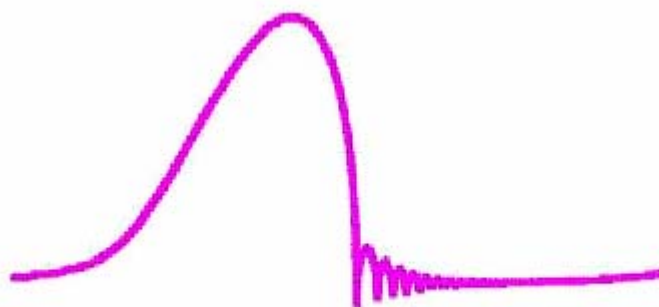




Πολυτεχνείο Κρήτης

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



SONOCHEMISTRY

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ
ΦΡΟΝΤΙΣΤΗ ΖΑΧΑΡΙΑ

ΘΕΜΑ:

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΣΤΗΝ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ :
ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:
ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ
ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ
ΨΥΛΛΑΚΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Θα ήθελα σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή της διπλωματικής αυτής εργασίας Δρ..Διονύσιο Μαντζαβίνο για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε κατά την διάρκεια εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας καθώς και για την βοήθεια του στην εισαγωγή μου στην χημεία των υπερήχων .Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω και τους καθηγητές κ. Νικόλαο Καλογεράκη και κ. Ψυλλάκη Ελευθερία για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου αλλά και στους φίλους μου που μου συμπαραστάθηκαν κατά την διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Εισαγωγή	9
1.1.2 Φυσικά και χημικά αποτελέσματα υπερήχων	11
1.2 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	12
1.3 Η θεωρία «καυτού» σημείου	14
1.4 Τύποι αντιδραστήρων εφαρμογών υπερήχων	18
1.5 Περιβαλλοντικές εφαρμογές των υπερήχων	19
1.6 Φωτοβολία Υπερήχων (SONOLUMINESCENCE).....	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – Η ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΦΥΣΑΛΙΔΑΣ

2.1 Η Δυναμική της φουσαλίδας (BUBBLE DYNAMICS).....	24
2.2 Η εξίσωση RAYLEIGH –PLESSET (RPE)	25
2.3 Η αριθμητική επίλυση της εξίσωσης RAYLEIGH-PLESSET.....	28
2.3 Η ρουτίνα ODE45	30
2.4 Σταθερή σπηλαίωση	32
2.5 Ασταθής σπηλαίωση	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΗΣ RPE

3.1 Ιξώδες.....	39
3.2 Επιφανειακή Τάση	41
3.3 Τάση Ατμών	43
3.4.Η επίδραση της θερμοκρασίας	45
3.5 Παρουσία και φύση του διαλυμένου αερίου	48
3.6 Ο λόγος των ειδικών θερμοτήτων & οι βαθμοί ελευθερίας	49
3.7 Θεωρητικός υπολογισμός της μέγιστης θερμοκρασίας	52
3.8 Θεωρητικός υπολογισμός της μέγιστης πίεσης	55
3.9 Διαφορά της μέγιστης θερμοκρασίας από την μετρήσιμη.....	56

3.10 Η επίδραση της έντασης των υπερήχων.....	57
3.10.1 Η περίπτωση των πολύ μεγάλων εντάσεων υπερήχων	60
3.11 Η επίδραση της συχνότητας των υπερήχων.....	61
3.11.2 Η περίπτωση των συστημάτων με πολλαπλούς μετατροπείς	63
3.12 Η αρχική τιμή της φυσαλίδας (R ₀)	66
3.13 Η πυκνότητα και η ταχύτητα του ήχου	69
3.14 Ανάλυση Ευαισθησίας	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΣΧΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
4.1 Η πίεση κατά την κατάρρευση – Η σχέση του GOGATE	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΕΝΟΣ ΕΜΠΕΙΡΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	
5.1 Παραδοχή Σταθεράς Ψευδό-πρώτης τάξης	78
5.2 Υπολογισμός της σταθεράς Πυρόλυσης	82
5.3 Η Επίδραση της συχνότητας στην παραγωγή ελευθέρων ριζών	85
5.4 Επίδραση της μεταβολής της συχνότητας των υπερήχων στην πυρόλυση.....	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	
6.1 Η περίπτωση των πτητικών οργανικών	90
6.2 Η περίπτωση των μη πτητικών οργανικών	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	
7.1 Συμπεράσματα	94
7.3 Προτάσεις	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ:	
Παράρτημα Ι :Κίνηση του τοιχώματος της φυσαλίδας	96
Παράρτημα ΙΙ :Μέγιστη θερμοκρασία και πίεση φυσαλίδας	99
Παράρτημα ΙΙΙ Η Ακτίνα Συντονισμού	102
Παράρτημα ΙV: Υπολογισμός του λόγου ειδικών θερμοτήτων σε μίγμα αερίων	105

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Οι υπέρηχοι και άλλες μορφές ενέργειας.	9
Σχήμα 1.2 Κατηγοριοποίηση υπερήχων ανάλογε με την συχνότητα	10
Σχήμα 1.3 Φυσικά και χημικά αποτελέσματα υπερήχων υψηλής έντασης.....	11
Σχήμα 1.4 Σύγκριση των θεωριών της χημείας υπερήχων	13
Σχήμα 1.5 Η κίνηση της φυσαλίδας σε εφαρμοσμένο ακουστικό πεδίο	13
Σχήμα 1.6 Η φυσαλίδα σπηλαιώσης	16
Σχήμα 1.7 Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσα στην φυσαλίδα	17
Σχήμα 1.8 Τύποι αντιδραστήρων εφαρμογής υπερήχων	18
Σχήμα 1.9 Φωτοβολία υπερήχων	23
Σχήμα 2.1 Σύγκριση του αλγόριθμου ODE45 με άλλους αλγορίθμους.....	30

ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

2.4.1 Σταθερή Σπηλαίωση	33
2.4.2 Σταθερή Σπηλαίωση (Πολλές περίοδοι ταλάντωσης).....	34
2.4.3 Σταθερή Σπηλαίωση – Διάγραμμα φάσης	35
2.5 Ασταθής Σπηλαίωση	37
2.5.1 Ασταθής Σπηλαίωση – Διάγραμμα Φάσης	38
3.1.1 Ιξώδες- Μεταβολή με την θερμοκρασία	39
3.1.2 Μεταβολή της ακτίνας της φυσαλίδας με το ιξώδες	40
3.2.1 Επιφανειακή τάση - Μεταβολή με την θερμοκρασία	41
3.2.2 Μεταβολή της ακτίνας της φυσαλίδας με την επιφανειακή τάση	42
3.3.1 Τάση ατμών- Μεταβολή με την θερμοκρασία	43
3.3.2 Μεταβολή της ακτίνας της φυσαλίδας με την τάση ατμών	44
3.4.1 Μεταβολή της ακτίνας της φυσαλίδας με την θερμοκρασία	46
3.4.2 Μεταβολή της μέγιστης θερμοκρασίας με την θερμοκρασία περιβάλλοντος.	47
3.6.1 Μεταβολή της ακτίνας της φυσαλίδας με το λόγο θερμοτήτων	51
3.7.1 Θεωρητικός υπολογισμός της μέγιστης θερμοκρασίας και ιδανικά αέρια	52
3.7.2 Θεωρητικός υπολογισμός της μέγιστης θερμοκρασίας και Οξυγόνο	53
3.7.3 Θεωρητικός υπολογισμός της μέγιστης θερμοκρασίας και Αργον	53
3.7.4 Θεωρητικός υπολογισμός της μέγιστης θερμοκρασία για διαφορετικά αέρια αλλά και εντάσεις υπερήχων	54
3.8.1 Θεωρητικός υπολογισμός της μέγιστης πίεσης και ιδανικά αέρια	55
3.8.1 Θεωρητικός υπολογισμός της μέγιστης πίεσης και πραγματικά αέρια	55
3.10.1.1 Η μοντελοποίηση του εφαρμοσμένου ακουστικού πεδίου	58
3.10.1.2 Μεταβολή της ακουστικής πίεσης με την ένταση των υπερήχων.....	58
3.10.1.3 Μεταβολή της ακτίνας της φυσαλίδας με την ένταση των υπερήχων.....	59
3.10.1.4 Μεταβολή της ακτίνας της φυσαλίδας για μεγάλες εντάσεις	60
3.10.2 Μεταβολή της ακτίνας της φυσαλίδας με την συχνότητα των υπερήχων	62
3.11.1 Μεταβολή της ακτίνας της φυσαλίδας με την συχνότητα των υπερήχων - η περίπτωση των αντιδραστήρων δύο συχνοτήτων	65

3.12.1 Μεταβολή της ακτίνας της φυσαλίδας με την αρχική τιμή της μικροφυσαλίδας	67
3.12.2 Μεταβολή του λόγου R_{max}/R_0 με την αρχική τιμή της μικροφυσαλίδας	68
3.13.1 Μεταβολή της ταχύτητας του ήχου με την θερμοκρασία	69
4.1.1 Η μεταβολή της Μέγιστης πίεσης με την συχνότητα	74
4.1.2 Η μεταβολή της Μέγιστης πίεσης με την ένταση των υπερήχων	75
4.1.3 Η μεταβολή της Μέγιστης πίεσης με την ένταση των υπερήχων	76
5.3 Επίδραση της μεταβολής της συχνότητας στην παραγωγή ελευθέρων ριζών...	85
5.3.2 Η διάσπαση της φαινόλης για διάφορες συχνότητες	86
5.4.1 Η διάσπαση του CCl_4 για διάφορες συχνότητες	87
5.4.2 Η διάσπαση του CCl_4 για διάφορες εντάσεις	89
5.4.3 Η διάσπαση του CCl_4 για διάφορα αέρια	90
5.4.4 Η διάσπαση του CCl_4 με την θερμοκρασία	91
5.4.5 Η διάσπαση του CCl_4 συμπεριλαμβανομένης της οξείδωσης	91
5.4.6 Η εξάρτηση των σταθερών από την παράμετρο n	93

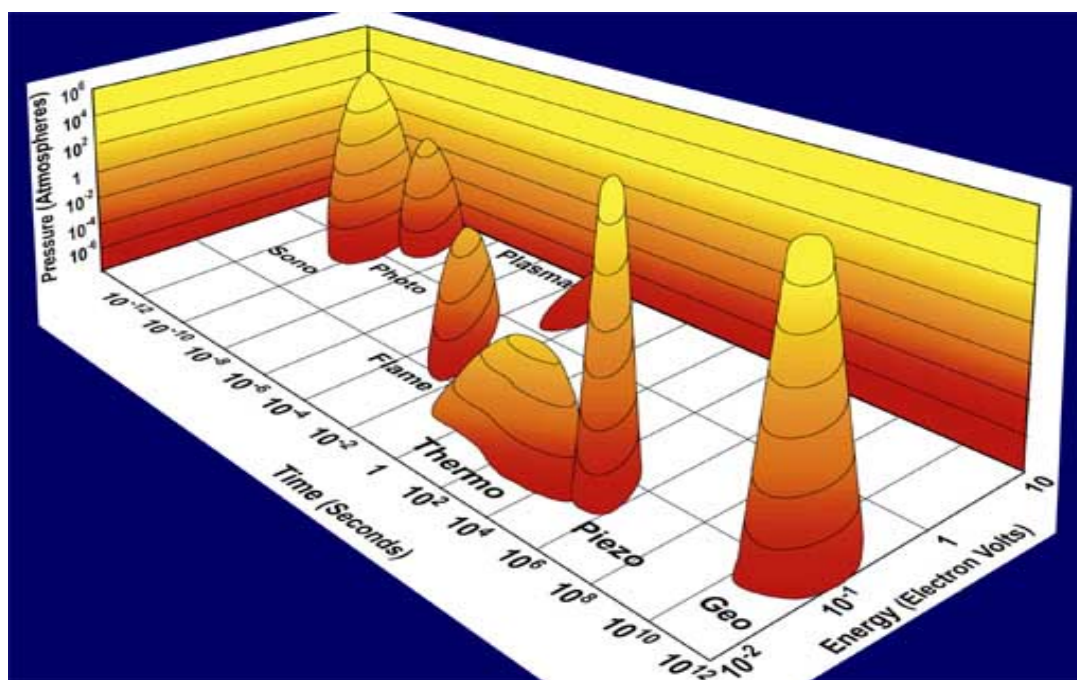
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία αυτή χωρίζεται σε δύο κομμάτια. Στο πρώτο μέσω της αριθμητικής επίλυσης της εξίσωσης Rayleigh Plesset αλλά και με την βοήθεια άλλων σχέσεων που έχουν προκύψει πειραματικά από την βιβλιογραφία γίνεται μια προσπάθεια να διερευνηθεί ο ρόλος των διαφόρων φυσικοχημικών κυρίως αλλά όχι μόνο παραμέτρων (πχ Ιξώδες, επιφανειακή τάση, Θερμοκρασία αλλά και Ένταση και συχνότητα των υπερήχων) στην δημιουργία, την ταλάντωση και στην κατάρρευση των φυσαλίδων που προέρχονται από την ακουστική σπηλαίωση. Στο δεύτερο μέρος γίνεται μία προσπάθεια να συνδυάσουμε τα χημικά αποτελέσματα που προκύπτουν από την χρήση των υπερήχων με το φυσικό μέρος της διεργασίας το οποίο μελετήσαμε στο πρώτο κομμάτι της παρούσας εργασίας. Προτείνουμε λοιπόν ένα εμπειρικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη του ρυθμού της διάσπασης οργανικών ουσιών συναρτήσει μετρήσιμων μεγεθών όπως η αρχική συγκέντρωση των οργανικών, η θερμοκρασία και η ένταση των υπερήχων

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αποικοδόμηση ενώσεων με την χρήση των υπερήχων ανήκει στις εξελιγμένες τεχνικές οξείδωσης (advanced oxidation processed- AOP) η καταστροφή ή η ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων σε αυτού του είδους τις διεργασίες βασίζεται στην οξειδωτική αποικοδόμηση με «επίθεση» ελευθέρων ριζών και πιο συγκεκριμένα της ρίζας του υδροξυλίου που είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο (OH)

Στο παρακάτω σχήμα βλέπουμε τις ακραίες συνθήκες που επιτυγχάνουμε με την χημείας των υπερήχων σε σχέση με άλλες μορφές ενέργειας [1]

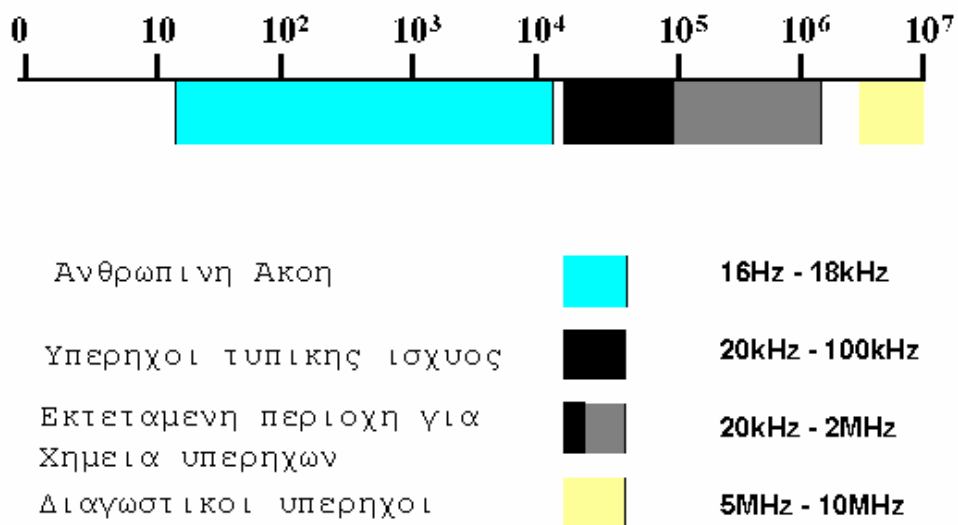


Σχήμα 1.1 Οι υπέρηχοι και άλλες μορφές ενέργειας

Υπέρηχος ορίζεται κάθε ήχος με συχνότητα μεγαλύτερη από την μέγιστη συχνότητα που το ανθρώπινο αυτί μπορεί να αντιδρά

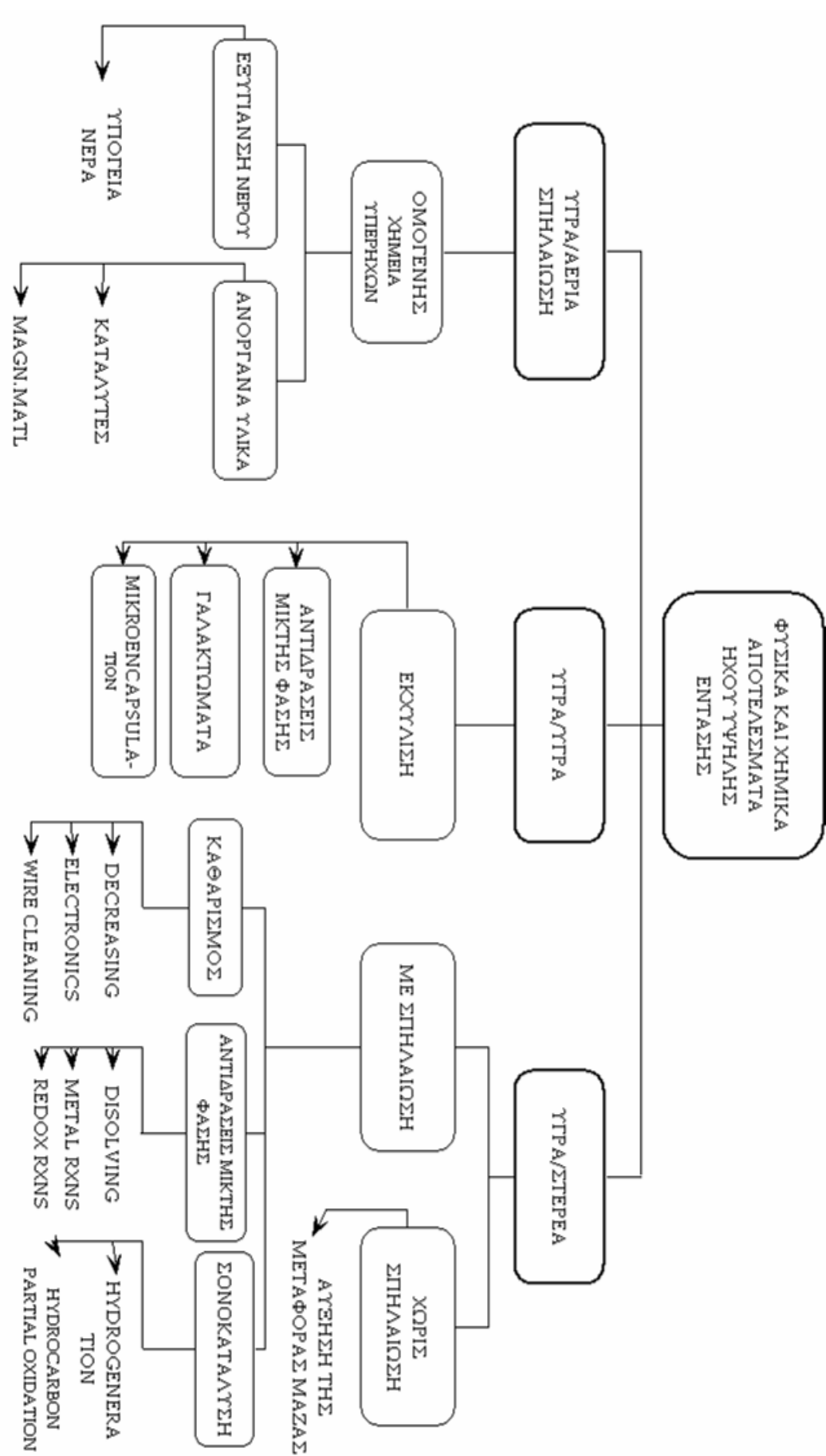
Οι υπέρηχοι με βάση τις εφαρμογές τους και την συχνότητα τους χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- 1.Υπέρηχοι χαμηλής συχνότητας (Συμβατικής ισχύος) (20-100 KHz)
- 2.Μεσαίας συχνότητας (Υπέρηχοι χημικών αντιδράσεων) (100 KHz-2MHz)
- 3.Υψηλής συχνότητας (Διαγνωστικοί υπέρηχοι) (2 -10 MHz)



Σχήμα 1.2 Κατηγοριοποίηση υπερήχων ανάλογα με την συχνότητα

Στο σχήμα που ακολουθεί γίνεται μία σύνοψη των φυσικών και χημικών αποτελεσμάτων των ηχητικών κυμάτων υψηλής έντασης [1]



Σχήμα 1.3 Φυσικά και χημικά αποτελέσματα υπερήχων υψηλής έντασης

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Μέχρι τώρα τέσσερις θεωρίες έχουν προταθεί για να εξηγήσουν τα αποτελέσματα της χημείας υπερήχων: [2]

1. Hot spot theory

2. Electrical theory

3. Plasma discharge theory

4. Supercritical theory

Από αυτές έχουμε οδηγηθεί στην πρόταση αρκετών μοντέλων για τις αντιδράσεις : Πυρολυτική αποδόμηση ,οξείδωση με ρίζες OH ,χημεία πλάσματος καθώς και υπερκρίσιμη οξείδωση του νερού

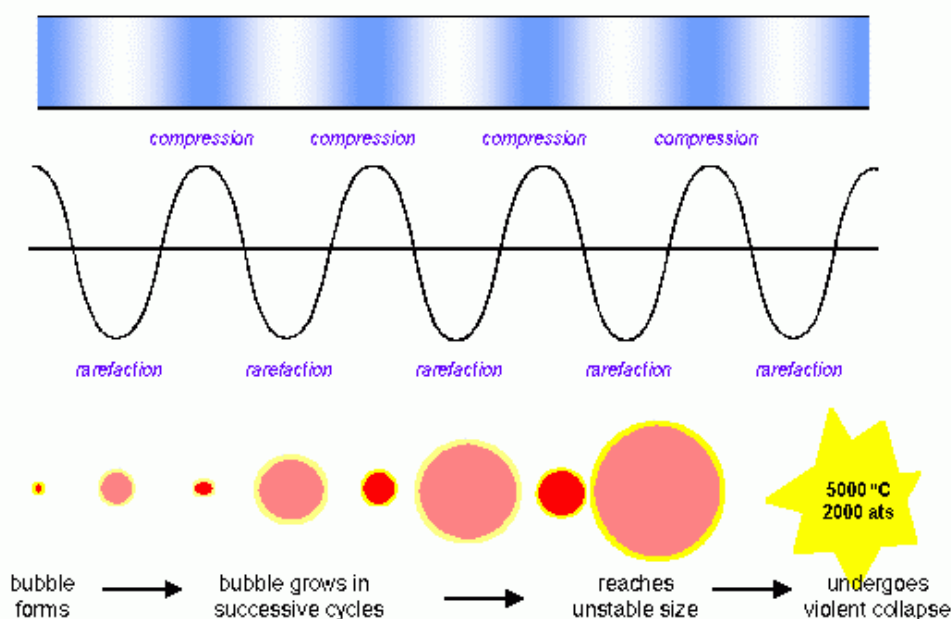
Η θεωρία καυτού σημείου (Hot spot theory) προτείνει ότι έχουμε πιέσεις χιλιάδων ατμοσφαιρών (μέχρι 1000) και θερμοκρασία περίπου 5000 K ως αποτέλεσμα της βίαιης κατάρρευσης της φυσαλίδας (αδιαβατική).Οί Margulis and Lepoint [3]υποστηρίζουν ότι οι ακραίες συνθήκες σχετίζονται με τον θρυμματισμό των σπηλαίων οφείλονται στην ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Η ηλεκτρική θεωρία που έχει προταθεί από τον Margulis [3] προτείνει ότι κατά την διάρκεια του σχηματισμού αλλά και της κατάρρευσης των φυσαλίδων τεράστια ηλεκτρικά πεδία δημιουργούνται και αυτά είναι αρκετά ισχυρά ώστε να οδηγήσουν σε θραύση των δεσμών Η *plasma theory* των Lepoint and Mullie [2]επίσης προτείνει ότι οι ακραίες συνθήκες σχετίζονται με την κατάρρευση του σπηλαίου δημιουργούνται λόγω των έντονων ηλεκτρικών πεδίων και οτι φαίνεται να μην περιλαμβάνεται μία πραγματική έκρηξη της φυσαλίδας,

Τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να αμφισβητείται η Hot Spot theory σαν επαρκής εξήγηση για τα φαινόμενα που επακολουθούν την έκθεση σε υπερήχους και έχει αρχίσει να «κερδίζει» υποστηρικτές η Electrical theory .Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα φαινόμενα που «εξηγούν» διάφορες θεωρίες που έχουν προταθεί [4]

Comparison of models with experimental data

Problem to solve	Hot spot	Electrical	No-cavity	Chemical
1. Low frequency:				
1) Cavity formation	+ ^a	x ^b	+/- ^c	+
2) Degassing	+	x	+/-	+
* first order reaction	+	x	+	+
3) Sedimentation	+	x	+	+
2. High frequency:				
1) Radical formation	+	+	x	+
2) t°C up to 1000	- ^d	+	+/-	+
3) Sonoluminescence	+	+	x	+
4) Sonolysis	+	+	x	+
5) Put out of sonoluminescence by:				
a) oxygen	+	+/-	x	+
b) inert gases	+	+/-	x	+
c) carbon dioxide	+	+/-	x	+
d) hydrocarbons	+/-	+/-	x	+
6) Peroxide formation	-	+	x	+
7) Steric specifics	+/-	+/-	x	+

Σχήμα 1.4 Σύγκριση των θεωριών της χημείας υπερήχων



Σχήμα 1.5 Η κίνηση της φυσαλίδας σε εφαρμοσμένο ακουστικό πεδίο

1.3 Η ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΥΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ:

Γενικά οι περισσότερες μελέτες στην περιβαλλοντική χημεία υπέρηχων υιοθετούν την θεωρία καυτού σημείου (Hot spot theory) για να εξηγήσουν τα πειραματικά αποτελέσματα. Αυτή η θεωρία υποστηρίζει ότι η υπέρηχο-χημική αντίδραση είναι μια ετερογενή αντίδραση στην οποία αντιδρώντα είδη και θερμότητα παράγονται από έναν καλά καθορισμένο μικροαντιδραστήρα :Την φυσαλίδα της σπηλαίωσης. Στην δομή της του hot spot μοντέλου όπως φαίνεται και στο σχήμα ,τρεις περιοχές όπου λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις σημειώνονται.

1.*Το εσωτερικό της φυσαλίδας*

2.*Η διεπιφάνεια αερίου υγρού*

3..*Ο κύριος όγκος του διαλύματος*

Οι αντιδράσεις που συνδέονται με τις ελεύθερες ρίζες μπορεί να πραγματοποιηθούν μέσα στην φυσαλίδα ,στην διεπιφάνεια του σπηλαίου είτε στο υγρό που την περιβάλλει. Στο κέντρο της φυσαλίδας πολύ ακραίες συνθήκες που δημιουργούνται κατά την κατάρρευση προκαλούν σπάσιμο των δεσμών και/ή την διάσπαση του νερού και άλλων ατμών και αερίων, οδηγώντας έτσι στον σχηματισμό ελευθέρων ριζών ή στον σχηματισμό άλλων διεγερμένων ειδών .Ο διαλύτης αλλά και το υπόστρωμα υφίστανται σπάσιμο των δεσμών και παράγουν «ενεργά» είδη .Οι υψηλές θερμοκρασίες αλλά και οι πιέσεις που δημιουργούνται κατά την διάρκεια του φαινομένου της σπηλαίωσης παρέχουν την ενέργεια ενεργοποίησης που είναι απαραίτητη για το σπάσιμο των δεσμών .Οι ελεύθερες ρίζες που παράγονται είτε αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν νέα μόρια ή ρίζες , ή διαχέονται στον κύριο όγκο του διαλύματος και δρουν ως οξειδωτικά. [2]

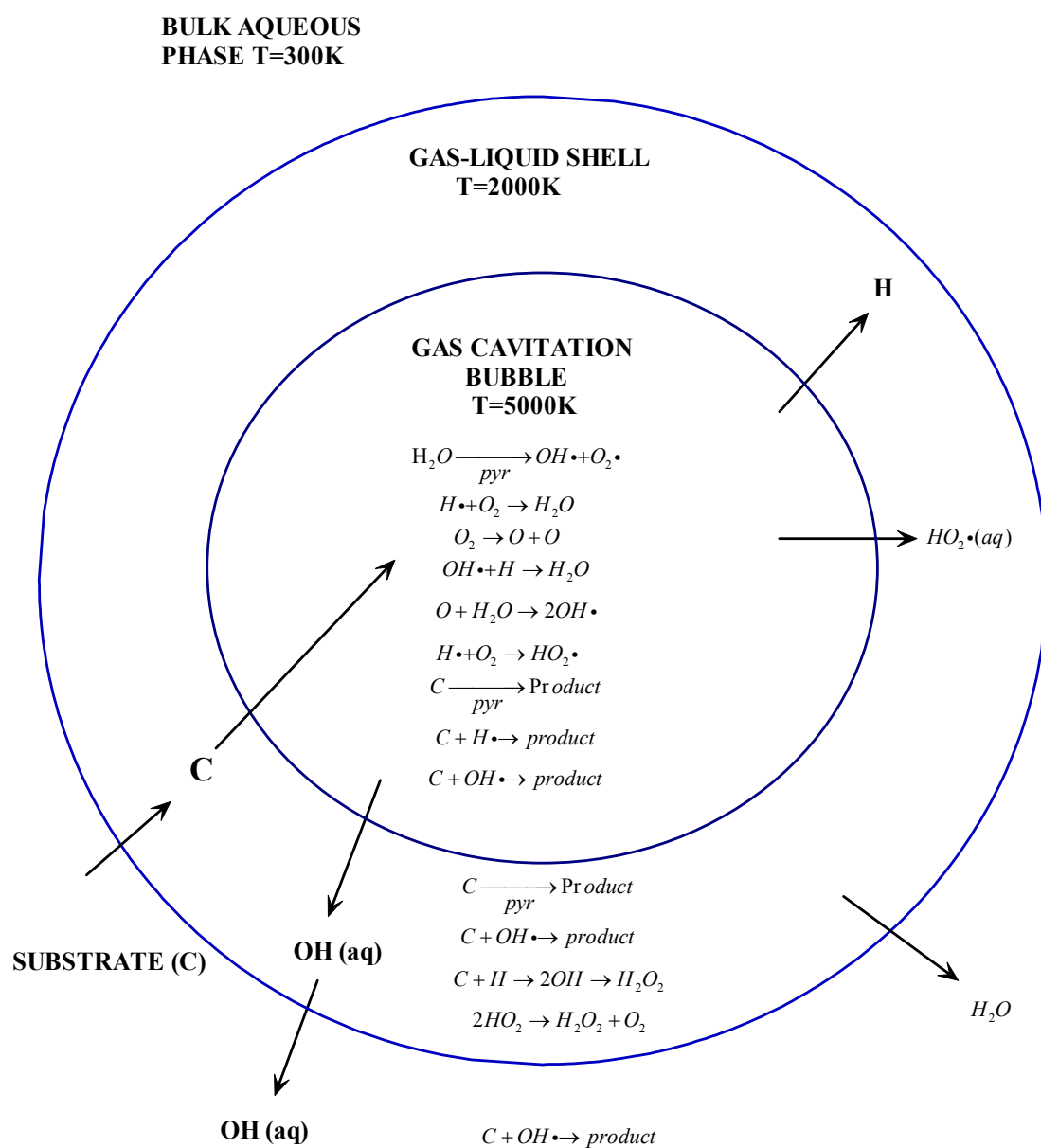
Η δεύτερη περιοχή που πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις είναι η υγρή διεπιφάνεια που περικυκλώνει την εκρηγνύομενη κοιλότητα .Σε αυτή η περιοχή έχει υπολογιστεί ότι αναπτύσσονται θερμοκρασίες της τάξης των 2000 K κατά την διάρκεια της «έκρηξης» της φυσαλίδας. Σε αυτό το στρώμα διαλύτη που περικυκλώνει την καυτή φυσαλίδα πραγματοποιούνται και αντιδράσεις ελευθέρων ριζών (συμπεριλαμβάνοντας το υδροξύλιο που προέρχεται από την σονόλυση του

νερού) αλλά και πυρόλυση. Η πυρόλυση στην διεπιφάνεια είναι επικρατέστερη σε υψηλές συγκεντρώσεις ουσιών ενώ όταν βρισκόμαστε στην περιοχή των χαμηλών συγκεντρώσεων οι αντιδράσεις με ελεύθερες ρίζες φαίνεται να επικρατούν. Σε αυτή την διεπιφάνεια μεταξύ της φυσαλίδας και του διαλύματος συσσωρεύονται επιφανειακά ενεργά αντιδραστήρια και είδη που παράγονται στην φυσαλίδα πρώτα αντιδρούν με χημικά στον κύριο όγκο του διαλύματος. Αρκετοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι η πλειοψηφία της χημικής αποδόμησης λαμβάνει χώρα σε αυτή την διεπιφάνεια μεταξύ φυσαλίδας και διαλύματος. Η υγρή ζώνη όπου πραγματοποιούνται αντιδράσεις έχει υπολογιστεί ότι εκτείνεται περίπου 200 nm από την επιφάνεια της φυσαλίδας και πως έχει χρόνο ζωής λιγότερο από 2 μ s [5]

Στον κύριο όγκο του διαλύματος δεν έχουμε πρωτογενή υπέρηχο - χημική δραστηριότητα παρόλα αυτά μπορούν να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις που οφείλονται σε ενδιάμεσα προϊόντα που δημιουργήθηκαν από την ακτινοβολήση υπερήχων. Ένας μικρός αριθμός ελευθέρων ριζών που παράγονται στα σπήλαια ή στην διεπιφάνεια μπορεί να μετακινηθεί προς τον κύριο όγκο του διαλύματος και να αντιδράσει με το υπόστρωμα που υπάρχει εκεί σε δευτερεύουσες αντιδράσεις σχηματίζοντας έτσι νέα προϊόντα.. Κάποιοι ερευνητές υπολογίζουν το ποσοστό υατό κοντά στο 20% της ενεργών ριζών

Ανάλογα με τις φυσικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις ,μόρια που παρουσιάζονται στο διάλυμα θα «καούν» κοντά στην φυσαλίδα ή θα αντιδράσουν με τις ελεύθερες ρίζες. Για παράδειγμα οι αντιδράσεις R4 και R2 δεν πραγματοποιούνται στην αέρια φάση (όπου το H_2O_2 είναι ασταθές) επειδή επικρατούν πολύ υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Αντιθέτως αυτές οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην συγκριτικά ψυχρότερη διεπιφάνεια. [2]

Αρκετές από τις υπέρηχο-χημικές αντιδράσεις που έχουν αναγνωριστεί στο φαινόμενο της σπηλαιώσης φαίνονται στο σχήμα που ακολουθεί . Ο σχηματισμός OH και H εξηγείται από την θερμική διάσπαση του ατμού νερού που υπάρχει στο σπήλαιο κατά την φάση της συμπίεσης



Σχήμα 1.6 Η φυσαλίδα σπηλαίωσης

Table 2. Proposed Kinetic Mechanisms

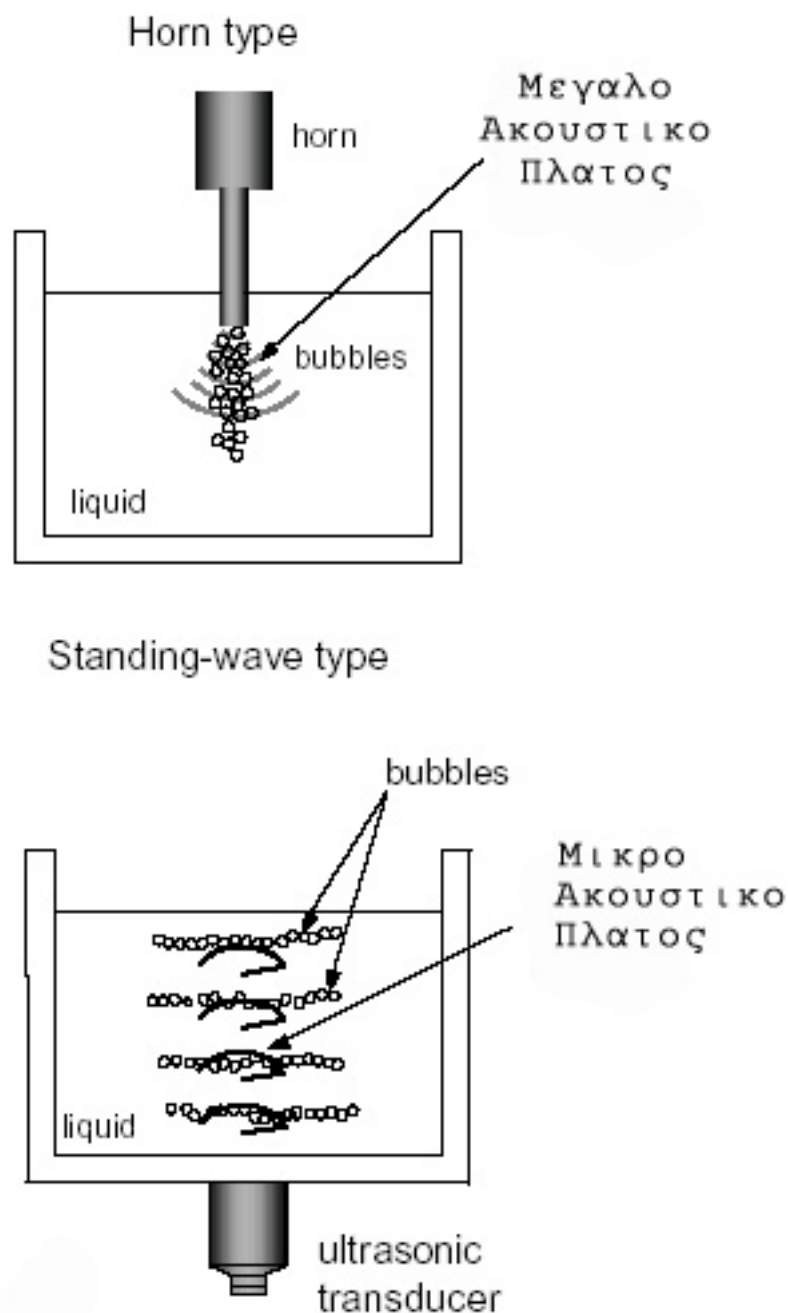
A. Water Dissociation					
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\bullet + \bullet\text{OH}$	R1	$\bullet\text{OH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	R7	$\text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	R13
$\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$	R2	$\bullet\text{OH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^\bullet$	R8	$\text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2^\bullet$	R14
$\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	R3	$\bullet\text{OH} + \bullet\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	R9	$\bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	R15
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	R4	$\text{O}^\bullet + \text{O}^\bullet \rightarrow \text{O}_2$	R10	$\bullet\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$	R16
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2$	R5	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	R11	$\text{H}_2\text{O} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^\bullet$	R17
$\text{H}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	R6	$\text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	R12		
B. Under N ₂ Atmosphere					
As in R1 Plus					
$\text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}^\bullet$	R18	$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$	R25	$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	R32
$\text{N}^\bullet + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}^\bullet$	R19	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_2$	R26	$\text{N}_2\text{O} + \text{O}^\bullet \rightarrow 2\text{NO} \text{ (or } \text{N}_2 + \text{O}_2)$	R33
$\text{NO} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_2$	R20	$\text{N}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{:NH}$	R27	$\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}^\bullet$	R34
$\text{NO} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}^\bullet$	R21	$\text{:NH} + \text{:NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$	R28	$\text{N}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}^\bullet$	R35
$\text{NO} + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{N}^\bullet + \bullet\text{OH}$	R22	$\text{N}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$	R29	$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2^\bullet$	R36
$2 \text{NO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$	R23	$\text{N}_2 + \text{O}^\bullet \rightarrow \text{N}_2\text{O} \text{ (or } \text{NO} + \text{N}^\bullet)$	R30	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	R37
$\text{NO}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$	R24	$\text{N}^\bullet + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	R31		
C. Under O ₂ Atmosphere					
As in R1 Plus					
$\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^\bullet$	R38	$\text{O}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^\bullet$	R42	$\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2$	R46
$\text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2^\bullet\text{OH}$	R39	$\text{O}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{O}_2$	R43	$2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	R47
$\text{O}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	R40	$\text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{HO}_2^\bullet$	R44	$2^\bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	R48
$\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{O}^\bullet \text{ (or } \text{HO}_2^\bullet)$	R41	$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{O}^\bullet$	R45	$2^\bullet\text{OH} \rightarrow \text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	R49
D. Under Ar Atmosphere					
As in R1 plus					
$\bullet\text{OH} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	R50	$\text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	R55	$\text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2^\bullet\text{OH}$	R60
$2^\bullet\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	R51	$\text{O}_2 + \text{H}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{M}$	R56	$\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^\bullet$	R61
$2^\bullet\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	R52	$\bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	R57	$\text{Ar}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^\bullet + \text{Ar}$	R62
$2\text{H}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	R53	$2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	R58	$\text{H}_2\text{O}^\bullet \rightarrow \text{H}^\bullet + \bullet\text{OH}$	R63
$2\text{O}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	R54	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^\bullet$	R59		
E. Under Air Atmosphere					
As in B and C Plus					
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	R64	$\text{NO}_2^\bullet + \text{O}^\bullet \rightarrow \text{NO}_3$	R66	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	R68
$\text{N}_2\text{O}^\bullet + \text{O}^\bullet \rightarrow 2\text{NO}$	R65	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	R67		
F. Under H ₂ Atmosphere					
As in R1 Plus					
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet$	R69	$\text{H}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$	R70		
G. Under CO ₂ Atmosphere					
As in R1 Plus					
$\text{CO}_2 + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{CO} + \bullet\text{OH}$	R71	$\text{O}^\bullet + \text{O}^\bullet \rightarrow \text{O}_2$	R74	$\text{CO}_2 + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{HCOO}^\bullet$	R76
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}^\bullet$	R72	$\text{CO} + \text{O}^\bullet \rightarrow \text{CO}_2$	R75	$\text{HCOO}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{HCHO} + \text{O}^\bullet$	R77
$2\text{H}^\bullet + \text{O}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	R73				

Σχήμα 1.7 Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσα στην φυσαλίδα [2]

1.4 Τύποι αντιδραστήρων εφαρμογής υπερήχων :

Στις εφαρμογές της χημείας υπερήχων χρησιμοποιούμε δύο είδη αντιδραστήρων :

Ο πρώτος είναι ένας αντιδραστήρας batch με horn-type sonicator όπου έχουμε την έκλυση υπερήχων χαμηλής συχνότητας στο μέσο του δοχείου της αντίδρασης .ενώ ο δεύτερος είναι ένας αντιδραστήρας με plat type transducer που εκλύει υπερήχους υψηλής συχνότητας στο διάλυμα από τον πυθμένα του αντιδραστήρα [7]



Σχήμα 1.8 Τύποι αντιδραστήρων εφαρμογής υπερήχων

1.5

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ένας αριθμός από προηγούμενες μελέτες έχουν ερευνήσει την μετατροπή των ρυπαντών από την ακτινοβολία υπερήχων ή από την συνδυασμένη χρήση υπερήχων και άλλων τεχνικών προηγμένης οξείδωσης που έχουν σαν αποτέλεσμα ανοργανικά ιόντα ή CO_2 , μικρότερης αλυσίδας οργανικά οξέα σαν τελικά προϊόντα.. Οι ρυπαντές που μελετήθηκαν και άλλες εφαρμογές στο περιβάλλον αναλυτικότερα περιλαμβάνουν [2] :

1. Αρωματικές ενώσεις

Φαινόλες ,2-,3-,4- και 2,4- χλωροφαινόλες ,πι νίτρο-φαινόλες και pi-nitrophenyl acetate PNPA

Βενζόλιο, τολουέλιο , αιθυλοβενζόλιο ,1,3,5-τριμεθυλοβενζόλιο (mesitylene) ,ξυλένιο , φθορο-, βρομο-, ιωδό- και χλωροβενζόλιο , υδροβενζοϊκά οξέα ,χουμικά οξέα ,νιτροβενζόλιον,νίτρο- και χλωρό-τολουέλιο και στυρένιο

Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) ,ανθρακένιο , πυρένιο, φαιναντρένιο, στυρένιο , διοξίνη

Μίγματα χλωρό-φαινόλων και χλωρό-βενζόλιων

2.Χλωριομένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (CAHs)

Τριχλωροαιθυλένιο (TCE) και τετρά ή πεντά-χλωροαιθυλένιο (PCE)

-Τετραχλωράνθρακας (CCl_4) χλωροφόρμιο (CHCl_3) ,διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) και μεθυλοχλωρίδιο ($\text{CH}_3\text{-Cl}$)

1,1,1 τριχλωρό και 1,2- διχλωροαιθάνιο

ένυδρος χλωράλη

Μίγματα από CAHs με φαινόλες , BTEX ή χλωροβενζόλια

3.Εκρηκτικά

2,4,6- τρινιτροτολουόλη (TNT)

Cyclotrymethylene-trinitramine (RDX)

HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine)

4.Ζιζανιοκτόνα και φυτοφάρμακα

Ζιζανιοκτόνα: atracine,alachlor,chlorpropham (isospropyl-3-clhorocarbanilate 3-chloraniline⁹

Φυτοφάρμακα : πενταχλωροφαινόλη (PeCP) και pentachlorophenate (PCP) , polychlorophenyls (PCBs) , παραθείο , (O₅-O-diethylo-p-nitrophenyl-thiophosphate) και phenyltrifluoromethyl ketone (PTMK)

5.Οργανικές βαφές

Remazol black (RB)

Naphtol blue black (NBB)

6.Οργανικοί και ανόργανοι αέριοι ρυπαντές

Αέρια του θερμοκηπίου –fluorotrichlormethane (CFC 11),trifluorotrichloro ethane (CFC 113) , νιτρικό οξύ ,και διοξείδιο του άνθρακα

Υδρογονάνθρακες – Ακετυλένιο ,μεθάνιο ,αιθάνιο ,προπάνιο

Υδρόθειο

Όζον

7.Οργανικές ενώσεις θείου

διθειάνθρακας,
di-n-butylsulfide

8.Οξυγονούχες ενώσεις και αλκοόλες

Methyl tert-butyl ether (MTBE) ,μεθανόλη και αιθανόλη

Μίγματα από αλκοόλες και χλωρομεθάνια

Μίγματα από αλκοόλες (πχ αιθανόλη) polyvinylpyrrolidone (PVP) και tetranitromethane (TNM)

9.Άλλες οργανικές ενώσεις

επιφανειακά ενεργές ουσίες - tert-octylphenoxy polyethoxyethanol (Triton X-100) ,polyoxyethylene alkyl ester (SS 70)

μυρμηκικό οξύ

acetate

Θυμίνη

10.Άλλες περιβαλλοντικές εφαρμογές

Βιομηχανικά απόβλητα μονάδας οξείδωσης κυκλοεξανίου

Φυσικά υπόγεια νερά και οργανικό υλικό

Συστήματα βιολογικού καθαρισμού : μείωση τοξικότητας και απολύμανση

Φωτοβολία υπερήχων είναι η εκπομπή φωτός που σχετίζεται με την σπηλαιώση. Ανακαλύφθηκε το 1934 από τους Frenzer και Schultes όταν παρατήρησαν μια αμυδρή φωτοβολία πάνω από ένα λουτρό ύδατος που ήταν εκτεθειμένο σε έντονο υπέρηχο. Δεν υπάρχει γενική ομοφωνία στο τι ακριβώς προκαλεί την εκπομπή του φωτός. Παρόλα αυτά έχουν προταθεί αρκετές υποθέσεις. Μία από αυτές τις θεωρίες υποστηρίζει ότι η φωτοβολία αυτή οφείλεται κυρίως στον επανασυνδυασμό των ελευθέρων ριζών που δημιουργούνται μέσα στις φυσαλίδες της σπηλαιώσης κατά την διάρκεια της κατάρρευσης. Ο Suslick [8] πρότεινε μια άλλη θεωρία σύμφωνα με την οποία το φως προκαλείται από την χημειοφωταύγεια που δημιουργείται λόγω της θερμότητας. Η πειραματική δουλειά που έχει γίνει στον τομέα της φωτοβολίας υπερήχων έχει να δείξει πολλά ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Για παράδειγμα σε ένα σύστημα αέρα – νερού η ένταση της φωτοβολίας ήταν μέγιστη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και μειωνόταν εκθετικά όσο αυξανόταν η θερμοκρασία μέχρι και την θερμοκρασία των 90 °C όπου έγινε μη ανιχνεύσιμη. Η ένταση της φωτοβολίας εξαρτάται από τον διαλύτη και φαίνεται να αυξάνει σύμφωνα με την σειρά $\text{MeOH} < \text{EtOH} < \text{n-PrOH} < \text{t-BuOH} < \text{C}_6\text{H}_6$ [2]

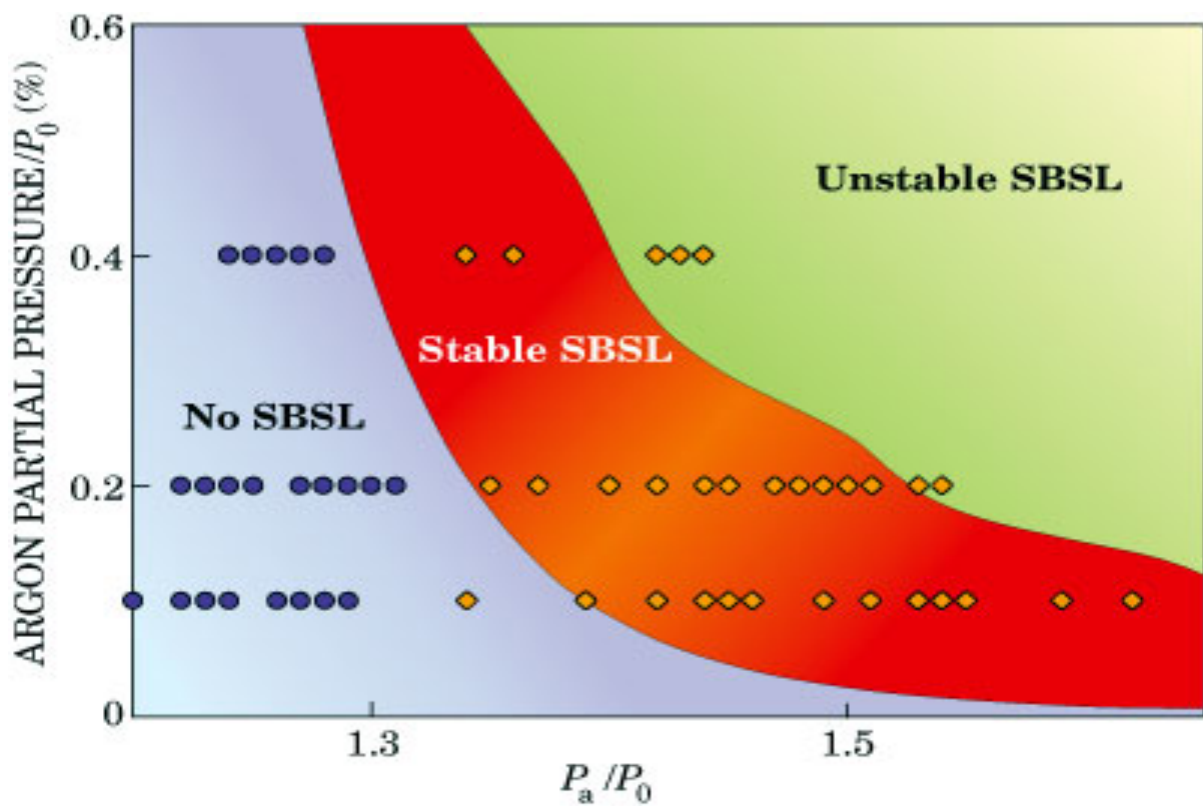
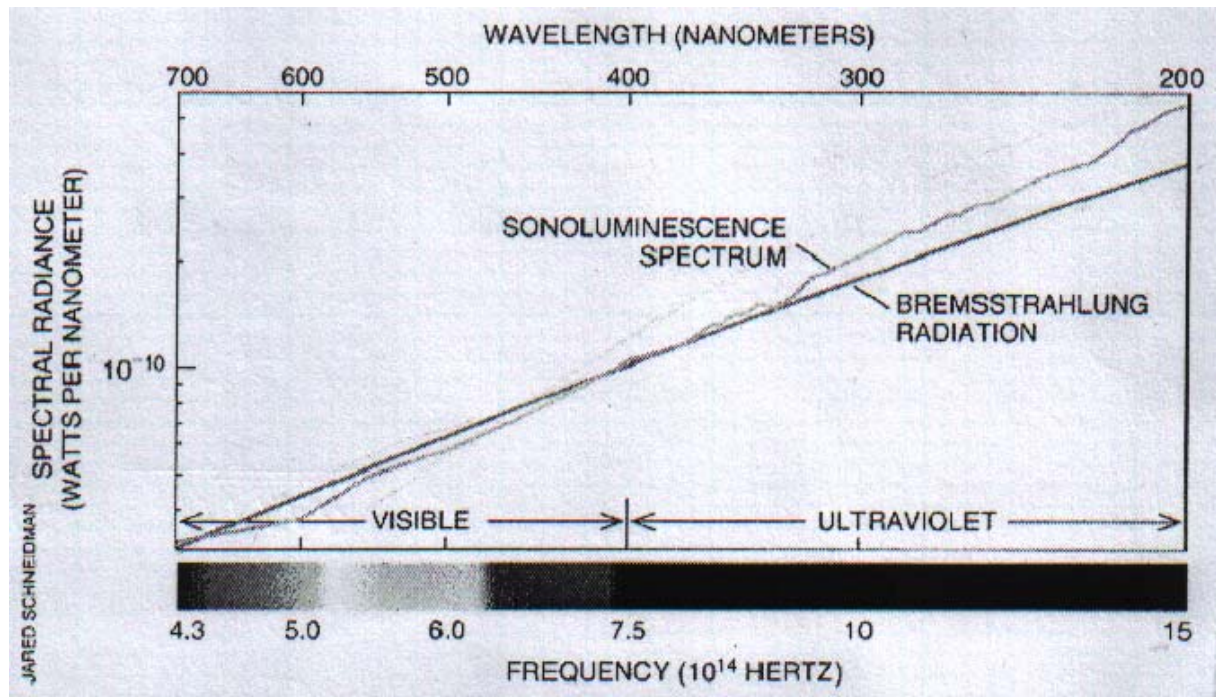
Εξαρτάται επίσης από το διαλυμένο αέριο στο διάλυμα αφού μειώνεται όσο αυξάνει η θερμική αγωγιμότητα σύμφωνα με την σειρά :

$\text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne} > \text{He}$ (Hickling [2])

Αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι η φωτοβολία των υπερήχων ήταν αυτή που ώθησε αρκετούς ερευνητές να ασχοληθούν με την δυναμική της φυσαλίδας σπηλαιώσης.

(Αν και μελετήθηκε συγκεκριμένο εύρος παραμέτρων ως προς την φωτοβολία)

Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται το φάσμα της φωτοβολίας υπερήχων αλλά και το πως η φωτοβολία υπερήχων χωρίζεται σε σταθερή και μη σταθερή ανάλογα με την πίεση που εξασκείται :



[1]

2.1 Η Δυναμική της Φυσαλίδας

Κίνηση του τοιχώματος της φυσαλίδας

Τα πρώτα μαθηματικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν ειδικά για να περιγράψουν τον μηχανισμό της κατάρρευσης μίας φυσαλίδας σπηλαιώσης μέσα σε ένα υγρό παρουσιάστηκαν το 1917 από τον Lord Rayleigh. Αυτός θεώρησε την κατάρρευση μίας άδειας τέλεια σφαιρικής φυσαλίδας από μία αρχική ακτίνα R_0 σε μία ακτίνα R σε χρόνο t . Εξισώνοντας το έργο από την υδροστατική πίεση με την κινητική ενέργεια του υγρού που περικυκλώνει την φυσαλίδα, ο Rayleigh περιέγραψε την κίνηση του τοιχώματος της φυσαλίδας με την παρακάτω σχέση :

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{P(R) - P_\infty}{\rho_1}$$

όπου \dot{R} είναι η ταχύτητα του τοιχώματος της φυσαλίδας, \ddot{R} η επιτάχυνση του τοιχώματος της φυσαλίδας και $P(R)$ είναι η πίεση του υγρού στο τοίχωμα της φυσαλίδας όταν έχει ακτίνα R , P_∞ είναι η πίεση του υγρού ($P_\infty = P_T$) και τέλος ρ_1 είναι η πυκνότητα του υγρού. Από αυτή την δευτέρας τάξεως μη γραμμική εξίσωση ο Rayleigh έκφρασε στην ταχύτητα του τοιχώματος της φυσαλίδας ως:

$$\frac{dR}{dt} = \dot{R} = -\sqrt{\frac{2P_0}{3\rho} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right)}$$

όπου και R_0 είναι η ακτίνα και η πίεση αντίστοιχα της φυσαλίδας στην αρχή της κατάρρευσης. Αν αναδιατάξουμε την παραπάνω και ολοκληρώσουμε από εώς 0 θα οδηγηθούμε σε μία εκτίμηση του χρόνου κατάρρευσης της φυσαλίδας σύμφωνα με την σχέση :

$$\tau \approx 0.915 R_0 \sqrt{\left(\frac{\rho}{P_0} \right)}$$

Στην διατύπωση των παρακάτω εξισώσεων δεν λάβαμε υπόψη μας την επίδραση της επιφανειακής τάσης και της τάσης ατμών και θεωρήσαμε σταθερή ακουστική πίεση κατά την διάρκεια της κατάρρευσης. Παρόλα αυτά, η παραπάνω εξίσωση μπορεί να μας παρέχει μία λογική εκτίμηση του χρόνου κατάρρευσης για σπήλαια που εφαρμόζονται υπέρηχοι με συχνότητα και πίεση χαμηλού έως μεσαίου μεγέθους

.σε διαλύματα χαμηλής θερμοκρασίας .Σε μία προσπάθεια να επεκτείνουμε το πεδίο εφαρμογής της μοντελοποίησης του φυσικού φαινομένου της σπηλαιώσης , οι εξισώσεις του Rayleigh τροποποιήθηκαν αργότερα για να συμπεριλάβουν την τάση ατμών αλλά και το εσωτερικό αέριο και την επίδραση της επιφανειακής τάσης ,του ιξώδες αλλά και ενός ταλαντευόμενου ακουστικού πεδίου Έτσι φθάσαμε στην παρακάτω εξίσωση ,που είναι γνωστή στην βιβλιογραφία ως Η εξίσωση Rayleigh – Plesset (RPE) [9]:

2.2 Η ΕΞΙΣΩΣΗ Rayleigh Plesset

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho}[(P_h + \frac{2\sigma}{Ro} - P_v)(\frac{Ro}{R})^{3K} - \frac{2\sigma}{R} - 4ni\frac{\dot{R}}{R} - (P_h - P_a)]$$

όπου , \dot{R} είναι η ταχύτητα του τοιχώματος της φυσαλίδας , \ddot{R} είναι η επιτάχυνση του τοιχώματος του σπηλαίου , K είναι η πολυτροπική σταθερά του αερίου με :

$1 \leq K \leq \gamma = C_p / C_v$,ο λόγος των ειδικών θερμοτήτων , P_v η τάση ατμών , και τέλος ni και σ είναι το ιξώδες και η επιφανειακή τάση αντίστοιχα

ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΤΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ RP

Οι πιο σημαντικές παραδοχές της εξίσωσης Rayleigh – Plesset είναι

- (1) .Υπάρχει μόνο μία φυσαλίδα σε άπειρο υγρό
- (2) .Η φυσαλίδα είναι πάντα σφαιρική
- (3) .Η θερμοκρασία και η πίεση μέσα στην φυσαλίδα είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες.
- (4) .Η ακτίνα της φυσαλίδας είναι μικρότερη από το μήκος κύματος
- (5) .Η βαρύτητα καθώς και άλλες δυνάμεις μεταξύ των σωμάτων αγνοούνται
- (6) .Η πυκνότητα του υγρού είναι μεγάλη και το υγρό είναι ελάχιστα συμπιεστό
- (7) .Η περιεκτικότητα σε αέριο της φυσαλίδας είναι σταθερή
- (8) .Η εξάτμιση και η συμπίεση του διαλύτη πραγματοποιούνται ελεύθερα

(Επομένως η τάση ατμών παραμένει σταθερή κατά την διάρκεια του ακουστικού κύκλου .)

Η παραδοχή για σφαιρική κατάρρευση της φυσαλίδας είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη λόγω της απλότητας της. Η παραδοχή αυτή δεν αληθεύει όταν η καταστροφή του σπηλαίου πραγματοποιείται κοντά σε μία στερεά επιφάνεια ,ή όταν συνορεύει με άλλα σπήλαια οπότε σοβαρές αλλαγές στο σχήμα της κοιλότητας μπορεί να πραγματοποιηθούν .Η φυσική της ασύμμετρης κατάρρευσης της φυσαλίδας δυστυχώς δεν μας είναι καλά γνωστή επομένως δεν είναι ξεκάθαρο αν η ασύμμετρη κατάρρευση της φυσαλίδας μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές πιέσεις και θερμοκρασίες που θα επηρεάσουν τα αποτελέσματα των υπερήχων

Η παραδοχή της ομοιόμορφης κατανομής της πίεσης μέσα στην φυσαλίδα είναι έγκυρη όσο τα αποτελέσματα της αδράνειας είναι αμελητέα και η ταχύτητα της φυσαλίδας είναι μικρότερη από την ταχύτητα του ήχου στο μίγμα αερίου-ατμού .

Ανεξάρτητα από το γεγονός ότι οι παραπάνω προϋποθέσεις δεν πληρούνται απαραίτητως κατά την διάρκεια της κατάρρευσης ,η αριθμητική εξομοίωση της εξίσωσης Rayleigh-Plesset ή παραλλαγών ης παρέχουν λογική συμφωνία μεταξύ των υπολογισμένων και των πειραματικά μετρήσιμων προφίλ της ακτίνας της φυσαλίδας με τον χρόνο.

FLUX

Όπως είδαμε και προηγουμένως η δρώσα δύναμη (flux) είναι η διαφορά πίεσης ,έτσι μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε τους διάφορους όρους της εξίσωσης Rayleigh Plesset ως [22]

$$p_{ACC} = \rho_1 R \ddot{R} \quad \text{Πίεση επιτάχυνσης}$$

$$p_{vel} = \frac{3}{2} \rho_1 \dot{R}^2 \quad \text{Πίεση ταχύτητας}$$

$$p_{gas} = (P_o + \frac{2\sigma}{R_o})(\frac{R_o}{R})^3 \quad \text{Πίεση του αερίου}$$

$$p_{vis} = 4ni \frac{\dot{R}}{R} \quad \text{Πίεση ιξώδεις}$$

$$p_{sur} = \frac{2\sigma}{R} \quad \text{Πίεση επιφανειακής τάσης}$$

Η ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ R-P

Υπάρχουν επίσης και αρκετές εξισώσεις που ανήκουν την «οικογένεια» των εξισώσεων Rayleigh – Plesset .Οι εξισώσεις αυτές είναι ίδιας τάξεως με την αρχική εξίσωση και συνήθως συμπεριλαμβάνουν κάποιους επιπλέον όρους έτσι ώστε να καταφέρουν να

Μερικές από αυτές τις εξισώσεις είναι η εξίσωση των Keller - Miksis :

$$(1 - \frac{\dot{R}}{C_1})R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2(1 - \frac{\dot{R}}{3C_1}) = (1 + \frac{\dot{R}}{C_1})\frac{P}{\rho} + \frac{R}{\rho C_1}\frac{dP}{dt}$$

όπου

$$P = (p_o + \frac{2\sigma}{R_o})(\frac{R_o}{R})^{3\kappa} - p_o - \frac{2\sigma}{R} - 4\frac{\mu}{R}\dot{R} - p_a(t)$$

η οποία πιο συχνά στην βιβλιογραφία συναντάται με την μορφή :

$$\begin{aligned} \rho_1[(1 - \frac{\dot{R}}{C_1})R\ddot{R} + \frac{3}{2}(1 - \frac{\dot{R}}{3C_1})\dot{R}^2] &= (1 + \frac{\dot{R}}{C_1})[p_{gas}(R,t) - P(t) - P_o - 4ni\frac{\dot{R}}{R} - \frac{2\sigma}{R}] \\ + (1 - \frac{\dot{R}}{C_1})\frac{R}{C_1}\frac{d}{dt}[p_{gas}(R,t) - 4ni\frac{\dot{R}}{R} - \frac{2\sigma}{R}] \end{aligned}$$

Η οποία χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία στην προσπάθεια μας να μελετήσουμε την επίδραση της συμπιεστότητας του υγρού στην κίνηση σε εφαρμοσμένο ακουστικό πεδίο

Μία άλλη εξίσωση που επίσης χρησιμοποιείται ευρέως στην μελέτη της δυναμικής της φυσαλίδας κυρίως αναφορικά με την φωτοβολία των υπερήχων (Sonoluminescence) είναι η εξίσωση του Gilmore :

$$\rho_1 \left[\left(1 - \frac{\dot{R}}{C_1}\right) R \ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3C_1}\right) \dot{R}^2 \right] = \left(1 + \frac{\dot{R}}{C_1}\right) H + \left(1 - \frac{\dot{R}}{C_1}\right) \frac{\dot{R}}{C_1} \frac{d}{dt} H$$

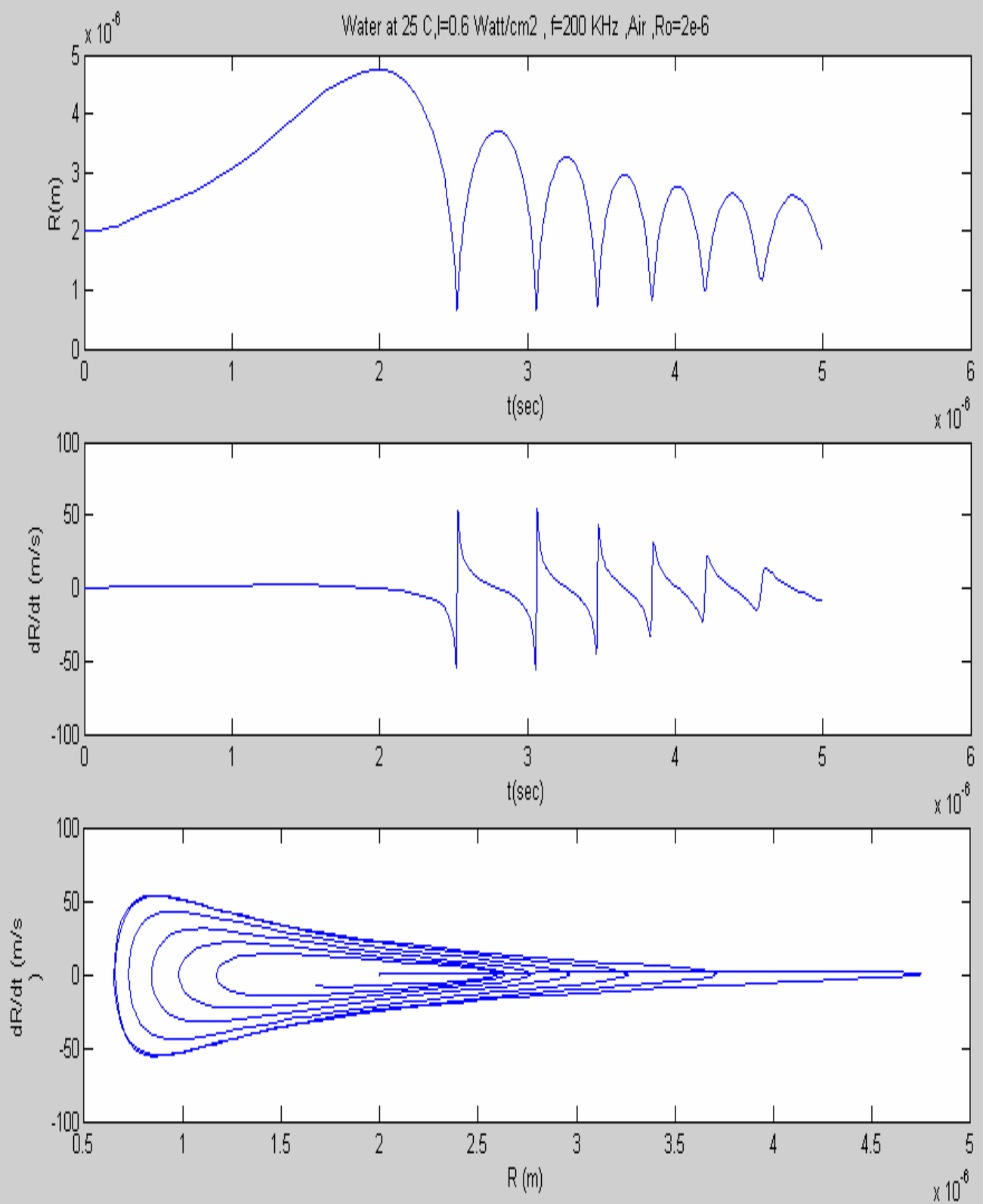
Η εξίσωση αυτή έχει μάλιστα την ιδιαιτερότητα ότι εκτός των συνήθων φυσικοχημικών παραμέτρων εκφράζεται και με την μεταβολή της ενθαλπίας .

H

2.3 ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΛΥΣΗ ΤΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ R-P

Για την αριθμητική επίλυση της RPE χρησιμοποιήθηκε το μαθηματικό πακέτο MATLAB 6.5 Η μέθοδος που επιλέξαμε ήταν η χρησιμοποίηση της ρουτίνας ODE45 που πραγματοποιεί μια επίλυση μέσω της μεθόδου Runge Kutta .Στη συνέχεια παραθέτουμε κάποια πράγματα για την ODE45 αλλά και για τον τρόπο που εργαστήκαμε ώστε να φέρουμε την δευτέρας τάξεως μη γραμμική εξίσωση RP σε τέτοια μορφή ώστε να μπορέσουμε να χρησιμοποιήσουμε την ODE45. Στην συνέχεια με βάση αυτή την επίλυση θα κατατάξουμε την σπηλαιώση σε σταθερή ή μη αλλά και θα διερευνήσουμε τον ρόλο που παίζουν οι διάφοροι όροι της εξίσωσης

Με την βοήθεια της ρουτίνας ODE45 μπορούμε να υπολογίσουμε τις τιμές της ακτίνας της φυσαλίδας συνάρτησης του χρόνου αλλά και της ταχύτητα του τοιχώματος της φυσαλίδας σαν συνάρτηση του χρόνου οπότε και μπορούμε να σχεδιάσουμε διαγράμματα όπως το παρακάτω για ένα σταθερό σπήλαιο



2.4

Η ρουτίνα ODE45

Η ρουτίνα ode45 [11] είναι μια υλοποίηση της μεθόδου Runge Kutta (4,5) του συνδυασμού Dormand-Prince. Στα συνήθη προβλήματα αυτός ο συνδυασμός είναι υψηλής ποιότητας και αποδεικνύεται πολύ αποτελεσματικός. Λόγω του ότι τα συστατικά της λύσης μπορεί να αλλάζουν σημαντικά στην περίπτωση της επίλυσης ενός βήματος, οι τιμές που υπολογίζονται στο τέλος κάθε φυσικού βήματος μπορεί να μην μας παρέχουν επαρκή ανάλυση για την σχεδίαση της λύσης. Αυτό το φαινόμενο γίνεται χειρότερο όταν σχεδιάζουμε σε επίπεδη φάση. Ένας καλός τρόπος για να υπερκεράσουμε αυτό το εμπόδιο είναι να σχηματίσουμε επιπλέον τιμές μέσω μιας συνεχόμενης προσθήκης (παρεμβολή). Οι Dormand και Prince επέλεξαν έναν αριθμό από "οικονομικές" (σε υπολογιστική ισχύ) παρεμβολές. Η ode45 χρησιμοποιεί την παρεμβολή για να υπολογίζει την λύση τιμών τεσσάρων σημείων τοποθετημένων ομοιόμορφα μέσα στο διάστημα του κάθε φυσικού βήματος. Τα αποτελέσματα σύμφωνα και με τον παρακάτω πίνακα μας δείχνουν ότι εκτός από ειδικές καταστάσεις η ρουτίνα ode45 είναι αυτή που πρέπει να δοκιμαστεί πρώτα. Τα παραπάνω ισχύουν γενικά για μη "σφιχτά" (stiff) συστήματα. Αν το πρόβλημα είναι stiff τότε προτιμότερο είναι να δοκιμάσουμε τον ODE15S solver [11] [13]

Σχήμα 2.1 Σύγκριση του αλγόριθμου ODE45 με άλλους αλγόριθμους

Comparison of all five of the ODE solvers on a set of four nonstiff problems. Times are measured as seconds on a Sparc2.

Example	Code	Time	Time steps	Failed steps	f evals	$\partial f / \partial y$ evals	LUs	Linear solves
rigid	ode23s	2.76	58	10	373	59	68	204
	ode15s	2.08	82	17	184	1	30	179
	ode113	2.12	65	4	135	0	0	0
	ode23	0.92	55	13	205	0	0	0
	ode45	0.57	19	2	127	0	0	0
r3body	ode23s	22.79	372	1	2612	373	373	1119
	ode15s	8.74	321	48	575	1	87	569
	ode113	10.72	237	20	495	0	0	0
	ode23	6.19	301	4	916	0	0	0
	ode45	3.84	73	27	601	0	0	0
twobody	ode23s	44.45	871	1	6105	872	872	2616
	ode15s	13.66	584	64	963	2	135	952
	ode113	18.46	396	29	822	0	0	0
	ode23	11.51	727	0	2182	0	0	0
	ode45	4.98	133	35	1009	0	0	0
vdps	ode23s	6.65	158	21	836	159	179	537
	ode15s	4.48	192	35	426	1	60	422
	ode113	5.33	162	12	337	0	0	0
	ode23	2.10	146	19	496	0	0	0
	ode45	1.43	51	11	373	0	0	0

Η λύση μέσω της ode45 προϋποθέτει την αναγωγή της εξίσωσης Rayleigh Plesset σε διαφορική εξίσωση πρώτης τάξης. [12]

Μία διαφορική εξίσωση n τάξης μπορεί να γραφτεί ως ένα σύστημα από n εξισώσεις πρώτης τάξης Δηλαδή έστω αν θεωρήσουμε ότι :

$$y' = \frac{dy}{dt} , \quad y'' = \frac{d^2 y}{dt^2} \quad \text{και γενικά} \quad y^{(k)} = \frac{d^k y}{dt^k}$$

τότε μια διαφορική εξίσωση n τάξης μπορεί να γραφτεί ως :

$$\frac{d^v y}{dt^v} = f(t, y, y', y'', \dots, y^{(v-1)})$$

όπου το f μας δείχνει οτι ο δεξιός όρος είναι μια ορισμένη συνάρτηση του t και διαφορικών χαμηλότερης τάξης

Έτσι αρκεί να αντικαταστήσουμε :

$$y1 \equiv y$$

$$y2 \equiv \frac{dy1}{dt} = \frac{dy}{dt}$$

$$y3 \equiv \frac{dy2}{dt} = \frac{d^2 y}{dt^2}$$

.

.

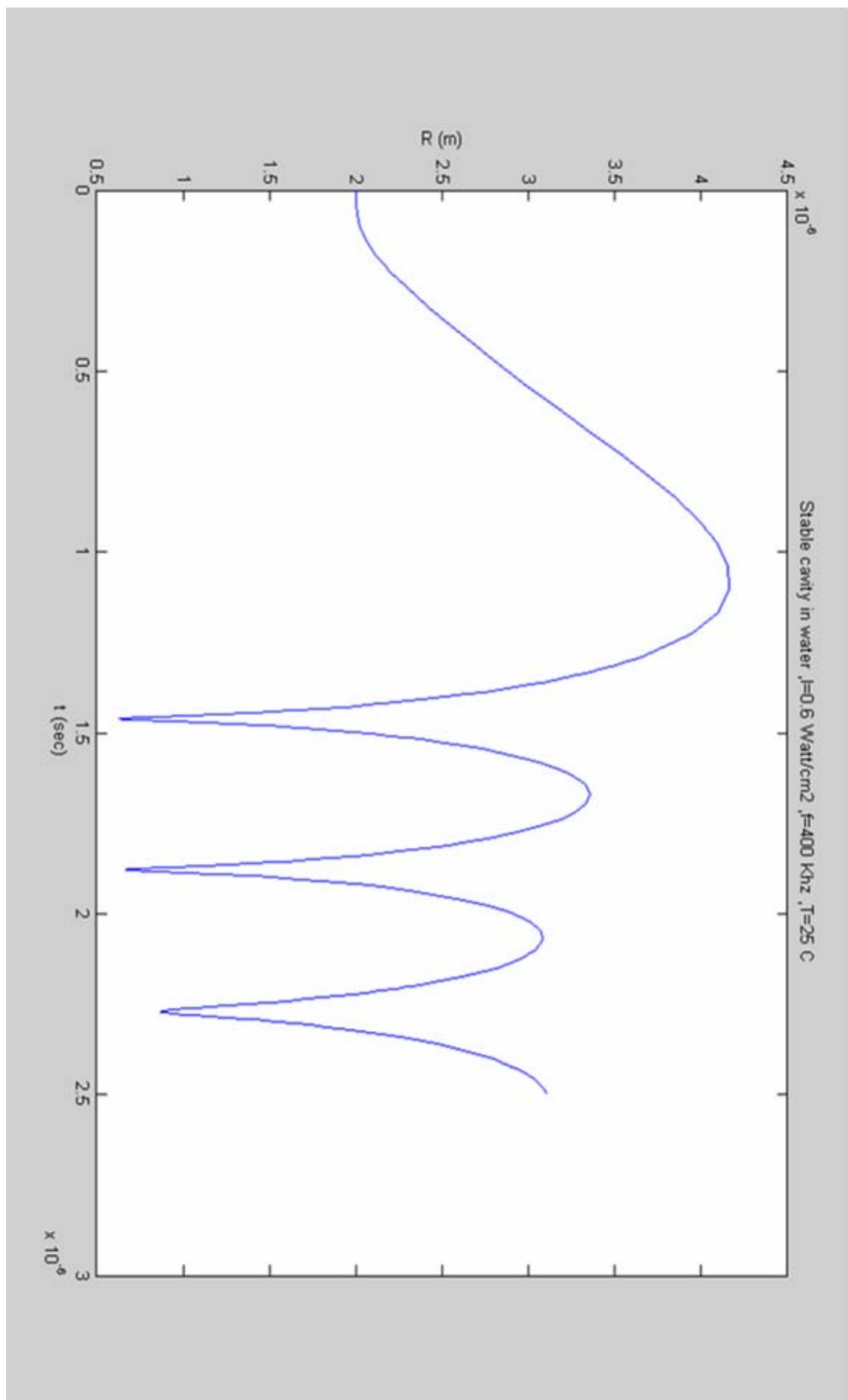
.

$$y_v \equiv \frac{dy_{v-1}}{dt} = \frac{d^{v-1} y}{dt^{v-1}}$$

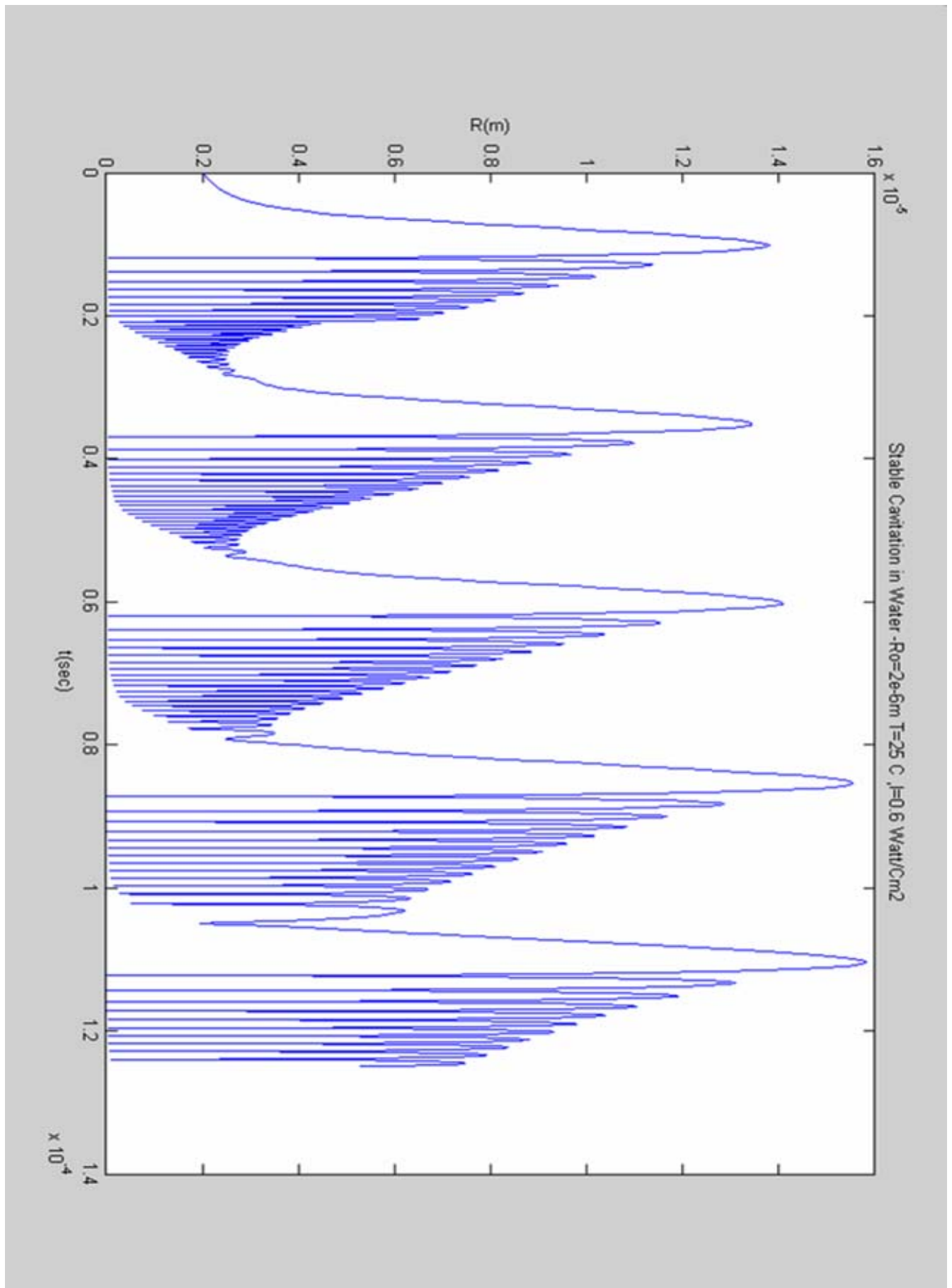
Αφού είδαμε την μέθοδο που θα χρησιμοποιήσουμε για την επίλυση της εξίσωσης R-P θα αναφερθούμε τώρα εκτενέστερα στην διάκριση της σπηλαιώσης σε σταθερή και ασταθή και θα δούμε τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης μας σύμφωνα με την RPE

2.4 Σταθερή σπηλαιώση

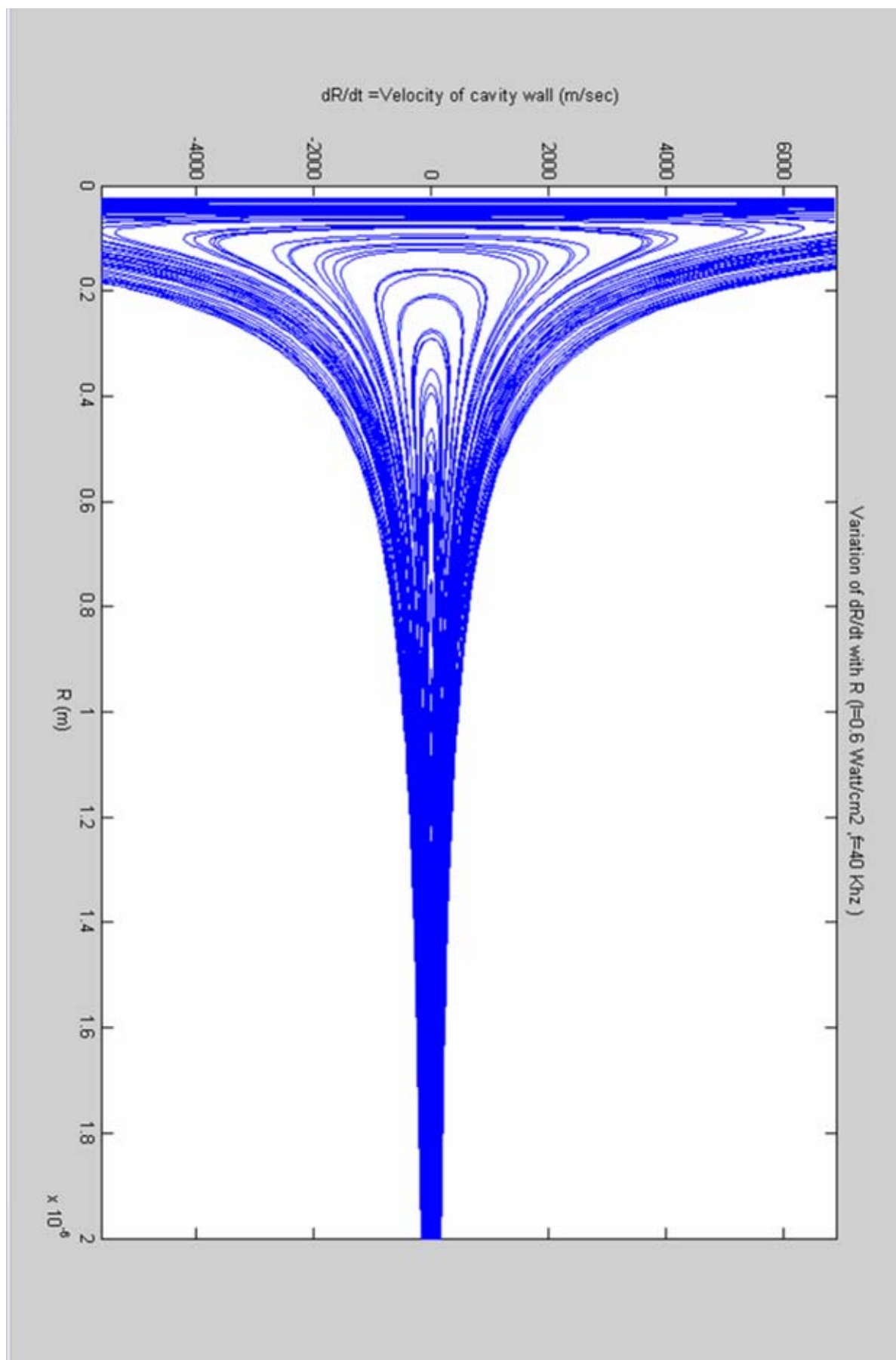
Για συστήματα μεσαίας δύναμης, η εσωτερική πίεση του αερίου είναι ικανή να ισορροπήσει το κύμα της εξωτερικής πίεσης και της επιφανειακής τάσης που εφαρμόζεται από το διάλυμα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα επιτυχημένες διαδοχικές διαστολές και συστολές του σπηλαίου για πολλαπλούς ακουστικούς κύκλους [9]. Πάνω από μια κρίσιμη ακουστική πίεση, η κίνηση της φυσαλίδας «αποσυνδέεται» από το ακουστικό πεδίο και έχει ως αποτέλεσμα μη γραμμικές ταλαντώσεις οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένο μέσο χρόνο διάχυσης μάζας μέσα στο σπήλαιο (δηλαδή ανάπτυξη της φυσαλίδας) μέσα από μια διεργασία γνωστή ως rectified diffusion [2]. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως κάτω από ένα πεδίο πίεσης που ταλαντώνεται, το αέριο διαχέεται μέσα και έξω από την φυσαλίδα, όσο οι φάσεις του ακουστικού κύκλου αλλάζουν μεταξύ αραίωσης και συμπίεσης αντίστοιχα. Από την στιγμή που η μέση επιφάνεια της φυσαλίδας είναι μεγαλύτερη κατά την διάρκεια της διαστολής, θα υπάρχει μία εισροή από αέριο μέσα στο σπήλαιο για αρκετές ταλαντώσεις. Το φαινόμενο αυξάνεται περαιτέρω από την βαθμιαία διαφορά στην συγκέντρωση του υγρού στρώματος που περιβάλλει την φυσαλίδα. Κατά την διάρκεια της επέκτασης αυτό το στρώμα γίνεται λεπτότερο και αυξάνεται έτσι η συγκέντρωση βαθμιαία κατά μήκους του ρευστού. Επειδή ο ρυθμός της διάχυσης του αερίου στο σπήλαιο είναι ανάλογος με την μεταβολή της επιφάνειας του σπηλαίου στον χρόνο, ο ρυθμός της προς τα μέσα διάχυσης είναι επομένως μεγαλύτερος. Μαζί και τα δύο αυτά ξεχωριστά φαινόμενα οδηγούν σε ανάπτυξη της φυσαλίδας. Αξίζει να παρατηρήσουμε στο διάγραμμα που έχει την φυσαλίδα για πολλούς ακουστικούς κύκλους η φυσαλίδα κατά το “rebound” τείνει να πάει προ της αρχικής της τιμής. Επίσης στο τελευταίο διάγραμμα (phase plot) βλέπουμε ότι οι τιμές της ταχύτητας του τοιχώματος της φυσαλίδας κατά την έκρηξη είναι πολύ μεγάλες, αρκετά μεγαλύτερες από την ταχύτητα του ήχου.



Διάγραμμα 2.4.1 Σταθερή Σπηλαιώση



Διάγραμμα 2.4.2 Σταθερή Σπηλαίωση (Πολλές περίοδοι ταλάντωσης)



Διάγραμμα 2.4.3 Σταθερή Σπηλαιώση – Διάγραμμα φάσης

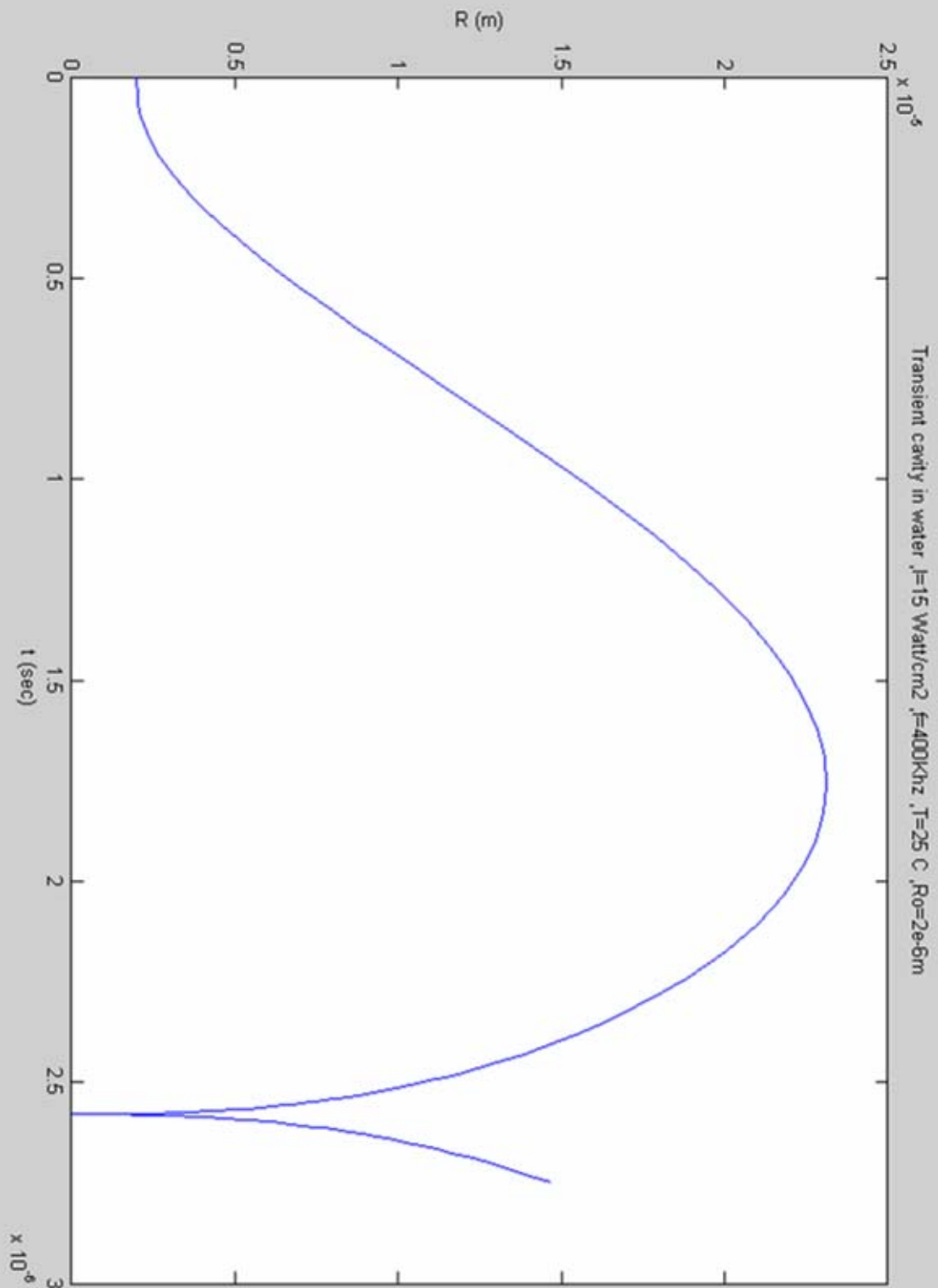
Οι μη σταθερές φυσαλίδες σπηλαιώσης είναι είτε άδειες , είτε γεμάτες με αέριο .Γενικά πιστεύετε ότι παράγονται χρησιμοποιώντας ένταση ήχου μεγαλύτερη από 10 W/Cm^2 . Άλλοι ερευνητές (Flynn [15]) χαρακτηρίζουν την σπηλαιώση σαν σταθερή ή όχι με τον εξής τρόπο :Αν ο λόγος R_{\max}/R_0 κατά την διάρκεια της κίνησης του σπηλαίου υπερβαίνει την ελάχιστη τιμή ίση με $(P_g/P_0)^{1/3}$ τότε η σπηλαιώδη θα είναι ασταθής (transient) .Για φυσαλίδες αέρα στο νερό ο λόγος αυτός είναι περίπου 2 .Οι φυσαλίδες αυτές υπάρχουν για έναν η παραπάνω ακουστικούς κύκλους και μεγαλώνουν σε ακτίνα τουλάχιστον διπλάσια από το αρχικό τους μέγεθος ,πριν καταρρεύσουν βίαια στην συμπίεση ,συνήθως διασπώνται σε μικρότερες φυσαλίδες. Αυτές οι μικρότερες φυσαλίδες με την σειρά τους μπορούν να δράσουν ως πυρήνες και να έχουμε επανάληψη του φαινομένου ,είτε αν η έχουν πολύ μικρή ακτίνα R μπορούν απλώς να διαλυθούν στον διαλύτη υπό την επίδραση πολύ μεγάλων δυνάμεων λόγω της επιφανειακής τάσης $2\sigma/R$.Κατά την διάρκεια ζωής των ασταθών φυσαλίδων υποθέτουμε ότι δεν υπάρχει χρόνος για μεταφορά μάζας μέσω της διάχυσης των αερίων μέσα ή έξω από την φυσαλίδα ,ενώ η εξάτμιση και η συμπίεση του υγρού υποθέτουμε ότι πραγματοποιείται ελεύθερα .Αν δεν υπάρχει ένα αέριο να «μετριάσει την έκρηξη προς τα μέσα το αποτέλεσμα θα είναι μία πολύ βίαια συντριβή της φυσαλίδας. Θεωρητικές μελέτες από τους Noltingk and Neppiras[14] και αργότερα από τον Flynn [15] ,υποθέτοντας αδιαβατική κατάρρευση της φυσαλίδας ,μας δίνουν τις παρακάτω σχέσεις για; Να υπολογίσουμε την θερμοκρασία και την πίεση μέσα στο σπήλαιο την στιγμή που πραγματοποιείται η ολική κατάρρευση

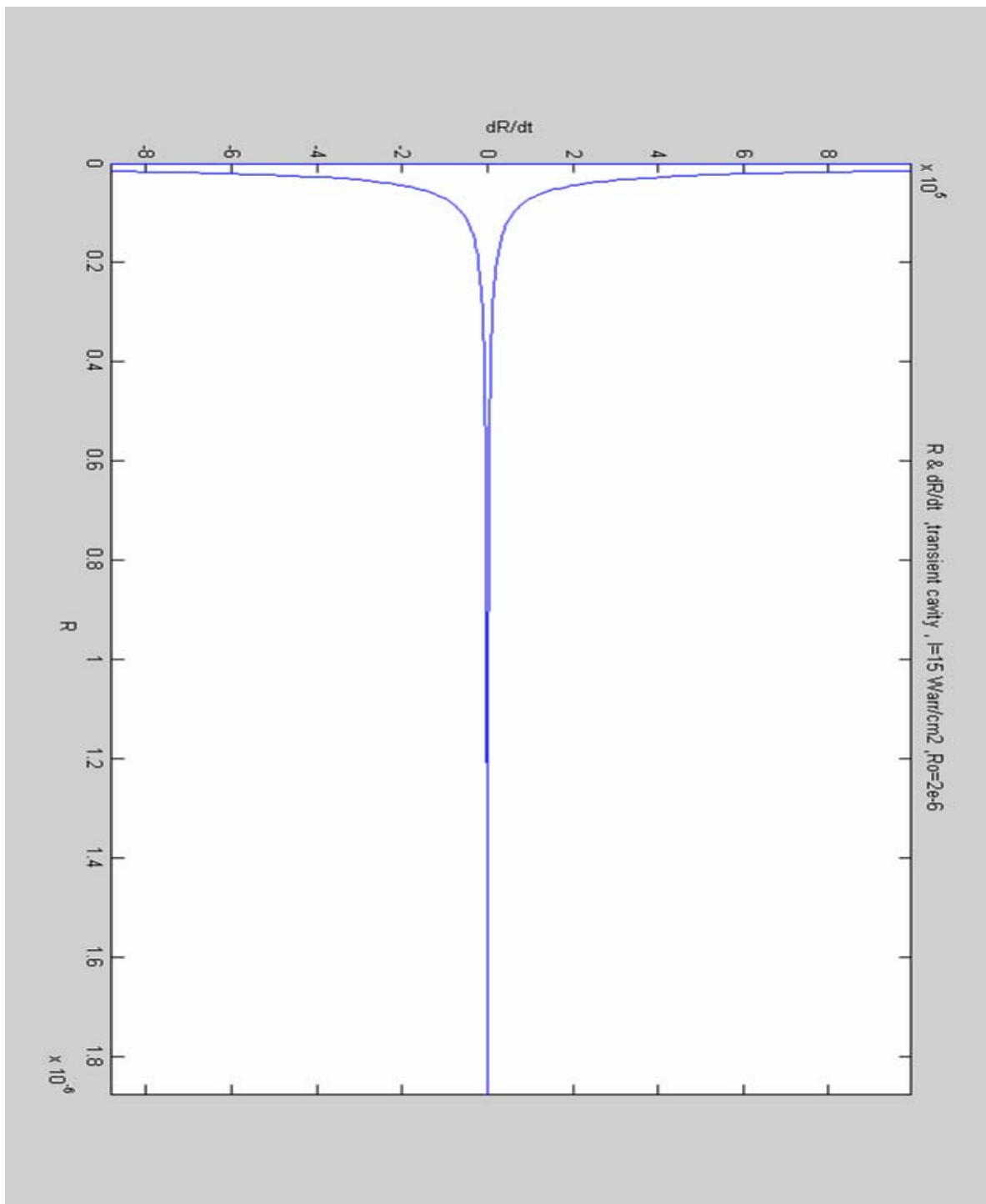
$$P_{\max} = P_g \left\{ \frac{P_m(\gamma-1)}{P_g} \right\}^{\gamma/(\gamma-1)} \quad T_{\max} = T_{\min} \left\{ \frac{P_m(\gamma-1)}{P_g} \right\}$$

Στα παρακάτω διαγράμματα βλέπουμε την μεταβολή της ακτίνας σε συνάρτηση με τον χρόνο αλλά και σε συνάρτηση με την ταχύτητα του τοιχώματος της φυσαλίδας για ένα ακουστικό κύκλο .Παρατηρούμε οτι η ακτίνα R_{\max} είναι τουλάχιστον δέκα φορές μεγαλύτερη από την αρχική τιμή R_0 επίσης στο δεύτερο διάγραμμα παρατηρούμε ότι το dR/dt κατά την έκρηξη υπερβαίνει την τιμή της ταχύτητας του

ήχου και είναι πολλές φορές μεγαλύτερη .και από τις αντίστοιχες τιμές για σταθερά σπήλαια

Διάγραμμα 2.5 Ασταθής Σπηλαίωση



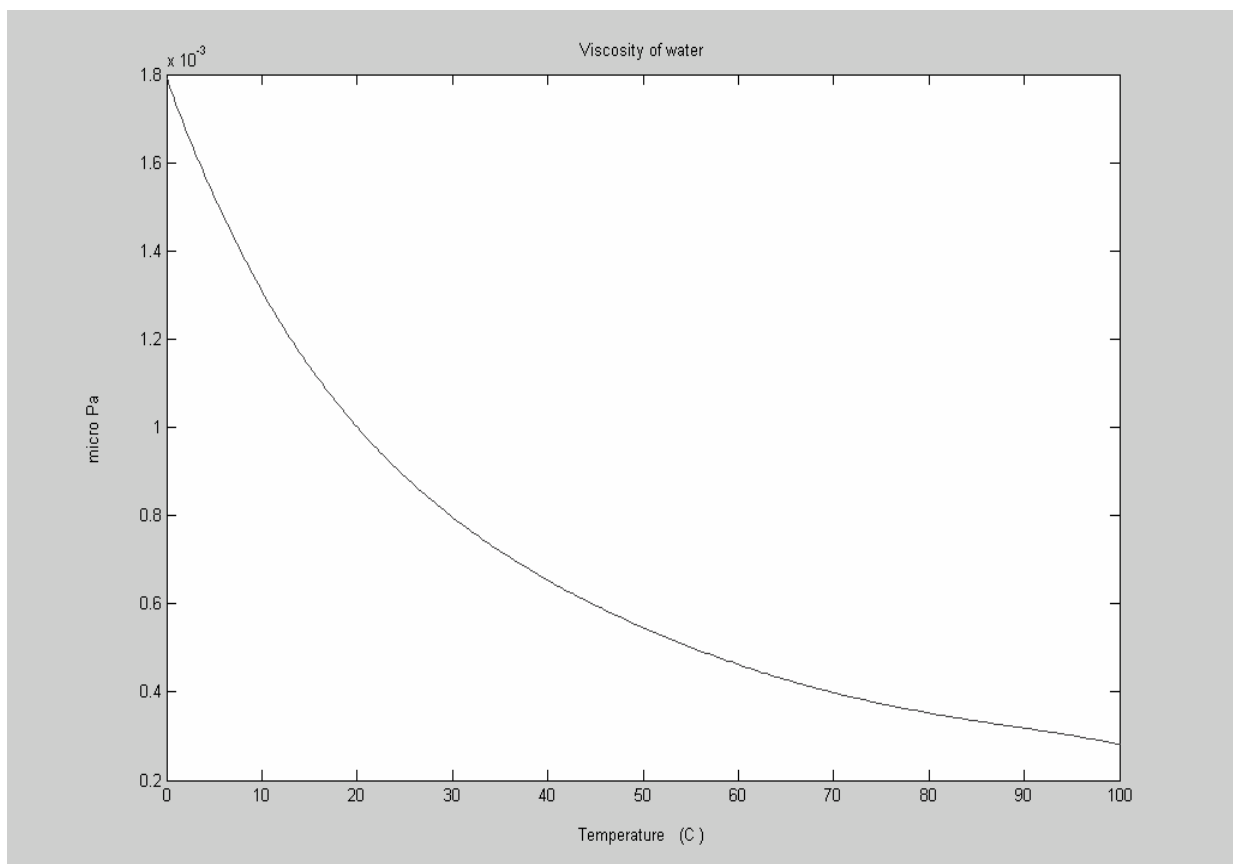


Διάγραμμα 2.5.1 Ασταθής Σπηλαιώση – Διάγραμμα Φάσης

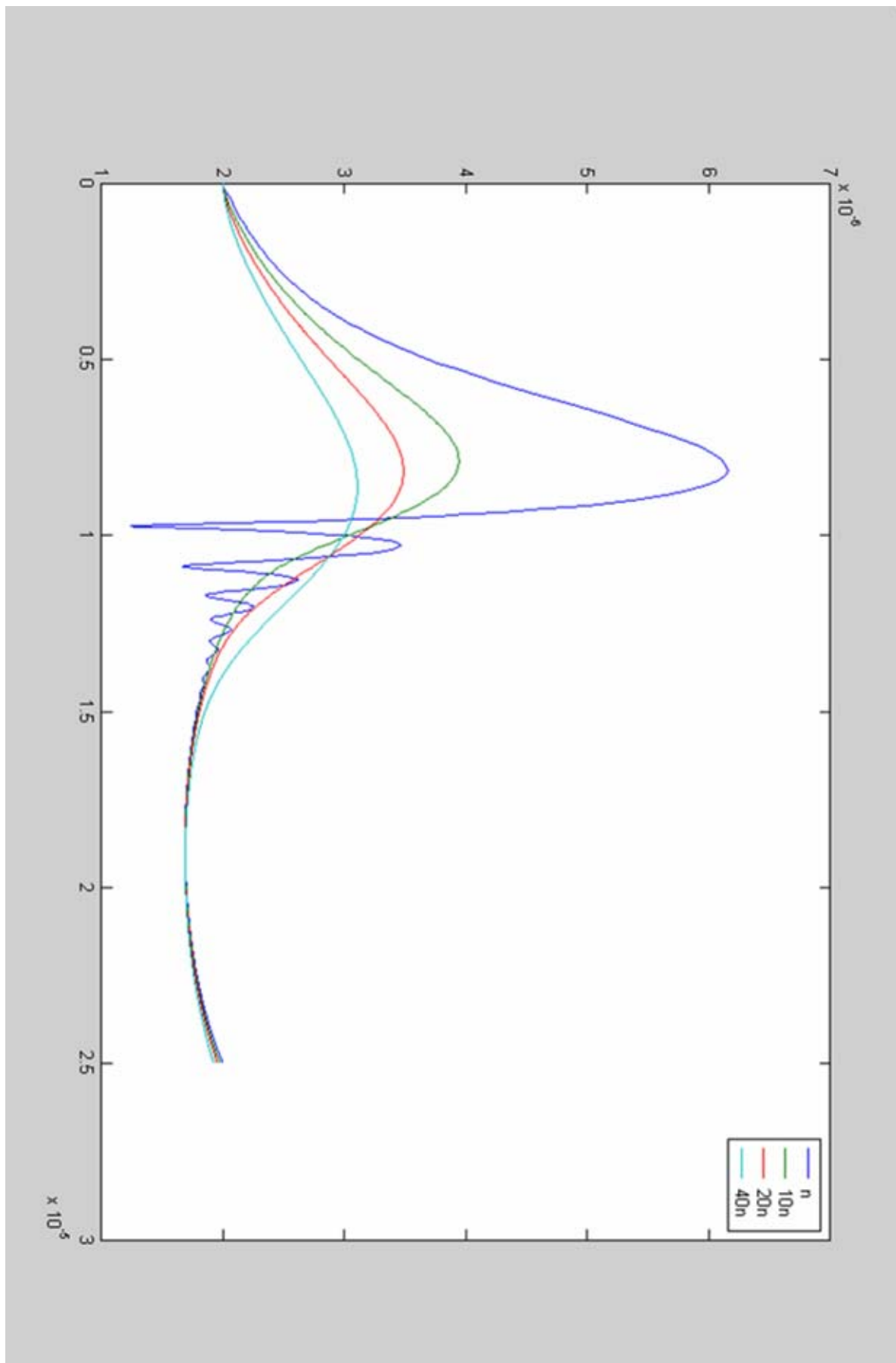
3.1

Ιξώδες:

Το ιξώδες είναι η εσωτερική τριβή σε ένα υγρό. Το ιξώδες ενός ρευστού χαρακτηρίζει την αντίσταση του σε διατμητικές τάσεις [16]. Σε ένα νευτώνειο ρευστό η δύναμη που οφείλεται στο ιξώδες είναι ανάλογη προς τον ρυθμό παραμόρφωσης. Με την βοήθεια του Matlab κατασκευάσαμε το παρακάτω διάγραμμα για την μεταβολή του ιξώδες με την θερμοκρασία [17]. Στο επόμενο διάγραμμα που βλέπουμε την επίδραση που έχει το ιξώδες στην κίνηση της φυσαλίδας στο ακουστικό πεδίο, παρατηρούμε ότι όσο αυξάνει το ιξώδες, τόσο μεγαλώνει και το “κατώφλι» της σπηλαίωσης (threshold) αλλά και μειώνεται η μέγιστη τιμή της ακτίνας της φυσαλίδας R_{\max} . Επομένως για μεγαλύτερο ιξώδες χρειαζόμαστε μεγαλύτερη ένταση υπερήχων για να πετύχουμε τα ίδια αποτελέσματα



Διάγραμμα 3.1.1 Ιξώδες- Μεταβολή με την θερμοκρασία

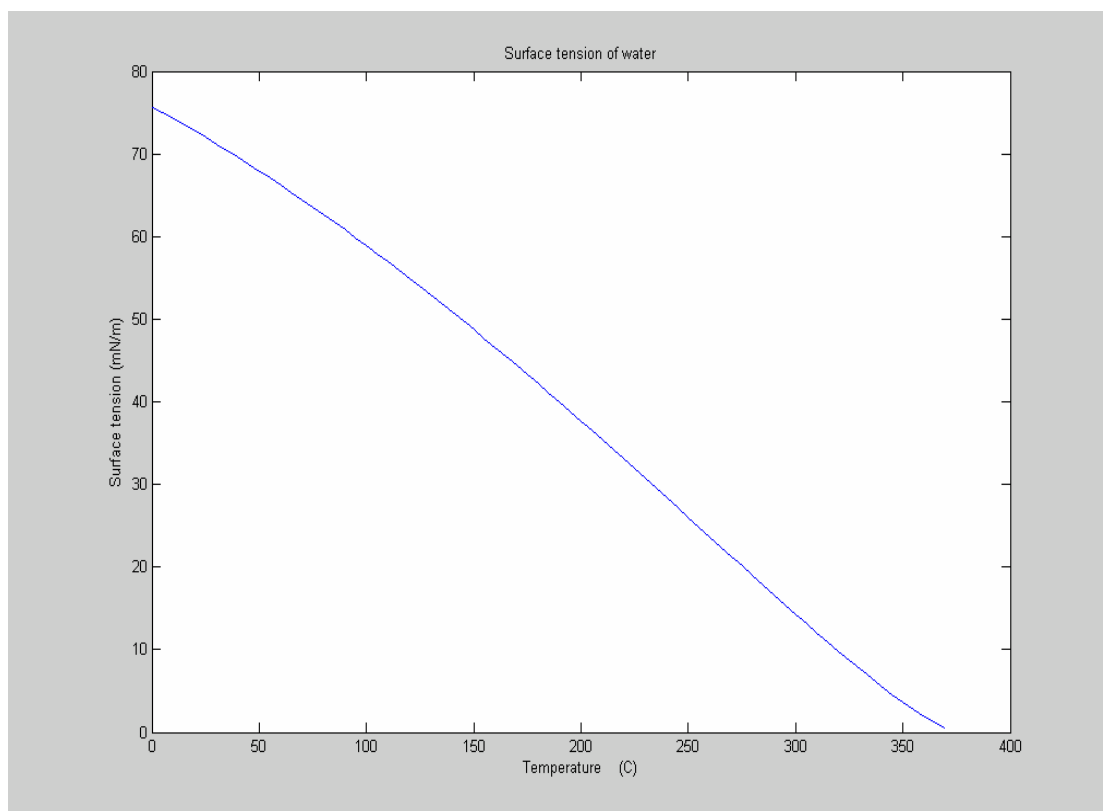


Διάγραμμα 3.1.2 Μεταβολή της ακτίνας της φουσαλίδας με το ιξώδες

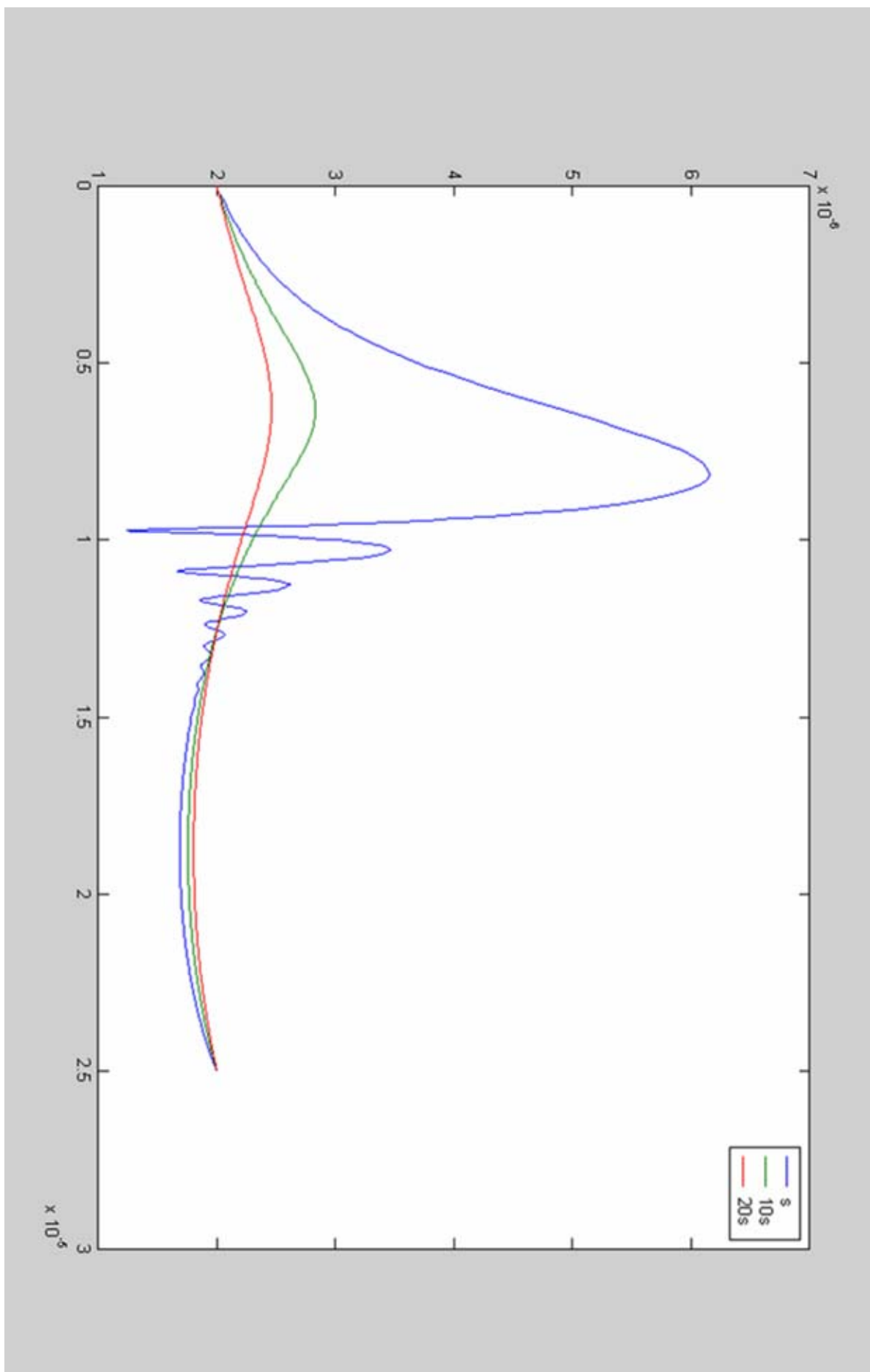
3.2

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΗ

Η επιφανειακή τάση γ ενός υμένιου είναι ο λόγος της δύναμης F από την επιφάνεια κατά μήκος της γραμμής μήκους d δια του μήκους αυτού [18]. Η επιφανειακή τάση λοιπόν είναι δύναμη ανά μονάδα μήκους. Παρακάτω βλέπουμε το διάγραμμα που κατασκευάσαμε με την βοήθεια του MATLAB για την μεταβολή της συναρτήσεως της θερμοκρασίας ενός υγρού [17] και στο επόμενο διάγραμμα βλέπουμε την επίδραση που έχει η επιφανειακή τάση στην κίνηση της φυσαλίδας στο ακουστικό πεδίο, παρατηρούμε ότι όσο αυξάνει η επιφανειακή τάση, τόσο μεγαλώνει και το «κατώφλι» της σπηλαίωσης (threshold) αλλά και μειώνεται η μέγιστη τιμή της ακτίνας της φυσαλίδας R_{\max} . Οπότε για μεγαλύτερη επιφανειακή τάση χρειαζόμαστε περισσότερη ισχύ για να πετύχουμε την ίδια ένταση του φαινομένου. Παρατηρούμε επίσης ότι τα αποτελέσματα αυτά μοιάζουν αρκετά με αυτά που έχουμε πάρει και για την επίδραση του ιξώδους, πράγμα μάλλον αναμενόμενο αν αναλογιστούμε την μορφή της εξίσωσης Rayleigh Plesset



Διάγραμμα 3.2.1 Επιφανειακή τάση - Μεταβολή με την θερμοκρασία



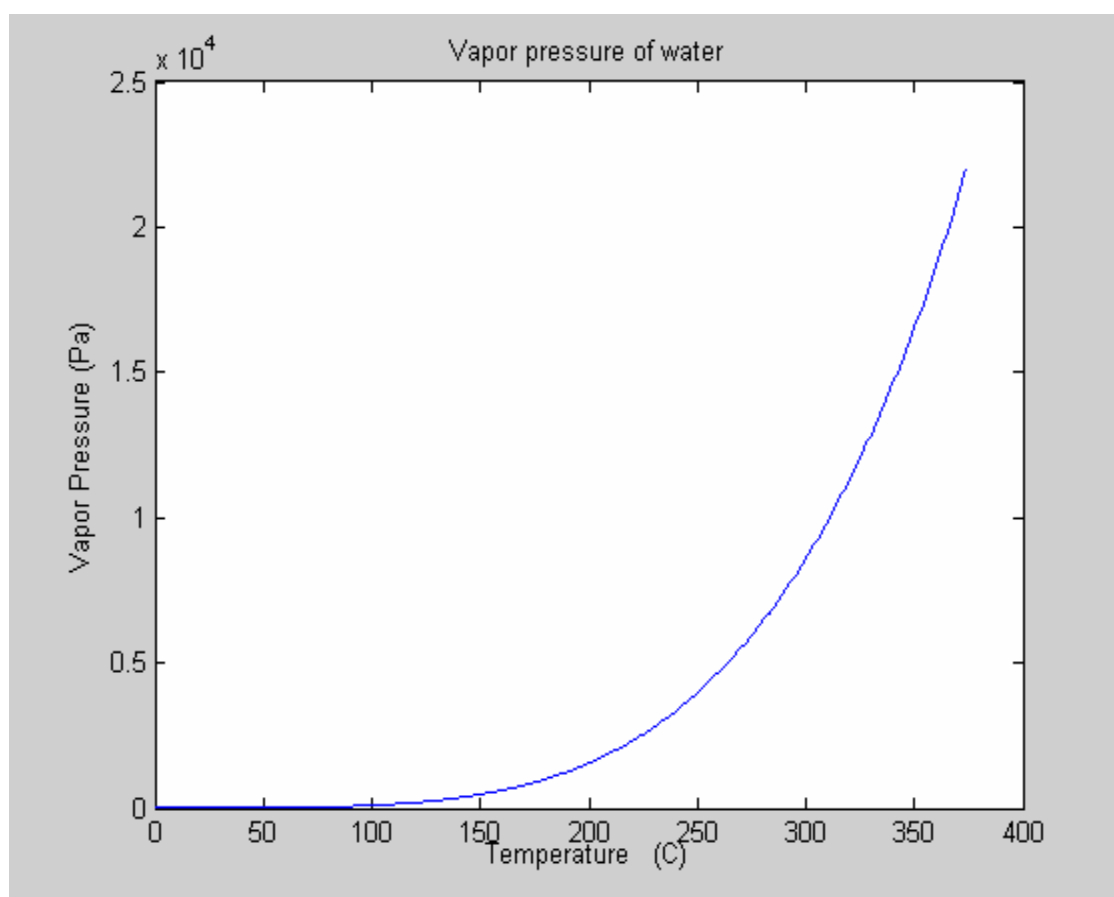
Διάγραμμα 3.2.2 Μεταβολή της ακτίνας της φυσαλίδας με την επιφανειακή τάση

3.3 Τάση ατμών

Όπως γνωρίζουμε από την φυσικοχημεία η τάση ατμών είναι ίσως η πιο σημαντική από τις βασικές θερμοδυναμικές ιδιότητες που επηρεάζει τα υγρά αλλά και τα αέρια. Η τάση ατμών είναι η πίεση που ασκείται από ένα συστατικό σε ισορροπία σε οποιαδήποτε θερμοκρασία όταν το υγρό και το αέριο βρίσκονται σε ισορροπία. [18] Η τάση ατμών συσχετίζεται με την θερμοκρασία με αρκετές αριθμητικές σχέσεις. Η πιο απλή η οποία είναι και αυτή που χρησιμοποιήθηκε για να υπολογίσουμε την τάση ατμών με την βοήθεια του Matlab είναι η εξίσωση Antoine. [17] Όπου A, B και C είναι συντελεστές παλινδρόμησης για το συστατικό που μας ενδιαφέρει.

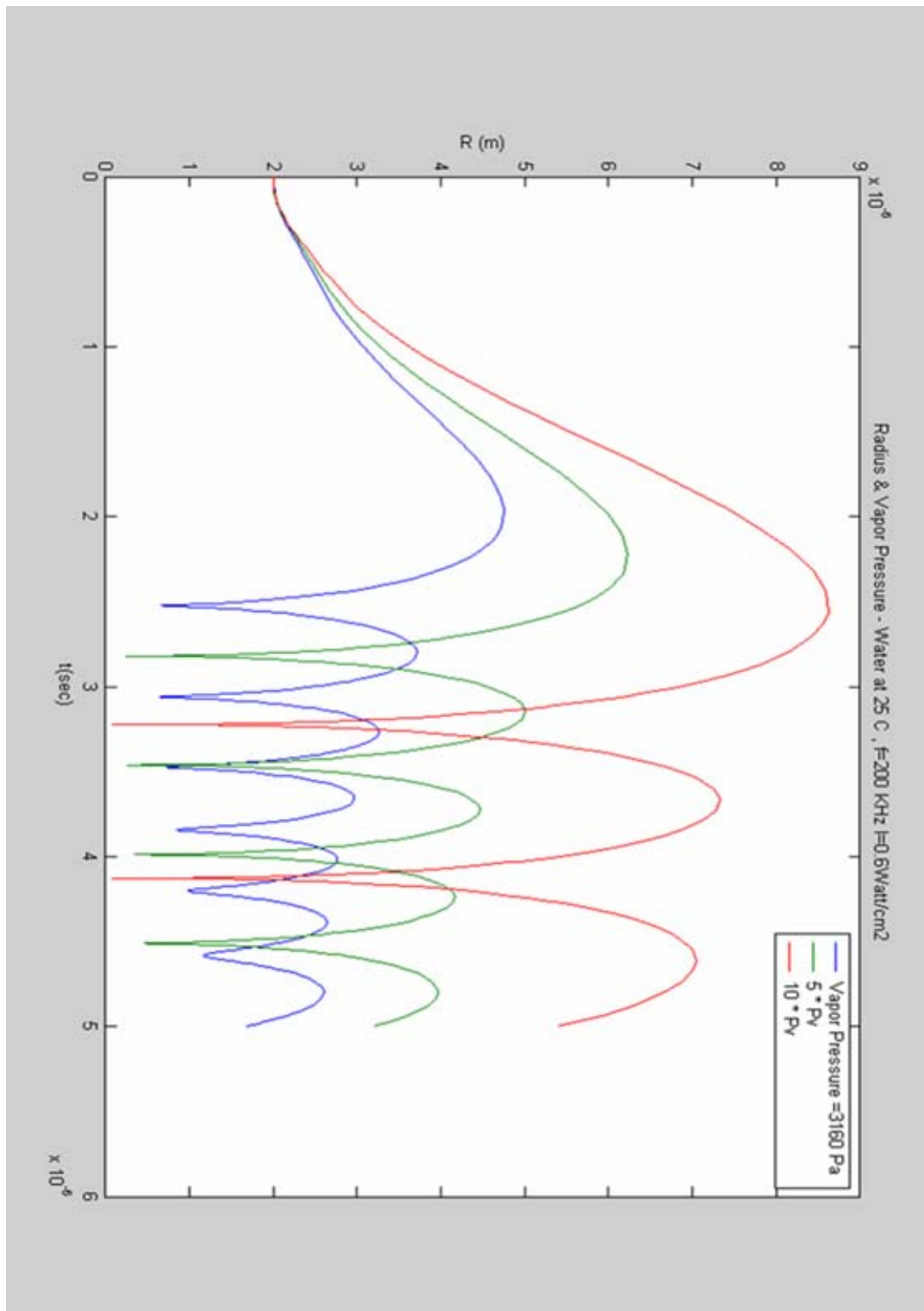
$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{T + C}$$

Στο παρακάτω διάγραμμα βλέπουμε την μεταβολή της τάσης ατμών για το νερό συναρτήσει της θερμοκρασίας

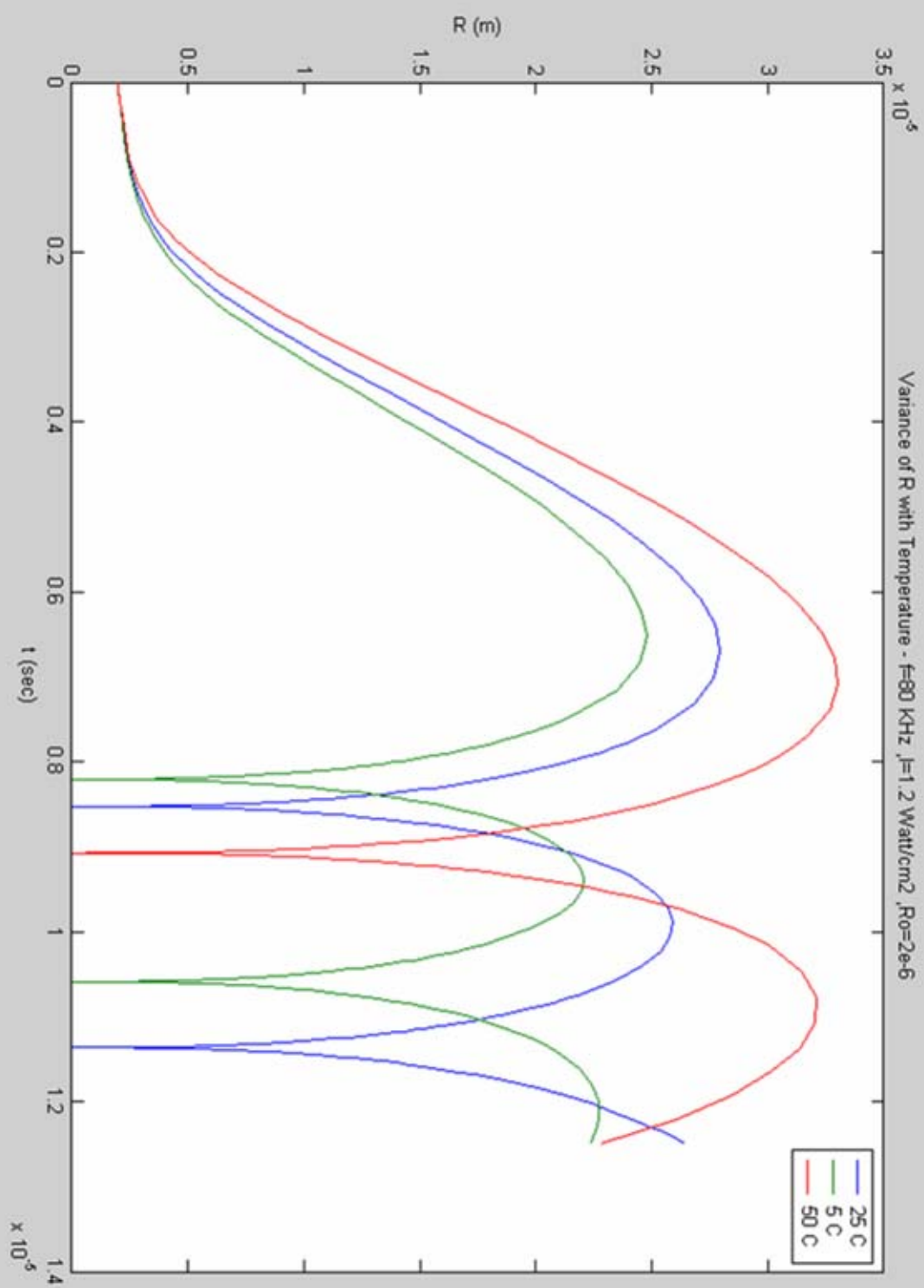


Διάγραμμα 3.3.1 Τάση ατμών- Μεταβολή με την θερμοκρασία

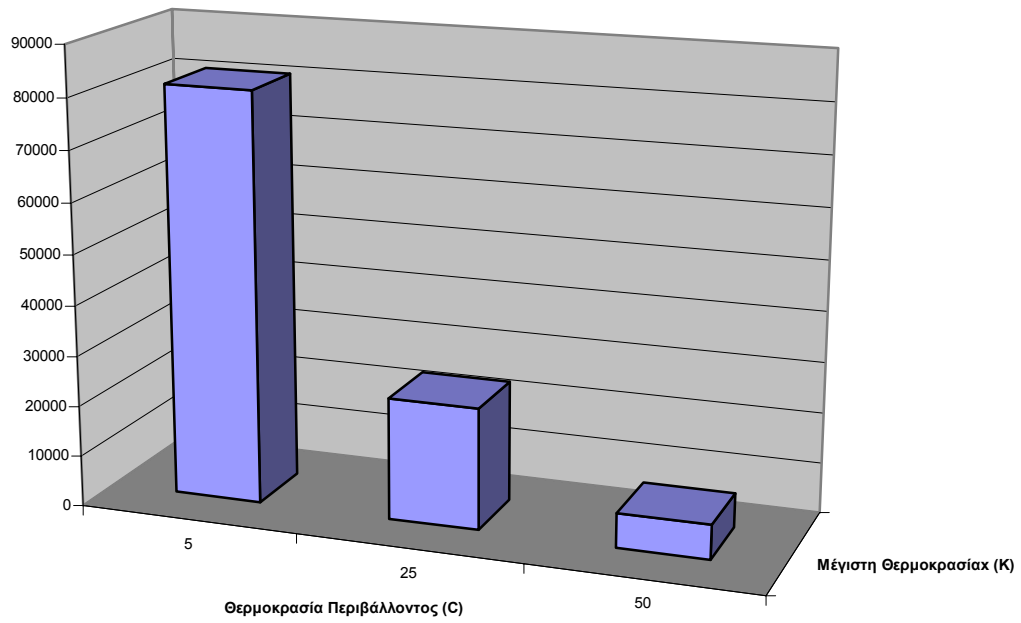
Παρατηρούμε ότι έχουμε μεγάλη αύξηση της τάσης ατμών όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Στην συνέχεια παραθέτουμε ένα διάγραμμα που μας δείχνει την επίδραση της τάσης ατμών στην κίνηση του σπηλαιίου στο εφαρμοσμένο ακουστικό πεδίο. Το διάγραμμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με άλλες έρευνες που υποστηρίζουν ότι με αύξηση της τάσης ατμών του μέσου το μέγεθος της φυσαλίδας που δημιουργείται επίσης θα αυξάνεται



Όπως είδαμε και προηγουμένως από τα διαγράμματα η αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του ιξώδους και της επιφανειακής τάσης αντίστοιχα . Οδηγεί επίσης σε σημαντική αύξηση της τάσης ατμών [17] .Αυτό έχει ως αποτέλεσμα με την αύξηση της θερμοκρασίας να έχουμε και αύξηση της μέγιστης ακτίνας της φυσαλίδας .Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει και η επίδραση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος της αντίδρασης στον θεωρητικό υπολογισμό της μέγιστης θερμοκρασίας που αναπτύσσεται μέσα στο σπήλαιο .Παρατηρούμε από τα διαγράμματα ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος έχουμε σημαντική μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας που υπολογίζουμε θεωρητικά .Αυτό οφείλεται σε σημαντικό βαθμό στο ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε και σημαντική αύξηση της τάσης ατμών ,η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη με την μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται μέσα στο σπήλαιο. Η παρατήρηση αυτή είναι αρκετά σημαντική για τα χημικά αποτελέσματα των υπερήχων αλλά περισσότερο θα δούμε στο δεύτερο μέρος της παρούσας εργασίας όπου θα επιχειρήσουμε και μία συσχέτιση της σταθεράς της ταχύτητας K με την θερμοκρασία



Μέγιστη θερμοκρασία & Θερμοκρασία Περιβάλλοντος



	5	25	50
■	81101	23978	6752

3.5 Παρουσία και Φύση του Διαλυμένου Αερίου

Τα διαλυμένα αέρια δρουν ως πυρήνες για την σπηλαίωση. Όταν τα αέρια απομακρυνθούν από το μείγμα του αντιδραστήρα λόγω της «έκρηξης των φυσαλίδων» η επανέναρξη του φαινομένου της σπηλαίωσης γίνεται πιο δύσκολη. Ο τύπος του αερίου που χρησιμοποιείται είναι πολύ σημαντικός. Σε γενικές γραμμές ένα αέριο με υψηλό λόγο ειδικών θερμοτήτων έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη έκταση του φαινομένου απ' ό,τι ένα αέριο με χαμηλότερο λόγο ειδικών θερμοτήτων [2]. Επειδή η καταστροφή της φυσαλίδας πραγματοποιείται σε πάρα πολύ μικρό χρονικό διάστημα (Ο Naidu [5] το προσδιορίζει σε περίπου 3.5 μ s, θεωρώντας ότι η μεταβολή που πραγματοποιείται είναι αδιαβατική. Μονατομικά αέρια όπως το Αργό και το Ήλιο «μετατρέπουν» πιο πολύ ενέργεια στην σπηλαίωση απ' ό,τι τα διατομικά, όπως Άζωτο και Οξυγόνο λόγω του μεγαλύτερου λόγου ειδικών θερμοτήτων (γ). Τα αέρια που είναι ιδιαίτερα διαλυτά στο μίγμα της αντίδρασης μπορεί να μειώσουν την ένταση του φαινομένου καθώς οι φυσαλίδες που σχηματίζονται μπορεί να επαναδιαλυθούν πριν προλάβουν να «εκραγούν». Τα σπήλαια που δεν διαλύονται γίνονται τόσο μεγάλα (λόγω της εύκολης διεύθυνσης του αερίου στα σπήλαια) που επιπλέουν στην επιφάνεια και εκρήγνυνται. Όμως και η θερμική αγωγιμότητα του αερίου είναι πολύ σημαντική επειδή αν και θεωρήσαμε την «έκρηξη» αδιαβατική υπάρχει ένα μικρό ποσό θερμότητας που μεταφέρεται στην υγρή φάση κατά την διάρκεια της έκρηξης. Όσο λοιπόν μεγαλώνει η θερμική αγωγιμότητα μεγαλώνει επίσης και το ποσό αυτό της θερμότητας που χάνεται λόγω της έκλυσης θερμότητας. Έχουν γίνει αρκετές έρευνες αναφορικά με την συνάρτηση που συνδέει την ένταση του φαινομένου της σπηλαίωσης με τα χαρακτηριστικά του διαλυμένου αερίου. Οι Entezarri et al που διερεύνησαν το αποτέλεσμα της εφαρμογής των υπερήχων στην αποδόμηση του carbon disulfide βρήκαν ότι το Ήλιο έχει τον υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης ενώ το CO₂ έδωσε τον μικρότερο. Πιο συγκεκριμένα με φθίνουσα σειρά παρατήρησε ότι : He>H₂>air>Ar>O₂>CO₂ [2]

Επειδή το Αργόν έχει τον υψηλότερο λόγο ειδικών θερμοτήτων συμπεράναν ότι ο σημαντικότερος παράγοντας στο σύστημα ήταν η διαλυτότητα του αερίου, με το Αργόν να έχει χαμηλότερη διαλυτότητα απ' ό,τι το Ήλιο. Έτσι το Ήλιο λόγω ακριβώς της υψηλής του διαλυτότητας κάνει πιο εύκολη την δημιουργία πυρήνων και επομένως διευκολύνει την σπηλαίωση

Έχει όμως επίσης παρατηρηθεί ότι ένα πεπερασμένο ποσό οξυγόνου σε συνδυασμό με ένα μονατομικό αέριο μπορεί να επιταχύνει τον ρυθμό παραγωγής ριζών OH σε σχέση με τον ρυθμό παραγωγής που θα είχαμε με ένα μονατομικό αέριο μόνο του. (Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα η παραγωγή των ριζών OH παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στον μηχανισμό των αντιδράσεων).

Στο σημείο αυτό και δεδομένης της σημαντικής επίδρασης του λόγου ειδικών θερμοτήτων γ στην ακουστική σπηλαιώση θα αναλύσουμε την εξάρτηση του λόγου γ από τους βαθμούς ελευθερίας ενός αερίου και έπειτα ακολουθεί το διάγραμμα που δείχνει την μεταβολή στην ακτίνα της φυσαλίδας για διαφορετικά αέρια

3.6 Λόγος ειδικών θερμοτήτων και βαθμοί ελευθερίας

Κάθε μόριο αερίου έχει ένα συγκεκριμένο αριθμό βαθμών ελευθερίας, ο αριθμός αυτός καθορίζει την θέση του και την διευθέτησή του. Οι βαθμοί της ελευθερίας ενός μορίου εξαρτώνται από τον αριθμό των ατόμων που δημιουργήσαν το μόριο. Έτσι κάθε μόριο που αποτελείται από N άτομα έχει $3N$ βαθμούς ελευθερίας.

Μία ταξινόμηση των βαθμών ελευθερίας είναι η παρακάτω

1. Μεταφορικοί βαθμοί ελευθερίας: 3 ανεξάρτητες συντεταγμένες που απαιτούνται για να προσδιορίσουμε το κέντρο της μάζας του μορίου

2. Περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας: Μόρια που περιλαμβάνουν περισσότερα από ένα άτομα απαιτούν ένα καθορισμό του προσανατολισμού τους στο χώρο. Είναι δυνατό να περιγράψουμε τον προσανατολισμό ενός γραμμικού διατομικού μορίου με δύο άξονες περιστροφής, ενώ μη γραμμικά μόρια πρέπει να περιγραφούν με τρεις άξονες

3. Vβαθμοί ελευθερίας λόγω Ταλάντωσης: Είναι επίσης απαραίτητο να περιγράψουμε την απομάκρυνση των μορίων από την θέση ισορροπίας του. Με αυτόν τον τρόπο λαμβάνουμε υπόψη μας την "έκταση", το "λύγισμα" και την "συμπίεση" των δεσμών του μορίου. Ο ολικός αριθμός των 1 βαθμών ελευθερίας λόγω ταλάντωσης για γραμμικά μόρια είναι $3N-5$ και $3N-6$ για μη γραμμικά μόρια αντίστοιχα

Για ένα δεδομένο αέριο υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της ειδικής θερμότητας και των διάφορων μοριακών βαθμών ελευθερίας. Η κλασική στατιστική μηχανική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αναπτυχθεί η θεωρία της equipartition

Σύμφωνα με αυτή την θεωρία $kT/2$ κινητικής ενέργειας συσχετίζεται με κάθε μεταφορικό και περιστροφικό βαθμό ελευθερίας. Επίσης συσχετίζει κάθε βαθμό ελευθερίας λόγω ταλάντωσης με $kT/2$ κινητικής ενέργειας και $kT/2$ δυναμικής ενέργειας. Το C_v είναι συνάρτηση της ενέργειας και της θερμοκρασίας

Από τον ορισμό του γνωρίζουμε ότι δεν υπάρχει συνεισφορά στην ολική ενέργεια από την ηλεκτρική κατάσταση του μορίου. Αυτό οφείλεται στο ότι η ηλεκτρική ενέργεια είναι γενικά ασήμαντη σε κανονικές συνθήκες. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η εμπειρία μας έχει δείξει ότι μικρά μόρια με ελαφρά άτομα (Μικρό μοριακό βάρος) παίρνουν μόνο μια σημαντική συνεισφορά στο C_v σε θερμοκρασία δωματίου

Ο λόγος γ μπορεί να υπολογισθεί πειραματικά μετρώντας την ταχύτητα του ήχου στο αέριο και χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$\gamma = \frac{M c^2}{R T}$$

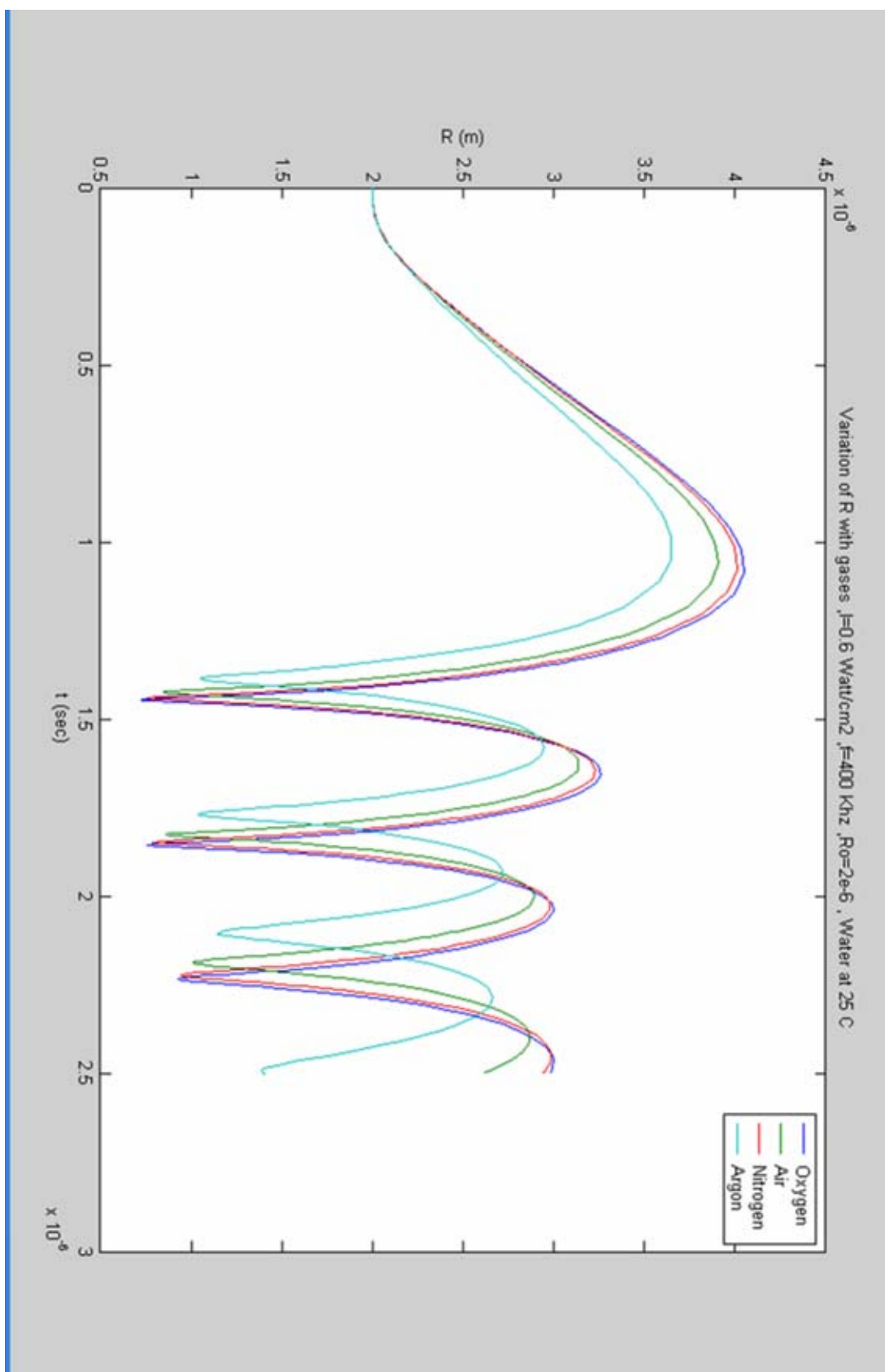
,όπου M είναι το μοριακό βάρος του αερίου (g/mol) και T η θερμοκρασία του αερίου (K)

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να μεγαλώσει ώστε να περιλαμβάνει και τα αέρια Van der Waals σύμφωνα με την :

$$c^2 = \gamma \frac{RT}{M} \left(1 - \frac{2a}{p\bar{V}^2} + \frac{2b}{\bar{V}} \right)$$

όπου a, b : Van der Waals σταθερές

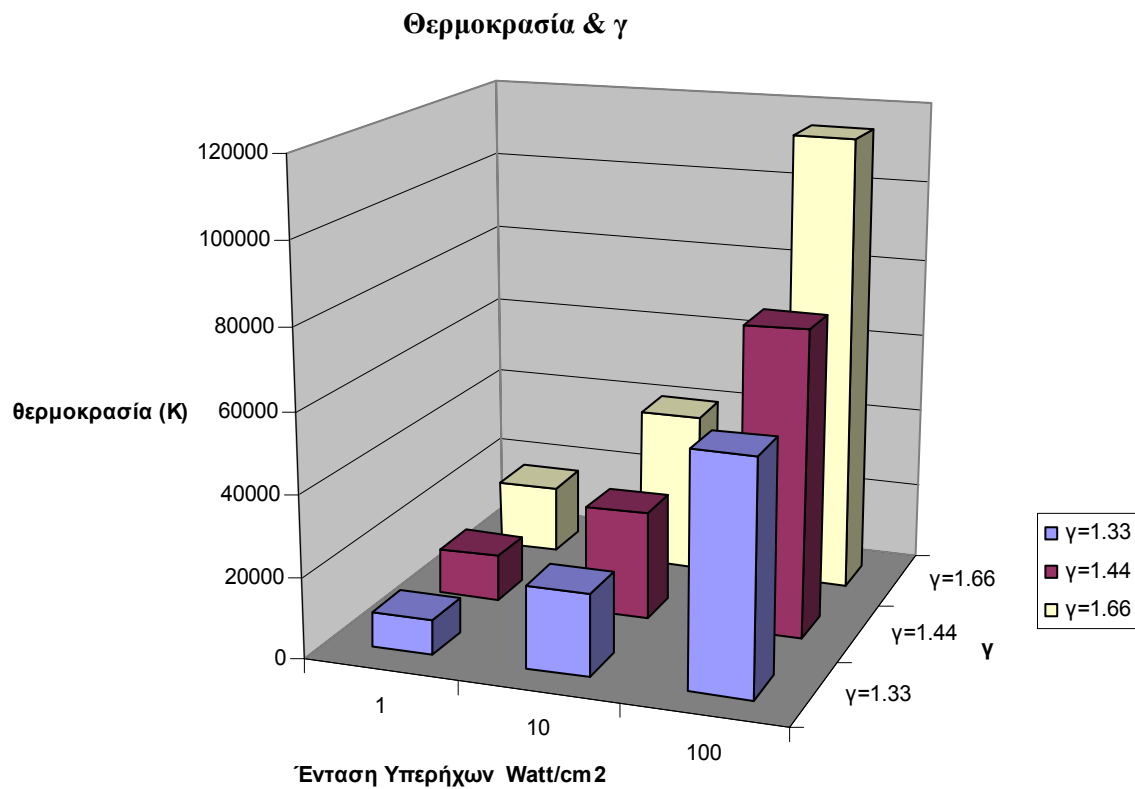
\bar{V} = Μοριακός όγκος



Διάγραμμα 3.6.1 Μεταβολή της ακτίνας της φυσαλίδας με το λόγο θερμότητων

3.7 Θεωρητικός Υπολογισμός της θερμοκρασίας

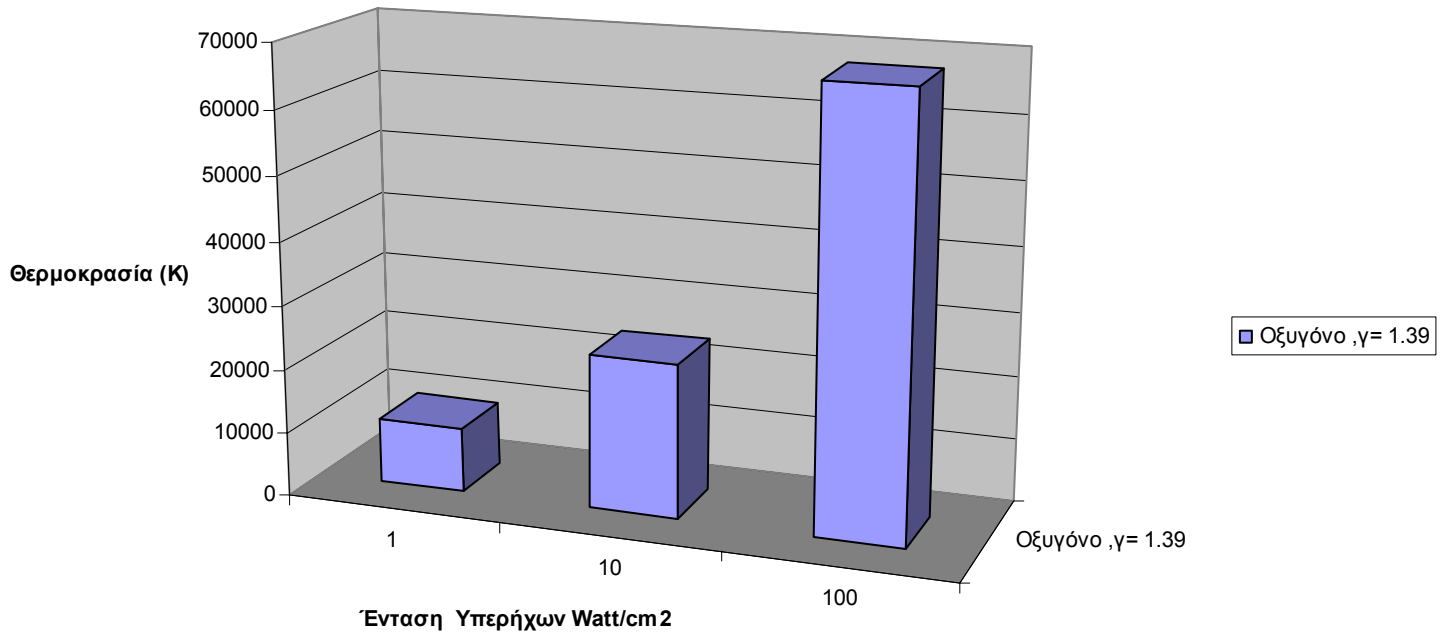
Στη συνέχεια ακολουθούν οι θεωρητικές τιμές της θερμοκρασίας που υπολογίστηκαν για διάφορες τιμές του γ που αντιστοιχούν σε μονατομικά, και διατομικά αέρια συναρτήσει και της έντασης των υπερήχων



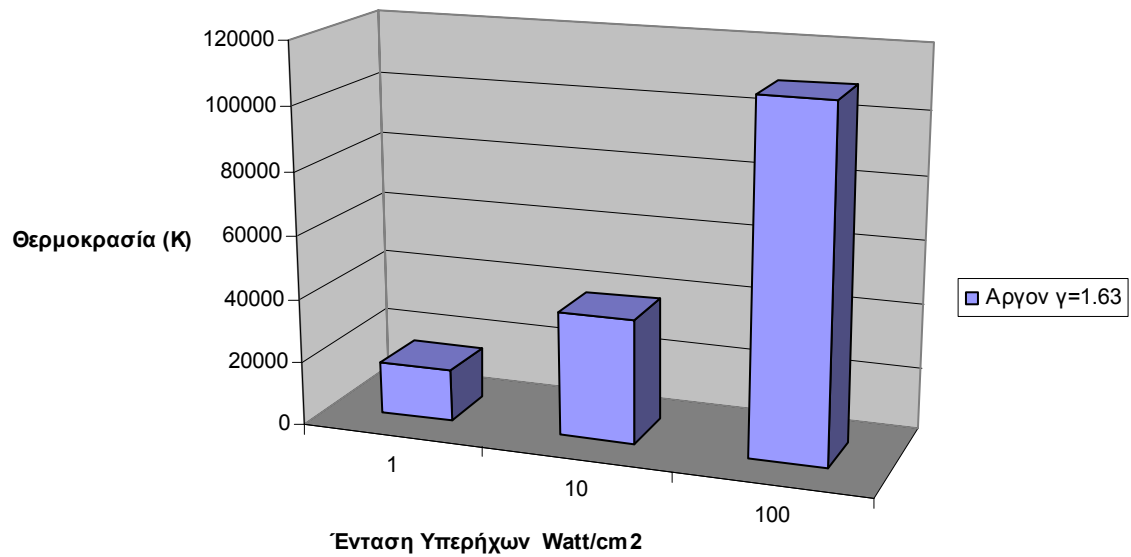
	1	10	100
$\gamma=1.33$	8586	20289	57297
$\gamma=1.44$	11449	27053	76396
$\gamma=1.66$	17173	40579	114590

Διάγραμμα 3.7.1 Θεωρητικός υπολογισμός της μέγιστης θερμοκρασίας και ιδανικά αέρια

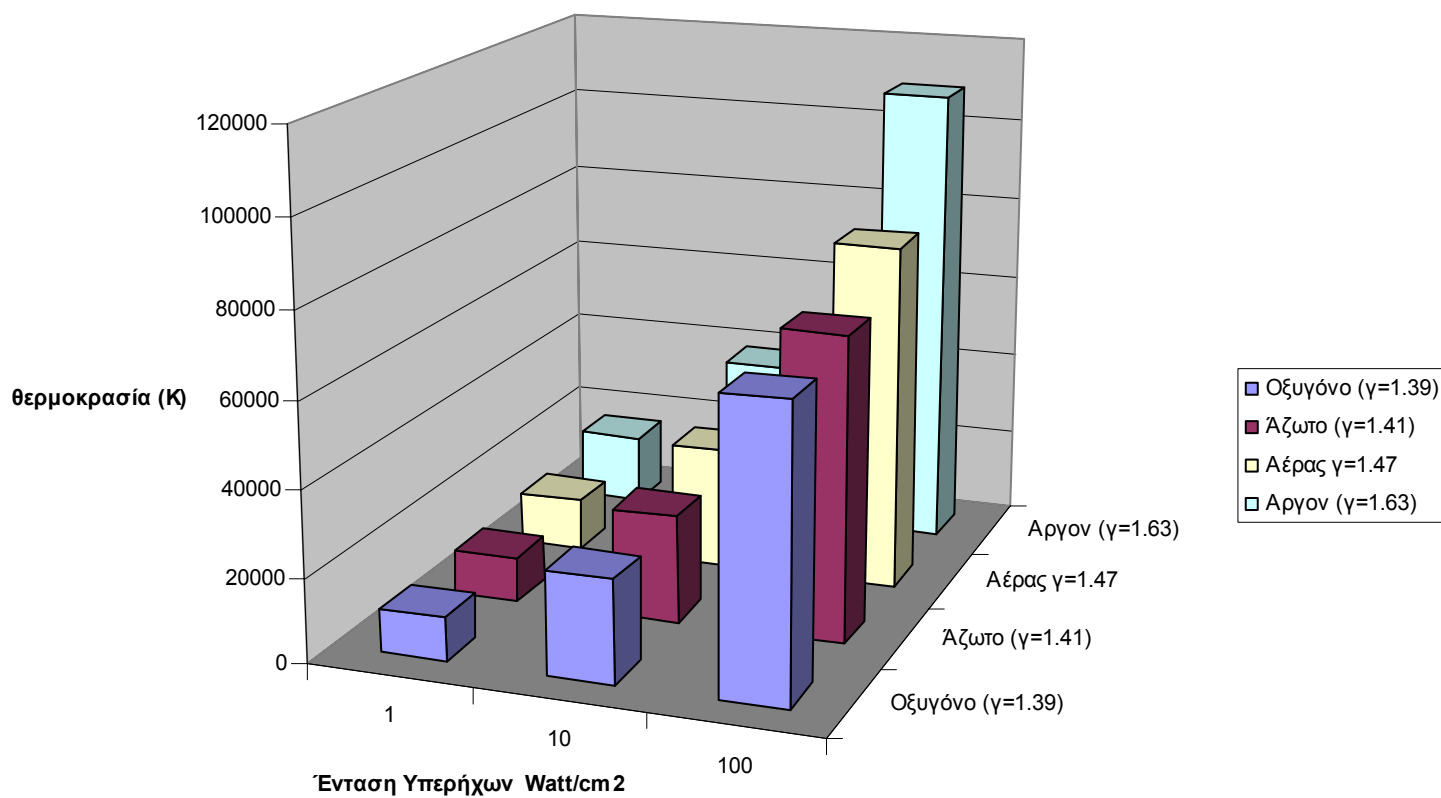
Οξυγόνο και Μέγιστη Θερμοκρασία



Αργον και Μέγιστη Θερμοκρασία



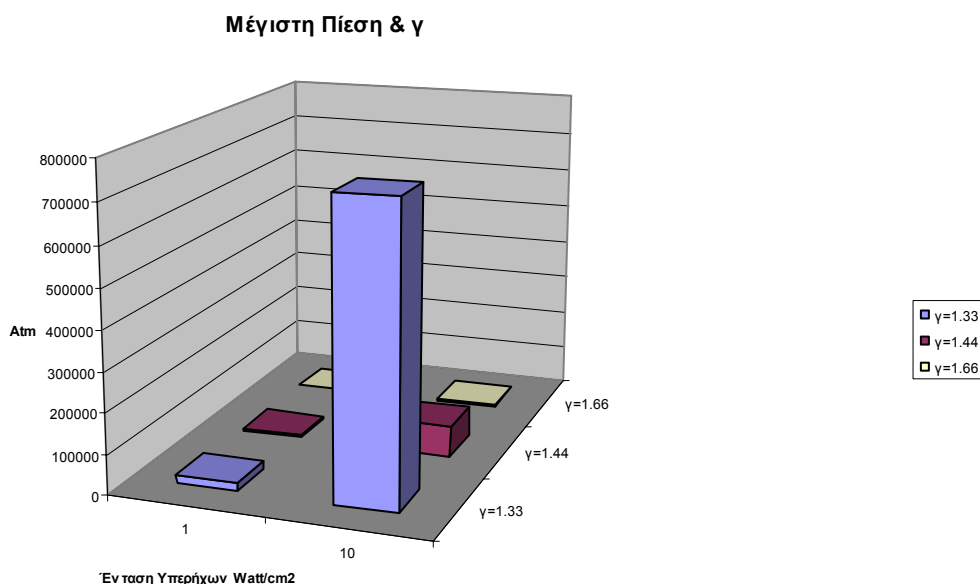
Μέγιστη Θερμοκρασία για διάφορα αέρια



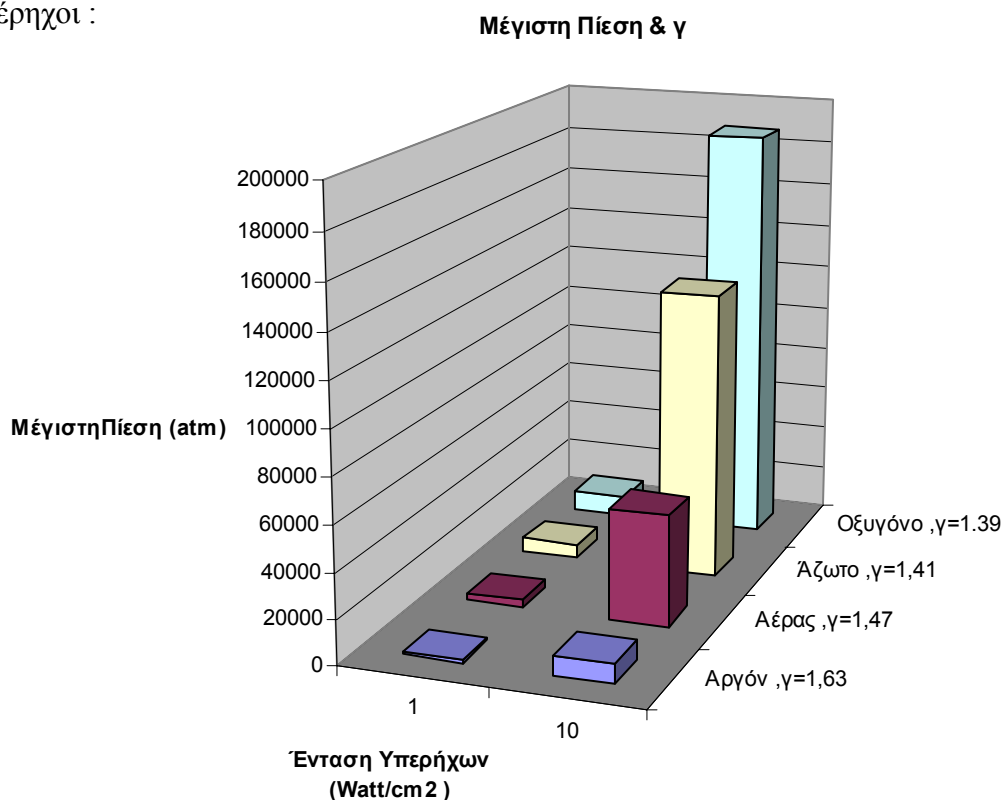
Διάγραμμα 3.7.4 Θεωρητικός υπολογισμός της μέγιστης θερμοκρασία για διαφορετικά αέρια αλλά και εντάσεις υπερήχων

3.8 Υπολογισμός της μέγιστης πίεσης

Η επίδραση του λόγου των ειδικών θερμοτήτων (γ) στην μεταβολή της μέγιστης πίεσης P_{max} που αναπτύσσεται κατά την διάρκεια της κατάρρευσης φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα :



Το παρακάτω γράφημα είναι πιο αντιπροσωπευτικό αφού περιέχει αέρια που χρησιμοποιούνται για τον κορεσμό διαλυμάτων που πρόκειται να εφαρμοσθούν σε αυτά υπέρηχοι :



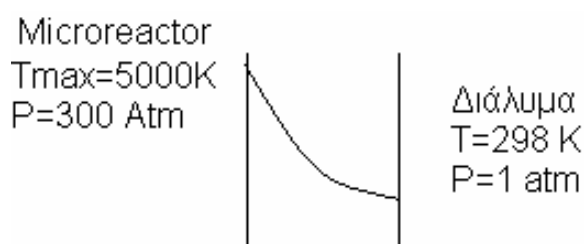
3.9 ΔΙΑΦΟΡΑ ΤΗΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΜΕΤΡΗΣΙΜΗ

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει το ερώτημα γιατί ενώ οι θεβρητικές εξισώσεις μας υπολογίζουν θερμοκρασίες της τάξης των εκατοντάδων χιλιάδων βαθμών K τελικά οι θερμοκρασίες σύμφωνα με νεότερες έρευνες περιορίζονται σε μία μέγιστη τιμή κοντά στις 5000 K .Μια πρώτη εξήγηση είναι ότι κατά την διάρκεια της επέκτασης της φυσαλίδας ,ατμός μπαίνει μέσα στο σπήλαιο .Κατά την κατάρρευση αυτός ο ατμός δεν μπορεί να διαφύγει εντελώς και (συμπυκνώνεται προς το τοίχωμα της φυσαλίδας) λόγω του οτι ο χρόνος της διάχυσης είναι πολύ μικρότερος από τον χρόνο της κατάρρευσης

Παρόλα αυτά ατμός παγιδεύεται μέσα στην φυσαλίδα (Storey and Szeri [20]) .Αυτό περιορίζει την μέγιστη θερμοκρασία στην φυσαλίδα λόγω της χαμηλότερης πολυτροπικής σταθεράς γ (συγκριτικά πάντα με τα αδρανή αέρια) και πάνω από όλα λόγω της ενδόθερμης αντίδρασης $H_2O \rightarrow OH + H$ η οποία μπορεί να καταναλώσει την ενέργεια αυτή. Σύμφωνα με το μοντέλο των Storey and Szeri [20] αν λάβουμε υπόψη μας τον ατμό αλλά και τις χημικές αντιδράσεις του οδηγούμαστε στο να υπολογίσουμε μέγιστες θερμοκρασίες μέσα στην φυσαλίδα της τάξης τον "μόνο" 6000 K

Εδώ να υπενθυμίσουμε οτι οι θερμοκρασίες που υπολογίζουμε είναι οι μέγιστες θεωρητικά και οτι θεωρούμε πως αναπτύσσονται στο κέντρο της φυσαλίδας

Η κατανομή λοιπόν από την φυσαλίδα έως τον κύριο όγκο του διαλύματος θα είναι :



3.10 Η ΕΝΤΑΣΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

Στις εφαρμογές της χημείας υπερήχων συνήθως χρησιμοποιείται η ένταση των υπερήχων που ορίζεται ως η ένταση σε Watt δια την επιφάνεια του transducer . Η ενέργεια που απαιτείται για να «διευρυνθεί» ένας πληθυσμός από φυσαλίδες σε ένα διάλυμα , μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση που ακολουθεί :

$$E = \left(\frac{4}{3}\right) R_m^3 P N$$

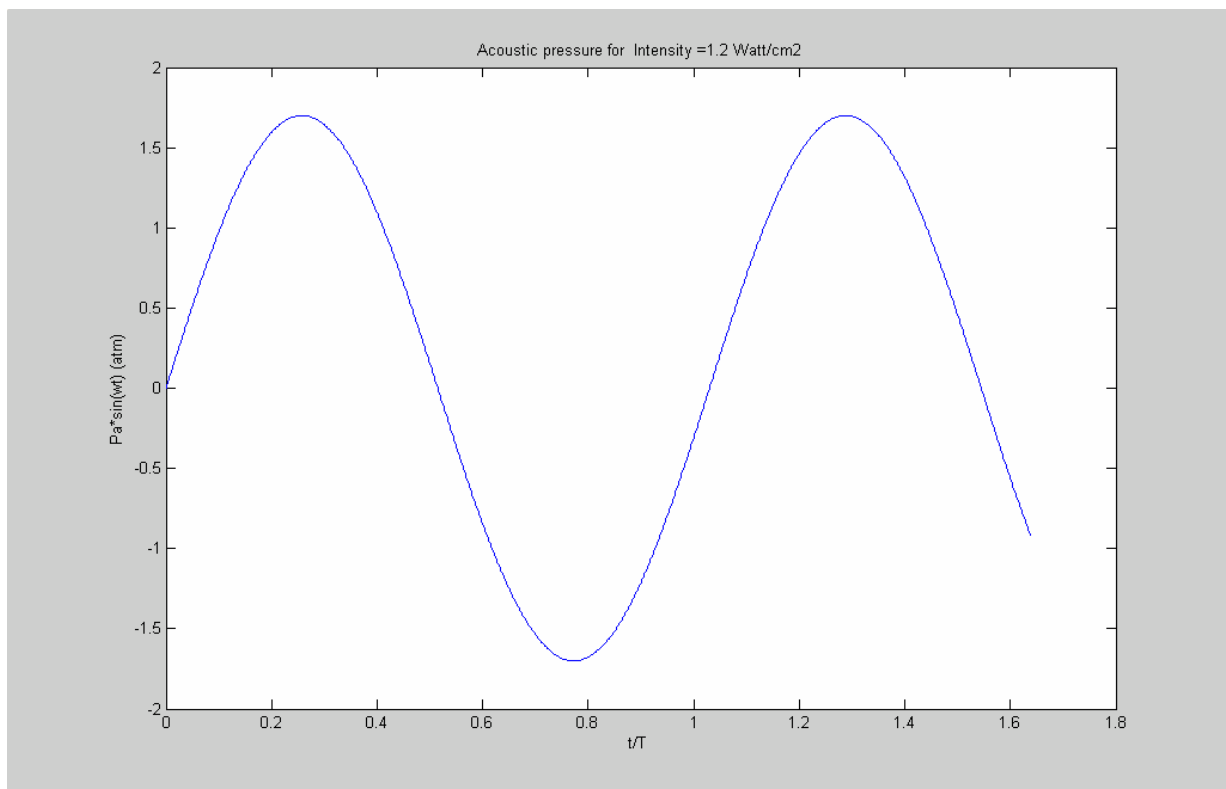
Όπου R_m είναι η μέγιστη ακτίνα της φυσαλίδας πριν την κατάρρευση , P είναι η ένταση της υδροστατικής και ακουστικής πίεσης και τέλος N είναι ο αριθμός των φυσαλίδων στο διάλυμα

Η παραπάνω εξίσωση μας επιβεβαιώνει ότι ο αριθμός των σπηλαίων θα αυξάνει γραμμικά με την ένταση των υπερήχων

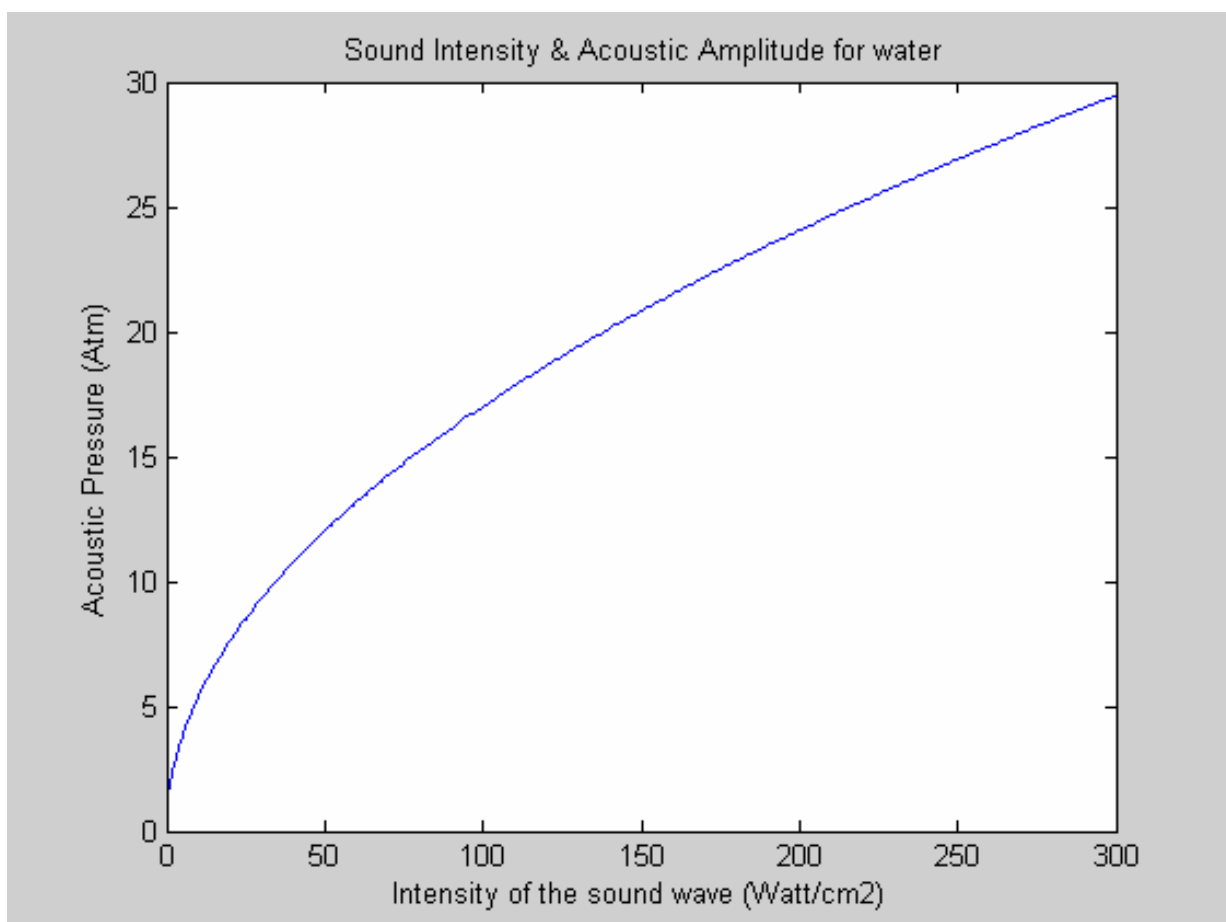
Παρόλα αυτά πρέπει να αναφερθεί ότι στην πραγματικότητα όταν ένα ηχητικό κύμα διαδίδεται μέσα σε ένα υγρό το πλάτος της πίεσης είναι μεγαλύτερο κοντά στον transducer και μειώνεται όσο η απόσταση από την ακουστική πηγή αυξάνεται .Αυτή η μείωση οφείλεται στην ανάκλαση και στον διασκορπισμό του προσπίπτων κύματος καθώς επίσης και στις απώλειες της κινητικής ενέργειας του υγρού.. Αυτή η απόσβεση μας δίνεται από την σχέση

$I = I_0 e^{(-2\alpha d)}$ [9] όπου α είναι η απορρόφηση ή συντελεστής απόσβεσης και d είναι η απόσταση από την ακουστική πηγή. Για υπέρηχους χαμηλής έντασης το α είναι αντιστρόφως ανάλογο με το τετράγωνο της ακουστικής συχνότητας λόγω των απωλειών από τις τριβές στο διάλυμα. Επομένως για να επιτύχουμε παρόμοιες πιέσεις σε συγκεκριμένο μέσο μεγαλύτερες ακουστικές εντάσεις χρειάζονται όσο η συχνότητα των υπερήχων αυξάνει

Στα διαγράμματα που ακολουθούν βλέπουμε την σχέση της έντασης με την ακουστική πίεση καθώς και ότι με την αύξηση της έντασης των υπερήχων έχουμε σημαντική αύξηση στην μέγιστη ακτίνα του σπηλαίου. Στην βιβλιογραφία έχει αναφερθεί η ύπαρξη βέλτιστης τιμής για την ένταση των υπερήχων λόγω του ότι για πολύ μεγάλες εντάσεις ο μεγάλος αριθμός των φυσαλίδων συσσωματώνεται σε «σύννεφα» και μειώνει την διάδοση του ηχητικού κύματος πράγμα που δεν μπορέσαμε να μελετήσουμε λόγω της παραδοχής για ύπαρξη μίας μόνο φυσαλίδας στην εξίσωση Rayleigh Plesset

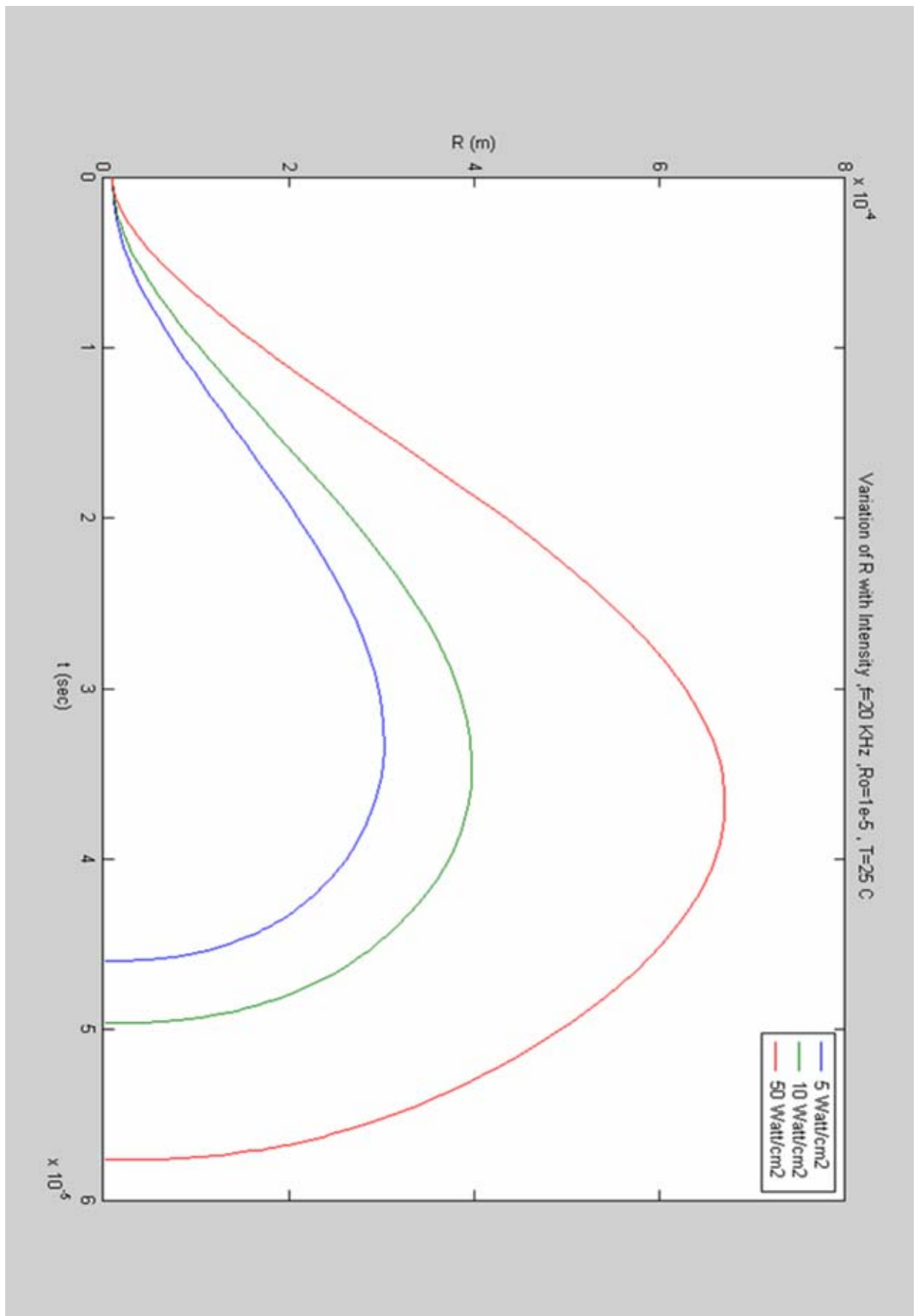


Διάγραμμα 3.10.1.1 Η μοντελοποίηση του εφαρμοσμένου ακουστικού πεδίου



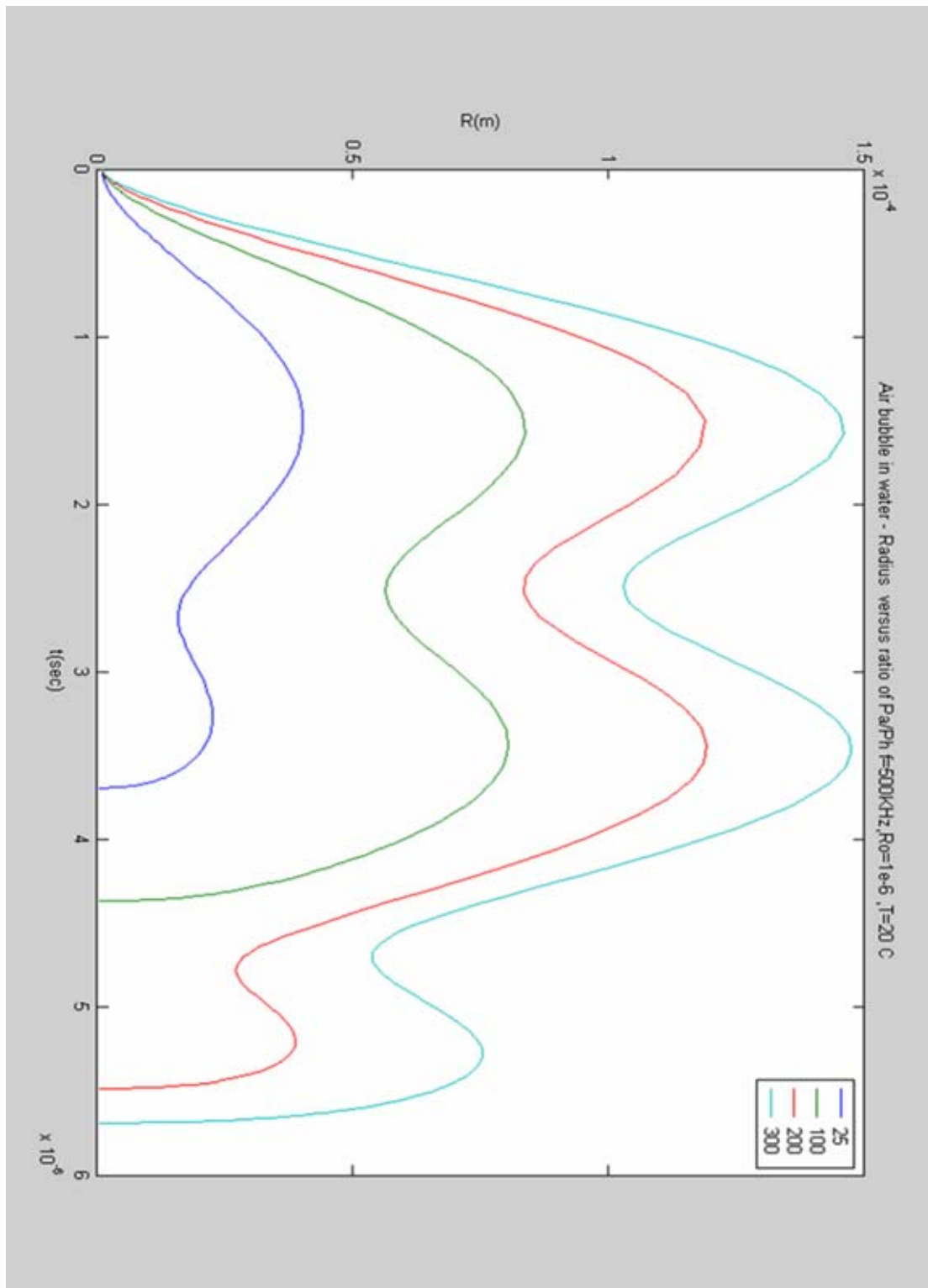
Διάγραμμα 3.10.1.2 Μεταβολή της ακουστικής πίεσης με την ένταση των υπερήχων

Διάγραμμα 3.10.1.3 Μεταβολή της ακτίνας της φουσαλίδας με την ένταση των υπερήχων



3.10.1 Η περίπτωση των πολύ μεγάλων εντάσεων υπερήχων

Στην περίπτωση που έχουμε πολύ μεγάλες εντάσεις υπερήχων οι φυσαλίδες σπηλαίωσης υπάρχει το ενδεχόμενο να έχουν μεγαλώσει τόσο πολύ κατά την διάρκεια της αραίωσης του ακουστικού κύματος έτσι ώστε ο χρόνος που απομένει για τον κύκλο συμπίεσης να μην επαρκεί για την ολική καταστροφή του σπηλαίου κατά την διάρκεια ενός ακουστικού κύκλου [9] έτσι οι τιμές που θα παίρνει η ακτίνα του σπηλαίου σε αυτή την περίπτωση φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα :



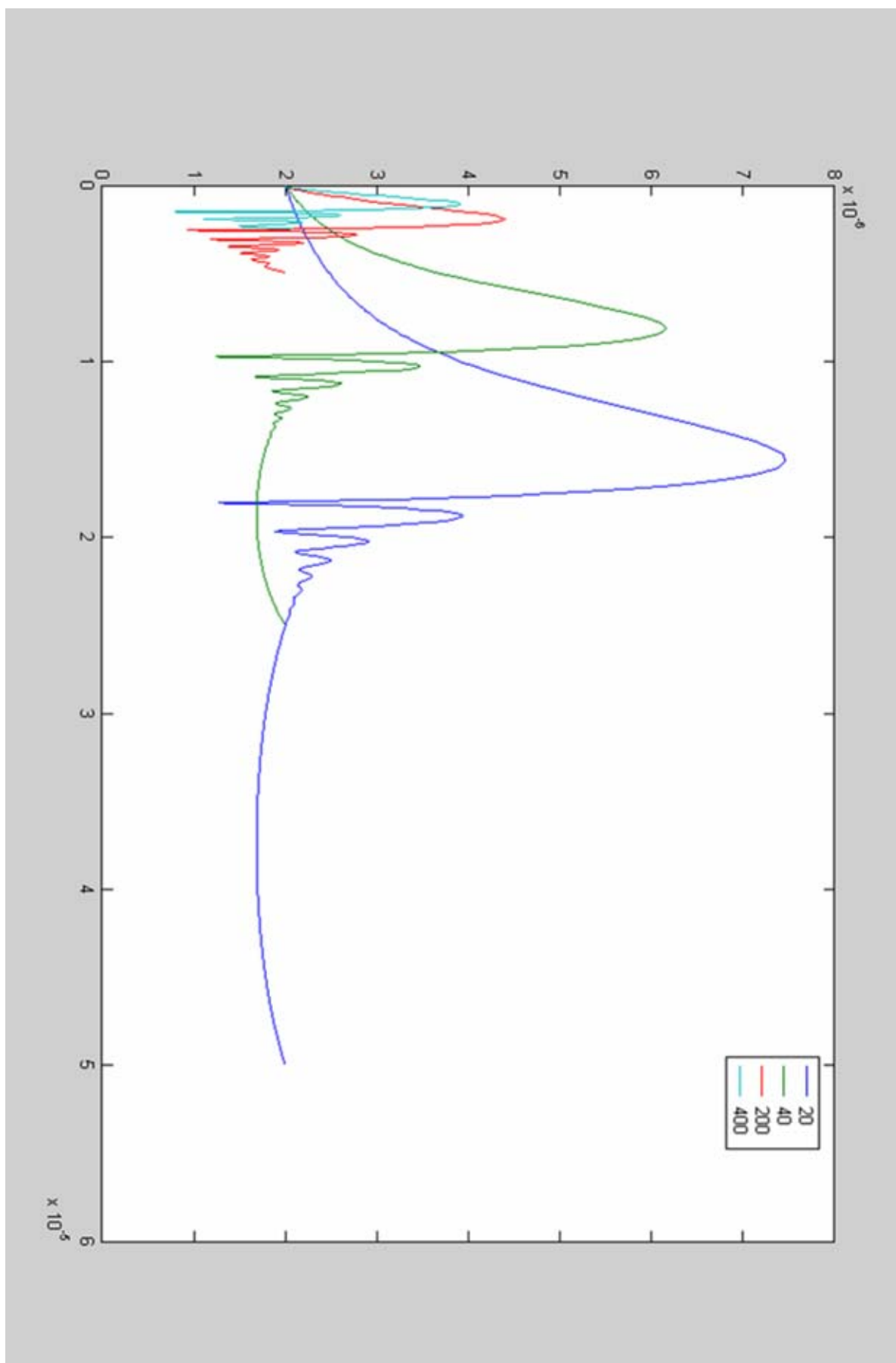
3.11 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ

Η συχνότητα του υπερήχου έχει πολύ σημαντική επίδραση στην διεργασία της σπηλαιώσης επειδή μεταβάλλει το κρίσιμο μέγεθος της φυσαλίδας σπηλαιώσης. Σε πάρα πολύ μεγάλες συχνότητες η επίδραση της σπηλαιώσης μειώνεται επειδή :

- 1.Ο κύκλος αραίωσης του ηχητικού κύματος παράγει μία αρνητική πίεση η οποία δεν είναι αρκετή (σε ένταση ή και σε διάρκεια) για να ξεκινήσει η σπηλαιώση
- 2.Ο κύκλος συμπίεσης πραγματοποιείται γρηγορότερα από τον χρόνο που απαιτείται ώστε η μικροφυσαλίδα να καταρρεύσει .

[2]

Συνοψίζοντας υπέρηχοι χαμηλότερες συχνότητας παράγουν πιο «βίαιη» σπηλαιώση πράγμα που οδηγεί σε πιο υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις στις θέσεις της σπηλαιώσης. Παρόλα αυτά υψηλότερες συχνότητες οδηγούν σε μία αύξηση του αριθμού των ελευθέρων ριζών στο σύστημα μας επειδή αν και η σπηλαιώση είναι λιγότερο βίαιη πραγματοποιούνται περισσότερα περιστατικά σπηλαιώσης και σαν αποτέλεσμα οι ελεύθερες ρίζες έχουν περισσότερες ευκαιρίες να παραχθούν. Περισσότερα για την επίδραση της μεταβολής της συχνότητας στην παραγωγή ελευθέρων ριζών θα δούμε στο δεύτερο κομμάτι της εργασίας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει και η ύπαρξη της συχνότητας συντονισμού του σπηλαίου – η οποία είναι η συχνότητα κατά την οποία επιτυγχάνουμε την μέγιστη απορρόφηση ενέργειας από την φυσαλίδα. Περισσότερα στοιχεία για την συχνότητα συντονισμού βρίσκονται στο παράρτημα ΙΙΙ. Στο επόμενο διάγραμμα βλέπουμε ότι ο χρόνος κατάρρευσης είναι αντιστρόφως ανάλογος με την συχνότητα αλλά και ότι χαμηλότερες συχνότητες οδηγούν σε μεγαλύτερη ανάπτυξη της φυσαλίδας (Πράγμα αναμενόμενο αφού όσο μεγαλύτερη είναι η περίοδος ταλάντωσης τόσο περισσότερο χρόνο έχει το σπήλαιο να «αναπτυχθεί»).



Διάγραμμα 3.10.2 Μεταβολή της ακτίνας της φουσαλίδας με την συχνότητα

3.11.1 Η περίπτωση των συστημάτων με δύο συχνότητες

Στην περίπτωση των συστημάτων με πολλαπλούς μετατροπείς η φύση του ακουστικού πεδίου που γεννιέται δεν είναι ομοιόμορφη. Γι' αυτό σε αυτά τα συστήματα είναι πολύ σημαντικό να ξέρουμε πότε οι μετατροπείς λειτουργούν

1) Ακριβώς στην ίδια φάση

2) Με μία σταθερή διαφορά φάσης

3) Ανεξάρτητα

Για ένα ακουστικό πεδίο που περιλαμβάνει 2 συχνότητες f_1 και f_2 το πλάτος της πίεσης για κάθε μία συχνότητα μπορεί να οριστεί ως:

$$P_{A1} = P_o - P_A (\sin 2\pi f_1 t)$$

$$P_{A2} = P_o - P_A (\sin 2\pi f_2 t)$$

Όπου P_o είναι η πίεση του περιβάλλοντος και P_A το πλάτος της πίεσης που σχετίζεται με την ένταση σύμφωνα με την :

$$P_A = \sqrt{2 I \rho_1 C}$$

Όπου I είναι η ένταση του υπερήχου (W/cm^2), ρ η πυκνότητα του μέσου (kg/m^3) και C η ταχύτητα του ήχου στο μέσο (m/sec)

Αν θεωρήσουμε μια διαφορά φάσης ίση με ϕ . Η σχέση για την πίεση που προκύπτει ως συνάρτηση του χρόνου δίνεται από την σχέση :

$$P_t = P_o - P_A [\sin(2\pi f_1 t) + \sin(2\pi f_2 t + \phi)]$$

και αν θέσουμε $\phi = \pi/2$ η παραπάνω εξίσωση γίνεται :

$$P_t = P_o - P_A [\sin(2\pi f_1 t) + \cos(2\pi f_2 t)]$$

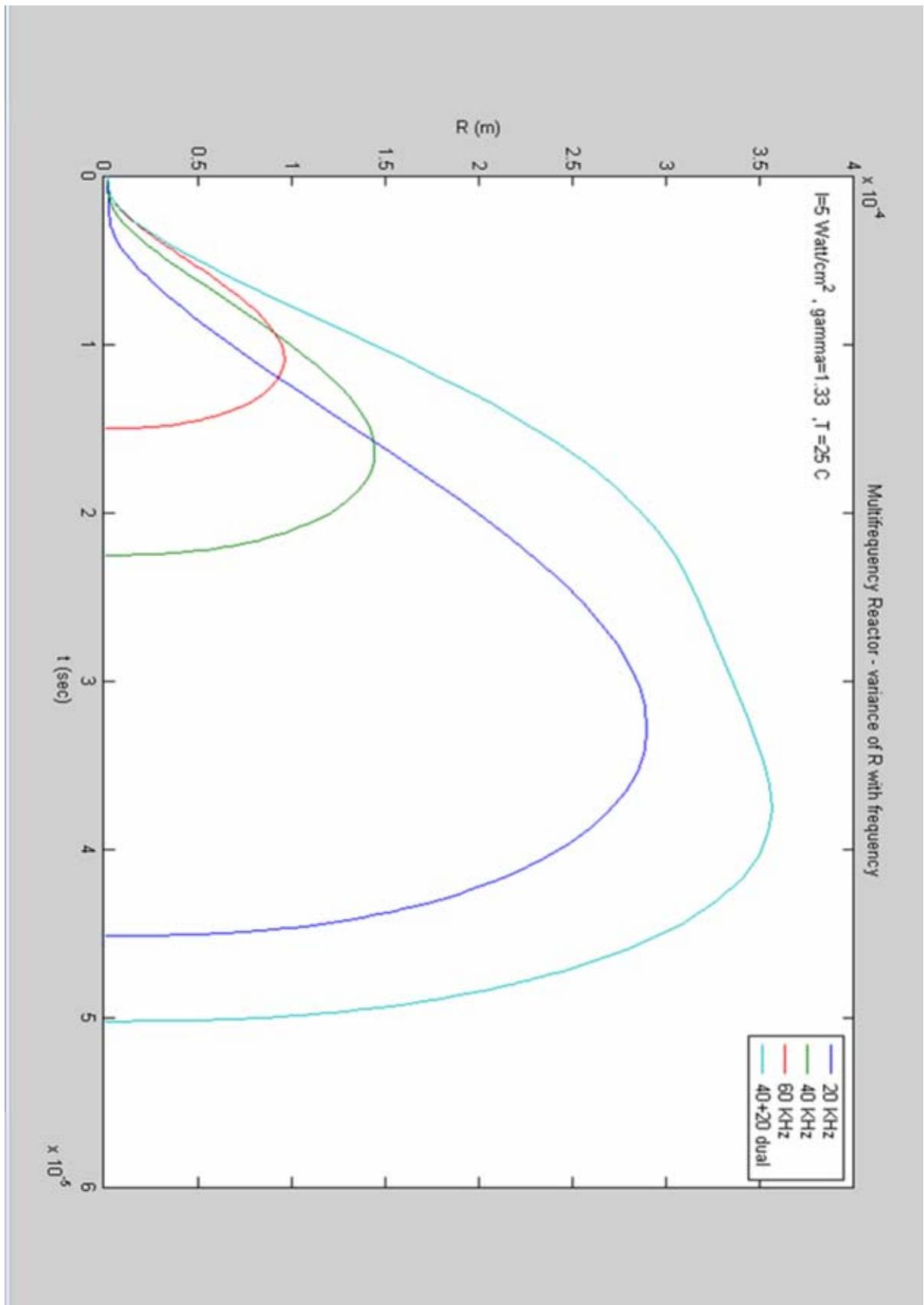
Αυτός είναι ένας από τους πιθανούς συνδυασμούς λόγω της διαφοράς φάσης μεταξύ των δύο κυμάτων ήχου. Ο Pandit [21] σύγκρινε τους πιθανούς συνδυασμούς και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η μέγιστη τιμή που παίρνει η ακτίνα της φυσαλίδας είναι για την περίπτωση που και οι τα δύο κύματα είναι της μορφής \sin - \sin . Αυτό συμβαίνει λόγω της μεταβολής του πλάτους που οδηγεί σε μεταβολή στην δύναμη της φυσαλίδας. Λόγω των παραπάνω τελικά χρησιμοποιούμε την σχέση

$$P_t = P_o - P_A[\sin(2\pi f_1 t) + \sin(2\pi f_2 t + \phi)]$$

Θα αντικαταστήσουμε λοιπόν την παραπάνω σχέση στην εξίσωση Rayleigh Plesset και θα την επιλύσουμε πάλι με την βοήθεια του MATLAB ώστε να δούμε την δυναμική της φυσαλίδας αναφορικά με το ακουστικό πεδίο δύο συχνοτήτων

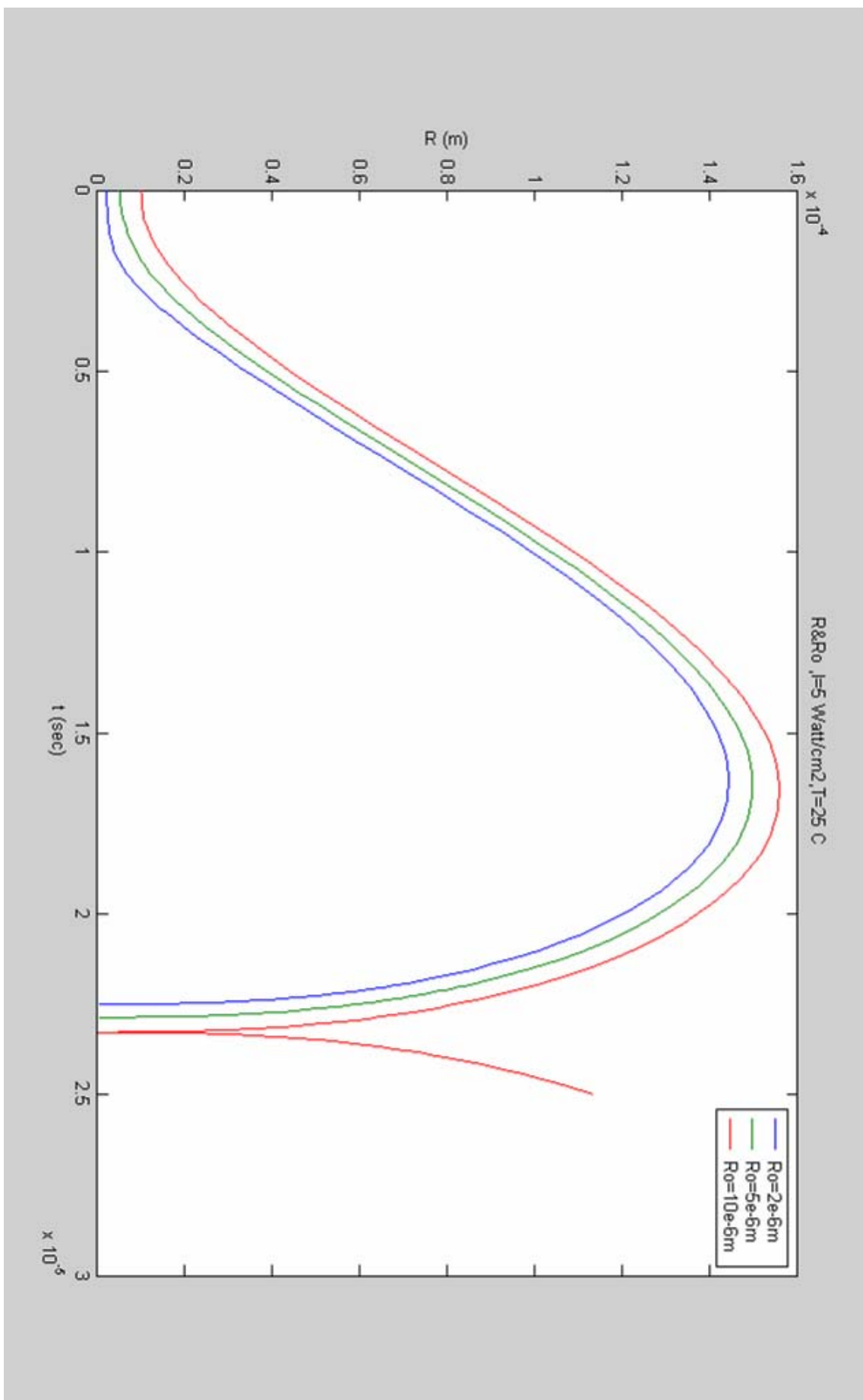
Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται οι τιμές που παίρνει η ακτίνα R της φυσαλίδας για τις τρεις διαφορετικές καταστάσεις λειτουργίας. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι υπάρχει μια αύξηση του μεγέθους του σπηλαίου όταν ο συνδυασμός συχνοτήτων (25+40 KHz) χρησιμοποιείται η οποία μάλιστα είναι μεγαλύτερη ακόμα και από την περίπτωση που έχουμε μόνο μία συχνότητα ίση με 65 KHz. Η εξομοίωση μας δείχνει ότι η ένταση σε Watt/cm^2 του συνδυασμού των συχνοτήτων είναι σχεδόν ίδια με την αυτή των 40 KHz και λιγότερο από αυτή των 25 KHz. Έτσι με το συνδυασμό των δύο συχνοτήτων έχουμε μια περαιτέρω αύξηση της ακτίνας της φυσαλίδας για περίπου την ίδια ένταση υπερήχου. Η παρατήρηση αυτή είναι αρκετά σημαντική αφού η ισχύς που καταναλώνουμε συνδέεται άμεσα με το οικονομικό κόστος της διεργασίας, άρα και με την βιωσιμότητα της όσο αναφορά την επεξεργασία αποβλήτων.

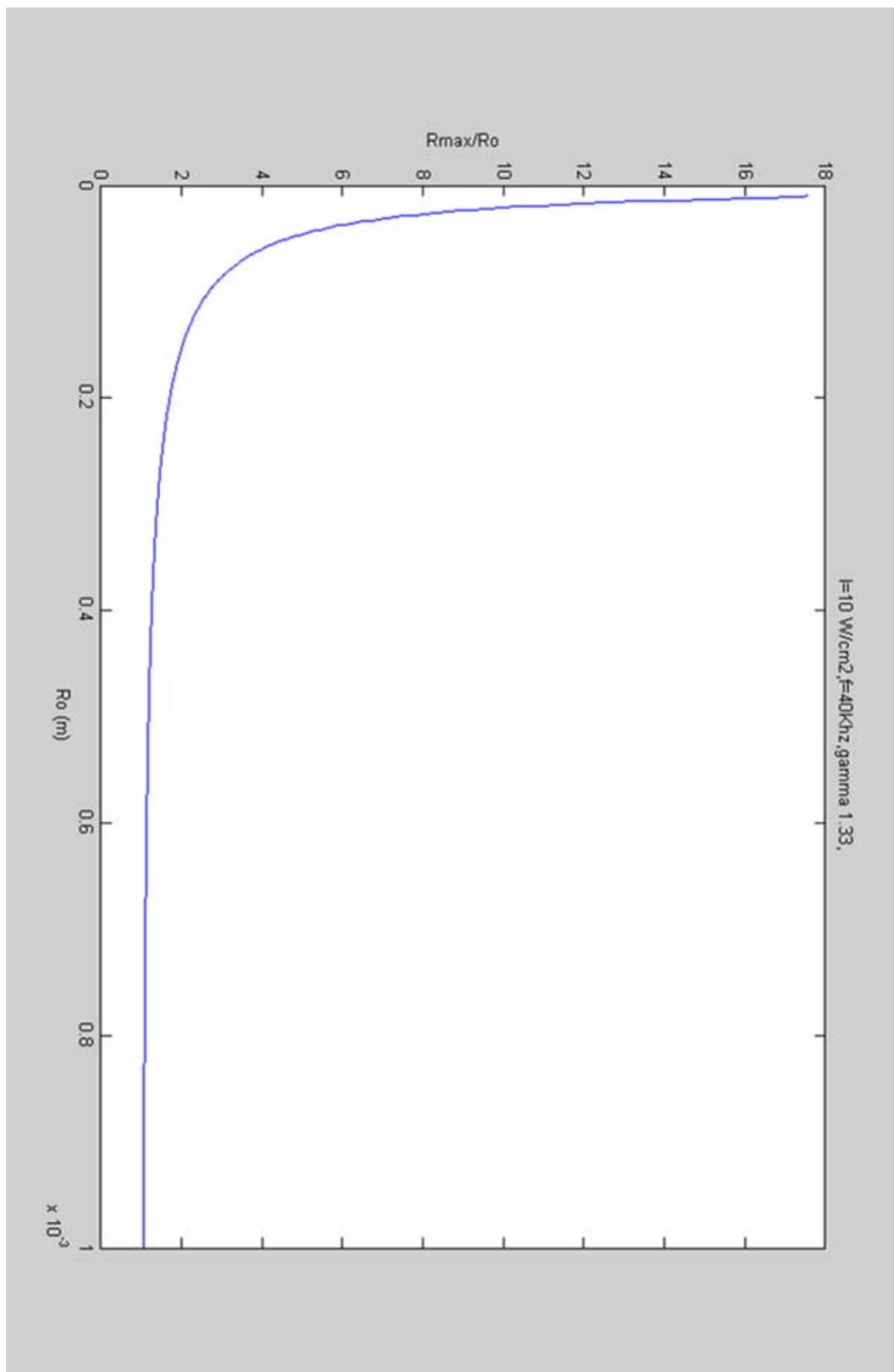
Διάγραμμα 3.11.1 η περίπτωση των αντιδραστήρων δύο συχνοτήτων



3.12 Η αρχική τιμή της φυσαλίδας (R_0)

Η αρχική τιμή της ακτίνας της φυσαλίδας είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί. Συνήθως χρησιμοποιείται σαν παράμετρος στην βιβλιογραφία της σπηλαίωσης, αλλά περιμένουμε να είναι μεγαλύτερη από το μέγεθος του κρίσιμου πυρήνα. Στις περισσότερες μελέτες για την χημεία υπερήχων οι τιμές που χρησιμοποιούνται είναι μεταξύ ενός και δέκα μικρόμετρων ($1-10 \mu\text{m}$). Παρόλα αυτά νεότερες έρευνες συνιστούν η τιμή που χρησιμοποιείται να είναι μεγαλύτερη από $10 \mu\text{M}$ (Tsochatzidis et al, [23]). Η αρχικά ακτίνα έχει μεγάλη επίδραση στην μεταβολή της ακτίνας R αφού όπως είδαμε χρησιμοποιείται και σαν αρχική τιμή (initial value) στην επίλυση της εξίσωσης Rayleigh Plesset. Όπως θα δούμε και στα επόμενα διαγράμματα η τιμή της μέγιστης ακτίνας R_{max} στην οποία φθάνει ένα σπήλαιο αρχικής ακτίνας R_0 , είναι συνάρτηση της αρχικής του ακτίνας. Μάλιστα όπως φαίνεται και από το επόμενο διάγραμμα, όσο η αρχική ακτίνα μεγαλώνει, τόσο η εξάρτηση της μέγιστης ακτίνας από την αρχική μειώνεται και σε μάλιστα από μία τιμή της R_0 και έπειτα η εξάρτηση αυτή φαίνεται να είναι σταθερή.





Διάγραμμα 3.12.2 Μεταβολή του λόγου R_{max}/R_o με την αρχική τιμή της μικροφουσαλίδας

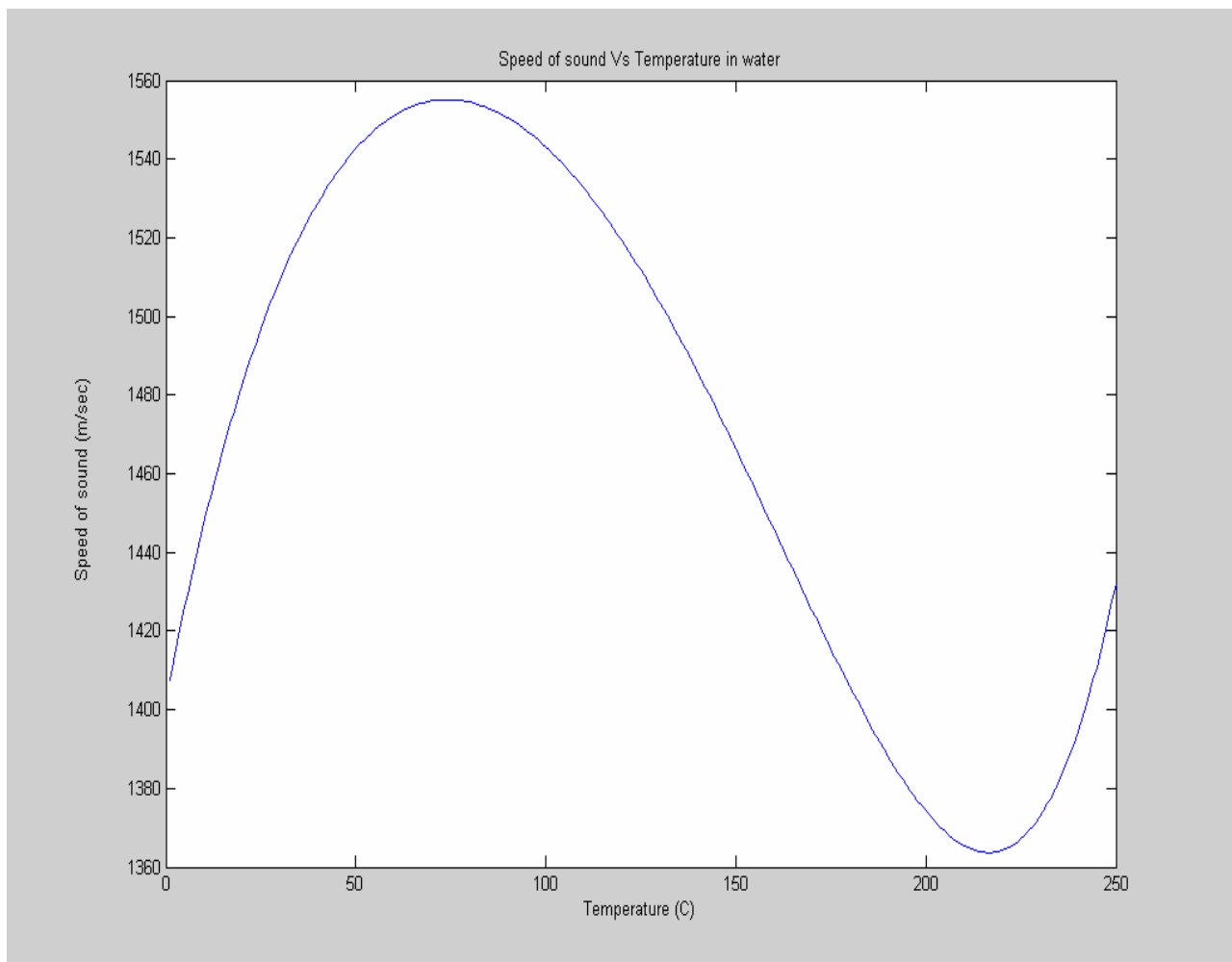
3.13 Η ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ Η ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΗΧΟΥ :

Πυκνότητα:

Για την πυκνότητα στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τιμές που πήραμε για το νερό από το Perry's Chemical Engineers Handbook [24]

Ταχύτητα του ήχου:

Για τον υπολογισμό της ταχύτητας του ήχου μέσα στην υγρή φάση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας κατασκευάστηκε ένα M-FILE για το MATLAB® 6.5 το οποίο χρησιμοποιεί μία σχέση που προτείνει ο W. Marczak [17] για τον υπολογισμό της ταχύτητας



Διάγραμμα 3.13.1 Μεταβολή της ταχύτητας του ήχου με την θερμοκρασία

3.14 Ανάλυση Ευαισθησίας

Η ανάλυση ευαισθησίας επιδιώκει να προσδιορίσει τους παραμέτρους που:

- Έχουν σημαντική επίδραση στα αποτελέσματα του μοντέλου (παράμετροι μεγάλης επιρροής)
- Τις τιμές των παραμέτρων που χρειάζεται να αποφασιστούν επακριβώς πριν ξανατρέξουμε το μοντέλο
- Έχουν ασήμαντη επίδραση στην έξοδο του μοντέλου (Μεταβλητή μικρής επιρροής)
- Τα μοντέλα μπορεί να είναι ασταθές ανάλογα με την παράμετρο

[25]

Η τεχνική που θα χρησιμοποιήσουμε είναι αρκετά απλή και ονομάζεται one factor at a time analysis -ουσιαστικά αλλάζουμε την τιμή μιας μόνο εισόδου κάθε φορά και τρέχουμε το μοντέλο. Το κυρίως πλεονέκτημα αυτή της μεθόδου είναι η απλότητα. Τα μειονεκτήματα είναι ότι υπάρχει πρόβλημα στην επιλογή των παραμέτρων ,δηλαδή ποια να διαλέξουμε και ποιες τιμές να βάλουμε αλλά και το ότι δεν μπορούμε να ασχοληθούμε με συνδυασμό των παραμέτρων

Συνήθως υπολογίζουμε τον λόγο

$$\% \Delta = 100 * [Run2 - Run1] / Run1]$$

Στην περίπτωση μας υπολογίζουμε τους συντελεστές S από την σχέση :

$$S = \frac{\Delta y / y}{\Delta x / x} \text{ , όπου } x \text{ είναι οι παράμετροι και } Y \text{ η τιμή της συνάρτησης μας [26]}$$

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται παρακάτω όσο αναφορά :

Τους συντελεστές S για την μέγιστη τιμή της φυσαλίδας, το σύνολο των τιμών βρίσκονται στο παράρτημα

Ανάλυση Ευαισθησίας

Παράμετρος	+10%	-10%
Επιφανειακή Τάση	1.1098e-4	-1.0912e-4
Ιξώδες	2.7955e-5	-2.7814e-5
Τάση ατμών	-1.0297e- 4	1.0353e-4
Πυκνότητα	0.0044	-0.0050
Πολυτροπικός λόγος γ	3.4187e-4.	-3.0001e-4
Υδροστατική πίεση	0.0034	-0.0034
Ένταση Υπερήχων	0.0039	0.0043
Συχνότητα Υπερήχων	-0.0159	-0.0105
Αρχική τιμή σπηλαίου	-5.9686e-4	7.1215e-4

Οι παραπάνω τιμές είναι για $\nu=40$ KHz , $I= 5$ watt/cm², 25 C , $R_o=1$ e-5 μ m

Στον παραπάνω πίνακα έχουν χρησιμοποιηθεί απόλυτες τιμές

Παρατηρούμε ότι μεγαλύτερο συντελεστή έχει η συχνότητα των υπερήχων , στη συνέχεια ακολουθούν η ένταση των υπερήχων και η πυκνότητα με την υδροστατική πίεση - Έπειτα ακολουθούν ο λόγος ειδικών θερμοτήτων και η αρχική τιμή της φυσαλίδας , η επιφανειακή τάση μαζί με την τάση ατμών και τελευταίο είναι το ιξώδες ,

Παρόλα αυτά πρέπει να αναφερθεί ότι η συγκεκριμένη ανάλυση δεν είναι τόσο αντιπροσωπευτική όσο ενδεικτική αφού λόγω της διαφορετικής φύσης των διάφορων παραμέτρων μια πχ μεταβολή 10% της τιμής της επιφανειακής τάσης δεν μπορεί να συγκριθεί με μία μεταβολή με 10% της συχνότητας των υπερήχων αφού εκεί οι μεταβολές είναι πολλαπλάσιες της αρχικής τιμής

4.1 Εκτίμηση της πίεσης κατά την κατάρρευση (Σχέση GOGATE)

Ο Gogate για τον υπολογισμό της πίεσης στην φυσαλίδα κατά το στάδιο της κατάρρευσης ($P_{collapse}$) προτείνει την παρακάτω σχέση :

$$P_{collapse} = 114 (R_o)^{-1.88} (I)^{-0.17} (f)^{0.11}$$

Η παραπάνω σχέση συσχετίζει το αρχικό μέγεθος της φυσαλίδας (mm) την συχνότητα σε KHz και την ένταση του υπερήχου σε W/cm^2 , ενώ η πίεση υπολογίζεται σε ατμόσφαιρες. Η παραπάνω εξίσωση αναπτύχθηκε για το εξής εύρος των παραμέτρων :

Αρχικό μέγεθος της φυσαλίδας : 0.05-0.5 mm

Συχνότητα του υπερήχου : 10-200 KHz

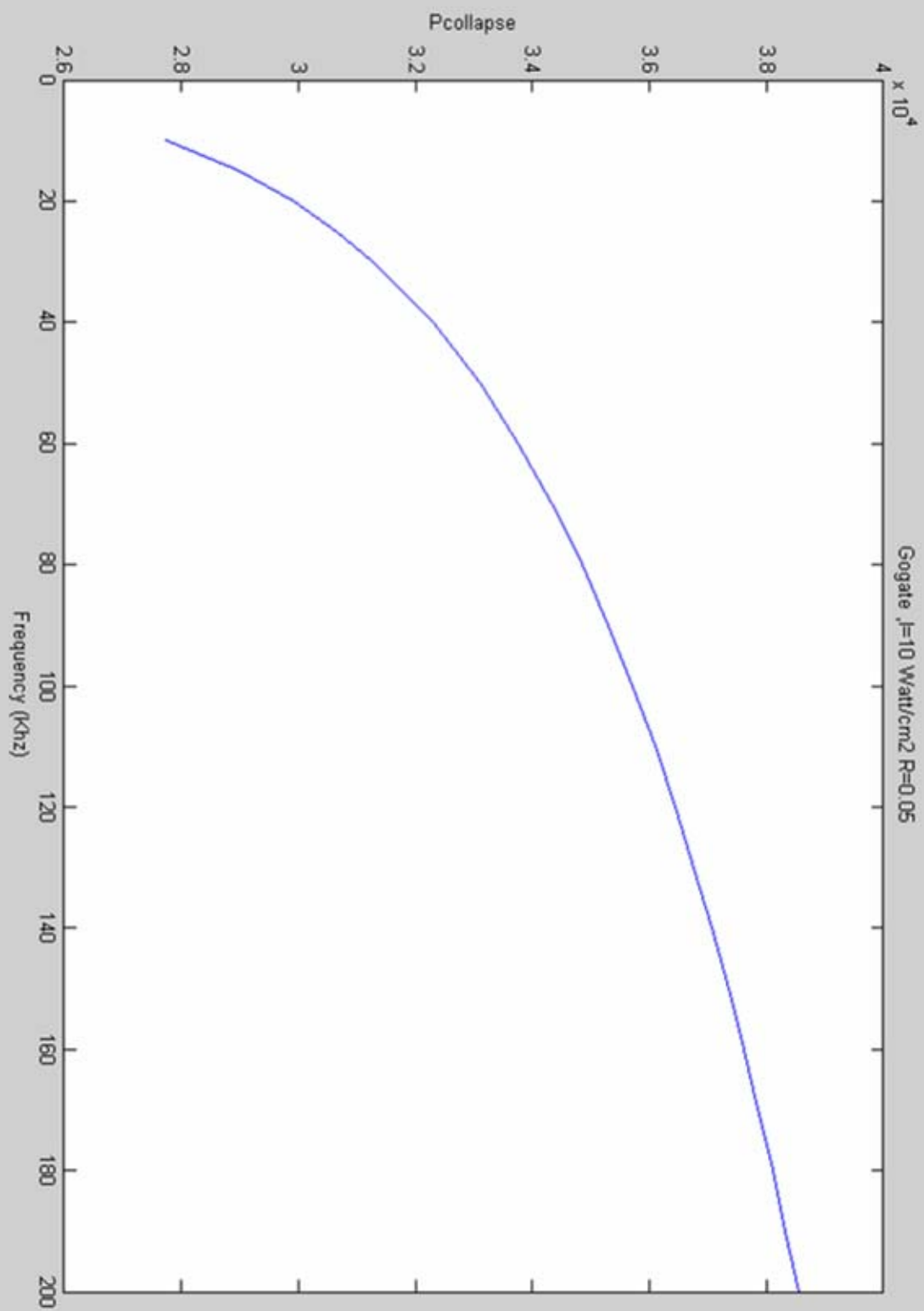
Ένταση του υπερήχου = 10-300 $Watt/cm^2$

Αν και η παραπάνω συσχέτιση είναι απλή είναι έγκυρη για το εύρος των παραμέτρων που χρησιμοποιείται στις εφαρμογές της χημείας υπερήχων. Παρόλα αυτά επειδή η ανάπτυξη αυτής της σχέσης βασίζεται σε αριθμητικά αποτελέσματα που έχουν προκύψει από την επίλυση των θεωρητικών εξισώσεων (Tommita and Shima) και έχουν μελετήσει επίσης την επίδραση της συμπίεστικότητας του μέσου, μπορούμε να πούμε ότι αυτή η συσχέτιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διαδικασία σχεδίασης όλων των τύπων των εφαρμογών των υπερήχων. Πρέπει πάντως να σημειωθεί ότι η προηγούμενη σχέση είναι απλώς μία ένδειξη του μεγέθους του παλμού της πίεσης που δημιουργείται στον αντιδραστήρα υπερήχων. Τα αποτελέσματα της σπηλαίωσης μπορεί να είναι διαφορετικά και εξαρτώνται από την ποικιλία των συνθηκών που υπάρχουν μέσα στον αντιδραστήρα. Γενικά η απόδοση της χημείας υπερήχων μπορεί να εκφραστεί ως :

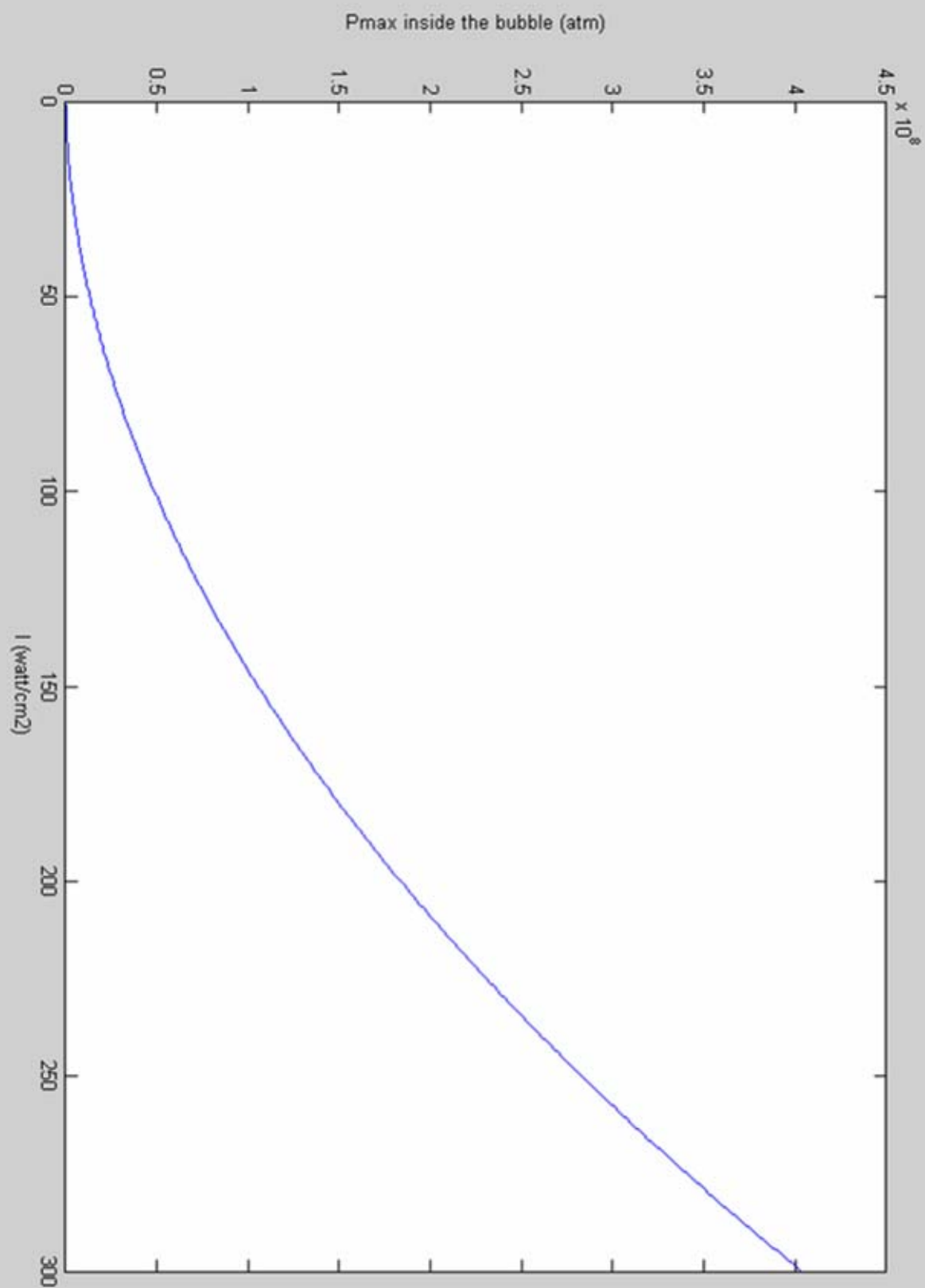
$$\text{Sonochemical yield} = K (P)^c_{collapse}$$

Οπού η σταθερά K και ο εκθέτης C εξαρτώνται από την γεωμετρία του αντιδραστήρα, τις συνθήκες λειτουργίας και τον τύπο της αντίδρασης που πραγματοποιείται.

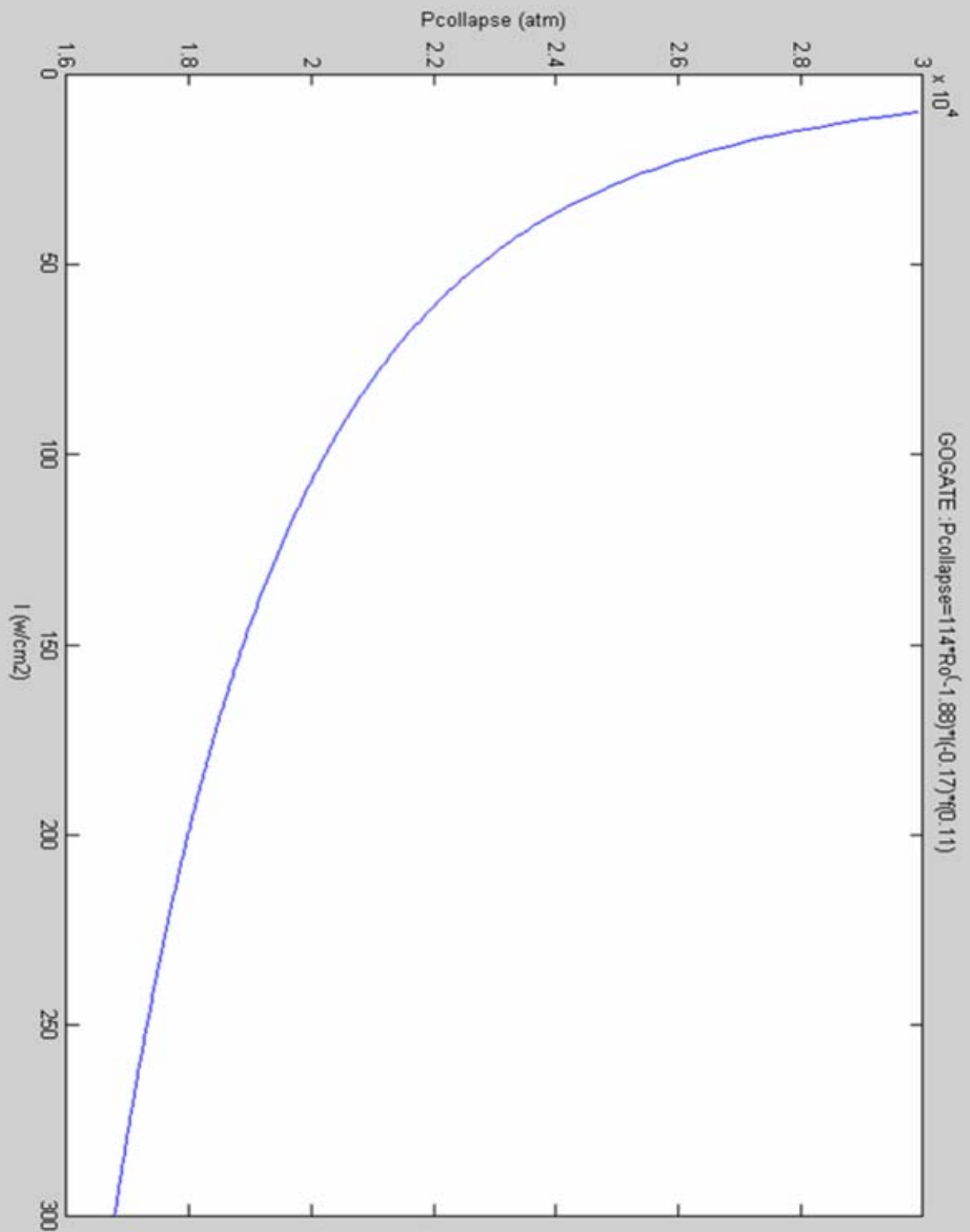
Από τα επόμενα διαγράμματα παρατηρούμε ότι υπάρχει κάποια τιμή της έντασης η οποία είναι η βέλτιστη τιμή αναφορικά με την πίεση μέσα στην φυσαλίδα (η οποία μειώνεται με την αύξηση της έντασης των υπερήχων) και την πίεση κατά την κατάρρευση η οποία μειώνεται με την αύξηση της έντασης των υπερήχων



Διάγραμμα 4.1.1 Η μεταβολή της Μέγιστης πίεσης με την συχνότητα



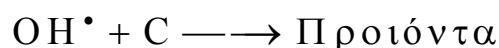
4.1.3 Η μεταβολή της Μέγιστης πίεσης με την ένταση των υπερήχων



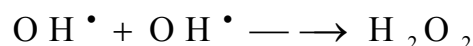
Διάγραμμα 4.1.3 Η μεταβολή της Μέγιστης πίεσης με την ένταση των υπερήχων

5.1 Σταθερά ταχύτητας Ψευδό-πρώτης τάξης

Αν θεωρήσουμε την γενική περίπτωση όπου η ουσία C είναι πτητική και υδρόφοβη ,θα εισρεύσει μέσα στην φυσαλίδα της σπηλαιώσης όπου και θα αποικοδομηθεί από τις ταυτόχρονες αντιδράσεις της πυρόλυσης αλλά και της αντίδρασης με τις ελεύθερες ρίζες OH^\bullet σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



το OH μπορεί να επανασυνδυαστεί και να δημιουργήσει hydrogen peroxide



Η διεπιφάνεια μεταξύ της φυσαλίδας και του κυρίως διαλύματος είναι μία περιοχή όπου μπορεί να συσσωρεύονται επιφανειακά ενεργά αντιδραστήρια ,επιπλέον είναι η περιοχή όπου οι διάφορες ρίζες που παράγονται στην φυσαλίδα λαμβάνουν χώρα Έχει εκτιμηθεί ότι αναπτύσσονται Θερμοκρασίες της τάξης των 2000 K σε αυτή την διεπιφάνεια υγρού αερίου (Mason). Παρόλα αυτά σε αυτή την περιοχή η αντίδραση της πυρόλυσης είναι ακόμα ένα σημαντικό μονοπάτι της αντίδρασης μαζί με τα OH^\bullet για την διάσπαση των χημικών ουσιών. Οι ρίζες OH^\bullet μπορεί να διαχέονται έξω από την φυσαλίδα ,ή μπορεί να εκτινάσσονται προς τα έξω κατά την κατάρρευση της φυσαλίδας .Στην υγρή φάση η θερμοκρασία δεν είναι υψηλή .Επομένως περιμένουμε μόνο οι ρίζες OH^\bullet να πραγματοποιούν την διάσπαση των οργανικών ουσιών .Η σπουδαιότητα τις αντίδρασης αλλά και της ζώνης αντίδρασης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της χημικής ουσίας (πχ πτητικότητα) ή από την παρουσία διαλυμένου αερίου .Για παράδειγμα αν η ουσία είναι μη πτητική ,τότε η αντίδραση με OH^\bullet στο κυρίως διάλυμα είναι ο κύριος δρόμος της διάσπασης.

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στο Κο θα συζητηθεί παρακάτω:

Κατά την διεργασία της σπηλαιώσης, η μεταβολή της συγκέντρωσης της ουσίας C, λόγω της αντίδρασης με τις ρίζες OH αλλά και της πυρόλυσης θα δίνονται από τις σχέσεις :

$$\left\{ -\frac{d[C]}{dt} \right\}_{\text{pyr}} = k_{\text{pyr}} [C]$$

$$\left\{ -\frac{d[C]}{dt} \right\}_{\text{OH}} = k_{\text{C,OH}} [C][\text{OH}^\bullet]$$

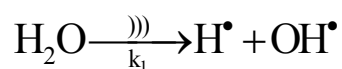
έτσι ο συνολικός ρυθμός διάσπασης θα είναι

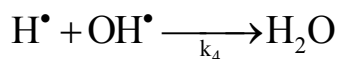
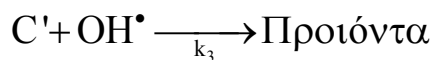
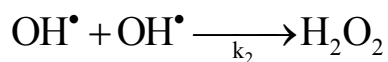
$$-\frac{d[C]}{dt} = (k_{\text{pyr}} + k_{\text{C,OH}} [\text{OH}^\bullet]) [C]$$

Όπου k_{pyr} είναι η σταθερά για την πυρόλυση, $k_{\text{C,OH}}$ είναι η δευτέρας τάξης σταθερά για την αντίδραση των OH^\bullet με C, $[\text{OH}^\bullet]$ είναι η συγκέντρωση των OH^\bullet σε σταθερή κατάσταση (steady state) και k_o είναι η σταθερά που φαίνεται να είναι πρώτης τάξης και δίνεται από την σχέση :

$$k_o = k_{\text{pyr}} + k_{\text{C,OH}} [\text{OH}^\bullet]$$

Όπως έχουμε δει και αναλυτικότερα στο πρώτο κομμάτι της εργασίας οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσα στην φυσαλίδα είναι :





όπου C' είναι η μεταφερόμενη ουσία μέσα στην φυσαλίδα και δίνεται από την σχέση

$$[\text{C}'] = n[\text{C}]$$

Όπου n είναι ο συντελεστής μεταφοράς της ουσίας από τον διάλυμα στην φυσαλίδα. Το n εξαρτάται από την τάση ατμών της ουσίας και το κατά πόσο υδρόφοβη ή υδρόφιλη είναι (όσο πιο πτητική, τόσο μεγαλύτερες οι τιμές του n). Παρόλα αυτά δεν έχουμε μία ακριβή συσχέτιση ανάμεσα στο n και στην πτητικότητα.

Χρησιμοποιώντας την παραδοχή σταθερής κατάστασης για τις ρίζες (steady state), οι παραπάνω εξισώσεις οδηγούν στην :

$$\text{OH}^\bullet = \frac{k_1 P}{k_2 [\text{OH}^\bullet] + k_3 n [\text{C}] + k_4 [\text{H}^\bullet]} \quad [30]$$

όπου το P αντιπροσωπεύει την ένταση του υπερήχου,

Στην παραπάνω σχέση μπορούμε να διακρίνουμε τις παρακάτω περιπτώσεις

1. Αν η ουσία είναι πολύ πτητική (πχ πτητικοί υδρογονάνθρακες - VOC) και το k_3 είναι μεγάλο τότε ο όρος $k_3 n [\text{C}]$

θα είναι πολύ μεγαλύτερος από τον όρο $k_2 [\text{OH}^\bullet] + k_4 [\text{H}^\bullet]$ έτσι το k_0

θα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$k_o = k_{\text{pyr}} + k_{\text{C,OH}} \frac{k_1 P}{k_3 n[\text{C}]} = k_{\text{pyr}} + k_{o/\text{OH}}$$

Από την παραπάνω εξίσωση βλέπουμε ότι αν η $[\text{C}]$ είναι μεγάλη ο δεύτερος όρος την εξίσωσης γίνεται λιγότερο σημαντικός και έτσι η πυρόλυση είναι το επικρατέστερο μονοπάτι για την διάσπαση ,ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις

ουσίας ,ο όρος $k_{\text{C,OH}} \frac{k_1 P}{k_3 n[\text{C}]}$. γίνεται πιο σημαντικός από τον k_{pyr} πράγμα

που σημαίνει ότι οι αντιδράσεις με τις ρίζες φαίνεται να επικρατούν .Παρόλα αυτά πρέπει να σημειώσουμε ότι η αντίδραση της πυρόλυσης πραγματοποιείται πάντα ,είτε σε χαμηλές,είτε σε μεγάλες συγκεντρώσεις ουσιών και η ταχύτητα φαίνεται να είναι σταθερή και ανάλογη με το $[\text{C}]$

5.2 Υπολογισμός της σταθεράς πυρόλυσης

Η αντίδραση της πυρόλυσης περιμένουμε να ακολουθεί απλή κινητική πρώτης τάξης .Αυτό σημαίνει ότι περιμένουμε παράλληλες γραμμές σε ένα ημιλογαριθμικό διάγραμμα της συγκέντρωσης με τον χρόνο .Πράγμα όμως που δεν επαληθεύεται στην πράξη ,ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μεγαλύτερος σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις .Μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι συνθήκες της αντίδρασης αλλάζουν όσο η συγκέντρωση του οργανικού μειώνεται. Όταν μια φυσαλίδα σπηλαιώσης συνθλίβεται το αέριο που περιέχει συμπιέζεται σχεδόν αδιαβατικά όπως έχουμε δει και από την εξίσωση Rayleigh Plesset .Η αύξηση της θερμοκρασίας εξαρτάται από παράγοντες όπως η ειδική θερμότητα του αερίου μίγματος .Η ειδική θερμότητα σε σταθερή πίεση C_p του οργανικού μπορεί πχ στην περίπτωση πτητικών (VOC) είναι της τάξης των 120 J/(mol K) , τιμή αρκετά μεγαλύτερη από την τιμή της ειδικής θερμότητας του αέρα 30 J/(mol K) ή του ατμού 36 J/(mol K) .Έτσι βλέπουμε ότι η αδιαβατική αύξηση της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια της αδιαβατικής συμπίεσης είναι πολύ μικρότερη αν υπάρχει οργανική ουσία μέσα στην φυσαλίδα .Σημαντικά ποσά οργανικών μικραίνουν σημαντικά την θερμοκρασία της κατάρρευσης πράγμα που μικραίνει σημαντικά την ταχύτητα της αποικοδόμησης .

Αν ο αριθμός των φυσαλίδων σπηλαιώσης είναι σταθερός κατά την διάρκεια της διεργασίας , η ταχύτητα της αντίδρασης που θα παρατηρήσουμε θα είναι ανάλογο με την ταχύτητα της αντίδρασης στα σπήλαια κατά την διάρκεια της κατάρρευσης τους. Η συγκέντρωση των οργανικών στην υγρή φάση υποθέτουμε ότι είναι ανάλογη με την συγκέντρωση στις φυσαλίδες .Ο συντελεστής f που συνδέει τις δύο αυτές τιμές μπορεί να υπακούει στον νόμο του Henry αν η διάχυση των οργανικών στο σπήλαιο είναι αρκετά γρήγορη ,ή μπορεί να συμφωνεί με τον νόμο του Fick εάν η μεταφορά του οργανικού στην φυσαλίδα ελέγχεται από την διάχυση.

Σαν αποτέλεσμα των παραπάνω η αντίδραση μπορεί να περιγραφεί αναφορικά με την συγκέντρωση στην υγρή φάση σαν :

$$r = k C_1$$

όπου r είναι η ταχύτητα της αντίδρασης (mM min^{-1}) k η σταθερά ταχύτητας (min^{-1}) και C_1 η ταχύτητα του οργανικού στην υγρή φάση (mM)

Το k ακολουθεί τον νόμο του Arrhenius :

$$k = A_1 \exp\left(\frac{-E}{R T_c}\right)$$

όπου A_1 ο προεκθετικός παράγοντας κατά Arrhenius (min^{-1}),

E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (J/mol)

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8,314 \text{ J/mol K}$) και τέλος

T_c η θερμοκρασία της φυσαλίδας κατά την κατάρρευση (K)

Όπως είδαμε και αναλυτικότερα προηγουμένως η θερμοκρασία T_c που επιτυγχάνεται κατά την διάρκεια της αδιαβατικής συμπίεσης δίνεται από την σχέση :

$$T_c = \frac{T(\gamma - 1)P_{\max}}{P_{\min}}$$

όπου P_{\max} είναι η μέγιστη πίεση στην υγρή φάση, P_{\min} η ελάχιστη πίεση στην αέρια φάση και T η ελάχιστη θερμοκρασία του σπηλαίου (K) που υποθέτουμε ότι είναι ίση με την θερμοκρασία της υγρής φάσης. Το γ είναι ο λόγος ειδικών

θερμοτήτων C_p/C_v .

Ο λόγος αυτός εξαρτάται από την σύνθεση του αέριου μίγματος μέσα στο σπήλαιο

.Αν το μοριακό κλάσμα της οργανικής ουσίας μέσα στο σπήλαιο είναι αρκετά μικρό τότε μπορούμε να υποθέσουμε ότι υπάρχει μία γραμμική σχέση μεταξύ του λόγου ειδικών θερμοτήτων γ και της συγκέντρωσης C_1 στο υγρό οπότε ισχύει η παρακάτω σχέση

$$\gamma = \gamma_0 - K C_1 \quad [30]$$

Όπου K είναι μία σταθερά (mM^{-1}) όπου η έκφραση της φαίνεται αναλυτικά

παρακάτω. Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει μία εξίσωση που συνδέει την ταχύτητα της αντίδρασης με την συγκέντρωση στην υγρή φάση :

$$k = A \exp\left(\frac{E}{RT(P_{\max}/P_{\min})(\gamma_0 - K C_1 - 1)}\right)$$

και η σταθερά k_0 δίνεται από την σχέση :

$$k_0 = A \exp\left(\frac{E}{RT(P_{\max} / P_{\min})(\gamma_0 - 1)}\right)$$

συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις καταλήγουμε τελικά στην :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{EP_{\min} KC_1}{RTP_{\max}(\gamma_0 - 1)(\gamma_0 - 1 - KC_1)}\right)$$

Αν το KC_1 είναι μικρό συγκρινόμενο με το $\gamma_0 - 1$, τότε μπορούμε αν

αγνοήσουμε τον όρο KC_1 και να οδηγηθούμε στην σχέση :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{EP_{\min} KC_1}{RTP_{\max}(\gamma_0 - 1)^2}\right)$$

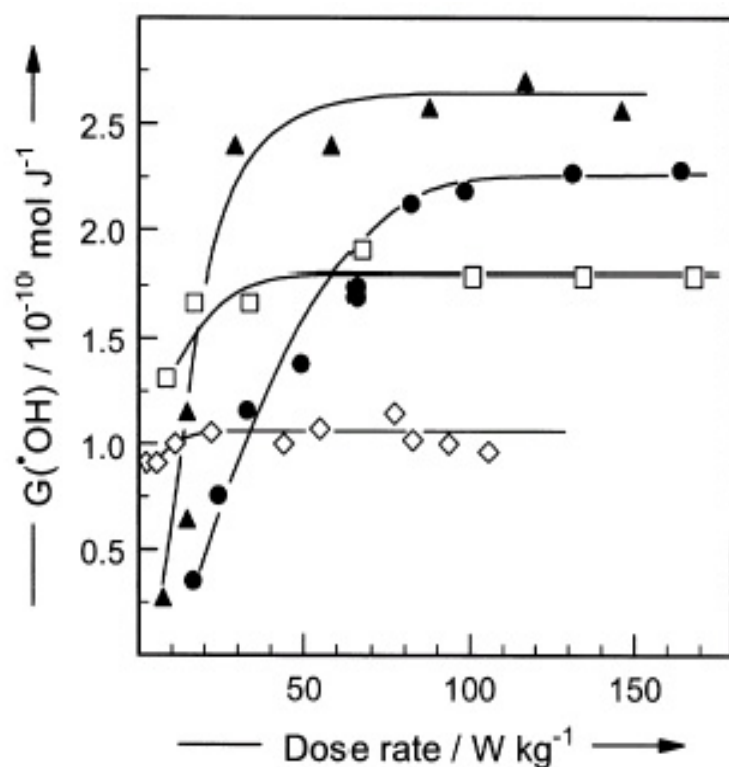
Ο μόνος όρος στο παραπάνω εκθετικό που δεν είναι σταθερός είναι ο C_1 .

Επομένως η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί ως :

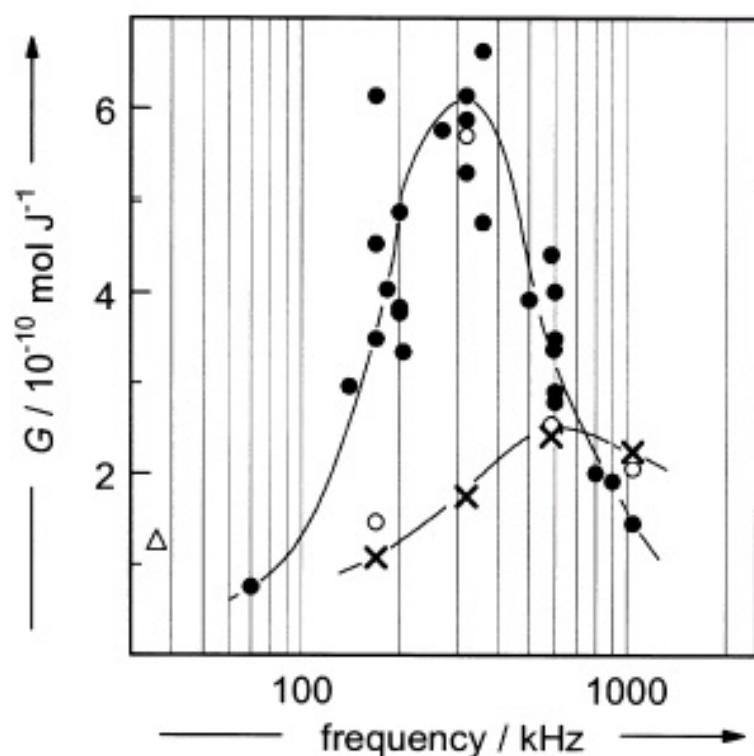
$$k = k_0 \exp(-\alpha C_1) \quad [31]$$

5.3 Επίδραση της μεταβολής της συχνότητας στην παραγωγή ελευθέρων ριζών

Περιμένουμε αλλά και έχει παρατηρηθεί ότι η ταχύτητα της αποικοδόμησης των οργανικών συστατικών αυξάνεται με μία αύξηση της συχνότητας του υπερήχου. Παρόλα αυτά η συχνότητα είναι κατά κάποιο τρόπο «ειδική» για κάθε σύστημα. Η σπηλαιώση που πραγματοποιείται σε χαμηλές συχνότητες είναι πιο αποτελεσματική στο να διασπά τα μόρια μέσα στο σπήλαιο (Petrier and Franconony [32]). Από την άλλη πλευρά η συχνότητα του υπερήχου έχει δύο αντίθετα αποτελέσματα στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Σε πολύ χαμηλές συχνότητες αν και περισσότερα υδροξείδια παράγονται μέσα στην φυσαλίδα, οι «ευκαιρίες» του επανασυνδυασμού των ριζών υδροξυλίου μέσα στην φυσαλίδα είναι μεγαλύτερες λόγω των μεγαλύτερων θερμοκρασιών που υπάρχουν μέσα στην φυσαλίδα. Όσο η συχνότητα αυξάνει, ο παλμός και η κατάρρευση της φυσαλίδας όπως έχουμε αναφέρει και νωρίτερα πραγματοποιούνται πιο γρήγορα και έτσι έχουμε πιο πολλές ρίζες να διαφεύγουν από την φυσαλίδα. Ωστόσο σε πάρα πολύ μεγάλες συχνότητες η ακουστική περίοδος είναι πολύ πιο σύντομη έτσι έχουμε μια μείωση στο μέγεθος των φυσαλίδων σπηλαιώδης. Σαν αποτέλεσμα η ένταση της σπηλαιώσης μειώνεται και σαν επακόλουθο μειώνεται και η ποσότητα των ριζών υδροξυλίου στο διάλυμα. Η ύπαρξη μιας βέλτιστης συχνότητας ως προς την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου έχει αναφερθεί και νωρίτερα στην βιβλιογραφία (Petrier and Francony 1997, Kang et Al). Η ύπαρξη αυτή φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα

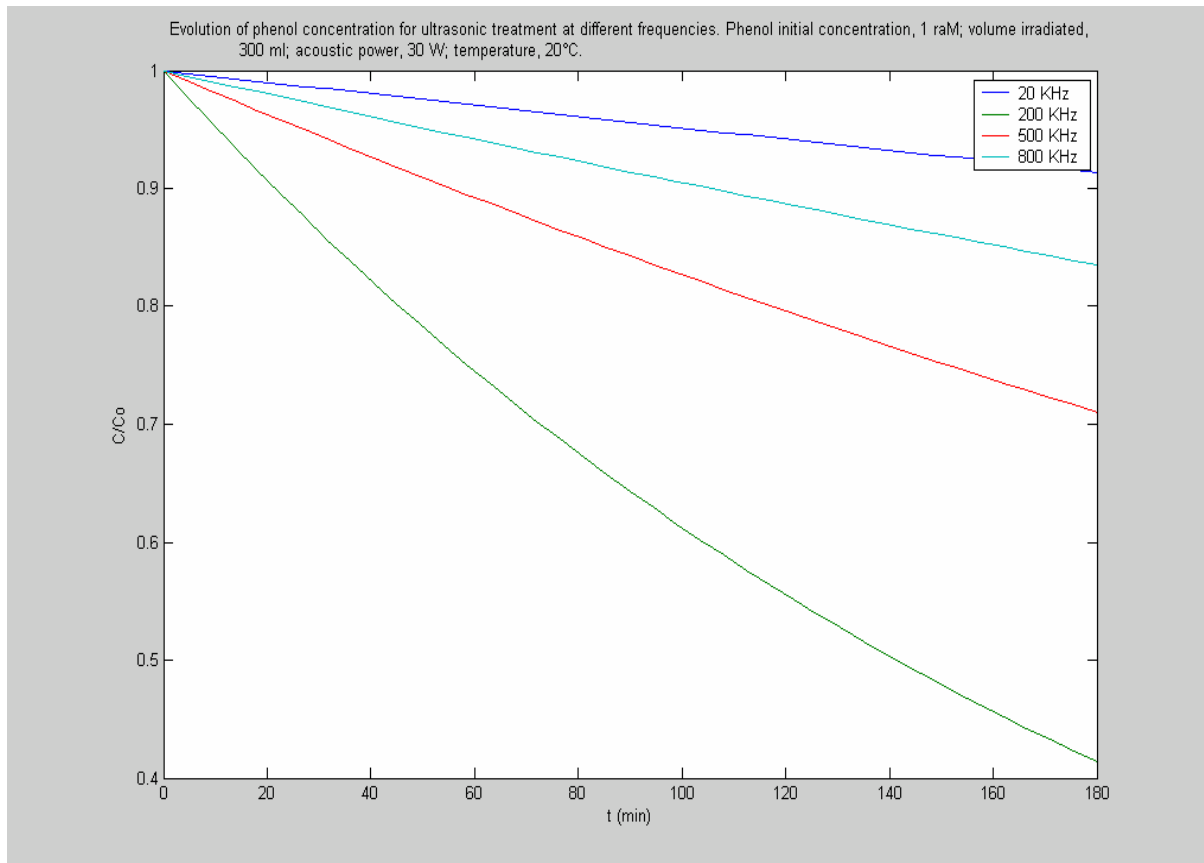


Sonolysis of air-saturated water. Free-OH-radical yield (determined with $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ terephthalate) as a function of the dose rate at different sonication frequencies (\diamond , 169 kHz; \square , 321 kHz; \blacktriangle , 585 kHz; \bullet , 1040 kHz).



Sonolysis of air-saturated water. H_2O_2 yields (\bullet at 170 W kg^{-1} (Kiel) and \circ at 170 W kg^{-1} (Mülheim)) and plateau-value OH-radical yields (\times at 170 W kg^{-1} ; Fig. 7) as a function of the sonication frequency.

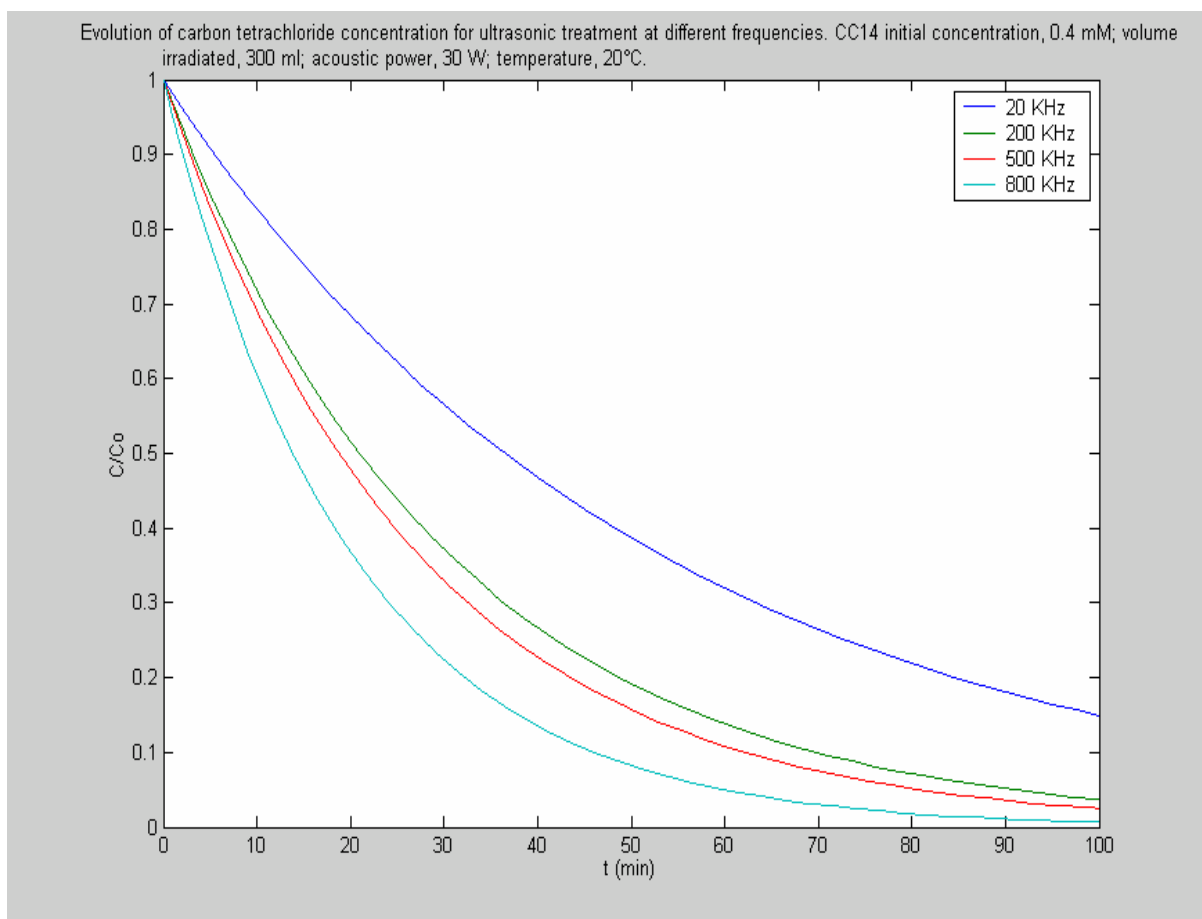
Ο Petrier επιβεβαίωσε τα παραπάνω γραφήματα πειραματικά ,στο διάγραμμα που ακολουθεί βλέπουμε για την φαινόλη ότι υπάρχει μια βέλτιστη συχνότητα όπου η σταθερά της ταχύτητας γίνεται μέγιστη και φαίνεται η ύπαρξη ενός «κατωφλιού» , πάνω από το οποίο η αύξηση της συχνότητας επιφέρει μείωση της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης



5.4 Επίδραση της μεταβολής της συχνότητας των υπερήχων στην πυρόλυση

Πολλοί ερευνητές έχουν βρει πειραματικά ότι η αύξηση της συχνότητας οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού αποικοδόμησης των οργανικών ενώσεων. Παρόλα αυτά λίγες είναι οι εργασίες στον τομέα αυτό που να περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος από τις τιμές για την συχνότητα των υπερήχων. Με την βοήθεια των πειραματικών δεδομένων από την εργασία του Petrie κάναμε βαθμονόμηση και κατασκευάσαμε τα παρακάτω διαγράμματα όπου βλέπουμε την επίδραση της συχνότητας των υπερήχων στην αποδόμηση πτητικών και μη οργανικών

Το παρακάτω διάγραμμα είναι για τον CCl_4 παρατηρούμε ότι όσο μεγαλώνει η συχνότητα μεγαλώνει και η αποικοδόμηση του CCl_4 , αυτό οφείλεται στο ότι σε μεγαλύτερες συχνότητες έχουμε μεγαλύτερο αριθμό φαινομένων σπηλαίωσης στον ίδιο χρόνο



Στο μοντέλο που χρησιμοποιήσαμε θεώρησε την επίδραση της συχνότητας ως

$$K'_{\text{pyr}} = K_{\text{pyr}} * (f)^{\alpha} \quad \text{και}$$

$$K'_{\text{MOH}} = K_{\text{MOH}} * ((f - f_{\text{opt}}) / f_{\text{opt}})^{\beta}$$

Όπου f_{opt} θα είναι η συχνότητα όπου έχουμε την μέγιστη παραγωγή ριζών OH-

Τα α και β μπορούν να υπολογισθούν με παλινδρόμηση από πειραματικά δεδομένα ,στην περίπτωση που θεωρούμε γραμμική εξάρτηση θα ισχύει προφανώς $\alpha = \beta = 1$

Για τις αντιδράσεις με τις ελεύθερες ρίζες (OH-) θα χρησιμοποιήσουμε τιμές για τις σταθερές που πήραμε από το Radiation Chemistry Data Center [33]

Οι τιμές που χρησιμοποιήσαμε για την $[\text{OH}]_{\text{ss}}$ (σταθερές συνθήκες) πάρθηκαν από την βιβλιογραφία [34] και είναι ίση με $4 \times 10^{-3} \text{ M}$

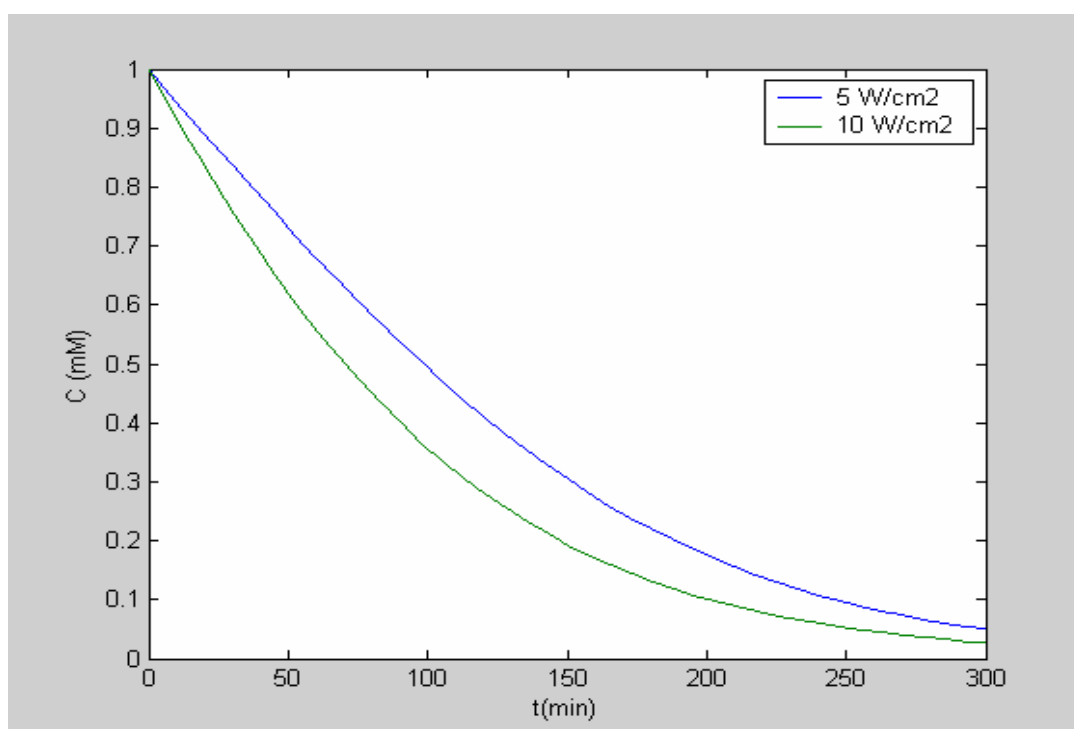
Η παραδοχή ότι οι ρίζες OH- βρίσκονται σε σταθερή κατάσταση (steady-state) έχει χρησιμοποιηθεί και στο παρελθόν σε αντίστοιχες μελέτες στην και κρίνεται ικανοποιητική προσέγγιση αν συνυπολογίσουμε την πολύ μικρή ζωή των ενεργών ριζών , την πολύ μεγάλη τιμή των σταθερών για τις αντιδράσεις τους αλλά κυρίως το ότι έχουμε σταθερό αριθμό φυσαλίδων ,επομένως αντίστοιχα υποθέτουμε ότι έχουμε και σταθερό ρυθμό «παραγωγής ριζών» στον αντιδραστήρα μας.

6.1 Η περίπτωση των πτητικών οργανικών

Στην περίπτωση των ενώσεων που έχουν μεγάλη πτητικότητα κατά κανόνα κυρίαρχο μονοπάτι αντίδρασης είναι αυτό της πυρόλυσης

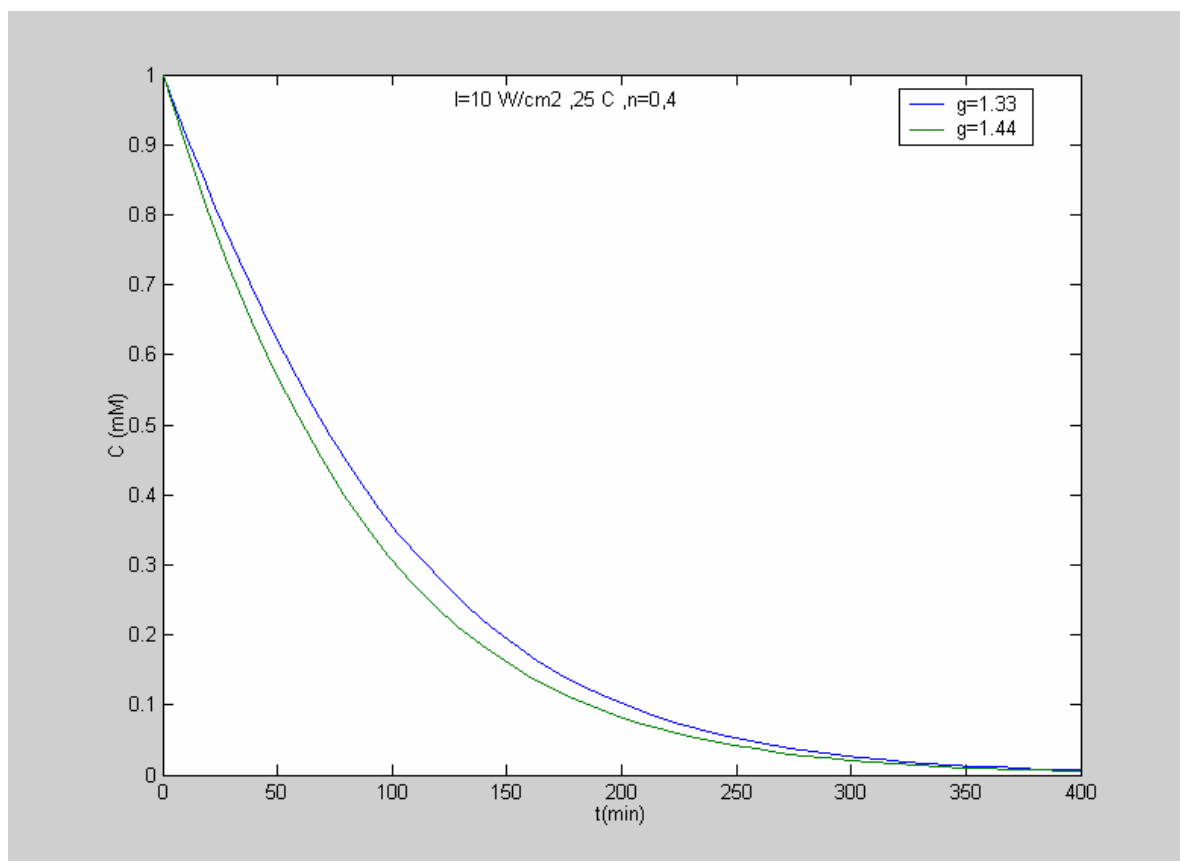
Το παρακάτω διάγραμμα στο οποίο βλέπουμε την μεταβολή στην συγκέντρωση του οργανικού για μεταβολή της έντασης των υπερήχων

Το παρακάτω διάγραμμα είναι για CCl_4 ,οι τιμές της έντασης είναι σε Watt/cm^2

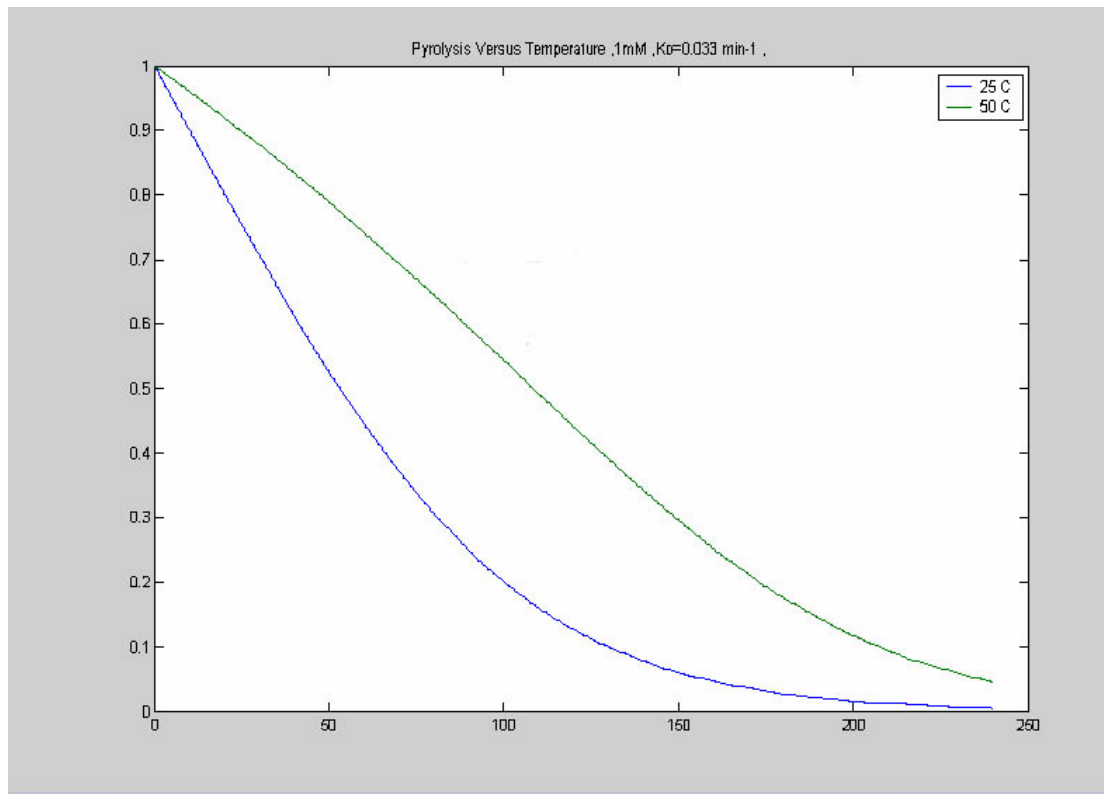


Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτό το διάγραμμα δεν λάβαμε υπόψη μας το φαινόμενο της βέλτιστης έντασης (δηλαδή θεωρήσαμε ότι η βέλτιστη τιμή είναι μεγαλύτερη από τις τιμές που δώσαμε στην ένταση) αλλά κυρίως ότι οι τιμές της έντασης των υπερήχων είναι οι πραγματικές τιμές που μετράμε στον αντιδραστήρα και όχι οι θεωρητικά υπολογιζόμενες (Η ισχύς που τελικά μεταφέρεται στο διάλυμα μας είναι πολύ μικρότερη από την ονομαστική του αντιδραστήρα)

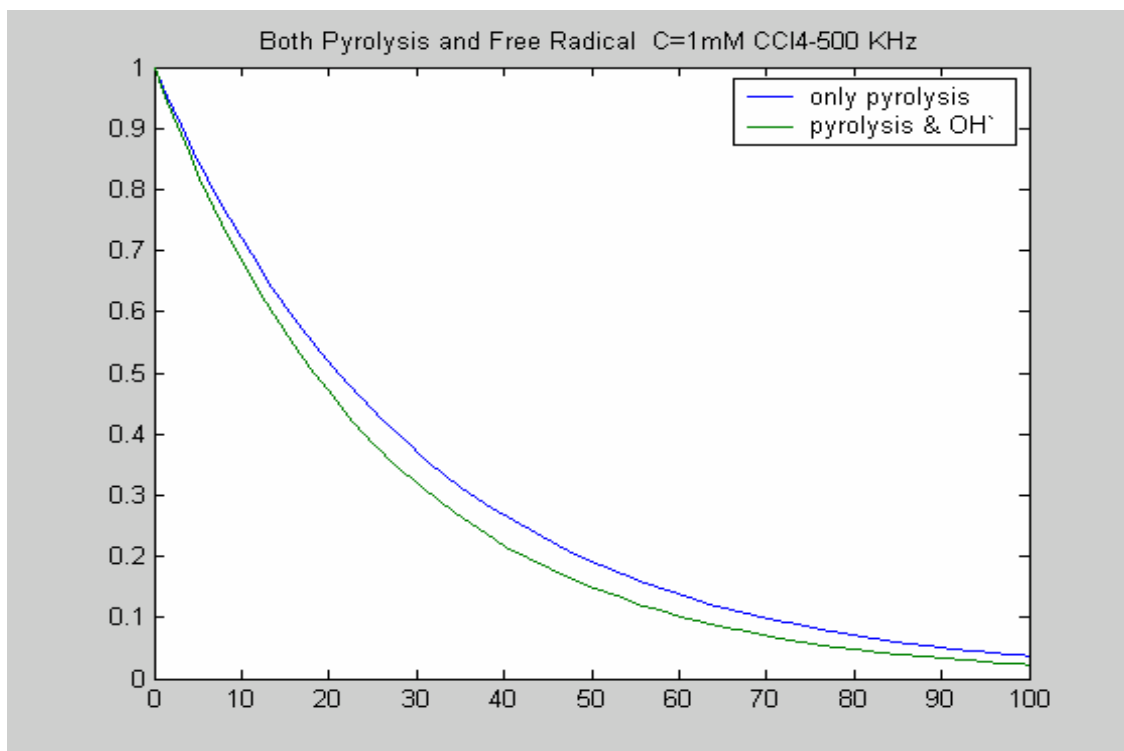
Το επόμενο διάγραμμα μας δείχνει την επίδραση του διαλυμένου αερίου στην αποικοδόμηση του CCl_4 . Η μόνη μεταβολή που λαμβάνουμε υπόψη μας είναι στην τιμή του γ και όχι τυχόν χημικές αντιδράσεις του αερίου



Στη συνέχεια βλέπουμε την επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος στην ταχύτητα της πυρόλυσης, εδώ επιβεβαιώνονται οι αναφορές από την βιβλιογραφία ότι αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης. Αυτό οφείλεται στο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της τάσης ατμών άρα και σε σημαντικά μικρότερες θερμοκρασίες μέσα στην φυσαλίδα όπως είδαμε αναλυτικότερα στο πρώτο μέρος της εργασίας μας. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως “cushioning”



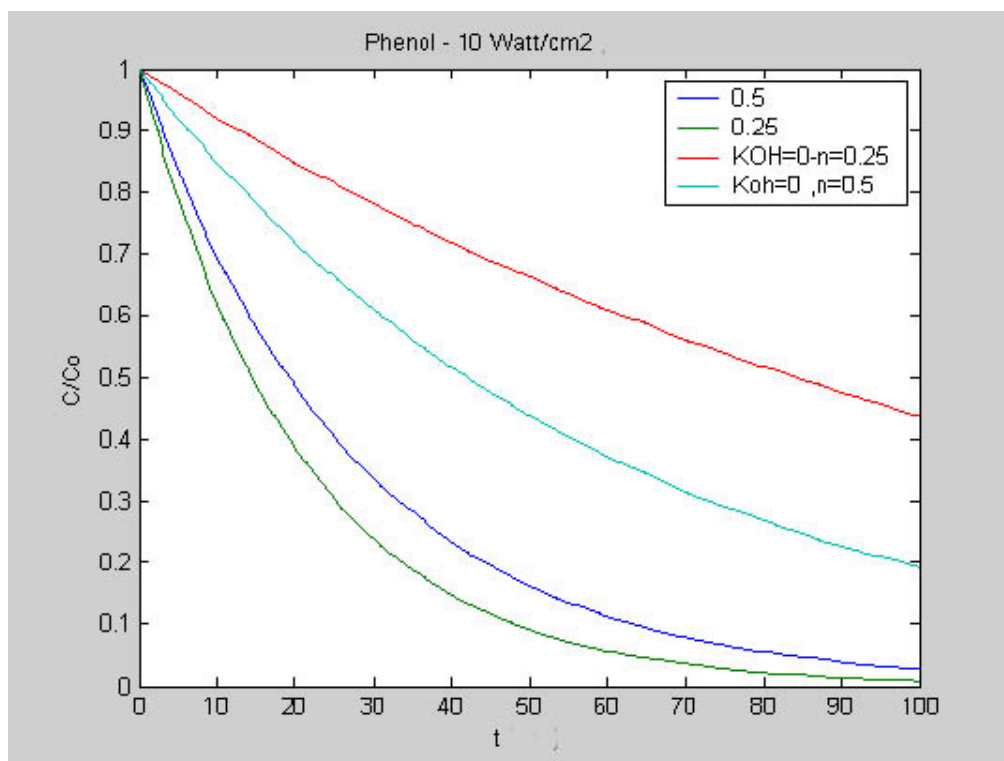
Το παρακάτω διάγραμμα μας δείχνει την αποικοδόμηση του CCl_4 στην περίπτωση που θεωρήσουμε ότι έχουμε και πυρόλυση αλλά και αντίδραση με ελεύθερες ρίζες ;,βλέπουμε ότι η πυρόλυση είναι το κυρίαρχο μονοπάτι



6.2

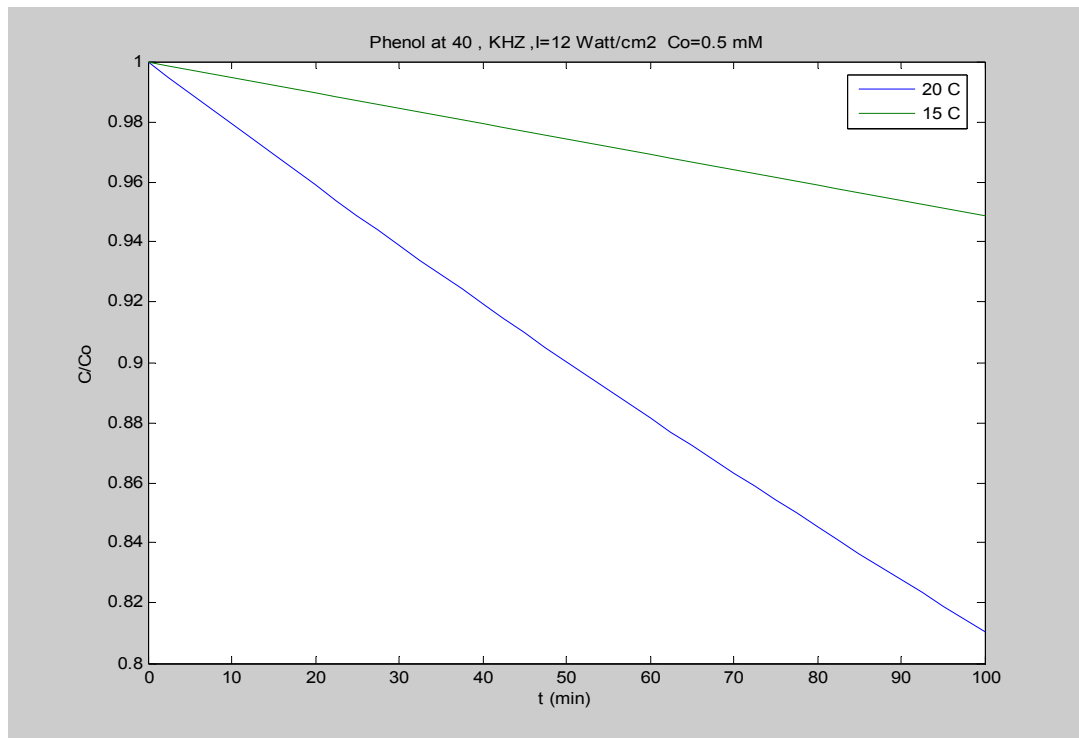
Η περίπτωση των μη πτητικών ενώσεων (Φαινόλες)

Στο παρακάτω διάγραμμα παρατηρούμε ότι στην περίπτωση της φαινόλης οι σταθερές K_{pyr} και K_{MOH} έχουν αντίστροφη εξάρτηση από την παράμετρο n . Η μεν σταθερά πυρόλυσης μεγαλώνει όσο αυξάνει το n ενώ αντίθετα η σταθερά αντίδρασης με τις ρίζες μειώνεται, οι τιμές για $K_{OH}=0$ υποδηλώνουν την περίπτωση που έχουμε μόνο πυρόλυση (χρησιμοποιώντας πχ «παγίδες» υδροξυλίου, $(C=1 \mu M)$)

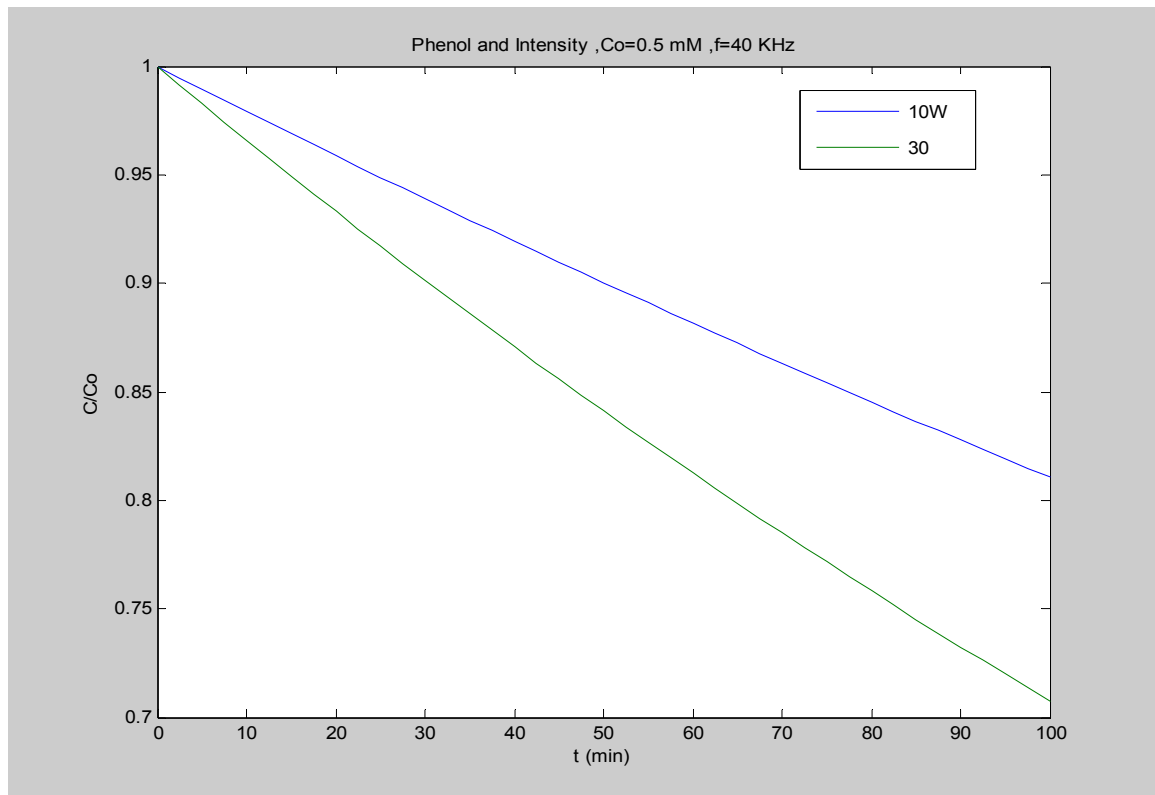


Παρόλα αυτά εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι στο παρόν μοντέλο δεν έχουμε λάβει υπόψη μας τον ανταγωνισμό των προϊόντων που προκύπτουν από την αντίδραση της φαινόλης με τις ρίζες OH τα οποία με την σειρά τους θα μπορούν και αυτά να αντιδράσουν με τις ελεύθερες ρίζες. Μια τέτοια μοντελοποίηση απαιτεί γνώσεις για το ακριβές «μονοπάτι» της χημικής κινητικής αναφορικά με τα προϊόντα και δεν ήταν δυνατόν να συμπεριληφθεί στην παρούσα εργασία. Στην γενική περίπτωση όμως που θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε το μοντέλο μας και να συμπεριλάβουμε και τα προϊόντα μπορούμε γενικά να ορίσουμε ένα ποσοστό f_i όπου η ουσία μας μετατρέπεται σε i προϊόντα το οποίο μπορούμε να υπολογίσουμε πειραματικά και να το συμπεριλάβουμε έτσι στις εξισώσεις μας. Οι Jih Gaw Lin ύστερα από πειράματα έφτασαν στην έκφραση

$k=A \cdot [\text{ένταση υπερήχων}]^A \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^b \cdot [\text{pH}]^c \cdot [\text{Ιοντική ισχύ}]^d \cdot [\text{2-Clorophenol initial c}]$
για την περίπτωση της διχλωρο-φαινόλης. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα στην αποικοδόμηση της φαινόλης:



Το επόμενο διάγραμμα μας δείχνει την επίδραση της έντασης στην αποικοδόμηση της φαινόλης:



Συμπεράσματα

Στο πρώτο κομμάτι της εργασίας είδαμε την επίδραση διάφορων παραμέτρων στην δυναμική τη φυσαλίδας. Είδαμε πως επιδρά η επιφανειακή τάση και το ιξώδες και πως αυξάνουν την ενέργεια που απαιτείται για την σπηλαίωση αλλά και πως τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα (Ένταση και Συχνότητα) καθορίζουν την κίνηση των σπηλαίων. Δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στα συστήματα με 2 συχνότητες αφού παρουσιάζουν μικρή κατανάλωση ισχύος και έχουν αυξημένη ταχύτητα αποικοδόμησης. Παρατηρήσαμε επίσης πόσο σημαντικό είναι το αέριο που είναι διαλυμένο όχι μόνο όσο αναφορά την δυναμική της φυσαλίδας αλλά κυρίως λόγω της μεταβολής των συνθηκών (Μέγιστη θερμοκρασία και πίεση) μέσα στο σπήλαιο ανάλογα με τον λόγο ειδικών θερμοτήτων γ . Πραγματοποιήθηκε επίσης ανάλυση ευαισθησίας για τις διάφορες παραμέτρους που επηρεάζουν την κίνηση του σπηλαίου όπου είδαμε ότι η ένταση και η συχνότητα είναι οι παράμετροι που επηρεάζουν περισσότερο την διεργασία. Με την βοήθεια του εμπειρικού μοντέλου που χρησιμοποιήσαμε στο δεύτερο μέρος της εργασίας μπορέσαμε να «δικαιολογήσουμε» την μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα για της πτητικές ενώσεις που παρατηρείται στην βιβλιογραφία και συνδέεται κυρίως με την αύξηση της τάσης ατμών και τις πιο «ήπιες» συνθήκες που παρατηρούνται μέσα στην φυσαλίδα ενώ για την μη πτητική ουσία παρατηρήσαμε αύξηση της αποικοδόμησης με την άνοδο της θερμοκρασίας. Είδαμε επίσης την συσχέτιση της ταχύτητας της αντίδρασης με την συγκέντρωση του ρυπαντή, έναν συντελεστή που συνδέεται με την πτητικότητα αλλά και με το πόσο υδρόφοβος/υδρόφιλος είναι καθώς και την προβλεπόμενη σταθερά για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας (Ένταση, συχνότητα) αλλά και για διαφορετικά αέρια. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα που παραθέσαμε είναι καθαρά ενδεικτικά αφού μοντέλο μας θέλει περαιτέρω βαθμονόμηση με πειραματικά δεδομένα ώστε να ελεγχθεί η αξιοπιστία του

Προτάσεις για Έρευνα

- Η δυναμική της φυσαλίδας στην περίπτωση των «clusters φυσαλίδων»
- Η περίπτωση των αντιδραστών πολλαπλών συχνοτήτων
- Η επίδραση της συμπιεστότητας του υγρού
- Διερεύνηση του αριθμού των σπηλαίων αλλά και των ελευθέρων ριζών
- Η διερεύνηση της βέλτιστης έντασης / Το πεδίο που σχηματίζεται μέσα σε ένα αντιδραστήρα υπερήχων
- Η περίπτωση των μη υδατικών διαλυμάτων
- Η μεταφορά μάζας μέσα στο σπήλαιο και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύματος
- Περαιτέρω έρευνα σε μοντέλα κλίμακας αντιδραστών υπερήχων
- Περαιτέρω έρευνα του ρυθμού αποικοδόμησης με τις παραμέτρους του αντιδραστήρα για διαφορετικούς τύπους ενώσεων (Υδρόφιλες-Υδρόφοβες)
- Η Βελτιστοποίηση των παραμέτρων λειτουργία των αντιδραστών υπερήχων
- Η συνδυασμένη χρήση υπερήχων με άλλες τεχνικές επεξεργασίας (Fenton, Ozone)
- Η επίδραση των ενδιάμεσων προϊόντων στις αντιδράσεις με υπερήχους
- Η χρησιμοποίηση μιγμάτων αερίων
- Η πραγματοποίηση αντιδράσεων με υπερήχους υπο εξωτερική πίεση
- Η επιπλέον διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας
- Η περαιτέρω διερεύνηση της συσχέτισης μεταξύ συνθηκών λειτουργίας του αντιδραστήρα και ταχύτητας της αντίδρασης

Παράρτημα 1: Κίνηση του τοιχώματος της φυσαλίδας

Το έργο που πραγματοποιείται λόγω μιας εξωτερικής πίεσης P_h σε μία φυσαλίδα που καταρρέει από ακτίνα R_m σε R δίνεται από την σχέση

$$\int_R^{R_m} P_h 4\pi R^2 dR$$

Αυτό το έργο ισούται και με την κινητική ενέργεια του υγρού που μετακινήθηκε

$$KE = 2\pi \rho R^3 \dot{R}^2$$

όπου: $\dot{R} = dR/dt$

Τα παραπάνω αναφέρονται σε μία άδεια κοιλότητα και δεν λαμβάνουμε υπόψη μας την επίδραση της επιφανειακής τάσης (σ)

Ας θεωρήσουμε την κίνηση της φυσαλίδας που περιέχει αέριο και ατμό, αρχικά σε μία ακτίνα R_0 λόγω της αύξησης της περιβάλλουσας ατμοσφαιρικής πίεσης (P_h) από την εφαρμογή ενός κύματος ακουστικής πίεσης P_a

Σε κάθε στιγμή στον κύκλο της συμπίεσης η νέα υδροστατική πίεση $P'_h = P_h + P_a$

θα οδηγήσει την ακτίνα της φυσαλίδας να μειωθεί από R_0 σε R

Η συντριβή θα αυξηθεί λόγω της αύξησης της επενέργειας της επιφανειακής τάσης $\frac{2\sigma}{R}$ όσο η φυσαλίδα γίνεται μικρότερη. Δηλαδή η ολική πίεση κατάρρευσης

είναι $P_h + \left(\frac{2\sigma}{R_e}\right)$. Αλλά θα αντικρουστεί από την αύξηση της πίεσης μέσα στην

φυσαλίδα λόγω της συμπίεσης του αερίου, έτσι θα έχουμε την πίεση P'_{bub} .

Σε αναλογία με το άδειο σπήλαιο το έργο που πραγματοποιείται λόγω της νέας υδροστατικής πίεσης P'_h μείον αυτό των γειτονικών σωμάτων στην φυσαλίδα ισούται με την κινητική ενέργεια του υγρού :

$$-\int_{R_e}^R [(P'_h + \frac{2\sigma}{R} - P'_{bub}) 4\pi R^2 dR] = 2\pi \rho R^3 \dot{R}^2$$

Η παραγωγή της παραπάνω σχέσης μας δίνει:

$$(P'_{bub} - P'_h - \frac{2\sigma}{R}) 4\pi R^2 dR = 2\pi \rho (3R^2 \dot{R}^2 dR + R^3 2\ddot{R} dR)$$

όπου αν διαιρέσουμε με $2\pi R^2 dR$ έχουμε :

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} [P'_{bub} - P'_h - \frac{2\sigma}{R}] \quad (1)$$

Έχουμε επίσης δείξει ότι ισχύει:

$$P'_{bub} = P_v + P'_g = P_v + P_g \left(\frac{R_e}{R}\right)^3 \quad \text{και}$$

$$P_g = P_h + \left(\frac{2\sigma}{R_e}\right) - P_v$$

Αν αντικαταστήσουμε τις παραπάνω στην (1) και αντικαταστήσουμε επίσης όπου $P'_h = P_h + P_a$. θα έχουμε την παρακάτω εξίσωση όπου παραλείπεται η τάση ατμών ($P_v=0$)

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho}[(P'_h + \frac{2\sigma}{R_o})(\frac{R_e}{R})^{3k} - \frac{2\sigma}{R} - P_h + P_A \sin w_a t)$$

Αν η ακουστική πίεση αντικατασταθεί με $P_a = -P_A \sin w_A t$ (η κατάλληλη μορφή για ένα ημιτονοειδές κύμα πίεσης πλάτους P_A και κυκλικής συχνότητας $w_a=2\pi f$). Η παραπάνω εξίσωση ανάγεται σε αυτή που είχαν παράγει οι Nolting and Neppiras [5]

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho}[(P'_h + \frac{2\sigma}{R_o})(\frac{R_e}{R})^{3k} - \frac{2\sigma}{R} - P_h + P_A \sin w_a t)$$

Παράρτημα II : Μέγιστη θερμοκρασία φυσαλίδας (T_{\max}) και πίεση (P_{\max})

Δείξαμε προηγουμένως ότι η εξίσωση για την πίεση του τοιχώματος ενός σπηλαίου που καταστρέφεται λόγω μιας εξωτερικής πίεσης P'_h είναι :

$$R \ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} [P'_{bub} - P'_h - \frac{2\sigma}{R}]$$

όπου η πίεση μέσα στην φυσαλίδα δίνεται από την σχέση :

$$P'_{bub} = P_v + P'_g = P_v + P_g \left(\frac{R_e}{R} \right)^3$$

όπου P_g είναι η πίεση του αερίου σε μία φυσαλίδα αρχικής ακτίνας R_e

Γνωρίζουμε ότι ο χρόνος κατάρρευσης για ένα σπήλαιο αρχικής ακτίνας R_e είναι σημαντικά μικρότερος από τον χρόνο της περιόδου του ακουστικού κύκλου.

Επομένως η εξωτερική πίεση $P'_h = P_h + P_a$ στην παρουσία ενός ακουστικού πεδίου ,μπορούμε να υποθέσουμε ότι παραμένει σταθερή P_m κατά την διάρκεια της περιόδου κατάρρευσης. Αν δεν λάβουμε υπόψη μας την επιφανειακή τάση και υποθέσουμε αδιαβατική συμπίεση (δηλαδή πολύ μικρό χρόνο συμπίεσης) και αν αντικαταστήσουμε την R_e με R_m ,την ακτίνα της φυσαλίδας στην αρχή της κατάρρευσης η κίνηση του τοιχώματος της φυσαλίδας δίνεται από την παρακάτω

$$\text{εξίσωση : } R \ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} [P_g \left(\frac{R_m}{R} \right)^{3\gamma} - P_m]$$

Αντίθετα με το αρχικό παράδειγμα του Rayleigh του άδειου σπηλαίου που καταστρέφεται ,αυτή η φυσαλίδα θα ελαχιστοποιηθεί σε μία ελάχιστη ακτίνα R_{\min} κατά την συμπίεση και έπειτα θα διευρυνθεί σε ακτίνα R_m .Εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι στις δύο αυτές ακραίες τιμές της ακτίνας , η κίνηση του τοιχώματος της φυσαλίδας είναι 0 δηλαδή ισχύει $\dot{R}=0$.

Για να προσδιορίσουμε αυτές τις ακτίνες είναι απαραίτητο να ολοκληρώσουμε τις

παραπάνω εξισώσεις με $Z = \left(\frac{R_m}{R} \right)^3$ θα έχουμε:

$$\frac{\rho \dot{R}}{2} = P_m (Z - 1) - \left[\frac{P_g (Z - Z^\gamma)}{1 - \gamma} \right]$$

Όπου αν θέσουμε $\dot{R}=0$ θα είναι :

$$P_m (Z - 1)(\gamma - 1) = P_g (Z^\gamma - Z)$$

Για πολύ μικρές τιμές του R (πχ R_{\min}) το Z θα είναι εξαιρετικά μεγάλο και το $Z-1$ θα τείνει στο Z έτσι η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφτεί ως :

$$P_m (\gamma - 1) \sim P_g Z^{\gamma-1}$$

και αν λύσουμε ως προς Z θα έχουμε :

$$Z = \left(\frac{P_m (\gamma - 1)}{P_g} \right)^{1/(\gamma-1)}$$

Η πίεση θα έχει την μέγιστη τιμή της P_{\max} στον ελάχιστο όγκο του σπηλαίου V_{\min}

Θα ισχύει λοιπόν:

$$P_{\max} V_{\min}^\gamma = P_g V_{\max}^\gamma$$

και ο όγκος της φουσαλίδας συνδέεται με την ακτίνα με την γνωστή μας σχέση :

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \text{Άρα θα είναι :}$$

$$\frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \left\{ \frac{R_m}{R_{\min}} \right\}^3 = Z \quad \text{και}$$

$$\left\{ \frac{V_{\max}}{V_{\min}} \right\}^\gamma = \frac{P_{\max}}{P_g} = Z^\gamma$$

Αν αντικαταστήσουμε το Z με την εξίσωση που βρήκαμε προηγουμένως θα είναι :

$$P_{\max} = P_g \left\{ \frac{P_m (\gamma - 1)}{P_g} \right\}^{\gamma/(\gamma-1)}$$

Την στιγμή της κατάρρευσης της φουσαλίδας , η πίεση θα απελευθερωθεί στο υγρό

Για να βρούμε την μέγιστη θερμοκρασία του αερίου που επιτυγχάνεται όταν έχουμε ελάχιστο όγκο V_{\min} θα έχουμε :

$$T_{\max} V_{\min}^{\gamma-1} = T_{\min} V_{\max}^{\gamma-1}$$

και αν αντικαταστήσουμε όπως και προηγουμένως καταλήγουμε οτι :

$$T_{\max} = T_{\min} \left\{ \frac{P_m (\gamma - 1)}{P_g} \right\}$$

Παράρτημα ΙΙΙ - Η συχνότητα συντονισμού:

Ας υποθέσουμε ότι ένα σπήλαιο κατά την εξάπλωση του (ή την συμπίεση) μεγαλώνει (ή μικραίνει αντίστοιχα) η ακτίνα του κατά ένα μέγεθος r τέτοιο ώστε η ακτίνα της φυσαλίδας σε οποιοδήποτε χρόνο να δίνεται από την σχέση $R=R_e+r$. Έπειτα αν υποθέσουμε ότι $r \ll R_e$ και αντικαταστήσουμε στην εξίσωση Rayleigh Plesset και αν υψώσουμε στην δύναμη $1/R_e$ (ώστε να παραμείνουν μόνο οι όροι πρώτης τάξης θα έχουμε :

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + w_r^2 r = \frac{P_A}{\rho R_e} \sin w_a t$$

Όπου είναι η εφαρμοσμένη κυκλική συχνότητα και w_f είναι η συχνότητα συντονισμού της φυσαλίδας. Για μικρά πλάτη ταλάντωσης η συχνότητα συντονισμού δίνεται από την σχέση

$$w_r^2 = \left(\frac{1}{\rho R_e^2} \right) \left[3K \left(P_h + \frac{2\sigma}{R_e} - P_v \right) - \frac{2\sigma}{R_e} - \frac{4n^2}{\rho R_e^2} \right]$$

Αν παραλείψουμε την επίδραση του ιξώδους αλλά και της τάσης ατμών του διαλύτη η παραπάνω εξίσωση γίνεται :

$$w_r^2 = \left(\frac{1}{\rho R_e^2} \right) \left[3K \left(P_h + \frac{2\sigma}{R_e} \right) - \frac{2\sigma}{R_e} \right]$$

Μία παρόμοια μορφή έχει παραχθεί από τον Minneart για την φυσική συχνότητα συντονισμού f_r μιας φυσαλίδας με ακτίνα συντονισμού R_r σε ένα υγρό μέσο πυκνότητας ρ

$$f_r = \frac{1}{2\pi R_r} \left[\frac{3\gamma}{\rho} \left(P_h + \frac{2\sigma}{R_r} \right) \right]^{1/2}$$

Για μεγάλα σπήλαια όπου η επίδραση της επιφανειακής τάσης είναι αμελητέα $P_h \gg 2\sigma/R_r$ η παραπάνω εξίσωση γράφεται ως :

$$f_r = \frac{1}{2\pi R_r} \left[\frac{3\gamma P_h}{\rho} \right]^{1/2}$$

Η οποία για μια φυσαλίδα στο νερό μας δίνει ότι το γινόμενο $f^* R_r$ ισούται περίπου με 3 .

Είναι σημαντικό να αντιληφθούμε ότι δεν είναι όλες οι φυσαλίδες ικανές να παράγουν σημαντικά αποτελέσματα σπηλαιώσης . Η Μεγαλύτερη σύζευξη της ενέργειας των υπερήχων θα πραγματοποιηθεί όταν η φυσική συχνότητα ταλάντωσης της φυσαλίδας ισούται με την εφαρμοσμένη ακουστική συχνότητα. Αυτό φαίνεται και από την γενική λύση της εξίσωσης :

$$r = \frac{P_A}{\rho R_e (w_r^2 - w_a^2)} \left[\sin w_a t - \frac{w_a}{w_r} \sin w_r t \right]$$

η οποία μας οδηγεί σε μια απροσδιόριστη μορφή για την περίπτωση του συντονισμού

Παράρτημα IV :
Υπολογισμός του λόγου ειδικών θερμοτήτων σε μίγμα αερίων

Ο λόγος των ειδικών θερμοτήτων όπως ήδη έχουμε δει ορίζεται ως

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (1)$$

με C_p την ειδική θερμότητα σε σταθερή πίεση (J/(mol K)) και C_v την ειδική θερμότητα σε σταθερό όγκο J/(mol K)

Για ιδανικά αέρια η σχέση μεταξύ των C_p και C_v είναι:

$$C_p = C_v + R \quad (2)$$

όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και ισούται με 8,314 J/(mol K)

Οι ειδικές θερμοότητες ενός μίγματος αερίων είναι :

$$C_p = C_{p,0}X_0 + C_{p,1}X_1 \quad (3)$$

$$C_v = C_{v,0}X_0 + C_{v,1}X_1 \quad (4)$$

όπου ο δείκτης 0 αναφέρεται σε μίγμα αερίου – ατμού της σπηλαίωσης καθαρού νερού

Ο δείκτης 1 αναφέρεται στο οργανικό συστατικό με μοριακό κλάσμα x_1

Με αντικατάσταση των εξισώσεων 3&4 στην (1) και πολλαπλασιάζοντας αριθμητή

και παρονομαστή αντίστοιχα με $\frac{R}{C_{v,0}C_{v,1}}$ και αν αντικαταστήσουμε τις 1&2

και λύσουμε ως προς γ θα έχουμε τελικά :

$$\gamma = \frac{\gamma_0(\gamma_1 - 1)X_0 + \gamma_1(\gamma_0 - 1)X_1}{(\gamma_1 - 1)X_0 + (\gamma_0 - 1)X_1}$$

Το γ λοιπόν μπορεί να γραφτεί σαν έκφραση του γ_0 ως :

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{-\gamma_0(\gamma_0 - 1)X_1 + \gamma_1(\gamma_0 - 1)X_1}{(\gamma_1 - 1)X_0 + (\gamma_0 - 1)X_1}$$

Αν το X_1 είναι σημαντικά μικρό τότε το X_0 είναι σχεδόν ίσο με την μονάδα .Σε αυτή την περίπτωση το $(\gamma_1 - 1)$ είναι πολύ μεγαλύτερο από το $(\gamma_0 - 1) X_1$

Έτσι η παραπάνω εξίσωση γίνεται :

$$\gamma = \gamma_0 + X_1 \frac{(\gamma_0 - 1)(\gamma_1 - \gamma_0)}{(\gamma_1 - 1)}$$

Ο παράγοντας $\frac{(\gamma_0 - 1)(\gamma_1 - \gamma_0)}{(\gamma_1 - 1)}$ είναι μία σταθερά που θα θεωρήσουμε

αρνητική στην περίπτωση μας αφού ο λόγος ειδικών θερμοτήτων του οργανικού είναι πολύ μικρότερος από τον λόγο ειδικών θερμοτήτων του νερού η του αέρα

Αν το X_1 είναι μικρό ,τότε αυτός ο παράγοντας θα είναι ανάλογος με την συγκέντρωση του οργανικού στο υγρή φάση. Έτσι τελικά γράφουμε την παραπάνω εξίσωση σαν

$$\gamma = \gamma_0 - KC_1$$

Βιβλιογραφία

1. Acoustic cavitation and its chemical consequences – Kenneth S Suslick (The Royal society)
2. Adewuyi, Y.G. (2001) Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (22) 4681-4715.
3. Margulis, M. A. Fundamental Aspects of Sonochemistry. *Ultrasonics* 1992, 30, 152.
4. M. Margulis Theory of local electrification of cavitation bubbles: new approaches- *Ultrasonics Sonochemistry* Volume 6, Issues 1-2 , March 1999, Pages 15-20
5. Prasad Naidu .Modelling of a batch sonochemical reactor (Chemical Engineering Science vol 49 No 6 877-888
6. Seon Nam Nam et al .Kinetics and mechanisms of the sonolytic destruction of non-volatile organic compounds investigation of the sonochemical reaction zone using several OH. monitoring techniques . *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 139–147
7. Ince, N. H. G. Tezcanli, R. K. Belen and . G. Apikyan, Review: Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001), p. 167-176.
8. Suslick. K.S. *Science* 247 (1990), p. 1439.
9. Applied Sonochemistry – Timothy L Mason ,John p. Lorimer –Willey-vch 2002
10. B. Pandit Mapping of Sonochemical Reactors: Review, Analysis, and Experimental Verification
11. Ryuchi AShino, Michihiro Nagase .Behind and Beyond the Matlab ODE suite CRM 2651-JANUARY 2000
12. John Penny, George Lindfield Numerical methods using MATLAB / New York Ellis Horwood, 1995
13. Abdelwahab Kharab, Ronald B. Guenther . An introduction to numerical methods : a MATLAB approach / -Boca Raton :Chapman & Hall/CRC, 2002
14. Noltingk B.E. and E.A. Neppiras. *Proc. Phys. Soc.* **B63** (1950), p. 674.
15. H.G. Flynn. *J. Acoust. Soc. Amer.* **57** (1975), p. 1379

16. Δ.Α Γιαννακουδάκη. Επίτομη Φυσικοχημεία –εκδόσεις ΖΗΤΗ 1996
17. Robert C. Reid, John M. Prausnitz The properties of gases and liquids New York :McGraw-Hill, c1987
- 18.. P.W Atkins - Φυσικοχημεία – Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης 2000
19. Cenngel Boles .Θερμοδυναμική για Μηχανικούς –εκδόσεις Τζιόλα
20. B.D. Storey and A.J. Szeri *J. Fluid Mech.* **396** (1999), p. 203
- 21.B.Pandit . Modelling and experimental investigation into cavity dynamics and cavitational yield: influence of dual frequency ultrasound sources .. *Chem Eng Science* Vol 57, Issues 22-23 , Pages 4987-4995
- 22.S.Hilgenfeldt.Analysis of RP dynamics for sonoluminescing bubbles.Under consideration in *J.Fluid Mechanics*
23. N.A. Tsochatzidis, P. Guiraud, A.M. Wilhelm and H. Delmas. *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001), p. 1831
- 24.R.H.Perry.Perry’s Chemical Handbook seventh edition .McGraw Hill
- 25.C.Frey. Identification and review of sensitivity analysis methods
- 26.A Saltelli . Sensitivity Analysis as an Ingredient of Modeling
- 27.R.Gogate. Some aspects of the design of sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 325–330
28. R.Gogate .Sonochemical reactors: scale up aspects . *Ultrasonics Sonochemistry* Volume 11, Issues 3-4 , May 2004, Pages 105-117
29. Kotronarou, A. G. Mills and M.R. Hoffmann. *J. Phys. Chem.* **95** (1991), p. 3630.
30. V.Visscher .Kinetic Model for the Sonochemical Degradation of Monocyclic Aromatic Compounds in Aqueous Solution . *J. Phys. Chem.* 1996, *100*, 11636-11642
- 31.V.Visscher et al .Ultrasonic degradation of trichloroethylene and chlorobenzene at micromolar concentrations:kinetics and modelling .*Ultrasonics Sonochemistry* 8 (2001) 143-150
32. Petrier, C. M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, V. Renaudin and N. Gondrexon. *J. Phys. Chem.* **98** (1994), p. 10514.
33. Radiation Chemistry Data Center : <http://allen.rad.nd.edu/icabr/RCDC.html>
34. Gutierrez, M.; Henglein, A.; Iban ez, F. *J. Phys. Chem.* 1991, *95*,6044

35. Jih Gaw Lin Magnitude of effect of reaction parameters on 2-chlorophenol decomposition by ultrasonic process - Journal of Hazardous Materials B 66 (1999) 29 I-305
36. Petrier et al .Sonochemical degradation of phenol in water: a comparison of classical equipment with a new cylindrical reactor. Ultrasonics Sonochemistry 10 (2003) 103–108
37. Gertraud Mark et al .OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part h the chemistry underlying the terephthalate dosimeter. Ultrasonics Sonochemistry 3 (1996) 57-63
38. H.Entezari. Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects . Ultrasonics Sonochemistry 3 (1996) 19-24
39. P.Riesz. EPR study of free radicals induced by ultrasound in organic liquids II*. Probing the temperatures of cavitation regions.. Ultrasonics Sonochemistry 3 (1996) 25-37
40. L.Weavers et Al Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonocation , ozonation, and sonolytic ozonation . Environ. Sci. Technol.2000, 34,1280-1285
41. A.De.Visshcer. Sonochemistry of organic compounds in homogeneous aqueous oxidising systems . Ultrasonics Sonochemistry 5 (1998) 87–92
42. M.R.Hoffman. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water Ultrasonics Sonochemistry 3 (1996) S 163-S 172
43. G.Mandras . Effect of temperature on the ultrasonic degradation of polyacrylamide and poly(ethylene oxide) . Polymer Degradation and Stability 84 (2004) 341e344
44. D. Mantzavinos et Al .Sonochemical degradation of phenoli pollutants in aqueus solutions . *Environmental Technology, Vol. 24. pp 1491-1500*
45. K.Βασιλάκης. Επεξεργασία πολυφαινολών με τη χρήση υπερήχων και επίδραση στη βιοαποικοδομησιμότητά τους.Μεταπτυχιακή διατριβή Πολ.Κρήτης
46. M.Goel et al. Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds—a comparative study. Water Research 38 (2004) 4247–4261

