

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЙОДИДА КАЛИЯ

А.Г. ДАВТЯН, С.Д. АРСЕНТЬЕВ*, А.А. АРУТЮНЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Армении, Ереван, Армения

*e-mail: arsentiev53@mail.ru

(Поступила в редакцию 26 марта 2025 г.)

Впервые установлено, что водный раствор йодида калия под действием ультразвукового излучения при возникновении кавитации выделяет молекулярный йод. При этом процесс выделения йода протекает в колебательном режиме. Показано, что скорость выделения йода и его максимальная концентрация зависят от интенсивности ультразвука, концентрации раствора йодида калия и частоты ультразвука. При этом увеличение концентрации йодида калия в исходном растворе выше 5–6% не приводит к дальнейшему увеличению концентрации образующегося йода. Зависимость максимальной концентрации йода от амплитуды колебаний торца волновода имеет нелинейный характер.

1. Введение

Как известно, введение ультразвуковых колебаний в водные растворы может при определенных условиях приводить к возникновению кавитации, выражающейся в возникновении и схлопывании парогазовых пузырьков. При этом сравнительно низкая средняя энергия ультразвуковых колебаний концентрируется в малом объеме парогазовых пузырьков, достигая высоких значений [1, 2]. В результате внутри парогазовых пузырьков реализуются высокие температуры (порядка нескольких тысяч градусов) и высокие давления (сотни атмосфер) [3]. Например, в работе [4] показано, что внутри холодной жидкости создаются необычные условия (температуры порядка 20 000°C; давления в несколько тысяч бар и скорости нагрева и охлаждения $> 1000^\circ\text{C s}^{-1}$). При этом становится возможным образование химически активных частиц, таких как атомы, радикалы, ионы, ион-радикалы, возбужденные частицы, что, несомненно, влияет на скорость и направление химических реакций, протекающих в растворах. В ряде случаев могут происходить процессы, невозможные в обычных условиях [1, 5–10].

Следует особо подчеркнуть, что диапазон частот ультразвуковых колебаний существенно ниже частот собственных колебаний молекул, а удельные энергии значительно ниже энергии активации. Очевидно, что влияние ультразвука на химические реакции в растворах является следствием концентрации сравнительно небольшой энергии, выделяемой в раствор, в малых объемах парогазовых пузырьков. Высокие температуры и давления, достигаемые при схлопывании парогазовых пузырьков, в сочетании с большой скоростью охлаждения продуктов реакции [11], а также возникновение ударных волн [9, 12, 13] позволяют

предположить определенное сходство процессов, происходящих в парогазовых пузырьках, образующихся в растворах в условиях кавитации, с процессами в ударных трубах [14–18]. Возникновение электрических разрядов в парогазовых пузырьках также рассматривается как одна из возможных причин влияния ультразвука на химические процессы, протекающие в водных растворах [19, 20].

Несмотря на многочисленные работы в области звукохимического инициирования химических реакций, в настоящее время не существует общей теории, которая позволяла бы иметь полное представление о процессах, происходящих в условиях кавитации. В связи с этим, с целью сокращения числа сложных процессов, протекающих в системе, и упрощения интерпретации экспериментальных данных представляется логичным проводить исследования в простых системах с ограниченным числом компонентов. Такой модельной системой может служить процесс превращения йодида калия в водных растворах.

Превращению йодида калия под воздействием ультразвуковых колебаний на его водные растворы были посвящены работы [6, 21]. Классическая реакция разложения водного раствора KI под действием ультразвука также изучалась на гидродинамической кавитационной установке [22].

Целью данной работы было более детальное изучение процесса превращения йодида калия в условиях кавитации, возникающей при воздействии ультразвуковых колебаний на его водные растворы.

2. Экспериментальная часть

Исследование воздействия ультразвука на водный раствор йодида калия проводилось при частотах ультразвука $\nu = 22$ и 44 кГц в кварцевом реакторе, схематически представленном на рис.1. Для исключения попадания воздуха в систему реактор и все коммуникации были герметизированы.

Объем озвучиваемого раствора составлял 30 мл. Перед приготовлением растворов йодистый калий перекристаллизовывали для очистки от примесей йода.

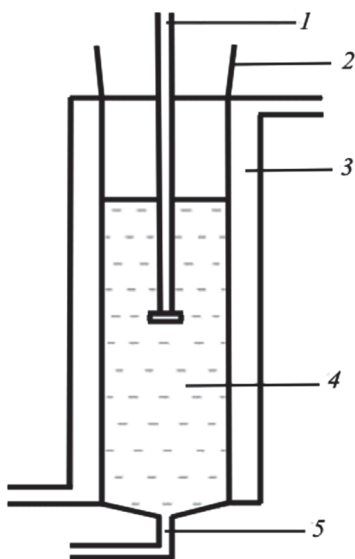


Рис.1. Схема реакционного узла: 1 – волновод, 2 – шлиф, 3 – водная «рубашка», 4 – реакционная зона, 5 – капилляр.

За развитием процесса следили по количеству накапливающегося в растворе молекулярного йода, концентрацию которого измеряли с помощью фотоэлектрокolorиметра КФК-2 с использованием фильтра 440 нм. Для этого в заданный момент времени прекращали ультразвуковую обработку раствора и отбирали пробу (15 мл) из реактора для анализа. При использовании растворов KI с исходной концентрацией менее двух процентов количество образовавшегося в результате реакции йода было недостаточным для точного определения его концентрации. В этом случае концентрацию йода определяли в присутствии специфического индикатора – крахмала. При этом анализируемая проба содержала 5 мл реакционной смеси, 8 мл дистиллированной воды и 1 мл 0.5% раствора крахмала. При колориметрическом измерении таких проб использовали светофильтр 540 нм.

Предварительные эксперименты показали, что наличие воздуха в растворе йодида калия влияет на количество выделяющегося в реакции йода. Поэтому для исключения влияния воздуха на процесс через раствор перед сонифицированием в течение 15 минут барботировали аргон. Газ подавался через капилляр 5 и выходил из реактора через шлиф 2, герметично соединенный с выходной трубкой. В связи с тем, что в условиях кавитации выделяется большое количество тепла, реактор охлаждался с помощью водяной «рубашки», чтобы избежать перегрева реакционной смеси. Эксперименты показали, что после ~5 мин воздействия ультразвука температура раствора достигает 300–310 К и далее остается на этом уровне.

3. Результаты и обсуждение

При проведении химических процессов важно знать количество энергии, вводимой извне в реагирующую систему. Существуют различные методы оценки мощности, передаваемой источником ультразвука в раствор: термоэлектрические, оптические, калориметрические, химические и др. [1, 2, 23–28].

В данной работе использован метод измерения амплитуды колебаний торца излучающего элемента. Для этого установлена связь между током обмотки возбуждения магнитостриктора и амплитудой колебаний волновода, погруженного в раствор. Эксперименты показали, что между током возбуждающей обмотки (I) и квадратом амплитуды (A) колебаний конца волновода существует линейная зависимость. Полученный результат представлен на рис.2. Наличие столь простой зависимости позволило измерить в относительных единицах мощность, выделяемую в раствор непосредственно при воздействии ультразвука, поскольку известно [1, 29], что

$$N = \alpha A^2,$$

где N – мощность, излучаемая в раствор, A – амплитуда излучателя колебаний, α – постоянный коэффициент.

В результате экспериментов установлено, что процесс превращения KI при ультразвуковой обработке его водного раствора происходит с переменной скоростью. При этом наблюдаются колебания концентрации молекулярного йода, накапливающегося в растворе. На рис.3 представлены кинетические кривые накопления молекулярного йода при воздействии ультразвука разной частоты на раствор KI.

Как видно из рис.3, образование молекулярного йода при ультразвуковой обработке водного раствора KI происходит на ранних стадиях процесса в

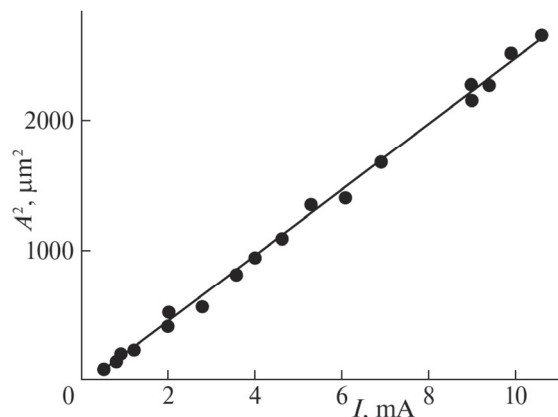


Рис.2. Зависимость квадрата амплитуды колебаний конца волновода (A^2) от тока обмотки возбуждения (I) излучающего волновода.

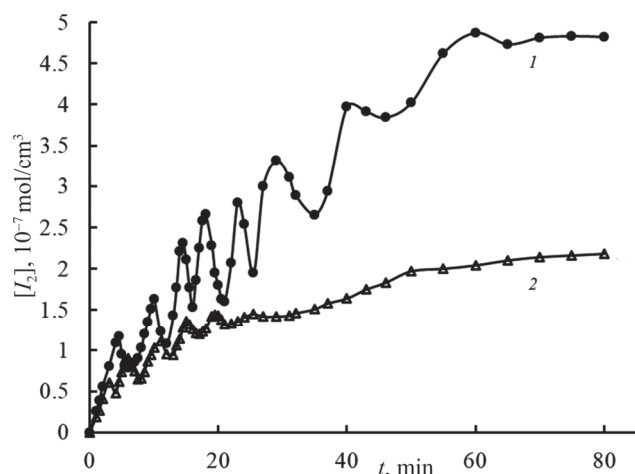


Рис.3. Кинетические кривые накопления молекулярного йода при ультразвуковой обработке раствора йодида калия: 1 – $\nu = 22$, 2 – $\nu = 44$ кГц; $[KI]_0 = 10\%$.

колебательном режиме. При этом ход процесса зависит от частоты ультразвукового излучения. В частности, стационарная концентрация йода при частоте 44 кГц достигается через 50 мин, а при частоте 22 кГц – через 70 мин. При этом стационарная концентрация йода, достигаемая на частоте 22 кГц, в 2.2 раза выше, чем на частоте 44 кГц. Следует отметить, что амплитуда колебаний концентрации йода на частоте 22 кГц также значительно больше, чем на частоте 44 кГц.

На рис.4 представлены зависимости максимальной концентрации молекулярного йода, накопленного в растворе при его ультразвуковой обработке, от начальной концентрации раствора KI для двух различных частот. Измерения проводились через 80 мин после начала процесса.

Из рис.4 видно, что с увеличением исходной концентрации раствора йодида калия до значений 5–7% максимальная концентрация йода увеличивается, а затем достигает своего максимального значения.

На рис.5 представлена зависимость максимальной концентрации молекулярного йода, образующегося в водном растворе под действием кавитации, от

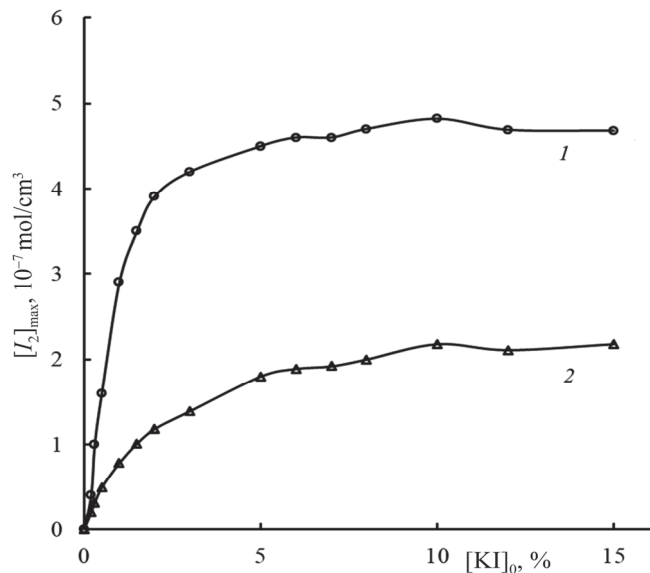


Рис.4. Зависимости максимальной концентрации молекулярного йода, образующегося в водном растворе под действием кавитации, от начальной концентрации йодида калия: 1 – $\nu = 22$ и 2 – $\nu = 44$ кГц; $A = 31$ мкм, $t = 80$ мин.

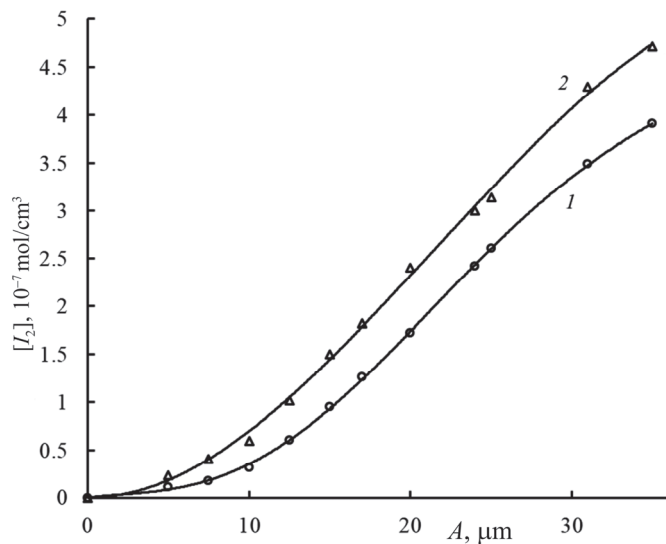


Рис.5. Зависимость максимальной концентрации молекулярного йода, образующегося в водном растворе под действием кавитации, от амплитуды колебаний конца волновода: 1 – $[KI]_0 = 2\%$ и 2 – $[KI]_0 = 5\%$; $\nu = 22$ кГц.

амплитуды колебаний конца волновода. Данные получены при начальных концентрациях 2 и 5% раствора KI.

Очевидно, что средняя скорость накопления в растворе молекулярного йода максимальна при амплитуде колебаний торца волновода 17–24 мкм. Однако говорить о максимальной скорости процесса не имеет смысла, так как процесс происходит в колебательном режиме. Можно определить лишь среднюю скорость.

4. Заключение

При воздействии ультразвукового излучения на водный раствор йодида калия было установлено, что при возникновении кавитации ионы I^- восстанавливаются до молекулярного йода. При этом процесс выделения йода происходит в колебательном режиме. Показано, что скорость выделения йода и его максимальная концентрация зависят от интенсивности ультразвука, концентрации раствора йодида калия и частоты ультразвука. При этом увеличение концентрации йодида калия в исходном растворе выше 5–6% не приводит к дальнейшему увеличению концентрации образующегося йода. Зависимость максимальной концентрации йода от амплитуды колебаний торца волновода нелинейна, а средняя скорость накопления молекулярного йода в растворе максимальна при амплитуде колебаний торца волновода 17–24 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. **M.A Margulis.** *Ultrason. Sonochem.*, **1**, S87 (1994).
2. **K.S. Suslick, Yu. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck., W.B. McNamara, M.M. Mdleleni, M. Wong.** *Philosop. Trans. Royal Soc. A*, **357**, 335 (1999).
3. **A.Yu. Dnestrovskij, S.A. Voropaev, N.V. Dushenko, S.G. Naimushin, E.M. Galimov.** *Dokl. Phys.*, **65**, 8 (2020).
4. **K.S. Suslick, D.J. Flannigan.** *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **59**, 659 (2008).
5. **J.C. Colmenares, G. Chatel.** *Sonochemistry. From Basic Principles to Innovative Applications.* Springer, Berlin, Heidelberg, 2017.
6. **D. Bernard, B. Primus.** *Ultrason. Sonochem.*, **15**, 78 (2008).
7. **S.A. Voropaev, N.V. Dushenko, A.Yu. Dnestrovski, A.P. Krivenko.** *Geochem. Intern.*, **59**, 1052 (2021).
8. **S.A. Voropaev, A.Yu Dnestrovskii, V.N. Skorobogatskii, A.S. Aronin, V.M. Shkinev, O.L. Bondarev, V.V. Strazdovskii, A.A. Eliseev, E.A. Zevakin, E.A. Ponomareva, E.M. Galimov.** *Dokl. Phys.*, **59**, 567 (2014).
9. **S.J. Shaw, P.D. Spelt.** *J. Fluid Mech.*, **646**, 363 (2010).
10. **R.I. Nigmatulin, A.A. Aganin, D.Yu. Toporkov, M.A. Ilgamov.** *Dokl. Phys.*, **61**, 138 (2016).
11. **H. Xu, B.W. Zeiger, K.S. Suslick.** *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2555 (2013).
12. **R.I. Nigmatulin, A.A. Aganin, D.Yu. Toporkov, M.A. Ilgamov.** *Rep. Russ. Acad. Sci.*, **458**, 282 (2014).
13. **M. Tinguely, K. Ohtani, M. Farhat, T. Sato.** *Energies*, **15**, 2305 (2022).
14. **A.G. Gaydon, I.R. Hurle.** *The Shock Tube in High-Temperature Chemical Physics.* Reinhold Pub. Corp., 1963.
15. **S.P. Medvedev, A.N. Ivantsov, A.I. Mikhailin, M.V. Silnikov, A.M. Tereza, S.V. Khomik.** *Russ. J. Phys. Chem. B*, **14**, 600 (2020).
16. **S. Li, A. Campos, D.F. Davidson, R.K. Hanson.** *Fuel*, **118**, 398 (2014).
17. **J.M. Hall, M. Rickard, E.L Petersen.** *Comb. Sci. Tech.*, **177**, 455 (2025).
18. **O.G. Penyazkov, K.A. Ragotner, A.J. Dean, B. Varatharajan.** *Proceed. Comb. Inst.*, **30**, 1941 (2005).
19. **M.A. Margulis.** *Russ. J. Phys. Chem.*, **82**, 1407 (2008).

20. **M.A. Margulis, N.N. Kuznetsov.** Russ. J. Phys. Chem., **85**, 130 (2011).
21. **S. Merouani, O. Hamdaoui, S. Fethi, M. Chiha.** J. Hazard. Mater., **178**, 1007 (2010).
22. **P.S. Kumar, M.S. Kumar, A.B. Pandit.** Chem. Engin. Sci., **55**, 1633 (2000).
23. **M.A. Margulis.** High Energy Chem., **38**, 135 (2004).
24. **M.A. Margulis, I.M. Margulis.** Russ. J. Phys. Chem., **77**, 1183 (2003).
25. **M.A. Margulis, I.M. Margulis.** Ultrason. Sonochem., **10**, 343 (2003).
26. **I.M. Margulis, M.A Margulis.** Acoust. Phys., **51**, 695 (2005).
27. **S. Umchid, K. Prasanpanich.** Development of the Ultrasound Power Meter for Therapeutic Applications. The 5th Engineering International Conference (BMEiCON), Muang, Ubon Ratchathani, Thailand, 415–420 (2012).
28. **K.M. Swamy, F.J. Keil.** Ultrason. Sonochem., **9**, 305 (2002).
29. **M.A Margulis.** Physics-Uspekhi, **43**, 259 (2000).

**ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՅՈՂԻՂԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՐՈՒՅԹՆԵՐԻ ՎՐԱ ՈՒԼՏՐԱՉԱՅՆԱՅԻՆ
ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Ա.Հ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ս.Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ, Հ.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Առաջին անգամ հաստատվել է, որ կալիումի յոդիդի ջրային լուծույթը, երբ ենթարկվում է ուլտրաձայնային ճառագայթման և առաջանում է կավիտացիա, ազատում է մոլեկուլային յոդ: Այս դեպքում յոդի արտազատման գործընթացը տեղի է ունենում տատանողական ռեժիմով: Ապացուցված է, որ յոդի արտազատման արագությունը և դրա առավելագույն կոնցենտրացիան կախված են ուլտրաձայնային ինտենսիվությունից, կալիումի յոդիդի լուծույթի կոնցենտրացիայից և ուլտրաձայնային հաճախականությունից: Միևնույն ժամանակ, կալիումի յոդիդի կոնցենտրացիայի ավելացումը նախնական լուծույթում 5–6%-ից բարձր չի հանգեցնում ստացված յոդի կոնցենտրացիայի հետագա աճի: Յոդի առավելագույն կոնցենտրացիայի կախվածությունը ալիքատարի ծայրի տատանումների ամպլիտուդից ոչ գծային է:

**STUDY OF THE INFLUENCE OF ULTRASONIC RADIATION
ON AQUEOUS SOLUTIONS OF POTASSIUM IODIDE**

A.H. DAVTYAN, S.D. ARSENTEV, H.A. HARUTYUNYAN

It has been established for the first time that an aqueous solution of potassium iodide under the influence of ultrasound radiation when cavitation occurs releases molecular iodine. In this case, the process of iodine release occurs in an oscillatory mode. It has been shown that the rate of iodine release and its maximum concentration depend on the ultrasound intensity, the concentration of potassium iodide solution and the ultrasound frequency. In this case, increasing the concentration of potassium iodide in the initial solution above 5–6% does not lead to a further increase in the concentration of the resulting iodine. The dependence of the maximum iodine concentration on the amplitude of the waveguide end oscillations is nonlinear.