

С. В. ПШЕНАЙ-СЕВЕРИН

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ПО РАЗМЕРАМ В ПРОЦЕССЕ КОАГУЛЯЦИИ

(Представлено академиком О. Ю. Шмидтом 26 XI 1953)

Основы теории коагуляции коллоидов были сформулированы М. Смолуховским (1). Пусть $\rho(v, t)$ — плотность распределения частиц дисперсной системы по разным значениям их объема v в момент времени t и пусть каждое столкновение частиц приводит к их слипанию. Тогда процесс коагуляции описывается следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{\partial \rho(v, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v A(w, v-w) \rho(w, t) \rho(v-w, t) dw - \rho(v, t) \int_0^\infty A(v, w) \rho(w, t) dw \quad (1)$$

при начальном условии $\rho(v, 0) = \rho_0(v)$. Входящий в это уравнение коэффициент коагуляции $A(v, w)$ выражает зависимость частоты столкновений частиц от их объемов v и w и от конкретных физических условий, при которых протекает процесс коагуляции. В данной статье будут рассматриваться дисперсные системы с броуновским движением частиц в плотной среде. В этом случае

$$A(v, w) = \frac{2}{3} \frac{kT}{\eta} \left[\left(\frac{v}{w} \right)^{1/3} + \left(\frac{w}{v} \right)^{1/3} + 2 \right], \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура и η — коэффициент вязкости дисперсной среды.

Задача о распределении частиц по размерам в процессе коагуляции была решена Смолуховским (1) для монодисперсных в начальный момент систем и при постоянном коэффициенте коагуляции, равном $8kT/3\eta$ (величина выражения (2) при $v = w$).

Если заменить коэффициент коагуляции $A(v, w)$ некоторым постоянным значением A_c и обозначить при этом плотность распределения частиц через $\rho_c(v, t)$, то уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{\partial \rho_c(v, t)}{\partial t} = \frac{A_c}{2} \int_0^v \rho_c(w, t) \rho_c(v-w, t) dw - A_c N_c(t) \rho_c(v, t), \quad (3)$$

где $N_c(t) = \int_0^\infty \rho_c(v, t) dv = \frac{1}{\frac{A_c}{2}t + \frac{1}{N_0}}$ — полное число частиц в единице

объема системы, а N_0 — значение $N_c(t)$ при $t = 0$.

Частное решение уравнения (3), соответствующее экспоненциальному начальному распределению частиц по размерам, было найдено путем простого подбора Шуманом (2). Два общих метода решения уравнения (3) указал Н. Н. Туницкий (3). Однако полученное Туниц-

ким разложение в степенной ряд применимо для описания лишь начальной стадии процесса, а метод интегрального преобразования Фурье не получил развития: не было найдено ни одного частного решения уравнения (3), соответствующего какому-либо конкретному начальному распределению частиц по размерам.

1. Будем решать уравнение (3) путем интегрального преобразования Лапласа. Предварительно преобразуем уравнение (3) при помощи замены переменных по формулам:

$$\frac{v}{\sigma} = x, \quad \frac{w}{\sigma} = y, \quad \tau = \frac{N_c(t)}{N_0}, \quad \rho_c = \frac{N_0}{\sigma} \tau^2 g. \quad (4)$$

Здесь σ — некоторый объем, характеризующий средний объем частиц в начальный момент.

Уравнение (3) принимает вид

$$\frac{\partial g(x, \tau)}{\partial \tau} = - \int_0^x g(y, \tau) g(x-y, \tau) dy \quad (5)$$

с начальным условием

$$g(x, 1) = g_0(x).$$

При помощи преобразования Лапласа уравнение (5) сводится к дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial G(p, \tau)}{\partial \tau} = -G^2(p, \tau), \quad (6)$$

где $G(p, \tau) = \int_0^{\infty} e^{-px} g(x, \tau) dx$ — изображение искомой функции $g(x, \tau)$, а p — комплексное переменное.

Решение уравнения (6) при начальном условии

$$G_0(p) = \int_0^{\infty} e^{-px} g_0(x) dx$$

есть

$$G(p, \tau) = \frac{G_0(p)}{1 + (\tau-1)G_0(p)}.$$

Выражение для $G_0(p)$ определяется плотностью распределения частиц $\rho_0(v)$ в начальный момент.

Рассмотрим случай, когда в начальный момент плотность распределения частиц по размерам имеет вид

$$\rho_0(v) = \frac{N_0}{\sigma(\gamma_1 + \gamma_2)} \left(\gamma_1 + \gamma_2 \frac{v}{\sigma} \right) e^{-v/\sigma}, \quad (7)$$

где γ_1 и γ_2 — произвольные положительные параметры.

Проделав все вычисления, связанные с применением интегрального преобразования, получаем следующее решение уравнения (3) при начальном условии (7):

$$\rho_c(v, \tau) = \frac{N_0}{\sigma} \tau^2 e^{-\frac{L(\tau)}{2\gamma_3} \frac{v}{\sigma}} \cdot \left\{ \frac{\gamma_1}{\gamma_3} \operatorname{ch} \left(\frac{R(\tau)}{2\gamma_3} \frac{v}{\sigma} \right) + 2 \left(\gamma_3 - \gamma_1 \frac{L(\tau)}{2\gamma_3} \right) \frac{1}{R(\tau)} \operatorname{sh} \left(\frac{R(\tau)}{2\gamma_3} \frac{v}{\sigma} \right) \right\}, \quad (8)$$

где $\gamma_3 = \gamma_1 + \gamma_2$, $L(\tau) = \gamma_1(1 + \tau) + 2\gamma_2$, $R(\tau) = \sqrt{L^2(\tau) - 4\gamma_3^2 \tau}$.

Решение (8) уравнения (3) является достаточно хорошим приближением к истинному решению уравнения (1) при броуновском движении частиц в плотной среде, так как в этом случае выражение (2)

можно без существенной погрешности заменить его минимальным значением $A_c = \frac{8}{3} \frac{kT}{\eta}$.

2. Попробуем далее учесть зависимость коэффициента коагуляции от размеров сталкивающихся частиц. При переменном коэффициенте коагуляции вопрос о распределении частиц по размерам рассмотрен только в работах О. М. Тодеса⁽⁴⁾ и Г. Мюллера⁽⁵⁾. О. М. Тодес исследовал качественно асимптотическое распределение частиц по размерам для систем с броуновским движением частиц в плотной среде. Г. Мюллер приближенно рассмотрел случай бидисперсной системы.

Решение уравнения (1) при переменном коэффициенте коагуляции может быть найдено методом последовательных приближений. Будем рассматривать выражение (8) как нулевое приближение $\rho^{(0)}$ к решению уравнения (1) с коэффициентом (2). Представим следующее за $\rho^{(0)}$ приближение в форме:

$$\rho^{(1)} = \rho^{(0)} + \rho_1, \quad (9)$$

где ρ_1 — небольшая поправка к нулевому приближению. Если подставить выражение (9) в уравнение (1) и отбросить члены второго порядка относительно ρ_1 , то получим линейное уравнение для определения ρ_1 . Это линейное уравнение после замены переменных по формулам

$$\frac{v}{\sigma} = x, \quad \frac{w}{\sigma} = y, \quad \theta = \frac{N_0}{N_c(t)}, \quad \rho^{(0)} = \rho_c, \quad \rho_c = \frac{N_0}{\sigma} \varphi_c, \quad \rho_1 = \frac{N_0}{\sigma} \varphi_1 \quad (10)$$

приводится к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_1(x, \theta)}{\partial \theta} = & \int_0^x \left[\frac{\Delta(y, x-y)}{2} + 1 \right] \varphi_c(x-y, \theta) \varphi_1(y, \theta) dy - \\ & - \varphi_c(x, \theta) \int_0^\infty \left[\frac{\Delta(x, y)}{2} + 1 \right] \varphi_1(y, \theta) dy - \varphi_1(x, \theta) \int_0^\infty \left[\frac{\Delta(x, y)}{2} + 1 \right] \varphi_c(y, \theta) dy + \\ & + \frac{1}{2} \int_0^x \left[\frac{\Delta(y, x-y)}{2} - 1 \right] \varphi_c(y, \theta) \varphi_c(x-y, \theta) dy - \\ & - \varphi_c(x, \theta) \int_0^\infty \left[\frac{\Delta(x, y)}{2} - 1 \right] \varphi_c(y, \theta) dy, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\Delta(x, y) = \left(\frac{x}{y}\right)^{1/2} + \left(\frac{y}{x}\right)^{1/2}$.

Будем искать поправку φ_1 к нулевому приближению $\varphi^{(0)} = \varphi_c$ в виде линейной комбинации n ортогональных полиномов $P_i(x, \theta)$ с коэффициентами C_i , зависящими от θ , а именно в виде:

$$\varphi_1(x, \theta) = \varphi_c(x, \theta) \sum_{i=0}^n C_i(\theta) P_i(x, \theta), \quad (12)$$

где $P_i(x, \theta) = a_{i0} + a_{i1}x + a_{i2}x^2 + \dots + x^i$.

Коэффициенты a_{ij} определяются из условий ортогональности:

$$\int_0^\infty \varphi_c(x, \theta) P_i(x, \theta) P_k(x, \theta) dx = 0, \quad (i, k = 0, 1, 2, \dots, n; i \neq k).$$

Умножая обе части уравнения, получающегося после подстановки выражения (12) в уравнение (11), на P_i ($i = 0, 1, 2, \dots, n$) и интегрируя за-

тем по x от 0 до ∞ мы получим систему $n + 1$ дифференциальных уравнений для определения $n + 1$ коэффициентов C_i в выражении (12).

Рассмотрим конкретный случай. При $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = 0$ формула (8) обращается в

$$\rho_c(v, \theta) = \frac{N_0}{\sigma} \frac{1}{\theta^2} e^{-v/\sigma\theta},$$

так как $\theta = 1/\tau$. При этом

$$\varphi_c(x, \theta) = \frac{1}{\theta^2} e^{-x/\theta}, \quad (13)$$

а полиномы P_i являются полиномами Лагерра.

Определим поправку φ_1 к нулевому приближению (13) в форме с двумя полиномами, т. е. в форме

$$\varphi_1(x, \theta) = \frac{1}{\theta^2} e^{-x/\theta} [C_0(\theta) + C_1(\theta)(x - \theta)]. \quad (14)$$

Для коэффициентов C_0 и C_1 получаются выражения

$$C_0(\theta) = -\frac{\varepsilon}{2m} (1 - \theta^{-m}), \quad C_1(\theta) = \frac{\varepsilon}{2m} (1 - \theta^{-m}) \frac{1}{\theta}, \quad (14')$$

где $\varepsilon \cong 0,21$, а $m \cong 1,21$.

Переходя от φ_1 к ρ_1 , а затем к $\rho^{(1)} = \rho^{(0)} + \rho_1$, получаем

$$\rho^{(1)}(v, \theta) = \frac{N_0}{\sigma} \frac{1}{\theta^2} e^{-v/\sigma\theta} \left[1 - \frac{\varepsilon}{2m} (1 - \theta^{-m}) \left(2 - \frac{v}{\sigma\theta} \right) \right]. \quad (15)$$

Следует отметить, что введение третьего полинома в выражение для поправки к нулевому приближению не меняет существенно результата. В отличие от $\rho^{(0)} = \rho_c$, приближение $\rho^{(1)}$ учитывает влияние полидисперсности на скорость процесса коагуляции: $\rho^{(1)}$ дает более быстрое поглощение маленьких частиц крупными, чем ρ_c . Вычисленное при помощи $\rho^{(1)}$ полное число частиц $N(t)$ в единице объема системы при достаточно больших t оказывается на 9% меньше, чем $N_c(t)$. Это согласуется с приведенной в работе Тодеса (4) оценкой влияния полидисперсности на скорость процесса коагуляции при коэффициенте (2).

В заключение выражаю благодарность доктору физико-математических наук Б. И. Давыдову за руководство при выполнении этой работы.

Поступило
13 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Смолуховский, Сборн. Броуновское движение, 1936, стр. 332; Сборн. Коагуляция коллоидов, 1936, стр. 7. ² Т. Е. W. Schuman p, Quart. J. Roy. Met. Soc., 66, № 285, 195 (1940). ³ Н. Н. Туницкий, ЖЭТФ, 8, в. 4, 418 (1938). ⁴ О. М. Тодес, Сборн. Проблемы кинетики и катализа, 7, 1949, стр. 137. ⁵ Г. Мюллер, Сборн. Коагуляция коллоидов, 1936, стр. 61.