———— ФИЗИКА ——

УДК 536.423, 536.34

УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ УДАРНОЙ ВОЛНЫ ПРИ КАВИТАЦИИ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

© 2020 г. А. Ю. Днестровский^{1,*}, С. А. Воропаев¹, Н. В. Душенко¹, С. Г. Наймушин¹, академик РАН Э. М. Галимов¹

Поступило 25.10.2019 г. После доработки 25.10.2019 г. Принято к публикации 28.11.2019 г.

Проведено численное исследование появления ударной волны при схлопывании пузырька в углеродсодержащем водном растворе. Получены условия появления ударной волны в зависимости от растворенного вещества, концентрации раствора и его температуры. Работы проводятся в рамках разработки метода получения алмазов при кавитации в углеродсодержащих жидкостях.

Ключевые слова: ударная волна, кавитация, наноалмаз, углеродсодержащий раствор

DOI: 10.31857/S2686740020010125

введение

Кавитационный способ синтеза, предполагающий использование углеродсодержащих органических жидкостей, открывает новые возможности управления размером и внутренней структурой получаемых наночастии углерода за счет вариаций молекулярной структуры исходного соединения. Впервые возможность формирования зародышей алмаза во флюиде при возникновении кавитации в природном процессе образования кимберлитовой трубки была показана в пионерской работе Э.М. Галимова [1]. Позже алмазная кристаллическая решетка наночастиц углерода, получаемых при гидродинамической кавитации, была подтверждена в экспериментах с чистым бензолом [2]. В последующих работах было указано на то, что на их электронной дифрактограмме присутствуют запрещенные в алмазной кристаллической структуре линии (200) и (220) [3]. Была принята гипотеза о существовании внешней оболочки с гранецентрированной кристаллической решеткой (ГЦК) с параметром решетки, совпадающим с параметром решетки алмаза a = 3.57 Å. Возник вопрос, является ли наличие такой "шубы" недостатками условий проводимых экспериментов или характерной особенностью внутренних процессов кавитационного синтеза.

В 2016 г. в ГЕОХИ РАН была создана новая экспериментальная установка кавитационного синтеза наноалмазов (УКНА) непрерывного цикла [4, 5], были представлены результаты серии экспериментов с 3%-ным раствором изопропилового спирта (ИПС) в воде [6], которые показали наличие алмазной структуры в некоторых полученных наночастицах при кавитации. В работе [7] были проведены расчеты сжатия пузырька в бензоле и на основе фазовой диаграммы углерода исследованы необходимые условия синтеза наноалмаза. Было обнаружено, что для зарождения наноалмаза при сжатии должна возникать ударная волна. В работах [8-10] были исследованы условия и предложен упрощенный критерий возникновения ударной волны при сжатии пузырька в зависимости от температуры жидкости, внешнего давления и параметров вещества. В данной работе на основе критерия [9] проводится анализ условий появления ударной волны в водном растворе различных углеродсодержащих веществ: этиловый спирт, изопропиловый спирт и ацетонитрил. Показано, что в ацетонитриле условия формирования ударной волны наименее жесткие, причем давление и плотность паров углерода в кавитационном пузырьке могут достигать значений из области формирования алмаза.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Мы рассматриваем сжатие одиночного пузырька, содержащего смесь водяного пара и пара одного из растворенных веществ: этилового спирта, изопропилового спирта или ацетонитрила. Данные по этим веществам приведены в табл. 1.

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

^{*}E-mail: dnestrov0@gmail.com

Таблица 🛾	1
-----------	---

	$p_{\rm cr}$, бар	T _{cr} , K	$ ho_{cr,}$ кг/м ³	<i>М</i> , г/моль	γ	ρ _l , кг/м ³	<i>сl</i> , м/с
Вода	221.2	374.12	317.8	18	1.325	998.2	1497
Этанол	63	241	275	46	1.125	789	1177
Изопропил	49	235	271	60	1.103	785	1247
Ацетонитрил	47.7	272.4	240	41.05	1.1	787.5	1290
Декан	21	618	228	142.28	1.1	730	1253
Додекан	18	658	226	170.34	1.1	749	1298
Тетрадекан	16	693	222	198.38	1.026	763	1331

Начальное состояние определяется радиусом пузырька и составом пара, в котором концентрация растворенного вещества превышает концентрацию в жидкости за счет большей летучести. Для смеси полное давление в начальный момент p_0 равно сумме давлений компонентов пара, а с другой стороны, согласно закону Рауля, оно равно сумме давлений насыщенных паров с соответствующими весами:

$$p_{0} = (v_{1} + v_{2}) \frac{R_{u}T_{0}}{V_{0}},$$

$$p_{0} = \frac{v_{1}}{v_{1} + v_{2}} p_{s1}(t_{0}) + \frac{v_{2}}{v_{1} + v_{2}} p_{s2}(t_{0}),$$
(1)

где V₁ и V₂ — количества молей воды и растворенного вещества в пузырьке, $p_{s1}(t_0)$ и $p_{s2}(t_0)$ — давление насыщенных паров воды и растворенного вещества при температуре t_0 в С, V_0 — начальный объем пузырька, T_0 — температура жидкости в К, R_u — универсальная газовая постоянная.

Для определения концентрации пара растворенного вещества, т.е. величины v_2/v_1 , проведено экспериментальное исследование растворов с помощью газового хроматографа КристалЛюкс-2000 модуль ПИД-ДТП, колонка HP-PLOTQ 30 м 0.53 мм. Результаты для этилового спирта при различных температурах жидкости в сравнении с табличными данными показаны на рис. 1 в виде зависимостей относительного коэффициента испарения спирта A^{vap}/a^l от его концентрации в воде a^l , где A^{vap} — концентрация спирта в паре. Из рис. 1 видно, что полученные зависимости занижают долю спирта по сравнению с табличными значениями [11], что происходит, скорее всего, из-за наличия воздуха в пробах хроматографа. Таким образом, при использовании данных хроматографа доля растворенного вещества в паре оказывается несколько заниженной.

В расчетах используется математическая модель, в которой жидкость предполагается слабосжимаемой, пар с однородным распределением термодинамических параметров — испытывающий адиабатическое сжатие. Изменение радиуса пузырька *R* описывается уравнением Рэлея— Плессета

$$\left(1 - \frac{\dot{R}_i}{c_l}\right) R\ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c_l}\right) \dot{R}^2 =$$

$$= \left(1 - \frac{\dot{R}}{c_l}\right) \frac{p_b - \Delta P}{\rho_l} + \frac{R}{c_l} \frac{\dot{p}_b - \Delta \dot{P}}{\rho_l},$$

$$(2)$$

где p_b — полное давление смеси пара в пузырьке, ΔP — внешнее давление на пузырек со стороны



Рис. 1. Зависимость относительного коэффициента испарения этилового спирта от его концентрации в воде при различных температурах раствора. Измерения хроматографа (сплошные линии) и табличные данные [11] (пунктир).



Рис. 2. Параметр $\frac{\Delta R_{\rm sh}}{R}$ в зависимости от размера пузырька в ходе коллапса в чистых углеводородных жидкостях. Ударная волна возникает при $\frac{\Delta R_{\rm sh}}{-} < 1.$



Рис. 3. Параметр $\frac{\Delta R_{\rm sh}}{R}$ в зависимости от размера пузырька в ходе коллапса для случая 9%-го раствора изопропилового спирта (ИПС) в воде при двух различных внешних давлениях.

жидкости, скорость звука в растворе $c_l = \frac{1}{\frac{a^l}{a^l} + \frac{1 - a^l}{a^l}}$

ρ₁ – полная плотность жидкости.

Давление в смеси пара описывается модифицированным уравнением состояния Ван-дер-Ваальса [9] для каждого компонента с использованием данных, приведенных в табл. 1.

Расчеты проводятся согласно методике [9, 10], критерием возникновения ударной волны в пузырьке является выполнение условия

$$\min_{t} \frac{\Delta R_{\rm sh}}{R} < 1, \tag{3}$$

где $R_{\rm sh}$ — расстояние от межфазной границы до места возникновения в пузырьке ударной волны точке пересечения характеристик. описывающих распространение возмущения от поверхности пузырька. Если $\Delta R_{\rm sh} < R$, ударная волна успевает возникнуть в пузырьке в ходе его коллапса. В противном случае образования ударной волны не будет.

Величина $\Delta R_{\rm sh}$ определяется из выражения

$$\Delta R_{\rm sh} \approx -\left(1 - \frac{\dot{R}}{c}\right) \frac{c^2}{k\ddot{R}}, \quad k = 1 + \frac{\rho c'(\rho)}{c}, \quad (4)$$

где *р* – полная плотность пара смеси, скорость звука в паре вблизи поверхности пузырька $c = \sqrt{\gamma_{12} \frac{p_b}{\rho}}$ рассчитывается с показателем адиабаты смес и

$$\gamma_{12} = 1 + \frac{\nu_1 + \nu_2}{\frac{\nu_1}{\gamma_1 - 1} + \frac{\nu_2}{\gamma_2 - 1}},$$

где $c'(\rho)$ — частная производная от скорости звука по плотности при постоянной энтропии. Формулы (3), (4) справедливы в плоской задаче, однако, как показано в [8] с помощью сравнения с расчетами по полной гидродинамической модели, условие (3) может применяться и для сферического случая пузырька при его схлопывании.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 показаны результаты по решению задачи схлопывания пузырька в чистых жидкостях согласно [10] при температуре 20°С и внешнем давлении 10 бар. Как было показано в [10], условие (3) перестает выполняться при уменьшении внешнего давления или увеличении температуры жидкости. Для веществ с более высоким молекулярным весом легче обеспечить выполнение условия (3), так как параметр $\frac{\Delta R_{\rm sh}}{R}$ у них ниже. Необхо-димо отметить, что так как при пересечении параметром $\frac{\Delta R_{\rm sh}}{2}$ единицы формируется ударная волна, то дальнейший расчет по нульмерной модели, не включающей в рассмотрение фактор ударной волны, не имеет смысла.

Проведены расчеты для трех растворенных в воде веществ при различной концентрации a^l, различной температуре жидкости и внешнего давления. На рис. 3 показано изменение парамет-



Рис. 4. Условия возникновения ударной волны при внешнем давлении $\Delta P = 10$ бар (закрашенные значки) и 15 бар (полые значки) на концентрацию водного раствора a^l этанола (квадраты), изопропила (кружки) и ацетонитрила (треугольники) в зависимости от температуры раствора.

ра $\frac{\Delta R_{\rm sh}}{R}$ в ходе сжатия пузырька в зависимости от его радиуса. Видно, что этот параметр принимает наименьшее значение незадолго до остановки сжатия, что происходит в момент максимального ускорения стенки пузырька в сторону сжатия, т.е. величины $-\ddot{R}$. При внешнем давлении $\Delta P = 10$ бар система достигает пограничного режима $\frac{\Delta R_{\rm sh}}{R} \approx 1$, а при увеличении внешнего давления минимальное значение параметра $\frac{\Delta R_{\rm sh}}{R}$ становится меньше единицы, так что при $\Delta P = 15$ бар в 9%-м растворе ИПС в воде формируется ударная волна.

Результаты расчета условия образования ударной волны по критерию (3) представлены на рис. 4 для трех растворенных в воде веществ. Ударная волна возникает при превышении показанной на рис. 4 концентрации вещества. Повышение температуры жидкости вследствие увеличения начального давления пара p_0 приводит к необходимости роста концентрации раствора. При повышении внешнего давления ΔP требуемая концентрация падает. Самая слабая концентрация раствора, которая обеспечивает формирование ударной волны, достигается в ацетонитриле.

выводы

Проведенные исследования физико-химических свойств испарения растворов ряда углеводородных жидкостей (ИПС, этанол и ацетонитрил) позволили определить минимальные концентрации для возникновения ударной волны при схлопывании кавитационных пузырьков. Это важный результат для оптимизации экспериментальных работ по синтезу наночастиц углерода различных кристаллических форм, вплоть до алмаза. Показаны преимущества раствора ацетонитрила в воде перед другими, использовавшимися ранее жидкостями. Отметим также, что при кавитации паровой пузырек не содержит воздуха, поэтому концентрация растворенного вещества в пузырьке должна быть выше, чем показывают измерения хроматографа, которые проводились на воздухе и которые в то же время использовались при моделировании смеси. Поэтому экспериментально определенная относительная концентрация растворенного вещества в пузырьке является заниженной, а результаты по необходимой для образования ударной волны концентрации, приведенные на рис. 3, – завышенными.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Galimov E.M. // Nature. 1973. V. 243. P. 389-391.
- 2. Галимов Э.М., Кудин А.М., Скоробогатский В.Н., Плотниченко В.Г., Бондарев О.Л., Зарубин Б.Г., Страздовский В.В., Аронин А.С., Фисенко А.В., Быков И.В., Баринов А.Ю. // ДАН. 2004. Т. 395. № 2. С. 187–191.
- 3. Воропаев С.А., Шкинев В.М., Днестровский А.Ю., Пономарева Е.А., Аронин А.С., Бондарев О.Л., Страздовский В.В., Скоробогатский В.Н., Елисеев А.А., Спиваков Б.Я., Галимов Э.М. // ДАН. 2012. Т. 446. № 4. С. 388–391.
- 4. Душенко Н.В., Воропаев С.А., Пономарева Е.А., Днестровский А.Ю., Шкинев В.М., Аронин А.С., Галимов Э.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 9. С. 80-85.
- 5. Днестровский А.Ю., Душенко Н.В., Воропаев С.А. // Инженерно-физ. журн. 2018. Т. 91. № 6. С. 1599–1604.
- 6. Душенко Н.В., Днестровский А.Ю., Воропаев С.А. / Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии, геохимии. Труды. 2017. С. 7–10.
- 7. Днестровский А.Ю., Воропаев С. А., Забродина Е.А. Моделирование сжатия кавитационного пузырька в бензоле // ДАН. 2016. Т. 469. № 5.
- 8. Нигматулин Р.И., Аганин А.А., Топорков Д.Ю., Ильгамов М.А. // ДАН. 2014. Т. 458. № 3. С. 282–286.
- 9. *Khalitova T.F., Toporkov D.Yu.* IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 158. № 1. Art. 012052. P. 1–5.
- 10. *Аганин А.А., Топорков Д.Ю.* // Учен зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. 2017. Т. 159. Кн. 3. С. 271–281.
- Стабников В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта. М.: Пищевая промышленность, 1969. 456 с.

CONDITIONS OF SHOCK WAVE APPEARANCE UNDER CAVITATION IN HYDROCARBON SOLUTIONS

A. Yu. Dnestrovskij¹, S. A. Voropaev¹, N. V. Dushenko¹, S. G. Naimushin¹, and Academician of the RAS E. M. Galimov¹

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of the Sciences, Moscow, Russian Federation

Received October 25, 2019

A numerical study of shock wave appearance during the collapse of a bubble in hydrocarbon solutions was carried out. The conditions of a shock wave appearance depending on the solute, the concentration of the solution and its temperature are obtained. The work is carried out in the framework of the development of a method for obtaining diamonds by cavitation in carbon-containing liquids.

Keywords: shock wave, cavitation, nanodiamond, hydrocarbon solution