

УДК 532.584:537.3

**О СИЛАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ  
В ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

БОНДАРЕНКО О. Н., ГОГОСОВ В. В., ШАПОШНИКОВА Г. А.

Выводится формула для силы, действующей в дисперсной среде при взаимодействии двойных слоев, окружающих частицы или капли диспергированной фазы, когда потенциал диспергированных частиц мал. Найдено, что сила, обусловленная наличием двойных слоев, пропорциональна градиенту концентрации диспергированных частиц. Показано, что эта сила по порядку величины может быть сравнима с силой, вызванной броуновским движением частиц, и даже превосходить ее. Выписаны уравнения движения диспергированной фазы с учетом конвективных слагаемых, градиента давления и сил, обусловленных броуновским движением и наличием двойных слоев. Получен обобщенный закон Фика с эффективным коэффициентом диффузии. Найдено равновесное распределение концентрации частиц в равномерно вращающемся цилиндре с учетом взаимодействия двойных слоев.

**1. Постановка задачи.** Известно, что вокруг частиц или капель, диспергированных в растворе электролита, возникают двойные электрические слои. Двойные слои образуются, например, вследствие адсорбции на поверхности частицы ионов определенного знака, ионы противоположного знака окружают частицу диффузным слоем. Толщина двойного слоя по порядку величины равна радиусу Дебая  $r_d$  и определяется концентрацией ионов в несущей жидкости. Между поверхностью капли и жидкостью на достаточном удалении от капли образуется разность потенциалов  $\phi_0$ , которая зависит от адсорбционных свойств поверхности капли, концентрации ионов электролита вдали от капли, температуры и т. д. Наличие двойных слоев оказывает влияние на реологию эмульсий и суспензий, а также на движение диспергированной фазы относительно несущей жидкости. Взаимодействие двойных слоев, окружающих частицы, проявляющееся при сближении частиц на расстояния  $h \lesssim r_d$ , при которых их двойные слои пересекаются, приводит к отталкиванию частиц друг от друга; на частицы действует сила, называемая расклинивающим давлением [1].

В [2] была получена формула для силы отталкивания двух частиц, когда размеры частиц много больше толщины двойного слоя и расстояния между частицами. Для сферических частиц в случае малых потенциалов ( $e\phi_0/kT \ll 1$ ) эта формула имеет вид

$$F = \frac{\epsilon}{4} a_d \phi_0^2 \left[ 1 - \operatorname{th} \left( \frac{h_d}{2} \right) \right], \quad a_d = \frac{a}{r_d}, \quad h_d = \frac{h}{r_d}, \quad r_d = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{8\pi e^2 n_0}} \quad (1.1)$$

Здесь  $h$  — расстояние между ближайшими точками поверхностей частиц,  $a$  — радиус частиц,  $n_0$  — концентрация ионов в электролите далеко от частицы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость электролита,  $e$  — заряд иона,  $\phi_0$  — потенциал частицы. Предполагается, что частицы одинаковые, т. е. имеют один и тот же радиус, состоят из одного и того же вещества и имеют одинаковый потенциал  $\phi_0$ .

Когда  $h \gg a$ , формула (1.1) неверна. В этом случае, если выполнено

неравенство

$$\exp(-h_a) \ll 1 + \frac{h}{a} \quad (1.2)$$

можно использовать формулу, полученную в [3]. Для частиц, радиусы и потенциалы которых равны, формула имеет вид ( $e\phi_0/kT \ll 1$ )

$$F = \frac{\varepsilon\phi_0^2 a_d^2 (1+h_a+2a_d)}{(h_a+2a_d)^2} \exp(-h_a) \quad (1.3)$$

Неравенство (1.2) означает, что возмущения, вносимые частицей в распределение потенциала, затухают на расстояниях порядка  $h$ . Отметим, что при  $h \gg a$  неравенство (1.2) всегда выполнено, независимо от значения  $r_d$ .

В случае  $r_d \ll h \ll a$  выражения (1.1) и (1.3) переходят в одну и ту же формулу

$$F = \frac{\varepsilon}{2} a_d \phi_0^2 \exp(-h_a), \quad \exp(-h_a) \ll 1$$

В случае  $r_d \gg a$ ,  $r_d \gg h$  формула (1.3) переходит в формулу кулоновского взаимодействия двух частиц, заряженных до потенциала  $\phi_0$

$$F = \frac{\varepsilon\phi_0^2 a^2}{(h+2a)^2}$$

**2. Вычисление силы, обусловленной расклинивающим давлением.** При неоднородном распределении частиц в пространстве на отдельную выделенную частицу будет действовать сила, вызванная несимметричным воздействием на нее других частиц. С той стороны, где частицы распределены ближе к выделенной, расклинивающее давление будет больше и возникнет результирующая сила, направленная в сторону, противоположную направлению градиента концентрации частиц,  $\nabla n_p$ .

Предположим, что в рассматриваемой дисперсной среде для всех частиц выполнено неравенство (1.2), а градиент концентрации частиц  $\nabla n_p$  постоянен по направлению и представляет собой вектор с компонентами  $(dn_p/dx, 0, 0)$ . В этом случае сила  $F_p$ , действующая на выделенную частицу со стороны всех остальных частиц, будет в основном определяться взаимодействием данной частицы с двумя соседними, расположенными на прямой, параллельной оси  $x$ . Рассмотрим три частицы радиуса  $a$ , расположенные вдоль прямой, параллельной оси  $x$ , так что расстояния от средней частицы до соседних равны  $h_1$  и  $h_2$ . Для вычисления силы взаимодействия выделенной частицы с соседними воспользуемся формулой (1.3). Полагая  $h_1 = h$ ,  $h_2 = h + \Delta h$ ,  $\Delta h \ll h$ , получим

$$F_p = \frac{\varepsilon\phi_0^2 a^2 [1 + (1+h_a+2a_d)^2]}{(h+2a)^3} \exp(-h_a) \Delta h \quad (2.1)$$

Пусть  $h$  равно среднему расстоянию между частицами  $h = n_p^{-1/3} - 2a$ . Предположим, что  $\nabla n_p$  на расстояниях порядка  $h$  меняется слабо. Тогда, раскладывая  $n_p$  в ряд Тейлора, получим

$$\Delta h = \frac{\partial h}{\partial n_p} \Delta n_p = -\frac{1}{3} n_p^{-4/3} \frac{dn_p}{dx} \Delta x, \quad \Delta x = h + 2a \quad (2.2)$$

Подставляя (2.2) в (2.1), имеем

$$F_p = -\frac{\varepsilon\phi_0^2 a a_d}{3n_p} \left[ n_p^{1/3} r_d + \frac{(n_p^{1/3} r_d + 1)^2}{n_p^{1/3} r_d} \right] \exp\left(2a_d - \frac{1}{n_p^{1/3} r_d}\right) \frac{dn_p}{dx} \quad (2.3)$$

Сила, действующая на диспергированную фазу в единице объема смеси, равна (разумеется, приведенный вывод может претендовать на оценку

силы лишь по порядку величины)

$$F_{d1} = n_p F_p = -\frac{\varepsilon \varphi_0^2 a a_d}{3} \left[ n_p^{1/2} r_d + \frac{(n_p^{1/2} r_d + 1)^2}{n_p^{1/2} r_d} \right] \exp\left(2a_d - \frac{1}{n_p^{1/2} r_d}\right) \nabla n_p \quad (2.4)$$

Сила  $F_{d1}$  аналогично силе  $F_b = -kT \nabla n_p$ , обусловленной броуновским движением «газа» частиц, пропорциональна градиенту концентрации частиц и вызывает движение диспергированной фазы из-за неоднородного распределения частиц в пространстве. Величина силы  $F_{d1}$ , обусловленной взаимодействием двойных слоев, может быть сравнима с величиной  $F_b$  и даже превосходить ее. В последнем случае именно взаимодействие двойных слоев определяет характер движения частиц. Введем отношение

$$\lambda = \frac{F_{d1}}{F_b} = \frac{\varepsilon \varphi_0^2 a a_d}{3kT} \left[ n_p^{1/2} r_d + \frac{(n_p^{1/2} r_d + 1)^2}{n_p^{1/2} r_d} \right] \exp\left(2a_d - \frac{1}{n_p^{1/2} r_d}\right)$$

Величина  $\lambda$  при заданных температуре  $T$  и потенциале  $\varphi_0$  частиц зависит от трех параметров: числа частиц в единице объема смеси  $n_p$  или объемной концентрации  $\Gamma = 4\pi a^3 n_p / 3$ , концентрации ионов  $n_0$  в электролите вдали от частицы и радиуса частиц  $a$ . С увеличением  $a$  и  $n_p$  отношение  $\lambda$  растет. Зависимость  $\lambda$  от  $n_0$ , определяющей величину радиуса Дебая  $r_d$ , является немонотонной. При уменьшении радиуса Дебая  $r_d$  до некоторого значения  $r_d^*$  сила  $F_{d1}$  и, следовательно, отношение  $\lambda$  возрастают

$$r_d^* = \frac{n_p^{-1/2} - 2a}{2n_p^{1/2} (a + \sqrt{a n_p^{-1/2} - a^2})} \quad (2.5)$$

При дальнейшем уменьшении  $r_d$  и соответственно увеличении  $n_0$  сила  $F_{d1}$  и отношение  $\lambda$  убывают, так как уменьшается область перекрытия двойных электрических слоев. При тех значениях  $r_d$ , когда слои можно считать непересекающимися, сила  $F_{d1}$  практически равна нулю.

a, см	$\Gamma=0,1$				$\Gamma=0,01$			
	$n_0=10^8 \text{ см}^{-3}$	$10^{10}$	$10^{12}$	$10^{14}$	$n_0=10^8 \text{ см}^{-3}$	$10^{10}$	$10^{12}$	$10^{14}$
$10^{-4}$	1	1,2	2,3	0,005	0,45	0,5	0,12	$10^{-18}$
$10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^2$	0,5	0	0	$1,2 \cdot 10$	$10^{-18}$	0	0

В таблице приведен порядок величины  $\lambda$  для различных значений параметров  $n_0$ ,  $\Gamma$  и  $a$ . В расчетах принималось  $kT = 4 \cdot 10^{-14}$  эрг,  $\varepsilon = 2$ ,  $\varphi_0 = 10$  мВ. Нули в таблице соответствуют значениям отношения  $\lambda$ , меньшим  $10^{-20}$ .

Уравнение движения для диспергированной фазы с учетом силы  $F_{d1}$  имеет вид (течение изотермическое, сила тяжести отсутствует)

$$\Gamma \rho_p \circ \frac{d_p v_p}{dt} = -\Gamma \nabla p - kT(1 + \lambda) \nabla n_p + 6\pi \mu a n_p (v - v_p), \quad \frac{d_p}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_p \nabla \quad (2.6)$$

Здесь  $\rho_p$  — истинная плотность частиц,  $p$  — давление в несущей жидкости,  $v_p$ ,  $v$  — скорости движения диспергированной фазы и несущей жидкости,  $\mu$  — вязкость несущей жидкости.

Пренебрегая конвективным слагаемым (низкочастотное приближение) и слагаемым  $\Gamma \nabla p$ , из (2.6) можно получить уравнение движения для диспергированной фазы в диффузионном приближении ( $D_{\text{eff}}$  — эффективный коэффициент диффузии).

$$n_p(\mathbf{v}_p - \mathbf{v}) = -D_{\text{eff}} \nabla n_p, \quad D_{\text{eff}} = \frac{kT}{6\pi\mu a} (1 + \lambda) \quad (2.7)$$

Уравнение движения для несущей жидкости может быть записано в виде ( $\rho_i^\circ$  — плотность несущей жидкости)

$$(1 - \Gamma) \rho_i^\circ \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -(1 - \Gamma) \nabla p + (1 - \Gamma) \mu \Delta \mathbf{v} + 6\pi\mu a n_p (\mathbf{v}_p - \mathbf{v}) \quad (2.8)$$

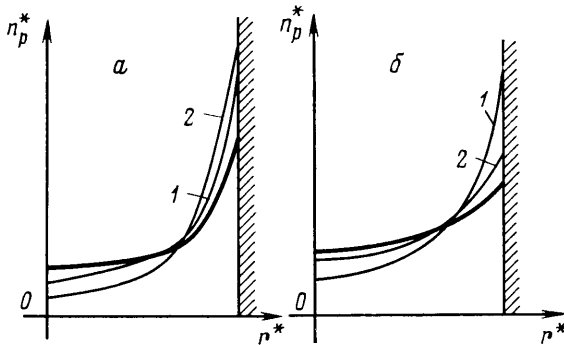
В п. 3 рассматривается случай, когда конвективное слагаемое и градиент давления не могут быть отброшены и необходимо использовать полные уравнения движения (2.6), (2.8).

**3. Распределение концентрации частиц во вращающемся цилиндре.** Рассмотрим задачу о распределении концентрации частиц суспензии в равномерно вращающемся с угловой скоростью  $\omega$  цилиндре.

Равновесное распределение концентрации частиц по радиусу цилиндра описывается уравнением, следующим из (2.6), (2.8)

$$(\rho_p^\circ - \rho_i^\circ) \Gamma \omega^2 r - kT [1 + \lambda(n_p)] \frac{dn_p}{dr} = 0 \quad (3.1)$$

В качестве граничного условия зададим постоянным полное число  $N$  частиц в цилиндре. В безразмерной форме это условие запишется следующим образом ( $L$  и  $R$  — длина и радиус цилиндра,  $n_p^\circ$  — среднее число частиц в единице объема цилиндра):



Решение уравнения (3.1) имеет вид (константа  $C$  находится из условия (3.2))

$$2 \int_0^1 n_p^*(r^*) r^* dr^* = 1, \quad n_p^* = \frac{n_p}{n_p^\circ}, \quad n_p^\circ = \frac{N}{\pi R^2 L}, \quad r^* = \frac{r}{R} \quad (3.2)$$

Решение уравнения (3.1) имеет вид (константа  $C$  находится из условия (3.2))

$$\frac{2}{3} \pi a^3 \left( \frac{\rho_p^\circ - \rho_i^\circ}{kT} \right) R^2 \omega^2 r^{*2} + C = \ln n_p^* + \frac{\epsilon \varphi_0^2 a a_d}{kT} \left( 1 + 2r_d n_p^{o1/3} n_p^{*1/3} \right) \exp \left( 2a_d - \frac{1}{r_d n_p^{o1/3} n_p^{*1/3}} \right) \quad (3.3)$$

На фигуре изображен вид зависимостей безразмерной концентрации  $n_p^*$  от безразмерного радиуса  $r^*$  при разных значениях  $r_d n_p^{o1/3}$ . Кривая 1 соответствует распределению  $n_p^*$ , учитывающему только силу  $\mathbf{F}_b = -kT \nabla n_p$ . Кривая 2 показывает распределение концентрации частиц только под действием сил взаимодействия двойных слоев (второе слагаемое в правой части (3.3)). При малых концентрациях  $n_p^\circ$  сила  $\mathbf{F}_b$ , связан-

ная с броуновским движением частиц, преобладает, но при этом обе силы,  $F_{a1}$  и  $F_b$ , малы и центробежная сила прижимает частицы к стенке (фигура, *a*). При достаточно большой концентрации  $n_p^0$  отношение  $\lambda$  возрастает и неучет взаимодействия двойных слоев приводит к завышенным значениям концентрации  $n_p$  вблизи стенок цилиндра (фигура, *b*). Жирной линией на фигуре показана зависимость  $n_p^*(r^*)$  при учете обеих сил.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Дерягин Б., Кусаков М.* Экспериментальное исследование сольватации поверхностей в применении к построению математической теории устойчивости лиофильных коллоидов.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1937, № 5, с. 1119–1150.
2. *Дерягин Б.* Теория взаимодействия частиц в присутствии двойных электрических слоев и агрегативной устойчивости лиофобных коллоидов и дисперсных систем.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1937, № 5, с. 1153–1164.
3. *Bell G. M., Levine S., McCarthey L. N.* Approximate methods of determining the double-layer free energy of interaction between two charged colloidal spheres.— J. Coll. Interface Sci., 1970, v. 33, № 3, p. 335–359.

Москва

Поступила в редакцию  
27.VI.1983