АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XV 1969 Вып. 1

УДК 534.29

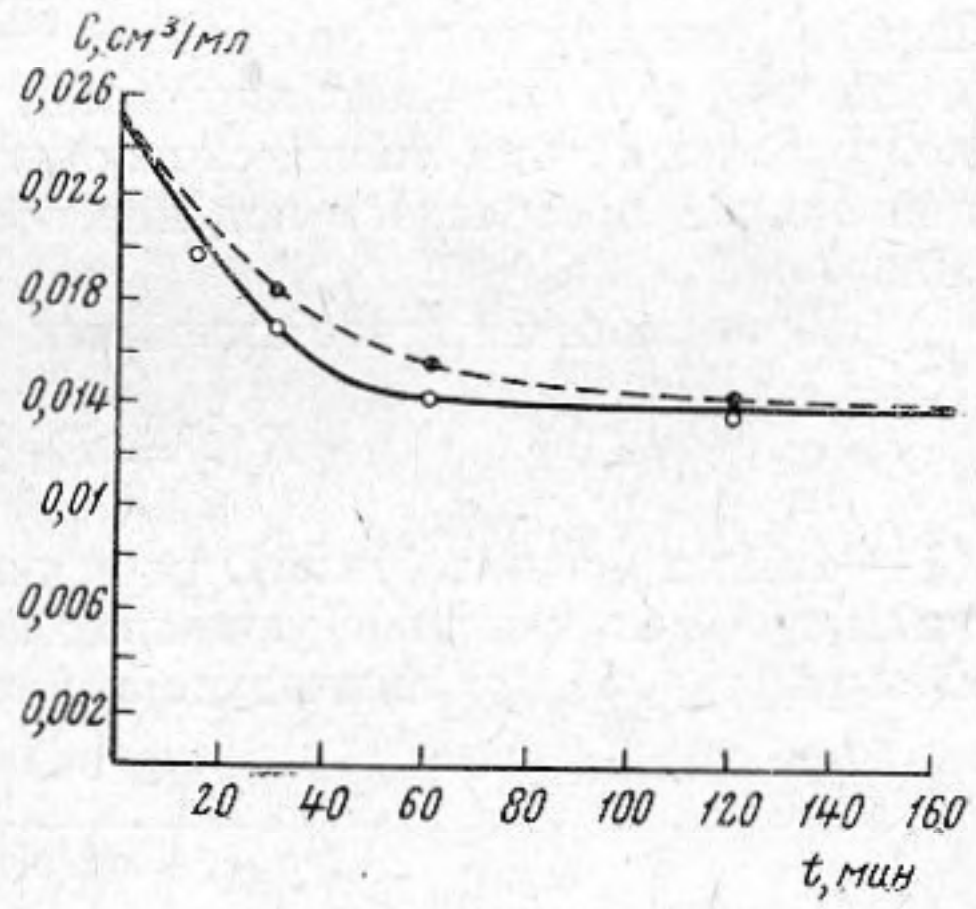
ОБ ИЗМЕНЕНИИ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В ЖИДКОСТИ В ЗВУКОВОМ ПОЛЕ

О. А. Капустина

Рассмотрены причины уменьшения растворимости газов в жидкостях в звуковом поле. На основании представления о диффузионной природе этого эффекта получено теоретическое соотношение для величины квазиравновесной концентрации, устанавливающейся при ультразвуковой дегазации. Качественно оно совпадает с экспериментальными данными, что свидетельствует о справедливости предположенного механизма уменьшения растворимости.

Исследование процессов выделения и поглощения газа жидкостью в звуковом поле показало, что с течением времени в ней устанавливается определенная квазиравновесная концентрация газа C_p', пониженная по отношению к ее равновесному значению C_p' [1, 2] при данной температуре и статическом давлении.

Настоящая работа посвящена выяснению причин наблюдаемого уменьшения растворимости, а также факторов, ограничивающих этот эффект. Условимся представлять себе жидкость как разбавленный раствор газа в жидкости, где газовая фаза равномерно диспергирована в виде пузырьков. При такой модели системы газоперенос происходит как через свободную поверхность жидкости, так и через поверхность раздела пузырек — жидкость.



Фиг. 1

Чтобы оценить, сколь существенное влияние на величину квазиравновесной концентрации C_p' оказывает газоперенос через поверхность жидкого слоя, проводились эксперименты по дегазации воды в звуковом поле при постоянной амплитуде давления, но при различных величинах поверхности Σ жидкого слоя. На фиг. 1 представлены соответственные кривые изменения концентрации воздуха в воде во времени при частоте колебаний 1 *Мгц*, причем сплошная и пунктирная линии отвечают значениям поверхности слоя 110 и 3 *см*^{2}. Как видно, в пределах погрешности измерения концентрации (относительная погрешность не превышала 15%) весьма значительное изменение свободной поверхности влияет только на время установления в жидкости концентрации C_p', но не на ее величину. Отсюда следует, что за снижение растворимости газов в звуковом поле ответственны, в основном, явления газопереноса на границе раздела пузырек — жидкость.

Рассмотрим пузырек газа с радиусом R_0 в жидкости и предположим, что вдали от пузырька концентрация постоянна и равна C_0; у его стенки она определяется соотношением

$$C_s = C_p\left(1 + \frac{2\sigma}{R_0 P_0}\right), \tag{1}$$

где P_0 — статическое давление, σ — коэффициент поверхностного натяжения. Наличие разности концентрации $C_s - C_0$ приводит к появлению диффузионного потока, величину которого можно оценить, решив уравнение конвективной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{u}\nabla)C = D\nabla^2 C \tag{2}$$

с заданными граничным и начальными условиями. Здесь D — константа диффузии, $\mathbf{u}$ — скорость движения среды. В случае статической диффузии $\mathbf{u} = 0$, и поток газа на пузырек, обусловленный обычной молекулярной диффузией, будет [3]

$$I_0 = 4\pi D R_0^2 (C_0 - C_s)\left\{\frac{1}{R_0} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}}\right\}. \tag{3}$$

Колебания газового пузырька в звуковом поле приводят к особому виду конвекции. При сжатии пузырька в нем увеличивается концентрация газа и возникает диффузионный поток из пузырька в жидкость; при расширении подобным же образом образуется диффузионный поток обратного направления. При расширении поверхность пузырька и величина градиента концентрации газа у его стенки превышают аналогичные величины в полупериод сжатия, поэтому в пузырек поступает газа больше, чем из него выходит. Кроме этого эффекта, известного под названием односторонней диффузии или ректификации массы [4], стационарные акустические микротечения, возникающие у поверхности колеблющегося пузырька, создают дополнительный диффузионный поток газа на пузырек. Поскольку у подвижных жидкостей диффузионное число Прандтля велико, уже при весьма малых скоростях потока перенос вещества в жидкости конвекцией преобладает над переносом его путем молекулярной диффузии.

В простейшем случае линейных колебаний пузырька на нулевой моде ($\zeta = \xi / R_0 \ll 1$)

$$R(t) = R_0(1 + \zeta \sin \omega t) \tag{4}$$

(ξ — амплитуда колебаний), решение уравнения (2) приводит к выражениям для величин диффузионных потоков, обусловленных колебаниями пузырька [4, 5] при амплитуде звукового давления P_A

$$I_1 = \frac{24\pi D C_p}{\rho_ж^2} \frac{P_A^2}{\omega^4 R^3 [(\omega_0^2/\omega^2 - 1)^2 + \delta^2]} \tag{5}$$

и потоков, обусловленных микротечениями у его поверхности [6]

$$I_2 = \frac{\sqrt{2\pi D}(C_0 - C_s)}{\rho_ж} \frac{P_A}{\omega^{3/2}\sqrt{(\omega_0^2/\omega^2 - 1)^2 + \delta^2}}. \tag{6}$$

Как следует из соотношения (3), при статической диффузии возможны три типа диффузионной кинетики;

$C_0 / C_s > 1$ — жидкость пересыщена и пузырек растет;

$C_0 / C_s = 1$ — пузырек сохраняет свой радиус неизменным;

$C_0 / C_s < 1$ — жидкость недонасыщена газом и пузырек постепенно растворяется.

В звуковом поле направление диффузионного потока зависит не только от соотношения между C_0 и C_s, но и от амплитуды колебаний пузырька. Не останавливаясь на случае пересыщенной жидкости ($C_0/C_s > 1$), так как он тревиален, рассмотрим два последних случая. В связи с тем, что из-за колебаний пузырька концентрация газа в жидкости у его стенки периодически изменяется, введем понятие о мгновенной растворимости газа

$$C_{s_t} = C_p\left(1 + \frac{2\sigma}{R_0P_0}\right)\left(\frac{R_0}{R_t}\right)^3. \tag{7}$$

Если $C_0/C_s = 1$ в соответствии с (7) при любой амплитуде колебаний пузырька в полупериод его расширения оказывается справедливым неравенство $C_0/C_s > 1$, и газ поступает из жидкости в пузырек; при сжатии пузырька соотношение концентраций изменяется на обратное $C_0/C_s < 1$, а с ним изменяется и направление диффузионного потока; однако среднее за период изменение массы газа в пузырьке положительно.

Наиболее интересен случай недонасыщенной жидкости, т. е. $C_0/C_s < 1$. При таком соотношении концентраций рост пузырька возможен только при определенной амплитуде колебаний, т. е. определенной амплитуде звукового давления, называемой критической или пороговой. Ее величина определяется из условия равенства нулю среднего диффузионного потока газа на пузырек, представляющего сумму акустических диффузионных потоков I_1 и I_2 и диффузионного потока обычной молекулярной диффузии I_0. Это условие имеет вид

$$I_1 + I_2 + I_0 = 0. \tag{8}$$

Используя формулы (3), (5) и (6), преобразуем формулу (8) к виду:

$$P^3_{A_{\text{кр}}} + 3\chi P_{A_{\text{кр}}} + 2q = 0, \tag{9}$$

где

$$\chi = \frac{(\rho_{\text{ж}}\omega R)^2 K}{3\beta}\left\{2\alpha - \frac{384\pi D\omega}{\beta}\right\},$$

$$q = \frac{\omega^4 R^3 K\rho_{\text{ж}}\sqrt{\pi D\omega K}}{\sqrt{2}\,\beta}\left\{\frac{55296\pi D\rho_{\text{ж}}^2}{\beta^2} - \frac{32\omega R^2\rho_{\text{ж}}^2\alpha}{\beta} - 8\omega R^2\alpha\right\},$$

$$\alpha = \frac{C_0}{C_p} - \left(1 + \frac{2\sigma}{R_0P_0}\right); \quad \beta = \frac{C_0}{C_p} + 1 + \frac{2\sigma}{R_0P_0}, \quad K = \left(\frac{\omega_0^2}{\omega^2} - 1\right)^2 + \delta^2.$$

Чтобы оценить сколь существенное влияние на величину критического звукового давления оказывают микропотоки, сопоставим значение $P_{A_{\text{кр}}}$, вычисленное согласно формуле (9), с величиной $P'_{A_{\text{кр}}}$, следующей из условия

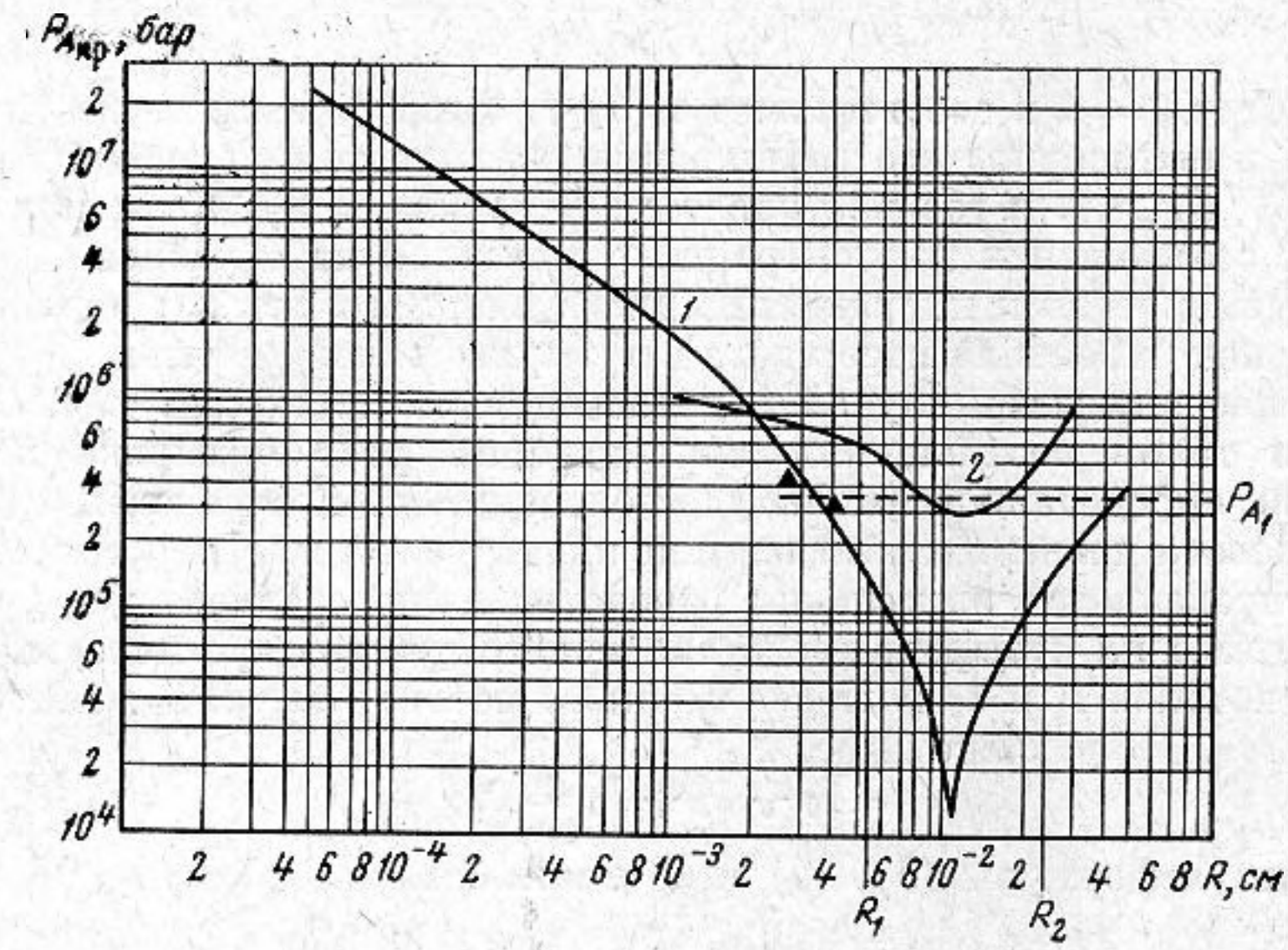
$$I_0 + I_t = 0. \tag{10}$$

В соответствии с формулами (3) и (5) мы имеем [7]

$$P'_{A_{\text{кр}}} = \frac{(\omega R)^2\rho_{\text{ж}}}{\sqrt{6}}\sqrt{K\left(1 + \frac{2\sigma}{R_0P_0} - \frac{C_0}{C_p}\right)}. \tag{11}$$

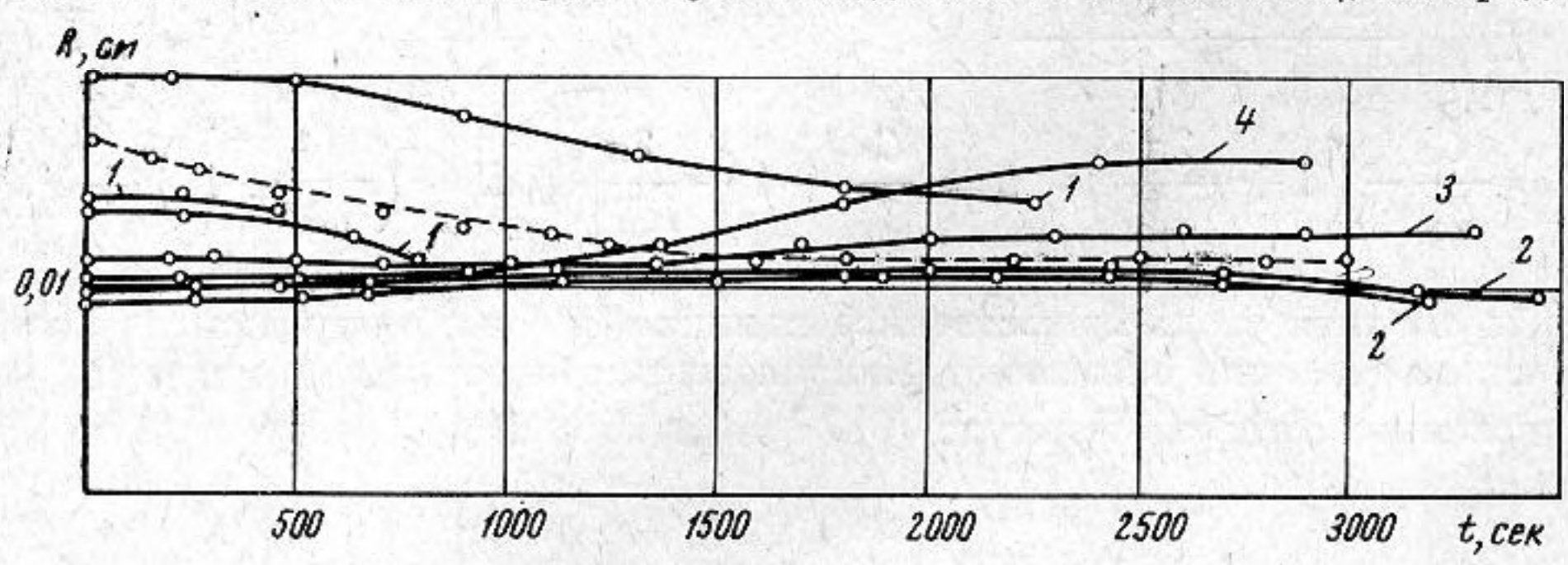
На фиг. 2 сопоставляются величины $P_{A_{\text{кр}}}$ и $P'_{A_{\text{кр}}}$, рассчитанные по соотношениям (9) и (11) (соответственно кривые *1* и *2*), для пузырька воздуха в воде на частоте 24,5 *кгц* при относительной концентрации $C_0/C_p = 0{,}85$. Экспериментальные величины $P_{A_{\text{кр}}}$ Страсберга [8], отмеченные на фигуре треугольниками, хорошо согласуются с ее теоретическими значениями, следующими из формулы (9). Как видно из графика, пороговая величина звукового давления зависит от радиуса пузырька и

достигает минимального значения для резонансного пузырька. Из приведенной зависимости следует также, что существуют два различных значения радиуса пузырька — один меньше R_1, другой — больше резонансного R_2, отвечающих равным значениям $P_{A\,кр}$. По-видимому, при постоянной величине звукового давления могут иметь место следующие ситуации: если радиус пузырька R меньше R_1 пузырек растворяется в жидкости (нестабильное состояние; стабилизация таких пузырьков, как полагают,



Фиг. 2

может обеспечиваться действием электрических, химических и т. п. сил); при $R > R_1$ пузырек растет и оказывается в состоянии диффузионного равновесия при $R = R_2$, когда соответствующее ему значение $P_{A\,кр}$ достигает значения амплитуды звукового давления в волне P_{A_1}; если радиус



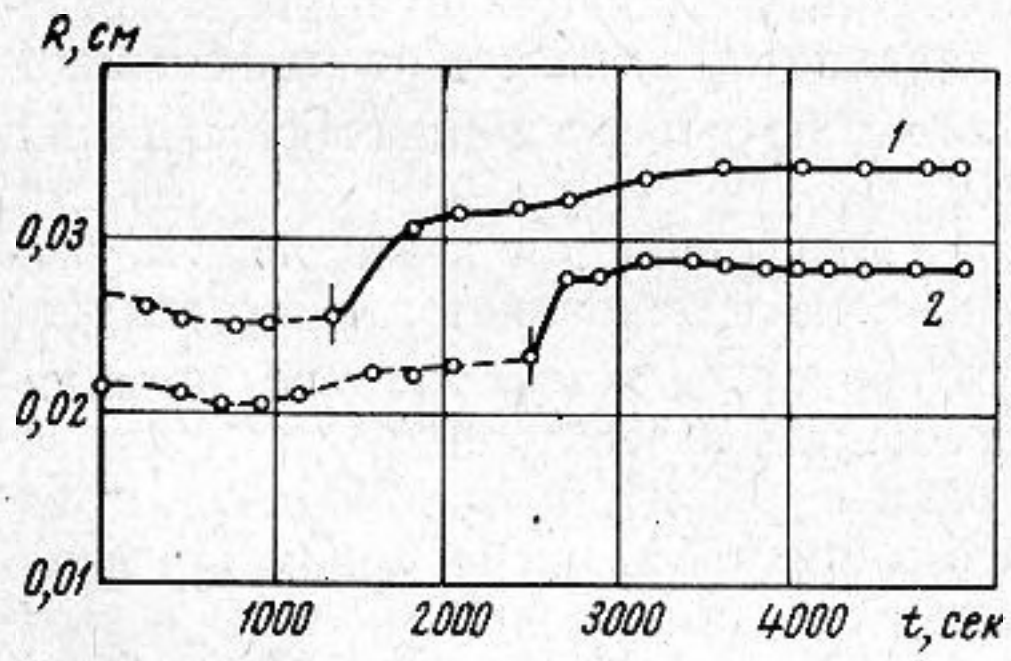
Фиг. 3

пузырька превышает R_2, он растворяется до тех пор, пока его радиус не достигает значения R_2 [7]. Эти выводы о существовании $P_{A\,кр}$ и стабильного радиуса R_2, соответствующего состоянию диффузионного равновесия в звуковом поле, подтверждаются экспериментальными данными.

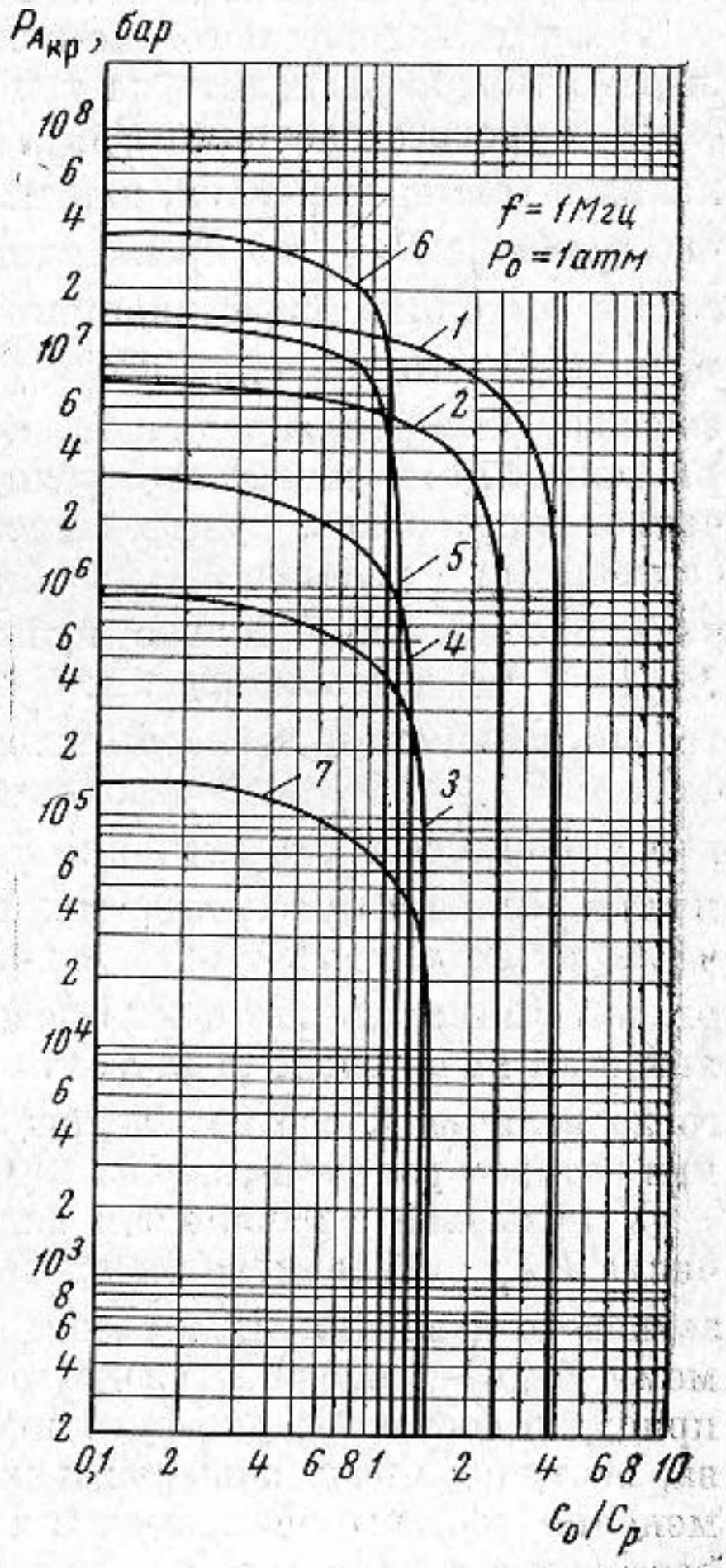
На фиг. 3 представлены кривые, иллюстрирующие рассмотренные выше случаи диффузионной кинетики одиночного пузырька в звуковом поле и без звука (пузырек воздуха в дибутилфталате, $f = 26{,}5$ *кгц*). Кривая, отмеченная пунктирной линией показывает, как уменьшается средний радиус пузырька во времени в отсутствие звука. В звуковом поле в зависимости от амплитуды звукового давления, пузырек либо растворя-

ется (кривая *1*, $P_A = 0{,}25$ *атм*), либо сохраняет среднее значение радиуса неизменным (кривая *2*, $P_A = 0{,}3$ *атм*), или увеличивается (кривые *3* и *4*, соответственные значения P_A 0,45 и 0,8 *атм*) с тем большей скоростью, чем больше амплитуда звукового давления. Аналогичные результаты получены при наблюдении за пузырьками воздуха в глицерине (фиг. 4). В отсутствие звука (пунктирные линии) средний радиус пузырька почти не изменяется. В звуковом поле (сплошные кривые) средний радиус пузырька увеличивается до тех пор, пока пузырек, по-видимому, не окажется в состоянии диффузионного равновесия. Каждому значению амплитуды звукового давления отвечает свое значение стабильного радиуса (кривые *1* и *2*; соответственно $P_A = 0{,}4$ и 0,5 *атм* и $R_{стаб}$ 0,028 и 0,034 *см*), причем, чем выше амплитуда звукового давления, тем большего радиуса достигает пузырек.

По данным киносъемки в момент стабилизации пузырька на его поверхности не наблюдается ни образования капиллярных волн, ни «выбрызгивания» с их гребней «микропузырьков» что, по предположению ряда авторов [4], должно было обуславливать стабилизацию. На наш взгляд, этот эффект определяется взаимодействием двух факторов. С одной стороны, в зависимости от начального радиуса пузырька с его ростом критическое звуковое давление либо повышается для R, удовлетворяющих неравенству $R_{рез} < R < R_2$, либо уменьшается, а после прохождения резонанса увеличивается вновь. С другой стороны, рост пузырька происходит вследствие поступления в него растворенного в жидкости газа, так что его концентрация со временем понижается. Анализируя уравнение (9), нетрудно заметить, что при снижении относительной концентрации возрастает величина критического звукового давления. В качестве примера на фиг. 5 представлены теоретические кривые зависимости $P_{A\,кр}$ от относительной концентрации $C_0/C_р$ при частоте колебаний 1 *Мгц* и статическом давлении 1 *атм* для следующих пузырьков: $5\cdot10^{-5}$; $1\cdot10^{-4}$; $5\cdot10^{-4}$; $1\cdot10^{-3}$; $5\cdot10^{-3}$; $1\cdot10^{-2}$ *см* (обозначения 1—*6*; 7 — кривые для пузырька резонансного размера). По мере того, как растворенный газ перекачивается из жидкости в пузырек, его концентрация понижается, и в конце концов, жидкость оказывается в недонасыщенном состоя-



Фиг. 4



Фиг. 5

нии, и величина $P_{A_{\text{кр}}}$ увеличивается. По-видимому, рост пузырька продолжается до тех пор, пока при некотором значении относительной концентрации C_0 / C_p величина $P_{A_{\text{кр}}}$ не окажется равной амплитуде звукового давления P_A. Тогда средний диффузионный поток газа на пузырек оказывается равным нулю, рост пузырька прекращается, он становится стабильным и «выходит из игры». Разумеется, представленные кривые в полной мере не отражают всей сложности картины установления диффузионного равновесия. Они справедливы для фиксированного момента времени и с изменением радиуса пузырька смещаются.

В свете изложенного, по-видимому, все имеющиеся в жидкости пузырьки можно разделить на три группы: пузырьки с величиной критического звукового давления $P_{A_{\text{кр}}}$, превышающей амплитуду звукового давления в волне; пузырьки, для которых $P_{A_{\text{кр}}} = P_A$; и, наконец, пузырьки, чье значение $P_{A_{\text{кр}}}$ не превышает P_A. У стабильного пузырька, находящегося в состоянии диффузионного равновесия, величина $P_{A_{\text{кр}}}$ равна амплитуде звукового давления. Если для пузырька $P_{A_{\text{кр}}}$ превышает P_A, то пузырек с начальным радиусом, меньшим резонансного, полностью растворяется; если же начальный радиус пузырька превышает резонансное значение, растворяясь, пузырек достигает стабильного состояния, которому соответствует условие $P_{A_{\text{кр}}} = P_A$. Таким образом, целесообразно ограничить рассмотрение только пузырьками третьей группы, для которых $P_{A_{\text{кр}}} < P_A$; здесь также имеет смысл выделить пузырьки дорезонансного, резонансного и послерезонансного размеров. Так как наименьшим значением $P_{A_{\text{кр}}}$ обладают резонансные пузырьки, у дорезонансных пузырьков в процессе роста значение $P_{A_{\text{кр}}}$ сначала уменьшается, а после достижения резонанса увеличивается вновь. Так продолжается до тех пор, пока пузырек не достигнет стабильного состояния, при котором $P_{A_{\text{кр}}}$ окажется равной амплитуде звукового давления. При увеличении пузырька с резонансным начальным радиусом, его значение $P_{A_{\text{кр}}}$ растет от минимального до величины, соответствующей состоянию диффузионного равновесия, при котором радиус пузырька равен R^2.

У пузырька с начальным радиусом, превышающим резонансный, значение $P_{A_{\text{кр}}}$ увеличивается до тех пор, пока не сравняется с амплитудой звукового давления. Извлечение растворенного в жидкости газа, по-видимому, будет продолжаться до тех пор, пока все работающие пузырьки не придут в состояние диффузионного равновесия. При этом количества газа, поступающие в пузырек и из него в жидкость, выравниваются, и изменения концентрации газа в жидкости не происходит. Однако в соответствии с представленными на фиг. 5 кривыми, пузырьки с различными начальными радиусами «работают» до определенных значений относительной концентрации.

Поскольку, как указывалось, эти кривые справедливы для фиксированного момента времени, не представляется возможным количественно оценить по ним величину той минимальной квазиравновесной концентрации C_p', которая может быть достигнута в тех или иных физических условиях в звуковом поле. Однако, воспользовавшись представлением о существовании в жидкости, совокупности стабильных пузырьков, описываемой некоторой функцией $n(R)$, можно попытаться качественно оценить значение C_p' с несколько иных позиций.

Пусть некоторая функция L^* описывает полный диффузионный поток газа на пузырек и определяется следующим образом:

$$L^* = L \quad 0 < t < \tau_p', \qquad L^* = 0 \quad t > \tau_p', \tag{12}$$

где τ_p' — время установления в жидкости «квазиравновесной» концентра-

ции, $L = I_1 + I_2$ в соответствии с (5) и (6). Если начальная концентрация газа в жидкости равна C_0, ее квазиравновесное значение приближенно оценивается разностью:

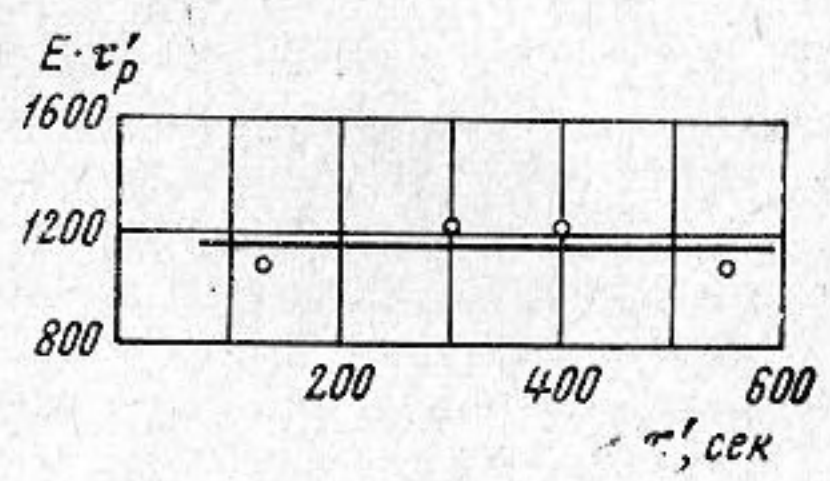
$$C'_p = C_0 - \int\limits_{R_{\min}}^{R_{\max}} L^* n(r)\, dr \int\limits_0^t dt = C_0 - \int\limits_{R_{\min}}^{R_{\max}} Ln(r)\, dr \int\limits_0^{\tau'_p} dt. \qquad (13)$$

Полагая, для упрощения расчетов $C_0 = C_p$, получаем $L = I_1$, откуда

$$C_p' = C_p - K \int\limits_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{P_A{}^2 \tau_p' n(r)\, dr}{f^4 r^3 \{(f^2{}_0/f^2 - 1)^2 + \delta^2\}}; \quad K = \frac{3DC_p}{2\rho^2{}_{ж}\pi^3}. \qquad (14)$$

Предполагаем, что в узкой области значений r, при которых функция $\{(f_0{}^2/f^2 - 1)^2 + \delta^2\}$ имеет острый максимум, функция $n(r)$ изменяется не слишком сильно. Полагая далее, что при $r = r^* = \sqrt{10^5/f^2}$ $n(r^*)$ постоянно, выносим его из под знака интеграла, и приводим выражение (14) к виду:

$$C_p' = C_p \left[1 - M' n(r^*) \frac{P_A{}^2 \tau_p'}{f} \right]. \qquad (15)$$



Фиг. 6

Из формулы (15) следует весьма любопытный качественный вывод: при данной частоте звука значение «квазиравновесной» концентрации при прочих равных условиях определяется произведением $P_A{}^2 \cdot \tau_p'$. Отсюда становится понятной обнаруженная экспериментально независимость C_p' от амплитуды звукового давления в волне [2]. С ростом последней увеличение скорости выделения газа сопровождается уменьшением времени установления «квазиравновесного» состояния τ_p', при этом произведение $P_A{}^2 \tau_p'$ должно оставаться неизменным, что подтверждается представленным на фиг. 6 графиком экспериментальной зависимости $\tau_p' E$ от τ_p' ($f = 1$ *Мгц*), где $E \sim P_A{}^2$. Заметим, что формулу (15) можно преобразовать к виду

$$C_p' = C_p \left(1 - BP_A \frac{P_A}{\rho_ж C_ж} \tau_p' \right), \qquad (16)$$

где $B = M' n(r^*) C_ж \rho_ж$. Так как отношение $P_A / \rho_ж C_ж = V$ есть колебательная скорость в волне, произведение величин $VP_A \tau_p'$ есть работа, затрачиваемая на удаление из жидкости некоторого количества газа. Таким образом, с увеличением вводимой в жидкость акустической мощности τ_p' уменьшается, так что работа $VP_A \tau_p'$ остается постоянной и величина «квазиравновесной» концентрации сохраняет свое значение; таков физический смысл формулы (15).

Наблюдаемое качественное совпадение теоретических и экспериментальных данных свидетельствует о справедливости изложенных выше представлений о диффузионной природе механизма, обуславливающего уменьшение растворимости газа в жидкостях при воздействии акустических колебаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Капустина. О влиянии статического давления и температуры на дегазацию жидкости. Акуст. ж., 1968, **14**, 1, 129—130.
2. O. Kapoustina. Sur la cinétique du processus de dégazage. 5 Congrès international d'Acoustique, 1965, Liège, D 64.
3. P. S. Epstein, M. S. Plesset. On the stability of gas bubbles in liquid — gas solutions. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 11, 1505—1509.
4. D. Y. Hsieh, M. S. Plesset. Theory of rectified diffusion of mass into gas bubbles. J. Acoust. Soc. America, 1961, **33**, 2, 206—215.
5. О. А. Капустина. Исследование влияния ультразвука на процесс роста воздушного пузырька в воде. Акуст. ж., 1965, **11**, 1, 116—119.
6. О. А. Капустина, Ю. Г. Статников. О влиянии микропотоков на массопередачу в системе газовый пузырек — жидкость. Акуст. ж., 1967, **13**, 3, 383—386.
7. A. Eller, H. G. Flynn. Rectified Diffusion during nonlinear pulsation of cavitation bubbles. J. Acoust. Soc. America, 1965, **37**, 3, 193—503.
8. M. Strasberg. Rectified diffusion. J. Acoust. Soc. America, 1961, **33**, 3, 359.

Акустический институт АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
1 апреля 1968 г.