



УДК 628.00

Ю.Е. ДЕМИДОВА, старший преподаватель

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Рассмотрены условия зарождения кавитации в углеводородсодержащих сточных водах, включающих эмульгированные нефтепродукты. Исследованы механизмы образования и воздействия кавитационных пузырьков на частицы эмульгированных в воде нефтепродуктов. Проанализированы условия термического окисления частиц нефтепродуктов в кавитационном пузыре. Определены термодинамические параметры содержимого кавитационного пузыря, при которых обеспечивается термическое окисление нефтепродуктов.

Ключевые слова: кавитация, углеводородсодержащие сточные воды, кавитационный пузырек, окисление нефтепродуктов.

Кавитация – это разрыв жидкости с образованием пустот (пузырьков). Различают гидродинамическую и акустическую кавитацию. Гидродинамическая кавитация возникает в разноскоростном потоке при обтекании тел, движущихся в жидкости, либо при движении жидкости в каналах с переменным сечением. Акустическая кавитация зарождается при воздействии на жидкость излучателей – ультразвуковых, магнитоскрипционных или гидродинамических.

Под воздействием поля переменных давлений происходят пульсации кавитационного пузыря, в процессе которых в пузыре накапливается внутренняя энергия. При его схлопывании энергия высвобождается, и в локальном объеме как внутри кавитационного пузыря, так и вблизи него возникают поля высоких давлений и температур, сопровождающиеся ударными волнами и кумулятивным воздействием на окружающую среду [4]. Кавитационный пузырек становится уникальным реактором, инициирующим протекание различных технологических процессов. Одним из них является термическое окисление эмульгированных нефтепродуктов, содержащихся в углеводородсодержащих сточных водах (УСВ), приводящее к снижению концентрации нефтепродуктов в стоках, чем обусловлено использование процесса кавитации при очистке УСВ.

УСВ представляют собой эмульгированную систему, состоящую из несмешивающихся жидкостей. Это прямые эмульсии, так как дисперсная среда в них более полярна, чем дисперсная фаза. В жидкости находятся также воздушные (газовые) зародыши. Эмульгированные нефтепродукты равномерно распределены в воде и прилипают к границе раздела фаз вода – воздух (газ). Для того чтобы в УСВ, содержащих эмульгированные нефтепродукты, образовалась кавитационная полость, необходимо преодолеть межфазные взаимодействия (адгезию) между частицей эмульгированного нефтепродукта и водой и совершить работу, равную сумме отдельно взятых поверхностных энергий компонентов за вычетом энергии, которой обладает поверхность раздела двух соприкасающихся фаз [1]. Таким образом, работа преодоления сил адгезии W_{23} определяется из условия

$$W_{23} = \sigma_{21} + \sigma_{31} - \sigma_{23}, \quad (1)$$

где σ_{21} , σ_{31} , σ_{23} – поверхностные натяжения воды и нефтепродуктов на границе с воздухом и межфазное натяжение соответственно.

Для частицы нефтепродукта (капли) на поверхности воды при установившемся равновесии между фаза-

ми (вода, частица нефтепродукта, воздух) выполняется соотношение

$$\sigma_{31} = \sigma_{23} + \sigma_{21} \cdot \cos\theta, \quad (2)$$

где θ – угол между поверхностью жидкости с более высокой плотностью (вода) и каплей жидкости, обладающей меньшей плотностью (нефтепродукт) (или краевой угол). Тогда энергию разделения можно представить соотношением

$$W_{23} = \sigma_{21} \cdot (1 + \cos\theta). \quad (3)$$

Из (3) следует, что при нулевом краевом угле максимальная работа разделения фаз равна $2\sigma_{21}$, при $\theta=180^\circ$ она обращается в нуль, а при $\theta=90^\circ$ $W_{23} = \sigma_{21}$. Это означает, что с наименьшими затратами энергии разрыв сплошности в эмульгированной системе и развитие кавитационного пузырька наиболее вероятны на поверхности раздела фаз.

Разрыв сплошности жидкости и образование кавитационной полости на зародыше происходит, когда давление в ней достигает значения ($P_{пор}$), при котором кавитационные зародыши теряют устойчивость и начинают импульсно расти. По определению, данному в [2], $P_{пор}$ представляет собой объемную прочность жидкости. При наличии в жидкости одиночной частицы дизельного топлива или масла численные значения $P_{пор}$ могут быть определены по формуле

$$P_{пор} = P_r - P_{нп} + 0,38 \left[\frac{(2\sigma/R)(2\sigma/R)^3}{P_r - P_{нп} + 2\sigma/R} \right]^{0,5}, \quad (4)$$

где P_r – гидростатическое давление, $P_{нп}$ – давление насыщенных паров, R – размер частицы.

Рассчитанные при $P_r = 0,1$ МПа, $P_{нп} = 0,00238$ МПа, температуре 293 К, поверхностном натяжении дизельного топлива $29,2 \cdot 10^{-3}$ Н/м и машинного масла $34 \cdot 10^{-3}$ Н/м значения объемной прочности сточных вод, содержащих разные нефтепродукты, представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Значения прочности УСВ с разными нефтепродуктами

Размер частицы $R, \times 10^{-6}, \text{ м}$	Значение объемной прочности, МПа	
	дизельное топливо	машинное масло
0,1	24,8	27,4
1,0	2,35	2,62
10,0	0,22	0,25

Сравнение прочности УСВ на разрыв с аналогичным параметром, полученным в [2] при развитии кавитационного пузырька из воздушного зародыша такого же размера в чистой воде, показывает, что кавитационная прочность УСВ ниже, чем чистой жидкости, а сами эмульгированные частицы являются ядрами кавитации. При этом возможны следующие механизмы образования кавитационных пузырьков и их воздействия на частицы эмульгированных в воде нефтепродуктов:

• при понижении давления на границе раздела фаз появляется каверна, обволакивающая частицу нефтепродукта с образованием сферического пузырька (рис. 1а). В процессе пульсаций при адиабатическом сжатии на заключительном этапе схлопывания происходит термическое окисление частицы нефтепродукта по всему ее объему;

• при неполном охвате кавитационным пузырьком частицы нефтепродукта возможны как частичное термическое окисление нефтепродукта на стадии адиабатического схлопывания кавитационного пузыря (рис. 1б), так и воздействие кумулятивной струи при разрушении кавитационного пузыря (рис. 1в), которое при высокой энергии струи приводит к механическому разрушению нефтепродукта, а при низкой энергии – к его точечному окислению. При этом окислителями могут быть: растворенный в воде кислород, диффундируемый в кавитационный пузырек; продукты термической диссоциации молекул воды внутри кавитационной полости; кислород, содержащийся в зародыше кавитации; кислород, попадающий в УСВ в процессе принудительной аэрации перед обработкой в кавитаторе. Во время аэрации УСВ насыщается кислородом, а микропузырьки воздуха, концентрируясь на гидрофобных частицах нефтепродуктов, становятся зародышами кавитации, содержащими кислород.

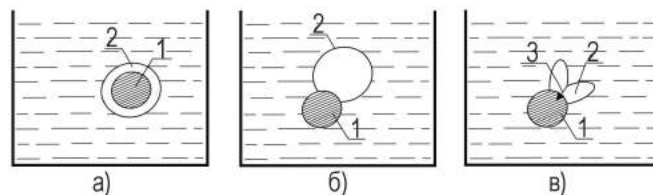


Рисунок 1 – Возможные механизмы воздействия кавитационных пузырьков на частицы эмульгированных в воде нефтепродуктов:

1 – эмульгированная частица нефтепродукта; 2 – кавитационный пузырек; 3 – кумулятивная струйка

Для термического окисления эмульгированных частиц нефтепродуктов в кавитационном пузыре необходимо, чтобы термодинамические параметры содержимого кавитационного пузыря соответствовали условиям



термического окисления нефтепродуктов, а химический состав и свойства веществ, наполняющих кавитационный пузырек, – химическим условиям окисления нефтепродуктов.

Параметрами, определяющими термодинамические характеристики веществ внутри кавитационного пузыря, являются температура и время ее поддержания. Температура наполняющего вещества должна превышать температуру воспламенения частиц нефтепродуктов, а время прогрева должно быть достаточным для их самовоспламенения.

Для определения температуры наполняющего вещества внутри кавитационного пузыря при его адиабатическом сжатии воспользуемся соотношениями

$$R_m = R_0 / (1 + P_0/3 \cdot P_r), \tag{5}$$

$$P_m = P_0 (R_0/R_m)^{3\gamma}, \tag{6}$$

$$T_m = T_0 (R_0/R_m)^{3(\gamma-1)}, \tag{7}$$

приведенными в [4], где $R_m(R_0)$, $P_m(P_0)$, $T_m(T_0)$ – минимальные (в момент схлопывания пузырька) или максимальные (в момент его образования) параметры: размер кавитационного пузыря ($R_m(R_0) \ll 1$), его давление и температура внутри него; P_r – гидростатическое давление; $\gamma = 4/3$ – показатель адиабаты. Результаты проведенных расчетов для $R_0 = 10^{-5}$ м; $R_m = (0,1; 0,25; 0,5; 1,0) \times 10^{-5}$ м; $\gamma = 4/3$; $T_0 = 293$ К представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Температура вещества, наполняющего кавитационный пузырек

$R_m \times 10^{-5}$ м	R_m/R_0	T_0/T_m	T_m , К
1,0	1,0	1,0	293
0,5	0,5	0,5	586
0,25	0,25	0,25	1372
0,1	0,1	0,1	2930

Анализ данных табл. 2 показывает, что с увеличением степени сжатия кавитационного пузырька R_m/R_0 на заключительной стадии схлопывания температура внутри него растет. При значениях $R_m = (0,1 \times 10^{-5})$ м и $R_m/R_0 \rightarrow 0,1$ температура (T_c) может оказаться достаточной для самовоспламенения нефтепродукта. При $T_c \sim 2000$ К степень сжатия кавитационного пузыря не должна превышать 0,146.

Для определения времени прогрева, необходимого для самовоспламенения нефтепродукта, воспользуемся соотношением

$$t_{np} = R_n^2 \cdot C_n \cdot \rho_n \cdot (T_c - T_0) / 3\lambda_B \cdot [2T_m - (T_0 - T_c)], \tag{8}$$

полученным в [5], где C_n – теплопроводность нефтепродукта, Дж/(кг·К); R_n – радиус частицы нефтепродукта, м; ρ_n – плотность нефтепродукта, кг/м³; λ_B – коэффициент теплопроводности воздуха, Вт/(м²·К).

Значения времени прогрева углеводородов нефтепродуктов – бензола, циклогексана, толуола – получены для следующих параметров: размер частиц $R_n = (0,1; 1,0; 10) \times 10^{-6}$ м; $\rho_n = 870$ кг/м³; $\lambda_B = 0,0255$ Вт/(м²·К); $T_0 = 300$ К, $T_c = 2000$ К (табл. 3).

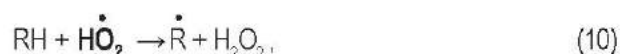
Таблица 3 – Время прогрева частиц нефтепродуктов до самовоспламенения

Размер частицы $R_n \times 10^{-6}$ м	Бензол		Циклогексан		Толуол	
	C_n , Дж/(кг·К)	t_{np} , с	C_n , Дж/(кг·К)	t_{np} , с	C_n , Дж/(кг·К)	t_{np} , с
0,1		$1,353 \cdot 10^{-10}$		$1,172 \cdot 10^{-10}$		$1,439 \cdot 10^{-10}$
1,0	2636	$1,353 \cdot 10^{-8}$	2283	$1,172 \cdot 10^{-8}$	2804	$1,439 \cdot 10^{-8}$
10,0		$1,353 \cdot 10^{-6}$		$1,172 \cdot 10^{-6}$		$1,439 \cdot 10^{-6}$

Из результатов вычислений следует, что время прогрева, необходимое для самовоспламенения нефтепродуктов, зависит от размера их частиц: при его увеличении на порядок время прогрева увеличивается на два порядка. Для термического окисления нефтепродуктов в кавитационном пузыре кроме достижения требуемого времени прогрева их частиц при температуре самовоспламенения необходимы определенное количество окислителя и достаточная скорость окисления нефтепродуктов.

Согласно [6] в условиях надкритического влажного окисления загрязнителей воды ($T > 647$ К) высокая степень очистки сточных вод может быть достигнута в течение сравнительно короткого промежутка времени.

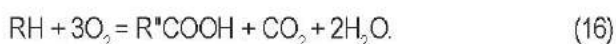
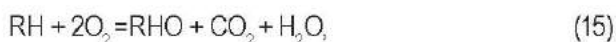
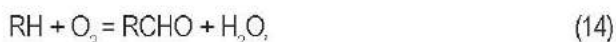
Процесс окисления углеводородов происходит по цепному механизму с участием гидроксильных радикалов **ОН** и **НО₂**, образовавшихся в результате разложения молекул воды, и получением пероксидных радикалов **R - ОО**:



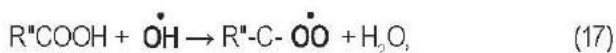
Здесь радикал \dot{R} представлен в эквивалентном виде как $R' - \dot{C}H_2$. Реакция окисления алканов протекает по схеме



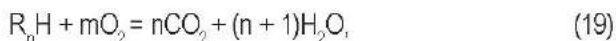
Органические гидроперекиси, образующиеся при окислении углеводородов, разлагаются с образованием промежуточных соединений с меньшим числом атомов углерода. В ходе реакции окисления образуются промежуточные продукты – альдегиды, спирты, карбоновые кислоты:



Далее в результате взаимодействия промежуточных продуктов с радикалами \dot{OH} происходят реакции



Конечными продуктами надкритического влажного окисления углеводородов являются CO_2 и H_2O в соответствии со схемой



где n – число атомов углерода в радикале; $m = (3n + 1)/2$.

Скорость влажного окисления углеводородов лимитируют реакции дегидрирования (9, 10), где радикалы \dot{OH} и \dot{HO}_2 выступают в роли катализаторов процесса окисления. При этом скорость реакции окисления (9) можно представить в виде

$$d(RH)/dt = -K'(RH), \quad (20)$$

где K' – эффективная константа скорости окисления нефтепродуктов (RH), c^{-1} .

Если предположить, что концентрация активных радикалов \dot{OH} , образующихся в результате разложения молекул воды при кавитации, совпадает с удвоенной концентрацией молекулярного кислорода O_2 , то $K' = K(\dot{OH}) = 2K(O_2)$.

$$(RH) = (RH)_0 \exp\left\{-\sum_{j=1}^7 K_j \Delta t\right\}, \quad (21)$$

где $(RH)_0$ – начальная концентрация нефтепродукта в кавитационном пузырьке, моль/см³; $\Delta t = 5 \cdot 10^{-9}$ с.

Степень окисления нефтепродукта определяется функцией выхода

$$\eta_j = (RH)/(RH)_0 = \exp\left\{-\sum_{j=1}^7 K_j \Delta t\right\}, \quad (22)$$

Результаты расчетов по (21, 22) приведены в табл. 4 для $j=1-4$;

$$K_j = (0,0132; 1,138; 4,09; 1,66) \times 10^9 c^{-1}.$$

Таблица 4 – Выход реакции окисления нефтепродуктов

$t_p, \times 10^{-6}, c$	1,185	1,19	1,195	1,2
η_j	0,93	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$3,2 \cdot 10^{-16}$
T_p, K	1644	2297	2256	2332

Анализ значений параметров табл. 4 показывает, что при температуре внутри кавитационного пузыря, превышающей температуру воспламенения нефтепродукта, времени ее поддержания $\sim 0,1 \cdot 10^{-7}$ с и наличии достаточного количества окислителя должно происходить практически полное окисление нефтепродукта. Как уже упоминалось, есть несколько механизмов появления источников кислорода в кавитационной полости. По данным, приведенным в [6], для полного окисления частицы нефтепродукта размером $R = 10^{-7}$ м необходимая концентрация кислорода в кавитационном пузырьке составляет 10^{-7} моль/см³. Количество кислорода, которое может поступить в кавитационный пузырек за счет диффузии из воды, на стадии расширения пузырька составляет не более $3 \cdot 10^{-9}$ см³, чего явно недостаточно для окисления. Термическое разложение молекул воды в кавитационном пузырьке [5] для частиц нефтепродуктов с размером 10^{-7} м способно обеспечить $(1,1 \cdot 10^{-6} - 3,58 \cdot 10^{-8})$ моль/см³ кислорода. Такого количества может оказаться недостаточно для окисления частиц размером $R > 10^{-6}$ м. Поэтому необходимо аэрировать обрабатываемые в кавитаторе УСВ для того, чтобы увеличить содержание кислорода в воде. Однако, как показано в [3], излишнее насыщение УСВ воздухом может привести к тому, что из-за большого количества воздушных пузырей жидкость станет сжимаемой и пузыри начнут играть роль демпферов, затрудняющих развитие кавитации. Так что необходимость аэрации УСВ или выяснение ее степени требуют экспериментальной проверки, как это сделано в [7].

Результаты экспериментов. Для исследований были приготовлены модельные углеводородсодержащие сточные воды, в состав которых в равных количествах вошли дизельное топливо, отработанное машинное масло и ПАВ. Начальная концентрация нефтепродуктов составила $K_{н0} = (1,2-10,6)$ мг/л, размер эмульгированных частиц d находился в диапазоне 1,4–4,2 мкм.



Эксперименты проводились на опытной установке с двумя баками и роторным гидродинамическим кавитатором. Производительность кавитационной установки – 0,5 м³/час, емкость одного бака – 50 л. В исходном состоянии один бак был заполнен УСВ, второй оставался пустым. В процессе обработки УСВ перекачивались кавитатором из заполненного бака в пустой. По окончании перекачки завершался первый цикл обработки УСВ. Следующие циклы продолжались до достижения требуемого качества очистки УСВ. Время одного цикла определяется производительностью кавитатора и емкостью баков (в данном случае оно составило примерно 6 мин). При мощности двигателя ротора кавитатора 1,6 кВт и скорости вращения ротора 3000 об/мин затраты электроэнергии за один цикл обработки достигали 0,16 кВт·час.

Экспериментальные данные о степени влияния кавитационной обработки на качество очистки УСВ в двухступенчатом кавитаторе роторного типа, использующем импульсно-акустический и гидродинамический принципы кавитации, приведены в работах автора [7, 8]. Полученные данные свидетельствуют о следующем:

- частицы эмульгированных нефтепродуктов подвержены деструктивному разрушению на заключительной стадии схлопывания кавитационного пузырька при взаимодействии с радикальными продуктами разложения воды при температурах, превышающих температуру воспламенения нефтепродукта;
- скорость снижения остаточной концентрации нефтепродуктов в УСВ зависит от размера частиц эмульгированных нефтепродуктов и количества циклов обработки в кавитаторе. Увеличение количества циклов обработки приводит к уменьшению размера частиц нефтепродуктов УСВ;
- предварительная аэрация УСВ в объеме $(9-11) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^3$ стоков способствует снижению количества циклов обработки в кавитаторе, необходимых для достижения требуемого качества очистки;
- увеличение угловой скорости вращения ротора кавитатора до $(209-314) \text{ с}^{-1}$ улучшает качество очистки УСВ от нефтепродуктов;
- количество циклов обработки в кавитаторе, необходимое для достижения качества очистки УСВ до уровня $C_{\text{плс}} < 0,1 \text{ мг/л}$, обеспечивающего возможность сброса сточных вод в водоемы, зависит от начальной концентрации и размера частиц эмульгированных нефтепродуктов.

На основании данных, приведенных в [7], а также указанных выше параметров кавитатора и исходной эмульсии определены энергетические затраты $W_э$ в зависимости от количества циклов обработки УСВ (табл. 5).

Таблица 5 – Энергетические затраты на очистку УСВ в кавитаторе

$K_{н_0}$, мг/л	10,2–10,6	6,1–6,4	2,3–2,7	1,2–1,6
d_0 , мкм	$W_э/m$, кВт·час/м			
4,2	1,12/7	0,96/6	0,8/5	0,64/4
2,8	0,96/6	0,8/5	0,64/4	0,48/3
1,4	0,8/5	0,64/4	0,48/3	0,32/2

$K_{н_0}$ – начальная концентрация нефтепродуктов в УСВ до очистки в кавитаторе;
 d_0 – начальный размер частиц эмульгированных нефтепродуктов в УСВ;
 $W_э/m$ – энергетические затраты/количество циклов обработки УСВ.

ВЫВОДЫ

1. Эмульгированные частицы нефтепродуктов УСВ являются ядрами кавитации, на которых образуются кавитационные пузырьки.
2. В процессе кавитации в УСВ создаются условия для термического окисления эмульгированных частиц нефтепродуктов. Уменьшение размера частиц снижает время их прогрева до температуры самовоспламенения.
3. Количество циклов обработки УСВ до достижения требуемого качества очистки зависит от начальной концентрации нефтепродуктов и размера их частиц. Уменьшение размера частиц нефтепродуктов при равной их начальной концентрации снижает количество циклов обработки УСВ.
4. Энергетические затраты на достижение требуемого уровня очистки УСВ пропорциональны количеству циклов обработки сточных вод в кавитаторе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.
2. Корнфельд, М. Упругость и прочность жидкостей / М. Корнфельд. – М. : Наука, 1978. – 158 с.
3. Ивченко, В.М. Кавитационная технология / В.М. Ивченко, В.А. Кулагин, А.Ф. Немчинов. – Красноярск : Изд-во Краснояр. ун-та, 1990. – 200 с.
4. Маргулис, М.А. Основы звукохимии / М. А. Маргулис. – М. : Высшая школа, 1984. – 272 с.
5. Зубрилов, С.П. Очистка органико-металлосодержащих вод на заводах передвижными установками по безреагентным технологиям / С.П. Зубрилов. – СПб. : СПГУВК, 1993. – 79 с.

6. **Гуриков, Ю.В.** О возможности использования явления кавитации для очистки воды от нефтяных загрязнений / Ю.В. Гуриков, А.О. Дитман, С.П. Зубрилов // Полезная кавитация / под ред. С.П. Зубрилова. – СПб. : СПГУВК, 1993. – С. 3–40.
7. **Демидова, Ю.Е.** Исследование процессов глубокой очистки нефтесодержащих сточных вод в гидродинамическом кавитаторе роторного типа / Ю.Е. Демидова // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – С. 164–173.
8. **Тошинский, В.И.** Технология глубокой очистки нефтесодержащих сточных вод морского транспорта до экологически безопасного уровня / В.И. Тошинский, М.М. Назарян, Ю.Е. Демидова // Экология и промышленность. – 2012. – № 4. – С. 42–46.

Поступила в редакцию 11.02.2013

Розглянуто умови зародження кавітації у вуглеводневмісних стічних водах, які включають емульговані нафтопродукти. Досліджено механізми утворення і впливу кавітаційних бульбашок на частинки емульгованих у воді нафтопродуктів. Проаналізовано умови термічного окислення частинок нафтопродуктів у кавітаційному міхурі. Визначено термодинамічні параметри вмісту кавітаційного міхура, за яких забезпечується термічне окислення нафтопродуктів.

Conditions of cavitation inception in hydrocarbon-containing wastewaters comprising emulsified oils are considered. It is investigated mechanisms of forming cavitation bubbles and their impact on oil particles emulsified in water. Conditions of thermal oxidation of oil particles in cavitation bubble are analyzed. Thermodynamic parameters of the contents of a cavitation bubble, providing thermal oxidation of oil products, are calculated.