

03;08;12

О выведении примесей из воды с помощью акустических импульсов

© В.Б. Юферов, А.Н. Пономарев, Е.В. Муфель, А.Н. Озеров, И.В. Буравилов, В.Н. Ищенко

Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт,
61108 Харьков, Украина
e-mail: v.yuferov@kipt.kharkov.ua

(Поступило в Редакцию 8 октября 2007 г. В окончательной редакции 30 июля 2008 г.)

Исследованы процессы обезгаживания воды и удаления солей с помощью мощных акустических импульсов. Предложена модель, которая объясняет механизм этих процессов.

PACS: 61.20.Qg

Введение

В работах [1,2] исследовались процессы удаления примесей из воды с помощью акустических импульсов, настоящая работа — попытка уточнения физической картины этих процессов. Методика экспериментов и установка (рис. 1) описаны в [3]. Установка включала вакууммируемую до ~ 80 Торг камеру, заполненную 20 л воды, импульсного газодинамического излучателя, пьезоакустического датчика и системы контроля прозрачности жидкости, состоявшей из 200 W осветительной лампы, милливаттного лазера с $\lambda = 602$ nm, фотодиода с системой регистрации. Вакуумирование проводилось с целью увеличения мощности излучателя, получения состояния пересыщения по растворенным газам и увеличения удельной подъемной силы Архимеда (атомов соли на молекулу воздуха). С точки зрения пересыщенных по газу жидкостей, здесь некой аналогией может являться камера Вильсона, с той разницей, что в ней за счет „пересыщения и последующего роста капель на заряженных и не заряженных центрах“ в газе визуализируются треки быстрых частиц [4], в нашем случае визуализируется область роста пузырьков-зародышей новой фазы после прохождения акустических волн в жидкости.

Вид акустического сигнала, возникающего при инжекции газа из пневмоизлучателя в воду, связанный с быстрым образованием и последующим всплытием газовой полости с объемом $V \approx V_{inj} P_0 / (P + \rho h)$ (P_0/P — отношение величины атмосферного давления к давлению вакуумирования, ρh — усредненное гидростатическое давление жидкости), представлен на рис. 2. Энергия импульса, определяемая по запасенной энергии в газе pV при его политропном или адиабатном расширении от давления $p_1 \sim 3$ atm до давления $p_2 \sim 0.15$ atm составляло ~ 150 J, количество инжектированного газа — $V_{inj} \sim 0.65$ dm³. Длительность первичного сигнала ~ 3 ms, общая — около ~ 20 ms объясняется эффектом переотражения волн от стенок и собственными колебаниями системы. Давление газа на выходе сопла площадью $S \approx 10$ cm² равно ~ 2 atm. С помощью фурье-анализа определена основная частота колебаний ~ 1 kHz и широкий спектр колебаний от 100 Hz до 100 kHz.

Контроль прозрачности среды позволяет судить о концентрации и размере зародышей новой фазы в воде (рис. 3 — для импульсов № 1, 3, 5, 7, 10, 12). После открытия клапана и акустического сигнала, газ в течение 1 s проходит через водную среду, которая становится оптически непрозрачной (всплытие газового пузыря —

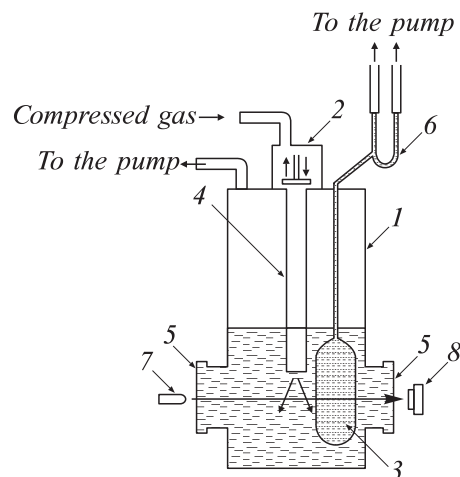


Рис. 1. Схема установки: 1 — вакуумная камера, 2 — импульсный пневмоизлучатель, 3 — не насыщенная солевая ванна, откачиваемая одновременно с объемом (1), 4 — ствол, 5 — смотровые окна, 6 — жидкостный манометр и система накопления, 7 — лазер, 8 — фотодиод.

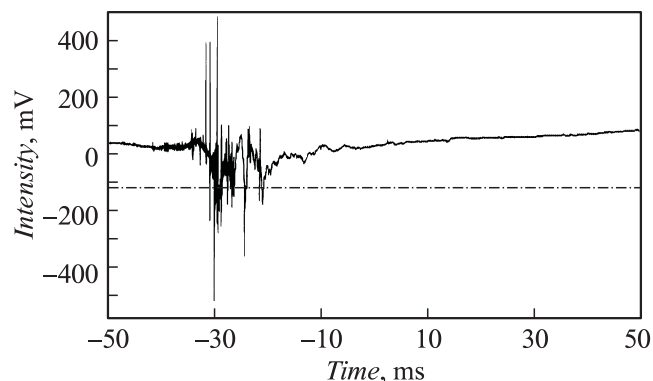


Рис. 2. Вид акустического сигнала пневмоизлучателя.

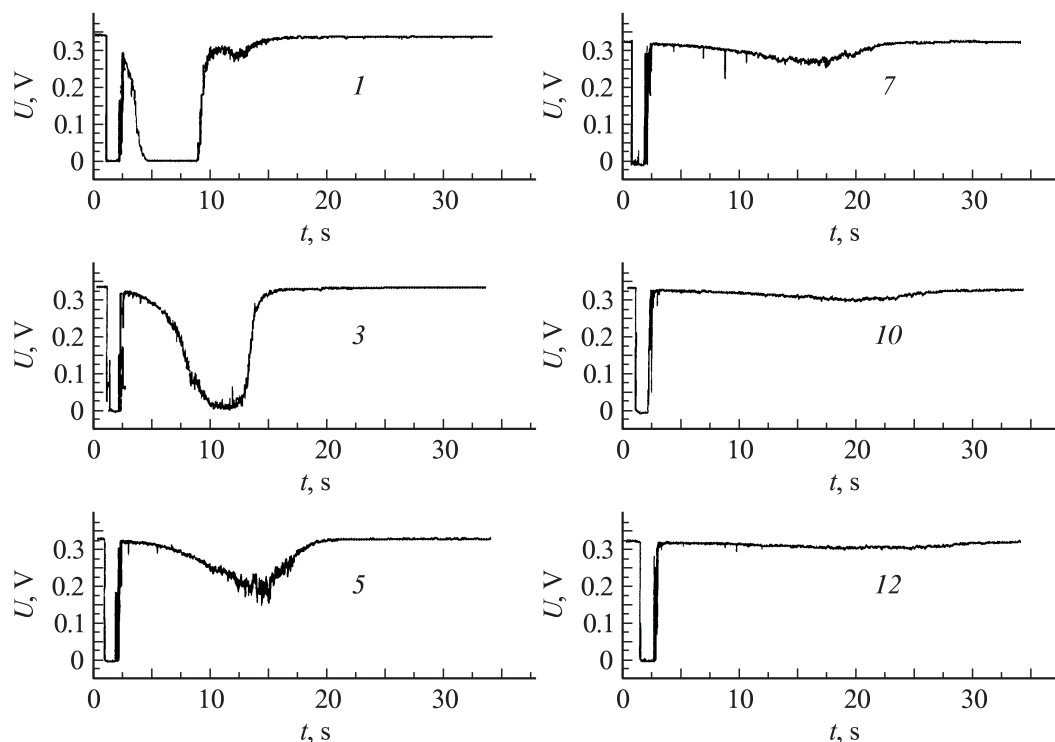


Рис. 3. Зависимость прозрачности воды от времени для различных импульсов. Номер импульса указан справа. Цена деления по оси времени — 5 с, (освещение лампа + лазер).

первый минимум на осциллограмме — исчезновение прозрачности, поскольку свет рассеивается на границах воздух–вода). Затем прозрачность частично восстанавливается, однако вскоре жидкость снова теряет прозрачность. При этом во всем объеме жидкости появляются пузырьки газа, которые постепенно растут — второй минимум. Далее пузырьки начинают всплывать, и среда просветляется. При данном уровне мощности импульсов жидкость полностью непрозрачна вплоть до седьмого импульса. Для 12-го импульса прозрачность воды почти 100% и меняется мало, в пределах $\pm 10\%$.

Значения газовыделения жидкости в зависимости от номера импульса представлены на рис. 4. При сохранении озвученной жидкости под вакуумом, при

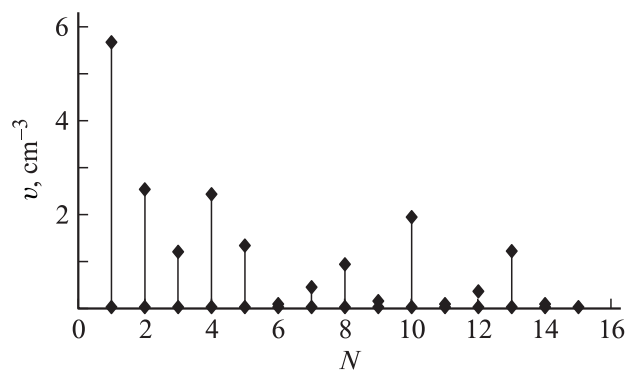


Рис. 4. Зависимость газовой выделении от номера импульса.

дальнейших импульсах, прозрачность не изменяется. Развакуумирование восстанавливает картины рис. 3 и 4. Как видно, собственно инжекция газа в жидкость к существенному растворению газа не приводит из-за малой поверхности массообмена и малого времени всплывания газового пузыря.

Скорость роста пузырьков и скорость их всплывания (передний и задний фронты импульсов) уменьшается с уменьшением концентрации газа в жидкости. Зависимости рис. 3 отличаются от наблюдавшихся в работе [5], где рост пузырьков прекращался с выключением ультразвукового излучателя и определялся действием силы Бьеркнеса. В нашем случае первоначальный короткий импульс вызывал рост зародышей и пузырьков и через большое время после прохождения импульса, что заставляет предположить либо наличие длительно затухающих акустических колебаний (эффект колокола — с интенсивностью, не фиксируемой нашими датчиками), либо возможное действие дополнительных факторов [6,7].

В процессе исследований дегазации жидкостей [3] возникло предположение о возможности использования этого процесса для выведения солей и растворов подобно эффекту флотации, только на микроуровне. Действительно, в процессе образования из зародышевой фазы газовых пузырьков, т.е. образования поверхности раздела двух фаз с некомпенсированной поверхностной энергией при субатомных размерах последней, на эту поверхность могут диффундировать из объема жидкости

атомы и ионы солей, т.е. может происходить адсорбции примесей.

При размерах пузырьков ~ 10 nm поверхность раздела достигает сотен метров квадратных на грамм, т.е. подключить роль сорбционных процессов нельзя. В процессе роста газовых пузырьков и их всплытия они уносят на своей границе молекулы солей, таким образом перенося их на внешнюю макроскопическую поверхность раздела жидкость–газ. Здесь пузырьки распадаются и принесенные примеси в избыточной, по сравнению с раствором, концентрации находятся вблизи поверхности. В силу большого градиента концентрации и внутрижидкостных потоков эта область повышенной концентрации быстро рассасывается.

На рис. 1 представлена конструкция системы, устраняющая этот недостаток. В камеру 1 помещен дополнительный, герметичный относительно водяной ванны тонкостенный объем 3, в котором могли развиваться все процессы, не возмущенные газовыми и водяными потоками. Происходящая в этом объеме дегазация формировала только направленные потоки всплывающих пузырьков, которые при всплытии удалялись в систему накопления–разделения 6. В объем 3 был введен 3% раствор поваренной соли. После нескольких импульсов в нижней части системы разделения выпали кристаллы соли, окрашенные в бурый цвет. Заметим, что первичная водопроводная вода содержит значительную долю солей железа, которые, выпадая в осадок, имеют бурую окраску. Таким образом, после акустического воздействия выпала смесь солей, находившихся в растворе. Вначале раствор в системе разделения 6 состоял из обычной водопроводной воды, соли могли попасть туда в процессе переноса воздушными пузырьками. Через 30 импульсов концентрация соли достигла 4%. Кроме того, в осадок на дно объема 3 выпало 0.02 g солей. Помимо этого, солевые отложения наблюдались и на внутренней поверхности трубок системы разделения.

Обсуждение результатов

Как известно, в воде при 20°C растворяется около 18 и 35 ml/l азота и кислорода соответственно (или одна молекула азота или кислорода на $N = (7.5-3.8) \cdot 10^4$ молекул воды, соответственно). Отсюда расстояние между молекулами газа L может быть определено как $L = N^{1/3}/\delta$ (где δ_1 — диаметр молекулы воды или постоянная ее решетки, близкая к ней величина, δ_2 — диаметр молекулы газа; примем $\delta_1 \approx \delta_2 = \delta$) и $L = 34-42 \delta$. При объединении 8 частиц в зародыши газовой фазы расстояние между зародышами возрастает вдвое. В водопроводной воде концентрация солей < 1 g/l, что по числу частиц почти на 2 порядка больше концентрации молекул растворенных газов. Отсюда расстояние между ними составляет $\sim 8-10\delta$, т.е., казалось бы, любое взаимодействие между атомами примесей экранируется силовым полем воды.

Теория Смолуховского, успешно используемая для описания процесса коагуляции (роста размера) частиц в средах, предполагает, что расстояния между частицами R сравнимы с размером частиц A (радиус сферы поглощения $R \approx A$). В этом случае действуют электростатические силы притяжения $\sim 1/r^6$. Поэтому для начала процесса коагуляции в нашем случае необходимы другие, дальнедействующие силы. Такого рода силами притяжения могут являться силы Бьеркнеса, приводящие к росту газовых пузырьков при их синфазных колебаниях [8]:

$$F = \rho(d\Omega/dt)^2 \cos \varphi / 4\pi L^2.$$

$$d\Omega/dt = 4\pi r^2 v$$

— объемная скорость пульсации пузырька равна произведению его поверхности на ее колебательную скорость; ΩL — объем и расстояние между пузырьками; ρ — плотность жидкости; φ — фаза колебаний; r, v — радиус пузырька и его радиальная колебательная скорость. Скорость колебаний поверхности сферы, пульсирующей под действием акустического давления p с частотой f , зависит от соотношения между частотой возбуждения f и резонансной частотой пузырька f_{res} , а также его декрементом затухания η , что приводит формулу Бьеркнеса к виду:

$$F = r_1 r_2 p^2 / 2\pi \rho f^2 L^2 [(f_{\text{res}}^2 / f^2 - 1)^2 + \eta_1^2]^{0.5} \times [(f_{\text{res}}^2 / f^2 - 1)^2 + \eta_2^2]^{0.5}.$$

Таким образом, на наш взгляд, синфазные колебания пузырьков с размером $\Omega \gg \delta$ имеют более высокую мощность, чем тепловые колебания отрезка решетки воды между ними, уровень которых они локально увеличивают (подобно локальному повышению температуры). Поэтому, как и в случае радиационно стимулированной диффузии в твердых телах, существенно ускоряется диффузия пузырьков, т.е. массоперенос.

По мере дегазации воды от импульса к импульсу (см. рис. 3) время восстановления полной прозрачности возрастает. Экстинкция света, т.е. его поглощение и рассеяние в средах, как известно, описывается выражением: $I = I_0 \exp(-kL)$, где I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность прошедшего света, k — коэффициент затухания волны, проходящей через среду, (коэффициент экстинкции), L — длина поглощающего слоя,

$$k = k_{\text{ads}} + k_{\text{dif}}$$

где k_{ads} — коэффициент поглощения, k_{dif} — коэффициент рассеяния. Возможна и другая запись: $k = c(S_{\text{ads}} + S_{\text{dif}})$, где c — концентрация, а S_{ads} и S_{dif} — сечения поглощения и рассеяния соответственно. В нашем случае при увеличении непрозрачности происходит рост размеров и концентрации пузырьков-зародышей от начального значения, лежащего на атомном уровне, до сравнимого с длиной волны; т.е. это случай рэлеевского

рассеяния, которое становится заметным при размерах частиц $A < \lambda/15$, т.е. около 30–40 нм, что соответствует общему числу молекул в пузырьке $\sim 10^4$, это намного больше равновесных начальных значений 1–10. Во всплывающих пузырьках с диаметром 0.5–0.8 мм при давлении ~ 100 Торр число молекул достигает уже $3 \cdot 10^{14}$. Исходя из общего количества газа, удаляемого за первый импульс ~ 10 н · см³, что соответствует общему числу молекул $\sim (2-3) \cdot 10^{20}$, концентрация зародышей с размерами около 40 нм, находящихся друг от друга на расстоянии $\sim 5 \cdot 10^3$ нм, оказывается на уровне 10^{11} см⁻³ и величина $I/I_0 \rightarrow 0$ (процессом поглощения пренебрегается). На ветви „просветления“ — кривых прозрачности — размер зародышей продолжает расти пропорционально r^3 , их сечение растет как r^2 , а концентрация падает как $1/r^3$, поэтому $I/I_0 \rightarrow 1$. Однако, возвращаясь вновь к силам Бьеркнеса видим, что рост пузырьков происходит без сил внешнего воздействия, $p = 0$: т.е. либо инициатором экспоненциального роста величины пузырьков оказывается свет, подобно эффекту, наблюдавшемуся в [5], либо это указывает на наличие мощных собственных, самоподдерживающихся колебаний пузырьков — своеобразный коллективный эффект.

Кластерная гипотеза строения воды [9], не имеющая смысла для чистого, беспримесного случая, приобретает, при наличии примесей, новую основу. Действительно, при отсутствии примесей малая величина сил водородных связей по сравнению с величиной kT делает неопределенными границы столь динамического образования. Пузырьки газа по своей энергетической сути могут задавать границу водяного кластера (аналогом является случай — легкой жидкости на границе с тяжелой). Там, где пузырьки скапливаются, они задают границу (или создают ее).

Элементарный плоский кластер воды (из 5) или объемный (из 60–70 атомов) является, возможно, чисто теоретическим образованием или возможен при большой концентрации примесей (рис. 5, *a, b*), тогда как кластеры микронных размеров с суммарной площадью 5–10 м²/г, с границами из воздушных пузырьков толщиной в $(3.5-10) \cdot 10^{-10}$ м (один–два монослоя) могут оказаться вполне реальными образованиями, рис. 6 [9]. Кстати, наличие газовых пленок на границах кластеров может увеличивать подвижность и других примесей, подобно зернограничной диффузии в твердых телах.

Совсем не очевидно, что внутри кластеров нет примесей. Объем внутри динамического элементарного объемного кластера стабилизируется наличием в нем примесных молекул. Во время импульса давления происходят изменение объема и сдвигка пузырьков и зародышей примеси (в основном на границах кластеров), приводящая к их столкновениям и последующему росту. При этом в пузырьках и зародышах могут содержаться разнородные молекулы газов и солей.

Как указывалось выше, подъемная архимедова сила всплывающего пузырька при атмосферном давлении и

при вакуумировании приблизительно одинаковы, поэтому в вакууме то же количество газа может вынести количество соли, большее в P_0/P раз. Из оценок величин дегазации и количеств выведенной соли следует, что молекула газа выводит от 1 до 5 молекул соли, т.е. являющиеся причиной непрозрачности жидкости пузырьки-зародыши всплывают, общее количество газа в жидкости убывает, поэтому для выведения солей необходимо постоянное растворение газа в жидкости.

Здесь нами сильно упрощена физика процесса, считается, что молекулы соли не диссоциировавшие, это противоречит понятию о сильных электролитах. С другой стороны, количество выводимой соли определяется

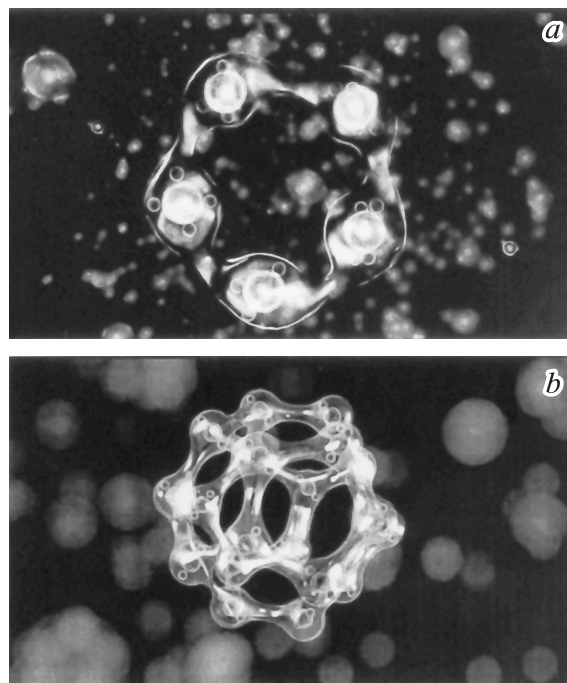


Рис. 5. Элементарные кластеры воды. *a* — плоский, *b* — объемный.

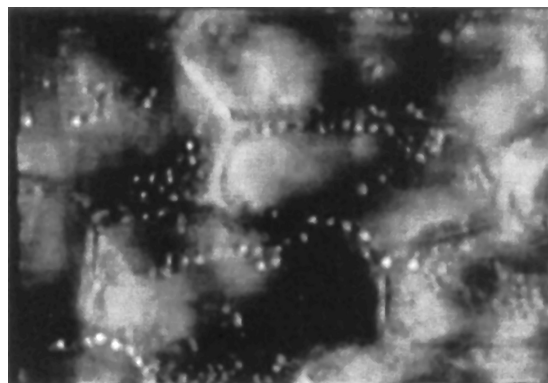


Рис. 6. Водные кластеры микронных размеров с границами из примесей и зародышей.

концентрацией молекул газа (на два–три порядка меньшей концентрации соли), которая может быть близка к недиссоциировавшей части молекул соли или рекомбинировавшей за счет столкновений перед новой диссоциацией в процессе динамического равновесия. Таким образом выведение соли может происходить за счет двух механизмов.

В первом случае NaCl оказывается в растущем газовом пузырьке с самого начала и захватывается пузырьком в момент рекомбинации ионов, поэтому в виде молекулы он существует ничтожно малое время. Во втором случае в пузырек захватываются оба иона (Na^+ и Cl^-), и процесс рекомбинации ионов, находящихся на границе газ–жидкость в молекулы NaCl совершается в пузырьке газа; затем молекулы выпадают в осадок. В любом случае, наличие солевых отложений на стенках сосуда вызывает вопросы. Обращает внимание также определенная цикличность в величинах газовой выделенности (см. рис. 4), что может свидетельствовать о наличии потенциальных барьеров, временных изменениях в энергетическом рельефе, открытии сквозных границ, вскрытии недоступных ранее полостей.

Список литературы

- [1] Юферов В.Б., Холод Ю.В., Муфель Е.В., Шулаев В.М. // Сб. докл. ОТТОМ-2, 2001. Ч. 1. С. 126–129.
- [2] Юферов В.Б., Холод Ю.В., Рыбалко А.Н., Муфель Е.В., Малец В.Ф., Озеров А.Н., Слюсарь В.П. // ВАНТ. Сер. „Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение“. 2002. № 6. С. 149–151.
- [3] Юферов В.Б., Пономарев А.Н., Муфель Е.В., Озеров А.Н., Буравилов И.В., Ищенко В.Н. // ВАНТ. 2007. № 4. С. 171–172.
- [4] Вильсон Дж. Камера Вильсона / Под ред. П.А. Черенкова. М.: ИЛ, 1954. С. 5.
- [5] Емец Б.Г. // Вісник Харківського національного університету. № 513. Радіофізика та електроніка. 2001. Вип. 1. С. 74–80.
- [6] Казанцев В.Ф. // ДАН СССР. 1959. Т. 129. № 1. С. 64–67.
- [7] Емец Б.Г. Эффекты взаимодействия низкочастотных электромагнитных волн с наноразмерными газовыми включениями в жидких средах. Автореф. докт. дисс. Харків, 2004.
- [8] Прохоров А.М., Алексеев Д.М., Балдин А.М., Бонч-Бруевич А.М., Боровик-Романов А.С. и др. Физическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия. Т. 4. 1994. С. 85.
- [9] <http://www.jera.ru/voda.htm>, <http://www.rustumroy.com>.