

УДК 534.286

ОСЛАБЛЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ЭМУЛЬСИЯХ

И. С. Кольцова, И. Г. Михайлов, В. Сабуров

Импульсным методом на частотах от 9 до 21 Мгц было измерено поглощение ультразвука в эмульсиях минеральных масел. Исследованы концентрационная, частотная и температурная зависимости коэффициента дополнительного поглощения. Оценена роль различных механизмов в дополнительном поглощении ультразвуковых волн в эмульсиях.

В настоящее время опубликовано довольно большое число экспериментальных работ, посвященных изучению ослабления ультразвуковых волн во взвешях твердых частиц в жидкостях и сравнительно мало работ, связанных с изучением распространения ультразвука в эмульсиях [1—4]. Эмульсия представляет собой неоднородную систему, в которой одна жидкость диспергирована в виде капелек в другой жидкости. Для сохранения устойчивого капельного состояния диспергированной жидкости в дисперсионную среду добавляется стабилизатор. Диспергирование одной жидкости в другой может происходить только в несмещающихся жидкостях; свойства диспергированной и дисперсионной сред определяют виды стабилизаторов. Роль стабилизаторов сводится к созданию защитной пленки вокруг капелек, которая препятствует их слиянию при столкновениях. В качестве стабилизирующих веществ в большинстве случаев берут вещества, хорошо растворимые в дисперсионной среде и относительно мало растворимые в диспергированной жидкости. Для водных эмульсий, т. е. для эмульсий, в которых внешней фазой является вода, этим условиям хорошо удовлетворяют сольватирующие высокомолекулярные соединения, такие, как желатина, казеин, лецитин, высшие алкилсульфокислоты и мыла. Наиболее распространенным видом эмульсии являются эмульсии масло — вода, т. е. эмульсии, в которых масло диспергировано в воде.

При распространении ультразвука в гетерогенных системах происходит ослабление интенсивности звука, которое вызвано несколькими причинами. В вязкой среде при распространении звуковой волны возникает градиент скорости между диспергированными частицами и частицами среды. Это приводит к появлению сил трения, вызывающих диссипацию звуковой энергии (α_n). Величина градиента скорости зависит от размера неоднородностей, разности плотностей между фазами, вязкости дисперсионной среды и частоты звуковой волны. При распространении звуковой волны вследствие различия тепловых свойств дисперсионной и диспергированных жидкостей между ними возникает теплообмен. Этот теплообмен также приводит к поглощению звуковой энергии (α_T). Рассеяние ультразвуковых волн на капельках эмульсии вызывает дополнительное ослабление интенсивности звука (α_s).

Теоретические расчеты затухания ультразвука в эмульсиях с учетом сжимаемости, вязкости и тепловых свойств дисперсионной и диспергированных сред были проведены рядом авторов [5—8]. Эти расчеты были выполнены при следующих предположениях: расстояние между капельками (r_{mn}) эмульсии намного больше размеров самих капелек (d), т. е. гидроди-

намическим взаимодействием между каплями можно пренебречь ($r_{mn} \gg d$); расстояние между эмульсионными зернами больше длины температурной волны λ_T ($r_{mn} > \lambda_T$). Наконец, расстояние между капельками больше длины вязкой волны λ_η ($r_{mn} > \lambda_\eta$).

При выполнении этих условий можно написать коэффициент ослабления ультразвука в эмульсиях в виде суммы

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha = \alpha_0 + \alpha_\eta + \alpha_T + \alpha_s. \quad (1)$$

Здесь α_0 — коэффициент поглощения в дисперсионной среде [9]

$$\alpha_0 = \frac{\omega^2}{2\rho_1 c_1^3} \left(\frac{4}{3} \eta_1' + \eta_1'' \right), \quad (2)$$

где ω — частота, c_1 — скорость звука, ρ_1 — плотность, η_1' — сдвиговая и η_1'' — объемная вязкости дисперсионной среды.

В работе [8] получено выражение для коэффициента рассеяния и коэффициента вязкостных потерь с учетом сдвиговых и объемных вязкостей дисперсионной и диспергированных сред для случая, когда размеры частиц намного меньше длины распространяющейся волны:

$$\alpha_s = \frac{n}{\lambda_1} \left\{ \frac{\pi (k_1 r)^3 (\rho_2 c_2^2 - \rho_1 c_1^2)^2}{3 (\rho_2 c_2^2)^2} - \frac{4}{3} \frac{\pi \omega \eta_1' (\rho_2 c_2^2 - \rho_1 c_1^2)}{(\rho_2 c_2^2)^2} \times \right. \\ \left. \times \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\rho_2 c_2^2}{\rho_1 c_1^2} \right) + \frac{\pi \omega \eta_2'' \rho_1 c_1^2}{(\rho_2 c_2^2)^2} + \frac{\pi \omega \eta_1''}{2 \rho_2 c_2^2} \left(1 - 3 \frac{\rho_2 c_2^2}{\rho_1 c_1^2} \right) \right\}, \quad (3)$$

$$\alpha_\eta = \frac{n}{\lambda_1} \left\{ \frac{9\pi}{2} \left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 + 2\rho_2} \right)^2 \frac{(2\rho_2 \eta_1' \eta_2'')^{1/2}}{(\omega \rho_1)^{1/2} (\sqrt{\rho_1 \eta_1'} + \sqrt{\rho_2 \eta_2'})} - \frac{9\pi}{2} \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 + 2\rho_2} \frac{\omega \eta_1''}{\rho_1 c_1^2} \right\}, \quad (4)$$

где k — волновое число, n — объемная концентрация эмульсии, r — радиус частицы и λ — длина волны. Индекс 1 относится к дисперсионной среде, индекс 2 — к диспергированной фазе. Первое слагаемое формулы (3) учитывает рассеяние вследствие различия сжимаемостей дисперсионной и диспергированной сред. Второе слагаемое обуславливается наличием сдвиговой вязкости. Два следующих члена дают поглощение, связанное с объемной вязкостью. Выражение (4) учитывает вязкостные потери при осцилляционном движении капельки эмульсии.

Выражение для коэффициента тепловых потерь дано в работе М. А. Исаковича [7]:

$$\alpha_T = n \frac{3\sqrt{\omega}}{2\sqrt{2}r} T \rho_1 c_1 \left(\frac{\beta_1}{\rho_1 c_{p1}} - \frac{\beta_2}{\rho_2 c_{p2}} \right)^2 \frac{(\kappa_1 \kappa_2 \rho_1 \rho_2 c_{p1} c_{p2})^{1/2}}{(\kappa_1 \rho_1 c_{p1})^{1/2} + (\kappa_2 \rho_2 c_{p2})^{1/2}} \quad (5)$$

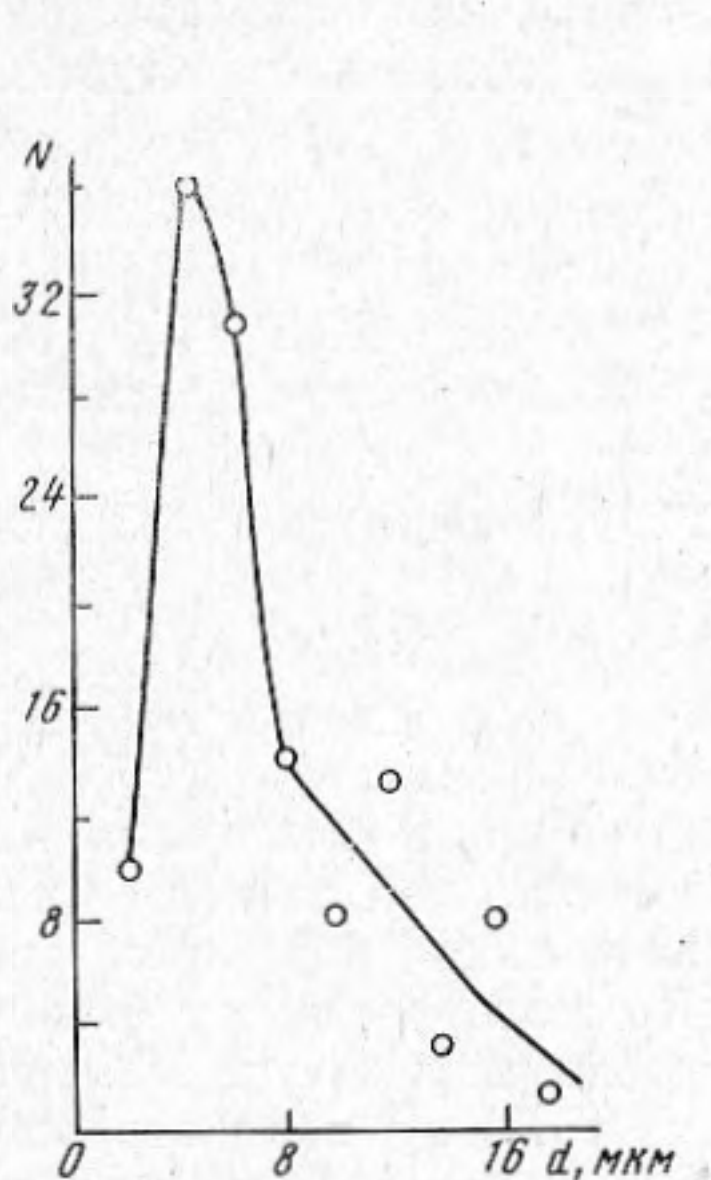
при $r \gg \lambda_T$. Здесь c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении, κ — теплопроводность, T — абсолютная температура, β — коэффициент объемного расширения.

Измерение поглощения ультразвука в эмульсиях производилось нами в импульсном режиме на частотах 9, 15, 21 Мгц двумя кварцами методом переменного расстояния. Погрешность измерения составляла 8%.

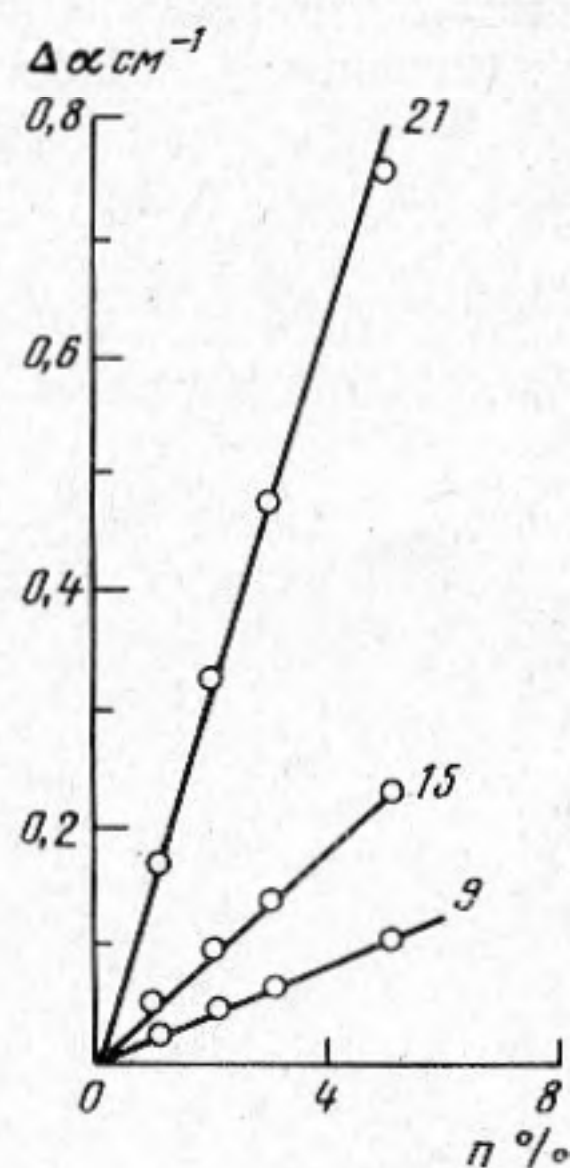
При приготовлении эмульсии в качестве стабилизатора использовалась желатина. Эмульсия приготавливалась следующим путем. В стеклянную колбу засыпалась навеска желатины, соответствующая полупроцентному водному раствору желатины, и заливалась дистиллированной водой комнатной температуры. Желатина набухала в течение суток, затем колба с набухшей желатиной помещалась в водяную баню и нагревалась до $t = 90^\circ \text{C}$ до полного растворения желатины, после чего охлаждалась до $20-25^\circ \text{C}$. Охлажденный раствор желатины и соответствующее количество масла наливались в эмульгатор типа 230-Э; происходило механическое

диспергирование масла. Полученная эмульсия заливалась в измерительную кювету с термостатирующей рубашкой, которая соединялась с термостатом. При помощи термостата в кювете создавалась требуемая температура с точностью до $0,1^{\circ}\text{C}$.

Одновременно проводился дисперсионный анализ при помощи микроскопа МБИ следующим образом. На предметное стекло наносился слой 1%-ной эмульсии и накрывался покровным стеклом. Образец помещался



Фиг. 1



Фиг. 2

под микроскопом и в поле зрения определялись размеры 100 частиц. По полученным данным строилась гистограмма. На фиг. 1 приведена дисперсионная кривая эмульсии веретенного масла. По оси абсцисс отложен диаметр частиц (d , мкм), по оси ординат — число частиц соответствующего диаметра (N).

При увеличении числа измеряемых частиц положение максимума практически не изменялось, но осцилляции кривой сглаживались. Дисперсионные кривые для эмульсий трансформаторного масла и масла «Калория-2» носили аналогичный характер. Средний радиус эмульсионных частиц, определенный из дисперсионных кривых, составлял 2–3 мкм.

Коэффициент ослабления ультразвука был измерен в эмульсиях трансформаторного масла, веретенного масла и масла «Калория-2» в зависимости от концентрации при температуре $t = 20^{\circ}\text{C}$. Полученные результаты для эмульсии «Калория-2» представлены на фиг. 2. По оси абсцисс отложена концентрация в объемных процентах, по оси ординат — добавочное поглощение эмульсий при частотах 9, 15, 21 Мгц. Цифры при кривых соответствуют частоте в Мгц. В эмульсии масла «Калория-2» затухание оказалось настолько большим, что нам удалось измерить коэффициент затухания только до концентрации 5%. Концентрационная зависимость для эмульсий трансформаторного масла и веретенного была измерена в области 1–10%. Коэффициент ослабления для всех эмульсий растет линейно с концентрацией.

На фиг. 3 представлена частотная зависимость избыточного затухания на единицу концентрации при $t = 20^{\circ}\text{C}$ для эмульсии трансформаторного масла (кривая I). Избыточное затухание на единицу концентрации $\Delta\alpha/n$ совпадает с избыточным затуханием для 1%-ной эмульсии с точностью погрешности измерения (8%); коэффициент избыточного ослабления растет с увеличением частоты.

Для эмульсий трансформаторного масла было проведено сопоставление экспериментальных данных с теоретическими. Все параметры, необходимые для расчета коэффициента добавочного поглощения ультразвука в этой эмульсии, были известны. Для эмульсии трансформаторного масла средний размер капелек $d = 4$ мкм; расстояние между капельками в области исследуемых концентраций (1–10%) изменялось от 27,3 до 6,2 мкм, т. е. для всех концентраций выполнялось условие $d < r_{mn}$. Длина ультразвуковой волны изменялась от 166 мкм на 9 Мгц до 71 мкм на 21 Мгц; следовательно, выполнялось и условие $r \ll \lambda$. При оценке длины температурной волны для

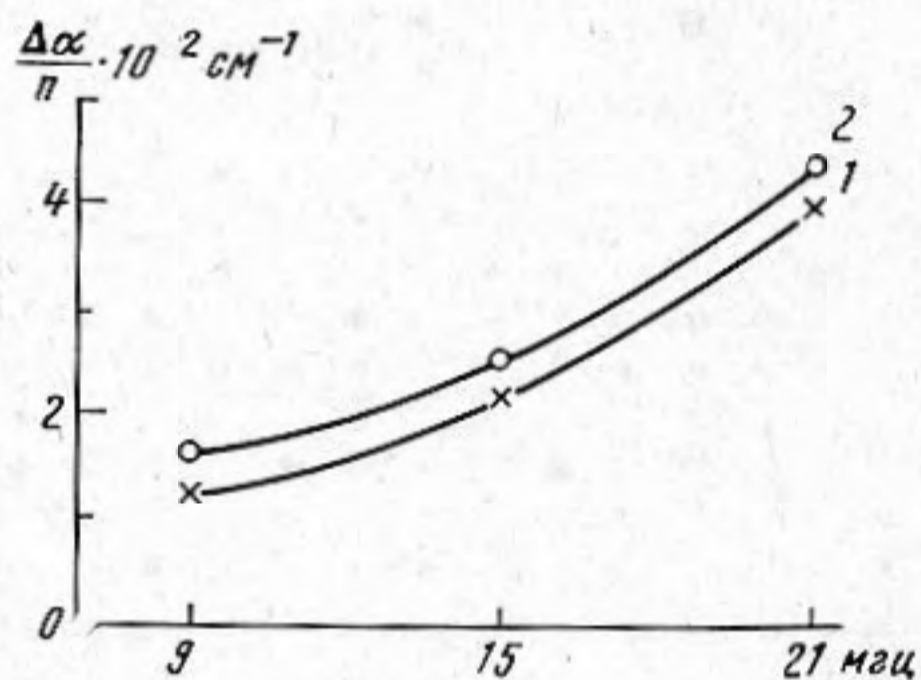
интересующих нас частот (9–21) Мгц по формуле $\lambda_T = 2\pi \sqrt{\frac{2\kappa}{\omega\rho c_p}}$ полу-

чены следующие величины: $\lambda_T = 0,8$ мкм для 9 Мгц и $\lambda_T = 0,52$ мкм для 21 Мгц. Из этих данных видно, что условие $\lambda_T < r < r_{mn}$ также выполня-

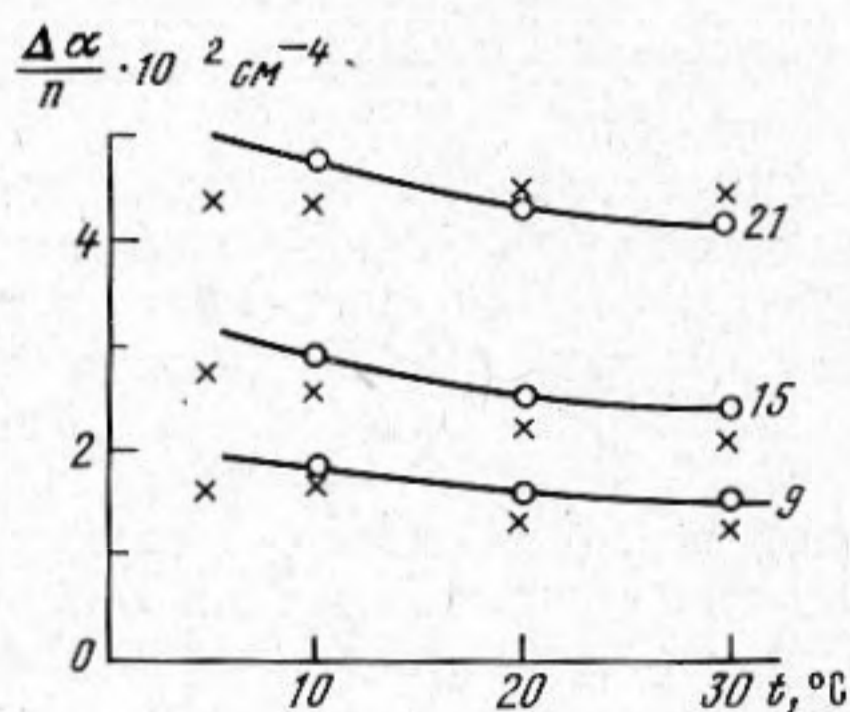
лось. Длина вязкой волны $\lambda_\eta = 2\pi \sqrt{\frac{2\eta}{\omega\rho}}$ изменялась от 5,5 мкм для 9 Мгц

до 3,62 мкм для 21 Мгц. Таким образом, было справедливо неравенство

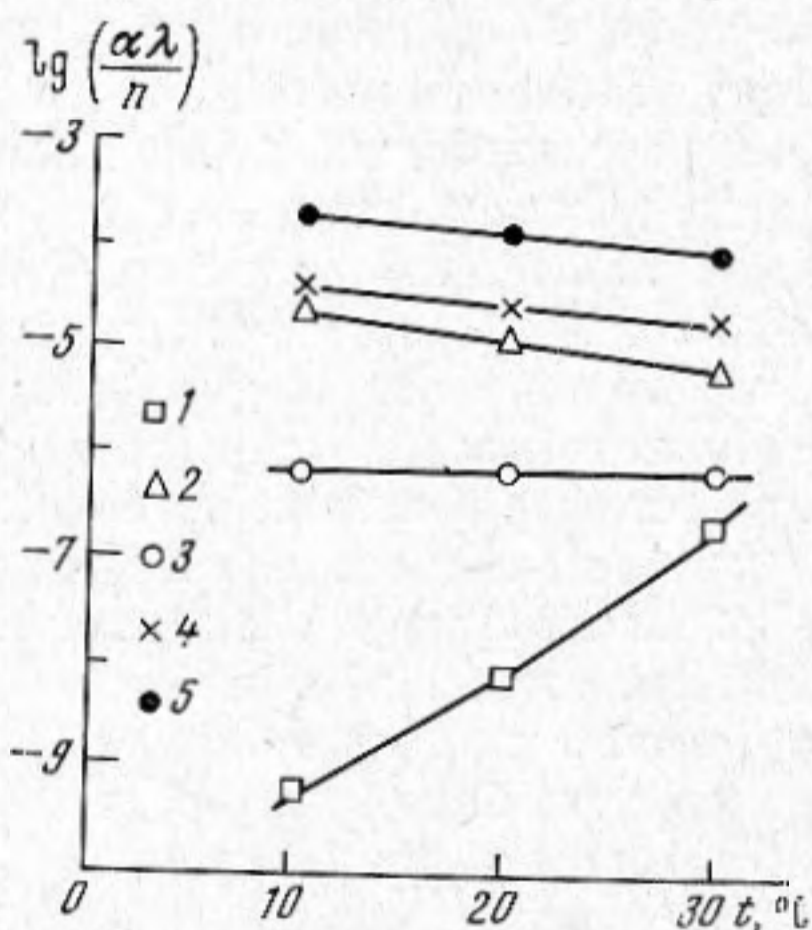
$\lambda_\eta < r_{mn}$. Следовательно, теоретические формулы (3), (4), (6) можно было применять при расчете коэффициента добавочного ослабления в эмульсиях трансформаторного масла. По этим формулам было рассчитано добавочное затухание, приходящееся на единицу концентрации на частотах 9, 15, 21 Мгц при температуре 20° С с учетом распределения частиц по размерам. Дисперсионная кривая разбивалась на 8 фракций, для каждой фракции рассчитывался добавочный коэффициент ослабления, а затем производилось суммирование.



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

Результаты расчета представлены на фиг. 3 (кривая 2). Мы видим, что экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теоретическими.

Нами была измерена также температурная зависимость коэффициента ослабления ультразвука в эмульсиях. Результаты измерений для эмульсии трансформаторного масла представлены на фиг. 4 крестиками для частот 9,

15 и 21 Мгц. Измерения были произведены в области температур от 5 до 30° С. Выше 30° С эмульсия становилась нестабильной, начиналось расслаивание. Измерение коэффициента поглощения производилось после термостатирования системы в течение часа. Из графика, представленного на фиг. 4, видно, что добавочное поглощение на единицу концентрации с ростом температуры изменяется незначительно. Температурные зависимости добавочного поглощения для эмульсий веретенного масла и масла «Калория-2» имели аналогичный характер на всех указанных частотах, за исключением температурной зависимости добавочного поглощения эмульсии «Калория-2» на частоте 21 Мгц. Для этой эмульсии при $f = 21$ Мгц наблюдался небольшой рост добавочного поглощения с увеличением температуры.

На фиг. 4 сплошными кривыми представлены результаты теоретического расчета температурной зависимости добавочного коэффициента поглощения для эмульсии трансформаторного масла. Как видно, экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теоретическими.

Представляло интерес выяснить роль различных механизмов в возникновении добавочного поглощения ультразвука в эмульсиях и уяснить, какие из них определяют температурную зависимость добавочного коэффициента поглощения. Для этой цели были рассчитаны коэффициенты поглощения для эмульсии трансформаторного масла α_s , α_η и α_T в функции температуры и частоты. При этих расчетах выражение (3) для коэффициента α_s подразделялось на две части:

$$\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_I = \frac{\pi (k_1 r)^3 (\rho_2 c_2^2 - \rho_1 c_1^2)^2}{3(\rho_2 c_2^2)^2}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_{II} = & \frac{\pi \omega \eta_2'' \rho_1 c_1^2}{(\rho_2 c_2^2)^2} + \frac{\pi \omega \eta_1''}{2 \rho_2 c_2^2} \left(1 - 3 \frac{\rho_2 c_2^2}{\rho_1 c_1^2}\right) - \\ & - \frac{4}{3} \frac{\pi \omega \eta_1'}{(\rho_2 c_2^2)^2} (\rho_2 c_2^2 - \rho_1 c_1^2) \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\rho_2 c_2^2}{\rho_1 c_1^2}\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Таким образом выделялась роль рассеяния, обусловленного различием сжимаемостей дисперсионной и диспергированной сред в ослаблении ультразвуковых волн. Расчетные данные для частиц радиусом 3 мкм представлены в таблице.

| f , Мгц | t , °С | $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_I \cdot 10^{-3}$ (1) | $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_{II} \cdot 10^{-2}$ (2) | $\left(\frac{\alpha_\eta \lambda}{n}\right) \cdot 10^{-3}$ (3) | $\left(\frac{\alpha_T \lambda}{n}\right) \cdot 10^{-2}$ (4) | $\left(\frac{\alpha \lambda}{n}\right)_{\text{общ}} \cdot 10^{-2}$ (5) |
|-----------|----------|--|---|---|--|---|
| 9 | 10 | $1,83 \cdot 10^{-2}$ | 0,70 | 2,82 | 1,45 | 2,43 |
| | 20 | $7,85 \cdot 10^{-2}$ | 0,39 | 2,70 | 1,29 | 1,95 |
| | 30 | $1,43 \cdot 10^{-1}$ | 0,37 | 2,47 | 1,13 | 1,76 |
| 15 | 10 | $8,48 \cdot 10^{-2}$ | 1,15 | 2,19 | 1,13 | 2,50 |
| | 20 | $3,64 \cdot 10^{-1}$ | 0,67 | 2,09 | 1,00 | 1,92 |
| | 30 | $6,64 \cdot 10^{-1}$ | 0,62 | 1,91 | 0,88 | 1,76 |
| 21 | 10 | $2,32 \cdot 10^{-1}$ | 1,62 | 1,85 | 0,95 | 2,77 |
| | 20 | 1,00 | 0,95 | 1,76 | 0,84 | 2,06 |
| | 30 | 1,82 | 0,87 | 1,62 | 0,74 | 1,95 |

На графиках фиг. 5 представлены температурные зависимости коэффициентов поглощения $I+5$ на частоте 15 Мгц. Из таблицы и графиков видно, что на всех частотах $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_I$ увеличивается с температурой на 90%. Это

увеличение можно объяснить увеличением разности сжимаемостей с повышением температуры. Добавочное ослабление на единицу концентрации,

вносимое $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_{II}$ с увеличением температуры от 10 до 30° С, уменьшается на 20% на всех частотах. Коэффициент вязкостных потерь $\left(\frac{\alpha_\eta \lambda}{n}\right)$, как показывают расчеты, с ростом температуры уменьшается на 13%. Теоретические расчеты показывают, что $\left(\frac{\alpha_T \lambda}{n}\right)$ также уменьшается с ростом температуры от 10 до 30° С на 20% на всех частотах.

При рассмотрении баланса ослабления по приведенным данным для $t = 30^\circ \text{C}$ видно, что при частоте 9 Мгц ослабление вследствие рассеяния, вызванного разностью сжимаемостей, составляет 0,8% от общих потерь, $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_{II} - 21\%$, вследствие трения — 14% и вследствие теплообмена — 64,2%. При частоте 15 Мгц вклады слагаемых изменяются: $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_I - 4\%$, $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_{II} - 36,1\%$, $\left(\frac{\alpha_\eta \lambda}{n}\right) - 10\%$ и $\left(\frac{\alpha_T \lambda}{n}\right) - 50\%$. На частоте 21 Мгц роль рассеяния в ослаблении ультразвука еще более возрастает $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_I - 9,4\%$, $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_{II} - 44\%$, а вклады $\left(\frac{\alpha_\eta \lambda}{n}\right) - 8,6\%$ и $\left(\frac{\alpha_T \lambda}{n}\right) - 37,8\%$ уменьшаются.

Из этих данных видно, что на частоте 9 Мгц потери вследствие теплообмена значительно превосходят остальные виды потерь. Таким образом, температурный ход $\Delta\alpha/n$ в основном определяется температурной зависимостью α_T . На частоте 15 Мгц потери, обусловленные членом $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_{II}$ и теплообменом, соизмеримы. Они превышают потери, определяемые членами $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_I$ и $\left(\frac{\alpha_\eta \lambda}{n}\right)$. Температурный ход коэффициента добавочного ослабления будет определяться температурным ходом величин $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_{II}$ и $\left(\frac{\alpha_T \lambda}{n}\right)$.

На частоте 21 Мгц, несмотря на то, что ослабление вследствие рассеяния возрастает, этот эффект еще недостаточно велик, чтобы влиять на температурный ход добавочного коэффициента ослабления. Последний так же как и на частоте 15 Мгц, в основном определяется температурной зависимостью величин $\left(\frac{\alpha_s \lambda}{n}\right)_{II}$ и $\left(\frac{\alpha_T \lambda}{n}\right)$.

Теоретические расчеты коэффициентов поглощения для эмульсий веретенного масла и масла «Калория-2» выполнить не удалось в связи с отсутствием в справочной литературе данных о температурной зависимости их теплоемкости, теплопроводности и объемного расширения. Однако расчеты, проведенные для эмульсий трансформаторного масла, позволяют предположить, что положительный температурный коэффициент $\Delta\alpha/n$ при частоте 21 Мгц, наблюдаемый в эмульсии «Калория-2», можно объяснить доминирующей ролью механизма рассеяния.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. I. Urick, W. S. Ament. The Propagation of Sound in Composite Media. JASA, 1949, 21, 2, 115—119.
2. P. A. Allinson, E. G. Richardson. The Propagation of Ultrasonics in Suspensions of Liquid Globules in Another Liquid. Proc. Phys. Soc., 1968, 72, 5, 467, 833—840.
3. Toshihiko Onsa wa. Attenuation of Ultrasonic wave in aqueous Emulsion of iso-Octane.— Japan J. Appl. Phys., 1959, 7, 8, 838—840.
4. В. В. Владимирский, М. Д. Галанин. Поглощение ультразвука в водной эмульсии ртути. ЖЭТФ, 1939, 9, 2, 2336.
5. P. S. Epstein. On the absorption of Sound wave in Suspensions and Emulsion. Theodore von Karman Anniversary. Volume, 1941, 162—187.
6. P. S. Epstein, R. Carhart. The absorption of Sound in Supersions and Emulsions. JASA, 1953, 25, 3, 553—565.
7. М. А. Исакович. О распространении звука в эмульсиях. ЖЭТФ, 1948, 18, 10, 907—912.
8. И. А. Ратинская. О затухании звука в эмульсиях. Акуст. ж., 1962, 8, 2, 210—215.
9. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова
Физический факультет

Поступила
12 июня 1972 г.