

УДК 532.528

Т. Вітенько, канд. техн. наук

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ОЦІНКА ХІМІЧНОЇ ДІЇ ГІДРОДИНАМІЧНОЇ КАВІТАЦІЇ

У роботі на прикладі реакції окислення йодистого калію виконано оцінку хімічної дії гідродинамічної кавітації. Кількісно досліджено залежність утворення молекулярного йоду від введеної енергії і числа кавітації. Проведено порівняння ефективності ініціювання хімічної реакції у пристроях статичного і динамічного типів. Встановлено, що ефективність хімічної дії гідродинамічної кавітації є співрозмірною для пристроїв обох типів, а інтенсивність вищою для пристрою динамічного типу у 1,4 рази.

Ключові слова: гідродинамічна кавітація, число кавітації, радикали гідроксилу, споживана енергія

T. Vitenko

EXPERIMENTAL ESTIMATION OF THE CHEMICAL ACTION OF THE HYDRODYNAMIC CAVITATION

The chemical action of the hydrodynamic cavitation is estimated on the example of iodine potassium oxidizing reaction. The numerical dependence of molecular iodine formation on the supplied energy and cavitation number is investigated in the article. The efficiency of chemical reaction initiation in the static and dynamic type devices is compared. It was determined that efficiency of the chemical action of the hydrodynamic cavitation is proportionate for both types devices and intensity for the dynamic type device is 1.4 times higher.

Key words: hydrodynamic cavitation, number of cavitation, OH radicals, energy

Аналіз проблеми. Однією з широковідомих досліджуваних у сонохімії тестових реакцій, які дозволяють оцінити хімічний ефект впливу ультразвуку, є реакція окислення йодистого калію, що супроводжується виділенням молекулярного йоду. Реакція відбувається завдяки утворенню гідроксильних радикалів у парогазовому об'ємі кавітаційних бульбашок в умовах високих локальних тисків і температур у фазі їх стиснення. Ефективність акустичної кавітації оцінена у багатьох відомих роботах [1-3]. Відомостей стосовно ініціювання хімічних реакцій в умовах гідродинамічної кавітації на сьогодні дуже мало, хоча вищеназваний спосіб генерування кавітаційного режиму може бути досить ефективним. Тому дослідження хімічних процесів, ініційованих ефектами гідродинамічної кавітації, на сьогодні є досить актуальними і важливими в напрямі вивчення механізму інтенсифікуючої дії кавітації у хіміко-технологічних процесах.

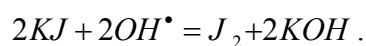
Відомі дослідження [4] показали, що використання гідродинамічної кавітації для ініціювання хімічних реакцій є перспективним методом. Фізична обробка рідин може включати гомогенізацію, емульгування, руйнування клітин для відновлення ензимів тощо. Pandit, A. B. і Joshi, J. B. вивчали гідроліз жирних масел (олій) і дослідили, що гідродинамічний метод генерування кавітації більш енергозберігаючий, ніж акустичний, принаймні відносно процесів, які вони досліджували [5]. Автори успішно розробили наноструктурований каталізатор, який мав багато унікальних властивостей. В останні роки Suslick, Millan і Reis [6] провели реакцію Вейслера у мікрофлуїдизаторі, і результати показали, що вплив таких параметрів, як температура реакції та природа розчиненого газу на реакцію, викликану гідродинамічною кавітацією, подібний до сонохімічних процесів.

Скориставшись аналогією механізмів хімічних реакцій у воді під впливом ультразвукової кавітації і кавітації, генерованої у гідродинамічному пристрої, можна

припустити, що остаточними продуктами у воді, в нашому випадку можуть бути збуджені молекули води, радикали водню, радикали гідроксилу, іони водню, гідроксильні іони, молекули водню і пероксиду водню



Радикали OH^\bullet , в свою чергу, будуть окислювати розчин KI як і у випадку ультразвуку, в результаті чого повинен виділятися йод. Ця реакція детально обговорювалась авторами [7]



Мета роботи полягала у кількісній оцінці хімічної дії гідродинамічної кавітації, генерованої пристроями динамічного і статичного типів. Проведені дослідження також дозволили співставити роботу статичних і динамічних пристроїв та виконати оцінку інтенсивності і ефективності їх роботи.

Опис експериментальних стендів та методики експериментів. При проведенні досліджень використовували стенди динамічного і статичного типів. Стенд динамічного типу [8] складається з електродвигуна, робочої ємкості об'ємом 2дм^3 , що виготовлена з органічного скла, робочого органу, закріпленого на пустотілій вал. Як робочий орган використовували трилопатеву крильчатку клиновидного профілю з гострою передньою і тупою задньою кромками. Вакуум на крильчатці вимірювали за допомогою вакуумметра, тиск у робочій камері – манометром. Температуру регулювали за допомогою термостата. Обробку проводили при температурі $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$, в діапазоні швидкостей обертання крильчатки $50\text{-}125\text{с}^{-1}$, що відповідає кавітаційному режиму перемішування. Тиск над дзеркалом рідини становив 10^5Па .

Експериментальний стенд статичного типу [9] являє собою циркуляційний контур з горизонтально розташованою робочою ділянкою. Циркуляцію рідини по контуру забезпечують два відцентрових насоса. Робоча ділянка представляє собою трубу Вентурі на вході якої встановлено рухомий зсічений конус для забезпечення можливості регулювання режимів роботи установки. Конус закріплений на пустотілому стержні, що має можливість руху у зворотню поступальному напрямі. З другої сторони на стержень закріплено вакуумметр, для вимірювання тиску на робочій ділянці. На виході з робочої ділянки встановлено вирівнювач потоку для стабілізації потоку. Тиск на вході вимірювався манометром. Обробку проводили при температурі 20°C , в діапазоні швидкостей в зазорі $10\text{-}25\text{м/с}$.

Оцінку хімічної дії гідродинамічної кавітації для стендів динамічного і статичного типів здійснювали при однакових числах кавітації x_r в діапазоні значень $0,3 < x_r < 1,6$. Цей параметр характеризує розповсюдження кавітаційних бульбашок в технологічному об'ємі і є мірою просторової густини енергії. Число кавітації визначали з рівняння

$$x_r = \frac{P_1 - P_2 + 2\sigma/R_0}{\rho v^2 / 2},$$

де P_1 -тиск у вільному потоці, Па; P_2 -тиск насиченої пари Па; R_0 -радіус кавітаційного зародка, м; v - швидкість потоку, м/с; ρ - густина середовища, кг/м^3 .

Для проведення досліджень готували 1% розчин KI з використанням дистильованої води. Оцінку концентрації йоду здійснювали за методикою [13]. Зразки аналізували на спектрофотометрі при довжині хвилі $\lambda = 352\text{нм}$.

Результати та їх обговорення. Першу серію експериментів проводили на стенді динамічного типу. Зміну гідродинамічного режиму виконували шляхом зміни

швидкості обертання крильчатки при постійному тиску над дзеркалом розчину ($P=1 \cdot 10^5$ Па). Зміну числа кавітації і споживаної питомої енергії від швидкості обертання крильчатки представлено в табл.1. На рис.1. показано зміну концентрації йоду в часі при обробці розчину йодистого калію в динамічному пристрої в умовах $0,3 < x_r < 1,6$. Для всіх випадків протягом перших 15 хвилин спостерігається лінійне збільшення концентрації йоду, причому тим більше, чим менше значення x_r . Найбільші концентрації J_2 досліджуються при $x_r = 0,3$. Пояснити такі дані можна з точки зору порівняння розмірів і відповідно умов сплескування парогазових бульбашок.

Таблиця 1–Залежність між швидкістю обертання крильчатки, числом кавітації і споживаною питомою енергією

n, c^{-1}	50	66,6	83,3	100	125
x_r	1,6	0,96	0,6	0,4	0,3
$\varepsilon, Вт/дм^3$	46	77	84	89	100

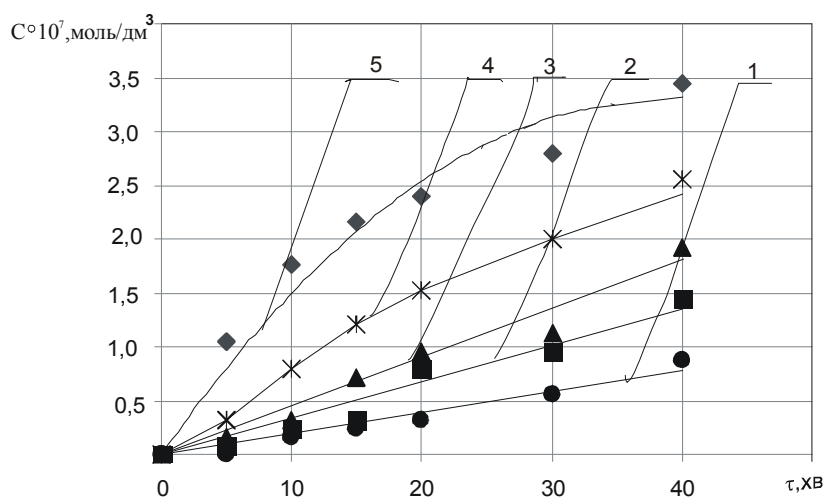


Рисунок 1– Зміна концентрації йоду при обробці 1% КІ у кавітаційному пристрої динамічного типу:

$$1-x_r = 1,6; 2-x_r = 0,96; 3-x_r = 0,6; 4-x_r = 0,4; 5-x_r = 0,3$$

Розглянемо умови сплескування парогазової фази. Час сплескування бульбашки визначається за рівнянням Релея [10]:

$$t_c = 0,915R_{\max} \sqrt{\rho/P_{\infty}} \quad (1)$$

де R_{\max} - максимальний критичний радіус кавітаційної бульбашки, м; ρ - густина середовища, кг/м³; P_{∞} - тиск в системі, Па.

Відповідно до рівняння (1), із зменшенням критичного радіуса бульбашки скорочується час її сплескування і підвищується інтенсивність кавітаційної дії на середовища. У попередніх дослідженнях було встановлено, що із зменшенням числа кавітації від $x_r = 1,6$ до $x_r = 0,3$ критичний радіус бульбашок зменшується від $d_{\sigma} = 1,2 \cdot 10^3$ до $d_{\sigma} = 0,6 \cdot 10^3$. З другого боку, досліджуються вищі локальні температури і тиски всередині кавітаційних бульбашок [10], що створює кращі умови для утворення радикалів у парогазовій фазі. Крім того, у багаточисельних дослідженнях встановлено, що максимум величини ударного тиску, що генерується кавітаційною бульбашкою,

досліджується при $0,2 \leq x_a \leq 0,3$ [11,12]. При подальшому зменшенні числа кавітації спостерігається утворення мілких бульбашок, які зливаються у каверни, і бульбашки великих розмірів, більша кількість яких пульсує, не сплескуючись. Внаслідок цього у воду виходить менша кількість радикалів гідроксилу, які і є причиною окислення йодистого калію. З рис.1. також спостерігається зменшення швидкості утворення йоду з часом, що можна пояснити перевагою дегазації кисню на відповідному проміжку часу. Відомо, що кисень сприяє утворенню радикалів OH^\cdot .

Аналогічні дослідження були проведені на стенді статичного типу. Залежність між числом кавітації і питомою енергією представлені у табл.2.

Таблиця 2–Характеристики стенда статичного типу

x_r	1,6	0,9	0,4
ε , Вт/дм ³	39	53	63

Зміна концентрації J_2 при обробці йодистого калію у пристрої статичного типу представлено на рис.2. Кінетика накопичення молекулярного йоду (рис.1) є аналогічною до кінетики, яка досліджувалась при обробці йодистого калію у пристрої динамічного типу (рис.2). Різниця між отриманими результатами полягає у тому, що при обробці 1% КJ у пристрої статичного типу спостерігаються менші концентрації молекулярного йоду. Таку різницю можна пояснити відмінністю характеристик парогазової фази, зокрема її об'ємом. З цього питання слід зауважити, що у пристрої динамічного типу об'єм виділеної парогазової фази є більшим.

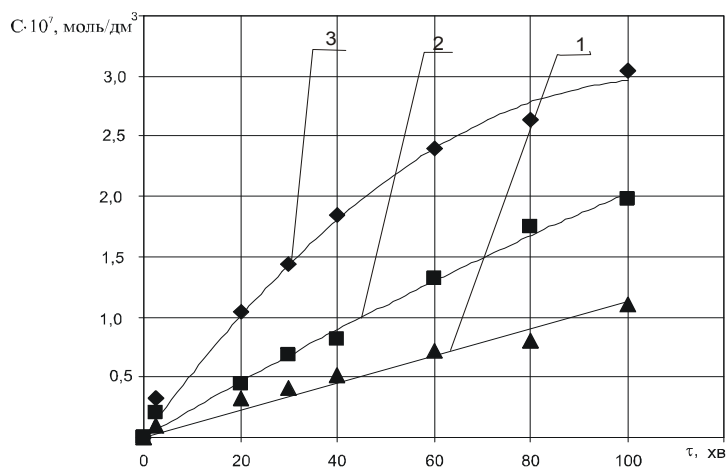


Рисунок 2– Зміна концентрації йоду при обробці 1% КJ у кавітаційному пристрої статичного типу:
1- $x_r = 1,6$; 2- $x_r = 0,9$; 3- $x_r = 0,4$

Це насамперед пов'язано із тим, що в умовах кавітаційного перемішування у пристрої динамічного типу при наявності вільної поверхні відбувається захоплення газової фази в рідину поряд із дегазацією внаслідок руйнування кавітаційних парогазових порожнин (рис.3).

Це сприяє більшому розчиненню кисню у воді й інтенсивнішому утворенню радикалів гідроксилу. У пристрої статичного типу система є ізольованою від доступу повітря ззовні. Порівняємо хімічну дію кавітації, генерованої пристроями статичного і динамічного типів, при однакових значеннях числа кавітації $x_r = 0,4$.

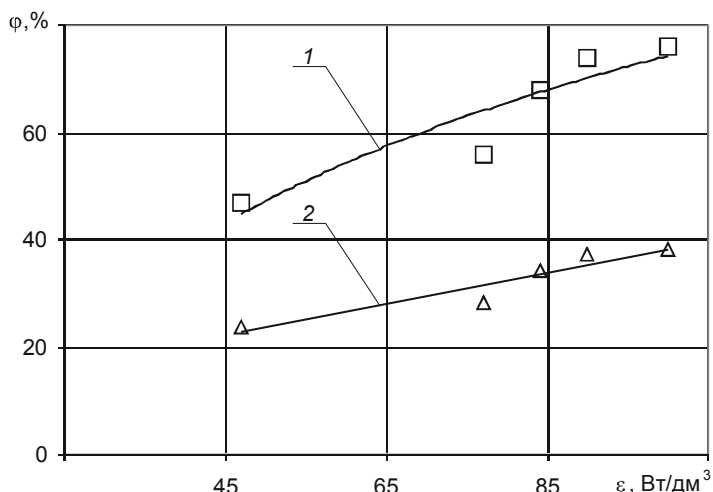


Рисунок 3– Парогазовміст системи в залежності від ϵ : 1– в умовах захоплення повітря в систему; 2–в умовах ізоляції системи від повітря

Введену енергію за 40 хвилин роботи пристрою динамічного типу в даному режимі можна визначити за рівнянням

$$E = N \cdot \tau = 135 \cdot 2400 = 324000 \text{ Дж} = 324 \text{ кДж} .$$

За цей час обробки концентрація йоду становить $2,56 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ або $6,5 \cdot 10^{-5}$ г/дм³. Загальний вміст йоду в 1,5 дм³ розчину буде $9,75 \cdot 10^{-5}$ г. Тоді на 1 Дж енергії буде утворюватись $3,1 \cdot 10^{-10}$ г йоду.

Визначимо введену енергію у пристрої статичного типу

$$E = \Delta p \cdot Q \cdot \tau = 110000 \cdot 0,0058 \cdot 2400 = 1531200 \text{ Дж} = 1531,2 \text{ кДж} .$$

За цей час концентрація йоду в розчині становить $1,84 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, або $4,67 \cdot 10^{-5}$ г/дм³. Загальний вміст йоду у 10 дм³ розчину буде $4,67 \cdot 10^{-4}$ г. Тоді на 1 Дж енергії буде утворюватись $3,05 \cdot 10^{-10}$ г йоду. Таким чином, ефективність хімічної дії у пристроях динамічного і статичного типу співрозмірні.

Проаналізуємо інтенсивність хімічної дії кавітації. З рис.1. і рис.2. порівняємо концентрації йоду за 40 хв. обробки

$$\frac{C_{J2(\text{дин.})}}{C_{J2(\text{стат.})}} = \frac{6,5 \cdot 10^{-5}}{4,67 \cdot 10^{-5}} = 1,4$$

З рівняння видно, що інтенсивність хімічної дії у 1,4 рази вища у пристрої динамічного типу.

Висновки

На прикладі тестової реакції окислення йодистого калію, яка широко досліджена для ультразвукових пристроїв, показано хімічну дію гідродинамічної кавітації. Було доведено кількісно і якісно з використанням простих установок динамічного і статичного типів, що в умовах гідродинамічної кавітації відбувається утворення молекулярного йоду. Ефективність хімічної дії гідродинамічної кавітації виявилась співрозмірною для пристроїв обох типів, а інтенсивність вищою для пристрою динамічного типу у 1,4 рази.

Література.

1. Saksena T.K., Nyborg W.L.//J. Chem. Fis. –1970,–53,–P. 1722.
2. Маргулис М.А., Диденко Ю.Т.// Журнал физической химии, 1984, №6.–С.1402–1406.
3. Маргулис М.А. //Журнал физической химии, 1976, №4.– С.897–903.

4. Pandit, A. B., Joshi, J. B. Hydrolysis of fatty oils: Effect of cavitation. *Chemical Engineering Science.*–1993– 48(19).–P.3440-3442.
5. Moser William, R., Marahik-Guerts, Barbara, J., Sunstrom Joseph, E. The synthesis of nanostructured, pure phase catalysts by hydrodynamic cavitation. *Prep-American Chemical society.*–1996– 40(1).–P.100-112.
6. Suslick, K. S., Millan, M. M., Reis, J T. Chemistry induced by hydrodynamic cavitation. *Jornal of American Chemical society.*–1997– 119(39).P.9303-9306.
7. Prasad Naidu, D. V., Rajan, R., Gandhi, K. S., Arakeri, V. H., Chandrasekaran. Modelling of a batch sonochemical reactor. *Chemical Engineering Science.*–1993– 49(6).P.377.
8. Витенько Т.Н., Гумницький Я.М. Массообмен при растворении твердых тел с использованием гидродинамических кавитационных устройств. //ТОХТ.– Москва, 2006, том 40, №6.–С.639–644.
9. О.Р. Гашин, Т.М. Вітенько. Оцінка ефективності та інтенсивності кавітаційних пристроїв у технології водопідготовки. //Збірник праць 5-ї міжнародної конференції “Проблеми економії енергії”, Львів, 2008.–С.282-286.
10. Маргулис М.А. Основы звукохимии. – М.: Высш. шк., 1984.– 272 с.
11. Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. – М.: Машиностроение-1, 2001. – 260 с.
12. Юдаев В.Ф. Гидромеханические процессы в роторных аппаратах с модуляцией проходного сечения потока обрабатываемой среды // Теор. основы хим. технол. – 1994. – Т. 28, № 6. – С. 581 – 590.
13. Марченко З. Фотометрическое определение элементов.– М.: Мир, 1971.–482с.

Одержано 24.04.2009 р.