

ТЕРМОДИФФУЗИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

К. И. Морозов*

Институт механики сплошных сред
Уральского отделения Российской академии наук
614013, Пермь, Россия

Поступила в редакцию 12 ноября 1998 г.

Предложена теория нового эффекта — миграционного движения твердых дисперсных частиц под действием неоднородного температурного поля. Причиной движения является неоднородность свойств тонкого защитного слоя вокруг частицы. На примере ионных дисперсий показано, что знак коэффициента термодиффузии зависит от величины электростатического потенциала поверхности частицы и толщины дебаевского слоя, а величина коэффициента на 2–4 порядка превышает значения, известные для молекулярных систем. В отличие от последних в дисперсных системах термодиффузия должна играть существенно более заметную роль.

Явление разделения веществ бинарной смеси под действием неоднородного температурного поля известно более ста лет и носит название термодиффузии, или эффекта Соре [1]. Термодиффузия наблюдается в огромном количестве молекулярных систем — в смесях газов, жидкостей, растворах солей. Значения коэффициента Соре S — параметра, характеризующего разделение веществ смеси (см. ниже), — для указанных систем весьма незначительны, что делает проблематичным использование явления термодиффузии в прикладных задачах [2]. Значительно более широкими возможностями для практического применения может обладать эффект Соре в дисперсных системах — коллоидных растворах, суспензиях. Данный эффект был недавно обнаружен в экспериментах [3, 4], где наблюдалось интенсивное миграционное движение твердых коллоидных частиц в неоднородном температурном поле. Коэффициент Соре такого термодиффузионного движения оказался на два-три (!) порядка больше рекордных значений S , известных для молекулярных систем. Природа явления осталась, однако, невыясненной. В настоящей работе рассматривается теория этого нового и неожиданного эффекта.

Прежде всего обратим внимание на основное различие дисперсных и молекулярных систем. Оно состоит в том, что твердые дисперсные частицы первых имеют размеры $\sim 100 \text{ \AA}$ (для коллоидов), что много больше размеров молекул жидкого растворителя. Это существенно упрощает теоретическое исследование проблемы, так как позволяет рассматривать жидкость как сплошную среду. Отметим также, что дисперсные системы принято разделять на две большие группы — ионные и сурфактантные — по способу их стабилизации относительно коагуляции частиц [5]. В первой группе реализована электростатическая стабилизация, достигаемая путем сообщения частицам электрического заряда. Ко второй группе относятся дисперсные системы, частицы которых покрыты дополнительным слоем поверхностно-активных веществ. Здесь мы ограничимся рассмотрением лишь ионных систем.

*E-mail: mrk@icmm.ru

Итак, пусть в растворе электролита находится положительно заряженная сферическая частица радиусом R . Электролит для простоты считаем симметричным. Пусть заряды катионов и анионов равны e и $-e$, а их концентрация вдали от частицы есть n . При постоянной температуре T_0 распределение ионов вокруг зерна является бoльцмановским:

$$n_+^0 = n \exp(-\Psi_0), \quad n_-^0 = n \exp(\Psi_0). \quad (1)$$

Здесь $\Psi_0 = e\varphi_0/kT_0$, φ_0 — потенциал электростатического поля, k — постоянная Больцмана. Безразмерный потенциал Ψ_0 удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\Delta\Psi_0 = \text{sh } \Psi_0/D^2, \quad (2)$$

где $D = (\epsilon kT_0/8\pi n e^2)^{1/2}$ — дебаевская длина, ϵ — диэлектрическая постоянная жидкости. Потенциал поверхности частицы $\zeta = \Psi_0(R)$ будем считать параметром задачи.

Отметим, что индекс 0 в (1) и (2) служит для обозначения термодинамически равновесного состояния, когда температура в системе постоянна. В этом случае электрическое поле $\mathbf{E}_0 = -\nabla\varphi_0$ вокруг зерна сферически-симметрично. Поэтому результирующая сила, действующая на частицу, равна нулю. Аналогично, электрическая объемная сила, действующая на электролит, уравнивается градиентом давления в жидкости.

Пусть теперь в жидкости создано неоднородное температурное поле, причем A — заданный градиент температуры вдали от частицы. Характерное время распространения тепловых возмущений $\tau_T \sim R^2/\chi$ (χ — коэффициент температуропроводности жидкости) значительно меньше времени вращательной броуновской диффузии зерна $\tau_B \sim \eta R^3/kT_0$, где η — вязкость [6]. В самом деле, подставляя данные для водного раствора $\eta \sim 1$ сП и $\chi \approx 0.0015$ см²/с, находим $\tau_T/\tau_B \sim 10^{-3}$. Следовательно, распределение температуры $T(r)$ вблизи частицы можно считать стационарным. Вид его известен [6]:

$$T(r) = T_0 + T_1 = T_0 + \left[1 - \kappa (R/r)^3\right] A r. \quad (3)$$

Здесь $\kappa = (\kappa_1 - \kappa_2)/(\kappa_1 + 2\kappa_2)$, κ_1 и κ_2 — коэффициенты теплопроводности соответственно частицы и электролита.

В неоднородном температурном поле концентрации ионов $n_+(r)$ и $n_-(r)$ и потенциал $\varphi(r)$ больше не равны равновесным значениям n_+^0, n_-^0 и φ_0 . В результате электрические напряжения на противоположных сторонах частицы не уравниваются друг друга, и частица начинает двигаться.

Чтобы определить скорость зерна U , сначала найдем распределения $n_+(r)$ и $n_-(r)$ ионов в температурном поле. Сделаем это на примере катионов. Диффузионный поток катионов в электростатическом поле частицы равен

$$\mathbf{j}_+ = -D_+ \left(\nabla n_+ + \frac{n_+ e \nabla \varphi}{kT} \right), \quad (4)$$

где D_+ — коэффициент диффузии катионов. Распределение $n_+(r)$ находится из решения уравнения стационарной диффузии в приближении малых чисел Пекле с дополнительным условием непроницаемости поверхности частицы [6]:

$$\text{div } \mathbf{j}_+ = 0, \quad j_{+n} = 0. \quad (5)$$

Расчет концентрации анионов выполняется по соотношениям, аналогичным (4) и (5), в которых выполнена замена $j_+ \rightarrow j_-$, $D_+ \rightarrow D_-$, $e \rightarrow -e$.

Следующим шагом, упрощающим уравнения диффузии ионов, является их линеаризация по малым значениям градиентов температуры $AR/T_0 \ll 1$. Мы, однако, не будем приводить здесь эти простые, но громоздкие выкладки. Укажем лишь, что одним из результатов линеаризации оказывается отсутствие необходимости решать отдельную задачу для определения электрического поля $\varphi(r)$ вокруг заряженного зерна в неоднородном температурном поле: в качестве значений $\varphi(r)$ достаточно использовать результат $\varphi_0(r)$ из изотермической задачи (2).

Перейдем теперь к гидродинамической части задачи. Будем предполагать, что система координат связана с телом зерна. Поэтому частица в указанной системе координат покоится. Скорость жидкости v вдали от зерна определяет искомое значение скорости U частицы относительно лабораторной системы координат согласно очевидному соотношению $U = -v(r \rightarrow \infty)$. В свою очередь стационарное поле скорости $v(r)$ в приближении малых чисел Рейнольдса удовлетворяет уравнению Стокса [6]

$$\eta \Delta v - \nabla p + f = 0, \quad \text{div } v = 0, \quad (6)$$

где p и η — давление в жидкости и ее вязкость. Имеющая электрическую природу объемная сила f равна [7]

$$f = -e(n_+ - n_-)\nabla\varphi - \frac{(\nabla\varphi)^2}{8\pi} \frac{\partial\epsilon}{\partial T} \nabla T. \quad (7)$$

Как видно из (7), значение объемной силы определяется двумя слагаемыми: кулоновским, связанным с наличием в жидкости свободных зарядов — ионов, — и диэлектрофоретическим, обусловленным температурной зависимостью ее диэлектрической проницаемости ϵ . Из-за отрицательности производной $\partial\epsilon/\partial T$ диэлектрофоретическое слагаемое стремится вызвать движение жидкости вдоль температурного градиента A (∇T направлен в основном вдоль A , см. (3)). Последнее равносильно движению частицы в противоположном направлении — в более холодные слои жидкости. В отличие от второго слагаемого значение проекции на направление A кулоновского вклада не является знакоопределенным. В результате частица может мигрировать как против температурного градиента, так и вдоль него (см. ниже).

Выражение (7) также, как и ранее уравнение диффузии (6), должно быть линеаризовано по величине температурного градиента. Однако здесь для сохранения ясности изложения мы не будем сильно детализировать задачу.

Уравнения (6) с дополнительными условиями прилипания на поверхности частицы ($v(r=R)=0$) и баланса действующих на нее электрических и вязких сил ($F=0$) вместе с выражениями (2) и (4) образуют полную систему уравнений для определения скорости миграционного движения дисперсной частицы.

Решение указанной системы уравнений зависит, вообще говоря, от величин четырех безразмерных параметров: потенциала ζ поверхности частицы, отношения $\lambda = D/R$ дебаевской длины к радиусу частицы, значения κ (см. комментарий к формуле (3)) и $\alpha = d \ln \epsilon / d \ln T$ — логарифмической производной диэлектрической постоянной по температуре. Представим скорость движения частицы в температурном поле в виде $U = An\kappa D^2 u / \eta$, выделив безразмерную скорость миграционного движения u . В случае бесконечно тонкого двойного слоя ($\lambda \rightarrow 0$) для u аналитически находим

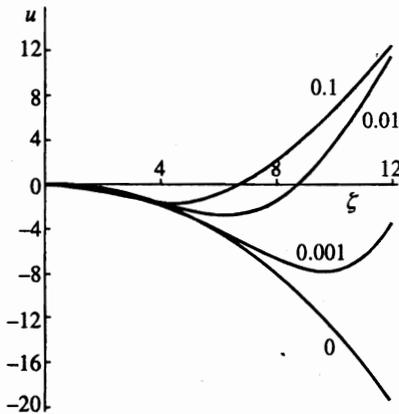


Рис. 1. Скорость миграционного движения частицы в единицах $AnkD^2/\eta$ как функция электрического потенциала поверхности частицы для нескольких значений λ

$$u = -\frac{2}{3}(1 - \kappa) \left[\zeta^2 - 8(3 + \alpha) \ln \operatorname{ch} \frac{\zeta}{4} \right]. \quad (8)$$

При произвольных значениях λ возможно лишь численное решение системы уравнений. Зафиксируем поэтому значения параметров $\kappa = 0.75$ и $\alpha = -1.5$. Оба значения соответствуют условиям эксперимента [4] и характерны для водных дисперсных систем, у которых коэффициент теплопроводности дисперсной фазы на порядок превосходит коэффициент теплопроводности растворителя.

На рис. 1 представлены результаты численного расчета безразмерной скорости частицы как функции ζ — потенциала поверхности для нескольких значений λ , указанных у соответствующих кривых. Для бесконечно тонкого двойного слоя (см. нижнюю кривую на рис. 1 и соотношение (8)) скорость миграционного движения частицы всегда направлена противоположно температурному градиенту. При конечных λ это так лишь для сравнительно низких значений электрического потенциала. По мере возрастания ζ все кривые с $\lambda \neq 0$ сначала проходят через минимум, а затем при $\zeta = \zeta_0$ — через нуль. Последнее означает, что направление движения частицы меняется на противоположное.

На рис. 2 показана «нейтральная» кривая $\zeta_0 = \zeta_0(\lambda)$, соответствующая исчезновению термодиффузионного движения. Причина исчезновения движения зерна на этой кривой ясна из анализа рис. 3, на котором изображены линии тока и изолинии концентрации анионов вблизи частицы. Диэлектрофоретическая объемная сила (см. (7)) формирует течение в основном вдоль температурного градиента A и стремится вызвать движение зерна в противоположном направлении — против A . Этому движению препятствует, однако, кулоновская сила, так как вблизи «горячего» полюса зерна образуется избыток отрицательно заряженных ионов. При указанных на рис. 3 значениях параметров λ и ζ обе тенденции уравниваются друг друга. Если $\zeta < \zeta_0$, преобладает первая тенденция, т. е. частица мигрирует в области низких температур, при $\zeta > \zeta_0$ «перевешивает» кулоновская составляющая и зерно движется в горячие слои жидкости (см. рис. 2).

Поскольку скорость термодиффузионного движения известна, мы можем вычислить коэффициент Соре S дисперсии. Вслед за работами [1, 2] мы определим его согласно соотношению

$$\nabla\Phi + S\Phi(1 - \Phi)A = 0, \quad (9)$$

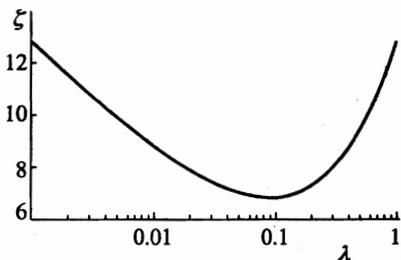


Рис. 2

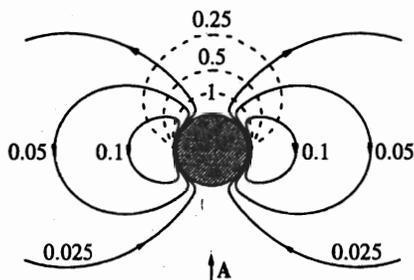


Рис. 3

Рис. 2. «Фазовая» диаграмма термодиффузионного движения в безразмерных координатах «потенциал поверхности — длина Дебая»

Рис. 3. Функции тока (сплошные линии) в единицах $AnkD^2R^2/\eta$ и изолинии избытка концентрации противоионов (штриховые линии) в единицах AnR/T_0 в отсутствие миграционного движения частицы ($\lambda = 0.1$, $\zeta_0 = 6.82$)

где $\nabla\Phi$ — стационарный градиент объемной концентрации дисперсных частиц, устанавливающийся в температурном поле с градиентом A . Теперь, приравнявая нулю сумму термодиффузионного потока зерен $j_T = n_p U$ (n_p — концентрация частиц) и обычного диффузионного потока $j_d = -(kT_0/6\pi\eta R_H)\nabla n_p$ (R_H — гидродинамический радиус частицы), для коэффициента S е окончательно находим

$$S = -\frac{3}{4} \frac{R_H}{L} \frac{u}{(1-\Phi)T_0}. \quad (10)$$

Здесь $L = e^2/\epsilon kT_0$ — характерная длина, имеющая смысл расстояния, на котором энергия взаимодействия ионов равна тепловой энергии. Для водных электролитов $L \approx 7 \text{ \AA}$.

Из (10) и рис. 1 следует, что знак коэффициента S е может быть как положительным, так и отрицательным — в зависимости от величины электростатического потенциала поверхности ζ и безразмерного дебаевского радиуса λ . Выполним оценку величины S по экспериментальным данным работы [4], где исследовалась термодиффузия в водном коллоидном растворе. Подстановка в (10) опытных значений $R_H = 200 \text{ \AA}$, $T_0 = 323 \text{ K}$, $\Phi = 0.06$, $\lambda = 0.1$ [4] и $\zeta = 8.5$ дает для коэффициента S е коллоида $S = -0.5 \text{ K}^{-1}$. Последнее значение вполне согласуется с результатом работы [4] и на два порядка превышает величину коэффициентов термодиффузии молекулярных систем в [2]. Коэффициент S е суспензий, частицы которых примерно в сто раз больше коллоидных, в соответствии с формулой (10) должен составлять $S \sim 100 \text{ K}^{-1}$. Столь высокие значения коэффициентов S е коллоидов и суспензий делают очень перспективным практическое применение термодиффузии как средства обогащения дисперсных систем.

Автор выражает искреннюю признательность А. Ф. Пшеничникову и Б. Л. Смодину за полезные замечания и обсуждение результатов работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 97-03-32119).

Литература

1. С. Р. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика*, Мир, Москва (1964) (S. R. de Groot, P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1962)).
2. Г. Д. Рабинович, Р. Я. Гуревич, Г. И. Боброва, *Термодиффузионное разделение жидких смесей*, Наука и техника, Минск (1971).
3. E. Blums, A. Mezulis, M. Maiorov, and G. Kronkalns, *J. Magn. Magn. Mater.* **169**, 220 (1997).
4. J. Lenglet, V. M. Heegaard, A. Bourdon et al., submitted to *Phys. Rev. E* (1998).
5. Б. В. Дерягин, *Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок*, Наука, Москва (1986).
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, Москва (1986).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1992).