

УДК 532.5+536.12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД, ИЗОЛИРОВАННЫХ ОТ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

С. В. Стебновский

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

Экспериментально исследована эволюция структуры среды, содержащей дисперсные элементы (капли в маловязкой жидкости, твердые сферы в глицерине, воздушные поры в геле), в случае, когда в системе отсутствуют градиентные температурные и концентрационные поля и среда изолирована от влияния внешних силовых полей (в том числе гравитационного). Установлено, что эти системы неравновесны: если исходное расстояние между дисперсными частицами порядка их размеров, то независимо от масштаба системы происходит взаимное сближение частиц до полного их контакта (коагуляции).

Известно [1, 2], что такие гетерогенные системы, как эмульсии и суспензии (в том числе золи) имеют тенденцию к изменению во времени своей структуры — консолидации дисперсных элементов в агрегаты (а для капель и последующему их слиянию). Поскольку дисперсная среда обладает избытком свободной энергии (поверхностной энергии на границе раздела дисперсной фазы и матрицы), то это состояние системы термодинамически неустойчиво.

Принято считать, что в случае жидкой матрицы основными причинами неустойчивости структуры среды, заключающейся в сближении частиц и образовании агрегатов, являются броуновское движение, влияние сил Ван-дер-Ваальса (когда расстояние между частицами очень мало), воздействие гравитационного поля, конвекция и термокапиллярный эффект. Но броуновское движение может проявляться лишь в случае, когда размеры частиц меньше 10^{-5} см. Согласно же результатам наблюдений, проведенных в условиях невесомости [3], пузырьки в заполняющей сферический сосуд воде со временем коагулировали (сближались) и коалесцировали (сливались) в один результирующий пузырь в центре сосуда. В [4] этот эффект объясняется дрейфом пузырьков, сопровождающимся их столкновениями и последующей коалесценцией, а также транспортом («перекачкой») газа из одного пузырька в другой через жидкую среду.

Однако ранее в [5] было экспериментально установлено, что и жидкие капли, в том числе очень крупные (до 1 см), взвешенные в жидкой матрице при исходном расстоянии между ними, не превышающем их размеры, медленно коагулируют до взаимного контакта с последующей коалесценцией. Следовательно, дисперсные элементы взаимодействуют и в отсутствие процесса «транспортировки» материала из одного элемента в другой через жидкую матрицу.

Настоящая работа является продолжением исследований [5], но здесь применяется специально разработанная прецизионная экспериментальная методика, с помощью которой рассматривается взаимодействие крупномасштабных дисперсных элементов с различными физическими свойствами, в качестве матрицы используются жидкие и жидкообразные среды с различными реологическими параметрами.

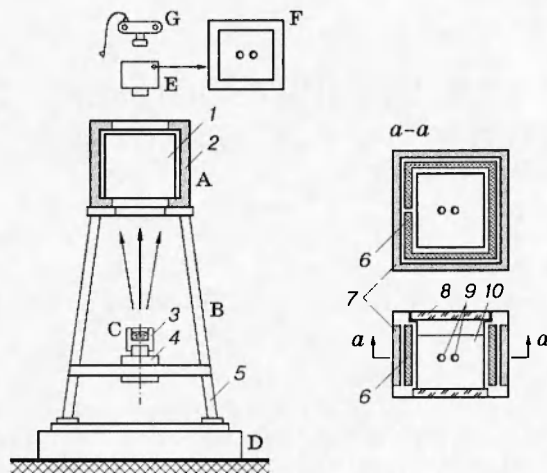


Рис. 1

Экспериментальное исследование взаимодействия дисперсных элементов в жидких и тиксотропной матрицах. 1. Опыты проводились на экспериментальном стенде, позволяющем исследовать поведение капель или твердых частиц, взвешенных в равноплотной, термостатированной жидкой матрице, изолированной от влияния вибрационных и электромагнитных полей (рис. 1). Здесь А — термостатированная камера, состоящая из сосуда 1 с размерами $20 \times 20 \times 20$ см, содержащего среду 10 со взвешенными дисперсными элементами 9; стенки сосуда снабжены термостатированной водяной рубашкой 6 и теплоизоляционной облицовкой 7; крышка сосуда 8 и дно прозрачны; снаружи сосуд покрыт заземленной алюминиевой фольгой, отражающей тепловое излучение. Сосуд помещен в теплозащитный кожух 2 и установлен на станине В, на которой закреплена система подсветки С, состоящая из теплового фильтра 3 и конденсора с источником света 4. Станина 5 покоится на стальной пластине, установленной на виброизолирующем фундаменте D слоеной конструкции (чередующиеся слои: войлок — песок с пенопластовыми гранулами — войлок).

Визуализация и регистрация процесса в исследуемой среде осуществлялась видеокамерой Е, с которой информация поступала на экран телевизора F. При этом вместо подсветки С мог использоваться светоотражающий экран. Процесс также регистрировался фотокамерой G с подсветкой. Сосуд оснащен системой контроля температурного поля в среде.

2. Исследование взаимодействия двух жидких капель, а также устойчивости структуры капельного кластера в жидкой матрице проводилось при различных радиусах капель R и начальных расстояниях между ними l_0 . В качестве матрицы использовался спиртовое водный раствор (СВР) с плотностью, равной плотности жидкости капель. Опыты проводились с каплями из вазелинового, подсолнечного и индустриального масел.

В результате установлено, что взаимное сближение двух капель и последующая их коалесценция имеют место в свежеприготовленном СВР для всех используемых в опытах материалов капель и их размеров, если l_0 удовлетворяет условию $\bar{l}_0 = l_0/R \leq 2$. На рис. 2, а приведена типичная кинограмма этого процесса для случая взаимодействия капель вазелинового масла при $R = 0,17$ см, $l_0 = 0,54$; $t_0 = 0$, $t_1 = 35$ мин, $t_2 = 48$ мин, $t_3 = 54$ мин.

На рис. 3 указаны экспериментальные данные, отражающие зависимость времени полного сближения двух одинаковых капель (период коагуляции) T_* от \bar{l}_0 в случае взаимодействия капель подсолнечного масла. Возле каждой экспериментальной точки приве-

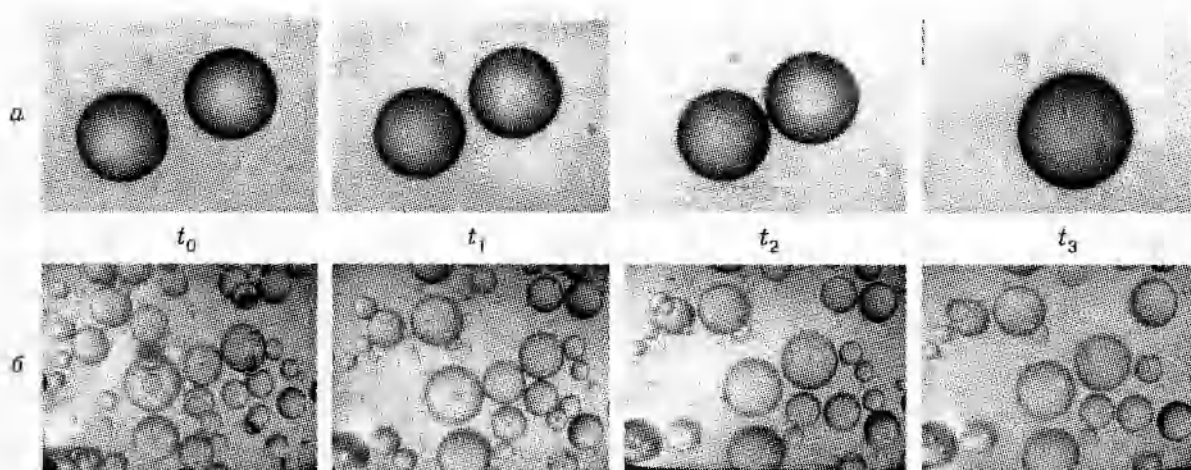


Рис. 2

дено значение радиуса взаимодействующих капель, выраженное в сантиметрах. Во всем диапазоне $0 < l_0 \leq 1,2$ параметр T_* монотонно растет с увеличением l_0 независимо от радиуса капель, т. е. процесс коагуляции не зависит от масштаба системы. На участке $0,5 < l_0 < 1,2$ имеем $T_* \sim \bar{l}_0^2$ (штриховая линия). При $\bar{l}_0 < 0,5$ процесс коагуляции замедляется, что, по-видимому, обусловлено взаимным отталкиванием электрических полей диффузных слоев, сформированных на поверхностях капель адсорбированными из жидкой матрицы свободными ионами. При $l_0 > 0,5$ этот эффект замедления наблюдается на последних стадиях коагуляции, когда $\bar{l}(t) < 0,5$. При $1,2 < l_0 \leq 1,3$ взаимодействие между каплями ослабевает настолько, что становится заметным влияние на него различных случайных процессов (флуктуации температурного поля, концентрации примесей в матрице и т. д.). При $\bar{l}_0 > 1,3$ капли совершают очень медленный хаотический дрейф до тех пор, пока случайно не сблизятся между собой на расстояние $\bar{l}_0 \leq 1,2$, после чего начнется процесс коагуляции.

Анализ экспериментальных результатов показал, что T_* зависит также и от материала капель. Так, скорость коагуляции капель вазелинового масла выше, чем подсолнечного.

3. Исследована эволюция во времени структуры разбавленной крупнодисперсной эмульсии (капли индустриального масла, взвешенные в СВР). Установлено, что в эмульсионной среде после взаимного сближения и коалесценции двух капель образующаяся капля совершает быстрое смещение относительно центра масс коалесцирующих капель, расходуя на это высвобождаемый избыток свободной энергии и возмущая таким образом окружающий капельный ансамбль. Вследствие ряда актов коалесценции происходит укрупнение дисперсного состава эмульсии, как это показано на кинограмме (рис. 2, б) ($t_0 = 0$, $t_1 = 38$ мин 29 с, $t_2 = 47$ мин 46 с, $t_3 = 51$ мин 25 с), а также на гистограммах (рис. 4), и, таким образом, спонтанно снижается свободная энергия системы (на рис. 4 д — диаметр капель индустриального масла, n — число капель соответствующего диаметра).

Из полученных экспериментальных результатов следует, что тенденцию к укрупнению капель имеют не только высококонцентрированные мелкодисперсные эмульсии [1], но и разбавленные крупнодисперсные, т. е. эффект термодинамической неустойчивости не зависит от масштаба процесса.

4. Наряду с проблемой устойчивости структуры эмульсий существует аналогичная проблема для суспензий, в которых мелкодисперсные твердые частицы также со временем коагулируют, образуя крупнодисперсные агрегаты. В связи с этим исследовалось по-

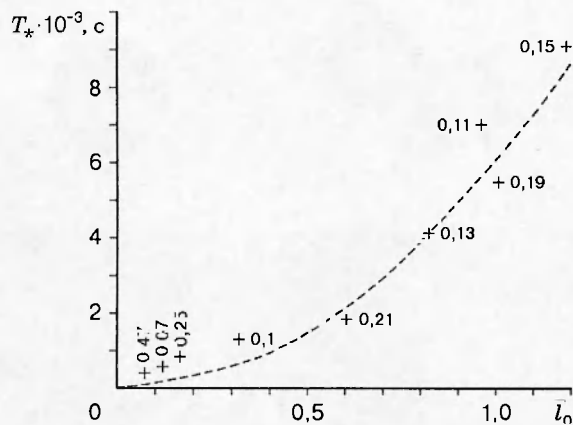


Рис. 3

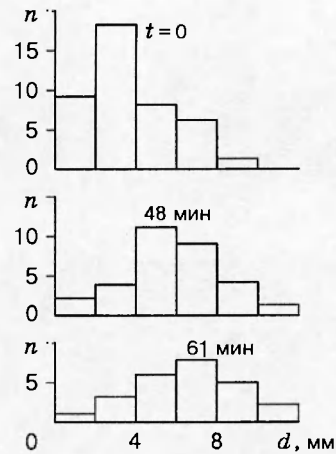


Рис. 4

ведение двух твердых сферических шаров больших размеров, взвешенных в очень вязкой гомогенной жидкости — глицерине, что исключало влияние на их взаимодействие спонтанно возникающих слабых массовых потоков. Шары имели двухслойную структуру: сферическое ядро из полимера, покрытое слоем пластилина. Соотношение объемов полимера (его плотность ниже плотности глицерина) и пластилина (его плотность выше плотности глицерина) подбиралось таким, чтобы среднеобъемная плотность двухслойного шара совпадала с плотностью глицерина.

В результате проведенных на стенде (см. рис. 1) опытов установлено, что твердые сферы, взвешенные в очень вязкой матрице, также со временем притягиваются друг к другу. На рис. 5,а приведены видеок кадры взаимного сближения двух сфер ($t_0 = 0$, $t_1 = 6,5$ ч, $t_2 = 21,5$ ч, $t_3 = 40,5$ ч), а на рис. 5,б — графики изменения во времени обезразмеренного по усредненному радиусу сфер $\langle R \rangle$ зазора между ними $\bar{l} = l/\langle R \rangle$, где $\langle R \rangle = (R_1 + R_2)/2$. Кривая 1 соответствует случаю $R_1 = 0,3$ см, $R_2 = 0,21$ см, кривая 2 — $R_1 = 0,35$ см, $R_2 = 0,41$ см. В отличие от процесса сближения капель в маловязком СВР коагуляция твердых сфер в глицерине происходит на два порядка медленнее, причем замедление сближения на последней стадии носит колебательный характер. Эта особенность, по-видимому,

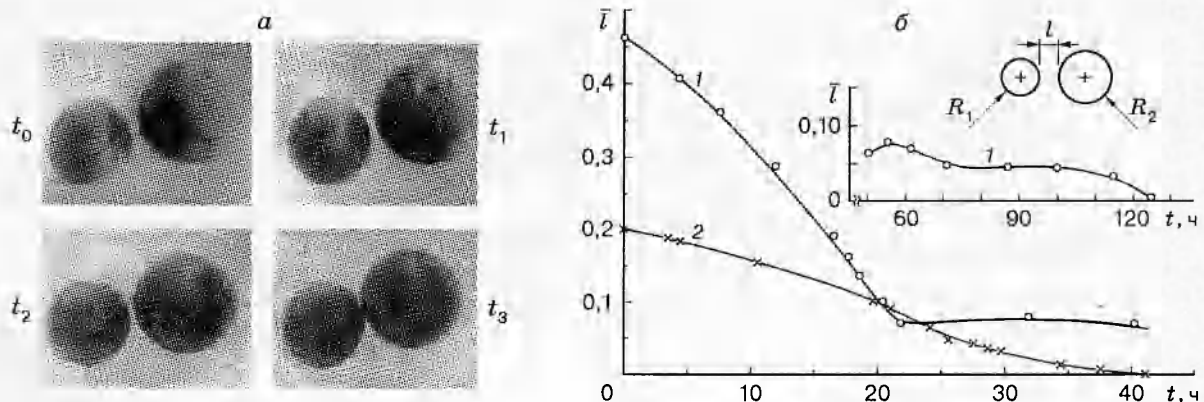


Рис. 5

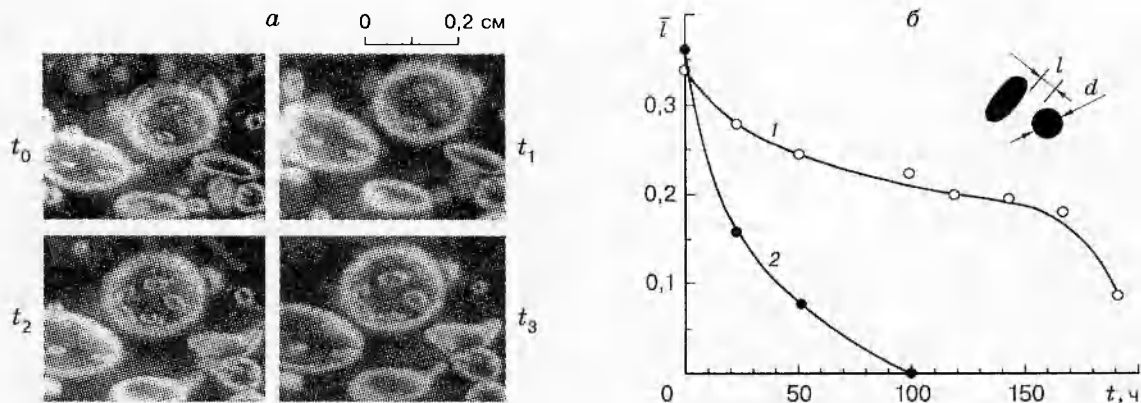


Рис. 6

связана с влиянием реологических свойств очень вязкой ньютоновской жидкости матрицы на процесс ее вытеснения из зазора между сферами.

5. Для того чтобы получить более полное представление о термодинамической неустойчивости гетерогенных сред, проводились опыты, в которых рассматривалось взаимодействие воздушных пор в геле (состав геля: вода, поливинилпирролидон, пропиленгликоль, динатриевая соль этилендигетрауксусной кислоты). В таком варианте среды, во-первых, матрица и дисперсные элементы сильно отличаются по плотности, во-вторых, рассматривается третий, газообразный вариант дисперсных элементов и, наконец, матрица (гель) обладает сдвиговой упругостью: по реологическим признакам она относится к классу вязкоупругих тиксотропных сред (тело Бингама). Использование геля в качестве матрицы позволяет исключить возможность возникновения в ней флуктуации массовой скорости и других спонтанных процессов, влияющих на коагуляцию дисперсных элементов.

Опыты проводились на стенде (см. рис. 1). Для создания ансамбля пор над свободной поверхностью геля понижалось атмосферное давление, и в результате этого содержащиеся в среде воздушные микропоры увеличивались до размеров $0,05 \div 0,5$ см. При этом поры, как правило, имели несферическую форму вследствие значительной структурной вязкости геля, препятствующей процессу сфероидизации.

В результате проведенных опытов установлено, что и поры в упругой тиксотропной матрице совершают взаимное сближение со скоростью, существенно меньшей скорости сближения твердых сфер в глицерине. На рис. 6, а приведены видеокадры ($t_0 = 0$, $t_1 = 21$ ч, $t_2 = 95$ ч, $t_3 = 190$ ч), а на рис. 6, б — графики взаимного сближения двух пор в геле (кривая 1 соответствует взаимодействию двух пор, одна из которых имеет форму эллипсоида, а вторая — сферы диаметром 0,21 см; кривая 2 — взаимодействию двух пор, одна из которых имеет неправильную форму, а вторая — близкую к сферической диаметром 0,08 см). Таким образом, в твердой упругой матрице система дисперсных элементов находится в неравновесном состоянии и вследствие коагуляции переходит в состояние с более низким уровнем свободной энергии.

Анализ результатов. Проведены три серии экспериментальных исследований поведения системы дисперсных элементов в конденсированных матрицах при условии изоляции системы от внешних сил и отсутствия в среде градиентных температурных и концентрационных полей. Агрегатное состояние материала дисперсных элементов варьировалось от газообразного до твердого; в качестве матрицы использовались конденсированные среды от маловязкой жидкости до вязкоупругого тиксотропного материала; диапазон характерных размеров дисперсных элементов от 0,08 до 1 см.

В результате установлено, что во всех случаях дисперсные среды не только термодинамически неустойчивы, что объясняется избытком свободной (поверхностной) энергии в системе, но и неравновесны: дисперсные элементы притягиваются друг к другу и в отсутствие внешних воздействий. Поскольку после взаимного сближения дисперсных элементов среда переходит на более низкий уровень свободной энергии, а от внешних источников энергии система (по условию эксперимента) изолирована, то этот процесс необратим. Согласно принципу Онсагера причиной необратимых потоков вещества является наличие в среде термодинамических сил, которые обусловлены неоднородным (градиентным) пространственным распределением некоторого физического параметра среды. Поскольку среда изолирована от внешних воздействий и в ней отсутствует градиент температуры или концентрации примесей, то причиной формирования градиентного физического поля в среде могут быть условия на границе раздела дисперсный элемент — матрица. Вопрос о механизме взаимодействия дисперсных элементов является темой отдельного исследования и в данной работе не рассматривается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клейтон В. Эмульсии, их теория и техническое применение. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
2. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986.
3. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Бушуев Ю. Г. и др. Коалесценция газовых пузырей в жидкостях в условиях невесомости // Теорет. основы хим. технологии. 1980. Т. 14, № 6. С. 877–880.
4. Гегузин Я. Е., Дзюба А. С., Кагановский Ю. С. Эволюция ансамбля газовых пузырьков в жидкости в условиях невесомости // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260, № 4. С. 876–888.
5. Стебновский С. В. О взаимодействии жидких капель, взвешенных в растворе // Журн. техн. физики. 1981. № 10. С. 2177–2179.

Поступила в редакцию 25/VI 1997 г.
