

Sonochemische Reaktionen in Kavitationsblasen aus Molekulardynamiksimulationen

Daniel Schanz¹, Werner Lauterborn, Thomas Kurz

Drittes Physikalisches Institut, Universität Göttingen, 37077 Göttingen, Deutschland,

¹Email: dschanz@dpi.physik.uni-goettingen.de

Einleitung

Der Kollaps ultraschallgetriebener Kavitationsblasen in Wasser und anderen Flüssigkeiten führt nicht nur zu starken mechanischen Effekten wie Stoßwellenemission, Jetbildung und Erosion von Oberflächen, sondern auch zu chemischen Reaktionen im heißen, hochkomprimierten Blasenmedium. Die Ultraschallkavitation ist daher für die chemische Prozesstechnik von großem Interesse. Die korrekte Modellierung chemischer Vorgänge in einer Blase, im einfachsten Falle der Sonolyse von Wasser, ist notwendig zum Verständnis der sonochemischen Anwendungen von Kavitation, aber auch zum korrekten Verständnis z. B. der Einzel- und Vielblasensonolumineszenz und zur Beantwortung der Frage, welche thermodynamischen Zustände im Inneren kollabierender Blasen durch optimierte Anregung erreicht werden können.

In dieser Arbeit wird ein spezieller Aspekt der chemischen Dynamik stabiler sonolumineszierender Einzelblasen (SBSL-Blasen) mithilfe von Molekulardynamiksimulationen untersucht, nämlich die Frage, welchen Einfluß verschiedene gelöste Edelgase auf die Sonolyse von Wasser im Blaseninneren und die dort erreichten Temperaturen haben. Als gesichert kann gelten, dass stabile Sonolumineszenzblasen als nichtkondensierbare Bestandteile die in der Flüssigkeit gelösten Edelgase aufsammeln (die dort zur Erreichung eines stabilen diffusiven Gleichgewichts in geeigneter Konzentration vorhanden sein müssen) [1]. Die verschiedenen Edelgase unterscheiden sich in ihrer Dichte, Schallgeschwindigkeit und Wärmeleitfähigkeit, und nehmen an chemischen Prozessen nur katalytisch teil. Jedoch finden im Gemisch von Wasserdampf und Edelgasen während des Kollapses Segregationsprozesse (v.a. via Soret-Effekt) statt [2], die Auswirkungen auf die Verteilung von Wasserdampf in der Blase, die Temperaturverteilung und damit auf die chemischen Prozesse haben können.

Molekulardynamik-Modell

Die hier verwendete Molekulardynamiksimulation (MD) wurde in [3] entwickelt und für diese Untersuchung weiter verbessert. Die Stoffkomponenten (Gas, Dampf) im Inneren der Blase werden durch ein Gas harter Teilchen der jeweiligen Spezies (H_2O und die aus O und H aufgebauten relevanten Verbindungen, sowie die Edelgase He, Xe, Ar) dargestellt, die untereinander und mit der als Kugel mit dem zeitlich veränderlichen Radius $R(t)$ gedachten Wand wechselwirken. Die radiale Dynamik der Wand (Phasengrenzfläche) wird durch eine gewöhnliche Differentialgleichung (Rayleigh-Plesset Modell, RP) beschrieben, wobei MD-Modell und RP-Modell über den Druck und die

Wandgeschwindigkeit miteinander gekoppelt sind. Stöße mit der Wand berücksichtigen die Wärmeleitung zwischen Flüssigkeit und Blasenmedium, die Gasdifffusion und die Verdampfung und Kondensation des Wasserdampfs. Bei inelastischen Stößen von Teilchen untereinander können u. U. Rotationsfreiheitsgrade angeregt werden oder chemische Umwandlungen stattfinden.

Ergebnisse

Der Gleichgewichtsradius einer stabilen Sonolumineszenzblase hängt vom Schalldruck und dem Partialdruck der in der Flüssigkeit gelösten Edelgase (relativ zum Sättigungsdruck) ab, nicht jedoch von der Gassorte. Es wurde daher der Kollaps typischer SBSL-Blasen bei den gleichen Parametern (Anregungsfrequenz $f=26.5$ kHz, Schalldruck $p_a=1.35$ bar, Gleichgewichtsradius $R_0=4.81$ μm), aber verschiedenen

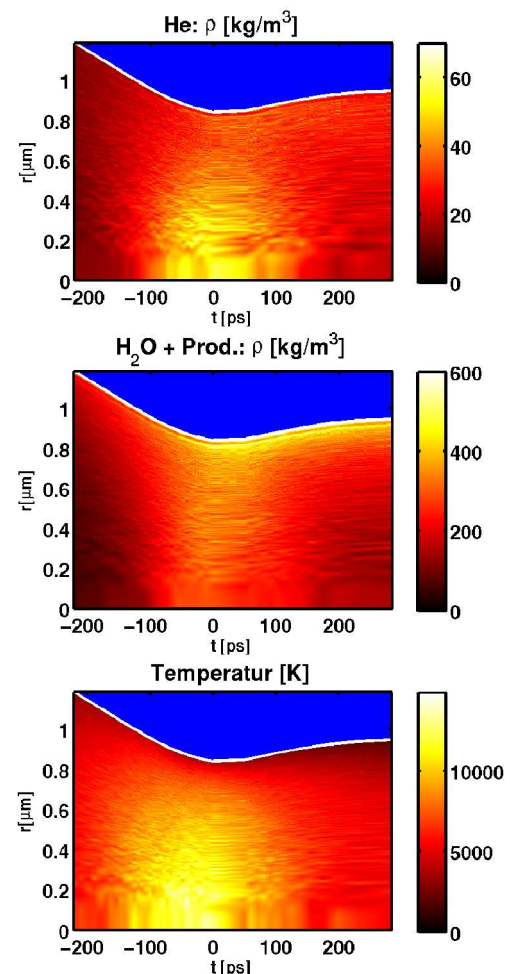


Abbildung 1: Raumzeitliche Entwicklung der Dichten von He, H_2O und mit den aus O und H gebildeten Produkten und der Temperatur in einer mit Helium gefüllten SBSL-Blase.

Edelgasgehalten (reines Argon, Helium, Xenon und eine 1:1 Mischung aus He und Xe) simuliert.

Abbildung 1 zeigt die raumzeitliche Entwicklung der Dichten von He, H₂O und der aus O und H gebildeten Produkte und der Temperatur T im Kollaps einer mit Helium gefüllten Blase. Durch den Soret-Effekt sammelt sich das leichte Helium im Zentrum, das eine Temperatur von ca. 14500 K erreicht. Das schwerere Wasser hingegen konzentriert sich in Wandnähe. Im Vergleich zum (hier nicht wiedergegebenen) Fall einer Argon-gefüllten Blase ist das Zentrum deutlich (um etwa 3000 K) kühler, während der Maximaldruck im Zentrum über dem der Argonblase liegt (vgl. Abb. 3). Die Helium-Blase erreicht von allen untersuchten Fällen den kleinsten Minimalradius (0.845 μm), da ihre effektive Kompressibilität am größten ist. In Abbildung 2 sind die entsprechenden Ergebnisse für eine mit Xenon gefüllte Blase wiedergegeben. Hier sammelt sich das schwerere Xenon in der Nähe der Wand, während Wasserdampf im Zentrum akkumuliert. Die Temperatur erreicht einen Maximalwert von 18100 K, während die Blase auf einen minimalen Radius von 0.895 μm zusammenfällt.

Obwohl in der Heliumblase der Wasserdampfgehalt im Zentrum vermindert ist und deshalb weniger Energie für die

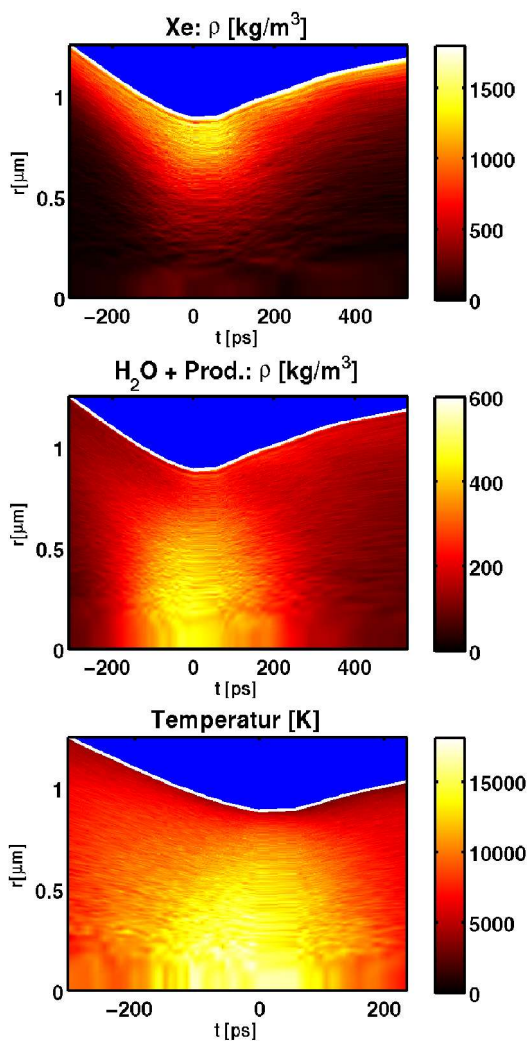


Abbildung 2: Raumzeitliche Entwicklung der Dichten von Xe, H₂O mit den aus O und H gebildeten Produkten und der Temperatur in einer mit Xenon gefüllten SBSL-Blase.

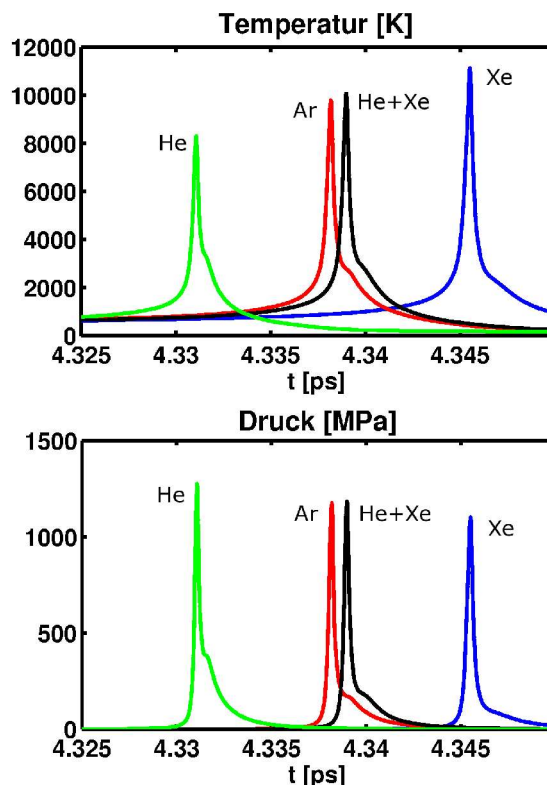


Abbildung 3: Zeitliche Entwicklung der gemittelten Temperatur und des gemittelten Drucks im Kollaps einer SBSL-Blase mit dem angegebenen Edelgasgehalt.

Anregung oder Dissoziation von H₂O verloren geht, bleibt ihre Temperatur unter der der Xenon-Blase, die viel Wasserdampf im heißen Zentrum enthält. In der Xenonblase entsteht offenbar eine stärkere Verdichtungswelle, während in der Heliumblase aufgrund der hohen Schallgeschwindigkeit das Blasenmedium ziemlich homogen komprimiert wird. Weiterhin sorgt die Wärmeleitfähigkeit des Heliums für einen starken Wärmestrom zu den wandnahen Schichten und in die Flüssigkeit. In der Xenonblase ist daher aufgrund der Anwesenheit von Wasserdampf im vergleichsweise heißen Zentrum eine deutlich höhere chemischen Aktivität (z.B. Bildung der stabilen Spezies H₂, O₂ und von OH, das jedoch praktisch sofort wieder abgebaut wird) zu beobachten.

Die räumliche Trennung von Wasserdampf und Edelgas erscheint in unseren Rechnungen vorwiegend eine Folge der Temperaturdiffusion, während Druckdiffusion eine untergeordnete Rolle spielt. Der gesamte Wasserdampfgehalt ('vapour trapping', [4]) ist praktisch unabhängig von der Art des vorhandenen Edelgases.

Literatur

- [1] D. Lohse, M. P. Brenner, T. F. Dupont, S. Hilgenfeldt, B. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 1359-1362
- [2] B. Storey, A. Szeri, *J. Fluid Mech.* **396** (1999), 203-221
- [3] B. Metten, *Molekulardynamik-Simulationen zur Sonolumineszenz*, Osnabrück: Der Andere Verlag, 2001
- [4] R. Toegel, B. Gompf, R. Pecha, D. Lohse, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 3165-3168; B. Storey, A. Szeri, *Proc. R. Soc. Lond. A* **456**, (2000) 1685-1709