

# ВОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

УДК 628.16; 534-8.004.14

doi: 10.23968/2305-3488.2019.24.4.3-8

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ИЗМЕНЕНИЕ PH ВОДЫ

Викулин П. Д., Викулина В. Б.

## EFFECT OF ULTRASOUND ON PH CHANGE IN WATER

Vikulin P. D., Vikulina V. B.

### Аннотация.

**Введение.** Рассматриваются физико-химические эффекты в воде, возникающие под действием ультразвукового поля на основании теории кавитационного пузырька. Объектом исследования являются ультразвуковые эффекты, а предметом исследований — водная среда. **Методы.** Описывается аппаратура и методика проведения экспериментальных исследований в лабораторных условиях и дается схема экспериментальной установки обработки жидкости в ультразвуковом поле, состоящей из генератора, преобразователя и реактора. **Результаты.** Показано, что химические превращения под воздействием ультразвуковых колебаний происходят в водной среде в режиме кавитации. Описано появление в воде активных радикалов и ионизированных гидратированных электронов с присоединенными нейтральными молекулами воды. Приводятся схемы расщепления воды с образованием активных радикалов, которые могут влиять на изменение pH. Отмечается, что кавитационная полость может служить источником образования промежуточных продуктов с высокой реакционной способностью. Принят к рассмотрению принцип возникновения высоких температур при адиабатическом сжатии кавитационного пузырька. Рассмотрена схема образования кавитационного пузырька в водной среде с растворенными газами. Показано уравнение Френкеля Я. И., определяющее напряженность поля внутри полости пузырька в момент ее образования. Приводятся физические параметры ультразвукового поля для возникновения кавитации в водной среде. Отражен потенциметрический метод определения pH воды. Показаны экспериментальные исследования и выполнен анализ результатов по изменению pH воды ультразвуковым полем.

**Ключевые слова:** ультразвуковая кавитация, активные радикалы, ультразвуковой реактор, магнестрикционный излучатель, потенциметрия, pH.

### Abstract

**Introduction.** The paper deals with physical and chemical effects in water, occurring under the action of the ultrasonic field based on the theory of cavitation bubble dynamics. The scope of the study is an aqueous environment, while ultrasound effects are chosen as the subject of the study. **Methods.** The paper describes equipment and a methodology for conducting experimental studies in a laboratory and suggests a layout of the experimental setup for ultrasonic liquid treatment, consisting of a generator, converter, and reactor. **Results.** It is shown that chemical transformations under the action of ultrasonic vibrations occur in an aqueous environment in the cavitation mode. The authors describe the appearance of active radicals in water as well as ionized hydrated electrons with neutral water molecules attached. They also introduce schemes of water splitting with the formation of active radicals that can change pH. It is noted that a cavitation cavity can serve as a source of intermediate products with high reactivity. The authors consider the principle of high temperatures occurrence during the adiabatic compression of a cavitation bubble. They also review a scheme of cavitation bubble formation in an aqueous environment with dissolved gases. An equation suggested by Ya. I. Frenkel, determining the field intensity in a bubble cavity at the moment of its formation, is shown. Physical parameters of the ultrasonic field for the occurrence of cavitation in an aqueous environment are given. The potentiometric method of water pH measurement is used. The authors also performed experimental studies and analyzed the data on water pH change in the ultrasonic field.

**Keywords:** ultrasonic cavitation, active radicals, ultrasonic reactor, magnetostriction emitter, potentiometry, pH.

### Введение

1. В водной среде под воздействием ультразвукового поля возникают физико-химические

эффекты, связанные с энергией упругих колебаний, что является объектом исследования. Происходит инициирование звукохимических реак-

ций, которые зависят от кавитации [3, 17]. В литературе имеются указания, что данные реакции близки к радиолузу и фотолузу [11, 16].

Авторы Нейпайрас и Нолтинг [11] выдвинули теорию возникновения высоких температур в момент схлопывания кавитационного пузырька в воде, согласованного с его адиабатическим сжатием. Порядок этих температур составляет 10 000 °К, возникает ударная волна с давлением  $10^4$  атм [5]. В условиях высоких температур в полости пузырька, наполненного растворенным газом, происходит электризация с образованием атомарного кислорода и водорода, свободных активных радикалов, диссоциированных и ионизированных молекул [12]. Кроме того, в водной среде при кавитации образуются промежуточные продукты с высокой активизирующей способностью в скорости физико-химических реакций.

Имеются литературные данные о возникновении на стенках линзообразной полости кавитационного пузырька зарядов противоположного знака [10].

Автор Я. И. Френкель выдвинул теорию об образовании линзообразной полости молекулярных размеров и рассчитал амплитуду давления для разрыва сплошности среды при разрежении [10]. Общеизвестными является теория образования кавитационного пузырька в воде, возникновения зарядов и образования чрезвычайно высокорекреационных элементов. Напряженность поля в момент образования пузырька рассчитывается по формуле

$$E_{\text{п}} = \frac{4\bar{e}}{r_{\text{п}}} \sqrt{N_{\text{п}} \delta_{\text{п}}}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{п}}$  — напряженность поля, В/см;  $\delta_{\text{п}}$  — расстояние между разорвавшимися слоями жидкости, Å;  $N_{\text{п}}$  — число диссоциированных молекул в единице объема;  $r_{\text{п}}$  — радиус кавитационной полости, см;  $\bar{e}$  — заряд электрона, Кл.

При радиусе пузырька  $r_{\text{п}} = 10^{-4}$  см поле имеет напряженность  $E_{\text{п}} = 600$  В/см, а расстояние между схлопывающимися слоями жидкости  $\delta_{\text{п}} = 5$  Å. Это расстояние соответствует кинетическому диаметру молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$ .

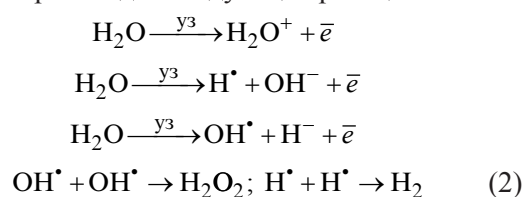
В реальной природной воде имеются диссоциированные молекулы, неорганические включения, растворенные газы, которые являются естественными зародышами образования кавитационных пузырьков. Они приводят к понижению

кавитационной прочности воды на два порядка [10].

2. Кинетика химических реакций в ультразвуковом поле пропорциональна только акустической мощности и не зависит от концентрации растворенных веществ [12].

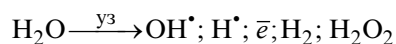
В литературе имеются экспериментально доказанные данные об образовании свободного радикала гидроксила  $\text{OH}^{\bullet}$  и атомарного водорода  $\text{H}^{\bullet}$ , рекомбинация которых под действием кавитации приводит к образованию в воде молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  [9].

Под действием ультразвука в кавитационной полости происходят следующие реакции:



Представленные реакции (2) показывают, что в обработанной ультразвуком воде образуются свободные электроны, активированный атомарный водород, активированные гидроксильные группы, ионы водорода, гидроксильные ионы, ионизированная вода, пироксид водорода [1, 2, 7, 8, 11, 14].

Рекомбинация элементов, полученных с помощью ультразвука в воде, приводит к образованию веществ по следующей схеме:



Из изложенного следует, что необходимо выполнить экспериментальные исследования по влиянию ультразвуковых колебаний на значение рН воды, что является предметом исследования.

#### **Актуальность работы**

Исследования влияния ультразвука на изменение свойств воды, в частности изменение рН в воде, является весьма актуальной проблемой.

Актуальность работы основывается на использовании воздействия ультразвука на вещество, в большинстве случаев связанное с нелинейными эффектами в звуковом поле. Интенсифицируются процессы активации воды с образованием радикалов, что приводит к изменению значений рН, позволяющие расширить научные знания по проблеме очистки природных и сточных вод. В связи с этим возникает практическая потребность в решении задач в водоочистке.

**Цель работы**

Цель работы заключается в получении достоверной информации об изменении значений рН в водной среде под действием ультразвуковой кавитации.

**Задача работы**

Определение параметров ультразвукового поля, продолжительности обработки и влияние на изменение рН воды.

**Методы и материалы**

**Аппаратура и методика проведения экспериментальных исследований**

1. Для определения рН воды использовался потенциометрический метод анализа, основанный на измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между его величиной и концентрацией, точнее, активностью потенциалопределяющего компонента в растворе.

Применялся универсальный иономер марки ЭВ-74 в комплекте со стеклянным электродом типа ЭСЛ-43-07.

Измерение рН воды производилось три раза, каждый раз электроды вынимались и вновь погружались в воду. Погрешность измерения составляет  $\pm 0,01$  рН [4, 6].

2. Использовалась ультразвуковая аппаратура генератор УЗГ-2-4 в комплекте с магнитострикционным преобразователем ультразвуковых колебаний ПМС-6-22 [1, 13].

Приведенные характеристики соответствуют паспортным данным оборудования.

Передача электрического сигнала в механические колебания осуществлялась благодаря преобразователю ПМС-6-22.

*Описание лабораторной установки.*

Генератор УЗГ-2-4 настраивается на заданные параметры: частота колебаний — 22 кГц, интенсивность — 2 Вт/см<sup>2</sup>. Далее осуществляется передача установленных параметров ультразвукового поля на магнитострикционный преобразователь ПМС-6-22, встроенный в ультразвуковой реактор объемом 5,0 л, выполненный из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Положение преобразователя в реакторе определяется направленностью излучения ультразвуковых колебаний и размещением исследуемой воды. В случае выполнения перечисленных условий акустическое излучение осуществлялось снизу вверх. Поверхность воды находилась при атмосферном давлении.

Таблица 1

**Технические характеристики генератора УЗГ-2-4**

№ п/п	Наименование характеристик	Параметры
1	Мощность генератора выходная, кВт	4,5 ± 0,5
2	Напряжение выходное, В	360 ± 80
3	Частота выходная (регулируемая), кГц	16,8 – 23,5
4	Коэффициент полезного действия, %, не менее	75
5	Напряжение питания (трехфазное, с нейтральным проводом), В	360 ± 5%
6	Частота напряжения питания, Гц	50
7	Масса, кг, не более	250
8	Габаритные размеры, мм ( $l \times b \times h$ )	720 × 580 × 1350

Таблица 2

**Основные параметры преобразователя ПМС-6-22**

№ п/п	Наименование характеристик	Параметры
1	Потребляемая мощность, кВт, не более	2,5
2	Напряжение питание, В	360 ± 80
3	Рабочая частота, кГц	22 ± 1,65
4	Масса, не более, кг	11
5	Габаритные размеры, мм	300 × 300 × 191

Схема экспериментальной установки для обработки жидкости в ультразвуковом поле представлена на рис. 1.

**Результаты и обсуждение**

Лабораторные экспериментальные исследования по влиянию ультразвуковых колебаний в кавитационном режиме на изменение рН воды осуществлялись над жидкостью, находящейся в реакторе в состоянии покоя.

Образующиеся в ультразвуковом поле в исследуемой воде пузырьки схлопываются и создают микровзрывы, ударные волны и микропотоки. Движение пузырьков начинается от мембраны преобразователя и продолжается к открытой поверхности жидкости.

**Результаты**

Для исследований рН использовалась исходная вода двух типов:

– артезианская вода из скважины «7ж», пос. Фаустово, Московская область (жесткость

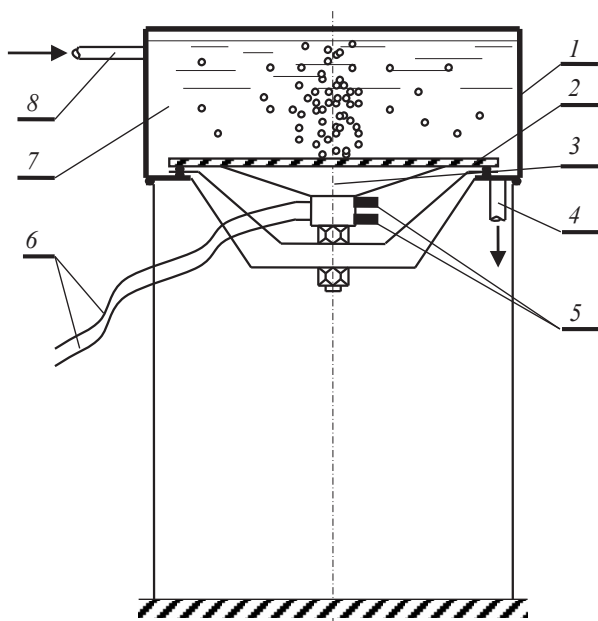


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — реактор из нержавеющей стали марки Х18Н10Т; 2 — мембрана, излучающая ультразвуковые волны снизу вверх; 3 — магнестрикционный преобразователь ПМС-6-22; 4 — сброс воды; 5 — охлаждающая жидкость; 6 — электрическая связь с генератором; 7 — обрабатываемая исходная вода; 8 — подача исходной воды

общая 16,6 мг-экв/л; жесткость карбонатная 4,8 мг-экв/л; содержание  $\text{Ca}^{+2}$  7,7 мг/л; содержание  $\text{Mg}^{+2}$  8,9 мг/л; рН 7,8; сульфаты 576 мг/л; хлориды 12,0 мг/л);

– водопроводная вода города Москвы (жесткость общая 4,6 мг-экв/л; содержание  $\text{Ca}^{+2}$  2,7 мг/л; содержание  $\text{Mg}^{+2}$  3,2 мг/л; рН 5,9).

Продолжительность ультразвуковой обработки воды составляла 30 с, 60 с, 120 с и 300 с.

Пробы воды для анализа отбирали из трех точек реактора при каждом времени озвучивания. Каждая экспозиция повторялась три раза.

Затем определяли рН воды каждой пробы потенциометрическим методом с помощью иономеров марки ЭВ-74.

Результаты полученных среднеарифметических значений рН воды помещены в табл. 3.

На рис. 2 построены графики изменения рН в зависимости от времени экспозиции.

Начальное значение рН природной артезианской воды составляло 7,8, а водопроводной — 5,9.

При озвучивании с частотой 22 кГц наблюдалось изменение водородного показателя с 7,8 до

8,75 (артезианская вода) и с 5,9 до 6,3 (водопроводная вода).

Экспериментальные точки на графике даны как среднеарифметическое значение.

На данном рисунке представлены также изменения значения рН воды по литературным данным [7, 14, 15].

Изменение значения рН являются достоверными показателями физико-химических изменений, происходящих при озвучивании воды.

Как видно из графика, изменение значения рН воды после продолжительности ультразвуковой обработки в 30 с в сторону увеличения растет незначительно.

Из графика видно, что частота ультразвука влияет на изменение рН.

Увеличение значения рН воды происходит при ультразвуковой обработке с частотой в 22 кГц.

Уменьшение значения рН воды происходит при ультразвуковой обработке с частотой в 1 МГц.

При ультразвуковой обработке с частотой в 8 кГц значение рН воды не изменяется.

Выводы:

1. Полученные экспериментальные данные подтверждают, что ультразвук влияет на изменение рН воды.

2. Изменения рН воды зависят от частоты ультразвуковых колебаний.

**Заключение**

1. Из литературных источников известно, что в ультразвуковом поле в режиме кавитации в воде образуются активные радикалы, которые влияют на изменения рН воды.

2. В зависимости от частоты ультразвуковых колебаний в воде образуются гидроксильные радикалы  $\text{OH}^\bullet$  (22 кГц) — рН воды увеличивается или атомарный водород  $\text{H}^\bullet$  (1 МГц) — рН воды уменьшается.

3. Проведенные экспериментальные исследования позволяют использовать ультразвуковой метод обработки воды для интенсификации процессов водоочистки.

Таблица 3

Экспериментальные данные

№ п/п	Обозначение проб	Исходная вода	Частота озвучивания	Время озвучивания $t$ , с	pH воды
1	<i>a</i>	Артезианская вода	22 кГц	0	7,80
2				30	8,55
3				60	8,63
4				120	8,70
5				300	8,75
6	<i>b</i>	Водопроводная вода	22 кГц	0	5,90
7				30	6,22
8				60	6,30
9				120	6,30
10				300	6,30
11	<i>c.</i>	Водопроводная вода	22 кГц	0	5,70
12				300	6,30
13	<i>d.</i>	Водопроводная вода	8 кГц	0	5,90
14				300	5,90
15	<i>e.</i>	Водопроводная вода	1 МГц	0	5,90
16				300	4,90

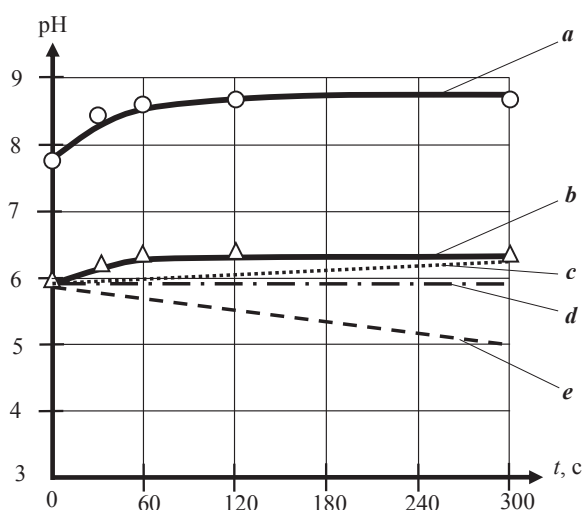


Рис. 2. Изменения значения pH воды в зависимости от времени озвучивания: *a* — артезианская вода; *b* — водопроводная вода; *c* — частота 22 кГц; *d* — частота 8 кГц; *e* — частота 1 МГц; *c, d, e* — по литературным данным

Литература

1. Агранат, Б. А., Дубровин, М. Н., Хавский, Н. Н. и Эскин, Г. И. (1987). Основы физики и техники ультразвука. М.: Высшая школа, 352 с.  
 2. Багров, В. В., Графов, Д. Ю., Десятов, А. В., Кручинина, Н. Е., Кутербек, К. А., Нурахметов, Т. Н. и Якушин, Р.В. (2013). Возможность интенсификации окислительно-восстановительных процессов при очистке воды за счет использования эффекта кавитации. Вода: химия и экология, № 12 (65), сс. 35–37.

3. Викулин, П. Д. (2004). Физико-химические проявления акустического поля в технологиях кондиционирования воды. М.: АСВ, 251 с.  
 4. Викулина, В. Б. и Викулин, П. Д. (2016). Использование ультразвука при коагуляции. Промышленное и гражданское строительство, № 10, сс. 116–119.  
 5. Голямина, И. П. (ред.) (1979). Ультразвук. Маленькая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 400 с.  
 6. Зефирова, Н. С. (ред.) (1995). Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Большая Российская энциклопедия, 639 с.  
 7. Зубрилов, С. П. (1975). Физико-химические аспекты ультразвуковой активации вяжущих материалов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Ленинград: ЛТИ им. Ленсовета.  
 8. Зубрилов, С. П. (2018). Микрозагрязнители в питьевой воде городов. Вода и экология: проблемы и решения, № 3, сс. 9–18. DOI: 10.23968/2305–3488.2018.20.3.9–18.  
 9. Калоюкова, Е. Н. и Петрова, Л. В. (2004). Химия воды: учебное пособие. Ульяновск: УлГТУ, 48 с.  
 10. Розенберг, Л. Д. (ред.) (1967). Физика и техника мощного ультразвука. Книга. 1. Источники мощного ультразвука. М.: Наука, 379 с.  
 11. Сиротюк, М. Г. (2008). Акустическая кавитация. М.: Наука, 271 с.  
 12. Хилл, К., Бэмбер, Дж. и тер Хаар, Г. (ред.) (2008). Ультразвук в медицине. Физические основы применения. 2-е изд. Пер. с англ. М.: Физматлит, 544 с.  
 13. Хмелев, В. Н., Шалунов, А. В. и Шалунова, А. В. (2010) Ультразвуковое распыление жидкостей: монография. Бийск: Издательство АГТУ, 250 с.  
 14. Эльпинер, И. Е. (1973). Биофизика ультразвука. М.: Наука, 384 с.  
 15. Laugier, F., Andriantsiferana, C., Wilhelm, A. M. and Delmas, H. (2008) Ultrasound in gas–liquid systems: Effects on



solubility and mass transfer. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 15, Issue 6, pp. 965–972. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2008.03.003.

16. Margulis, M. A. (2000). Sonoluminescence. *Physics-Usppekhi*, Vol. 43, Issue 3, pp. 259–282. DOI: 10.1070/PU2000v043n03ABEH000455.

17. Zhou, Y., Zhai, L., Simmons, R. and Zhong, P. (2006). Measurement of high intensity focused ultrasound fields by a fiber optic probe hydrophone. *The Journal of the Acoustical Society of America*, Vol. 120, Issue 2. pp. 676–685. DOI: 10.1121/1.2214131.

#### References

1. Agranat, B. A., Dubrovin, M. N., Khavskii, N. N. and Eskin, G. I. (1987). *Fundamentals of ultrasound physics and technology*. Moscow: Vysshaya Shkola, 352 p.

2. Bagrov, V. V., Grafov, D. Yu., Desyatov, A. V., Kruchinina, N. E., Kuterbekov, K. A., Nurachmetov, T. N. and Yakushin, R. V. (2013). Possibility of intensification of oxidation-reduction processes during water treatment using cavitation. *Water: Chemistry and Ecology*, No. 12 (65), pp. 35–37.

3. Vikulin, P. D. (2004). Physical and chemical effects of acoustic field in water conditioning technologies. Moscow: ASV, 251 p.

4. Vikulina, V. B. and Vikulin, P. D. (2016). The use of ultrasound within coagulation process. *Industrial and Civil Engineering*, No. 10, pp. 116–119.

5. Golyamina, I. P. (ed.) (1979). *Ultrasound*. Small encyclopedia. Moscow: Sovetskaya Entsiklopediya, 400 p.

6. Zefirov, N. S. (ed.) (1995). *Chemical encyclopedia*. Vol. 4. Moscow: Bolshaya Rossiyskaya Entsiklopediya, 639 p.

7. Zubrilov, S. P. (1975) Physical and chemical aspects of ultrasonic activation of binding materials. Author's abstract of DSc Thesis in Engineering. Leningrad: Lensovet Leningrad Technological Institute.

8. Zubrilov, S. P. (2018). Micropollutants in city's drinking water supply. *Water and Ecology*, No. 3, pp. 9–18. DOI: 10.23968/2305–3488.2018.20.3.9–18.

9. Kalykova, E. N. and Petrova, L. V. (2004). *Chemistry of water: study guide*. Ulyanovsk: Ulyanovsk State Technical University, 48 p.

10. Rozenberg, L. D. (ed.) (1967). *Physics and engineering of powerful ultrasound*. Book 1. Sources of powerful ultrasound. Moscow: Nauka, 379 p.

11. Sirotyuk, M. G. (2008). *Acoustic cavitation*. Moscow: Nauka, 271 p.

12. Hill, C. R., Bamber, J. C. and ter Haar, G. R. (eds.) (2008). *Physical principles for medical ultrasonics*. Translated from English. 2<sup>nd</sup> edition. Moscow: Fizmatlit, 544 p.

13. Khmelev, V. N., Shalunov, A. V. and Shalunova, A. V. (2010) *Ultrasonic nebulization of liquids*. Monograph. Biysk: Publishing House of Polzunov Altai State Technical University, 250 p.

14. Elpiner, I. E. (1973). *Biophysics of ultrasound*. Moscow: Nauka, 384 p.

15. Laugier, F., Andriantsiferana, C., Wilhelm, A. M. and Delmas, H. (2008) *Ultrasound in gas-liquid systems: Effects on solubility and mass transfer*. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 15, Issue 6, pp. 965–972. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2008.03.003.

16. Margulis, M. A. (2000). Sonoluminescence. *Physics-Usppekhi*, Vol. 43, Issue 3, pp. 259–282. DOI: 10.1070/PU2000v043n03ABEH000455.

17. Zhou, Y., Zhai, L., Simmons, R. and Zhong, P. (2006). Measurement of high intensity focused ultrasound fields by a fiber optic probe hydrophone. *The Journal of the Acoustic Society of America*, Vol. 120, Issue 2. pp. 676–685. DOI: 10.1121/1.2214131.

#### Авторы

**Викунин Павел Дмитриевич**, канд. техн. наук, доцент. Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

E-mail: vikulinp@yandex.ru

**Викулina Вера Борисовна**, канд. техн. наук, доцент. Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

E-mail: vikulinp@yandex.ru

#### Authors

**Vikulin Pavel Dmitrievich**, PhD in Engineering, Associate Professor

National Research Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGSU), Moscow, Russia

E-mail: vikulinp@yandex.ru

**Vikulina Vera Borisovna**, PhD in Engineering, Associate Professor

National Research Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGSU), Moscow, Russia

E-mail: vikulinp@yandex.ru