

*Кустов М.В., ад'юнкт, УГЗУ,
Калугин В.Д., д-р хим. наук, проф., УГЗУ,
Михайленко М.В., зам. директора, ООО «Энергомаш»*

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ВОДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ЛИКВИДАЦИИ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ

Идея работы основана на более высокой эффективности использования мелкодисперсных водных эмульсий углеводородов (УВ) при ликвидации чрезвычайных ситуаций (ЧС) за счёт повышения степени диспергирования воды. В этой связи проведён сопоставительный анализ технологических возможностей различных механических способов приготовления мелкодисперсных эмульсий и показано, что только кавитационный способ приготовления эмульсий позволяет быстро получать необходимые объёмы рабочей смеси с заданными физико-химическими параметрами для эффективной ликвидации ЧС. Экспериментально изучена кинетика образования мелкодисперсных эмульсий различной природы в зависимости от времени и интенсивности кавитационной обработки. Рассмотрена энергетика и гидродинамика кавитационных процессов при приготовлении эмульсий

Постановка проблемы. Водные эмульсии углеводородов обладают рядом свойств, которые существенно повышают эффективность ликвидации ЧС различного характера. Основным из них является высокая дисперсность потока по углеводородной компоненте. При температуре кипения микроразрывы пузырьков УВ приводят к более эффективному отбору тепла из очага горения и с разогретых поверхностей, а также к большей абсорбции диспергированной жидкостью загрязняющих веществ, что позволяет более эффективно использовать эмульсии для очистки поверхностей и воздуха от загрязняющих веществ, защиты объектов от теплового излучения и др. Между тем, решение задач эффективной ликвидации ЧС с помощью эмульсий затруднено в силу нерешённых вопросов с приготовлением мелкодисперсных водных эмульсий углеводородов с заданным комплексом физико-химических свойств (оптимальная дисперсность, стабильность) и необходимой производительностью. Указанные свойства эмульсий неразрывно связаны с химическим составом и особенностями методов их при-

Кустов М.В., Калугин В.Д., Михайленко М.В.

готовления, что и предопределило цель и задачу данного исследования.

Анализ последних исследований и публикаций. Установлено, что за счет эффекта разрыва макрокапли легкокипящей добавки в эмульсии возможно достижение высокой степени доставки воды к горячей поверхности [1]. В связи с этим актуальной оказывается задача приготовления достаточно больших объёмов растворов эмульсий УВ с очень высокими показателями дисперсности (1-5 мкм) и стабильности эмульсионной системы (не менее 4-5 суток) до повторной регенерации. На сегодняшний день существуют такие основные способы приготовления эмульсий – механическое перемешивание с помощью различных мешалок, коллоидных мельниц и ультразвуковой метод [2]. Однако эти способы не пригодны в условиях чрезвычайных ситуаций, так как требуют значительного времени для приготовления эмульсий. Поэтому нами поставлена задача выяснения возможностей использования кавитационного способа эмульгирования несмешиваемых жидкостей, который в настоящее время находит всё более широкое применение в химической, фармацевтической, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности. Однако использование кавитационного способа для целей пожаротушения только начинается [3], и поэтому представляет исключительный интерес изучение возможности его использования для создания технологий получения микродисперсных эмульсий для целей ликвидации ЧС.

Постановка задачи и её решение. Существует две основные характеристики эмульсий – это стабильность, т.е. способность эмульсии сохранять свои физико-механические свойства во времени, и дисперсность, т.е. способность сохранять размеры частиц дисперсной фазы эмульсии. Если необходимая стабильность эмульсии достигается путём добавления в неё различных эмульгаторов (зачастую это поверхностно-активные вещества (ПАВ)), то дисперсность эмульсий определяется уровнем механической энергии дробления нерастворимых компонент (УВ), которая, в свою очередь, зависит от метода и режима приготовления. Недостатками способа механического перемешивания при приготовлении эмульсий являются: невозможность достижения дисперсности эмульсий с размером частиц дисперсной фазы менее 50мкм, и большие затраты технологического времени для приготовления грубодисперсных эмульсий. При эмульгировании двухкомпонентной системы (вода + УВ) ультразвуковыми волнами образуется эмульсия дисперсно-

Высокоэффективный способ приготовления мелкодисперсных водных эмульсий углеводородов, используемых при ликвидации чрезвычайных ситуаций

тью около 1мкм, однако возможности звуковых осцилляторов не позволяют приготавливать большое количество эмульсии за короткое время. Поэтому задача исследования включала рассмотрение перспектив использования кавитационного метода приготовления эмульсий высокой дисперсности (1-5 мкм) и стабильности (не менее 4-5 суток), с большой производительностью. В процессе установления условий получения высокодисперсных эмульсий кавитационным способом рассмотрены энергетика и гидродинамика этих процессов.

Кавитация (от латинского *cavitas* - пустота) – это процесс образования в жидкости полостей (кавитационных пузырьков, или каверн), заполненных газом, паром или их смесью. Кавитация возникает в результате локального понижения давления в жидкости, которое может происходить либо при увеличении ее скорости (гидродинамическая кавитация), либо при прохождении акустической волны большой интенсивности во время полупериода разрежения (акустическая кавитация). Перемещаясь с потоком в область с более высоким давлением или во время полупериода сжатия, кавитационный пузырек захлопывается, излучая при этом ударную волну [4]. Кавитационные пузырьки образуются в тех местах, где давление в жидкости становится ниже некоторого критического значения $p_{кр}$ (в реальной жидкости $p_{кр}$ приблизительно равно давлению насыщенного пара этой жидкости при данной температуре).

Поскольку в реальной жидкости всегда присутствуют мельчайшие пузырьки газа или пара, то, двигаясь с потоком и попадая в область давления $p < p_{кр}$, они теряют устойчивость и приобретают способность к неограниченному росту. После перехода в зону повышенного давления и исчерпания кинетической энергии расширяющейся жидкости рост пузырька прекращается и он начинает сокращаться. Если пузырёк содержит достаточно много газа, то по достижении им минимального радиуса он восстанавливается и совершает нескольких циклов затухающих колебаний, а если газа мало, то пузырёк захлопывается полностью в первом периоде жизни. Таким образом, вблизи обтекаемого тела (например, в трубе с местным сужением (направление движения показано стрелкой), рис. 1), создаётся довольно четко ограниченная «кавитационная зона», заполненная движущимися пузырьками.

Сокращение кавитационного пузырька происходит с большой скоростью и сопровождается звуковым импульсом (своего рода

гидравлическим ударом) тем более сильным, чем меньше газа содержит пузырьёк.

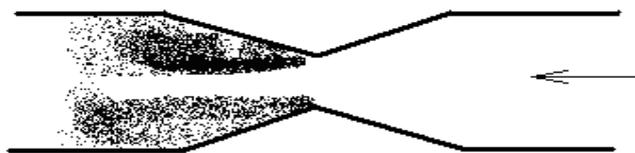


Рис. 1 – Образование кавитационной области при движении жидкости в трубе

Если бы жидкость была идеально однородной, а поверхность твёрдого тела, с которым она граничит, идеально смачиваемой, то разрыв происходил бы при давлении, значительно более низком, чем давление насыщенного пара жидкости. Прочность на разрыв молекул воды, рассчитанная при учёте тепловых флуктуаций, равна 150 Мн/м^2 (1500 кг/см^2). Однако реальные жидкости менее прочны. Максимальное растяжение тщательно очищенной воды, достигнутое при растяжении полимерной структуры воды при $10 \text{ }^\circ\text{C}$, составляет 28 Мн/м^2 (280 кг/см^2). Обычно же разрыв возникает при давлениях, лишь немного меньших давления насыщенного пара [5]. Низкая прочность реальных жидкостей связана с наличием в них так называемых кавитационных зародышей, т.е. плохо смачиваемых участков твёрдого тела, твёрдых частиц с трещинами, заполненными газом, микроскопических газовых пузырьков, предохраняемых от растворения мономолекулярными органическими оболочками, ионных образований и т.д.

При заданной форме обтекаемого тела кавитация возникает при некотором вполне определённом для данной точки потока значении безразмерного параметра x , рассчитанного по формуле

$$x = 2 \cdot \frac{p - p_n}{\rho \cdot v_\infty^2}, \quad (1)$$

где p — гидростатическое давление набегающего потока, p_n — давление насыщенного пара, ρ — плотность жидкости, v_∞ — скорость жидкости на достаточном отдалении от тела.

Параметр x называют «числом кавитации», он является одним из критериев подобия при моделировании гидродинамичес-

ких течений. Увеличение скорости потока после начала кавитации вызывает быстрое возрастание числа кавитационных пузырьков. Затем происходит их объединение в общую кавитационную каверну, поэтому течение переходит в струйное и сохраняет нестационарный характер только в области замыкания каверны. Особенно быстро струйное течение организуется в случае плохо обтекаемых тел, что и используется при конструировании высокоэффективных (по дисперсности) кавитаторов.

Если внутрь каверны, через тело, около которого возникает кавитация, подвести атмосферный воздух или иной газ, то размеры каверны увеличиваются. При этом установится течение, которое будет соответствовать числу кавитации x , образованному уже не по давлению насыщенного водяного пара p_n , а по давлению газа внутри каверны p_k в соответствии с уравнением

$$x = 2 \cdot \frac{p_\infty - p_k}{\rho \cdot v_\infty^2}. \quad (2)$$

Всплывание такой кавитационной каверны определяется числом Фруда – Fr согласно

$$Fr = v_\infty^2 / gd, \quad (3)$$

где g — ускорение силы тяжести, d — некоторый характерный линейный размер. Так как p_k может быть много больше p_n , то в таких условиях возможно при малых скоростях набегающего потока получать течения, соответствующие очень низким значениям x , т. е. глубоким степеням развития кавитации. Так, при движении тела в воде со скоростью 6—10 м/с можно получить его обтекание, соответствующее скоростям до 100 м/с [6, 7]. Кавитационные течения, получающиеся в результате подвода газа внутрь каверны, называют искусственной кавитацией. Гидродинамическая кавитация может сопровождаться рядом физико-химических эффектов, например искрообразованием и люминесценцией.

Основной составляющей любой кавитационной установки является кавитатор, в котором, собственно, и протекают кавитационные процессы. Существует два типа кавитаторов – проточного типа и роторного типа. Кавитаторы проточного типа представляют собой модернизированное сопло Лавалля (рис 2.), которое состоит из короткого суживающегося участка и расширяющейся конической

насадки. Оптимальний угол конусности α расширяющейся части должен быть равен $8-12^\circ$. При больших углах наблюдается отрыв струи от стенок канала. Длину расширяющейся части сопла можно определить по уравнению

$$l = (D - d) / 2 \operatorname{tg}(\alpha / 2), \quad (4)$$

где α - угол конусности сопла; D - диаметр выходного отверстия; d - диаметр сопла в минимальном сечении.

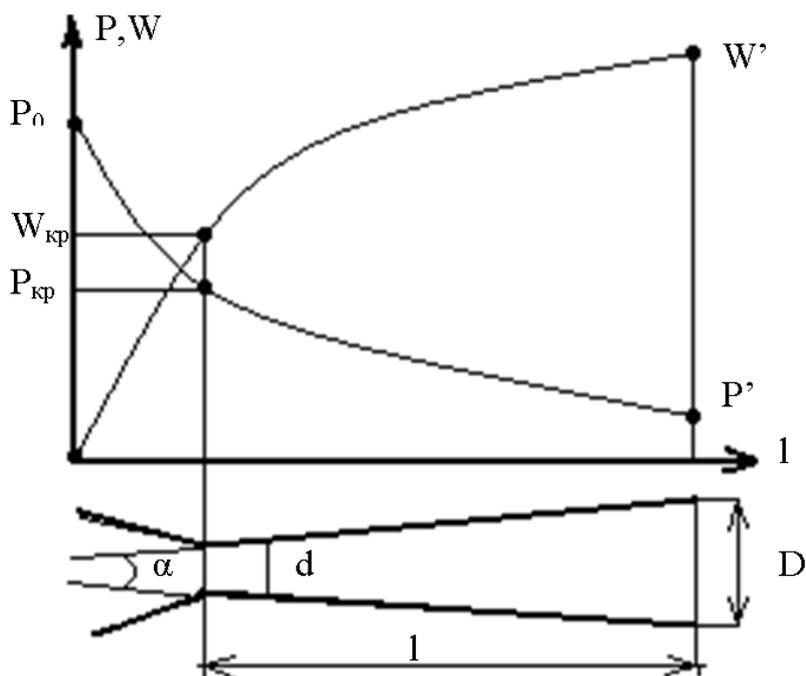


Рис. 2 – Сопло Лавала и график истечения жидкости через него

Из рис. 2 видно, что в узкой зоне сопла достигается критическое давление $P_{кр}$, следовательно, в этой зоне скорость течения достигает своего критического значения $W_{кр}$. В результате, в зоне расширения сопла возникают кавитационные пузырьки. Поэтому суть работы такого устройства (кавитатора проточного типа) заключается в следующем: через трубку кавитатора с каналом переменного сечения проходит под давлением поток воды (или иной жидкости). Он в таком устройстве (кавитаторе) испытывает растяжение, рвется, в нем образуются полости (газовые, воздушные пузырьки), которые тотчас схлопываются со всё возрастающей скоростью. Чем выше давление жидкости на входе кавитатора, тем мо-

пнее кавитация и тем большую дисперсность эмульсии можно получить на выходе.

Преимуществом кавитаторов проточного типа является то, что сопло никогда не засоряется, даже если в потоке окажутся механические частицы. Простота конструкции и отсутствие движущихся деталей повышает надёжность данного устройства. В то же время, основным недостатком таких кавитаторов является необходимость многократного пропускания жидкости через устройство для повышения качества образования эмульсий и присутствие разрушающего эффекта кавитации в зоне образования кавитационных пузырьков. Поэтому в последнее время ведутся работы по уменьшению степени влияния разрушающего эффекта кавитации в подобных установках [8].

Наиболее эффективными, как в лабораторных, так и в промышленных условиях являются, так называемые, кавитационные роторные смесители (рис. 3). Они имеют одну или несколько рабочих камер, в которых расположены один или несколько вращающихся с большой скоростью роторов, оснащенных кавитирующими элементами (КЭ) в виде лопаток различной формы с кавитирующим профилем. Возможно также наличие различных дополнительных элементов, например, отражателей, камер предварительного смешивания, распределительных камер и т.п.

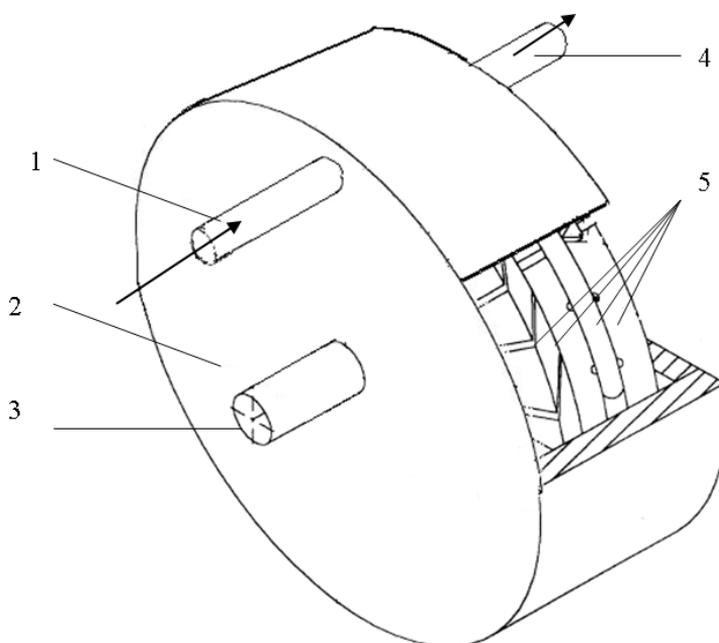


Рис. 3 – Кавитационная установка роторного типа: 1 – входной патрубок, 2 – корпус, 3 – вал, 4 – выходной патрубок, 5 – кавитационные элементы

Роторы аппаратов этого типа имеют относительно большой диаметр при малом осевом размере. Количество КЭ может изменяться от двух до нескольких десятков. При использовании двух роторов, которые вращаются встречно, последние располагаются в рабочей камере аппарата параллельно или соосно. При встречном движении КЭ обоих роторов, создаваемые ими потоки жидкости, как правило, взаимодействуют друг с другом, усиливая режим кавитации и суперкавитации. В двухроторных аппаратах для упрощения конструкции используются два двигателя.

Конструкции роторных кавитаторов позволяют реализовать устойчивые и регулируемые режимы кавитации и суперкавитации в жидких средах. Объемная концентрация кавитационных пузырьков в рабочей камере аппаратов достигает величины порядка 10^{10} на $1/\text{м}^3$, со средним диаметром около 10 мкм каждый. Время существования кавитационного пузырька составляет $(10^{-5}-10^{-4})$ с. При коллапсе каждого пузырька скорость кумулятивной струйки достигает 700 м/с. При этом возникают импульсы давления до 10^3 МПа (10^4 атм), что сопровождается повышением температуры рабочей среды до $(500-800)$ °С в зоне схлопывающегося пузырька.

Как показано в [9], высокие ударные импульсы давления при высокой объемной концентрации пузырьков в рабочей камере кавитационного аппарата способствуют тому, что удельная мощность, подводимая к единице объема обрабатываемой среды, составляет $(10^4...10^5)$ кВт/ м^3 , что составляет $(10^3 - 10^4)$ ккал/моль. Это на несколько порядков выше удельной мощности, которая выделяется при обработке технологических сред в ультразвуковом поле (в ультразвуковых аппаратах), дезинтеграторах, вибрмельницах и аппаратах вихревого слоя.

В результате проявления выше перечисленных уровней энергетического воздействия на среду создаются условия для реализации гидромеханических, трибохимических и физико-химических процессов, которые в обычных условиях затруднены или невозможны. Объяснение возможности реализации этих процессов состоит в том, что указанных уровней энергии вполне достаточно для разрыва молекулярных связей ($(10-300)$ ккал/моль), что делает возможным, в результате кавитационной обработки смешиваемых и несмешиваемых жидкостей, получение новых химических веществ (сред).

Перемещение КЭ в жидкой среде с большой скоростью требует соответствующих энергетических затрат в двигателе аппарата, мощность которого соизмерима с энергетическими затратами насоса в проточных кавитаторах. Но здесь, благодаря отсутствию принципиальных ограничений на диаметр ротора и относительно небольшому лобовому сопротивлению КЭ, при правильном конструктивном решении роторного аппарата не сложно достичь линейных скоростей перемещения КЭ в жидкости свыше 20-30 м/с (такие скорости практически недостижимы в струйных сопловых аппаратах). Ко всему сказанному необходимо добавить, что в кавитаторах отсутствуют принципиальные конструктивные ограничения по предельным расходам жидкости, напору, вязкости, неоднородности, температурным условиям, составу жидких смесей, их склонности к налипанию на твердую поверхность и пр. Важно отметить, что эффективная работа аппарата мало зависит от изменения внешних условий: расхода жидкости, напора, вязкости, дисперсности и др. В целом, оборудование данного класса является относительно простым в изготовлении и надежным в эксплуатации, способным работать как в периодическом, так и в постоянном режимах в течение многих суток и даже месяцев.

К особенностям работы роторных аппаратов относится то, что процесс кавитационной обработки проходящей через них жидкой смеси обычно сопровождается ее разогревом (в зависимости от расхода - от нескольких градусов до (10-15) °С), вызванным эффектом кавитации, а также преодолением сил вязкостного сопротивления и др. С таким температурным эффектом необходимо считаться, если имеются ограничения на максимально допустимые температуры нагрева обрабатываемого продукта. Следует также учитывать то, что повышение температуры приводит к уменьшению вязкости дисперсной среды, уменьшению эмульгирования несмешивающихся жидкостей, появлению различных механохимических, биохимических и др. эффектов.

На основе приведенного выше анализа сущности кавитационного процесса, механизм диспергирования с помощью кавитационного метода состоит в разрушающем гидродинамическом воздействии кавитационно-кумулятивных микроструек на любые частицы твердой или упругой (жидкой) фазы, а также – на их скопления, находящиеся в обрабатываемой жидкости. В результате, имеется возможность получать высокодисперсные, и даже псевдогомогенные смеси. В сравнении, например, с ультразвуковой об-

работкой, необходимые затраты энергии на гидродинамическую кавитацию являются меньшими, примерно, в 10-15 раз, а используемое технологическое оборудование в конструктивном отношении значительно проще [10, 11].

На рис. 4 представлены результаты исследований динамики получения эмульсий со стабильными параметрами (дисперсностью). Эмульгатор в системе отсутствует, концентрация пентана – 2% мас. Дисперсность определялась с помощью микрометра МОВ 1-16.

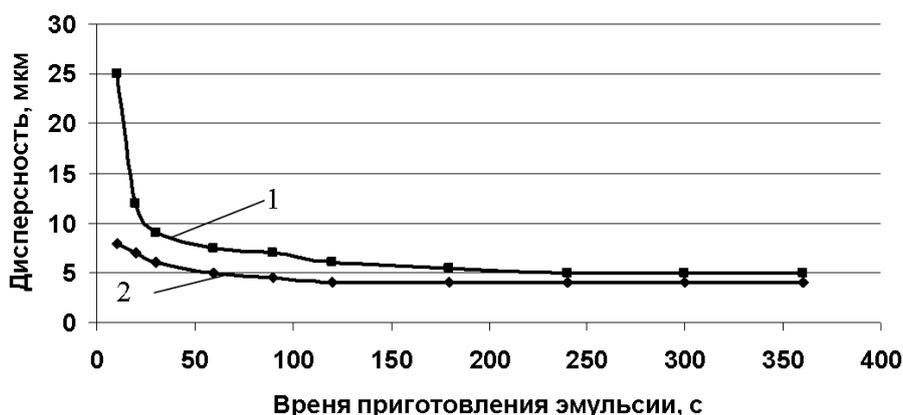


Рис 4 – Зависимость дисперсности эмульсии от времени её приготовления при различной скорости вращения ротора кавитационной установки (об/мин): 1 – 1200; 2 – 2500

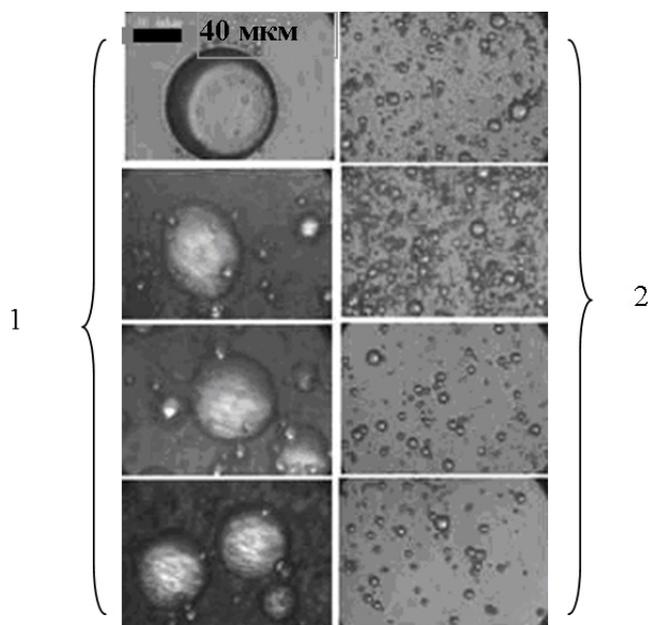


Рис. 5 – Микроструктура эмульсий, приготовленных методом механического перемешивания - 1 и кавитационным методом – 2

Высокоэффективный способ приготовления мелкодисперсных водных эмульсий углеводородов, используемых при ликвидации чрезвычайных ситуаций

Из рис. 4 видно, что полученная дисперсность не существенно зависит от интенсивности кавитационной обработки (скорости вращения ротора) водно-неводной среды, а зависит только от времени обработки системы. Эти времена соответственно составляют – 180 и 120 с. Такое соотношение времени приготовления эмульсий с постоянной дисперсностью показывает, что в случае флуктуаций скорости вращения ротора, необходимо руководствоваться верхними критическими временами, что гарантирует приготовление эмульсий с постоянной дисперсностью.

На рис. 5 представлены микроструктуры водных эмульсий пентана со стабилизацией ПАВ, приготовленных различными методами.

Из рис. 5 видно, что при механическом перемешивании размер частиц дисперсной фазы на 1,5-2,0 порядка выше, чем в случае кавитационного способа, поэтому агрегативная устойчивость в первом случае существенно ниже. Такая система способна к немедленной коалесценции (агрегации) и седиментации (разделение несмешивающихся жидкостей). В случае кавитационного способа обработки смеси жидкостей образуется мелкодисперсная стабильная эмульсия, которая сохраняет агрегативную устойчивость в течение 4-5 суток.

Выводы. 1) Установлено, что в условиях ликвидации чрезвычайных ситуаций, при недостатке времени на подготовку растворов обработки, кавитационный метод по сравнению с другими известными технологиями диспергирования позволяет наиболее оперативно обеспечить приготовление эмульсий необходимой дисперсности и устойчивости; 2) Высказано предположение, что процесс кавитационной обработки позволяет регенерировать старые и создавать новые составы с полезными свойствами и стабильными физико-химическими характеристиками для ликвидаций ЧС; 3) Экспериментально установлено, что при использовании роторных кавитационных установок требуется минимальное (по сравнению с другими способами получения эмульсий) время приготовления водных эмульсий углеводородов, что, в свою очередь, позволяет существенно повысить оперативность ликвидации чрезвычайных ситуаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панин Е.Н., Ройко В.М., Козлов В.А. Огнетушащая способность эмульсии воды с низкокипящей водонерастворимой добавкой. // Пожаротушение: Сб. науч. тр. М.: ВНИИПО, 1983. - С. 112-117.
2. Клейтон В. Эмульсии. Теория и технические применения. – М.: Изд-во иностр. лит., 1950. – 412с.
3. Карпенчук И.В., Пармон В.В. Решение задачи минимизации гидравлических потерь эжекторов-смесителей, работающих в кавитационном режиме. // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: Сборник тезисов докладов IV Международной Конференции. В 3 т. Т. 1. – Мн., 2007. - С. 109-111.
4. Кавитация / Физ. энцикл. словарь. М., “СЭ”, 1995. - С. 236-237.
5. Корнфельд М. Упругость и прочность жидкостей, М. — Л., 1951. – 318с.
6. Биркгоф Г., Сарантонелло Э. Струи, следы и каверны: Пер. с англ. - М., 1964. – 423с.
7. Перник А. Д. Проблемы кавитации. – 2-е изд. - Л., 1966. – 237с.
8. Зима И.И. Роторный геомагнетизм. Новый взгляд на извечные проблемы. - Харьков, ООО «Оберіг», 2005. – 315с.
9. Ларионов Л.В. Пат. 2126117. «Кавитатор для тепловыделения в жидкости», 2000.
10. Аппараты для приготовления эмульсий. – Режим доступа: <http://www.menas.com.ua/emulsators.htm>. – Заголовок с экрана.
11. Федоткин Н.М., Гулый И.С. Кавитация и кавитационная техника – Киев, 1987. – 840с.