

УДК 532.5+536.12

О МЕХАНИЗМЕ КОАГУЛЯЦИИ ДИСПЕРСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СРЕДАХ, ИЗОЛИРОВАННЫХ ОТ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

С. В. Стебновский

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

Предложена физическая модель наблюдаемой ранее в экспериментах коагуляции (взаимного сближения) сферических жидких, твердых и газообразных дисперсных элементов (диаметром до 1 см) в полярных жидких и вязкоупругой тиксотропной матрицах в случае полной изоляции системы от внешних сил, а также градиентных температурных и концентрационных полей. Показано, что при наличии межфазного натяжения на границе раздела матрица — сферический дисперсный элемент, т. е. когда на вогнутой границе матрицы капиллярное давление отрицательно, в полярной жидкой или вязкоупругой матрице формируется слабый градиент поля напряжений. Если вторая дисперсная частица попадает в это поле, то на нее действует результирующая сила в направлении первой частицы, что и обеспечивает их коагуляцию на больших отрезках времени.

Ранее в работах [1, 2] были проведены экспериментальные исследования поведения двух сферических дисперсных элементов (капель в маловязкой жидкой матрице, твердых частиц в высоковязкой жидкой матрице, воздушных пор в упругом геле) в случае полной изоляции системы от внешних воздействий. Кроме того, в аналогичных условиях рассматривалась устойчивость структуры крупнодисперсных эмульсий при объемной концентрации капель не ниже 0,2 и диаметре до 1 см. Установлено, что в рамках проведенных исследований два или более дисперсных элемента и в случае их полной изоляции от внешних силовых, а также градиентных температурных и концентрационных полей взаимно притягиваются до полного контакта (коагулируют), если исходное расстояние между ними порядка их размеров и меньше. В случае взаимодействия капель в свежеприготовленном спиртово-водном растворе период коагуляции $\tau_1 \approx 1$ ч, для твердых сфер в глицерине $\tau_2 \approx 100$ ч, для пор в геле τ_3 почти на порядок превышает τ_2 . При этом остается открытым вопрос о механизме взаимного сближения дисперсных элементов (ДЭ). В настоящей работе предлагается подход к построению физической модели этого процесса.

1. Рассматриваемые в работах [1, 2] коагуляционные процессы протекают в средах, изолированных от внешних воздействий, тем не менее взаимное сближение ДЭ происходит, т. е. имеет место термодинамический поток, а следовательно, согласно принципу Онсагера существуют термодинамические силы, вызывающие этот поток. По данным работ [1, 2], скорость сближения ДЭ в вязкой среде по крайней мере не убывает в процессе коагуляции (лишь на последней стадии сближения скорость частиц несколько снижается вследствие нарастания сил их взаимного электростатического отталкивания). Следовательно, на частицу действует сила на всем пути ее перемещения, т. е. она движется в некотором градиентном физическом поле. Произведем анализ природы этого поля. Из общего условия термодинамического равновесия изолированной системы [3] следует, что изолированная от внешних воздействий система может находиться в состоянии термодинамического равновесия, если выполняются следующие два условия: в системе невозможны никакие макроскопические движения, т. е. давление должно быть одинаковым во всех точках среды; температура имеет одинаковое значение во всех составляющих системы. Другими словами,

в изолированной термодинамически равновесной системе должны быть безградиентными температурное поле и поле давлений. В рассматриваемых в работах [1, 2] экспериментах происходит взаимное сближение ДЭ. Таким образом, изолированная система находится в термодинамически неравновесном состоянии по определению, следовательно, по крайней мере одно из двух указанных выше условий в этом случае не выполняется. Поскольку температурное поле в процессе проведения эксперимента поддерживается однородным (безградиентным), взаимное сближение ДЭ может быть обусловлено только наличием в среде градиента поля давления.

Рассмотрим механизм формирования градиентного поля давления в изолированной от внешних воздействий системе конденсированная матрица — сферический дисперсный элемент. В реальных условиях в матрице всегда присутствует обусловленный атмосферным давлением гидростатический фон P_0 (без учета влияния гравитации). Кроме того, если коэффициент межфазного натяжения на границе раздела матрица — сферический ДЭ γ_{ij} не равен нулю, то на этой границе имеет место скачок давления, так что на вогнутой поверхности матрицы давление равно [4]

$$P_* = P_0 - P_c = P_0 - 2\gamma_{ij}/R_0, \quad (1)$$

где $P_c = 2\gamma_{ij}/R_0$ — капиллярное давление; R_0 — радиус ДЭ. Возникает вопрос о влиянии этого скачка на поле давлений в матрице в окрестности ДЭ.

Во многих исследованиях [5, 6] на основании косвенных данных указывалось на то, что вода должна обладать не только объемной, но и слабой сдвиговой упругостью. Дело в том, что молекулы полярных жидкостей (воды, спиртов и др.) благодаря водородным связям (Н-связям) имеют высокую степень ассоциации [7] и вследствие этого в состоянии покоя образуют ажурные структуры. О прочности таких структур можно судить по тому, что энергия Н-связей равна 5–9 ккал/моль, т. е. на порядок выше энергии взаимодействия Ван-дер-Ваальса и всего в 5–6 раз меньше энергии химических связей. На основании этого предполагалось, что обусловленная Н-связями в состоянии покоя структурированность полярных жидкостей должна обеспечивать им некоторую сдвиговую упругость при очень слабой и медленной деформации. В работе [8] экспериментально подтверждено, что при очень низких скоростях деформации сдвига (порядка 10^{-3} с $^{-1}$) вода ведет себя как среда с очень небольшим пределом прочности и модулем сдвига G порядка 10^{-6} Па; у глицерина $G = 1$ Па.

Таким образом, поскольку в экспериментах [1, 2] в качестве матриц использовались полярные жидкости вода и глицерин, а также гель, являющийся упругой тиксотропной средой, то с учетом того, что характерные скорости коагуляции ДЭ были ниже 10^{-4} см/с, матрицы в таких условиях можно считать упругими средами, обладающими слабой сдвиговой прочностью. С учетом этого вопрос о влиянии скачка давления на границе ДЭ (1) на поле давлений в матрице можно рассматривать в рамках теории упругости.

2. Используя известный принцип отвердения, удалим из безграничной конденсированной упругой среды сферический объем радиуса R_0 и заполним образовавшуюся полость некоторым материалом i , имеющим с окружающей средой j межфазное натяжение γ_{ij} . Рассмотрим модельную задачу о формировании поля напряжений в безграничной изотропной упругой среде, подверженной постоянному гидростатическому давлению P_0 и содержащей сферическое макровключение (сферу) радиуса R_0 с коэффициентом межфазного натяжения γ_{ij} .

Так как в реальной жидкости при снижении P_0 до уровня давления паров насыщения P_V начинает развиваться пузырьковая кавитация, будем считать, что в случае жидкой среды $P_0 > P_V$, а в твердой матрице $P_0 \geq 0$. Если бы среда была гомогенной, то во всем ее объеме сформировалось бы однородное поле напряжений $\sigma = -P_0$. Однако, поскольку в ней содержится сфера радиуса R_0 , то в общем случае на сферическую границу матрицы

действует давление P_* , обусловленное гидростатическим давлением P_0 и капиллярным давлением P_c на межфазной границе раздела матрица — сфера. Тогда, поместив начало сферической системы координат (r, θ, φ) в центр сферы, значение радиальной компоненты напряжения на сферической границе матрицы можно записать из условия равновесия в виде

$$\sigma_{rr}|_{r=R_0} = -P_*(P_0, P_c). \quad (2)$$

Рассмотрим классическую задачу теории упругости по определению поля напряжений в среде, содержащей сферическое включение радиуса R_0 . На границе $r = R_0$ выполняется условие (2) и, следовательно, система находится в равновесном состоянии, а ее деформация $u(u_r, u_\theta, u_\varphi)$ направлена по радиусу и зависит только от r . Из условия равновесия, которое в этом случае имеет вид [9] $\nabla \operatorname{div} u = 0$, следует $u = ar + b/r^2$, откуда с учетом сферической симметрии компоненты тензора деформаций запишутся следующим образом:

$$u_{rr} = a - 2b/r^3, \quad u_{\theta\theta} = u_{\varphi\varphi} = a + b/r^3. \quad (3)$$

Подставив первое соотношение из (3) в выражение, описывающее обобщенный закон Гука

$$\sigma_{lm} = \frac{E}{1+\nu} \left(u_{lm} + \frac{\nu}{1-2\nu} u_{kk} \delta_{lm} \right),$$

где E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона, с учетом граничного условия (2), выражения (1) и условия на бесконечности $\sigma_{rr}|_{r \rightarrow \infty} = -P_0$ получим соотношение, определяющее градиентное поле радиальных напряжений в матрице в окрестности сферы:

$$\sigma_{rr} = -P_0 - (P_* - P_0)/\bar{r}^3, \quad \bar{r} = r/R_0. \quad (4)$$

Из (4) следует, что неравенство $P_* \neq P_0$ является условием формирования в среде градиентного поля напряжений, т. е. поля, которое и необходимо для появления в среде термодинамических сил, обуславливающих термодинамические потоки (в данном случае движение включений).

Произведем анализ решения (4) для всех возможных соотношений физических параметров матрицы и сферы, полагая, что индексы, определяющие агрегатные состояния матрицы i и сферы j , соответствуют: 0 — газу, 1 — жидкости, 2 — твердому упругому материалу. Поскольку на границе раздела двух несмешивающихся сред всегда сосредоточен некоторый запас свободной (поверхностной) энергии, то $\gamma_{ij} > 0$.

В рамках рассматриваемой в данной работе проблемы интерес представляют следующие случаи: $i = 1, j = 0$ (пузырек в жидкости); $i = 1, j = 1$ (капля в жидкости); $i = 1, j = 2$ (твердая частица в жидкости); $i = 2, j = 0$ (газовая пора в твердой упругой среде). Во всех этих случаях условия на межфазной границе раздела матрица — сфера формируют в матрице градиентное поле напряжений (4). Естественно, что при этом градиент напряжения будет весьма незначительным и в задачах гидромеханики, а также в теории упругости такие слабые неоднородности поля напряжений обычно не учитываются. (Например, в случае капли в жидкости, даже если $R_0 \leq 10^{-2}$ см, с учетом того что для любой жидкости $\gamma_{10} < 10^{-2}$ Н/см, а $\gamma_{11} < \gamma_{10}$, при $P_0 = 10^5$ Па имеем $|(2\gamma_{11}/R_0)/P_0| \ll 1$.) Слабый градиент поля напряжений обуславливает соответственно и слабый массоперенос, но на больших отрезках времени такие потоки уже становятся заметными [1, 2].

3. В качестве примера произведем оценку силы, с которой градиентное поле напряжений $\sigma_{rr}(r)$, сформированное вокруг сферы К1 (рис. 1), воздействует на сферу К2, помещенную в это поле. Для упрощения оценки будем считать, что обе сферы, помещенные в жидкую матрицу, имеют одинаковый радиус R_0 . Гравитационное поле отсутствует, но в жидкой среде на бесконечности приложено давление P_0 . Начальное расстояние между

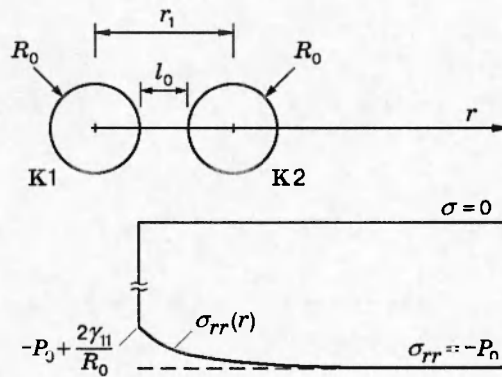


Рис. 1

сферами, в качестве которых для определенности выбраны капли, равно $i_0 = r_1 - 2R_0$, где r_1 — начальное расстояние между центрами сфер (рис. 1).

В первом приближении полагаем, что на поверхности раздела первой капли $\gamma_{11} > 0$, а на поверхности второй (K2) межфазное натяжение со стороны жидкой матрицы полностью заблокировано слоем поверхностно-активного вещества, так что для нее $\gamma_{11} = 0$. Тогда эпюра радиальных напряжений в системе будет определяться только условием на границе K1

$$\sigma_{rr} = -\left(P_0 - \frac{2\gamma_{11}}{R_0} \frac{1}{r^3}\right). \tag{5}$$

Вычислим результирующую силу, приложенную в начальный момент времени к капле K2 в градиентном поле напряжений капли K1. Для этого вначале определим радиальные напряжения $\sigma_{rr}(\tilde{r})$ на поверхности капли K2, где \tilde{r} — координата точки поверхности в (r, θ, φ) — системе координат, центр которой совмещен с центром капли K1 (рис. 2). Из приведенных геометрических построений (ΔO_1AB и ΔO_2AB для правого полушария сферы K2 (рис. 2,а), а также ΔO_1DE и ΔO_2DE для левого полушария (рис. 2,б)) \tilde{r} — координата точки на поверхности сферы K2 — определяется в виде

$$\tilde{r} = R_0(1 + \bar{r}_1^2 + 2\bar{r}_1 \cos \alpha)^{1/2}, \quad 0 \leq \alpha \leq \pi, \quad \bar{r}_1 = r_1/R_0 \geq 2. \tag{6}$$

Тогда, подставляя (6) в (5), для радиального напряжения на поверхности сферы получим

$$\sigma_{rr} = -\left[P_0 - \frac{2(1 + \bar{r}_1^2 + 2\bar{r}_1 \cos \alpha)^{-3/2} \gamma_{11}}{R_0}\right], \quad 0 \leq \alpha \leq \pi, \quad \bar{r}_1 \geq 2.$$

Результирующую силу, действующую в градиентном поле (5) на каплю K2, можно пред-

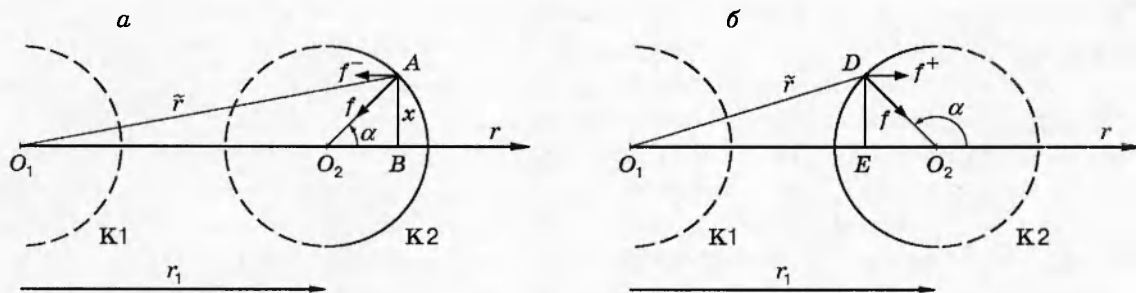


Рис. 2

ставить в виде

$$F = F_R + F_L, \quad F_R = \int_0^{\pi/2} f^-(\alpha) d\alpha = \int_0^{\pi/2} f(\alpha) \cos \alpha d\alpha,$$

$$F_L = \int_{\pi}^{\pi/2} f^+(\alpha) d\alpha = - \int_{\pi}^{\pi/2} f(\alpha) \cos \alpha d\alpha,$$

где F_R и F_L — силы, действующие соответственно на правое и левое полушария сферы К2 (рис. 2). Подставляя в эти выражения

$$f(\alpha) = \sigma_{rr} ds = \sigma_{rr} 2\pi x R_0 d\alpha = 2\pi R_0^2 \left[-P_0 + \frac{2(1 + \bar{r}_1^2 + 2\bar{r}_1 \cos \alpha)^{-3/2} \gamma_{11}}{R_0} \right] \sin \alpha d\alpha,$$

где $x = R_0 \sin \alpha$ (рис. 2), получим соотношение

$$F = - \frac{8\pi R_0 \gamma_{11}}{r_1^2 (r_1^2 - 1)}, \quad \bar{r}_1 = r_1 / R_0 \geq 2, \quad (7)$$

из которого следует, что к сфере К2 (на ее поверхности $\gamma_{11} = 0$) в градиентном поле напряжений сферы К1 приложена сила в направлении К1, пропорциональная радиусу сфер, коэффициенту межфазного натяжения на поверхности К1 и обратно пропорциональная четвертой степени расстояния между центрами сфер, обезразмеренного по их радиусу. При этом постоянная составляющая поля напряжений — гидростатическое давление P_0 — не оказывает влияния на взаимодействие сфер. Например, если сфера К2 находится в градиентном поле напряжений капли оливкового масла в воде, подставляя в (7) $\gamma_{11} = 2 \cdot 10^{-4}$ Н/см, $P_0 = 10^5$ Па, $R_0 = 0,2$ см, при $r_1 = 3$ ($l_0 = R_0$) имеем $F = 1,4 \cdot 10^{-5}$ Н, а при $\bar{r}_1 = 5$ ($l_0 = 3R_0$) F убывает по модулю до $-1,6 \cdot 10^{-6}$ Н. Интересно отметить, что согласно экспериментальным данным [1, 2] взаимодействие капель действительно быстро ослабевает при $l_0 > 1,2R_0$.

Такая оценка, естественно, не учитывает то обстоятельство, что наличие у сферы К2 межфазного натяжения на ее границе внесет изменение в структуру градиентного поля напряжений, поэтому в следующем приближении необходимо учесть взаимодействие градиентных полей напряжений обеих сфер, т. е. рассмотреть случай, когда $\gamma_{11} \neq 0$ и на поверхности К2, что приведет к образованию некоторого самосогласованного результирующего поля напряжений. Решение такой задачи в данной работе не рассматривается. Отметим лишь, что для этого удобно перейти в ортогональную бисферическую систему координат (α, β, φ) [10], в которой уравнения поверхностей сфер К1 и К2 принимают простой вид $\beta = \beta_0$ и $\beta = -\beta_0$, и задачу можно решить, используя приближение Буссинеска [11].

4. Следует отметить, что если процесс движения сближающихся сфер в жидкой матрице происходит по известным законам гидромеханики (движение сферического тела в жидкости, обладающей некоторой структурной вязкостью), то в геле (вязкоупругом тиксотропном материале) механизм движения дисперсных макрочастиц не очевиден. Дело в том, что тиксотропный материал при уровне сдвиговых напряжений τ , не превышающем некоторого порогового напряжения сдвига τ_* , ведет себя как твердое упругое тело: упругие свойства обусловлены его морфологией. Так, при $\tau < \tau_*$ гель представляет собой маловязкую жидкую матрицу, в которой макромолекулы наполнителя (химический состав приводился в работе [2]), агрегируясь, образуют сложный каркас, сообщающий среде упругие свойства. При $\tau > \tau_*$ каркас разрушается и среда переходит в состояние золя — маловязкой разбавленной ультрадисперсной суспензии, а сфера получает возможность перемещаться в нем.

5. В предлагаемой выше физической модели формирования в матрице градиентного поля напряжений не учитывается влияние на него других факторов, кроме межфазного натяжения γ_{ij} на границе раздела сфера — матрица. Как известно, в реальных конденсированных средах содержатся различного рода примеси, которые могут оказывать влияние на γ_{ij} (в частности, вызывать изменение γ_{ij} во времени) или формировать в окрестности сфер электрические поля. (Кроме того, электрическое поле в окрестности капли возникает и вследствие ее движения относительно окружающей среды [12].) Так, если в жидкой матрице содержится достаточно высокая концентрация свободных ионов обоих знаков, то они, адсорбируясь на поверхности ДЭ, могут образовывать двойные диффузные (гельмгольцевы) слои, которые, во-первых, снижают уровень γ_{1j} , во-вторых, формируют вокруг сфер одноименные электрические поля. Вследствие этого электростатическое отталкивание между ДЭ может ослабить, скомпенсировать или даже превзойти по интенсивности силы их взаимного притяжения, обусловленные градиентным полем напряжений. В результате ДЭ могут взаимно притягиваться (свежие капли в свежем растворе [1, 2]), вести себя нейтрально друг относительно друга (старые капли в старом спиртово-водном растворе [1]) или взаимно отталкиваться (свежие капли в старом спиртово-водном растворе [1]). Если же увеличить ионную силу раствора, то толщина двойного диффузного слоя на поверхности ДЭ уменьшится, а следовательно, повысится значение γ_{1j} и соответственно увеличится скорость их взаимного притяжения [1].

Таким образом, если система полностью изолирована от влияния внешних сил, а также градиентных полей температуры и концентрации примесей, то на дисперсные элементы в полярных жидкостях или в тиксотропном материале, с которым ДЭ имеют коэффициент межфазного натяжения $\gamma_{ij} > 0$, действует результирующее градиентное поле давлений. Градиент такого поля очень слабый, и, следовательно, очень слабым является взаимодействие ДЭ, но на больших отрезках времени (от 1 ч до нескольких недель [1, 2]) оно приводит систему дисперсных элементов к коагуляции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стебновский С. В. О взаимодействии жидких капель, взвешенных в растворе // Журн. техн. физики. 1981. № 10. С. 2177–2179.
2. Стебновский С. В. Термодинамическая неустойчивость дисперсных сред, изолированных от внешних воздействий // ПМТФ. 1999. Т. 40, № 3. С. 53–58.
3. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высш. шк., 1991.
4. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. М.; Л.: ОГИЗ, 1947.
5. Бондаренко Н. Ф. Физика движения подземных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1973.
6. Чураев Н. В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990.
7. Соколов Н. Д. Водородная связь // Успехи физ. наук. 1955. Т. 57, вып. 2. С. 205–278.
8. Апакашев Р. А., Павлов В. В. Определение предела прочности и модуля сдвига воды при малых скоростях течения // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 1997. № 1. С. 3–7.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1965.
10. Лебедев Н. Н. Специальные функции и их приложения. М.; Л.: Физматгиз, 1963.
11. Лурье А. И. Пространственные задачи теории упругости. М.: Гостехтеоретиздат, 1955.
12. Духин С. С., Дерягин Б. В. Электрическое поле движущейся капли // Коллоид. журн. 1959. Т. 21, № 1. С. 37–41.