

УДК 665.6

О.В. КРАВЧЕНКО*Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины, Украина*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ КАВИТАЦИОННЫХ УСТРОЙСТВ

Рассмотрены новые энергоэффективные подходы к решению проблемы переработки органических соединений с целью получения топлив, обладающих высокими потребительскими свойствами и экологическими показателями. Разрабатываемые технологии основаны на кавитации в жидких средах. Экспериментально показано влияние этого явления на физико-химические свойства обрабатываемых эмульсий и суспензий на основе жидких углеводородных соединений.

физико-химические процессы, кавитация, форсунка, математическое моделирование

Введение

В сложных для Украины топливно-энергетических условиях требуется совершенствование существующих и разработка новых эффективных энерго- и ресурсосберегающих технологий в области переработки нефтепродуктов, получения синтетического жидкого топлива – котельного и моторного, и в том числе высококачественного авиационного.

Использование новых видов топлива позволит обеспечить снижение себестоимости выпускаемой продукции и повысить экологическую чистоту окружающей среды. Предлагаемые новые технологии базируются на применении высокоэффективных устройств, в которых реализуются принципы дискретно-импульсного ввода энергии и гидродинамического кавитационного воздействия, к которым относятся, прежде всего, роторно-пульсационные аппараты (РПА) и гидровихревые или акустические преобразователи. Сейчас к таким устройствам выдвигаются требования не только получения высококачественных мелкодисперсных эмульсий и суспензий, но и за счет протекания в них физико-химических процессов и придания конечному продукту новых потребительских свойств.

Совершенствование данного типа устройств и разработка на их основе новых технологий базируется на фундаментальных и прикладных исследованиях в области математического моделирования гидродинамики многокомпонентных потоков в сложнополостных системах.

Исследование кавитационного влияния и механохимической активации на углеводородные эмульсии

На основании теоретических исследований процессов, протекающих в сложнополостных системах [1, 2], создана экспериментальная установка (рис. 1) для проведения базовых исследований по влиянию гидрокавитационного воздействия на обрабатываемые среды, к которым можно отнести изучение:

- особенностей получения устойчивых эмульсий и новых соединений на основе тяжелой нефти для ее эффективной транспортировки с целью снижения вязкости;
- влияния кавитации в процессах гидрокрекинга на увеличение глубины переработки нефти и выхода легких фракций, уменьшение содержания серы;
- процессов гидрокавитационной обработки моторных и котельных топлив с целью улучшения их качеств (уменьшение галогенсодержащих солей,

минеральных остатков, свободной воды, обессмоливание, повышение октанового числа, дегазация и т.д.).

Принцип действия установки заключается в том, что поток среды подвергается воздействию экстремальных кавитационных полей и, практически, по всему объему гидротока обеспечивается диспергирование, а в зонах коллапса кавитационных пузырьков – до молекулярного уровня [3 – 5].

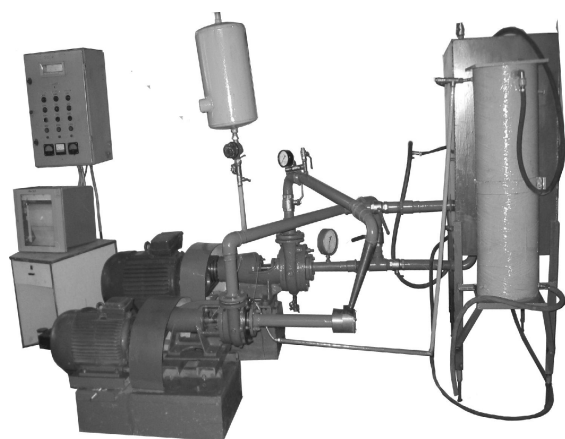


Рис. 1. Экспериментальная установка по исследованию гидрокавитационного воздействия на жидкие углеводороды их эмульсии

Интенсификация кавитационных процессов достигается за счет последовательного воздействия на среду пульсаций давления, микровихрей и кумулятивных струй, сначала в модернизированном (в соответствии с оригинальной методологией) прецизионном РПА, а затем в уникальном гидродинамическом преобразователе с тороидальной камерой расширения [4, 5].

Поток обрабатываемой среды подается насосом в РПА, коаксиальные цилиндры которого (статоры и роторы – 4 ступени) имеют перфорации (отверстия и препятствия), число которых увеличивается от внутренней пары цилиндров ротора и статора к наружной с соответствующим уменьшением ширины прорезей. Наибольшие гидродинамические преобразования происходят в зазоре между ротором и статором и прилегающих к нему зонах прорезей, а амплитуда пульсационных явлений возрастает с

уменьшением радиального зазора, величина которого не превышает 0,2 мм. При работе устройства в зазоре между ступенями его статора и ротора возникают высокоградиентные течения в сочетании с периодическими радиальными пульсациями, приводящими к резкому изменению направления потока и образованию устойчивых микровихрей и зон кавитации, в центрах которых значительное время (несколько десятков периодов) удерживается обрабатываемая среда в состоянии высокочастотного вращения в направлении вихря.

Физико-химические преобразования с наибольшей эффективностью происходят в зонах коллапса кавитационных пузырьков, в связи с чем в гидротоке необходимо в первую очередь организовать развитую пузырьковую кавитацию. Желательно, чтобы вектора скоростей движения кумулятивных микроструек, образующихся при всхлопывании пузырьков, располагались в плоскости, параллельной граням рабочих органов кавитатора.

В данном случае значительная часть энергии, выделяющейся при схлопывании пузырьков, расходуется не на эрозионное разрушение поверхностей устройств, а на целевое воздействие, т.е. на диспергирование потока. При этом увеличивается время всхлопывания кавитационного пузырька и возрастает вероятность его захвата в микровихревое образование и удерживания в зоне реакции.

В зависимости от поставленной задачи исследования в схему установки предусмотрено включение гидровихревого преобразователя, который так же, как и РПА, осуществляет гидродинамическое диспергирование потока.

В результате двойной кавитационной обработки среды снижаются ограничения на прохождение химических реакций, связанных с наличием межфазных границ, обрабатываемый поток доводится до уровня ультрадисперсии, частично – молекулярной, при которой предварительно несмешиваемые субстанции после кавитационного воздействия стано-

вятся условно соразстворимыми на молекулярном уровне.

Вода под воздействием кавитационных полей диссоциирует на ионы H^+ и гидроксильные группы OH^- , которые тут же участвуют в протекании химических процессов синтеза новых углеводородов. Генерируемые ионы H^+ участвуют в процессе гидрогенизации, а группы OH^- – в процессах образования спиртов, накопление которых только улучшает свойства целевого продукта.

Необходимая концентрация воды в органической среде поддерживается последовательным увеличением ее доли по мере образования более легких фракций.

После многократного (если это необходимо) прохождения по замкнутому контуру обработанный поток центрифугируется, после чего отделяется нужный продукт.

При уменьшении скорости потока или увеличении зазора высокоградиентные течения, микровихревые образования и зоны кавитации разрушаются, действие кавитационных полей ослабевает.

В зависимости от поставленной задачи (переработка нефти и нефтепродуктов, ожижение угля и пр.), в технологическом процессе могут быть использованы один или несколько РПА и гидровихревых преобразователей, соединенных последовательно и работающих по замкнутому циклу.

Экспериментальная проверка эффективности работы установки проведена путем кавитационной модификации дизельного топлива и газоконденсата. Обработка исходного материала производилась при удельных энергозатратах (0,4 – 0,5) кВт/ч на 1 л топлива. Кавитационное воздействие на данные виды топлива без добавления воды не привело к результатам, свидетельствующим о существенной их модификации, поэтому особая роль в модификации органических топлив отводится воде. Именно она под воздействием кавитационных полей диссоциирует на ионы H^+ и OH^- , обуславливающие протекание

реакций гидролиза и гидрогенизации, что приводит к образованию легких фракций органических энергоносителей.

При добавлении в топливо воды в количестве от 3 до 15 % (об) обнаружен существенный эффект, прямо пропорциональный количеству добавленной воды.

При обработке дизельного топлива наблюдается:

- до 15 % (об) темного осадка, который содержит гудрон, жирные кислоты, остаток высокомолекулярных соединений;
- до 40 % (об) дизельной фракции, располагающейся над темным осадком. Полученное дизельное топливо соответствует ГОСТ;
- в верхней части продукта находится светлая фракция, в количестве до 40 % (об), которая идентифицируется как керосин со следующими характеристиками:

- при температуре 200 °С выкипает 25 % (об) этой фракции;
- при температуре 280 °С – 98 % (об);
- плотность фракции 0,82 г/см³, что соответствует ГОСТу для керосина.

При обработке газоконденсата исходный материал имел следующие характеристики: начало кипения 36 °С; при температуре 159 °С выкипает 98 % (об); конец кипения 215 °С; кубовый остаток 1,5 % (об). Октановое число (по моторному топливу) – 58.

После обработки термодинамические характеристики газоконденсата не изменились, а октановое число возросло до 92.

Приведенные примеры носят иллюстративный характер и далеко не исчерпывают возможностей установки.

Физико-химическое действие кавитационной обработки

Объяснение наблюдаемых эффектов при обработке органического сырья в кавитационных установках объясняется следующими постулатами:

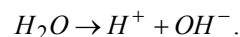
– большинство химических превращений под действием гидродинамической кавитации происходит в водных растворах. Под влиянием высокоскоростной кумулятивной струйки молекулы воды переходят в возбужденное состояние и расщепляются на радикалы $H^\cdot$ и $OH^\cdot$, а также ионизируются с образованием гидратированных ионов, т.е. ионов с присоединенными к ним нейтральными молекулами воды. Если скорости кумулятивных струек велики (жесткий режим кавитации), то помимо высвобождения ионов в значительной степени повышается активность самой воды за счет присутствия химических радикалов и соединений. Дополнительная дегазация водных растворов при кавитации выводит воду из упорядоченного состояния, освобождаются водородные связи молекул воды и клатратные полости. Экспериментально доказано [6], что при кавитационной обработке происходит повышение активности дистиллированной воды с малым содержанием примесей, которые реагируют со свободными радикалами, небольшое повышение активности водопроводной воды с большим содержанием примесей и растворенных газов, а также значительное повышение активности извести за счет высвобождения ионов Ca^{++} ;

– кавитационное воздействие приводит к расщеплению тяжелых компонентов топлив и повышению выхода более легких фракций, в результате чего происходит образование фракции керосина и восстановление фракции дизельного топлива, соответствующей ГОСТ. При увеличении удельных энергозатрат продолжается преобразование дизельного топлива в керосин и образование бензиновой фракции;

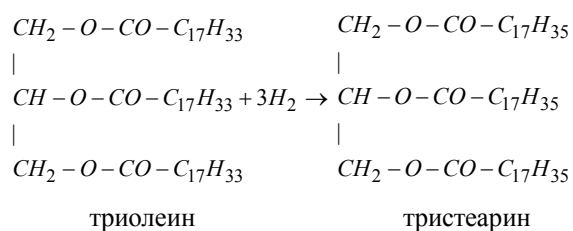
– кавитационное расщепление, в основном, легких фракций газоконденсата, требует существенно более высоких удельных энергозатрат, чем в проведенном эксперименте, и оптимизационных решений.

Увеличение октанового числа происходит в результате того, что кавитационный процесс сопрово-

ждается разложением молекул воды, добавляемой в топливо:



Водород в значительном количестве расходуется на достройку углеводородных соединений, в том числе на гидрогенизацию (гидрирование) – присоединение водорода к остаткам разорванных связей – непредельных высокомолекулярных кислот, аналогично известному способу гидрогенизации жиров:

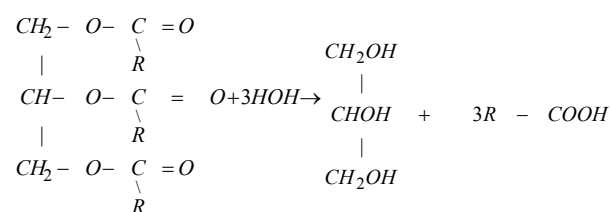


триолеин

тристеарин

(жидкий глицерин) (твердый глицерин ↓).

Продукты реакции выпадают в осадок. Остальной объем воды приобретает сильнощелочные свойства, вследствие чего идет процесс гидролиза (гидролитического расщепления) высокомолекулярных соединений, аналогично процессу гидролиза жиров, проходящему при высокой температуре и высоком давлении или в присутствии специальных катализаторов:



триглицерид глицерин высокомолекулярная кислота

Гидрогенизация и гидролиз идут с поглощением энергии, поэтому с началом процесса замедляется рост температуры среды, затем наступает период ее стабилизации. Дальнейший рост температуры наблюдается после завершения физико-химических преобразований.

Все эти особенности описанных выше процессов наблюдались и при экспериментальной гидрокавитационной обработке водно-углеводородной эмульсии.

Заключение

Экспериментально показано влияние явления кавитации на физико-химические свойства обрабатываемых эмульсий и суспензий на основе жидких углеводородных соединений.

Более глубокое изучение описанных выше явлений открывает широкие перспективы для использования их при создании новых технологий, таких как бескаталитический крекинг нефти с заранее заданным содержанием определенных фракций с увеличением глубины ее переработки, управляемая модификация топлив с целью улучшения их потребительских свойств, создания альтернативных топлив, а также в многочисленных технологиях пищевой, фармацевтической и перерабатывающей отраслей.

Литература

1. Суворова И.Г. Математическое моделирование потока жидкости методом R-функций / И.Г. Суворова, О.В. Кравченко // Системні технології. – Дніпропетровськ, 2006. – Вип. 4 (45). – С. 57-69.

2. Кравченко О.В. Нетрадиционные энерготехнологии эффективного получения и использования искусственных композитных жидких топлив / О.В. Кравченко, И.Г. Суворова, Я.В. Смирнов,

С.С. Холобцев // Авиационно-космическая техника и технология. – 2006. – № 10 (36). – С. 91-97.

3. Заявка № 200500188 МПК⁷ C10 G15/00, 15/08 (UA). Способ кавитационной гидрогенизации и гидролиза углеводородов и устройство для его осуществления / И.И. Мирошниченко, Ю.М. Мацевитый, И.И. Мирошниченко, О.В. Кравченко, А.А. Тарелин. – Приоритет 10.01.05.

4. Заявка № 2005 10753 Україна, МПК⁷ B01F 7/00, C 10 G 7/06. Спосіб переробки мазуту та роторно-кавітаційний диспергатор для його здійснення / І.І. Мирошниченко, І.Г. Суворова, Ю.М. Мацевитий, О.В. Кравченко, А.О. Тарелін, І.І. Мірошніченко (Україна). – Заявл. 14.11.05.

5. Пат. на корисну модель №18922, МПК⁷ B01F 3/08, B 63 B59/00, Україна "Змішувач-форсунка" / І.Г. Суворова (Україна), О.В. Кравченко (Україна). – № U200606857; Заяв. 19.06.2006; Опубл. 15.11.06, Бюл. № 11. – 4 с.

6. Ткаченко А.Н. Производство избыточной энергии / А.Н. Ткаченко, И.М. Федоткин, В.А. Тарасов. – К.: Техніка, 2002. – 331 с.

Поступила в редакцию 29.01.2007

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Д.Ф. Симбирский, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков.