma(A^2)}{\langle k \rangle \langle A^2 \rangle} \ll 1. \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} = -\langle k \rangle \langle A^2 \rangle \quad (5)$$

Таким образом, молярное процентное содержание продукта реакции (вещество С или D) при кавитационном воздействии определяется как:

$$\eta = \frac{\langle k \rangle A_0 t}{\langle k \rangle A_0 t + 2} \times 100\% \quad (6)$$

Наиболее сложным для окончательного расчета η является расчет $\langle k \rangle$. При решении учитывается, что k зависит от давления в жидкости.

Постоянная скорости химической реакции зависит от давления и рассчитывается с использованием распределения Максвелла скоростей молекул и энергий, и вероятности события, когда энергия молекулы больше, чем энергия активации для данной реакции.

$$f_{micro}(u_i) = \sqrt{\frac{\alpha(p, T)}{\pi}} e^{-\alpha(p, T)u_i^2};$$

$$f_{micro}(\varepsilon, p, T) = \left(\frac{2\alpha(p, T)}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{2\alpha(p, T)\varepsilon}{m}};$$

где u_i - i -я компонента скорости молекулы, м/с; m - масса молекулы, кг; p - давление в смеси жидкостей, Па; T - температура смеси, К; ε - кинетическая энергия молекулы, Дж.

Согласно распределениям полученное выражение $k(p)$ является

$$k(p) = N_A \pi d^2 \left(\frac{4}{\pi \alpha(p, T)} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{2\alpha(p, T)E_{AC}}{m}};$$

где N_A - число Авогадро, моль⁻¹; E_{AC} - энергия активации молекулы.

Среднее значение коэффициента равно

$$\langle k \rangle = \frac{4\pi n_{bub}}{\tau} \int_0^{\tau} \int_{R(t)}^{R_{crit}(t)} r^2 (k(p(r,t)) - k(p_0)) dr dt + k(p_0); \quad (7)$$

где $R_{crit}(t)$ - расстояние от кавитационного пузырька, при котором достигается минимальное давление, необходимое для ускорения химической реакции, м; τ - период ультразвуковых колебаний, с; n_{bub} - концентрация кавитационных пузырьков, определяемая моделями из [4-6], м⁻³; $R(t)$ - радиус кавитационного пузырька (определяемый моделями из [4-6]), м; $p(r,t)$ - давление ударной волны (определяемое моделями, описанными в [4-6]) на расстоянии r от пузырька в зависимости от времени t , Па.

Подстановка выражения (7) в выражение (6) для процентного содержания продукта реакции позволяет численно рассчитать зависимости содержания продукта химической реакции от интенсивности и частоты ультразвуковых колебаний.

Полученные зависимости представлены в следующем разделе.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1-3 представлены зависимости содержания продукта химической реакции от интенсивности УЗ воздействия при различных вязкостях смеси реагирующих жидкостей и частот УЗ.

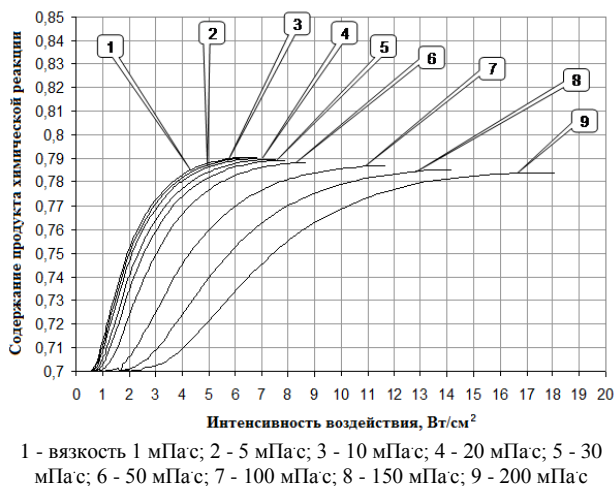


Рис. 1. Зависимости конечного содержания продукта химической реакции от интенсивности УЗ при различной вязкости смеси реагирующих жидкостей (частота составляет 22 кГц)

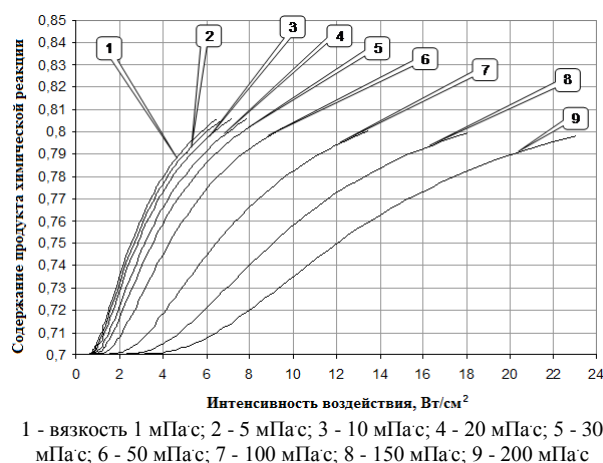


Рис. 2. Зависимости конечного содержания продукта химической реакции от интенсивности УЗ при различной вязкости смеси реагирующих жидкостей (частота составляет 33 кГц)

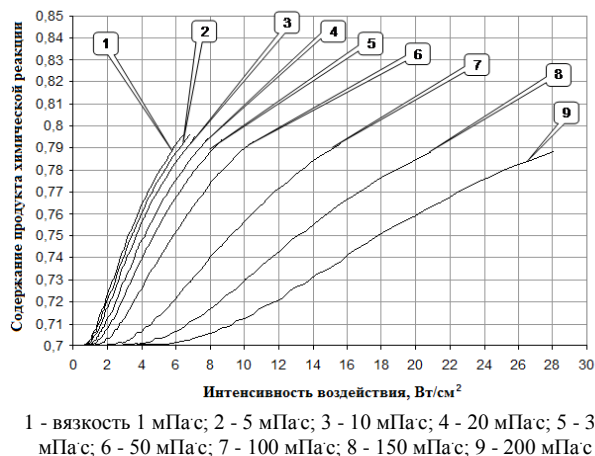


Рис. 3. Зависимости конечного содержания продукта химической реакции от интенсивности УЗ при различной вязкости смеси реагирующих жидкостей (частота составляет 44 кГц)

Из анализа полученных зависимостей следует, что ультразвуковое воздействие позволяет увеличить содержание продукта реакции от 70 до 80% (содержание непрореагировавших жидкостей сокращается в 1,5 раза). Зависимости имеют обрыв, соответствующий переходу в режим вырожденной кавитации, когда большие пузырьки существуют в течение длительного времени без образования ударных волн.

Согласно зависимостям максимальное содержание продукта реакции достигается при интенсивностях воздействия вблизи обрыва графиков (режим вырожденной кавитации) из-за монотонного увеличения индекса кавитации. Интенсивности, обеспечивающие максимальное содержание продукта реакции, являются оптимальными интенсивностями.

В то же время оптимальная интенсивность возрастает с увеличением вязкости смеси реагентов, поскольку вязкость препятствует расширению кавитационного пузырька.

Например, при частоте 22 кГц и вязкости смеси реагирующих жидкостей 1 мПа·с оптимальная интенсивность составляет 6,5 Вт/см², а при вязкости 200 мПа·с оптимальная интенсивность составляет 18 Вт/см².

Анализ влияния частоты показал, что частота слабо влияет на содержание продукта реакции. Однако существует оптимальная частота, обеспечивающая максимальное содержание продукта. Согласно представленным данным, оптимальная частота составляет около 33 кГц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, была разработана модель ультразвуковой интенсификации химической реакции. Модель основана на статистическом подходе для расчета эквивалентной константы скорости химической реакции методами физической кинетики.

Численный анализ модели показал, что ультразвуковое воздействие позволяет снизить содержание непрореагировавших жидкостей в 1,5 раза, при этом оптимальные интенсивности, обеспечивающие максимальную эффективность реакции, существуют и зависят от смеси исходных жидкостей. Например, при частоте 22 кГц и вязкости смеси реагирующих жидкостей 1 мПа·с – оптимальная интенсивность составляет 6,5 Вт/см², а при вязкости 200 мПа – оптимальная интенсивность равна 18 Вт/см².

Показано, что частота слабо влияет на содержание продукта реакции. Однако существует оптимальная частота, обеспечивающая максимальное содержание продукта, и составляет около 33 кГц.

Полученные данные могут быть использованы при выборе режимов работы ультразвукового оборудования для интенсификации химических реакций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Алтайского края в рамках научного проекта 17-08-220053 "Физико-химические основы кавитационной интенсификации процессов получения биотоплива" р_а.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. L. Jia, F. Zhen, L. Richard, Jr. Smith. Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2013, 1-38.
2. H. Fazlena, S. Norsuraya, S.N. Nadiyah, Ultrasonic assisted enzymatic reaction: An overview on ultrasonic mechanism and stability-activity of the enzyme, *Business Engineering and Industrial Applications Colloquium (BEIAC)*, Langkawi, Malaysia, 2013.
3. B. Banerjee, Recent developments on ultrasound assisted catalyst-free organic synthesis, *Ultrasonic Sonochemistry, Volume 35, Part A, March*, 2017, 1-14.
4. V.N. Khmelev, R.N. Golykh, A.V. Shalunov, V.E. Bazhin, and V.A. Nesterov, Determination of Optimum Conditions of Ultrasonic Cavitation Treatment of High-viscous and Non-newtonian liquid media, *EDM'2015: Conference Proceedings*, Novosibirsk, RU, 2015, 208-212.
5. R.N. Golykh, Theoretical and experimental study of cavitation dispersing in "liquid-solid" system for revelation of optimum influence

modes, *Americal Journal of Engineering Research*, Iss. 1, 2016, 159-168.

6. R. N. Golykh, V.A. Nesterov, A.V. Shalunova, and E.V. Ilchenko, Theoretical Study Of The Interaction of Cavitation Bubbles With The Interface "Liquid-Gas" Determining Optimum Modes Of Ultrasonic Effect To Increase The Surface Of The Phase Contact, *AJER*, 3(12), 2014, 139-149.

Голых Роман Николаевич – доцент кафедры МСИА, кандидат технических наук, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru.

Боброва Галина Алексеевна – аспирант кафедры МСИА, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)435319, e-mail: bobrova.ga@bti.secna.ru.

Хмелев Владимир Николаевич – заместитель директора по научной работе, доктор технических наук, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432581, e-mail: vnh@bti.secna.ru.

Нестеров Виктор Александрович – доцент кафедры МСИА, кандидат технических наук, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432570, e-mail: nva@bti.secna.ru.

Титов Геннадий Андреевич – инженер ООО "Центр ультразвуковых технологий АлтГТУ", тел. (3854)432570, e-mail: titov.ga@bti.secna.ru

Доровских Роман Сергеевич – инженер по испытаниям ЗАО "ПО СПЕЦАВТОМАТИКА", e-mail: dorovskih_roman@mail.ru

THE MODEL OF CAVITATION INTENSIFICATION OF METABOLIC CHEMICAL REACTIONS

R.N. Golykh^{1,2}, G. A. Bobrova¹, V. N. Khmelev^{1,2}, V. A. Nesterov^{1,2}, G. A. Titov²,
R. S. Dorovskikh³

*Biysk Technological Institute, Biysk
Center of ultrasonic technologies of AltSTU, Biysk
EC "Spec. automatics", Biysk*

Abstract – The paper is devoted to proposed phenomenological model of cavitation intensification of chemical reactions in high-intensity ultrasonic field. The model is based statistical approach which is evaluation of volume-averaged chemical reaction rate constant. Averaging is performed over volume that is much more than cavitation bubble volume in which the microscopic value of constant depends on shock wave pressure at cavitation bubbles collapse. The chemical reaction constant dependency on pressure is calculated by using Maxwell distribution of molecules velocities and probability of event that the molecule energy is more than activation energy for given reaction. The numerical analysis of model shown that ultrasonic influence increase of chemical reaction efficiency up to 1.5 times.

Index terms: cavitation, chemical reaction, law of mass action, activation energy, Maxwell distribution

REFERENCES

1. L. Jia, F. Zhen, L. Richard, Jr. Smith. Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2013, 1-38.
2. H. Fazlena, S. Norsuraya, S.N. Nadiyah, Ultrasonic assisted enzymatic reaction: An overview on ultrasonic mechanism and stability-activity of the enzyme, *Business Engineering and Industrial Applications Colloquium (BEIAC)*, Langkawi, Malaysia, 2013.
3. B. Banerjee, Recent developments on ultrasound assisted catalyst-free organic synthesis, *Ultrasonic Sonochemistry, Volume 35, Part A, March*, 2017, 1-14.
4. V.N. Khmelev, R.N. Golykh, A.V. Shalunov, V.E. Bazhin, and V.A. Nesterov, Determination of Optimum Conditions of Ultrasonic Cavitation Treatment of High-viscous and Non-newtonian liquid media, *EDM'2015: Conference Proceedings*, Novosibirsk, RU, 2015, 208-212.
5. R.N. Golykh, Theoretical and experimental study of cavitation dispersing in "liquid-solid" system for revelation of optimum influence modes, *Americal Journal of Engineering Research, Iss. 1*, 2016, 159-168.
6. R N. Golykh, V.A. Nesterov, A.V. Shalunova, and E.V. Ilchenko, Theoretical Study Of The Interaction of Cavitation Bubbles With The Interface "Liquid-Gas" Determining Optimum Modes Of Ultrasonic Effect To Increase The Surface Of The Phase Contact, *AJER*, 3(12), 2014, 139-149.

Golykh Roman Nikolaevich – associate Professor of Department of Methods and Means of Measurement and Automation, candidate of technical Sciences, Biysk technological Institute (branch) of the AltSTU, phone: (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru.

Bobrova Galina Alekseevna – graduate student of BTI AltSTU, Biysk technological Institute (branch) of the AltSTU, phone: (3854)435319, e-mail: bobrova.ga@bti.secna.ru.

Khmelev Vladimir Nikolaevich – Deputy Director on scientific work of Biysk technological Institute (branch) of the AltSTU, doctor of technical sciences, phone: (3854)432581, e-mail: vnh@bti.secna.ru.

Nesterov Viktor Alexandrovich - associate Professor of Department of Methods and Means of Measurement and Automation, candidate of technical Sciences, Biysk technological Institute (branch) of the AltSTU, phone: (3854)432570, e-mail: nva@bti.secna.ru.

Titov Gennady Andreevich - engineer of "Center of ultrasonic technologies of AltSTU" phone: (3854)432570, e-mail: titov.ga@bti.secna.ru.

Dorovskikh Roman Sergeevich – test engineer of EO Spec. automatics, e-mail: dorovskikh_roman@mail.ru