

М. А. МАРГУЛИС

### КАВИТАЦИОННО-ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ В ПОЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 29 IV 1974)

В работе (<sup>1</sup>) при исследовании кинетики звуко-химических реакций в первом приближении рассматривались усредненные по периоду акустических колебаний  $T_0$ , концентрации радикалов  $R$ , причем имелось в виду усреднение концентрации и по объему кавитационной области  $V$ :

$$[\bar{R}] = \frac{1}{T_0 V_0} \int_0^{T_0} \int_0^V [R(\tau, V)] d\tau dV, \quad (1)$$

а для реакций радикалов в растворе применялся принцип стационарности Боденштейна — Семенова для средних концентраций

$$d[R]/dt = 0. \quad (2)$$

Во втором приближении (<sup>1</sup>) учитывался импульсный характер генерирования радикалов и рассматривалось изменение их концентрации  $[R(\tau)]$  в течение периода колебаний (рис. 1), а усреднение проводилось только по объему  $V$ :

$$[R(\tau)] = \frac{1}{V} \int_0^V [R(\tau, V)] dV, \quad (3)$$

причем рассматривался промежуток времени  $\tau$  для каждого периода колебаний, в котором соблюдаются следующие условия:

$$k_0 [R(\tau)] [S] \gg k'' [R(\tau)]^2; \quad \tau_0 = \tau' + \tau'' < \tau \leq T_0, \quad (4)$$

где  $k_0$  и  $k''$  — константы скоростей радикал — растворенное вещество  $S$  и радикал — радикал соответственно;  $\tau'$  — время, в течение которого происходит сифазное схлопывание кавитационных пузырьков и образование внутри них активных частиц;  $\tau''$  — время, в течение которого происходит сольватация радикалов, их диффузия, частичная рекомбинация и реакции с присутствующими в кавитационном пузырьке химически активным газом или другим реакционноспособным относительно радикалов веществом  $S_1$ , а также реакции в растворе. Таким образом, при соблюдении условия (4) рекомбинацией радикалов и неравномерностью их пространственного распределения можно пренебречь и считать, что количество радикалов каждого типа соответствует начальному химико-акустическому выходу (<sup>2</sup>).

В настоящей работе рассматриваются особенности кинетики реакций радикалов, образующихся при воздействии ультразвуковых волн, с учетом импульсного генерирования и неомогенного распределения их в кавитационном поле, а также протекания ряда процессов, приводящих к более равномерному распределению радикалов в пространстве. Такую более сложную модель можно рассматривать как третье приближение при исследовании кинетики звуко-химических реакций, применимое и для более ранней стадии периода колебаний, для которой, в отличие от второго приближения, вместо соотношений (3), (4), соблюдается одно ограничение:  $\tau' < \tau \leq T_0$ . При этом истинные, локальные концентрации  $C$  радикалов (обозначенные на рис. 1 пунктиром) превышают средние концентрации,

по при  $\tau > \tau_0$  усредненные и локальные концентрации становятся близкими, и, естественно, величины  $C$  и  $[R(\tau)]$ , полученные с помощью второго и третьего приближений, должны совпадать. Вместе с тем более сложная физическая модель третьего приближения позволит оценить величины начальных химико-акустических выходов (или их соотношение) расчетным путем.

Будем считать, что в жидкости находится некоторым образом распределенное стационарное количество кавитационных пузырьков, взаимодействием которых можно пренебречь\*. При возникновении кавитации в жидкости средние параметры (плотность, скорость и давление звука) обычно не равны соответствующим параметрам для невозмущенной среды, однако при «нормальных» условиях протекания звуко-химической реакции (4) эти эффекты второго порядка для нашей задачи можно не учитывать. При исследовании динамики кавитационных пузырьков (5, 6) показано, что в течение нескольких периодов звукового поля кавитационные полости всасывают некоторое количество газа и, достигнув определенных размеров, схлопываются с образованием на конечной стадии активных частиц. Поэтому целесообразно рассматривать единичный «средний» пузырек, совершающий весьма сложное движение.

Концентрационный диффузионный поток радикалов равен  $(-D \text{grad } C)$ , где  $D$  — коэффициент диффузии. В связи с тем, что внутри кавитационного пузырька создаются значительные градиенты температуры и давления, необходимо также учитывать влияние термодиффузионного  $(-\frac{Dk_T}{T} \text{grad } T)$  и бародиффузионного  $(-\frac{Dk_p}{p} \text{grad } p)$  по-

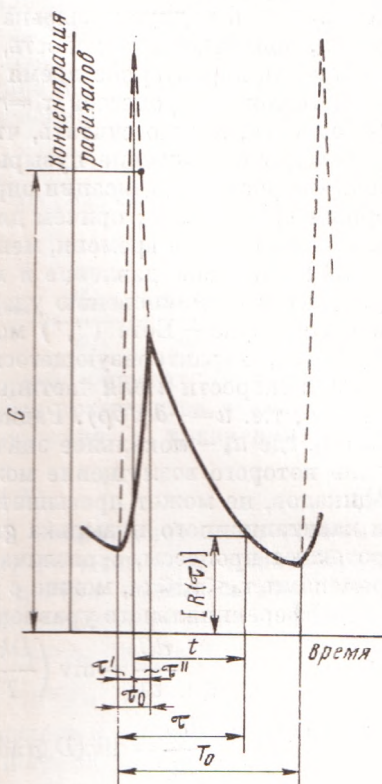


Рис. 1

токов (7), где величины  $Dk_T$  и  $Dk_p$  — коэффициенты термо- и бародиффузии. Известно, что при схлопывании кавитационного пузырька из центра его распространяется сферическая ударная волна (8), которая образуется одновременно с соновспышкой (19). Возникающей при этом радиальной силе  $F$  и величине подвижности частиц внутри кавитационного пузырька  $B = D/k \langle T \rangle$  (где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\langle T \rangle$  — средняя температура) соответствует радиальная скорость  $v = BF$ . Таким образом, полный поток радикалов через единичную площадку можно представить в следующем виде

$$j = -D \left( \text{grad } C + \frac{k_T}{T} \text{grad } T + \frac{k_p}{p} \text{grad } p \right) + Cv. \quad (5)$$

С учетом реакций радикалов для промежутка времени  $t = \tau - \tau'$

$$dC/dt = -\text{div } j - k''C^2 - k'[S_1]C - k_n[S]C, \quad (6)$$

\* Л. Д. Розенберг (3) показал, что даже при весьма высокой интенсивности и расстоянии между центрами пузырьков порядка двух максимальных диаметров (индекс кавитации  $K = 0,125$ ) взаимодействие их мало.

получаем уравнение для изменения концентрации радикалов

$$\frac{dC}{dt} = \operatorname{div} \left[ D \left( \operatorname{grad} C + \frac{k_T}{T} \operatorname{grad} T + \frac{k_p}{p} \operatorname{grad} p \right) \right] - \operatorname{div} \left( \frac{DC}{k\langle T \rangle} \cdot \mathbf{F} \right) - k''C^2 - k'[S_1]C - k_0[S]C. \quad (7)$$

Отметим, что в поставленной задаче рассматриваются весьма быстро протекающие процессы: период колебаний  $T_0 \sim 10^{-6}$  сек. \*, а  $\tau_0 \sim 10^{-7}$  сек. (в (3) показано, что  $\tau_0$  не превышает  $0,1 \cdot T_0$ ). Учитывая, что в момент окончания схлопывания внутри пузырька создается давление порядка тысяч атмосфер, что значительно превышает критическое давление для воды, минимальный радиус пузырька  $r_m$  определяется суммарным объемом всех частиц, попадающих в полость, и продуктов их диссоциации,  $r_m \sim 10^{-6}$  см.

Так как характерное время для диффузии радикалов равно  $r_D = r_m^2/4D$ , а для тепловых процессов  $\tau_h = r_m^2/4\chi$ , где  $\chi$  — коэффициент температуропроводности, можно считать, что за время  $\tau_h \sim 1,7 \cdot 10^{-10}$  сек. в основном происходит охлаждение пузырька и его гибель вследствие конденсации пара. Скорость конденсации определяется скоростью отвода тепла с характерным временем  $\tau_h$ , причем диффузия практически не влияет на процессы в пузырьке при времени, меньшем  $\tau_D \sim 2,5 \cdot 10^{-8}$  сек.

Максимальное давление в момент окончания схлопывания пузырька приводит к возникновению ударной волны, которую в соответствии с теорией Кирквуда — Бете (10, 6) можно рассматривать как распространение состояния, характеризующегося функцией  $G(\rho, t) = \rho \partial \varphi / \partial t$  (где  $\varphi$  — потенциал скорости  $u$  для частицы жидкости в точке со сферической координатой  $\rho$ , т.е.  $u = -\partial \varphi / \partial \rho$ ). Радиальная скорость ударной волны равна  $\tilde{u} = u + u_0$ , где  $u_0$  — локальное значение скорости звука. Поэтому время, в течение которого возмущение может оказывать влияние на распределение радикалов, не может превышать  $\tau_m = r_m / \tilde{u} \sim 10^{-11}$  сек. Учитывая, что внутри кавитационного пузырька  $\operatorname{grad} p = 0$ , а также тот факт, что в системе протекают процессы, с различающимися на 2–3 порядка характерными временами  $\tau_w < \tau_h \ll \tau_D$ , можно с достаточной точностью рассматривать, вместо дифференциального уравнения (7), два более простых уравнения:

$$\frac{dC}{dt} = \operatorname{div} \left( \frac{Dk_T}{T} \operatorname{grad} T \right) - \operatorname{div} \left( \mathbf{F} \frac{DC}{k\langle T \rangle} \right), \quad (8)$$

$$\frac{dC}{dt} = \operatorname{div} (D \operatorname{grad} C) - k''C^2 - k'[S_1]C - k_0[S]C. \quad (9)$$

Для двухрадикальной модели и двух вещества  $S_1$  и  $S$ , реагирующих с радикалами  $A$  и  $B$ , при  $[S_1] = \text{const}$  с учетом того, что радиальная сила  $\mathbf{F}$  мало изменяется при  $\rho \sim r_m$  и  $C \cdot \operatorname{div} \mathbf{F} = 0$ , получим две системы дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = \operatorname{div} \left( \frac{D_A k_T}{T} \operatorname{grad} T \right) - \frac{D_A}{k\langle T \rangle} \mathbf{F} \operatorname{grad} C_A, \end{array} \right. \quad (10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_B}{dt} = \operatorname{div} \left( \frac{D_B k_T}{T} \operatorname{grad} T \right) - \frac{D_B}{k\langle T \rangle} \mathbf{F} \operatorname{grad} C_B, \end{array} \right. \quad (11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[S]}{dt} = \operatorname{div} \left( \frac{D_S k_T}{T} \operatorname{grad} T \right) - \frac{D_S}{k\langle T \rangle} \mathbf{F} \operatorname{grad} [S]. \end{array} \right. \quad (12)$$

$$dC_A/dt = \operatorname{div} (D_A \operatorname{grad} C_A) - k_A''C_A^2 - k_{AB}''C_A C_B - k_A' C_A [S_1] - k_A C_A [S], \quad (13)$$

$$dC_B/dt = \operatorname{div} (D_B \operatorname{grad} C_B) - k_B''C_B^2 - k_{AB}''C_A C_B - k_B' C_B [S_1] - k_B C_B [S], \quad (14)$$

$$d[S]/dt = \operatorname{div} (D_S \operatorname{grad} [S]) - k_A [S] C_A - k_B [S] C_B, \quad (15)$$

\* При низких частотах ( $\sim 20$  кгц) получается более простой случай, так как за период колебаний ( $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  сек.) даже для разбавленных растворов концентрации радикалов уменьшается практически до нуля (4).

причем решение системы уравнений (10) — (12) при  $t \sim 10^{-8}$  сек. будет начальным условием для системы (13) — (15).

Для характеристики температурного поля рассмотрим тепловой баланс кавитационного пузырька к моменту окончания его схлопывания. Тепловые потоки, отнесенные к единице времени, равны

$$\iiint_{(V)} \frac{\gamma}{g} C_p \frac{dT}{dt} dV = \iiint_{(V)} \frac{dE_{\text{дисс}}}{dt} dV - \iint_{(S)} \mathbf{q} ds - \iiint_{(V)} \frac{dE_{\text{изл}}}{dt} dV - \iiint_{(V)} \frac{dE_{\text{рад}}}{dt} dV, \quad (16)$$

где  $\mathbf{q}$  — тепловой поток, отнесенный к единице поверхности и времени, переносимый за счет теплопроводности,  $E_{\text{дисс}}$  — диссипация энергии в единице объема за счет движения жидкости,  $E_{\text{изл}}$  и  $E_{\text{рад}}$  — энергии, отнесенные к единице объема, затрачиваемые соответственно на излучение и на физико-химические процессы, приводящие к образованию радикалов. Учитывая, что по теореме Гаусса — Остроградского

$$-\iint_{(S)} \mathbf{q} ds = \iiint_{(V)} \kappa \text{grad } T ds = \iiint_{(V)} \text{div}(\kappa \text{grad } T) dV, \quad (17)$$

подставляя в уравнение (16), получаем

$$\frac{\gamma}{g} C_p \frac{dT}{dt} = \text{div}(\kappa \text{grad } T) + \frac{dE_{\text{дисс}}}{dt} - \frac{dE_{\text{изл}}}{dt} - \frac{dE_{\text{рад}}}{dt}, \quad (18)$$

где  $\gamma/g$  — плотность,  $C_p$  — теплоемкость,  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности среды. В связи с тем, что рассматривается промежуток времени  $\tau > \tau'$ ,  $dE_{\text{дисс}} = dE_{\text{изл}} = dE_{\text{рад}} = 0$ . Таким образом, совместно с уравнениями (8), (10) — (12) надо рассматривать и уравнение

$$\rho_0 C_p dT/dt = \text{div}(\kappa \text{grad } T). \quad (19)$$

Рассматривая кавитационный пузырек в момент окончания схлопывания как горячую область с радиусом  $r_m$  внутри жидкости, целесообразно предположить симметричное относительно центра пузырька гауссовское распределение радикалов и задать следующие краевые условия:

$$C(\rho, t) = \begin{cases} 0 & \text{при } \rho > r_m \text{ и } t=0, \\ C_m \exp(-\rho^2/b^2) & \text{при } \rho \leq r_m \text{ и } t=0, \end{cases} \quad (20)$$

где  $C_m$  — максимальная концентрация радикалов в центре пузырька в начальный момент времени,  $b$  — начальная ширина распределения радикалов. Зададим следующие граничные условия для концентрации  $S_i$ :

$$[S_i(\rho, t)] = \begin{cases} [S_i]_{\text{ж}} & \text{при } \rho > r_m \text{ и } t=0, \\ [S_i] & \text{при } \rho \leq r_m \text{ и } t=0, \end{cases} \quad (21)$$

где  $[S_i]_{\text{ж}}$  — концентрация вещества  $S_i$  в растворе, причем  $[S_i] \gg [S_i]_{\text{ж}}$ . Для концентрации вещества  $S$ :

$$[S(\rho, t)] = \begin{cases} 0 & \text{при } \rho < r_m \text{ и } t=0, \\ [S] & \text{при } \rho \geq r_m \text{ и } t=0. \end{cases} \quad (22)$$

В заключение отметим, что даже для однорадикальной модели решение нелинейного уравнения (9) требует применения приближенных методов.

Научно-исследовательский институт  
синтетических спиртов и органических продуктов  
Москва

Поступило  
20 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Маргулис, Акуст. журн., т. 16, 3, 434 (1970). <sup>2</sup> М. А. Маргулис, А. Н. Мальцев, ЖФХ, т. 42, 6, 1447 (1968). <sup>3</sup> Л. Д. Розенберг, В кн.: Мощные ультразвуковые поля, М., 1968, стр. 221. <sup>4</sup> М. А. Маргулис, А. Н. Мальцев, ЖФХ, т. 42, 6, 1441 (1968). <sup>5</sup> В. Е. Noltingk, Е. А. Neppiras, Proc. Phys. Soc., v. 63, B, 674 (1951). <sup>6</sup> В. А. Акуличев, В кн.: Мощные ультразвуковые поля, М., 1968, стр. 129. <sup>7</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., 1953. <sup>8</sup> R. Hickling, M. S. Plesset, Phys. Fluids, v. 7, 7 (1964). <sup>9</sup> P. D. Jarman, K. J. Taylor, Acustica, v. 23, 5, 243 (1970). <sup>10</sup> Р. Коул, Подводные взрывы, ИЛ, 1950.