когерентности по амплитуде переизлученных сигналов при малых q неосуществима. Для экспериментального определения когерентности следует использовать гораздо более трудоемкие методы выделения квадратурных составляющих [1] или интерференционный метод [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гулин Э. П.* О когерентности акустического поля при отражении звука от взволнованной морской поверхности. Докл. АН СССР, 1973, *212*, 5, 1082–1085.
2. *Андреева И. Б., Чупров С. Д.* Отражение и рассеяние звука взволнованной поверхностью океана. В кн. Акустика океана, под ред. Л. М. Бреховских, М., «Наука», 1974, 331–394.
3. *Копыл Е. А.* Об эффективном коэффициенте отражения звука поверхностью океана. Изв. АН СССР. Физ. атм. и океана, 1973, *9*, 12, 1327–1329.
4. *Крамер Г.* Математические методы статистики. М., «Мир», 1975.
5. *Градштейн И. С., Рыжик И. М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., Физматгиз, 1963, 975–976.
6. *Житковский Ю. Ю., Копыл Е. А.* Измерение коэффициента отражения когерентной составляющей звукового поля, переизлученного поверхностью океана. Докл. АН СССР, 1975, *224*, 3, 577–579.

Акустический институт
им. Н. Н. Андреева
Академии наук СССР

Поступила
19 октября 1978 г.

УДК 621.762.2:534.231.8

ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИИ ГИДРОЗОЛЕЙ РЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

И. Н. Каневский, М. М. Нисневич

Первые сообщения о возможности коагуляции частиц в ультразвуковом поле относятся к 1936 г. [1]. Несмотря на это, до настоящего времени механизм коагуляции гидрозолей под действием ультразвука достаточно не изучен, и общая теория процесса отсутствует. Нет единого мнения о необходимости наличия кавитации в жидкости, нет данных о наиболее подходящем частотном диапазоне. Не исследован вопрос об ультразвуковой коагуляции коллоидов металлов. Задача настоящей работы состояла в том, чтобы выяснить принципиальную возможность ультразвуковой коагуляции гидрозолей металла и исследовать этот процесс на примере коллоидных растворов рения.

Для количественных определений степени коагуляции использовался седиментационный метод с электронно-оптической регистрацией. Этот метод основан на зависимости интенсивности светового луча, прошедшего через взвесь, от размеров частиц и их концентрации [2].

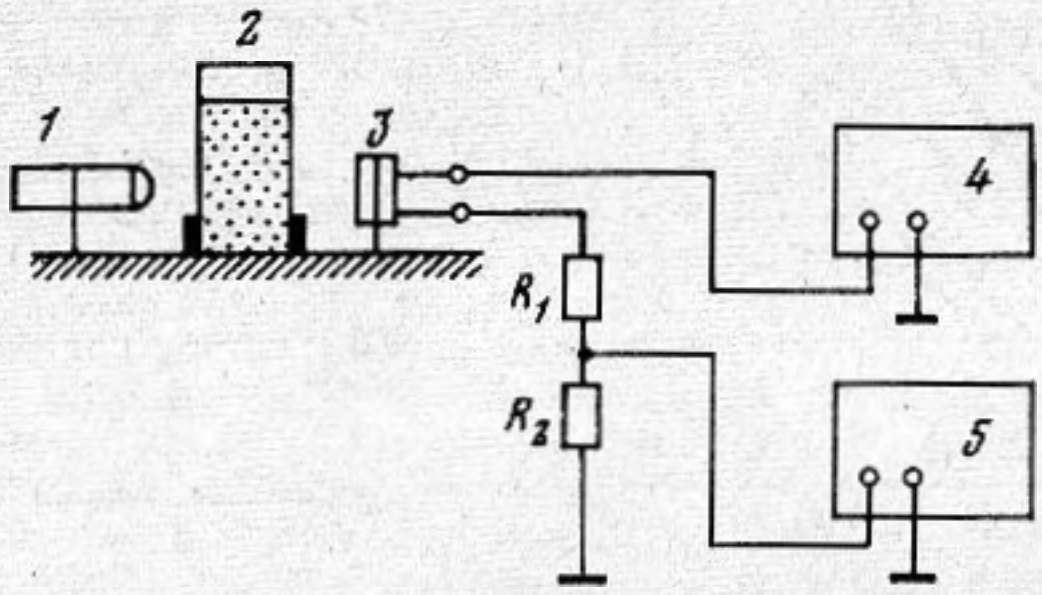
Для исследования кинетики процесса осаждения была собрана из стандартных блоков простая и удобная в эксплуатации электронно-оптическая установка непрерывного действия с автоматической записью показаний. В этой установке (см. фиг. 1) источник света *1* — осветитель от микроскопа — создает параллельный пучок лучей, который проходит через исследуемую среду в стакане *2* и попадает на фотосопротивление *3*. Для концентрации светового потока на светочувствительном элементе использованы фокусирующие свойства заполненного жидкостью стакана, являющегося цилиндрической линзой. Питание фотосопротивления *3* производится от источника переменного тока *4* — звукового генератора. Поскольку ток через фотосопротивление пропорционален интенсивности светового потока, а напряжение на сопротивлении R_2 делителя R_1-R_2 пропорционально току через фотосопротивление, измеряя изменение этого напряжения, можно получить зависимость изменения концентрации раствора ΔC от времени. Напряжение на сопротивлении R_2 записывается в логарифмическом масштабе посредством автоматического регистратора уровня *5*.

В связи с тем что устойчивость коллоидных растворов рения существенно зависит от величин pH и концентрации C, для исследования были выбраны наиболее стойкие растворы, которые не осаждались и не коагулировали в течение нескольких часов, а иногда и нескольких суток. Такие растворы имели начальную концентрацию $C_0 \approx 20{,}6$ г/л и параметр pH=1.

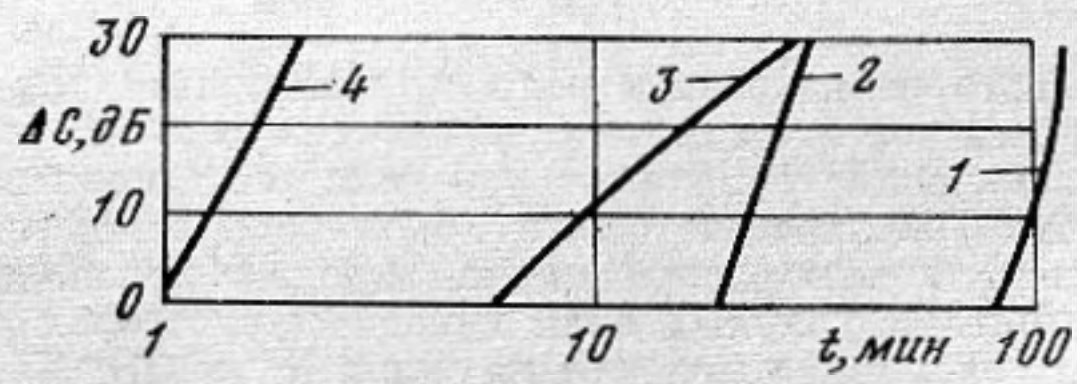
В процессе исследования коагуляции проба коллоидного раствора в объеме 100 мл подвергалась воздействию ультразвука. Время воздействия менялось от 1 до 20 мин, источником ультразвуковой энергии служил магнитострикционный преобразователь со ступенчатым концентратором, амплитуда колебаний конца которого

составляла 20 мкм на частоте 20 кГц. После озвучивания проба раствора помещалась в установку для измерения скорости седиментации, и результаты измерений сравнивались с результатами для контрольных проб, не обработанных ультразвуком. Процесс осаждения считался законченным, когда раствор из коллоидного превращался в истинный; при этом конечная концентрация раствора была равна $C_k = 0{,}7$ г/л.

После обработки растворов ультразвуком коллоид в течение некоторого времени t_0 находился в состоянии динамического равновесия между седиментацией и диффузией (так называемого седиментационного равновесия [2]), после чего происходила коагуляция частиц и быстрое их осаждение.



Фиг. 1. Блок-схема установки для измерения скорости седиментации



Фиг. 2. Зависимость изменения концентрации раствора от времени

Типичные графики зависимости $\Delta C = 20 \lg (C/C_0)$ от времени показаны на фиг. 2 (здесь C – переменная концентрация раствора в процессе осаждения). Кривая *1* показывает изменение концентрации в растворе, не подвергавшемся воздействию ультразвука; время седиментационного равновесия в этом случае было равно $t_0 = 80$ мин. Кривая *2* показывает изменение концентрации в растворе, подвергнутом ультразвуковой обработке, в этом случае $t_0 = 20$ мин. Кривая *3* получена при тех же условиях, что и кривая *2*, но начальная концентрация раствора была на 5 дБ меньше, и время седиментационного равновесия составило $t_0 = 6$ мин. Кривая *4* показывает результат озвучивания раствора, который предварительно отстаивался несколько дней, для него $t_0 = 0$, так как осаждение началось сразу же после снятия ультразвукового воздействия.

Для сравнения скоростей осаждения на фиг. 3 показаны те же зависимости, но по оси абсцисс отложено время $t - t_0$. Из сравнения этих кривых видно, что коагуляция происходила через определенное время после окончания воздействия ультразвука; при этом различие между наклонами кривых невелико, что свидетельствует о незначительном изменении скорости осаждения, несмотря на значительное различие времен t_0 (от 0 до 80 мин). Следовательно, в результате воздействия ультразвука изменяется главным образом время седиментационного равновесия t_0, и это означает, что под действием ультразвука происходит не прямая коагуляция частиц, а только нарушение агрегативной устойчивости системы, т. е. устойчивого равновесия системы (агрегатов) частиц. Было установлено, что снижение концентрации и предварительное отстаивание растворов позволяют уменьшить t_0.

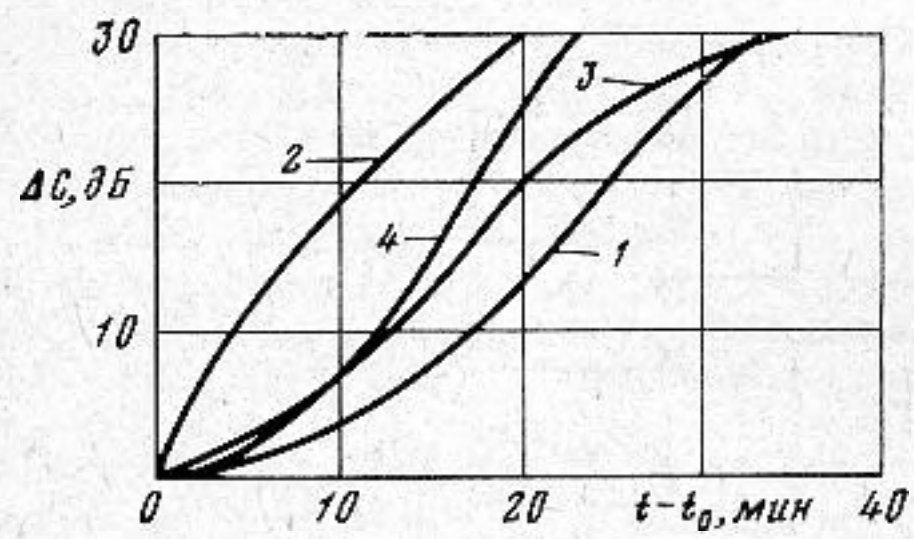
Из графиков фиг. 4, где показана зависимость t_0 от времени T обработки раствора ультразвуком, видно, что существует оптимальное время озвучивания $T_{opt} = 10-12$ мин.

Изменение амплитуды колебаний концентратора в пределах 10–25 мкм не оказывало существенного влияния на процесс, который протекал в условиях развитой кавитации.

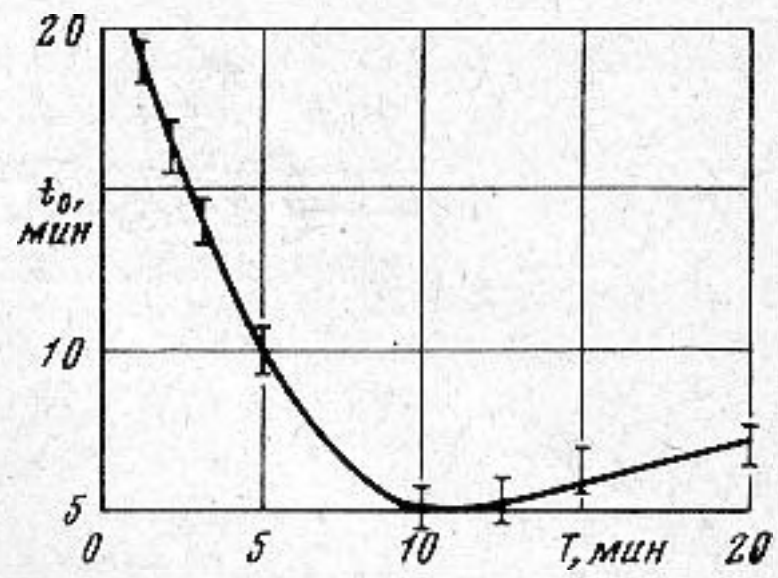
Для выяснения роли кавитации раствор обрабатывался ультразвуком в течение 12 мин в докавитационном режиме на частотах 2400, 800 и 20 кГц. В этих опытах коагуляция частиц не происходила, что позволяет сделать вывод о необходимости наличия развитой кавитации в растворе. Этот вывод подтверждается также экспериментом, в котором 1,5 л раствора обрабатывалось ультразвуком в режиме развитой

кавитации с помощью цилиндрического магнитострикционного излучателя. В опыте были получены такие же результаты, как и при обработке 100 мл раствора.

Анализ полученных результатов показывает, что механизм коагуляции исследованной коллоидной системы отличается от описанных ранее механизмов. Так, коагуляцию рениевого порошка нельзя объяснить повышением местной концентрации частиц [1], так как обработка проводилась в кавитационном режиме в отсутствие стоячих волн. Концепция увеличения локальной концентрации частиц вблизи кавитационного пузырька [3] также неприменима в данном случае, поскольку под действием ультразвука наблюдалось только нарушение агрегативной устойчивости системы.



Фиг. 3. Зависимость изменения концентрации раствора от времени в процессе осаждения



Фиг. 4. Зависимость времени седиментационного равновесия от времени озвучивания раствора

Сдвиг динамического равновесия в сторону коагуляции под действием ультразвуковой кавитации можно, по-видимому, объяснить тем, что под действием возникающих при захлопывании пузырьков ударных волн происходит механическое разрушение сольватных оболочек и отрыв ионов неподвижного слоя, что в свою очередь приводит к нарушению распределения заряда в коллоидной системе. Кроме того, в результате действия ударных волн в водных растворах различных веществ может происходить расщепление молекул на ионы H^+ и OH^- [4], и в растворе образуется избыток свободных ионов, что приводит к понижению дзета-потенциала, как и в случае добавления электролита в раствор.

Существование оптимального времени озвучивания можно объяснить следующим образом: при длительном воздействии кавитации в растворе образуется настолько большой избыток свободных ионов, что снова возникает агрегативная устойчивость, препятствующая коагуляции частиц. Это предположение подтверждается также тем, что при уменьшении начальной концентрации раствора или его предварительном отстаивании оптимальное время озвучивания T_{opt} уменьшается одновременно с временем седиментационного равновесия t_0. Явление, аналогичное избыточному ультразвуковому воздействию, наблюдается при химическом способе коагуляции путем добавления электролита в раствор: если малое количество электролита нарушает седиментационное равновесие и приводит к коагуляции, то избыток электролита снова приводит к агрегативной устойчивости.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Söllner K., Bondy C.* The Mechanism of Coagulation by Ultrasonic Waves. Trans. Faraday Soc., 1936, *32*, 616–621.
2. *Писаренко А. П., Поспелова К. А., Яковлев А. Г.* Курс коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1969.
3. *Новицкий Б. Г., Петрушкин В. Д., Чмарова Н. И.* Механизм коагуляции гидрозолей в ультразвуковом поле. Ультразвуковая техника, 1968, 3, 66–67.
4. *Эльпинер И. Е.* Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. М., Физматгиз, 1963, стр. 67–76.

Научно-исследовательский
и проектный институт редкометаллической
промышленности

Поступила
18 декабря 1978 г.