УДК 532.529:537.361

ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИКА МОНОДИСПЕРСНЫХ ЭМУЛЬСИЙ. 2. ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ДВИЖЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ ЭМУЛЬСИИ

© 2000 г. В. Л. Натяганов, И. В. Орешина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 21.04.98 г.

Рассматривается плоскопараллельный слой однородной монодисперсной эмульсии заряженных сферических капель с тонким двойным электрическим слоем (ДЭС). Предполагается, что все капли имеют одинаковый радиус a, отклонением формы капель от сферической пренебрегается. Жидкости внутри и вне капель представляют собой вязкие электропроводные несжимаемые среды, числа Рейнольдса Re $\ll 1$, так что для описания движения жидкостей применяются уравнения гидродинамики в приближении Стокса. Внешнее постоянное электрическое поле $\mathbf{E}_0 = E_0\mathbf{k}$ направлено перпендикулярно слою эмульсии. Объемная концентрация капель $c < 0.2$. На основе анализа процессов, протекающих в окрестности одиночной частицы с ДЭС, при помощи аппарата обобщенных функций и осреднения по ансамблю возможных конфигураций получены выражения для скорости электрофоретического движения эмульсии и ее эффективной проводимости.

1. ДВИЖЕНИЕ ОДИНОЧНОЙ КАПЛИ

Во введении к первой части статьи [1] сформулированы допущения относительно выбранной модели ДЭС (пункты 1–5), а также относительно гидродинамических свойств частиц и растворов (пункты а–г), применительно к которым приведена математическая модель, описывающая электрогидродинамические процессы внутри и вне капли при ее осаждении. Здесь та же модель тонкого двойного слоя в рамках тех же предположений применяется для решения задачи об электрофоретическом движении капли. Подчеркнем, что системы уравнений и граничных условий являются общими для обеих задач, кроме условий при $r \longrightarrow \infty$.

Таким образом задача об электрофоретическом движении одиночной сферической капли с ДЭС в собственной системе координат с началом в ее центре описывается системой уравнений и граничных условий в безразмерных переменных [1–4]

$$r<1:\ \Delta\varphi' = 0,\quad \Delta\mathbf{u}' = \nabla p',\quad \mathrm{div}\mathbf{u}' = 0;$$
$$r>1:\ \Delta\varphi = 0,\quad \Delta\mathbf{u} = \nabla p,\quad \mathrm{div}\mathbf{u} = 0; \tag{1}$$

$$r \longrightarrow 0:\ |\nabla\varphi'| < \infty,\quad |\mathbf{u}'| < \infty,\quad |\nabla p'| < \infty;$$

$$r \longrightarrow \infty:\ \mathbf{u} \longrightarrow \mathbf{u}_e = u_e\mathbf{k},\quad \nabla\varphi \longrightarrow -\mathbf{k};$$

$$r = 1:\ u_r = u_r' = 0,\quad u_\theta = u_\theta' = -v_0\sin\theta, \tag{2}$$

$$\tilde{\sigma}\frac{\partial\varphi'}{\partial r} + 2v_0 q\cos\theta = 0,\quad \frac{\partial\varphi}{\partial r} + 2v_0 q\cos\theta = 0,$$

$$p_{r\theta} = p'_{r\theta} - q\nabla_\theta\{\varphi\},$$

где расстояния r, скорости u, электрический потенциал φ и плотность q поверхностного заряда одной обкладки ДЭС приведены к безразмерному виду делением соответствующих размерных величин на a, $E_0a\sqrt{\sigma/\mu}$, aE_0, $\sqrt{\sigma\mu}$; а давление внутри и вне капли – соответственно делением на $E_0\sqrt{\sigma\mu'}$ и на $E_0\sqrt{\sigma\mu}$; $\mathbf{u}_e$ – неизвестная пока безразмерная скорость электрофоретического движения капли. Остальные обозначения совпадают с принятыми в [1].

Там же представлен общий вид решения (соотношения (4) работы [1]), но величина u_0 обозначена здесь через u_e. Система (2) дает 13 условий для 14 неизвестных.

Чтобы завершить постановку задачи, используется предположение о стационарности рассматриваемого процесса, в силу чего интегральная гидродинамическая и электрическая силы, действующие на каплю, должны компенсировать друг друга: $\mathbf{F}_\Gamma + \mathbf{F}_Э = 0$. Считая, что поверхностное натяжение γ связано со скачком потенциала поперек ДЭС термодинамическим соотношением Липпмана–Гельмгольца–Гиббса [2, 4, 5] $\partial\gamma = -q\partial\{\varphi\}$, можно показать, что интегральная электрическая сила будет равна нулю [2–4]. Тогда и гидродинамическая сила должна обращаться в нуль, т.е. в выражении для функции тока

$$\psi = \left(A_4r^4 + A_2r^2 + A_1r + \frac{D_1}{r}\right)\sin^2\theta$$

коэффициент $A_1 = 0$ [1, 6]. Таким образом, система уравнений для коэффициентов замыкается. Ее решение позволяет найти, в частности, скорость жидкости на поверхности отдельной капли $u_\theta = -v_0\sin\theta$ и скорость электрофоретического движения, где

$$u_e = \frac{2}{3}v_0 = \frac{q}{\left(2 + 3\tilde{\mu} + q^2 + \frac{2q^2}{\tilde{\sigma}}\right)}, \tag{3}$$

а также распределение электрического потенциала внутри и вне капли

$$\begin{aligned} \varphi' &= -\frac{2v_0q}{\tilde{\sigma}}r\cos\theta, \\ \varphi &= \left[-r + \left(v_0q - \frac{1}{2}\right)\frac{1}{r^2}\right]\cos\theta. \end{aligned} \tag{4}$$

В размерных переменных эти величины имеют вид

$$u_e = \frac{2}{3}v_0 = \frac{aqE_0}{\left(2\mu + 3\mu' + \frac{q^2}{\sigma} + \frac{2q^2}{\sigma'}\right)}, \tag{3a}$$

$$\begin{aligned} \varphi' &= -\frac{2v_0q}{\sigma' a}r\cos\theta, \\ \varphi &= E_0\left[-r + \left(\lambda - \frac{1}{2}\right)\frac{a^3}{r^2}\right]\cos\theta, \end{aligned} \tag{4a}$$

где

$$\lambda = \frac{3}{2}\frac{q^2}{\sigma\left(2\mu + 3\mu' + \frac{q^2}{\sigma} + \frac{2q^2}{\sigma'}\right)}. \tag{5}$$

Подчеркнем, что скорость электрофореза твердой частицы в аналогичных условиях определяется формулой Смолуховского [7] с поправкой Левича [2] при разложении по малому параметру $d/a \ll 1$:

$$u_e^p = \frac{dqE_0}{\mu\left(1 + \frac{q^2}{2\sigma\mu}\frac{d}{a}\right)}.$$

Отсюда видно, что отношение скоростей электрофоретического движения твердой частицы и капли u_e^p/u_e имеет порядок малого параметра $d/a \ll 1$.

В качестве частного случая при $\mu \gg \mu'$ и $\sigma \gg \sigma'$ из формулы (3а) получаем выражение для скорости электрофореза сферического пузырька в растворе электролита

$$u_e^b = \frac{aqE_0}{2\mu\left(1 + \frac{q^2}{\sigma'\mu}\right)}.$$

Таким образом отношение электрофоретических скоростей твердой сферы и пузырька u_e^p/u_e^b имеет вид произведения малого параметра d/a на безразмерный коэффициент, величина которого варьируется в широких пределах в зависимости от отношения $q^2/\sigma'\mu$.

2. СИСТЕМА КАПЕЛЬ

Задача о системе капель заменяется задачей о расчете распределения электрических и гидродинамических полей в окрестности пробной капли, окруженной точечными мультиполями [8, 9]. С помощью аппарата обобщенных функций и осреднения по ансамблю возможных конфигураций получаются уравнения (8) работы [1], где вместо u_1 следует писать U_e – скорость электрофоретического движения выделенной капли в системе точечных частиц, а соответствующую ей величину на поверхности обозначим через V_0.

Граничные условия для рассматриваемой системы капель при $r \longrightarrow 0$, $r = 1$ совпадают с условиями (2) для одиночной капли, а при $r = 2$ – с аналогичными условиями в случае осаждения эмульсии в поле силы тяжести [1]; лишь к равенству на сфере $r = 2$ завихренностей векторов скорости добавляется их равенство нулю. Это объясняется тем, что в случае электрофоретического движения одиночной капли сферический вихрь Хилла внутри капли является кинематически обратимым течением, а поле скоростей в области $r > 1$ потенциально, так как $A_1 = 0$. Предположим, что оно будет потенциальным и в области ненагруженного потока $1 < r < 2$ при движении пробной капли конечного размера в системе точечных частиц, то есть $\mathrm{rot}\langle\mathbf{u}\rangle = 0$. А так как при $r = 2$ ротор скорости непрерывен [8], то $\mathrm{rot}\langle\mathbf{u}^*\rangle = 0$. Заметим, что это совпадает с условием Кувабары на границе ячейки [6, 10, 11]. Причем, выполненный в [11] сравнительный анализ трех вариантов модели ячейки (Каннингема, Хаппеля и Кувабары), позволяет говорить о последнем варианте как о наиболее точно согласующемся с экспериментальными данными. Аналогичные условия использовались и в работах [12, 13] по электрофорезу суспензий твердых частиц с тонким ДЭС.

Для завершения постановки задачи нужно поставить условия вдали от выделенной капли

$$r \longrightarrow \infty: \langle\mathbf{u}^*\rangle \longrightarrow U_e\mathbf{k},$$
$$\nabla\langle\varphi^*\rangle \longrightarrow -(1 + 3c\beta)\mathbf{k}.$$

Это соответствует напряженности осредненного электрического поля в теории диэлектриков и однородному натекающему потоку.

Отсюда, используя общий вид решения (4), (5), (12) из [1], получаем следующую систему уравнений для коэффициентов, которые зависят от концентрации частиц c и, вообще говоря, не совпадают с соответствующими коэффициентами для одиночной капли

$$A'_4 + A'_2 = 0; \quad A_4 + A_2 + A_1 + D_1 = 0;$$

$$4A_4 + 2A_2 + A_1 - D_1 = V_0/U_e;$$

$$4A'_4 + 2A'_2 = V_0/U_e;$$

$$\tilde{\mu}6A'_4 = 6A_4 + 6D_1 - q((\alpha + \beta) - (\alpha' + \beta'));$$

$$\alpha' = -\frac{2V_0 q}{\tilde{\sigma}}; \quad \alpha - 2\beta + 2V_0 q = 0,$$

$$2\alpha + \frac{\beta}{4} = 2\alpha^* + \frac{\beta^*}{4};$$

$$4\alpha^* - \beta^* - 12c\beta - 4\alpha + \beta = 0;$$

$$2A_4 - \frac{1}{8}(A_1 - A_1^*) - \frac{3}{32}(D_1 - D_1^*) = -\frac{3}{4}cD_1 g(2);$$

$$20A_4 + \frac{1}{4}(A_1 - A_1^*) = 6cA_1 + \frac{3}{2}cD_1\frac{dg(2)}{dr},$$

$$16A_4 + 2A_2 + \frac{1}{2}(A_1 - A_1^*) - \frac{1}{8}(D_1 - D_1^*) =$$

$$= 2A_2^* - 3cD_1(g(2) - 1),$$

$$20A_4 - \frac{1}{2}A_1 = 0,$$

$$\frac{1}{2}A_1^* + 3cD_1\frac{dg(2)}{dr} = 0, \quad \alpha^* = -(1 + 3c\beta),$$

$$A_2^* = \frac{1}{2} + 2cA_1\int_2^\infty r(g(r) - 1)dr +$$

$$+ cD_1\left[g(2) - 1 + 2\frac{dg(2)}{dr}\right].$$

Отсюда с точностью до линейных членов по концентрации c, в частности, находим

$$\alpha' = -\frac{2v_0 q}{\tilde{\sigma}}\left[1 + c\left(\frac{13}{3}qv_0 - 2\right)\right],$$

$$\alpha = -1 + c(2 - 4qv_0),$$

$$\beta = -\frac{1}{2} + qv_0 + c\left(1 - 4qv_0 + \frac{13}{3}q^2v_0^2\right),$$

$$\alpha^* = -\left[1 + 3c\left(qv_0 - \frac{1}{2}\right)\right],$$

$$U_e = u_e\left[1 + c\frac{3}{2}\left(\frac{13}{3}qu_e - 1\right)\right],$$

$$V_0 = v_0\left[1 + c\left(\frac{13}{3}qv_0 - 2\right)\right],$$

где v_0 и u_e определяются из равенства (3).

3. СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ДВИЖЕНИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭМУЛЬСИИ

Переход от системы точечных частиц к эмульсии капель конечного размера ведется методом, предложенным в [8] и аналогичен последнему разделу работы [1]. Через U_p обозначается скорость электрофоретического движения эмульсии, а через U_f – скорость движения жидкости в системе отсчета, где среднеобъемная скорость равна нулю

$$cU_p + (1 - c)U_f = 0. \tag{6}$$

Поскольку U_e – скорость натекающего на выделенную частицу потока в системе точечных частиц, где каждая капля, кроме пробной, заменена на мультиполь, а внешнее (по отношению к частице) поле скорости продолжено внутрь частицы, то, чтобы найти разность $U_f - U_p$, отвечающую скорости натекающего на выделенную частицу потока в системе частиц конечного радиуса, необходимо из U_e вычесть среднее по шару единичного радиуса значение величины $\langle \mathbf{u} \rangle$, умноженное на c, и добавить среднее по тому же шару значение $\langle \mathbf{u}' \rangle$, также умноженное на c. Так как скорость натекающего потока относится к дисперсионной фазе эмульсии, то результат необходимо разделить на $(1 - c)$

$$\mathbf{U}_f - \mathbf{U}_p = \frac{\mathbf{U}_e - c\overline{\langle \mathbf{u} \rangle} + c\overline{\langle \mathbf{u}' \rangle}}{1 - c}. \tag{7}$$

Из (6) и (7) находим

$$\mathbf{U}_p = -(U_e - cV_0)\mathbf{k},$$

что с точностью до линейных членов по c дает (в размерных переменных)

$$\mathbf{U}_p = -u_e\left[1 + c\left(\frac{13}{3}\lambda - 3\right)\right]\mathbf{k},$$

где u_e и λ определяются из (3а) и (5) соответственно.

Процедура вычисления эффективной проводимости эмульсии предложена в [9] и аналогична расчету седиментационного потенциала в [1]. Среднеобъемный градиент электрического потенциала в эмульсии равен

$$\nabla\varphi_p = \nabla\langle\varphi^*\rangle - c\overline{\nabla\langle\varphi\rangle} + c\overline{\nabla\langle\alpha'\rangle} \Leftrightarrow$$
$$\Leftrightarrow \alpha_e = \alpha^* - c(\alpha+\beta) + c\alpha',$$

где чертой сверху обозначено среднее по шару единичного радиуса.

Определив эффективную электропроводность σ_e рассматриваемой системы как коэффициент пропорциональности между среднеобъемной плотностью тока $\mathbf{j}_p$ и среднеобъемным градиентом потенциала $\nabla\varphi_p$:

$$\mathbf{j}_p = \sigma_e \cdot \nabla\varphi_p = \sigma_e\alpha_e k,$$

находим аналог формулы Максвелла [14] для эффективной проводимости суспензии с ДЭС на поверхности частиц

$$\sigma_e = \frac{\sigma(\alpha^* - c(\alpha+\beta)) + \sigma' c\alpha'}{\alpha^* - c(\alpha+\beta) + c\alpha'},$$

чему в размерных переменных соответствует

$$\sigma_e = \sigma\frac{\sigma'[1-c(1-6\lambda)]}{\sigma'[1-c(1-4\lambda)] + \sigma 2c\lambda}. \qquad (8)$$

Здесь λ определяется из (5).

Заметим, что полученное выражение, вообще говоря, не сводится при $q \longrightarrow 0$ к формуле Максвелла [14] для эффективной электропроводности суспензий без ДЭС. Это объясняется разными граничными условиями при $r = 1$ для нахождения электрического потенциала капли с ДЭС и без него, что видно из (4), так как скачок потенциала поперек ДЭС

$$\{\varphi\} = \left(-1 + \frac{2v_0 q - 1}{2} + \frac{2v_0 q}{\tilde{\sigma}}\right)\cos\theta \neq 0. \qquad (9)$$

Учитывая явный вид v_0 в соответствии с формулой (3), можно показать, что $\{\varphi\} = 0$ при выполнении условия

$$\lim_{\substack{q\to 0\\ \tilde{\sigma}\to 0}} \frac{\tilde{\sigma}}{q^2} = 0.$$

В этом случае (2) и (9) приводят к условиям на поверхности непроводящей частицы, и (8) совпадает с формулой Максвелла для суспензии непроводящих частиц.

Кроме того, формула (8) описывает такие известные в электрохимии явления, как изопроводимость и "сверхпроводимость" суспензии [15]. Первое из них состоит в том, что при некоторых значениях параметров, характеризующих дисперсионную и дисперсную фазы суспензии или эмульсии, эффективная проводимость суспензии равна проводимости дисперсионной фазы и не зависит от объемной доли частиц. Из (8) можно показать, что такой режим реализуется, например, в следующих трех случаях:

- $\mu' \longrightarrow \infty$, q – конечная величина, σ/σ' – произвольная величина;
- $q \longrightarrow 0$, μ' и σ/σ' – произвольные величины;
- $\sigma/\sigma' \gg 1$, μ' – конечная величина, q – произвольная величина.

Если же значения параметров таковы, что проводимость системы больше проводимости дисперсионной среды, то такой режим называют "сверхпроводимостью". Он достигается, в частности, если $\sigma/\sigma' \ll 1$, μ' – конечная величина, $q \longrightarrow \infty$ или является конечной величиной.

Авторы выражают благодарность за полезное обсуждение работы участникам научно-исследовательских семинаров под руководством академика Е.И. Шемякина на механико-математическом факультете и В.В. Гогосова и В.А. Полянского в НИИ механики МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Натяганов В.Л., Орешина И.В.* // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 1. С. 90.
2. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
3. *Натяганов В.Л.* // В сб. Механика деформируемых сред. Изд-во Моск. Ун-та, 1985. С. 33.
4. *Мелчер Дж.Р.* Магнитная гидродинамика. 1974. № 2. С. 3.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1959.
6. *Хаппель Дж., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
7. *Дерягин Б.В., Духин С.С.* Электрофорез. М.: Наука, 1976.
8. *Головин А.М., Чижов В.Е.* // Прикл. матем. мех. 1978. Т. 42. № 1. С. 105.
9. *Головин А.М., Чижов В.Е.* // Вест. Моск. Ун-та. Сер. Математика, механика. 1978. № 1. С. 89.
10. *Kuwabara S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1959. V. 14. P. 527.
11. *Слободов Е.Б., Чепура И.В.* // Теоретические основы химической технологии. 1982. Т. 16. № 3. С. 331.
12. *Levine S., Neale G.* // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 47. № 2. P. 520.
13. *Натяганов В.Л., Орешина И.В.* // Тезисы докладов V Международной конференции женщин-математиков "Математика. Экономика". Ростов-на-Дону. 1997. С. 98.
14. *Максвелл Дж.К.* Трактат об электричестве и магнетизме. М.: Наука, 1989.
15. *Духин С.С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1976.