

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ АКТИВАЦИЮ МОЛЕКУЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ХОДЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА

В.Н. Хмелёв^{1,2}, Р.Н. Голых^{1,2}, Р.А. Лопатин¹, В.Д. Минаков¹

¹Бийский технологический институт, г.Бийск
²ООО «Центр ультразвуковых технологий», г.Бийск

Аннотация - В работе представлена модель активации (увеличения кинетической энергии) вступающих в реакцию молекул при получении биоэтанола из порошковой целлюлозы под действием ультразвуковой кавитации. Рассматривается процесс гидролиза (является первой стадией получения биоэтанола и ограничивается межфазной поверхностью) в системе «жидкость-твёрдое тело», который ускоряется ультразвуковой кавитацией. Модель впервые учитывает размер кавитационной зоны и зависимость размера зоны от частоты. В конечном итоге это позволяет определить оптимальные режимы, обеспечивающие увеличение скорости получения биоэтанола из порошковой целлюлозы.

Ключевые слова - Ультразвук, кавитация, моделирование, целлюлоза, биоэтанол, активация.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным подходом к решению проблемы повышения эффективности получения биоэтанола из целлюлозы являются ультразвуковые (УЗ) колебания [1-2].

Однако в настоящее время отсутствуют системные научные данные об оптимальных режимах ультразвукового воздействия, обеспечивающих максимальную скорость химической реакции «жидкость-твёрдое тело» для получения биотоплива. Для определения оптимальных режимов, обеспечивающих максимальную эффективность получения биотоплива, необходимы теоретические исследования поверхностной химической реакции «жидкость-твёрдое тело» (например, твёрдое тело – порошковая целлюлоза, жидкость – водный раствор катализатора) под воздействием ультразвуковой кавитации. Факторы, обеспечивающие ускорение химической реакции «жидкость-твёрдое вещество» («водный раствор ферментов» - «микроразмельченная целлюлоза») под воздействием ультразвука:

1. Диспергирование порошка целлюлозы, которое увеличивает поверхность «жидкость-твёрдое вещество» для реакции.

2. Дополнительная активация молекул кавитационными ударными волнами. Дополнительная активация увеличивает удельную скорость химической реакции (масса прореагировавшей целлюлозы на единицу площади поверхности «жидкость-твёрдое вещество» в единицу времени).

На сегодняшний день наиболее исследованным фактором, влияющим на ультразвуковое ускорение химической реакции «жидкость-твёрдое вещество», является диспергирование [3-5], которое увеличивает площадь поверхности «жидкость-твёрдое вещество».

Однако, начиная с критического размера твёрдых частиц (обычно не более 20 мкм при начальном размере более 1 мм), ультразвуковое диспергирование не способствует существенному повышению производительности получения биотоплива. Это вызвано большим временем диспергирования (более 6 часов), которое превышает характерное время химической реакции.

Другой фактор (активация молекул кавитационными ударными волнами) исследован в значительно меньшей степени. Представленное в статье теоретическое исследование направлено на изучение влияния активации молекул кавитационными ударными волнами на скорость химической реакции. При этом размер частиц в модельных расчетах всегда фиксирован и равен 100 мкм, который с помощью существующего оборудования можно получить ультразвуковым диспергированием в течение характерного времени химической реакции.

Кавитационная активация молекул происходит по следующим механизмам [6–10]:

1) электрическая активация – двойной электрический слой и чрезвычайно сильное электрическое поле (до 10^8 В/м и более) вблизи кавитационного пузырька интенсифицирует образование свободных радикалов;

2) механическая активация – ультразвуковое воздействие увеличивает кинетическую энергию молекул водного раствора катализатора. В результате возрастает частота столкновений пар молекул «водный раствор-целлюлоза» с относительными скоростями в момент столкновения, превышающими критические (минимальные относительные скорости, обеспечивающие вступление молекул в реакцию согласно теории активных соударений).

В связи с тем, что влияние электрической активации на скорость химической реакции ранее изучалось

значительно обширнее, чем влияние механической активации, в статье представлены результаты исследований следующей зависимости:

$$k(f, I) = \frac{D_0 + D_{mech}(f, I)}{D_0}; \quad (1)$$

где D_0 – скорость химической реакции в объеме V без ультразвукового воздействия, кг/с; D_{mech} – добавка к скорости химической реакции в объеме V обусловленная механической активацией молекул под действием кавитации, кг/с.

Для изучения зависимости авторами предложена модель механической активации молекул в ходе гидролиза целлюлозы под действием кавитации.

Предлагаемая модель описана в следующем разделе.

ТЕОРИЯ

Добавка, обусловленная механической активацией молекул D_{mech} , определяется характеристиками кавитационной области в зависимости от интенсивности и частоты первичной ультразвуковой волны. Из-за неравномерности распределения давления ударной волны в пространстве и времени D_{mech} (1) (в фиксированном объеме V) определяется согласно следующему выражению (2):

$$D_{mech} = \frac{D_{micro}(p_0)}{TV} \times \int \int \int_0^\tau \left[\frac{D_{micro}(p_0 + p_{cav}(t, \mathbf{r}, f, I))}{D_{micro}(p_0)} - 1 \right] dV(\mathbf{r}) dt; \quad (2)$$

где $D_{micro}(p)$ – скорость химической реакции в микроскопическом объеме (характерные размеры которого много меньше линейных размеров объема V , но много больше диаметра частицы целлюлозы d), кг/с; \mathbf{r} – пространственная координата в объеме V , м; $p_0 + p_{cav}(t, \mathbf{r}, f, I)$ – давление, вызванное кавитацией, Па; T – период УЗ колебаний, с; p_0 – атмосферное давление, Па.

Выражение (3) очень сложно для анализа, потому что кавитационные пузырьки появляются в случайных пространственных положениях в каждом периоде ультразвуковых колебаний. Таким образом, было принято следующее допущение. Если объем V является аналогом локальной односвязной кавитационной области (его размер около полуволны), временные интервалы генерации ударных волн от разных кавитационных пузырьков не пересекаются между собой (для любых двух различных кавитационных пузырьков с номерами i и j , положениями \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j , $(t_i; t_i + \tau) \cap (t_j; t_j + \tau) = \emptyset$ t_k – характерное время начала генерации ударной волны от k -го пузырька, с; τ – характерная длительность ударной волны, с).

Согласно данному предположению, кавитационные ударные волны слабо влияют друг на друга в локальном объеме V , который аналогичен области кави-

тации. Согласно этому, выражение (2) преобразуется в (3):

$$D_{mech} \approx \frac{n_{bub} D_0}{TV} \int \int \int_0^\tau [-1 + \frac{D_{micro}(p_0 + p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I))}{D_0}] \times \int dV(\mathbf{r}) dV(\mathbf{s}) dt; \quad (3)$$

где $p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I)$ – давление ударной волны, генерируемой отдельным пузырьком; n_{bub} – концентрация кавитационных пузырьков, м⁻³.

Согласно (3) $k(f, I)$ определяется как:

$$k(f, I) = 1 + f \frac{n_{bub} D_0}{V} \int \int \int_0^\tau [-1 + \frac{D_{micro}(p_0 + p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I))}{D_0}] \times \int dV(\mathbf{r}) dV(\mathbf{s}) dt; \quad (4)$$

Однако для расчёта $k(f, I)$ (4) остаются неизвестными D_0 , $n_{bub}(f, I)$, $p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I)$ и зависимость $D_{micro}(p)$.

Скорость химической реакции без УЗ D_0 определяется косвенно на основании экспериментальных данных [11].

Концентрация кавитационных пузырьков $n_{bub}(f, I)$ определяется при помощи модели формирования кавитационной области [12].

$p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I)$ определяется из этой же модели с учётом размеров кавитационной зоны. При этом размер кавитационной зоны L зависит от частоты f по закону $L \sim \frac{1}{f}$ из-за формирования стоячих волн в ограниченном технологическом объеме [12]. Интеграл $\int \int \int_0^\tau [-1 + \frac{D_{micro}(p_0 + p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I))}{D_0}] dV(\mathbf{r}) dV(\mathbf{s}) dt$ – сумма вкладов каждой ударной волны со всех пузырьков в данной зоне:

$$\int \int \int_0^\tau [-1 + \frac{D_{micro}(p_0 + p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, f, I))}{D_0}] \times \int dV(\mathbf{r}) dV(\mathbf{s}) dt \approx \sum_{i=1}^N \int \int_0^\tau [-1 + \frac{D_{micro}(p_0 + p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r} - \mathbf{s}_i|, f, I))}{D_0}] \times \int dV(\mathbf{r}) dt \sim \int \int \int_0^\tau [-1 + \frac{D_{micro}(p_0 + p_{sh.bub}(t, |\mathbf{r}|, f, I))}{D_0}] dV(\mathbf{r}) dt$$

Для определения $D_{micro}(p)$ используется теория активных столкновений молекул при химической реакции. Согласно теории для реакции между двумя веществами (в рассматриваемом случае «водный рас-

твор катализатора-целлюлоза») должны быть выполнены два условия:

1) скорость молекулы раствора должна превышать критическое значение v_{crit} (м/с), определяемое энергией активации E_a (Дж/моль);

2) направление скорости (молекулы раствора) должно указывать на некоторую целлюлозную мономерную единицу, а ориентация направления скорости должна находиться в телесном угле Ω_+ (определяется критическим углом θ_{crit}).

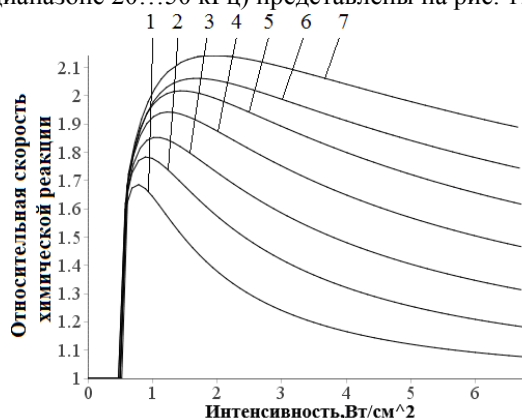
$$\frac{D_{micro}(p)}{D_0} = \frac{\int_{v_{crit}}^{\infty} vF(v, p)dv}{\int_{v_{crit}}^{\infty} vF(v, p_0)dv} \quad (5)$$

Выражение (5) означает, что когда в среде (раствор катализатора с порошком целлюлозы) возникают ударные волны (вызванные ультразвуковой кавитацией), дисперсия скорости молекул раствора увеличивается. Следовательно, увеличивается количество пар «молекула раствора – молекула целлюлозы», модуль разности скоростей которых в момент столкновения превышает критический. Следовательно, увеличивается вероятность образования химической связи на поверхности «жидкость-твердое вещество» (гидролиз целлюлозы).

В следующем подразделе приведены зависимости относительной скорости химической реакции $k(f, I)$ (с учетом дополнительной механической активации молекул кавитацией) от интенсивности и частоты УЗ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости относительной скорости химической реакции $k(f, I)$, учитывающие вклад механической активации молекул под действием ультразвуковой кавитации, от интенсивности УЗ на разных частотах (в диапазоне 20...50 кГц) представлены на рис. 1.



1 – 20 кГц, 2 – 25 кГц, 3 – 30 кГц, 4 – 35 кГц, 5 – 40 кГц, 6 – 45 кГц, 7 – 50 кГц

Рис. 1. Зависимость относительной скорости химической реакции от интенсивности УЗ при различных частотах

$$k(f, I) = \frac{D_0 + D_{mech}(f, I)}{D_0}$$

Как следует из зависимостей, дополнительная механическая активация молекул существенно влияет на скорость стадии гидролиза при получении биотоплива из целлюлозы. Например, механическая активация, вызванная ультразвуковой кавитацией, увеличивает скорость химической реакции гидролиза более чем в 1,6 раз на частоте 20 кГц и более чем в 2 раза на частоте 50 кГц.

Для каждой частоты существует оптимальная интенсивность, обеспечивающая максимальный вклад механической активации в увеличение скорости реакции. Оптимальная интенсивность (рис. 2) существует из-за экстремального характера зависимости концентрации кавитационных пузырьков от интенсивности УЗ.

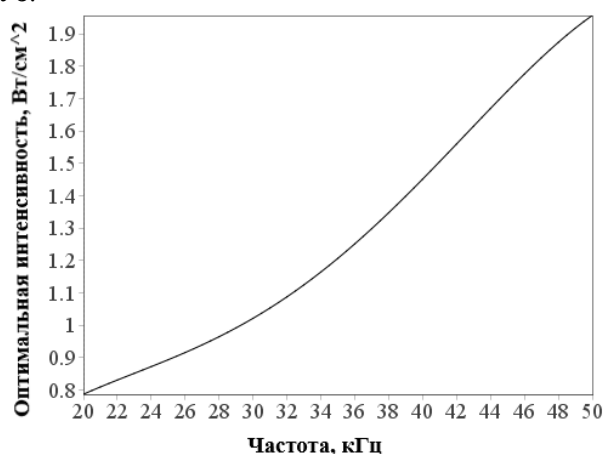


Рис. 2. Зависимость оптимальной интенсивности, при которой вклад механической активации в скорость химической реакции максимален, от частоты

Согласно представленному рисунку на частоте 20 кГц оптимальная интенсивность – 0,78 Вт/см², на частоте 50 кГц – оптимальная интенсивность 1,95 Вт/см² (оптимальная интенсивность растёт с повышением частоты).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработана модель поверхностной химической реакции целлюлозы с раствором катализатора (реакция гидролиза – первая стадия образования биотоплива – биоэтанола). Модель рассматривает механическую активацию молекул ультразвуковой кавитацией и позволила получить:

1) числовые зависимости относительного увеличения скорости химической реакции (по отношению к скорости химической реакции без влияния УЗ) путем дополнительной механической активации молекул от интенсивности и частоты УЗ с учетом ограничения размера кавитационной зоны и зависимости размера кавитационной зоны от частоты;

2) оптимальные интенсивности, обеспечивающие максимальный вклад дополнительной механической активации (вызванной кавитацией) в увеличение скорости химической реакции на разных частотах.

Созданная модель послужит основой для создания более общей модели ультразвуковой интенсификации реакции получения биоэтанола, дополнительно учитывающей увеличенную скорость генерации свободных радикалов водного раствора под действием кавитации, влияние кавитации на молекулярную структуру катализатора и пространственную неоднородность реакции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 18-79-00094).

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. pp. 1-38.
2. M.J. Bussemaker, D.K. Zhang. Effect of ultrasound on lignocellulosic biomass as a pretreatment for biorefinery and biofuel applications. *Ind Eng Chem Res. Iss. 52*. 2013. pp. 3563-3580.
3. J.S. Taurozzi, V.A. Hackley, M.R. Wiesner. Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment – issues and recommendations. *Nanotoxicology*. 2010. Early Online, 1–19.
4. X. Li, Y. Yang, D. Weiss. Theoretical and experimental study on ultrasonic dispersion of nanoparticles for strengthening cast Aluminum Alloy A356. *Metallurgical Science and Technology*. Vol. 26-2. 2008. pp. 12-20.
5. V.N. Khmelev, S.N. Tsyganok, V.A. Shakura. Y.M. Kuzovnikov, D.S. Abramenko, V.M. Kopanitsyn. Research of the Process of Ultrasonic Dispersing on the Example of Brown Coal and Peat. *International Conference of Young Specialists on Micro/nanotechnologies and Electron Devices, EDM*. 2018. pp. 292-296.
6. I.M. Margulis. Influence of cavitation bubble dynamics on mechanism of sonoluminescence and sonochemistry reactions: PhD. Thesis, specialty 01.04.06 – Acoustics. Russian Federation, Moscow, 2002. In Russian.
7. M.A. Margulis. Foundations of sonochemistry, Moscow: High School, 1984. In Russian.
8. M.A. Margulis. Sonochemistry reaction and sonoluminescence, Moscow: Chemistry, 1986. In Russian.
9. T.J. Mason, J.P. Lorimer, Sonochemistry: theory, application and uses of ultrasound in chemistry, Ellis Horwood Publishers, 1988.
10. M.A. Margulis, Sonochemistry and Cavitation, London, Gordon and Breach Publishers, 1995.
11. O.V. Golyazimova. Mechanical activation of enzymatic hydrolysis of cellulose and lignin-cellulose materials: PhD. Thesis, specialty 02.00.21 – Chemistry of solid state. Russian Federation, Novosibirsk, 2002. In Russian.
12. V.N. Khmelev, R.N. Golykh, A.V. Shalunov, S.S. Khmelev, K.A. Karzakova. Determination of ultrasonic effect mode providing formation of cavitation area in high-viscous and non-newtonian liquids. *International Conference of Young Specialists on Micro/nanotechnologies and Electron Devices, EDM*. 2014. pp. 203-207.

Хмелев Владимир Николаевич – доктор технических наук, профессор, Заслуженный изобретатель Российской Федерации, заместитель директора по научной работе Бийского технологического института Бийского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО "Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова", тел.: (3854) 43-25-81, Электронная почта: vnh@bti.secna.ru

Гольх Роман Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Методы и средства измерений и автоматизации» Бийского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО "Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова", тел.: +79231629327, Электронная почта: grn@bti.secna.ru

Лопатин Роман Алексеевич - студент группы ПС-71 Бийского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО "Алтайский

государственный технический университет им. И. И. Ползунова», тел.: +79635033826, Электронная почта: Exsecrabilis01@yandex.ru

Минаков Вячеслав Дмитриевич - студент группы ПС-71 Бийского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО "Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», тел.: +79833555916, Электронная почта: slava2926@mail.ru

MODELING OF THE INFLUENCE OF ULTRASONIC CAVITATION ON THE MECHANICAL ACTIVATION OF THE CELLULOSE MOLECULES DURING THE REACTION OF BIOETHANOL

V.N. Khmelev^{1,2}, R.N. Golykh^{1,2}, R.A. Lopatin¹, V.D. Minakov¹

¹*Biysk Technological Institute, Biysk*

²*Center of Ultrasonic Technologies, Biysk*

Abstract-the paper presents a model of activation (increasing of kinetic energy) of reactive molecules in the production of bioethanol from powdered cellulose under the action of ultrasonic cavitation. The process of hydrolysis in the system "liquid-solid" accelerated by ultrasonic cavitation is considered. The process of hydrolysis is the first stage of bioethanol obtaining and limited by inter-phase surface. The model for the first time takes into account the size of the cavitation zone and the dependence of the zone size on frequency. In the end, this allows you to define the modes, providing the increasing speed of bioethanol from powdered cellulose.

Index terms- Ultrasound, cavitation, modeling, cellulose, bio ethanol, activation

REFERENCES

1. L. Jia, F. Zhen, L. Richard, Jr. Smith. Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2013. pp. 1-38.
2. M.J. Bussemaker, D.K. Zhang. Effect of ultrasound on lignocellulosic biomass as a pretreatment for biorefinery and biofuel applications. *Ind Eng Chem Res. Iss. 52*. 2013. pp. 3563-3580.
3. J.S. Taurozzi, V.A. Hackley, M.R. Wiesner. Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment – issues and recommendations. *Nanotoxicology*. 2010. Early Online, 1–19.
4. X. Li, Y. Yang, D. Weiss. Theoretical and experimental study on ultrasonic dispersion of nanoparticles for strengthening cast Aluminum Alloy A356. *Metallurgical Science and Technology*. Vol. 26-2. 2008. pp. 12-20.
5. V.N. Khmelev, S.N. Tsyganok, V.A. Shakura, Y.M. Kuzovnikov, D.S. Abramenko, V.M. Kopanitsyn. Research of the Process of Ultrasonic Dispersing on the Example of Brown Coal and Peat. *International Conference of Young Specialists on Micro/nanotechnologies and Electron Devices, EDM*. 2018. pp. 292-296.
6. I.M. Margulis. Influence of cavitation bubble dynamics on mechanism of sonoluminescence and sonochemistry reactions: PhD. Thesis, specialty 01.04.06 – Acoustics. Russian Federation, Moscow, 2002. In Russian.
7. M.A. Margulis. Foundations of sonochemistry, Moscow: High School, 1984. In Russian.
8. M.A. Margulis. Sonochemistry reaction and sonoluminescence, Moscow: Chemistry, 1986. In Russian.
9. T.J. Mason, J.P. Lorimer. Sonochemistry: theory, application and uses of ultrasound in chemistry, Ellis Horwood Publishers, 1988.
10. M.A. Margulis, Sonochemistry and Cavitation, London, Gordon and Breach Publishers, 1995.
11. O.V. Golyazimova. Mechanical activation of enzymatic hydrolysis of cellulose and lignin-cellulose materials: PhD. Thesis, specialty 02.00.21 – Chemistry of solid state. Russian Federation, Novosibirsk, 2002. In Russian.
12. V.N. Khmelev, R.N. Golykh, A.V. Shalunov, S.S. Khmelev, K.A. Karzakova. Determination of ultrasonic effect mode providing formation of cavitation area in high-viscous and non-newtonian liquids. *International Conference of Young Specialists on Micro/nanotechnologies and Electron Devices, EDM*. 2014. pp. 203-207.

Khmelev Vladimir Nikolaevich is doctor of technical sciences, Professor, Honored inventor of the Russian Federation, Deputy Director for scientific work of Biysk technological Institute (branch) OF fsbei HE "Altai state technical University. I. I. Polzunova», phone: (3854) 43-25-81, Email: vnh@bti.secna.ru

Golykh Roman Nikolaevich is candidate of technical sciences, associate Professor of the Department "methods and means of measurement and automation" of Biysk technological Institute (branch) of AltSTU, tel: +79231629327, Email: gm@bti.secna.ru

Lopatin Roman Alekseevich is a student of PS-71 group of Biysk technological Institute (branch) of AltSTU, tel: +79635033826, Email: Exsecrabilis01@yandex.ru

Minakov Vyacheslav Dmitrievich is a student of PS-71 group of Biysk technological Institute (branch) OF fsbei HE "Altai state technical University. I. I. Polzunova», tel: +79833555916, Email: slava2926@mail.ru