

Моделирование динамического состояния дисперсных систем

Н.Б.Урьев, И.В.Кучин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495)955–4679*

Рассмотрены основные теории и модели сдвигового течения суспензий, а также результаты компьютерного моделирования свойств дисперсных систем в динамических условиях. Особое внимание уделено состоянию агрегированных и неагрегированных суспензий. Показана определяющая роль микроструктуры дисперсных систем в формировании их объемно-реологических свойств. Проанализированы причины и условия возникновения макроскопической неоднородности — разрыва сплошности в высококонцентрированных системах. Отмечены особенности микрореологии малоконцентрированных коллоидных гелей с фрактальной структурой. Рассмотрены возможности применения поверхностно-активных веществ и вибрационного воздействия для регулирования реологических свойств дисперсий. Обсуждены достоинства и недостатки методов компьютерного моделирования дисперсных систем. Приведены примеры использования этих методов для описания динамического состояния суспензий.

Библиография — 147 ссылок.

Оглавление

I. Введение	36
II. Основные положения теории течения дисперсных систем	37
III. Компьютерное моделирование дисперсных систем	51
IV. Заключение	61

I. Введение

Многие природные явления и разнообразные химико-технологические процессы осуществляются с участием дисперсных систем, находящихся в неравновесных условиях. Поэтому представляют интерес как теоретические, так и прикладные исследования таких систем. В данном обзоре вопросы, связанные с поведением дисперсий в динамических условиях, рассмотрены в рамках физико-химической динамики дисперсных систем^{1–3} — нового направления, дополняющего и расширяющего традиционный подход к исследованию свойств таких систем преимущественно в статических условиях.

Физико-химическая динамика дисперсных систем рассматривает динамические процессы, протекающие в совокупности частиц дисперсных фаз, связанных за счет действия дисперсионных сил в пространственную структурную сетку; механизм распада таких структур в условиях динамических воздействий с образованием из частиц агрегатов (их эволю-

цию, взаимодействие между собой и с дисперсионной средой), а также обратные процессы — формирование структур в данных условиях.¹ Указанный круг вопросов непосредственно примыкает к физико-химической гидродинамике, в том числе гидродинамике капиллярных систем.⁴ В конечном счете цель исследований в области физико-химической динамики дисперсных систем — обоснование путей и методов достижения их максимальной текучести, необходимой для интенсификации разнообразных химико-технологических процессов.¹ Особенно большое значение имеет регулирование свойств суспензий — дисперсных систем, широко используемых во всех областях человеческой деятельности.

Теоретический анализ в физико-химической динамике основан на построении прежде всего микрореологических моделей, описывающих процессы контакта частиц, формирования из них микроструктуры, ее трансформацию и разрушение при внешних воздействиях. Указанные микропроцессы определяют структурно-реологические свойства суспензий, характеризующие их реакцию на механические воздействия.

Теоретические представления о закономерностях микропроцессов лежат в основе создания новых и развития существующих способов регулирования свойств дисперсных систем в динамических условиях. Некоторые реологические теории суспензий и порошков проанализированы в работе⁵.

С развитием вычислительной техники появились возможности решения задач (в частности, описание микроструктуры среды), которые нельзя решить аналитическими методами. Компьютерное моделирование, занимает промежуточное положение между теоретическими и экспериментальными исследованиями. Компьютерный эксперимент основан на теоретических моделях и осуществляется путем численного расчета, причем модели могут усложняться (с целью более

Н.Б.Урьев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высококонцентрированных дисперсных систем ИФХЭ РАН. Телефон: (495)955–4642, e-mail: uriev@phych.e.ac.ru
И.В.Кучин. Кандидат технических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495)955–4642, e-mail: u912@yandex.ru
Область научных интересов авторов: коллоидная химия, физико-химическая механика, физико-химическая динамика, химическая технология высокодисперсных систем, моделирование многофазных химических процессов.

полного соответствия условиям эксперимента) по мере развития вычислительных средств. Таким образом, с одной стороны, расширяются области теоретических исследований, а с другой — появляется возможность многократно дублировать дорогостоящие эксперименты. Следовательно, компьютерное моделирование оказывается важным звеном, объединяющим теорию и эксперимент.⁶

Эффективность использования компьютерного моделирования применительно к динамике дисперсных систем обусловлена рядом причин. Во-первых, теоретические модели часто построены на феноменологических уравнениях, описывающих явления на макроуровне, и не учитывают многие микроскопические особенности системы. Как правило, эту проблему можно решить численными методами (в частности, получить детальное представление о динамике процессов структурирования, о трансформациях микро-структуры). Во-вторых, компьютерное моделирование можно использовать как довольно эффективный способ проверки аналитических теорий строения и свойств дисперсных систем. В-третьих, компьютерное моделирование позволяет отслеживать поведение системы в труднонаблюдаемых на практике условиях (высокие скорости течения, вибрационные воздействия и пр.). Кроме того, можно получить информацию о величинах, которые вообще нельзя измерить (количество и скорость разрыва коагуляционных контактов между частицами, напряжения отдельно в жидкой и твердой фазах и т.д.). В ряде случаев трудности могут быть обусловлены опасными условиями эксперимента или его высокой стоимостью. Поэтому компьютерное моделирование — достаточно удобный и эффективный инструмент исследования структуры и свойств дисперсных систем. Однако полученные с его помощью данные должны быть сопоставлены с теоретическими и экспериментальными оценками, поскольку результаты численных расчетов могут содержать неопределенность, обусловленную особенностями моделируемой системы и ограничениями, накладываемыми на используемый метод моделирования.

Данная статья посвящена обзору аналитических и компьютерных моделей, позволяющих описывать поведение важного класса дисперсных систем — суспензий — в динамических условиях и прогнозировать их структурно-реологические свойства.

II. Основные положения теории течения дисперсных систем

1. Неструктурированные дисперсные системы

Наиболее просто зависимость эффективной вязкости суспензии от концентрации твердой фазы описывает уравнение Эйнштейна

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \varphi \right), \quad (1)$$

где η_0 — вязкость чистой жидкости (дисперсионной среды), φ — концентрация твердой фазы.

Это уравнение справедливо для сильно разбавленных неструктурированных суспензий, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц. Уравнение отражает возрастание вязкости суспензии вследствие гидродинамических эффектов, создаваемых введенными в поток твердыми частицами, а также учитывает рассеяние энергии на вращение частиц в сдвиговом потоке.

Если концентрация твердых частиц возрастет настолько, что взаимодействия между ними становятся значительными, оценки по формуле (1) будут расходиться с эксперименталь-

ными данными. Гидродинамические взаимодействия могут быть в какой-то мере учтены посредством введения членов более высоких порядков по φ (φ^2 , φ^3 и т.д.). В случае только парных взаимодействий⁷ зависимость вязкости суспензии от концентрации твердой фазы можно описать уравнением:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \varphi + a \varphi^2 \right). \quad (2)$$

Коэффициент a является функцией концентрации φ , размеров и координат частиц, его вычисляют с помощью сложных статистических методов. С использованием решения уравнения Перкуса – Йевики⁸ получена⁹ следующая зависимость $a(\varphi)$:

φ	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
a	5.00	5.38	5.81	6.31	6.91	7.65	8.66

Результаты расчетов по формуле (2) с учетом приведенной зависимости $a(\varphi)$ дают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными при $\varphi \leq 0.25$. При более высоких концентрациях расчет по уравнению (2) дает заниженные значения η , что свидетельствует о необходимости учета искажений поля скоростей вокруг частицы, обусловленных влиянием соседних частиц. Разумеется, такой расчет сопряжен со значительными математическими трудностями. Однако существует ряд моделей и приближенных методов, позволяющих находить зависимость $\eta(\varphi)$ вплоть до предельно высоких концентраций.

Из полуфеноменологических формул, описывающих зависимость вязкости суспензии сферических частиц от их концентрации во всем диапазоне φ , наибольшее распространение получили формулы Муни¹⁰

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp \left(\frac{\alpha \varphi}{1 - \varphi/\varphi_m} \right) \quad (3)$$

и Дохерти – Кригера^{11, 12}

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m} \right)^{-\alpha \varphi_m}. \quad (4)$$

Здесь φ_m можно отождествить с объемной долей частиц при плотной упаковке (для суспензий наиболее характерна случайная упаковка частиц со значениями φ_m в пределах от 0.59 до 0.65). Значение коэффициента α выбирают таким, чтобы было обеспечено согласие уравнений (3), (4) с формулой Эйнштейна ($\alpha = 2.5$).

Расчет по уравнению (4) дает несколько лучшее согласие с экспериментальными данными, чем уравнение Муни. Общим недостатком этих уравнений является, как отмечено выше, их полуфеноменологический характер. Вывод данных формул не основывался на теоретически обоснованных микрореологических представлениях о характере течения концентрированных дисперсных систем. Более корректный в этом отношении подход основан на использовании различных ячеистых моделей, впервые предложенных в работах^{13–15}. В рамках этих моделей обычно предполагается, что ячейка состоит из жесткой сферической оболочки, в центре которой находится рассматриваемая сферическая частица. Скорость жидкости внутри кольцевого слоя между частицей и сферой находят с помощью уравнений Стокса¹⁶ с учетом определенных граничных условий. Зная скорости и механические напряжения на границе ячейки, рассчитывают энергию, диссипируемую в ячейке при наличии частицы (E_1) и без нее (E_0). Вязкость суспензии определяют из соотношения¹⁴

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{E_1}{E_0}. \quad (5)$$

Одна из наиболее совершенных ячеистых моделей, которую иногда называют моделью свободной поверхности, предложена Хаппелем.^{14,15} В этой модели вязкость рассчитывают по формуле

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 5.5\varphi \frac{4\varphi^{7/3} + 10 - (84/11)\varphi^{2/3}}{10(1 - \varphi^{10/3}) - 25\varphi(1 - \varphi^{4/3})}. \quad (6)$$

Существенный недостаток ячеистых моделей заключается в произвольном выборе формы ячейки. Сферическая ячейка проста для анализа, однако результаты, полученные с помощью такой модели, при высоких концентрациях твердой фазы значительно расходятся с экспериментальными данными. Это связано с тем, что при $\varphi \rightarrow \varphi_m$ расстояние между частицами уменьшается настолько, что становится необходимым рассматривать течение жидкости в узких зазорах между поверхностями частиц.

Такая модель впервые была рассмотрена Френкелем и Акривосом.¹⁷ Ее иногда называют моделью смазки, поскольку она основана на теории смазки. В этой модели рассматривается пробная частица, находящаяся в окружении z равноудаленных от нее соседних частиц. Ячейка состоит из сферы радиусом $r + h/2$ (r — радиус пробной частицы, h — расстояние между поверхностями частиц). Пробная частица располагается в центре ячейки, совмещенном с началом координат. При $z = 6$ (что соответствует плотной случайной упаковке¹⁸) центры соседних частиц лежат на осях декартовой системы координат (x, y, z) (рис. 1). Предполагается, что в суспензии реализуется течение растяжения. Силы гидродинамического сопротивления движению каждой из соседних частиц относительно центральной частицы рассчитывают по формулам теории смазки.⁷ Принимается, что скорость диссипации энергии определяется как возмущением поля скоростей одиночной сферой, так и суммой потоков в зазорах между парами частиц. Рассматриваемая модель дает количественные результаты при $\varphi \rightarrow \varphi_m$, когда $h/2r \rightarrow 0$. С помощью соотношения (5) получена следующая формула для вязкости суспензии:¹⁷

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{3z}{16} \frac{1}{(\varphi_m/\varphi)^{1/3} - 1}. \quad (7)$$

Модель Френкеля–Акривоса неоднократно критиковали. В частности, было указано,¹⁹ что едва ли корректно переносить результаты, полученные для течения растяжения в предположении специального расположения частиц, на сдвиговое течение. Показано,²⁰ что при использовании тео-

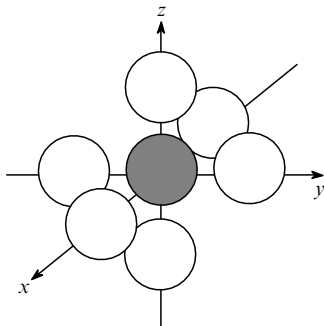


Рис. 1. Расположение частиц в модели смазки. Число частиц, окружающих выделенную частицу, равно 6.

рии смазки применительно к движению частиц, осуществляемому параллельными слоями в сдвиговом потоке, можно получить лишь логарифмическую зависимость вязкости суспензии от отношения $2r/h$ при $h \rightarrow 0$, в то время как экспериментально установлено более сильное возрастание η при $\varphi \rightarrow \varphi_m$. Учет других факторов, влияющих на вязкость (например, вращение соседних частиц), не приводит к изменению логарифмического характера зависимости $\eta(\varphi)$. На основании этого предположено,⁵ что в сдвиговом потоке частицы суспензии перемещаются хаотически, а не выстраиваются в слои. В таком случае модель смазки становится более корректной, поскольку при хаотическом движении частиц неизбежны их сближения, причем жидкость будет играть роль смазки между поверхностями частиц. На основе предположения о хаотическом характере движения частиц в работе²¹ с использованием методов кинетической теории плотных газов получена формула, аналогичная уравнению (7).

Другой способ описания конфигурации частиц, окружающих пробную частицу, состоит в использовании модели эффективной среды.²² В соответствии с этой моделью конфигурацию частиц рассматривают как некую эффективную однородную среду, содержащую пробную частицу. Вязкость среды η^* совпадает с вязкостью чистой жидкости η_0 на поверхности пробной частицы, возрастает с удалением от нее и на бесконечности отождествляется с вязкостью суспензии в целом

$$\eta^* = \eta_0 + (\eta - \eta_0)\psi(x, \varphi), \quad (8)$$

где $\psi(x, \varphi)$ — некоторая функция координат и концентрации частиц.

Поле возмущений скорости (u), вносимых пробной частицей в окружающую среду, определяется уравнениями Стокса,¹⁶ которые для данной модели записывают с учетом зависимости $\eta^*(x)$

$$\nabla p = \nabla(\eta^* \nabla u), \quad \nabla u = 0$$

Простейшее предположение относительно изменения величины η^* можно сделать, отождествив эффективную среду с суспензией в целом, т.е. приняв $\psi = 1$. Такое предположение,²³ соответствующее широко распространенной в физике модели среднего поля, позволяет получить следующее выражение усредненного тензора напряжений:

$$\langle \hat{\sigma} \rangle = 2\hat{E}\eta_0 + 5\varphi\eta\hat{E}, \quad (9)$$

где $\hat{E}$ — тензор скорости деформации.

Из уравнения (9) следует выражение для относительной вязкости суспензии^{23–25}

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 - (5/2)\varphi}. \quad (10)$$

При малых значениях φ данное уравнение переходит в уравнение (2); при больших концентрациях формула (10) дает завышенные значения вязкости. Очевидно, это связано с произвольностью выбора функции $\psi(x, \varphi)$. Чтобы достичь более точных результатов, в модели эффективной среды следует использовать более реалистичную функцию ψ . Однако при этом из-за математических трудностей не удается получить аналитические выражения для вязкости суспензии.

В качестве примера на рис. 2 приведены результаты расчетов по формулам (4), (6), (7), (10) и экспериментальные зависимости вязкости частиц полиметилметакрилата (ПММА) в декалине. При сравнении кривых видно, что результаты, полученные с использованием модели эффективной среды и модели свободной поверхности, совпадают с экспериментальными данными при низких концентрациях

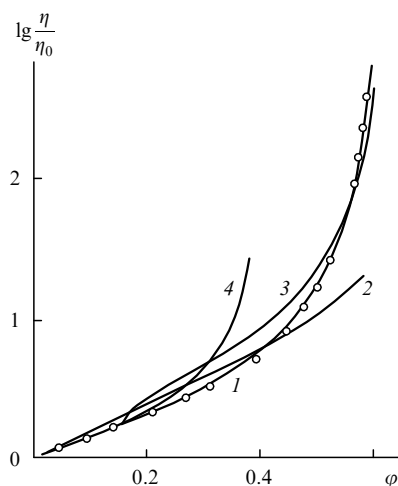


Рис. 2. Зависимости относительной вязкости суспензии от объемной доли частиц.²⁶

Кривые 1–4 — расчет по уравнениям (4), (6), (7 при $z = 6$) и (10) соответственно; точки соответствуют экспериментальным данным²⁷ для частиц ПММА ($d = 0.5$ мкм) в декалине (значения вязкости при $\dot{\epsilon} \rightarrow \infty$).

($\phi < 0.4$), а с применением модели смазки — при высоких концентрациях ($\phi > 0.4$). В расчетах принимали $\phi_m = 0.61$, что соответствует условиям многих экспериментов. Детальный анализ возможностей применения перечисленных моделей для описания вязкости неагрегированных и агрегированных суспензий приведен в работе²⁶.

Для учета влияния броуновского движения частиц на вязкость образованной ими суспензии можно использовать число Пекле

$$Pe = \frac{d^2 \dot{\epsilon}}{D},$$

где d — размер частицы, $\dot{\epsilon}$ — скорость сдвига, D — коэффициент диффузии частиц.

Вязкость суспензии можно представить в виде функции единственного параметра — числа Пекле²⁸

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_1 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + Pe/Pe_c}, \quad (11)$$

где η_1 и η_∞ — вязкость суспензии соответственно при $Pe \ll Pe_c$ и $Pe \gg Pe_c$; $Pe_c \approx 1$ — критическое значение числа Пекле.

Экспериментальные исследования броуновских суспензий сферических частиц в широком диапазоне их концентраций и размеров проведены авторами работ^{29–31}. Результаты этих исследований хорошо согласуются с расчетами по формуле (11), причем была установлена зависимость значения Pe_c от ϕ . Найдено, что $Pe_c = 1.5$ при $\phi = 0.2$ и $Pe_c \rightarrow 0$ при $\phi \rightarrow \phi_m = 0.6$, т.е. по мере приближения к плотной упаковке частиц влияние броуновского движения на вязкость суспензии становится менее заметным. В то же время, как было показано в работах^{9, 32}, в случае разбавленных суспензий, для которых функция $\eta(\phi)$ может быть разложена в ряд по степеням ϕ , броуновское движение сказывается лишь на квадратичном члене, учитывающем парное межчастичное взаимодействие. Линейный же член в формуле (2) не зависит от числа Пекле.

Таким образом, в наибольшей степени броуновское движение сказывается на реологических свойствах суспензий с концентрацией $\phi \approx 0.1–0.2$. Однако этот вывод справедлив

лишь для суспензий, образованных строго сферическими частицами. В случае анизометрических частиц учет броуновского движения приводит к зависимости от числа Пекле уже линейного члена в уравнении (2) вследствие переориентации частиц в потоке.

Разработка единой двухфазной модели для суспензий и порошков^{5, 21} связана с развитием теории реологии дисперсных систем. С использованием данной модели удалось получить общее выражение, справедливое при малых и больших значениях вязкости среды соответственно для порошков и суспензий. За основу была взята модель смазки,¹⁷ в которой пробная частица движется среди z окружающих ее неподвижных частиц. С использованием уравнения состояния Эйринга³³ получено следующее выражение для вязкости системы твердых сфер в вязкой среде:

$$\eta \approx 0.16 \phi_m \alpha \frac{\rho d v}{[(\phi_m/\phi)^{1/3} - 1][1 - \exp(-v/v_c)]}, \quad (12)$$

где α — коэффициент, зависящий от параметров столкновения частиц; ρ — плотность частиц; v — скорость сближения частиц; $v_c = (9/4)z\eta_0/\rho d$ — величина, отождествляемая с минимальной скоростью сближения, которую необходимо сообщить частицам, чтобы они смогли преодолеть гидродинамическое сопротивление при столкновении.

Для двух предельных режимов течения, при $\phi \rightarrow \phi_m$ получены следующие выражения для вязкости системы:⁵

$$\eta \approx \frac{c_1 \eta_0}{(\phi_m/\phi)^{1/3} - 1} \quad \text{при } v \ll v_c, \quad (13)$$

$$\eta \approx \frac{c_2 \rho d v}{(\phi_m/\phi)^{1/3} - 1} \quad \text{при } v \gg v_c. \quad (14)$$

Здесь $c_1 \approx 0.1$, $c_2 \approx 0.05$.

При столкновениях частиц в первом случае (формула (13)) определяющим является гидродинамический фактор, т.е. вязкость системы обусловлена диссипацией энергии при течении среды в пространстве между частицами. Это характерно для суспензий. Формула (14) справедлива для маловязких сред, когда вязкость системы определяется диссипацией энергии вследствие неупругости частиц при столкновениях, что характерно для порошков. Достоинство уравнения (12) состоит в его универсальности: оно описывает оба рассмотренных предельных режима течения. Формула (13), соответствующая суспензиям, эквивалентна формуле (7), полученной другим способом, — путем сравнения энергии, диссипируемой в единице объема суспензии, с энергией, подводимой к системе при ее сдвиговой деформации. К недостаткам зависимостей (12)–(14) следует отнести лежащее в основе их вывода представление о двухчастичности столкновений, что в случае концентрированных систем едва ли можно признать обоснованным.

2. Структурированные дисперсные системы

Рассмотренные выше реологические модели описывают вязкость неструктурированных систем. Однако известно, что при формировании структуры в дисперсных системах их реологические свойства кардинально меняются.³⁴ Чаще всего для описания реологических свойств структурированных дисперсных систем в условиях их непрерывной сдвиговой деформации используют полную реологическую кривую течения — график зависимости эффективной сдвиговой вязкости от скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ (или напряжения сдвига σ) при условии изотропности разрушения структуры. Впервые полная кривая течения с перепадом вязкости в системе до 8–10 порядков описана в работе³⁵. В этой же работе введены

понятия о «наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры», соответствующей верхнему плато на кривой течения, и о «наименьшей ньютоновской» вязкости предельно разрушенной структуры. Позднее было показано,^{1–3} что об истинном предельном разрушении структуры можно говорить лишь при использовании наряду со сдвиговой деформацией других форм внешнего механического воздействия на систему (например, вибрации), а также лиофилизации поверхности частиц поверхностно-активными веществами.

Для оценки текучести структурированных систем следует ввести некоторые предположения о характере структурирования. Существуют два типа таких предположений и соответствующие им типы моделей структуры дисперсной системы. В моделях первого типа предполагается, что частицы объединяются в непрерывную структуру, при деформации которой сохраняется однородность на расстояниях, намного превышающих диаметр частиц. При этом для описания структуры не используют величины с размерностью длины. В моделях второго типа предполагается, что структура образована агрегатами частиц. Величина, характеризующая неоднородность структуры, как правило, отождествляется с размером агрегатов.⁵

Таким образом, основным методом теоретического исследования структурированных систем является моделирование. Это связано с отсутствием экспериментальных методов, позволяющих всесторонне исследовать структуру дисперсной системы и ее изменение при течении. Существующие методы еще недостаточно разработаны, так что единственными надежными данными о структуре являются результаты реологических экспериментов. Причем построение альтернативных микрореологических моделей — необходимый этап исследования.

В работе²¹ реологические свойства системы соотнесены с характеристиками ее структуры — диаметром сферических агрегатов и расстоянием между их центрами. Принято, что при течении системы агрегаты разрушаются за счет срыва с их поверхностей частиц, пока не установится равновесное при данной скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ состояние, при котором дальнейший срыв частиц невозможен. Пространство между агрегатами заполнено суспензией сорванных с их поверхности частиц. Вязкость этой суспензии равна вязкости полностью дезагрегированной системы сфер с той же концентрацией, т.е. вязкости данной системы при полном разрушении ее структур.

Опираясь на допущения, принятые при выводе уравнений (13), (14), авторы статьи²¹ получили следующее выражение для зависимости вязкости слабоагрегированной суспензии от скорости сдвига:

$$\frac{\eta}{\eta_{\infty}} = \left(\frac{\dot{\epsilon}_c}{\dot{\epsilon}} \right)^{1/2}, \quad (15)$$

где η_{∞} — вязкость при $\dot{\epsilon} \rightarrow \infty$; $\dot{\epsilon}_c = 6.4F/(\eta_{\infty}d^2) = 6.4k'/(\eta_{\infty}d)$ — критическая скорость сдвига $\dot{\epsilon}$, соответствующая полному разрушению агрегатов; F — сила связи между частицами; k' — коэффициент, зависящий от природы поверхностных сил.

Формулу (15) можно применять при скоростях сдвига $\dot{\epsilon}_c(L_1/L_2)^2 \ll \dot{\epsilon} \ll \dot{\epsilon}_c$, где L_1 — среднее расстояние между центрами частиц, L_2 — среднее расстояние между центрами агрегатов. При $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_c(L_1/L_2)^2$ расстояние между поверхностями агрегатов сравнимо с диаметром частиц и данное уравнение применять нельзя. В формулу (15) не входит диаметр агрегатов, а входят лишь параметры с четко определенным физическим смыслом — вязкость полностью разрушенной структуры η_{∞} , которую можно интерпретировать как минимальную вязкость при высоких $\dot{\epsilon}$ до появления дилатан-

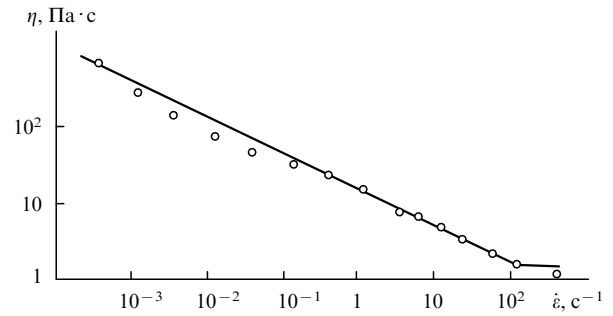


Рис. 3. Расчетная кривая и экспериментальные данные (точки) для вязкости суспензии ПММА в декалине ($\phi = 60.1\%$, $d = 0.47$ мкм, $\eta_0 = 2.8$ мПа·с при $T = 293$ К).²¹

сии, и коэффициент k' . Он выражается через величины константы Гамакера A (см.^{36,37}) и расстояния между поверхностями частиц. Поэтому, зная A , можно определить вид реологической кривой. Если же значение A неизвестно, можно, измерив η_{∞} и $\dot{\epsilon}_c$, судить о порядке величины A в данной системе.

Несмотря на хорошее соответствие экспериментальных данных и результатов расчета по уравнению (15) для монодисперсной суспензии частиц ПММА в декалине (рис. 3), применимость этого уравнения сильно ограничена. Зависимость вязкости суспензии от скорости сдвига вида

$$\eta \sim \dot{\epsilon}^{-1/2}$$

действительно хорошо описывает область промежуточных градиентов для модельной системы, рассмотренной в работе²¹. Однако для многих других систем, даже если искать зависимость при промежуточных градиентах в виде

$$\eta \sim \dot{\epsilon}^{-n},$$

величина n может варьировать в интервале от $1/2$ до 1 .³⁸ Кроме того, при малых $\dot{\epsilon}$ зависимость $\eta(\dot{\epsilon})$ обычно становится более резкой, в том числе для модельной системы, описанной в работе²¹. Способ обобщения уравнения (15), в соответствии с которым n может принимать значения $> 1/2$, а также связь n со структурными характеристиками рассмотрены в работе³⁸. Авторы считают возможным объединение агрегатов в образования высшего порядка — суперагрегаты. Движение суперагрегатов рассматривают в неньютоновской среде, роль которой играет неагрегированная суспензия, а вязкость определяют по формуле (15). При таких предположениях получено следующее выражение для вязкости сильноагрегированной суспензии:

$$\frac{\eta}{\eta_{\infty}} = B\left(\frac{3k+1}{2k}, \frac{3-k}{2k}\right) \frac{3 \cdot 2^{1/k} (2+k)^{1/k}}{4} \cdot \left[\frac{p \dot{\epsilon}_c^{2(k+1)/(3-k)}}{(2+k)^{1/k} 2^{1/k} \eta_{\infty} \dot{\epsilon}^{(k+1)/(3-k)}} \cdot \frac{1}{B((k+1)/2k, (3+k)/2k)} \right]^{(3-k)/(3+k)}. \quad (16)$$

Здесь $B(\dots, \dots)$ — β -функция, $k = 1/(1-n)$, p — прочность суперагрегатов.

В частности, при $n = 0$, $k = 1$ формулу (16) можно представить в виде уравнения (15).

При концентрациях $\phi < 60\%$ реологические кривые, построенные с учетом представлений об агрегатном меха-

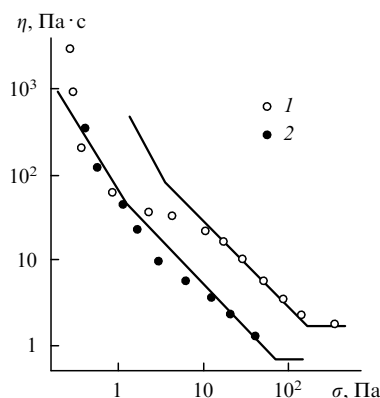


Рис. 4. Зависимости эффективной вязкости η от напряжения сдвига для суспензии ПММА в декалине при $\phi = 60.1$ (1) и 59.5% (2).³⁸

низме, хорошо соответствуют экспериментальным данным во всем диапазоне изменения напряжения сдвига σ (рис. 4). Однако при $\phi > 60\%$ и низких σ наблюдается существенное отклонение от этой зависимости — на кривой появляется область «плато», что можно связать с разрывом сплошности. Подробный анализ причин этого явления и возможных вариантов его проявления как для строго охарактеризованных дисперсных систем, так и для систем, образованных полидисперсными (в ряде случаев анизометричными) частицами дисперсных фаз в жидких средах, проведен в работах^{39,40}. Условия, определяющие возможность разрывов сплошности при деформации концентрированных дисперсных систем, сформулированы в работе⁴¹.

В реальных системах с неоднородной упаковкой частиц в квазикристаллической решетке существуют скопления вакансий, т.е. полостей, свободных от дисперсных частиц. Подобно тому, как это имеет место в кристаллических телах, такие полости могут при наложении на систему напряжения сдвига перерасти в разрывы сплошности (трещины). Возможность увеличения полости определяется соотношением времен релаксации следующих процессов, протекающих вблизи этой полости при деформации системы:⁴¹

высвобождения упругой энергии при развитии разрыва сплошности

$$\tau_1 \sim l \frac{(\rho G)^{1/2}}{\sigma};$$

образования новой поверхности в результате развития макроскопической «трещины»

$$\tau_2 \sim l \left(\rho \frac{l}{\gamma} \right)^{1/2};$$

переноса вещества в зону разрыва в результате дрейфа вакансий

$$\tau_3 \sim \frac{l}{a} \sqrt{\frac{m\Delta^2}{U_0}} \exp\left(\frac{U_0}{k_B T}\right) \cdot \left[\sqrt{1 + \frac{m\Delta^2}{U_0} \left(\frac{\eta_0}{\rho a h}\right)^2} - \sqrt{\frac{m\Delta^2}{U_0} \frac{\eta_0}{\rho a h}} \right]^{-1} \cdot \left[\exp\left(\frac{\sigma a^2 \Delta}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\sigma a^3}{k_B T}\right) \right]^{-1}.$$

Здесь l — линейный размер полости в квазикристаллической решетке, $G \sim F/\Delta a$ — модуль сдвига, ρ — плотность твердой

фазы, $\gamma \sim U_0/a^2 \sim F\Delta/a^2$ — удельная поверхностная энергия, a — период квазикристаллической решетки, Δ и U_0 — соответственно полуширина и глубина потенциальной ямы, h — расстояние между поверхностями частиц, m — масса частиц.

Выражения для времен релаксации первых двух процессов получены исходя из размерностей физических величин, последнее выражение найдено на основе дырочных теорий Френкеля и Эйринга в предположении аналогии движения дисперсных частиц и молекул жидкости.

Развитие разрыва сплошности происходит, если время релаксации процесса высвобождения упругой энергии (τ_1) меньше времен релаксации процессов, способных помешать разрыву (τ_2 и τ_3), т.е. при условии⁴¹

$$\frac{1}{\tau_1} \gg \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3} \quad (17)$$

или

$$\sigma \gg \frac{F_c}{a^2} \sqrt{\frac{a}{l}} + G \left[\exp\left(\frac{\sigma a^2 \Delta}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\sigma a^3}{k_B T}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \cdot \left[\sqrt{1 + \frac{m\Delta^2}{U_0} \left(\frac{\eta_0}{\rho a h}\right)^2} - \sqrt{\frac{m\Delta^2}{U_0} \frac{\eta_0}{\rho a h}} \right].$$

Данное условие выполняется при

$$\sigma_1 \ll \sigma \ll \sigma_2, \quad (18)$$

где σ_1 и σ_2 определяются из уравнений

$$\sigma_1 \sim p_h \left(\frac{a}{l}\right)^{1/2}, \quad (19)$$

$$\sigma_2 \sim p_h - \frac{k_B T}{a^2 \Delta}. \quad (20)$$

$$\cdot \ln \left\{ \frac{G}{\sigma_2} \left[\sqrt{1 + \frac{m\Delta^2}{U_0} \left(\frac{\eta_0}{\rho a h}\right)^2} - \sqrt{\frac{m\Delta^2}{U_0} \frac{\eta_0}{\rho a h}} \right] \right\}.$$

где $p_h \sim F/a^2$ — прочность идеальной (однородной) структуры.

Развитие разрыва сплошности в результате деформации системы происходит лишь при значениях σ , соответствующих интервалу (18), если до начала деформации упаковка частиц была неоднородной. При меньших и больших напряжениях сдвига имеет место однородное вязкое течение. Неоднородности структуры (участки с более плотной упаковкой) играют роль зародышей разрывов сплошности. Результаты расчетов значений σ_1 и σ_2 , проведенные по уравнениям (19), (20),⁴¹ удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Ряд моделей структурированных систем основан на теории вязкости Эйринга. Эта теория использована для вывода уравнения вязкости флокулированных коллоидных дисперсий⁴²

$$\eta = (\eta_1 - \eta_\infty) \frac{[\text{sh}(\beta \dot{\epsilon})]^{-1}}{\beta \dot{\epsilon}} + \eta_\infty, \quad (21)$$

где η_1 и η_∞ — предельные значения вязкости суспензии при $\dot{\epsilon} \rightarrow 0$ и $\dot{\epsilon} \rightarrow \infty$ соответственно;

$$\beta = k \frac{d^2}{D} \left(\frac{U}{k_B T} \right)^{-1} \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right),$$

k — коэффициент пропорциональности, зависящий от свойств структуры; U — энергия активации (потенциальный барьер сдвигу частиц).

Расчеты U в предположении фиксации частиц в узлах объемноцентрированной кубической решетки проведены Чураевым.⁴³ Был рассмотрен переход выделенной частицы А в вакантное положение В через потенциальный барьер, обусловленный ее взаимодействием с соседними частицами. Потенциальный барьер рассчитан путем суммирования энергий парных взаимодействий частицы А с ее ближайшими соседями. В результате были определены силы, действующие на перемещаемую частицу, с учетом вязкого сопротивления прослоек жидкости между частицами. С использованием найденных значений скорости перемещения частицы А получена зависимость скорости деформации от времени, близкая к зависимости, найденной в рамках известной реологической модели Кельвина с переменной вязкостью. С помощью предложенных методов расчета предпринята попытка установить функциональную связь между потенциальными кривыми парного взаимодействия частиц в дисперсной системе, с одной стороны, и ее структурно-механическими свойствами — с другой, причем появилась возможность проследить изменение структурно-реологических параметров дисперсии при изменении концентрации электролита, поверхностного заряда и гидрофильности поверхности частиц, адсорбции на них ПАВ и полимеров. В качестве недостатка подхода, предложенного в работе⁴³, следует отметить возможность лишь качественного прогноза свойств дисперсии.

В модели, предложенной Огавой с соавт.,⁴⁴ напряжение сдвига σ в коллоидных суспензиях раскладывается на две составляющие: вязкое напряжение и напряжение, связанное с взаимодействием частиц. Первое слагаемое определяется с помощью уравнения Дохерти – Кригера (4). Второе зависит от межчастичного потенциала и получено на основе представлений об активационных процессах. С учетом сказанного уравнение для относительной вязкости можно представить в виде

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-2.5\varphi_m} + c_1 \varphi \exp\left(\frac{U}{k_B T} - \frac{c_2 d^3 \sigma}{\varphi k_B T}\right), \quad (22)$$

где c_1 и c_2 — численные константы (теоретически равные $\pi/6$). Высота энергетического барьера U принимается пропорциональной парному потенциалу частиц, взятому на среднем расстоянии между ними. Значение φ_m выбирают таким, чтобы обеспечить согласие с экспериментальными данными при $\eta_\infty = \eta(\sigma \rightarrow \infty)$ для суспензии твердых сфер.^{29, 45} В пределе $\sigma \rightarrow 0$ уравнение (22) совпадает с уравнением, соответствующим модели, предложенной в работе⁴⁶. Однако авторы этой работы рассматривали U как разность значений суммарных потенциалов для частиц в начальном и конечном положениях. Расчет потенциалов проведен с учетом ближайших соседей в предположении гранецентрированной кубической решетки.

В случае сильного отталкивания частиц предел текучести описывают соотношением⁴⁴

$$\sigma_y = \frac{\varphi U}{c_1 d^3}. \quad (23)$$

Данное соотношение эквивалентно выражению для σ_y , приведенному в работе⁴⁷. Показано, что с помощью модели эффективной среды уравнение (23) можно легко получить, если принять $c_1 = 1/3$, а не $\pi/6$. Для систем со значительным притяжением частиц предложено несколько выражений, связывающих предел текучести с энергией, необходимой для разрушения агрегатов. Подробный обзор таких моделей приведен в работе⁴⁸.

В работе⁴⁹ обсужден другой класс моделей, описывающих вязкость структурированных суспензий. Эти модели

основаны на подходе, который включает такую последовательность действий:

— вводят некую переменную S , характеризующую структуру;

— записывают уравнение изменения S под действием сил, разрушающих микроструктуру (сил вязкого трения в сдвиговом потоке) и стремящихся восстановить начальное состояние (броуновские и дисперсионные силы);

— выводят зависимость вязкости от S .

Рассмотрим одно из возможных определений структурной переменной и ее связь с вязкостью суспензии.^{50, 51} Дисперсии представляют в виде смеси взвешенных в жидкости индивидуальных частиц и групп частиц (структурных единиц, агрегатов). Частицы, составляющие структурную единицу, движутся вместе в виде жесткого кластера, перемещая с собой иммобилизованную в нем жидкость. Таким образом, снижение с ростом скорости сдвига вязкости рассматривается как результат стремительного разрушения структурных единиц, что сопровождается увеличением как концентрации индивидуальных частиц, так и объема свободной жидкости. Возрастание вязкости, наоборот, связывается с образованием в сдвиговом потоке новых структурных единиц. Тип взаимодействия частиц сильно влияет на характеристики структурных единиц (размер, форму, возможность возникновения или разрушения в сдвиговом потоке). В случае преобладания сил притяжения частиц структурные единицы могут представлять собой хлопья, агрегаты или кластеры агрегатов. В некоторых системах малые агрегаты настолько прочно связаны, что сдвиговые силы не в состоянии их разрушить, поэтому такие агрегаты можно рассматривать как индивидуальные частицы.⁵² При слабом взаимодействии структурные единицы представляют собой просто группы частиц в суспензии более или менее свободных индивидуальных частиц.

Обозначив через φ_s и $\varphi_p = \varphi - \varphi_s$ объемные доли соответственно структурных единиц и индивидуальных частиц, структурную переменную можно задать в виде отношения⁵⁰ $S = \varphi_s/\varphi$. Эффективная объемная доля дисперсной фазы равна

$$\varphi_{ef} = \frac{\varphi_s}{\varphi} + \varphi_p = \varphi(1 + CS),$$

где $C = 1/\varphi - 1$ — фактор компактности.

Уравнение, задающее изменение S во времени, можно записать следующим образом:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{\tau_1}(S_1 - S) - \frac{1}{\tau_2}(S - S_\infty), \quad (24)$$

где τ_1, τ_2 — характеристические времена релаксации броуновских и гидродинамических сил соответственно; S_1 и S_∞ — предельные значения переменной S при $\sigma \rightarrow 0$ и $\sigma \rightarrow \infty$. В условиях динамического равновесия переменная S достигает некоторого стационарного значения. В этом случае

$$\frac{S_1 - S}{S - S_\infty} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \theta,$$

где θ — кинетическое отношение. Для разбавленных суспензий твердых сфер время $\tau_1 \sim d^2/D$, что соответствует времени диффузии частицы на расстояние, сопоставимое с ее размером. Характеристическое время гидродинамического взаимодействия при сдвиговом течении τ_2 по порядку величины близко к $\dot{\epsilon}^{-1}$. Следовательно, в разбавленных системах величина θ равна числу Пекле $Pe = d^2 \dot{\epsilon}/D$, которое можно рассматривать как отношение работы сил вязкого трения к энергии теплового движения частиц. Для концентрированных суспензий диффузионное перемещение частиц сильно

затруднено и вместо вязкости среды в выражения для характеристических времен подставляют вязкость суспензии. Тогда

$$\theta \sim \frac{\sigma d^3}{k_B T}.$$

Приняв $\theta = \sigma/\sigma_c$, критическое напряжение сдвига можно определить как

$$\sigma_c = \frac{k_B T}{d^3}.$$

Это отношение представляет собой известную поправку Кригера (на броуновское движение) для коллоидных суспензий.¹²

Наконец, последним шагом является установление с помощью структурной переменной зависимости между вязкостью и напряжением сдвига. В работе⁵⁰ получено следующее уравнение, описывающее неньютоновское поведение суспензии в условиях сдвига:

$$\eta(\sigma) = \eta_\infty \left(\frac{1 + \sigma/\sigma_c}{R_r + \sigma/\sigma_c} \right)^2. \quad (25)$$

Здесь реологический индекс R_r выражается формулой

$$R_r = \frac{1 - \varphi/\varphi_1}{1 - \varphi/\varphi_\infty} = \begin{cases} (\eta_\infty/\eta_1)^{1/2} & \text{при } \varphi < \varphi_1 \\ -\sigma_y/\sigma_c & \text{при } \varphi \geq \varphi_1 \end{cases}, \quad (26)$$

где

$$\varphi_1 = \frac{\varphi_m}{1 + CS_1},$$

$$\varphi_\infty = \frac{\varphi_m}{1 + CS_\infty}.$$

При $\varphi < \varphi_1$ расчетная зависимость $\eta(\sigma)$ представляет кривую, включающую два участка, соответствующих ньютоновской вязкости при малых и больших значениях напряжения сдвига, и переходный между ними участок, на котором происходит снижение вязкости. По мере увеличения концентрации φ и ее приближения к значению φ_1 плато, соответствующее низким напряжениям сдвига, исчезает, т.е. формируется предел текучести σ_y . При $\varphi > \varphi_1$ система проявляет пластические свойства.⁵³ Кроме того, при $R_r > 1$ модель может отражать дилатантные свойства суспензии.^{54, 55}

Рассмотрим дифференциальный метод, применяющийся для вычисления эффективных свойств дисперсных систем. Суть его состоит в следующем. В систему небольшими порциями добавляют дисперсную фазу. При этом на каждом шаге эффективные свойства дисперсной системы вычисляют с использованием эффективных свойств системы, найденных на предыдущем шаге. На нулевом шаге дисперсная система не содержит дисперсной фазы и целиком состоит из дисперсионной среды. Таким образом, на каждом шаге эффективные коэффициенты определяют при помощи линейного приближения, которое получено из решения задачи при малой концентрации дисперсной фазы. Указанный подход позволяет найти дифференциальное уравнение или систему связанных дифференциальных уравнений, описывающих зависимость искомых характеристик от концентрации дисперсной фазы. Решив систему дифференциальных уравнений, находят эффективные константы дисперсной системы. Авторы работ^{56, 57} использовали данный метод для вычисления эффективных характеристик пористых сред, в частности для нахождения вязкости разбавленной суспензии, содержащей пористые частицы.

Пористая частица моделируется системой из N сферических непроницаемых для жидкости частиц с заданной плотностью упаковки. Предполагается, что внутри пористой

частицы течение жидкости подчиняется уравнениям Бринкмана

$$\nabla p = \eta \Delta \mathbf{u} - K \mathbf{u},$$

где p — давление; $\mathbf{u}$ — вектор скорости движения жидкости; η , K — соответственно вязкость и коэффициент сопротивления пористой среды.

Решение данного уравнения дает следующие дифференциальные уравнения для эффективной вязкости суспензии и коэффициента сопротивления:⁵⁷

$$\frac{d\eta}{d\varphi} = \frac{5}{2} \frac{\eta}{1 - \varphi}, \quad \frac{dK}{d\varphi} = \frac{9\pi}{2R^2} \frac{\eta}{1 - \varphi}.$$

Граничные условия: $\varphi = 0$, $\eta = \eta_0$, $K = K_0$, где R — радиус пористых частиц; η_0 , K_0 — вязкость и коэффициент сопротивления бринкмановской жидкости, не содержащей дополнительных включений.

Система данных дифференциальных уравнений имеет следующее решение:

$$\eta = \eta_0(1 - \varphi)^{-5/2}, \quad K = K_0 + \frac{9}{7} \frac{\pi \eta_0}{R^2} [(1 - \varphi)^{-5/2} - 1].$$

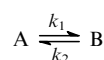
Полученные формулы определяют зависимость эффективной вязкости суспензии и коэффициента сопротивления течению с учетом проницаемости частиц для дисперсионной среды.

Важный класс реологических моделей составляют модели, основанные на анализе процессов возникновения и разрыва связей между частицами. Поскольку эти модели описываются кинетическими уравнениями, характеризующими изменение числа связей, их называют кинетическими. Наиболее известная модель такого рода предложена в работе⁵⁸. Кинетическое уравнение для данной модели имеет вид

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_1 N_1^n + k_2 N_2^m, \quad (27)$$

где N_1 и N_2 — соответственно концентрации неразрушенных и разрушенных связей; k_1 , k_2 , n , m — константы, характеризующие скорость разрушения и восстановления структуры.

Аналогичная модель предложена Столиным с соавт.,⁵⁹ который принял реологическую систему состоящей из структур А и В, а процессы разрушения и восстановления структуры уподобил прямой и обратной химическим реакциям



Константы k_1 , k_2 по смыслу близки аналогичным величинам в уравнении (27). Их зависимость от скорости сдвига учитывали, исходя из следующих положений.

1. Увеличение интенсивности деформаций приводит к более сильному изменению структуры (вплоть до ее разрушения).

2. Заметные структурные изменения происходят после упругого деформирования (развития высокоэластичных деформаций).

Принимается, что

$$k_1 = k_{10} \exp\left(\frac{\omega}{2k_B T}\right),$$

$$k_2 = k_{20} \exp\left(-\frac{\omega}{2k_B T}\right),$$

где $\omega = (G/\tau)\dot{\epsilon}^2$ — энергия, накопленная за время упругого деформирования τ .

Уравнение, связывающее безразмерные величины напряжения $\bar{\sigma}$ и скорости сдвига $\bar{\dot{\epsilon}}$, получено в виде⁵⁹

$$\bar{\sigma} = \frac{\bar{\varepsilon}(1 + \kappa \exp \bar{\varepsilon}^2)}{\lambda + \kappa \exp \bar{\varepsilon}^2} \quad (28)$$

Здесь $\bar{\sigma} = F_A \alpha^{1/2}$, $\alpha = G/\tau$, $\bar{\varepsilon} = \alpha^{1/2} \dot{\varepsilon}$, $\kappa = k_{10}/k_{20}$, $\lambda = F_A/F_B$, F_A и F_B — текучести структур А и В соответственно.

Таким образом, в кинетических моделях вязкость системы связывают с концентрациями неразрушенных и разрушенных структур (связей) и ее можно оценить на основе соответствующих кинетических уравнений.

Уравнение (28) позволяет описать характерное для тиксотропных структурированных систем явление сверханомалии вязкости — снижение сопротивления деформированию при повышении скорости сдвига на установившихся режимах течения. В этом случае кривая течения (зависимость скорости сдвига от напряжения) представляет собой многозначную функцию, на графике которой можно выделить нижнюю и верхнюю ветви, причем возможны скачкообразные переходы с одной ветви на другую. Экспериментально такая зависимость наблюдалась для различных дисперсных систем и связана с обсуждаемым выше эффектом разрыва сплошности.⁴¹ В то же время следует отметить, что соответствие эксперименту модели Столина не может не облегчаться свободным выбором довольно большого числа независимых параметров.

Кинетическая модель агрегации — фрагментации частиц в гидродинамическом сдвиговом потоке коагулирующей суспензии предложена в работах^{60, 61}. Показано, что в равновесном состоянии, когда скорости присоединения и отрыва частиц от агрегата равны, происходит разделение дисперсной фазы на две фракции: одна состоит из крупных агрегатов, другая — из мелких частиц (первичных частиц и небольших агрегатов). Основной причиной формирования двухфракционной картины авторы считают различие механизмов (броуновского и градиентного) роста мелких и крупных агрегатов. Частицы мелкой и крупной фракций характеризуются в модели непрерывными спектрами масс $f(\mu)$ и $F(m)$ (μ, m — массы частиц соответствующих фракций). Каждая из функций f и F нормирована на число частиц в своей фракции. В соответствии с принятыми допущениями для описания коагуляции мелких частиц и их поглощения агрегатами, а также роста и распада агрегатов предложены следующие кинетические уравнения:

$$\frac{\partial f(\mu)}{\partial t} = \int_0^{\mu/2} \beta(\mu - \mu', \mu') f(\mu - \mu') f(\mu') d\mu' - \quad (29)$$

$$- \int_0^{\infty} \beta(\mu, \mu') f(\mu) f(\mu') d\mu' - \int_0^{\infty} \beta(m, \mu) F(m) f(\mu) dm + \\ + \int_{\mu}^{\infty} \gamma(m - \mu, \mu) F(m) dm,$$

$$\frac{\partial F(m)}{\partial t} = \int_0^{m/2} \beta(m - \mu, \mu) F(m - \mu) f(\mu) d\mu - \quad (30)$$

$$- \int_0^{\infty} \beta(m, \mu) F(m) f(\mu) d\mu + \int_0^{\infty} \gamma(m, \mu) F(m + \mu) d\mu - \\ - \int_{\mu}^{m/2} \gamma(m - \mu, \mu) F(m) d\mu.$$

Здесь $\beta(x, y)$ — ядро коагуляции (удельная скорость объединения частиц x и y в единый агрегат $x + y$); $\gamma(x, y)$ — ядро распада (удельная скорость распада агрегата $x + y$ на две части x и y). Функциональный вид ядер коагуляции и распада

записывается с учетом механизма роста агрегатов в соответствии с подходами, развитыми в работах^{62–65}.

Расчет по модели позволяет проследить изменение со временем спектра частиц дисперсной фазы (рис. 5). Анализ результатов вычислений показал, что эволюция дисперсной фазы включает три этапа: 1) начальный этап: в результате

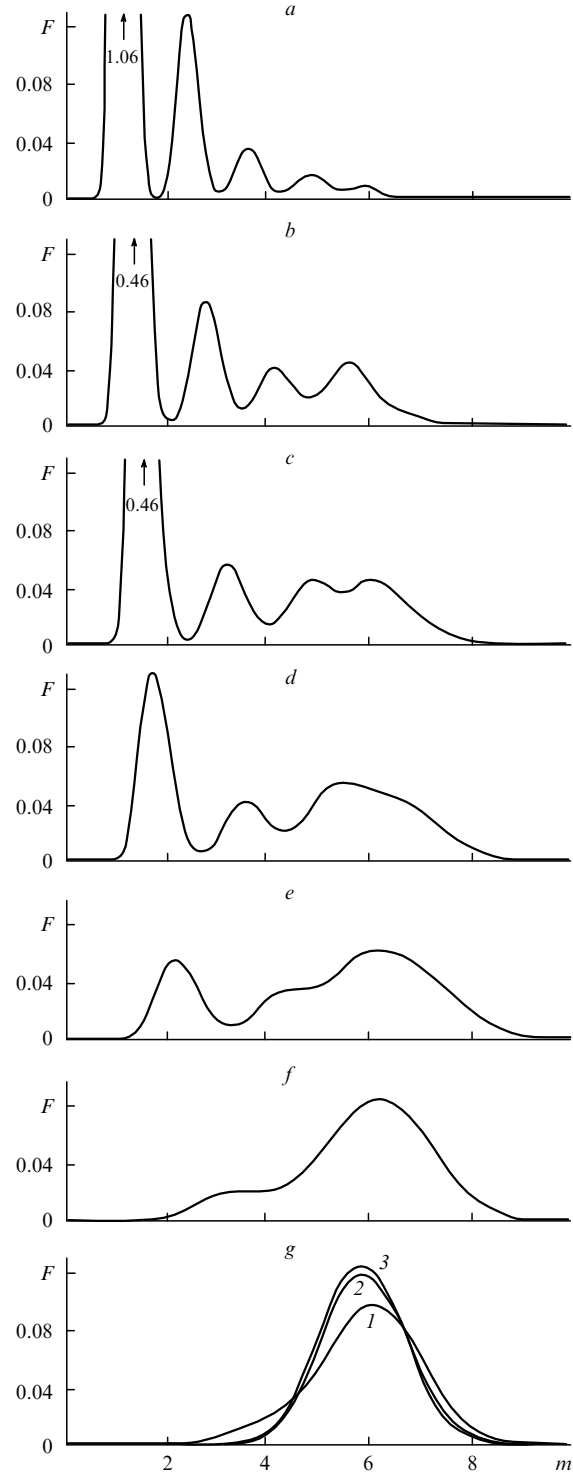


Рис. 5. Изменение плотности распределения крупных агрегатов по массе со временем (t).⁶¹
 $t = 0.1$ (a), 0.2 (b), 0.3 (c), 0.4 (d), 0.6 (e), 1.1 (f), 1.5 (g, кривая 1); 7.0 (g, кривая 2); 3 — гауссовская аппроксимация равновесного распределения.

коагуляции агрегатов крупная фракция дает в спектре несколько мод, которые при слиянии преобразуются в одну результирующую асимметричную моду; 2) промежуточный этап: коагуляция агрегатов продолжается, что приводит к уменьшению асимметрии моды; 3) заключительный этап: агрегаты уже не коагулируют, а идет созревание дисперсной фазы за счет захвата агрегатами частиц мелкой фракции и отрыва фрагментов от агрегатов под действием гидродинамических напряжений.

Расчеты показали также, что в спектре мелкой фракции со временем происходит уменьшение высоты пика и его уширение. Как отметил автор исследований^{60, 61}, в течение всего процесса мелкая и крупная фракции не перекрываются, что является условием применимости двухфракционной модели дисперсной фазы. В данных работах рассмотрены низкоконтентированные дисперсные системы, в которых исключена возможность возникновения структуры, и рассчитана лишь кинетика процесса формирования дисперсной фазы с учетом процессов коагуляции и фрагментации частиц. Предложенную модель, вероятно, можно взять за основу для расчета и реологических характеристик таких систем.

Среди процессов, в значительной степени определяющих реологические свойства дисперсий, следует также назвать захват (иммобилизацию) жидкости агрегатами и частицами. Жидкость может быть иммобилизована как на поверхности частиц, так и внутри агрегатов. Иммобилизованная жидкость не является в полном смысле составляющей жидкой фазы, поскольку связана с частицами. Ее скорее следует рассматривать как некоторое дополнение к твердым частицам, увеличивающее эффективную объемную концентрацию дисперсной фазы

$$\varphi_{\text{ef}} = \varphi + \varphi_s + \varphi_v,$$

где φ_s , φ_v — доля жидкости, иммобилизованной на поверхности частиц и в объеме агрегатов соответственно.

Влияние иммобилизации жидкости на реологические характеристики суспензий обсуждено в работе⁶⁶. Объем иммобилизованной жидкости в значительной мере определяется степенью агрегируемости системы, шероховатостью поверхности частиц, вязкостью жидкости, пористостью агрегатов, их плотностью (рис. 6) и другими факторами. Дезагрегация системы приводит к высвобождению жидкости, заключенной между частицами в агрегате, что влечет за собой уменьшение объема иммобилизованной жидкости (величины φ_{ef}). Однако результатом дальнейшей дезагрега-

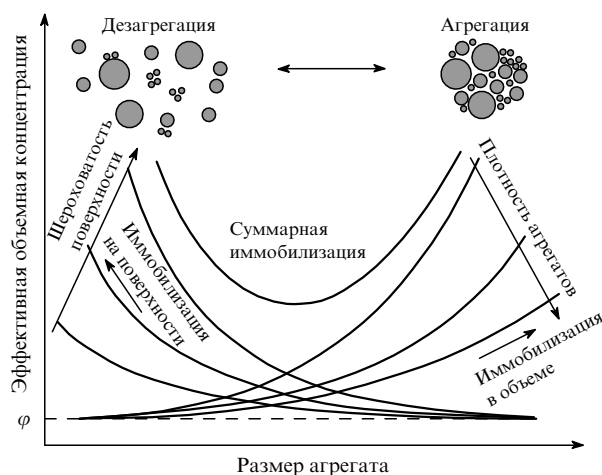


Рис. 6. Степень иммобилизации жидкости на поверхности и в объеме частиц или агрегатов как функция агрегируемости системы.⁶⁶

ции является иммобилизация жидкости на вновь образованной поверхности частиц, приводящая к росту φ_{ef} . Эффективная концентрация φ_{ef} непосредственно влияет на вязкость суспензии. Таким образом, в результате изменения скорости сдвига, приводящего к образованию или распаду агрегатов и захвату или высвобождению жидкости, происходит изменение вязкости системы.

Предложено⁶⁶ следующее выражение для эффективной объемной концентрации:

$$\varphi_{\text{ef}} = \varphi \left\{ 1 + \frac{1 - \varphi_m}{\varphi_m} \left[1 + (\psi - 1) \frac{3}{4} n^{-1/3} \varphi_m^{1/3} \right] \right\}. \quad (31)$$

Здесь $\psi = \Delta V_s / \Delta V_v$ — отношение изменения объемов жидкости, иммобилизованной на поверхности (ΔV_s) и в объеме (ΔV_v) агрегатов, обусловленного агрегацией (деагрегацией) системы; n — число частиц в агрегате. От значения ψ зависит, приведет ли образование агрегатов к снижению вязкости ($\psi > 1$) или к ее возрастанию ($\psi < 1$).

Число частиц в агрегате

$$n = n(0) \left\{ \frac{k_a + k_d \exp[-(k_a + k_d)t]}{k_a + k_d} \right\}, \quad (32)$$

где $n(0)$ — число частиц в начальный момент времени; k_a , k_d — соответственно константы скоростей агрегирования и дезагрегирования.

Зависимости (31), (32) в сочетании с уравнением Дохерти–Кригера (4) предложено⁶⁶ использовать для оценки вязкости суспензии

$$\eta(\varphi, \dot{\epsilon}, t, \delta) = \eta_0 \left[1 - \frac{\varphi_{\text{ef}}(\varphi, \dot{\epsilon}, t, \delta)}{\varphi_m} \right]^{-\alpha(\delta)\varphi_m}. \quad (33)$$

Дополнительный параметр δ учитывает влияние ориентации несферических частиц при их движении в потоке.

Сравнение результатов расчета по уравнению (33) с экспериментальными данными показало, что модель дает заниженные значения вязкости (рис. 7). Вероятно, это можно связать с тем, что в модели не учитывается такой фактор,

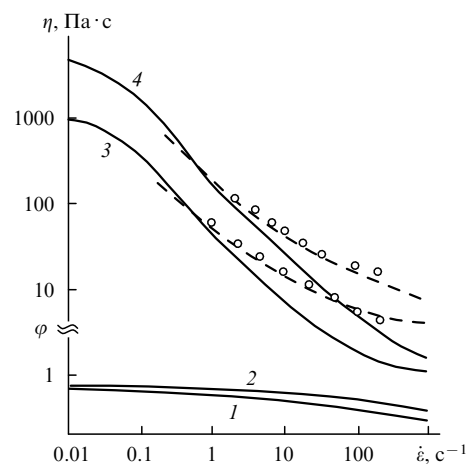


Рис. 7. Расчетные (сплошные кривые) и экспериментальные (точки) зависимости сдвиговой вязкости дисперсии сахара в силиконовом масле.⁶⁶

Пунктирными линиями показаны результаты аппроксимации экспериментальных точек многочленами.

1 — φ_{ef} при $n_0 = 1000$; 2 — φ_{ef} при $n_0 = 5000$; 3 — η при $n_0 = 1000$; 4 — η при $n_0 = 5000$; (n_0 — число частиц в агрегате в отсутствие сдвига).

как образование микроструктуры, влияющей на вязкость дисперсных систем.

Описание микрореологии малоконцентрированных коллоидных гелей с фрактальной структурой приведено в серии публикаций^{67–74}. Если приложенное напряжение сдвига к таким гелям мало, они обнаруживают «твердоподобные» свойства — большую вязкость и наличие модуля упругости на низких частотах. Если напряжение превышает пороговое значение, вязкость и в некоторых случаях модуль скачком падают на порядки величин и система проявляет «жидкоподобные» свойства. Объяснение природы твердо- и жидкоподобного состояний предложено в работах^{67,68}. Принято, что при напряжениях, больших порогового значения ($\sigma > \sigma_c$), структура отвечает состоянию контактирующих, но не связанных в сетку фрактальных агрегатов, и система проявляет жидкоподобные свойства. При $\sigma < \sigma_c$ система является гелем, т.е. состоит из связанных в сетку агрегатов, и проявляет твердоподобные свойства.

Для твердоподобного состояния вязкость предложено^{67,73} оценивать по формуле

$$\eta_s \cong \alpha G_0 \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) c^{(3+2f_r)/(3-f_a)}. \quad (34)$$

Здесь $\alpha < 1$ — коэффициент, учитывающий уменьшение модуля сдвига в прослойках между частицами; G_0 — модуль сдвига материала коллоидных частиц; τ_0 — период тепловых колебаний пары связанных частиц; E — энергия связи частиц; c — объемная концентрация частиц в системе $c = c_N d^3$ (c_N — численная концентрация коллоидных частиц); f_r — фрактальная размерность недублированных связей в скелете агрегата; f_a — фрактальная размерность агрегатов.

Вязкость геля в жидкоподобном состоянии

$$\eta_f \cong B \pi \eta_0, \quad (35)$$

где $B > 1$ — коэффициент, учитывающий несферичность агрегата.

Критическое (пороговое) напряжение

$$\sigma_c = K \frac{p_c E}{\xi^3}, \quad (36)$$

где $K \approx 1$ — коэффициент; p_c — критическое значение доли разорванных связей — величина, полученная на основе перколяционных представлений, для трехмерных задач $p_c \approx 0.6–0.8$; ξ — линейный размер агрегата.

В работе⁶⁷ сделан вывод, что при $\sigma = \sigma_c$ система не является однородной, а расслаивается на две фазы, характеризующиеся вязкостями η_s , η_f и скоростями сдвига σ_c/η_s , σ_c/η_f . Скорость сдвига меняется по высоте ступенчато — на участках, соответствующих твердообразным слоям, ее значение ниже среднего, в зазоре между слоями — выше.⁷⁴

Возможность сосуществования слоев твердоподобного и жидкоподобного типов при сдвиговом течении малоконцентрированных коллоидных гелей подробно рассмотрена в публикациях^{72,74}. В них указано, что в сдвиговом потоке сосуществованием слоев в интервале скоростей сдвига $\sigma_c/\eta_s \leq \dot{\epsilon} \leq \sigma_c/\eta_f$ обусловлена минимальная скорость диссипации энергии, т.е. наличие таких слоев энергетически выгодно. При этом доля сечения, перпендикулярного потоку образца, занятая жидкоподобными слоями, определяется отношением

$$\varphi_f = \frac{\dot{\epsilon}/\sigma_c - 1/\eta_s}{1/\eta_f - 1/\eta_s}. \quad (37)$$

Идея о сосуществовании твердо- и жидкоподобной фаз перенесена на гели, находящиеся в состоянии периодической деформации сдвига.⁶⁸ В работе⁷¹ теоретические представления о структуре малоконцентрированных гелей использо-

ваны для описания состояния таких гелей в условиях деформации сжатия. В частности, отмечено, что при сжатии может иметь место эффект соприкосновения и «склеивания» ветвей (образованных частицами), прикрепленных к скелетам фрактальных ячеек, с одной стороны, и разрыв наиболее нагруженных ветвей — с другой.

В работе⁶⁹ сформулирован критерий, позволяющий по параметрам разбавленной коллоидной системы, в которой происходит быстрая коагуляция частиц и образуются неравновесные агрегаты с фрактальной структурой, предсказывать, могут ли агрегаты заполнять объем системы и образовывать гель. Если образования геля не происходит, агрегаты заполняют малую долю объема системы и их средние размеры со временем практически не меняются вследствие того, что агрегация компенсируется фрагментацией агрегатов, — вариант стационарного состояния. Объемную концентрацию частиц в системе полагали малой, а агрегаты считали состоящими из большого числа частиц. За основу брали скейлинговое решение уравнений Смолуховского для больших стационарных агрегатов, полученное в работе⁷⁵. Уравнения Смолуховского учитывают только парные столкновения агрегатов и оказываются приближенными, когда доля объема, занимаемая агрегатами φ_a , становится велика.

В случае образования стационарных фрактальных агрегатов их характеристики описывают следующими выражениями:

средневесовая масса агрегатов

$$M \cong \left(c_N \frac{k}{f}\right)^{1/(2+\beta-\alpha)}; \quad (38)$$

средний размер агрегата

$$R \cong d M^{1/f_a} \cong d (c_N An)^{(1/f_a)/(2+\beta-\alpha)}; \quad (39)$$

число агрегатов в единице объема

$$n \cong \frac{c_N}{M} \cong d^{-3} c (c_N An)^{-1/(2+\beta-\alpha)}; \quad (40)$$

доля объема, занятая агрегатами

$$\varphi_a \cong n R^3 \cong c (c_N An)^{(1/f_a)/(2+\beta-\alpha)}; \quad (41)$$

время установления стационарного состояния

$$\tau \cong \frac{d^3}{ck} (c_N An)^{(1-\alpha)/(2+\beta-\alpha)} \cong \frac{1}{f} (c_N An)^{-(1+\beta)/(2+\beta-\alpha)}. \quad (42)$$

Здесь k , f — соответственно константа коагуляции и фрагментации; α , β — показатели однородности при коагуляции и фрагментации соответственно; d — размер частицы; f_a — фрактальная размерность агрегатов; $An = d^{-3} k/f$ — безразмерный параметр, характеризующий способность системы к агрегации.

В случае быстрой броуновской агрегации в отсутствие циклов (замкнутых участков) в структуре фрактальных агрегатов показатели α и β равны нулю. Тогда, приняв $D = 2$, из уравнения (41) получим критерий существования геля в виде условия $\varphi_a \cong 1$ (агрегаты заполняют весь объем).

$$c^{5/4} (An)^{1/4} \cong 1. \quad (43)$$

Область значений параметров c и An , при которых реализуется стационарное состояние несвязанных агрегатов, показана на рис. 8. Эта область ограничена средневесовой массой агрегатов $10^2 < M < 10^6$. Требование больших масс агрега-

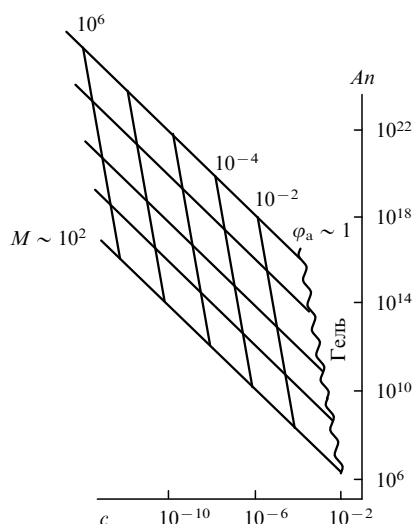


Рис. 8. Область реализации состояния стационарных агрегатов (без циклов) в координатах объемная концентрация частиц — агрегационная способность системы.⁶⁹ Область ограничена прямыми $M = 10^2$ и 10^6 . Справа от волнистой линии — область реализации геля.

тов связано с тем, что лишь в этом случае использование фрактальных представлений имеет смысл. Однако реальные фрактальные агрегаты не могут иметь массу, значительно большую 10^6 , так как их структура будет существенно деформироваться под действием гравитации и тепловых флуктуаций. Волнистая линия на рисунке отвечает границе образования геля $\varphi_a \sim 1$.

Следует отметить, что при $\varphi_a \sim 1$ агрегаты занимают практически весь объем системы. В этом случае гелеобразование уже не вызывает сомнений, в то же время оно вполне возможно и при более низких концентрациях. О приближенности сформулированного критерия говорит также то, что лежащее в основе его вывода уравнение Смолуховского, как отмечено выше, справедливо лишь при низких значениях φ_a .

3. Динамика суспензий при вибрационном воздействии в присутствии добавок поверхностно-активных веществ

Понижение вязкости дисперсных систем (повышение их текучести) — одно из основных условий оптимизации многих гетерогенных химико-технологических процессов. Особенно актуальна эта задача для высокодисперсных систем с большой концентрацией твердой фазы, которые используют во многих практически важных производствах. Снижения вязкости можно достичь, увеличив скорость сдвига, при этом происходит разрушение коагуляционной структуры. Однако высокая текучесть дисперсных систем может быть обеспечена и при низких скоростях деформации, если динамическое состояние создается с применением других форм внешних воздействий на систему, например за счет вибрации, особенно в сочетании с добавками ПАВ.

Результаты вибрационного воздействия во многом аналогичны эффекту броуновского движения, препятствующего формированию из частиц коагуляционной структуры и обеспечивающего таким образом агрегативную устойчивость дисперсной системы. Под действием вибрации структура диспергируется. Поэтому результат воздействия вибрации подобен лиофилизации системы. Но, в отличие от броуновского движения, единственный регулируемый параметр которого — температура — изменяется в пределах порядка

величины, параметры вибрационного воздействия можно изменять на много порядков.

Экспериментальные виброреологические кривые представляют собой графики зависимости эффективной вязкости суспензии от интенсивности вибрации,³⁹ сходные с обычными реологическими кривыми $\eta_{\text{ef}}(\dot{\epsilon})$. Подходы к теоретическому анализу виброреологических кривых рассмотрены в работе⁵.

В соответствии с моделью однородной структуры эффективная вязкость дисперсной системы определяется соотношением⁵

$$\frac{\eta_{\text{ef}}}{\eta_0} \sim \frac{(\xi \tau_i / \tau_f)^{1/2} \exp(U_a / \theta)}{(1 + \tau_f / \tau_i)^{1/2} - (\tau_f / \xi \tau_i)^{1/2}}, \quad (44)$$

где $\xi = h_1 / d$, h_1 — дальность действия поверхностных сил; τ_i , τ_f — характерные времена релаксации инерционного движения частиц и их взаимодействия за счет поверхностных сил; U_a — потенциальная энергия взаимодействия частиц; θ — величина, характеризующая кинетическую энергию хаотического движения частиц.

Для суспензий, рассмотренных в монографии⁵, $\tau_f \gg \tau_i$. В таком случае соотношение (44) принимает простой вид

$$\frac{\eta_{\text{ef}}}{\eta_0} \sim \exp\left(\frac{U_a}{\theta}\right). \quad (45)$$

При использовании выражений (44) и (45) применительно к суспензиям в условиях вибрационного воздействия параметр θ включает наряду с энергией теплового движения частиц энергию, сообщаемую им при вибрации,

$$\theta = k_B T + m(A\omega)^2,$$

где A и ω — амплитуда и частота вибрационного воздействия соответственно.

При достаточно больших значениях θ (высокой интенсивности вибрации) структура распадается на агрегаты. В этом случае при виброреологическом анализе дисперсных систем можно использовать модели агрегированных суспензий.

Выражения для вязкости низкоконцентрированных агрегированных суспензий с фрактальной структурой могут быть получены на основе представлений о седиментационной устойчивости суспензий путем замены ускорения силы тяжести g на ускорение, создаваемое вибрационным воздействием $A\omega^2$. С использованием такого подхода получены следующие выражения для вязкости при вибрации:⁵

в рамках модели среднего поля

$$\frac{\eta_{\text{ef}}}{\eta_0} = \left[1 - \frac{\varphi}{\varphi_m^2} \left(\frac{1.1}{\xi_v} \right)^{\sigma(3-f)/(f-1)} \right]^{-1.5}; \quad (46)$$

при использовании модели смазки

$$\frac{\eta_{\text{ef}}}{\eta_0} = \frac{6.2}{\xi_v} \left(\frac{\varphi}{\varphi_m^2} \right)^{\gamma_1[(3-f)+(f-2)]/(3-f)}. \quad (47)$$

Здесь

$$\xi_v = \frac{2}{9} \frac{|\rho - \rho_0| d A \omega^2}{\sigma_{0v}},$$

σ_{0v} — прочность структуры по отношению к вибровоздействию $\sigma_{0v} = \kappa \sigma_0$, $\kappa \ll 1$; f — фрактальная размерность; σ_0 — прочность структуры в отсутствие вибрации

$$\sigma = \frac{f-1}{(3-f)\gamma_1 + (f-2)} = \frac{f-1}{1+f(1+1/f_r)},$$

$f_r = f/f_c$, f_c — химическая размерность;^{76, 77}

$$\gamma_1 = \frac{2\alpha}{(3-f)(f-1)},$$

α — параметр, зависящий от степени анизотропии кластера, $0 \leq \alpha \leq f-1$.

Вязкость высококонцентрированных суспензий можно оценить по формуле

$$\eta_{\text{ef}} \approx 17\eta_{\text{ext}} \left[\frac{\varphi_m - \varphi}{1 - \varphi_m} \frac{|\rho - \rho_0|RA\omega^2}{\kappa\sigma_0} + \left(\frac{\eta_{\text{ext}}\dot{\epsilon}}{\sigma_0} \right)^{1/2} \right]^{-1}, \quad (48)$$

где

$$\eta_{\text{ext}} \equiv \frac{9}{8} \frac{\eta_0}{(\varphi_m/\varphi_{\text{ext}})^{1/3} - 1},$$

η_{ext} , φ_{ext} — вязкость и концентрация суспензии, заполняющей пространство между агрегатами.

При малых значениях скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ выражение (48) приобретает вид

$$\frac{\eta_{\text{ef}}}{\eta_{\text{ext}}} \approx 17 \frac{1 - \varphi_m}{\varphi_m - \varphi} \frac{\kappa\sigma_0}{|\rho - \rho_0|RA\omega^2}. \quad (49)$$

Влияние модификации поверхности частиц с помощью ПАВ можно учесть, варьируя в уравнениях (44)–(49) значения параметров U_a , h_1 , κ .

Анализ полученных выражений и их сопоставление с экспериментальными данными показал, что зависимость вязкости η_{ef} от интенсивности вибрации $I = A^2\omega^3$ характеризуется наличием двух участков: при малых значениях вязкость вычисляется по формулам (44), (45), при больших — по формулам (48), (49). Этим участкам соответствуют различные механизмы течения — течение с непрерывной структурой (модель однородной структуры) и распад структуры на агрегаты и отдельные частицы (модель конечных агрегатов). В первом случае вязкость экспоненциально снижается с

ростом интенсивности вибрации за счет разрушения однородной структуры, во втором случае зависимость более слабая — степенная, ей соответствует агрегатный механизм разрушения. Поскольку на первом участке вязкость зависит от величины $A\omega$, а на втором — от $A\omega^2$, для разрушения структуры на начальном этапе целесообразно использовать вибрационное воздействие относительно низкой частоты, а для достижения более глубокого разрушения, когда структура распадается на агрегаты, необходимо использовать более высокочастотную вибрацию. С использованием вибрационного воздействия появляется возможность ликвидировать на реологической кривой участок аномально высоких вязкостей при малых скоростях сдвига, в частности обеспечить течение при напряжениях сдвига существенно более низких, чем эффективный предел текучести.

Результаты воздействия ортогональной осцилляции на дисперсную систему (шоколад, $T = 32^\circ\text{C}$), находящуюся в условиях сдвига, представлены на рис. 9.⁷⁸ Измерения проводили на ротационном реометре MCR-500. Данные эксперимента свидетельствуют о значительном снижении вязкости системы в широком интервале скоростей сдвига.

Введение в дисперсную систему ПАВ устраняет лиофильно-лиофобную мозаичность поверхности частиц и способствует снижению вязкости на всех ее участках, при этом общий вид реологической кривой не меняется (рис. 10). При анализе зависимостей, приведенных на рис. 9, 10, замечен эффект вибродилатансии — увеличения вязкости с ростом скорости сдвига при наложении вибрации. Его механизм, связанный с изменением структуры потока, полностью не установлен.

Используя вибрацию наряду со снижением вязкости структурированной суспензии, можно достичь высокой степени однородности деформации за счет «залечивания» разрывов сплошности.⁴¹ Поэтому вибрацию, особенно в сочетании с добавками ПАВ, можно считать универсальным средством регулирования реологических свойств дисперсных систем.

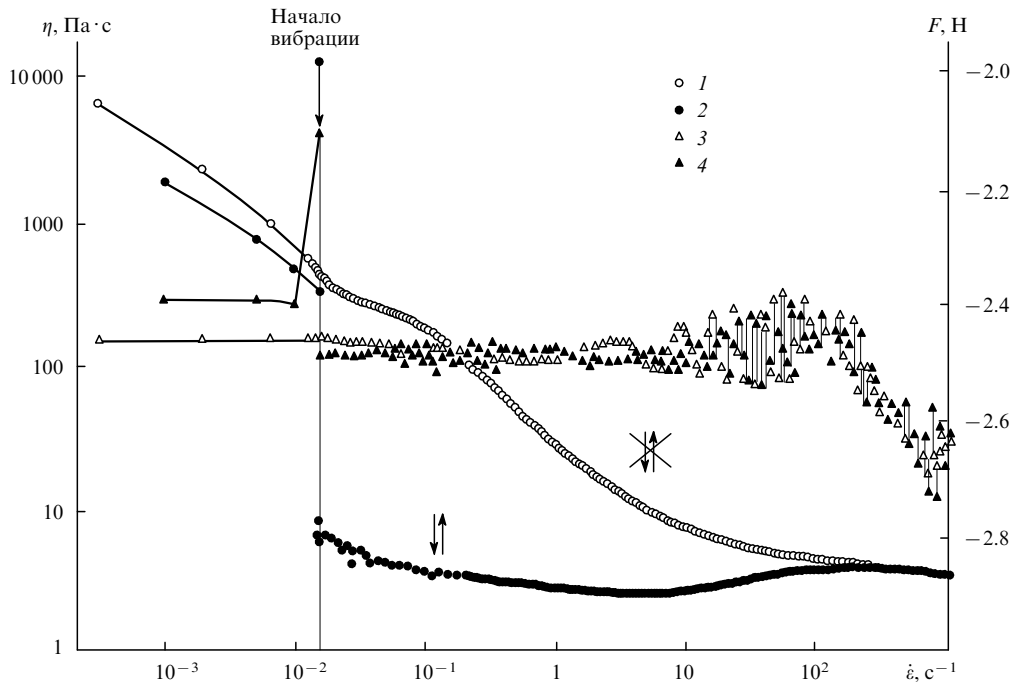


Рис. 9. Изменение сдвиговой вязкости (1, 2) и нормальной силы (3, 4) (шоколад, $T = 32^\circ\text{C}$, ротационный реометр MCR-500) под действием ортогональной осцилляции.⁷⁸

1, 3 — без вибрации; 2, 4 — под действием вибрации ($\nu = 60$ Гц, $A = 0.5$ мм).

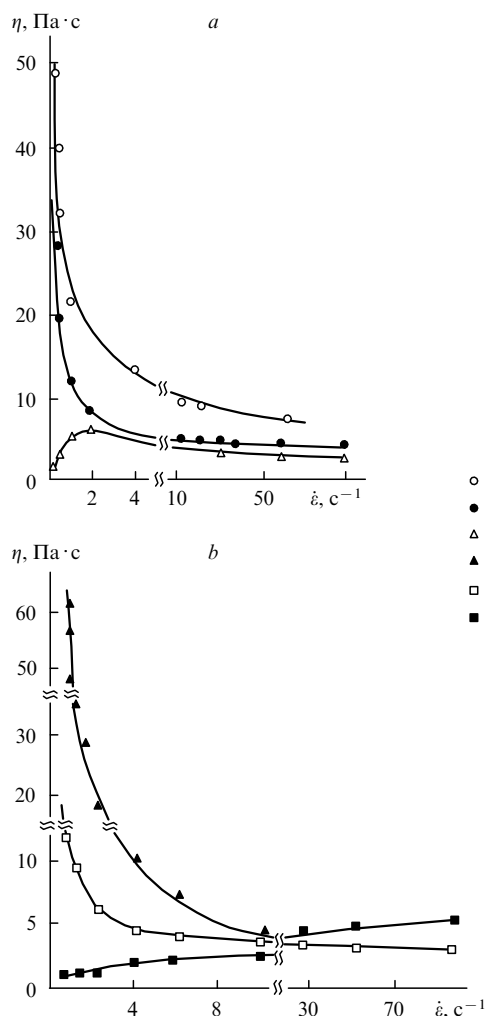


Рис. 10. Изменение реологических кривых образцов водоугольных суспензий под влиянием ПАВ и вибрационного воздействия на основе бурого угля Подмосковского бассейна с $\varphi = 41\%$ (а) и энергетического угля Беловского месторождения с $\varphi = 72.5\%$ (б).³ 1, 4 — без добавки ПАВ; 2 — с добавкой лигносульфоната кальция (0.4%); 3 — то же, что и 2 в сочетании с воздействием вибрации, $\nu = 50$ Гц, $A\omega^2 = 10g$; 5 — с добавкой продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида (1%); 6 — то же, что и 5 в сочетании с воздействием вибрации, $\nu = 50$ Гц, $A\omega^2 = 2.5g$.

Интересный эффект синергизма наблюдается при совместном действии на дисперсную систему различных видов колебаний и ПАВ. В работе⁷⁹ показано, что при сочетании низкочастотной механической вибрации с высокочастотными колебаниями ультразвукового диапазона (60 Гц и 22 кГц соответственно) получают более высокую степень однородности микроструктуры экспериментальных образцов, в качестве которых использовали композиционные материалы на основе эпоксидного связующего. Возможности регулирования свойств дисперсных систем при использовании смесей ПАВ значительно шире, чем при использовании индивидуальных ПАВ. В качестве примера авторами работы⁸⁰ изучены коллоидно-химические свойства водных растворов высоко- и низкомолекулярных ПАВ — проксанола 228 и алкилбензолсульфоната натрия и их смеси в соотношении 1:1. Показано, что поверхностно-активные свойства смеси выражены сильнее, чем каждого из исследованных ПАВ. Агрегативная устойчивость системы также более высока при использовании смеси. Таким образом, при соче-

тании высоко- и низкомолекулярных ПАВ проявляется эффект, не наблюдаемый при использовании каждого из указанных ПАВ в отдельности.

Важное значение имеют проблемы устойчивости структурированной дисперсной системы по отношению к вибрационному воздействию и нахождения условий, при которых разрушение структуры становится возможным. В работе⁸¹ эти проблемы рассмотрены на примере анализа колебаний частицы в потенциальной яме около положения равновесия под действием силы, вызванной осцилляциями среды. Уравнение вынужденных колебаний частицы-осциллятора вблизи положения равновесия имеет вид⁸²

$$\frac{\partial^2 x_{ij}}{\partial t^2} + 2\lambda_i \frac{\partial x_{ij}}{\partial t} + \omega_i^2 x_{ij} = \frac{F_j}{m} \sin \omega t, \quad (50)$$

где x_{ij} — смещение частицы из положения равновесия; значения $i = 1, 2$ соответствуют дальней и ближней коагуляции; $j = 1, 2$ относятся к различным способам расчета силы F_j ; $\lambda_i \sim z\eta_0 r^2/(H_i m)$, z — координационное число, r — радиус частицы, H_i — расстояние дальней и ближней коагуляции, m — масса частицы, ω_i — собственная частота колебаний частицы.

Из уравнения движения (50) найден закон установившихся вынужденных колебаний частицы⁸²

$$x_{ij}(t) = b_{ij} \sin(\omega t + \psi_i),$$

где

$$b_{ij} = \frac{F_j}{m[(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + \lambda_i^2 \omega^2]^{1/2}},$$

ψ_i — разность фаз колебаний частицы и среды.

Частицу можно выбить из потенциальной ямы, воздействуя на нее силой F_j , при выполнении одного из следующих условий:⁸¹

$$b_{ij} \gg H_i, \quad (51)$$

$$mb_{ij}^2 \omega^2 \gg U_i. \quad (52)$$

Если выполняется условие (51), частица будет смещена из положения равновесия на расстояние, превышающее ширину ямы, т.е. выйдет за пределы действия поверхностных сил. Если же выполняется неравенство (52), частица, получив энергию, превышающую глубину ямы U_i , будет двигаться так, как она двигалась бы в отсутствие поверхностных сил, $\omega_i = 0$. В обоих случаях частица избавляется от связей, удерживающих ее в структуре, т.е. происходит разрушение структуры. Детальный анализ конкретного вида условий (51), (52) для различных вариантов оценки силы F_j применительно к положениям дальней и ближней коагуляции проведен в работе⁸¹.

При разрушении структурированных образований, препятствующих высокой текучести дисперсий, важное значение имеют инерционные эффекты в достижении изотропного динамического состояния дисперсных систем твердая фаза/жидкая среда (Т/Ж). При движении в осциллирующей жидкости амплитуда колебаний частицы может не совпадать с амплитудой колебаний среды. Этот эффект тем значительнее, чем больше масса частицы, выше частота осциллирующей жидкости и меньше ее вязкость. Коэффициент пропорциональности β между амплитудами колебаний жидкости (A) и частицы (A_p)

$$A_p = \beta A$$

в установившемся режиме колебаний рассчитывают по формуле⁸³

$$\beta = \frac{\lambda}{(1 + \lambda^2)^{1/2}},$$

где

$$\lambda = \frac{9\eta_0}{\pi d^2 \rho v},$$

v — частота колебаний жидкости в герцах.

Величина β по существу является критерием, по которому можно судить о возможности разрушения структур и агрегатов в суспензии. Структура может разрушаться, если образующие ее частицы характеризуются различными значениями β . Чем больше диапазон изменения β , тем быстрее и эффективнее разрушается структура. Данное условие означает, что при действии вибрации на суспензию твердых сфер могут разрушаться лишь полидисперсные системы с широким интервалом изменения размеров частиц. При вибрации частицы различных масс будут осциллировать с разными амплитудами. Этим обусловлен сдвиг частиц относительно друг друга в структуре, в результате чего она разрушается.

Следует отметить, что A_p — амплитуды свободных (т.е. не взаимодействующих друг с другом) частиц. Значения реальных амплитуд могут быть меньше A_p при наличии взаимодействия частиц. Это означает, что сформулированный критерий указывает лишь на возможность разрушения структурированных образований. Будет ли структура разрушаться на самом деле, зависит от ее прочности, определяемой силами межчастичного взаимодействия. Для преодоления этих сил необходимо, чтобы подводимой в ходе вибрационного воздействия энергии хватило для разрыва коагуляционных контактов (см. соотношения (51), (52)). Иными словами, полученный критерий описывает условия, необходимые, но не достаточные для разрушения структуры дисперсных систем Т/Ж.

Способность структур и агрегатов разрушаться при вибрационном воздействии, безусловно, зависит от степени анизотричности частиц. Форма частиц в значительной мере определяет величину и характер действующих на них гидродинамических сил. При высокой степени анизотричности имеет место не только относительное смещение частиц, но и их более сложное поступательно-вращательное движение, вследствие чего происходит более быстрое разрушение агрегатов.

Известно, что при наличии на поверхности частиц слоя ПАВ агрегативная устойчивость дисперсной системы возрастает благодаря повышенной вязкости, механической прочности адсорбционного слоя и липофильности его наружной части. Такие представления лежат в основе понятия о структурно-механическом барьере как одном из факторов стабилизации дисперсных систем в статических условиях.^{34, 84} Однако вопрос об устойчивости системы в динамических условиях имеет особое значение, поэтому необходимо теоретическое описание параметров и условий возникновения структурно-механического барьера в динамическом состоянии. Авторами работы⁸⁵ проанализированы процессы, происходящие в адсорбционных слоях, покрывающих поверхности частиц при их столкновении с высокими скоростями. Слой характеризуется коэффициентом вязкости η_1 и модулем упругости E_1 . Указано, что при достаточно больших скоростях сближения частиц V_s возможен пробой адсорбционного слоя, который происходит, если механическое напряжение в нем сравнимо с прочностью слоя p_1 . Рассмотрен инерционный пробой слоя, т.е. пробой, происходящий за счет кинетической энергии частиц, которую они получили от внешнего источника. В этих условиях при скоростях частиц, близких к пробойным, можно пренебречь вязкими свойствами слоя, так как время соударения много меньше времени

релаксации (времени упругого последдействия) $\tau_r \sim \eta_1/E_1$. Слой будет вести себя как чисто упругий.

Количественное выражение критерия пробоя слоя можно получить, сравнив величину кинетической энергии $\Delta\epsilon_k$, сообщенной частицам внешним источником, с суммой упругой энергии $\Delta\epsilon_{ei}$, которую может запасти слой без разрушения, и энергии $\Delta\epsilon_{hi}$, диссипируемой на вязкое трение при сближении поверхностей.

Критерий пробоя определяется соотношением

$$\Delta\epsilon_k > \Delta\epsilon_{ei} + \Delta\epsilon_{hi}. \quad (53)$$

Согласно данным работы⁸⁵, слагаемые в этом соотношении оценивают по формулам

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_k &\sim \frac{2\pi}{3} r^3 \rho V_s^2, \\ \Delta\epsilon_{e1} &\sim E_1 L^2 r_1 \left(\frac{p_1}{E_1}\right)^3, \\ \Delta\epsilon_{e2} &\sim E_1 L^2 r_2 \left(\frac{p_1}{E_1}\right)^3 \left(\frac{r}{r_2}\right)^{3/2}, \\ \Delta\epsilon_{hi} &\sim \int_L^{h_{0i}} F_i dh. \end{aligned} \quad (54)$$

Здесь $r = [3m/(4\pi\rho)]^{1/3}$ — линейный размер анизотричных частиц (m — масса частиц, ρ — их плотность); L — толщина адсорбционного слоя; r_1 — локальный радиус кривизны поверхности частиц при их столкновении «углом» ($i = 1$); r_2 — радиус кривизны боковой поверхности дискообразных частиц ($i = 2$); h_0 — начальное расстояние между частицами; F_i — сила гидродинамического сопротивления при сближении частиц

$$F_i \approx 6\pi\lambda_i\eta_0 \frac{Vr_i^2}{h}, \quad (55)$$

где $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 2(r/r_2)^{3/4}$.

Используя соотношения (54) и (55), перепишем критерий (53) в виде

$$V_s^2 - 9\frac{\eta_0}{\rho r} \left(\frac{r_i}{r}\right)^2 \lambda_i \ln\left(\frac{h_{0i}}{L}\right) V_s - \frac{E_1}{2\rho} \left(\frac{L}{r}\right)^2 \frac{r_i}{r} \lambda_i^2 \left(\frac{p_1}{E_1}\right)^3 > 0. \quad (56)$$

Это выражение соответствует общему критерию потери агрегативной устойчивости в динамических условиях. Структурно-механический барьер является существенным фактором устойчивости динамических систем, если толщина слоя и его модуль упругости достаточно велики. При низких значениях этих параметров слоя сопротивление сближению частиц определяется лишь гидродинамическими силами, и минимальная скорость, при которой происходит пробой слоя, не зависит от его толщины и модуля упругости.

Инерционная коагуляция наиболее вероятна для анизотричных частиц, т.е. создание структурно-механического барьера в динамике можно использовать как эффективное средство стабилизации реальных дисперсных систем. Отметим, что электростатический фактор в динамических системах не играет столь большой роли, как в статических.⁸⁶

Выше рассмотрен ряд наиболее распространенных реологических моделей дисперсных систем типа Т/Ж и некоторые выводы и критерии, полученные на основе их теоретического анализа. Однако в связи со сложностью динамических свойств дисперсных систем их невозможно изучать с помощью только аналитических методов. Чтобы понять истинный механизм многих явлений в тех или иных условиях, необходимо использовать вычислительные методы и

компьютерное моделирование. Ниже рассмотрены такие методы и обсуждены возможности компьютерного моделирования дисперсных систем, а также некоторые наиболее характерные результаты, полученные с их помощью.

III. Компьютерное моделирование дисперсных систем

1. Методы компьютерного моделирования дисперсных систем

Рассмотрим подходы к компьютерному моделированию дисперсных систем на различных масштабах длины и применяемые при этом численные методы.

В коллоидных суспензиях можно выделить три наиболее важных масштаба длины (рис. 11): микроскопический или атомно-молекулярный; мезоскопический уровень, характеризующийся длинами порядка размеров коллоидных частиц, и макроскопический уровень, на котором суспензию рассматривают как однородную среду. Поскольку масштабы длин, соответствующие указанным уровням, отличаются на несколько порядков, моделирование суспензии сразу на всех уровнях невозможно. Каждый из существующих методов моделирования, как правило, ориентирован на какой-либо один из уровней.

Моделирование на атомно-молекулярном уровне проводят с помощью метода молекулярной динамики (неравновесной молекулярной динамики), в котором траектории движения молекул с учетом сил межмолекулярного взаимодействия рассчитывают на основе законов Ньютона. Этому методу, разработанному около полувека тому назад, посвящено множество публикаций (в частности, его описание можно найти в работах ^{88–95}). Однако метод молекулярной динамики очень трудоемкий. Так, для относительно надежного расчета объемных свойств жидкости с помощью этого метода требуется моделирование систем с числом частиц свыше 10^9 (см.⁹¹).

При моделировании равновесных состояний системы альтернативой методу молекулярной динамики может стать метод Монте-Карло. Особенностью последнего является его стохастическая природа (в методе молекулярной динамики используют строго детерминированные уравнения). При моделировании многочастичных систем используют различные варианты метода Монте-Карло.^{95–100} Суть простейшего из них заключается в том, что все частицы моделируемой системы по очереди подвергаются случайным смещениям. После каждого смещения проводят проверку, в результате которой устанавливают, удовлетворяет ли вся система некоторому принятому критерию. Если удовлетворяет, смещение принимается, а если не удовлетворяет, то делается новое случайное смещение. После достаточно большого числа шагов метод дает равновесную конфигурацию

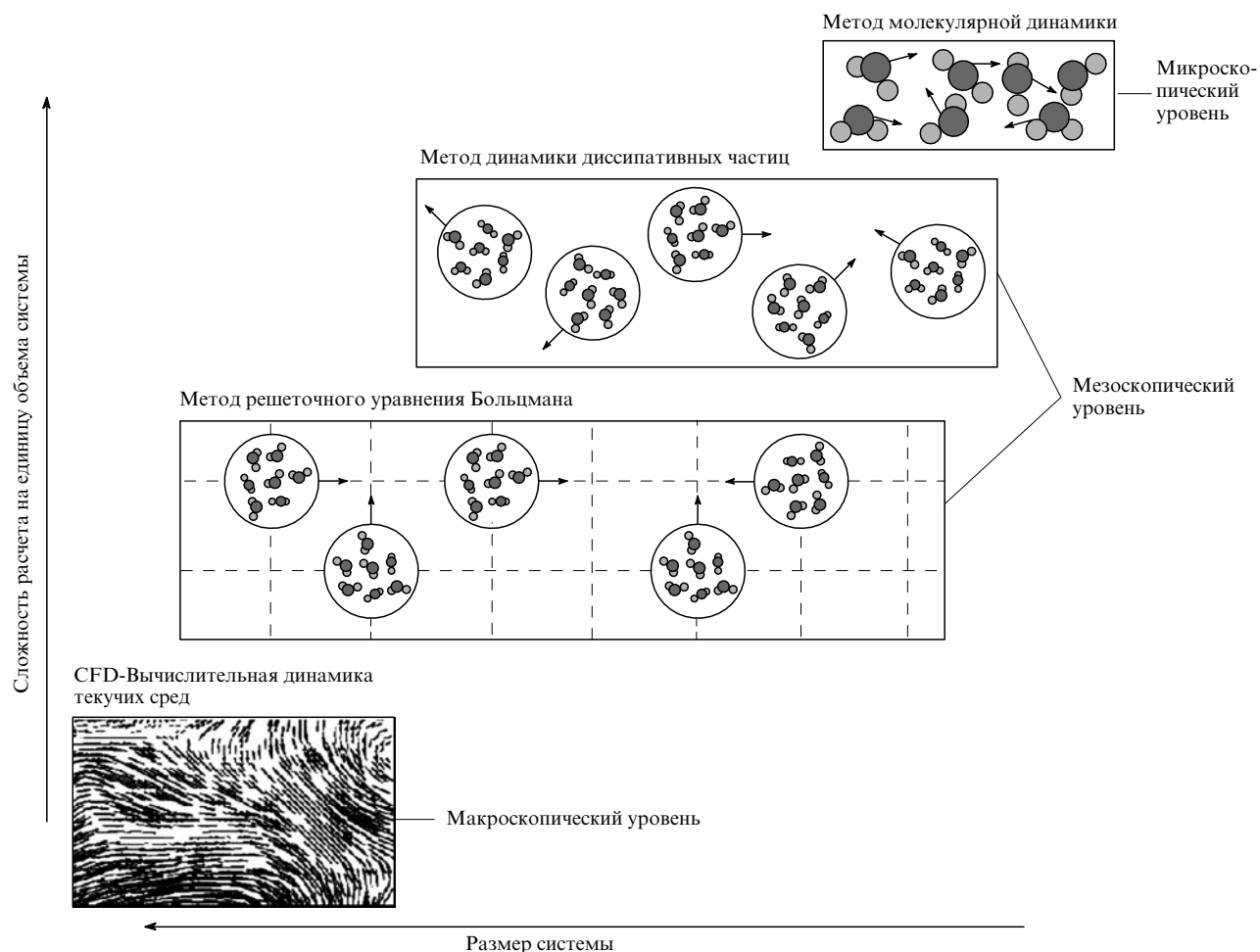


Рис. 11. Схема, иллюстрирующая применимость различных подходов к компьютерному моделированию дисперсных систем на различных масштабах длины и используемых при этом численных методов.⁸⁷

частиц, максимально удовлетворяющую поставленному критерию, в качестве которого обычно принимают полную энергию системы. Метод Монте-Карло, хотя и «работает» быстрее метода молекулярной динамики, но едва ли может быть использован для описания течения дисперсий, поскольку полностью игнорирует динамику моделируемой системы.

Моделировать поведение дисперсных частиц, взвешенных в среде молекул жидкости, с помощью метода молекулярной динамики затруднительно по причине большого объема вычислений. Так, для расчета движения даже одной дисперсной частицы необходимо учитывать столкновения с ней по крайней мере нескольких тысяч «фоновых» молекул. Более того, время столкновения частица–молекула τ_{pm} ($\sim 10^{-9}$ с) на несколько порядков меньше времени столкновения частица–частица τ_{pp} ($\sim 10^{-4}$ с). Это означает, что для детального моделирования суспензии хотя бы из 1000 частиц в течение времени, существенно большего τ_{pp} , необходимо учитывать гигантское количество модельных единиц и совершенно нереальное число итераций.

Согласно данным работы¹⁰¹, время, требуемое для расчета таким методом частиц, взвешенных в жидкости, растет пропорционально шестой степени отношения размеров частиц и молекул. Даже для наночастиц, размеры которых превышают размеры молекул жидкости всего в 10 раз, затраты времени на вычисления увеличиваются в миллионы раз. Вместе с тем, если моделирование производят на временном отрезке, сопоставимом с τ_{pp} , использование такого метода хотя и затратно, но все же практически возможно. Однако при моделировании суспензий в подавляющем большинстве случаев информация о движении каждой молекулы жидкости представляется избыточной, поскольку параметры поведения частиц в суспензии определяются главным образом макроскопическими характеристиками среды (вязкостью, плотностью, скоростями потока и т.д.). В связи с этим молекулы жидкости при моделировании заменяют непрерывной однородной средой с заданными макросвойствами. В таком случае взаимодействие частиц определяется не только силами молекулярного притяжения и электростатического отталкивания, но и гидродинамическими силами, передаваемыми через жидкость.

При малых размерах частиц (< 1 мкм) тепловые флуктуации молекул среды вызывают броуновское движение, которое при замене молекул жидкости сплошной средой представляется как результат действия некоторой случайной силы, подчиняющейся определенным статистическим закономерностям (метод броуновской динамики^{102–104}). Поскольку обычно движение частиц происходит при низких числах Рейнольдса ($Re = \rho v d / \eta_0 \ll 1$, где v — скорость движения частиц), гидродинамические взаимодействия описывают линеаризованными уравнениями Навье–Стокса, известными просто как уравнения Стокса. Применяемый при этом метод моделирования называется методом стоксовской динамики.^{105–107} Данный метод используют для суспензий с широким диапазоном размеров частиц ($10^{-8} - 10^{-3}$ м); его единственное ограничение состоит в том, что размеры дисперсных частиц должны превышать размеры молекул жидкости настолько, чтобы среду можно было считать непрерывной, а число Рейнольдса должно быть низким.¹⁰¹

Промежуточное положение между методами молекулярной и стоксовской динамики занимает семейство методов, в соответствии с которыми жидкость рассматривается не на молекулярном уровне и не в виде сплошной среды, а считается, что она состоит из частиц с размерами, превышающими размеры отдельных молекул, и при движении подчиняющихся закону сохранения импульса. Этот закон, как известно, лежит в основе уравнений Навье–Стокса. В результате без непосредственного решения этих уравнений

обеспечивается гидродинамически правдоподобное движение жидкости. Из методов такого рода при моделировании дисперсных систем наиболее широко используют метод динамики диссипативных частиц^{108–112} и метод решеточного уравнения Больцмана,^{113–122} достоинством которых являются меньшие вычислительные затраты по сравнению с затратами в методе молекулярной (а в ряде случаев и стоксовской) динамики при достаточно детальном воспроизведении гидродинамических эффектов. Следует отметить, что в этих методах за основу берут континуальные уравнения сплошной среды, а частицы жидкости играют роль дискретных элементов, позволяющих свести уравнения в частных производных к разностной системе обыкновенных дифференциальных уравнений. По своей сути данные методы являются континуальными, дискретность в них чисто вычислительная. Основу же метода молекулярной динамики составляют уравнения движения самих частиц-молекул (обыкновенные дифференциальные уравнения), определяемые балансом количества движения и потенциалом взаимодействия между частицами, т.е. данный метод является истинно дискретным.⁶

Один из современных подходов к моделированию на макроуровне, названный вычислительной динамикой текучих сред (Computational Fluid Dynamics, CFD), позволяет воспроизводить поведение потоков газов, ньютоновских и неньютоновских жидкостей в различных условиях. Этому активно развивающемуся направлению посвящено большое число статей и монографий (см., например,^{123–128}), специализированные журналы и отдельные конференции. Не останавливаясь подробно на описании данного подхода, отметим лишь, что в его основе лежат макроскопические уравнения (Навье–Стокса и другие), решения которых «чувствительны» к граничным условиям. Существующие программные CFD-пакеты с реализованными в них численными методами представляют широкие возможности решения задач динамики однофазных сред, использующихся в различных областях науки и техники.¹²⁹ Однако применение этих методов для моделирования суспензий затруднено, так как границы перемещаются вместе с частицами. Такие методы можно использовать применительно к системам с небольшим числом частиц,^{130, 131} при простой и симметричной геометрии.^{132, 133}

По этой причине, а также с учетом того, что настоящий обзор посвящен главным образом микрореологическому моделированию, при дальнейшем изложении акцент сделан на методах, ориентированных на микро- и мезоскопические уровни моделирования динамики суспензий. Рассмотрим кратко математическое содержание некоторых из этих методов.

а. Метод молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики основан на представлении молекул и атомов как движущихся ньютоновских частиц. Уравнения движения классической механики системы взаимодействующих частиц имеют вид

$$m_i \frac{d^2 x_i^{(\alpha)}}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial x_i^{(\alpha)}} U(x_1^{(1)}, \dots, x_n^{(3)}), \quad (57)$$

где $\alpha = 1-3$; $i = 1, 2, \dots, n$; $x_i^{(\alpha)}$ — α -компонента вектора x_i положения i -й частицы из множества n ; $U(x_1^{(1)}, \dots, x_n^{(3)})$ — потенциальная энергия системы, которую рассчитывают путем суммирования энергий межчастичного взаимодействия, зависящих от расстояний между парами взаимодействующих частиц

$$U(x_1^{(1)}, \dots, x_n^{(3)}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(|x_i - x_j|).$$

В результате интегрирования системы $3n$ уравнений движения (57) с теми или иными начальными условиями получают траектории движения частиц. В качестве начальных условий берут некоторые (в общем случае произвольные) значения координат и скоростей молекул. Часто скорости выбирают таким образом, чтобы полная кинетическая энергия системы соответствовала заданной температуре. Другим макропараметром может быть плотность, определяемая числом частиц в единице объема. В процессе эволюции система приходит к некоторому равновесному состоянию, зависящему от температуры и плотности, а также от потенциала межчастичного взаимодействия, выбор которого очень важен, поскольку кардинально влияет на свойства системы. С одной стороны, потенциал должен максимально соответствовать физической сути модели, с другой — быть удобным для расчетов. «Поверхностные эффекты» на границах системы можно в некоторой степени скомпенсировать с помощью так называемых периодических граничных условий: если частица выходит за пределы расчетного пространства через правую границу, то одновременно с этим она входит в пространство через его левую границу. Таким образом, плотность и энергия системы сохраняются. Чтобы не возникало взаимодействия частицы типа «сама с собой», потенциал парного взаимодействия обрезают на некотором расстоянии от частицы.

6. Метод стоксовской динамики

Впервые метод стоксовской динамики предложен в работе¹⁰⁵. В соответствии с этим методом движение n недеформируемых частиц, взвешенных в несжимаемой ньютоновской жидкости, описывается в векторной форме уравнением

$$m \frac{dV}{dt} = F^h + F^c. \quad (58)$$

Здесь m — обобщенный тензор масс (моментов инерции) частиц; V — вектор размерностью $6n$ скоростей поступательного и вращательного движения частиц; F — векторы действующих на частицы сил (моментов сил), также размерностью $6n$; F^h — гидродинамические диссипативные силы, возникающие при движении частицы относительно жидкости; F^c — консервативные силы, которые могут быть силами дисперсионного взаимодействия коллоидных частиц или внешними силами (например, силой тяжести).

При низких числах Рейнольдса ($Re \ll 1$) принимают, что гидродинамические силы линейно зависят от скоростей движения

$$F^h = RV, \quad (59)$$

где R — тензор сопротивлений, элементы которого характеризуют воздействие среды на частицу.

В дисперсных системах с размером частиц порядка 10^{-6} м (и менее) характеристические времена инерционных перемещений чрезвычайно малы, поэтому в некоторых случаях левой частью уравнения (58) можно пренебречь. При этом получим выражение для расчета скоростей частиц в виде:

$$V = -R^{-1}F^c. \quad (60)$$

Таким образом, для вычисления скоростей (и положений) частиц на каждом шаге по времени мы должны вычислять матрицу, обратную R . Поскольку время, затрачиваемое на инверсию тензора сопротивлений, растет пропорционально n^3 , выполнение этой операции является одним из основных ограничений при расчетах систем с большим числом гидродинамически взаимодействующих частиц. Для повышения

эффективности расчетов в работе¹⁰⁷ предложен упрощенный вариант метода стоксовской динамики, позволяющий моделировать движение высококонцентрированных суспензий в сдвиговом потоке. При высоких концентрациях вследствие малого зазора между частицами можно пренебречь компонентами в тензоре сопротивлений, ответственными за дальнедействующее гидродинамическое взаимодействие. В результате матрица R становится разреженной и содержит лишь компоненты ближнего гидродинамического взаимодействия, рассчитываемые по теории смазки. Это значительно облегчает ее инверсию и приводит к пропорциональности времени вычисления квадрату числа частиц, что позволяет рассчитывать системы с гораздо более высоким числом n . Для выявления ближайших соседей частицы в работе¹⁰⁷ использовали разбиение Вороного–Делоне, суть которого состоит в том, что для каждой точки частицы по специальному алгоритму определяют область пространства, все точки которого ближе к данной частице, чем к любой другой (рис. 12). Такую область называют областью Вороного; в трехмерном пространстве она представляет собой выпуклый многогранник, а в двумерном — выпуклый многоугольник. Разбиение Вороного–Делоне широко используют при моделировании ансамблей дискретных объектов, произвольно расположенных в пространстве. Подробное описание этого геометрического метода и возможности его применения для решения конкретных физико-химических задач даны в работе¹³⁴.

В других вариантах метода стоксовской динамики используют закон Стокса для одиночной частицы. Отметим, что это оправдано лишь для малоконцентрированных суспензий.

Тепловое движение частиц описывают методом броуновской динамики. При этом в правую часть уравнения (58) добавляют стохастическую силу F^B , ответственную за броуновское движение. В таком случае выражение для скорости частиц (60) принимает вид

$$V = -R^{-1}(F^c + F^B). \quad (61)$$

Силу F^B выбирают так, чтобы выполнялись следующие условия:

$$\begin{aligned} \langle F^B \rangle &= 0, \\ \langle F^B(0)F^B(t) \rangle &= 2k_B T \delta(t) R, \end{aligned} \quad (62)$$

где угловые скобки означают усреднение по всему ансамблю частиц, δ — дельта-функция Дирака.

Первое условие означает, что суммарный результат действия случайных броуновских сил равен нулю. Второе условие отражает корреляционную зависимость между значениями случайной силы в моменты времени 0 и t , вытекающую из известной в статистической физике флуктуационно-

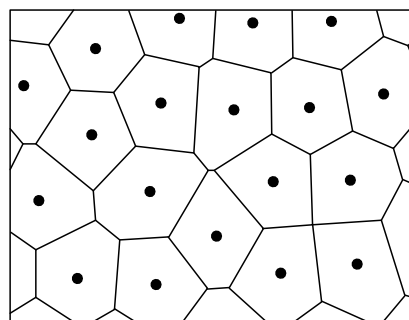


Рис. 12. Разбиения Вороного системы точечных центров на плоскости.¹³⁴

диссипативной теоремы. Это условие указывает также на связь между броуновскими и гидродинамическими силами, подчеркивая тем самым их общую природу.

Коллоидная составляющая силы F^c в уравнении (58) представляет собой комбинацию сил молекулярного притяжения и электростатического отталкивания и при не очень высоких концентрациях частиц и скоростях их движения может определяться путем суммирования парных потенциалов взаимодействия частиц на основе теории Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО).^{36, 37}

в. Метод динамики диссипативных частиц

Метод динамики диссипативных частиц впервые предложен в работах^{108, 109}. Как указано выше, в основе метода лежит представление жидкости в виде совокупности гипотетических частиц надмолекулярного уровня (диссипативных частиц), движение которых осуществляется в соответствии с законами классической механики под действием консервативных, диссипативных и случайных сил⁹⁵

$$F_i = \sum_{j \neq i} [f^c(r_{ij}) + f^d(r_{ij}, V_{ij}) + f^r(r_{ij})], \quad (63)$$

где F_i — полная сила, действующая на i -ю частицу.

На первый взгляд, этот метод похож на метод броуновской динамики. Принципиальное отличие между ними состоит в том, что уравнение (63) относится к силам, действующим не на дисперсные частицы, а на частицы жидкости.

Консервативная сила f_{ij}^c может быть получена, к примеру, исходя из потенциала взаимодействия частиц i и j . Диссипативная сила f_{ij}^d соответствует силе трения, зависящей от относительных скоростей частиц,

$$f^d(r_{ij}, V_{ij}) = -\gamma \omega^d(r_{ij}) (V_{ij} e_{ij}) e_{ij},$$

где $r_{ij} = r_i - r_j$, $V_{ij} = V_i - V_j$; γ — коэффициент, регулирующий величину силы трения; функция $\omega^d(r_{ij})$ описывает изменение коэффициента трения с расстоянием; e_{ij} — единичный вектор направления r_{ij} . Случайная сила f_{ij}^r описывается уравнением

$$f^r(r_{ij}) = \sigma \omega^r(r_{ij}) \xi_{ij} e_{ij}.$$

Здесь σ определяет величину случайной силы парного взаимодействия частиц; функция $\omega^r(r_{ij})$ описывает изменение случайной силы с расстоянием; ξ_{ij} — случайная величина, имеющая нормальный закон распределения и единичную дисперсию, причем $\xi_{ij} = \xi_{ji}$.

Величины γ , σ и функции $\omega^d(r_{ij})$, $\omega^r(r_{ij})$ задают таким образом, чтобы выполнялись следующие соотношения:⁹⁵

$$\omega^d(r_{ij}) = [\omega^r(r_{ij})]^2,$$

$$\sigma^2 = 2k_B T \gamma.$$

Диссипативные частицы, движущиеся под действием указанных сил, взаимодействуют по законам механики с коллоидными частицами, обеспечивая их перемещение и имитируя таким образом гидродинамические и броуновские эффекты. Еще одно важное отличие рассматриваемого метода от метода броуновской динамики состоит в том, что при расчетах последним методом не учитывают сохранение импульса в системе. Фактически единственной не изменяющейся величиной в этом случае является число частиц в системе. Уравнения метода динамики диссипативных частиц записываются таким образом, чтобы обеспечить автоматическое выполнение закона сохранения импульса и тем придать системе гидродинамически реалистичное (удовлетворяющее

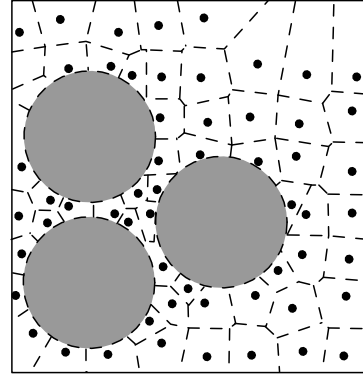


Рис. 13. Схема, иллюстрирующая применение разбиения Вороного в методе динамики диссипативных частиц.¹¹²

Диссипативные частицы отождествляют с областями Вороного. Выделены четыре различных масштаба длины: масштаб крупных коллоидных частиц, два масштаба диссипативных частиц (в зазоре между коллоидными частицами и в глубине жидкой фазы) и масштаб частиц метода молекулярной динамики (темные точки), в зависимости от расположения которых рассчитываются границы между диссипативными частицами.

уравнениям Навье – Стокса) поведение в достаточно широких временных и пространственных масштабах.

Следовательно, метод динамики диссипативных частиц обеспечивает переход к макроскопическому уровню чистой жидкости, что позволяет в ряде случаев рассчитывать некоторые ее свойства (например, вязкость^{110, 111}). Обычно диссипативные частицы считают сферами с фиксированным диаметром и массой. Однако в работе¹¹² предложено приблизить метод динамики диссипативных частиц к микро-скопическому уровню путем отождествления диссипативных частиц с многогранниками Вороного различного размера (рис. 13). Разбиение Вороного, формирующее диссипативные частицы на основе конфигурации системы, позволяет распределять вычислительную нагрузку в зависимости от требуемой степени детализации — в узких зазорах между коллоидными частицами она выше, чем в глубине жидкости. Это увеличивает гибкость и эффективность метода и обеспечивает возможность его применения для моделирования систем на различных масштабах длины — концентрированных суспензий, растворов полимеров, потоков в пористых средах со сложной геометрией.

г. Метод решеточного уравнения Больцмана

Среди методов, также основанных на представлении жидкости в виде дискретных частиц, следует отметить метод решеточного уравнения Больцмана, широко применяющийся в последние годы для моделирования гидродинамических взаимодействий в коллоидных дисперсиях.¹¹³ Описание этого метода можно найти, например, в работах^{114–116}. Данный метод относится к семейству решеточных методов и основан на модели решеточных газов,¹¹⁷ в которой пространство, заполненное газом или жидкостью, разбивают на области с помощью правильной решетки. Движение текучей среды описывается динамикой гипотетических частиц единичной массы, с некоторой вероятностью перемещающихся в соседние узлы вдоль ребер фиксированной решетки (рис. 14). В узлах происходят соударения частиц между собой. Соударения рассматривают с учетом законов сохранения. Средние во времени и пространстве величины удовлетворяют уравнению Навье – Стокса. Достоинством метода решеточных газов является его стохастическая природа, что, впрочем,

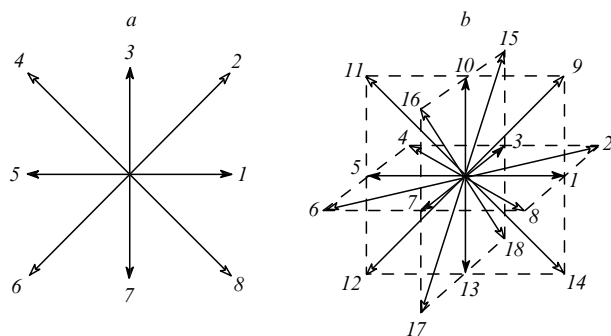


Рис. 14. Возможные варианты перемещения частицы в соседние узлы двух- (а) и трехмерной (б) решеток. 1–18 — номера позиций. Светлыми стрелками указаны направления по диагонали, темными — по вертикали и горизонтали.

обуславливает и его основной недостаток — метод характеризуется высоким уровнем шума.

Усовершенствовать метод можно путем использования для описания решеточных газов уравнения Больцмана. В приближении времени релаксации это уравнение имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \mathbf{v} \cdot \nabla f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = -\frac{1}{\tau} [f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - f^{\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)]. \quad (64)$$

Здесь $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ — функция распределения Максвелла–Больцмана; $f^{\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ — равновесная функция распределения; τ — время релаксации системы в результате соударений частиц.

Переход от уравнения Больцмана к уравнениям Навье–Стокса можно осуществить с помощью разложения уравнения (64) методом Энского–Чепмена. Существуют несколько вариантов решения уравнения Больцмана для несжимаемой ньютоновской жидкости с помощью решеточного разбиения. Простейший вариант метода решеточного уравнения Больцмана состоит в том, что в модели решеточных газов производится суммирование по числу частиц, в результате чего эта величина заменяется плотностью $f_i(\mathbf{r}, t)$ частиц со скоростями $\mathbf{c}_i$ на данном участке решетки. Значения $\mathbf{c}_i$ выбирают такими, чтобы за время Δt частица могла либо переместиться в соседний узел решетки, либо остаться на своем месте. При этом должны выполняться законы сохранения массы и импульса. При таком выборе величин основные гидродинамические параметры по аналогии с параметрами кинетической теории газов будут представлять собой моменты различных порядков случайной величины $\mathbf{c}_i$. Так, локальная плотность жидкости будет нулевым моментом

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i f_i(\mathbf{r}, t);$$

локальная плотность импульса — моментом первого порядка

$$\rho \mathbf{v} = \sum_i f_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{c}_i;$$

поток импульса — моментом второго порядка

$$\Pi = \sum_i f_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i.$$

Расчет перемещений частиц сильно упрощается, если оператор столкновений (функцию, связывающую состояние узла решетки до столкновения с состоянием после него) линеаризовать относительно отклонения плотности частиц от ее равновесного значения. Наиболее удачная форма оператора столкновений такого типа, предложенная Батнага-

ром, Гроссом, Круком (БГК),¹¹⁸ легла в основу соответствующих решеточных БГК-моделей.¹¹⁹

$$f_i(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i, t + 1) = f_i(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\tau} [f_i^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t) - f_i(\mathbf{r}, t)] + \mathbf{F}. \quad (65)$$

Здесь $\mathbf{F}$ — внешняя сила, действующая на жидкость (механическое воздействие, сила тяжести и т.д.). При записи уравнения (65) был принят единичный шаг по времени $\Delta t = 1$.

Один из возможных способов описания суспензии взвешенных в жидкости твердых частиц методом решеточного уравнения Больцмана состоит в следующем.^{120, 121} В частице, помещенной на решетку, выделяют внутренние и граничные узлы (рис. 15). Узел считают граничным, если он имеет хотя бы одно общее ребро с узлами окружающей частицы жидкости. Иногда для удобства расчетов принимают, что частица внутри заполнена некой гипотетической жидкостью. Оператор столкновений применяют для каждого узла, включая граничные и внутренние точки частицы. Условие отсутствия скольжения на границе раздела Ж/Т в рассматриваемом методе обычно реализуется посредством «отскакивания» частиц жидкости от поверхности коллоидной частицы с сохранением импульса. Представление об отскакивании может быть распространено и на случай движущихся коллоидных частиц^{120, 121}

$$f_i(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i, t + 1) = f_{i'}(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i, t_+) + 2\rho_f B_i(\mathbf{v}_w \mathbf{c}_i), \quad (66)$$

где t_+ означает время сразу после столкновения; i' — ребро решетки, являющееся направлением отскакивания; B_i — коэффициенты, зависящие от разбиения решетки; ρ_f — плотность жидкости; $\mathbf{v}_w$ — скорость стенки (поверхности коллоидной частицы) в точке $\mathbf{r}_w$; последнее слагаемое характеризует перенос импульса между жидкостью и твердой стенкой.

Величина $\mathbf{v}_w$ определяется положением центра масс частицы $\mathbf{r}_c$, ее линейной ($\mathbf{V}$) и угловой ($\boldsymbol{\omega}$) скоростями.

$$\mathbf{v}_w = \mathbf{V} + (\mathbf{r}_w - \mathbf{r}_c) \times \boldsymbol{\omega}.$$

Общие гидродинамические силы и моменты сил, действующие на твердую частицу со стороны жидкости, находят путем суммирования на каждом шаге по времени эффектов, рассчитываемых по уравнению (66), по всем граничным узлам твердой частицы. Результатом является перемещение этой частицы под действием указанных сил согласно законам Ньютона.

Поскольку плотность частиц, в отличие от их количества, не является дискретной величиной, решения, полученные методом решеточного уравнения Больцмана, не подвержены флуктуациям, связанным с дискретностью числа частиц. Зачастую это является достоинством метода. Однако при

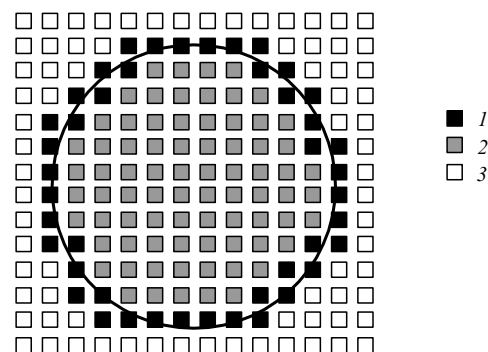


Рис. 15. Схематичное изображение коллоидной частицы на правильной решетке.¹³⁵

1–3 — граничные, внутренние и внешние по отношению к частице узлы решетки соответственно.

моделировании броуновского движения необходимо каким-то образом задавать статистические отклонения от расчетного положения. Это можно осуществить путем введения в уравнение (65) дополнительной случайной силы.¹²² В целом метод решеточного уравнения Больцмана обеспечивает довольно высокую степень детализации поведения жидкости, при этом он эффективен с вычислительной точки зрения, что позволяет его успешно применять для моделирования потоков со сложной геометрией, т.е. течений в пористых телах, динамики коллоидных суспензий и т.д.

Ниже представлены некоторые результаты компьютерного моделирования динамики дисперсных систем типа Т/Ж, полученные с помощью указанных выше методов.

2. Результаты компьютерного моделирования динамики дисперсных систем

В нашей стране первая попытка компьютерного моделирования динамики суспензий предпринята авторами работы¹³⁶. Были рассмотрены дисперсии сферических частиц кварца в воде с числом частиц 100, 400 и 900. Учитывались только парные взаимодействия частиц. Потенциальную кривую взаимодействия принимали на основе теории ДЛФО. Моделирование проводили упрощенным методом стоковской динамики с использованием закона Стокса для одиночной частицы. В ходе исследования отмечено образование в условиях сдвига зоны с пониженной концентрацией дисперсной фазы. Это было связано с обнаруженным экспериментально и исследованным ранее явлением формирования при течении суспензий слоев, ориентированных по направлению сдвига. В ходе дальнейших работ в этом направлении авторами настоящей статьи с использованием метода стоковской динамики получены результаты по компьютерному моделированию дисперсных систем в динамических условиях.

Поведение дисперсии в условиях сдвигового течения моделировали путем задания постоянного градиента сдвига, при котором скорость жидкости линейно возрастает в вертикальном направлении. Частицы, находящиеся в потоке жидкости, испытывают со стороны среды силу Стокса (вязкого трения), заставляющую их двигаться вместе с потоком. Инерционную компоненту силы сопротивления со стороны жидкости учитывали через эффективную массу частицы, включающую наряду с массой частицы присоединенную массу жидкости, равную в случае сферической частицы половине массы вытесняемой среды,

$$m_{\text{ef}} = m + \frac{\pi d^3 \rho_0}{12}.$$

Характеристики моделируемых систем были следующими: $\eta_0 = 10^{-3}$ Па·с, $\rho_0 = 10^3$ кг·м⁻³, $\rho = 2.6 \cdot 10^3$ кг·м⁻³, $\phi = 20-40\%$, $d = 5-100$ мкм. Взаимодействие частиц рассчитывали путем задания потенциальной кривой с двумя энергетическими минимумами дальней и ближней коагуляции. Поскольку в рассматриваемых случаях размеры частиц системы отличались не более чем в два раза, энергию взаимодействия принимали одинаковой для любой пары частиц, независимо от их размеров.

При моделировании влияния физико-химической неоднородности поверхности частиц (ее лиофильно-лиофобной мозаичности) на характер течения дисперсной системы считали, что лиофильные и лиофобные участки распределены по поверхностям частиц равномерно. Вероятность образования контакта на лиофильном участке, пропорциональную доле лиофильной поверхности частиц γ , определяли с помощью генератора случайных чисел. Каждый раз при расчете взаимодействия между двумя частицами принимали параметры потенциальной кривой, соответствующие лиофильному или

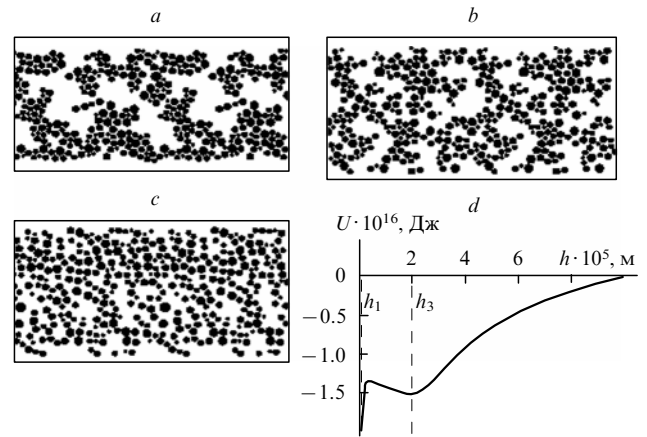


Рис. 16. Течение дисперсионной системы с различной степенью лиофильности (γ) поверхности частиц (a–c) и кривая взаимодействия двух лиофобных частиц (d).

Параметры системы: $n = 200$ частиц; $\dot{\epsilon} = 40$ с⁻¹, $\phi = 40\%$; $d = 5-10$ мкм; $\gamma = 0$ (a), 50 (b), 100% (c).

лиофобному контакту. Поскольку наличие лиофильных участков ослабляет притяжение частиц друг к другу, увеличение степени лиофильности поверхности приводит к возрастанию агрегативной устойчивости системы (рис. 16).

По результатам компьютерного моделирования дисперсной системы в динамических условиях выявлены многие особенности ее поведения, характерные для данного состояния. Так, подтверждено образование при течении дисперсных систем слоев и агрегатов частиц, разрушение которых может осуществляться путем подведения к системе дополнительной энергии в виде внешних механических воздействий (например, вибрации). Ортогональная осцилляция частиц дисперсной системы осуществляется посредством колебаний дисперсионной среды в направлении, перпендикулярном направлению течения. Вибрационное воздействие подобного вида позволяет резко увеличить текучесть дисперсии, поскольку способствует разрушению структурированных образований в дисперсной системе, заметно увеличивающих ее сдвиговую вязкость.¹⁻³

Все характерные этапы образования слоистой структуры при течении дисперсии можно проследить на рис. 17. При

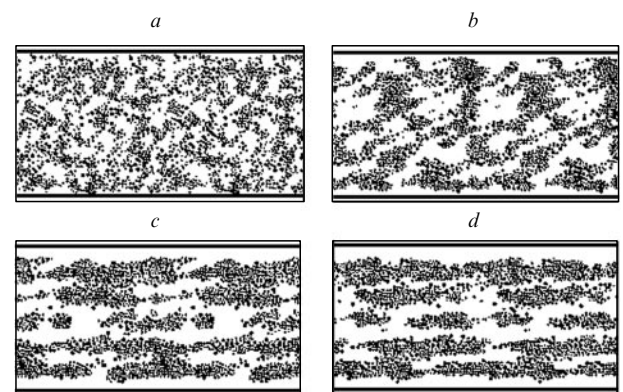


Рис. 17. Последовательность образования слоистой структуры при сдвиговом течении полидисперсной системы.

Параметры системы: $n = 800$ частиц; $\dot{\epsilon} = 85$ с⁻¹, $\phi = 35\%$; $d = 50-100$ мкм; время после начала течения, с: a — 0, b — 0.05, c — 0.3, d — 0.5.

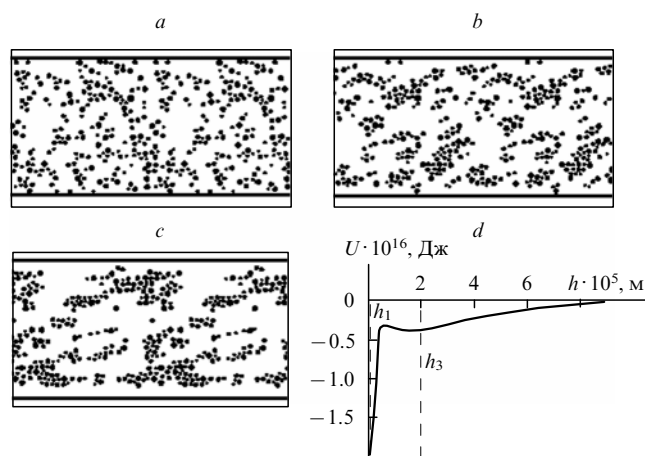


Рис. 18. Иллюстрация процесса образования агрегатов при течении дисперсии вследствие динамической коагуляции частиц (a–c) и кривая взаимодействия двух частиц (d).

Параметры системы: $n = 200$ частиц; $\dot{\epsilon} = 50 \text{ с}^{-1}$, $\phi = 20\%$; $d = 50\text{--}100 \text{ мкм}$; время после начала течения, с: a — 0, b — 0.1, c — 0.2.

образовании слоев, ориентированных по направлению сдвига, большое значение имеет сила притяжения частиц на дальних расстояниях. Результаты численных экспериментов показали, что в случае частиц, обладающих слабым силовым полем с небольшим радиусом действия, образования слоистой структуры не происходит, а при течении реализуется динамическое состояние, близкое к изотропному, или (при большой глубине ближней потенциальной ямы) происходит образование агрегатов вследствие динамической коагуляции частиц (рис. 18). Образование слоистой структуры предопределяет проявление анизотропии вязкости вдоль и поперек направления сдвигового потока (в последнем случае вязкость может быть существенно выше).

Компьютерное моделирование процессов разрушения структур под действием вибрации проводили для дисперсной системы с размерами частиц в интервале от 50 до 100 мкм. Выбор столь крупных частиц (все же способных за счет сцепления образовывать коагуляционные структуры^{1,39}) обусловлен необходимостью развития инерционных эффектов при вибрации, вызывающих сдвиг частиц относительно друг друга и приводящих к разрушению структуры. Результаты расчета инерционного смещения частиц относительно среды в зависимости от их размера и частоты колебаний приведены в табл. 1.³⁹ Видно, что различие в амплитудах колебаний частиц и среды тем значительней, чем больше их размер и выше частота вибрации. Это означает, что разрушение структур, образованных частицами коллоидных раз-

Таблица 1. Значения относительного инерционного смещения частиц твердой фазы в жидкой дисперсионной среде в зависимости от частоты гармонических колебаний и размера частиц.³⁹

ν , Гц	Относительное смещение при радиусах частиц (м)				
	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
50	0.9999	0.9611	0.7933	0.4977	0.4869
100	0.9995	0.9002	0.6760	0.4903	0.4853
200	0.9982	0.7953	0.5849	0.4869	0.4846
300	0.9963	0.7240	0.5501	0.4859	0.4843
400	0.9938	0.6760	0.5325	0.4853	0.4842
500	0.9910	0.6423	0.5219	0.4850	0.4841
1000	0.9723	0.5642	0.5016	0.4844	0.4840

меров, может осуществляться посредством вибрационного воздействия лишь ультразвукового диапазона частот.

Гармонические колебания жидкой среды в направлении y задавали согласно закону

$$y_f = A \sin \omega t.$$

где A — амплитуда колебаний, ω — круговая частота колебаний, $\omega = 2\pi\nu$ (ν — частота в герцах).

При вибрационном воздействии амплитуда колебаний дисперсионной среды составляла 0.1 мм, частота — 100–200 Гц. Выбор таких параметров гарантирует изменение отношения амплитуд колебаний частиц и среды для указанных частот примерно в интервалах 1.0–0.7 и 0.9–0.5, что обеспечивает условия, необходимые для разрушения структуры.⁸³ Однако силы коллоидного (поверхностного) взаимодействия частиц могут быть столь значительны, что подводимой при вибрации энергии окажется недостаточно для разрушения структурированных образований в дисперсии.

В качестве примера на рис. 19 представлены результаты компьютерного моделирования вибрационного воздействия на дисперсную систему, находящуюся в условиях сдвига. Видно, что слоистая структура, образовавшаяся при течении дисперсии, не может быть полностью разрушена под действием колебаний среды. Более того, вибрация в этом случае приводит к слиянию слоев, т.е. к образованию более крупных неоднородностей структуры, что, по-видимому, может сопровождаться увеличением сдвиговой вязкости дисперсной системы. Таким может быть один из возможных механизмов вибродилатансии — эффекта увеличения вязкости дисперсии при вибрационном воздействии.

При вибрации происходит также своеобразная «сортировка» частиц по размерам (см. рис. 19). Данное явление имеет простое объяснение: крупные частицы группируются преимущественно с крупными, мелкие — с мелкими. Обусловлено это тем, что каждая частица характеризуется собственной амплитудой колебания: мелкие частицы убегают вперед, крупные отстают, в результате происходит разделение дисперсии по фракциям. Вместе с тем не исключена возможность налипания наиболее мелких частиц на поверхность крупных, что следует из теории ДЛФО.^{36,37}

Модификация поверхности с помощью ПАВ, как указано выше, облегчает разрушение коагуляционных структур, поскольку устраняет лиофильно-лиофобную мозаичность поверхности. В результате этого обеспечивается практически ее полная лиофилизация и, как следствие, ослабление сил взаимодействия частиц. Кроме того, покрытие поверхности

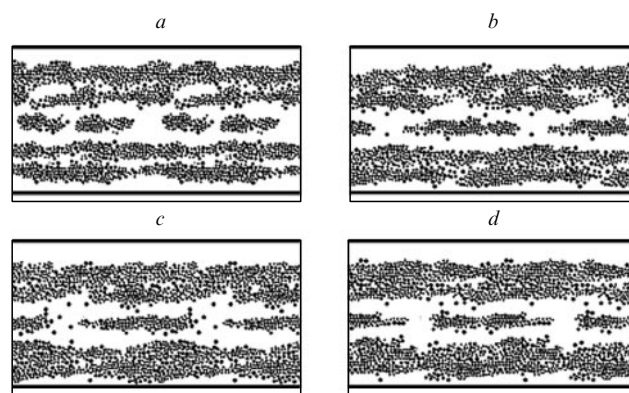


Рис. 19. Изменение слоистой структуры под воздействием вибрации. Параметры системы: $n = 800$ частиц; $\dot{\epsilon} = 85 \text{ с}^{-1}$, $\phi = 35\%$; $d = 50\text{--}100 \text{ мкм}$; время после начала вибрации, с: a — 0, b — 0.05, c — 0.1, d — 0.2.

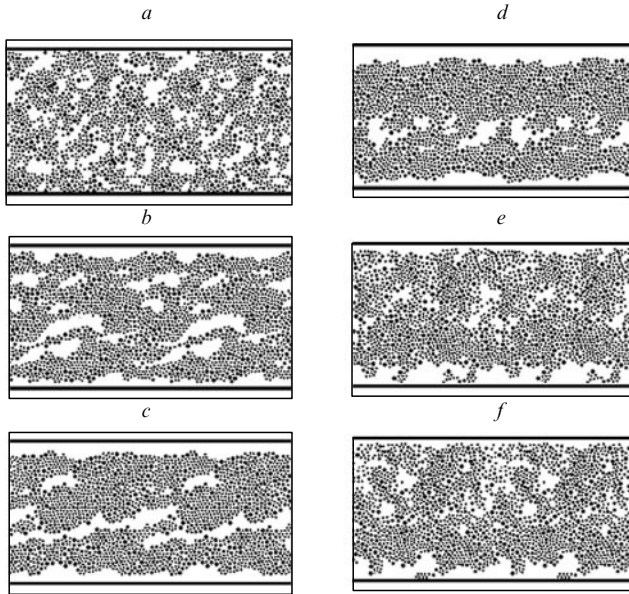


Рис. 20. Образование (a–c) и разрушение под действием вибрации (d–f) внутренней микроструктуры дисперсии, модифицированной посредством обработки поверхности частиц ПАВ. Параметры системы: $n = 800$ частиц; $\dot{\epsilon} = 85 \text{ с}^{-1}$, $\varphi = 35\%$; $d = 50\text{--}100 \text{ мкм}$.

слоем ПАВ создает структурно-механический барьер, препятствующий динамической коагуляции.^{1, 34}

Моделирование систем, модифицированных ПАВ, проводили в предположении отсутствия десорбции ПАВ с поверхности и их механохимической деструкции в условиях динамических воздействий. Считали, что равномерное покрытие поверхности частиц обеспечивается молекулами ПАВ с небольшой длиной углеводородного радикала, или при использовании смеси низко- и высокомолекулярных ПАВ.

Проследить изменение микроструктуры дисперсной системы, модифицированной ПАВ, в условиях сдвигового потока можно при анализе рис. 20. Образование на поверхности слоя ПАВ и его лиофилизация сопровождаются изменением вида потенциальной кривой взаимодействия частиц, что может выражаться в уменьшении глубин потенциальных ям. Наличие структурно-механического барьера может также препятствовать сближению частиц до расстояния, при котором будет иметь место ближний минимум потенциальной энергии. В этом случае можно говорить об отсутствии ближней потенциальной ямы. Образование в таких условиях коагуляционных структур возможно лишь на основе дальних коагуляционных контактов, результатом чего является меньшая плотность и большая разрыхленность слоев и других структурированных образований в дисперсии (см. рис. 20). Наложение внешних вибрационных воздействий на такую систему приводит к быстрому разрушению коагуляционных структур (см. рис. 20, d–f) и достижению динамического состояния, близкого к изотропному.

Представленные на рис. 20 (и частично на рис. 19) данные свидетельствуют также о «залечивании» в результате вибрации разрывов сплошности, имеющих место при образовании слоистой структуры, как это указано в работах^{1, 41}.

Таким образом, результаты компьютерного моделирования дисперсных систем в динамических условиях подтверждают сделанный выше вывод о том, что при комбинированном применении ПАВ и вибрационном воздействии создается необходимый синергетический эффект, используя который, можно эффективно регулировать реоло-

гические свойства дисперсии. Именно такой способ позволяет реализовать изотропное разрушение коагуляционных структур, сопровождающееся снижением вязкости (увеличением текучести) дисперсии на несколько порядков.

Рассмотрим результаты компьютерного моделирования, демонстрирующие иные возможности данного метода исследования. Отметим, что из большого числа публикаций по компьютерному моделированию дисперсных систем обсуждены работы, наиболее близкие к теме настоящего исследования.

Применение метода стоковской динамики в полной форме при моделировании дисперсных систем позволяет с высокой точностью описывать гидродинамические эффекты, что, однако, резко увеличивает объем вычислений. В работах^{101, 106} методом стоковской динамики описано поведение системы из 27 твердых частиц в жидкой среде. Важность учета гидродинамических взаимодействий авторы показали при сравнении результатов расчета с данными, полученными методом броуновской динамики, игнорирующим гидродинамические эффекты. В обоих случаях расчеты выполняли для суспензии твердых сфер с концентрацией $\varphi = 45\%$, находящейся в простом сдвиговом потоке. Зависимости равновесного значения сдвиговой вязкости от числа Пекле представлены на рис. 21, a. Значения вязкости рассчитывали с использованием методов неравновесной статистической механики с применением формулы Грина–Кубо.^{92, 137} Из рисунка видно, что количественный вклад гидродинамического взаимодействия состоит в повышении вязкости суспензии. Однако более важным является качественное отличие —

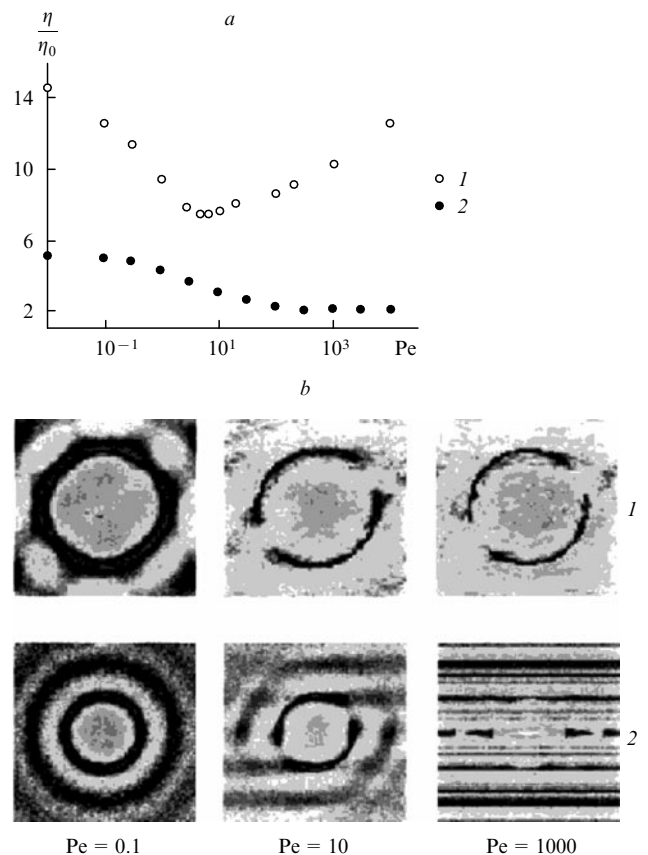


Рис. 21. Результаты компьютерного моделирования изменения вязкости (a) и парная функция распределения, характеризующая микроструктуру суспензии в условиях сдвига (b).¹⁰¹

1 — стоковская динамика, $n = 27$; 2 — броуновская динамика, $n = 1331$; $\varphi = 45\%$.

возрастание вязкости при больших скоростях сдвига (эффект дилатансии). Качественное отличие в поведении связано с образованием микроструктуры в условиях сдвига. Парная функция распределения частиц для трех различных скоростей сдвига (разных значений числа Пекле) приведена на рис. 21, *b*. При небольших значениях числа Пекле микроструктуры, образовавшиеся при наличии гидродинамического взаимодействия и без него, подобны друг другу и напоминают микроструктуры, характерные для жидкостей. Темные участки соответствуют высоким вероятностям нахождения частиц, светлые — низким. На рисунке хорошо видны кольца, соответствующие ближайшим соседям рассматриваемой частицы. Время, необходимое для расчета системы из 1331 броуновских частиц и 27 стоковских, примерно одинаково. При $Re = 10$ картины, рассчитанные с учетом гидродинамики и без нее, также аналогичны и демонстрируют деформированную в результате сдвига микроструктуру.

Результаты, полученные методами стоковской и броуновской динамики, при $Re = 1000$ качественно различаются. В первом случае можно по-прежнему видеть характерную для жидкостей деформированную при сдвиге микроструктуру, но с выраженным утончением ближайшего кольца. В работах ^{101, 138} показано, что эффект дилатансии непосредственно связан с этой особенностью парной функции распределения. В отсутствие гидродинамического взаимодействия частицы выстраиваются в цепочки друг за другом, а сами цепочки демонстрируют гексагональное расположение в плоскости, перпендикулярной потоку (рис. 22). Такие цепочки формируются при больших скоростях сдвига (когда броуновское движение не имеет существенного значения): частицы соударяются, отскакивают друг от друга, примыкают к другим частицам, снова соударяются, отскакивают и так далее, до тех пор, пока не сформируется упорядоченная структура. При наличии гидродинамического взаимодействия частицы, переносимые потоком, после столкновения не отскакивают, а остаются вблизи друг друга вследствие действия на ближнем расстоянии гидродинамических сил смазки. Две частицы, вращающиеся вместе в потоке, препятствуют образованию упорядоченных цепочек. Таким образом, гидродинамические эффекты оказывают как количественное, так и качественное влияние на реологию и микроструктуру коллоидных дисперсий. Подробный обзор микроструктур, формирующихся при сдвиге коллоидных суспензий, анализ условий их образования и роли при этом гидродинамического взаимодействия частиц даны в работе ¹³⁹.

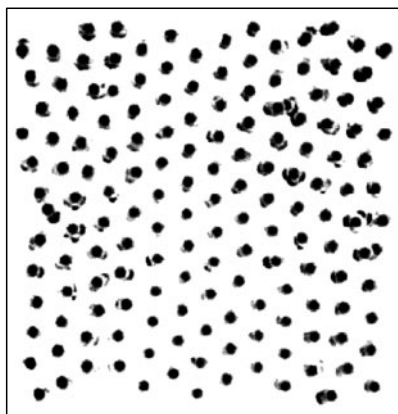


Рис. 22. Результаты компьютерного моделирования методом броуновской динамики расположения частиц в плоскости, перпендикулярной направлению потока.¹⁰¹

Учет проявления дилатансии при сдвиговой деформации и вибрации, сопровождающейся спонтанным ростом вязкости и напряжения сдвига, особенно важен, поскольку неизбежно сказывается на характере течения дисперсий и возможности достижения ее максимальной текучести.

Автор работы ¹³⁵ при моделировании дилатантных свойств суспензии также использовал метод решеточного уравнения Больцмана. Было рассмотрено течение Куэтта суспензии между двумя плоскими пластинами, находящимися на расстоянии H друг от друга и движущимися со скоростью u_w в противоположных направлениях. Использованы решеточные разбиения размером 128×128 и 256×256 точек. Диаметр частиц составлял 10 узлов решетки. Концентрация твердой фазы изменялась от 12 до 52%.

В отсутствие броуновских сил для характеристики сдвигового потока вместо числа Пекле использовали число Рейнольдса

$$Re = \frac{\rho_0 d^2 u_w}{\eta_0 H}.$$

Вязкость суспензии определяли из соотношения

$$\eta = \frac{\sigma_t}{\dot{\epsilon}},$$

где σ_t — общее напряжение сдвига на стенках, $\dot{\epsilon} = 2u_w/H$ — скорость сдвига.

Зависимости относительной вязкости суспензии от числа Рейнольдса, полученные при компьютерном моделировании, приведены на рис. 23, *a*. Видно, чем выше концентрация

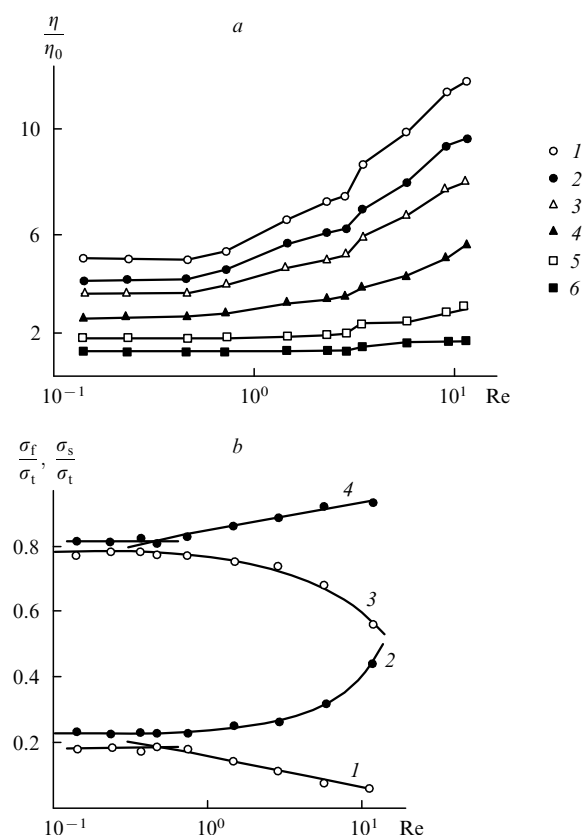


Рис. 23. Зависимости вязкости суспензии (*a*) и напряжения сдвига, соответствующего жидкости и твердым частицам (*b*), от числа Рейнольдса.¹³⁵

a: $\phi = 52$ (1), 48 (2), 44 (3), 36 (4), 24 (5), 12% (6);
b: 1, 3 — σ_t/σ_t ; 2, 4 — σ_s/σ_t ; $\phi = 12$ (2, 3) и 52% (1, 4).

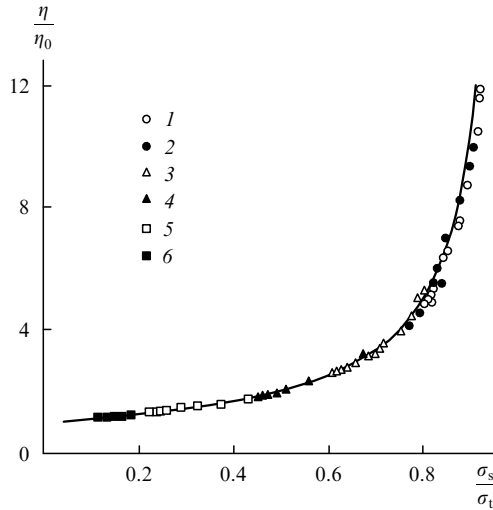


Рис. 24. Зависимость относительной вязкости суспензии от отношения σ_s/σ_t .¹³⁵

Точки соответствуют различным значениям концентрации и разным числам Рейнольдса. Сплошная линия — расчет по уравнению (67). $\varphi = 52$ (1), 48 (2), 36 (3), 24 (4), 12 (5), 6% (6).

суспензии, тем раньше (т.е. при более низких скоростях сдвига) начинает проявляться дилатансия. В работе¹³⁵ эти эффекты связаны с изменением компонент полного напряжения сдвига σ_t , σ_s соответствующих жидкой и твердой фазам. Изменения относительных вкладов σ_t/σ_t , σ_s/σ_t в общее напряжение сдвига в зависимости от числа Рейнольдса при двух значениях концентрации суспензии иллюстрирует рис. 23, б. Видно, что компоненты полного напряжения сдвига на начальном участке не зависят от числа Рейнольдса и начинают изменяться лишь при некотором его значении, зависящем от концентрации твердой фазы. Это изменение состоит в увеличении вклада напряжения, соответствующего частицам твердой фазы. Сравнение зависимостей, представленных на рис. 23, а, б, показало, что возрастание вязкости суспензии и увеличение напряжений в твердой фазе наблюдаются при одинаковых значениях числа Рейнольдса, что свидетельствует о связи этих явлений.

Напряжение сдвига, соответствующее твердым частицам, является важной величиной, поэтому на рис. 24 приведена зависимость относительной вязкости суспензии от отношения σ_s/σ_t . Точки на рисунке получены при изменении Re в интервале от 0.1 до 11.7. Все расчетные точки, соответствующие различным значениям Re и концентрации твердой фазы, ложатся на одну кривую, т.е. можно говорить о том, что вязкость суспензии является лишь функцией σ_s/σ_t и непосредственно не зависит ни от концентрации, ни от скорости сдвига.

В работе¹³⁵ предложено следующее простое выражение для зависимости вязкости от вклада, вносимого твердой фазой в общее напряжение сдвига:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 - \sigma_s/\sigma_t}. \quad (67)$$

Однако автор указанной работы не предпринял попыток анализа полученных результатов.

При сравнении данных компьютерного моделирования вязкости суспензии твердых сфер, полученных разными исследователями различными методами,^{135, 140–145} с результатами расчета по уравнению Дохерти–Кригера (4), а также с экспериментальными данными видно их хорошее соответ-

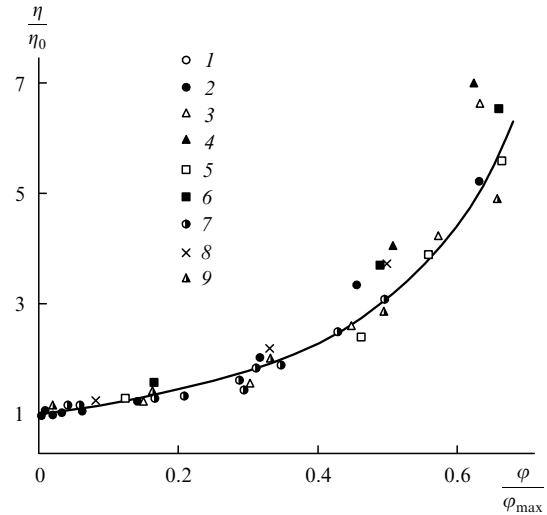


Рис. 25. Теоретические данные (кривая), данные компьютерного моделирования и эксперимента (точки) вязкости суспензии в зависимости от ее концентрации.

1, 2 — метод решеточного уравнения Больцмана (2D);^{135, 145} 3, 4 — метод стоковской динамики (2D);^{140, 141} 5 — метод решеточных газов;¹⁴⁴ 6 — эксперимент;³⁰ 7, 8 — метод стоковской динамики (3D);^{142, 143} 9 — метод решеточного уравнения Больцмана (3D).¹³⁵

ствие (рис. 25). Это свидетельствует об эффективности компьютерного моделирования как одного из методов изучения свойств дисперсных систем. Результаты компьютерного моделирования получены при $Re = 0.1$ методами стоковской динамики,^{140–143} методом решеточных газов,¹⁴⁴ методом решеточного уравнения Больцмана^{135, 145} для двух- (2D) и трехмерных (3D) систем. Значение максимальной концентрации частиц принималось равным 0.785 и 0.605 соответственно для двух- и трехмерных систем.

Результаты компьютерного моделирования системы эллипсоидных частиц методом динамики диссипативных частиц отражены на рис. 26.¹⁴⁶ Рассмотрены частицы с коэф-

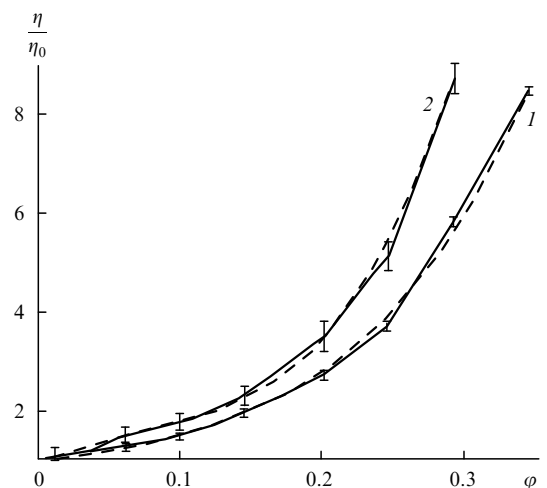


Рис. 26. Зависимости относительной вязкости суспензии эллипсоидных частиц с коэффициентом формы $f = 5$ от концентрации твердой фазы при значениях безразмерной скорости сдвига 10^{-4} (1) и 10^{-5} (2).¹⁴⁶

Результаты компьютерного моделирования получены методом динамики диссипативных частиц.

фициентом формы $f = 5$. Вязкость суспензии рассчитывали из отношения

$$\eta = - \frac{\sigma_{xy}}{\dot{\epsilon}},$$

где σ_{xy} — xy -компонента тензора напряжений, который вычисляют на каждом шаге по времени. В случае разбавленных суспензий эффективная вязкость может быть записана в виде разложения по степени первого порядка от концентрации твердой фазы ϕ

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [\eta]\phi.$$

Согласно данным работы¹⁴⁷, степень зацепления эллипсоидных частиц друг за друга увеличивается с увеличением концентрации суспензии, а вязкость в этом случае становится пропорциональной третьей степени величины ϕ . Результаты моделирования аппроксимируют полиномами третьего порядка (см. рис. 26). Полученное в результате аппроксимации значение коэффициента при линейном члене $[\eta]$, трактуемое как «внутренняя» вязкость системы, равно 5.67, близко к расчетному значению 5.78 (см.¹⁴⁶) для эллипсов с $f = 5$.

Рассмотренные выше результаты компьютерного моделирования дисперсных систем подтверждают многие наблюдаемые экспериментально и обоснованные теоретически результаты динамических и реологических свойств дисперсий. Анализируя их, можно проследить «историю» возникновения и развития ряда явлений и понять их механизм, что представляет не только теоретический интерес, но и имеет практическое значение, поскольку появляются дополнительные возможности в поиске путей регулирования свойств дисперсных систем.

IV. Заключение

Разработка способов регулирования динамического состояния дисперсных систем тесно связана с развитием теорий и моделей, описывающих поведение дисперсных систем в динамических условиях. Выше рассмотрены основные реологические теории течения дисперсных систем типа твердая фаза — жидкая среда. Отдельно обсуждены вопросы, связанные с описанием свойств агрегированных и неагрегированных суспензий, поскольку степень и характер структурообразования — факторы, определяющие объемно-реологические свойства дисперсных систем. Изложены теоретические представления о причинах и условиях возникновения разрыва сплошности — макроскопической неоднородности при деформации структуры. Впервые методами компьютерного моделирования осуществлено описание механизма возникновения макронеоднородностей в виде разрыва сплошности и условий их «залечивания». В широком диапазоне скоростей деформации рассмотрена эволюция и устранение неоднородностей под действием вибрации. Результаты компьютерного моделирования динамики дисперсных систем подтверждают многие обнаруженные экспериментально и обоснованные теоретически закономерности поведения дисперсных систем в динамических условиях. Исследование этих закономерностей — весьма актуальная задача не только потому, что на их основе определяют фундаментальные макроскопические и микрореологические характеристики таких систем и взаимосвязь между ними, но также и потому, что именно регулируемая текучесть является важнейшим фактором проведения разнообразных гетерогенных химико-технологических процессов (перемешивание, гидротранспорт, катализ и т.д.).

Изучение динамического состояния дисперсных систем позволяет в общем виде наметить пути обеспечения агрегативной динамической устойчивости, полного дезагрегирова-

ния частиц как основного условия достижения максимальной текучести дисперсных систем с понижением вязкости до 8–11 порядков величины.

Исследование путей и способов создания максимальной текучести невозможно без сочетания методов макро- и микрореологического моделирования с учетом межмолекулярных взаимодействий, инерционных и гидродинамических эффектов как в условиях непрерывного сдвигового деформирования, так и в условиях его комбинации с ортогональной осцилляцией и введением добавок ПАВ, создающими структурно-механический барьер на поверхности частиц, параметры и условия возникновения которого также могут быть предметом теоретического описания.

Авторы выражают благодарность Е.А.Науменко за помощь при проведении компьютерного моделирования дисперсных систем.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32237).

Литература

1. Н.Б.Урьев. *Успехи химии*, **73**, 39 (2004)
2. Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **60** (5), 662 (1998)
3. Н.Б.Урьев. *Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов*. Химия, Москва, 1988
4. V.V.Krotov, A.I.Rusanov. *Physicochemical Hydrodynamics of Capillary Systems*. Imperial College Press, London, 1999
5. Н.Б.Урьев, А.А.Потанин. *Текучесть суспензий и порошков*. Химия, Москва, 1992
6. А.М.Кривцов, Н.В.Кривцова. *Дальневосточный матем. журн.*, **3** (2), 254 (2002)
7. G.K.Batchelor, J.T.Green. *J. Fluid Mech.*, **56**, 375 (1972)
8. К.Крокстон. *Физика жидкого состояния*. Мир, Москва, 1978
9. W.B.Russel, F.P.Gast. *J. Chem. Phys.*, **84**, 1815 (1986)
10. M.Mooney. *J. Colloid Interface Sci.*, **6**, 584 (1951)
11. T.J.Dougherty. *Ph.D. Thesis*. Case Institute of Technology, Cleveland, 1959
12. I.M.Krieger. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 111 (1972)
13. R.Simha. *J. Appl. Phys.*, **23**, 1020 (1952)
14. Дж.Ханпель, Г.Бреннер. *Гидродинамика при малых числах Рейнольдса*. Мир, Москва, 1976
15. J.Happel. *J. Appl. Phys.*, **28**, 1288 (1957)
16. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика*. Физматлит, Москва, 2003
17. N.A.Frankel, A.Acrivos. *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 847 (1967)
18. M.J.Powell. *Phys. Rev. B*, **20**, 4194 (1979)
19. G.Marrucci, M.M.Denn. *Rheol. Acta*, **24**, 320 (1985)
20. B.H.A.Van der Brule. In *Proceedings of Xth International Congress on Rheology. Vol. 2*. Sydney, 1988. P. 345
21. А.А.Потанин, Н.Б.Урьев, Я.Мевис, П.Молденаерс. *Коллоид. журн.*, **51** (3), 490 (1989)
22. Б.С.Ендлер. *Инж.-физ. журн.*, **37**, 110 (1979)
23. Yu.Buyevich, I.N.Shchelchkova. *Prog. Aerospace Sci.*, **31**, 121 (1978)
24. P.D.Patel, W.B.Russel. *Colloids Surf. A*, **31**, 355 (1988)
25. J.Mellema, M.W.M.Willemsse. *Physica A*, **122**, 286 (1983)
26. A.A.Potantin, N.B.Uriev. *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 385 (1991)
27. W.J.Frith. *Ph.D. Thesis*. Katholieke Universiteit, Leuven, 1986
28. I.M.Krieger, T.J.Dougherty. *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 137 (1959)
29. C.G.de Kruif, E.M.F.van Iersel, A.Vrij, W.B.Russel. *J. Chem. Phys.*, **83**, 4717 (1985)
30. J.C.Van der Werf, C.G.de Kruif. *J. Rheol.*, **33**, 421 (1989)
31. J.C.Van der Werf, C.G.de Kruif, C.Blom, J.Mellema. *Phys. Rev. A*, **39**, 795 (1989)
32. G.K.Batchelor. *J. Fluid Mech.*, **83**, 97 (1977)
33. Дж.Гиршфельдер, Ч.Кертис, Р.Берд. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. Изд-во иностр. лит-ра, Москва, 1961
34. П.А.Ребиндер. *Избранные труды*. Наука, Москва, 1979

35. Л.А.Абдурагимов, П.А.Ребиндер, Н.Н.Серб-Сербина. *Коллоид. журн.*, **27** (3), 184 (1955)
36. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. *Поверхностные силы*. Наука, Москва, 1985
37. Е.Д.Шукин, А.В.Перцов, Е.А.Амелина. *Коллоидная химия*. Высшая школа, Москва, 2004
38. Н.Б.Урьев, А.А.Потанин, Я.Мевис, П.Молденаерс. *Коллоид. журн.*, **51** (3), 535 (1989)
39. Н.Б.Урьев. *Высококонцентрированные дисперсные системы*. Химия, Москва, 1980
40. Н.Б.Урьев, С.И.Чой. *Коллоид. журн.*, **55** (3), 183 (1993)
41. А.А.Потанин, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **50** (3), 500 (1988)
42. Y.Baxter-Drayton, J.F.Brady. *J. Rheol.*, **40**, 1027 (1996)
43. Н.В.Чураев. *Коллоид. журн.*, **50** (1), 108 (1988)
44. A.Ogawa, N.Yamada, S.Matsuda, K.Okajima, M.Doi. *J. Rheol.*, **41**, 769 (1997)
45. D.A.R.Jones, B.Leary, D.V.Boger. *J. Colloid Interface Sci.*, **147**, 479 (1991)
46. J.W.Goodwin, T.Gregory, J.A.Stile. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **17**, 185 (1982)
47. L.-B.Chen, C.F.Zukoski. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2629 (1990)
48. T.F.Tadros. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **68**, 97 (1996)
49. R.Hunter. *Foundations of Colloid Science*. Clarendon Press, Oxford, 1992
50. D.Quemada. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.*, **1**, 119 (1998)
51. D.Quemada, C.Berli. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **98**, 51 (2002)
52. V.Trappe, D.A.Weitz. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 449 (2000)
53. J.Z.K.Zhou, T.Fang, G.Luo, P.H.T.Uhlherr. *Rheol. Acta*, **34**, 544 (1995)
54. D.Quemada. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.*, **2**, 175 (1998)
55. D.Quemada. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.*, **3**, 309 (1999)
56. П.В.Перепелкин, В.М.Старов, А.Н.Филлипов. *Коллоид. журн.*, **54** (2), 139 (1992)
57. В.Г.Жданов. *Коллоид. журн.*, **60** (1), 5 (1998)
58. D.A.Denny, R.S.Brodkey. *J. Appl. Phys.*, **33**, 2269 (1962)
59. А.М.Столин, С.И.Худяев, Л.М.Бучацкий. *Докл. АН СССР*, **243**, 430 (1978)
60. Б.М.Долгоносков. *Теор. основы хим. технол.*, **35**, 465 (2001)
61. Б.М.Долгоносков. *Теор. основы хим. технол.*, **36**, 592 (2002)
62. J.Cai, N.Lu, C.M.Sorensen. *J. Colloid Interface Sci.*, **171**, 470 (1995)
63. P.Meakin, A.T.Skjeltorp. *Adv. Phys.*, **42**, 1 (1993)
64. F.E.Torres, W.B.Russel, W.R.Schowalter. *J. Colloid Interface Sci.*, **145**, 51 (1991)
65. M.K.Wu, S.K.Friedlander. *J. Colloid Interface Sci.*, **159**, 246 (1993)
66. E.J.Windhav. *Appl. Rheol.*, **10**, 134 (2000)
67. И.Я.Ладыжинский, Г.Н.Урьева, Я.Мевис, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **54** (1), 91 (1992)
68. И.Я.Ладыжинский, Г.Н.Урьева, Я.Мевис, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **54** (1), 97 (1992)
69. И.Я.Ладыжинский. *Коллоид. журн.*, **54** (4), 80 (1992)
70. Н.Б.Урьев, И.Я.Ладыжинский. *Коллоид. журн.*, **54** (4), 87 (1992)
71. И.Я.Ладыжинский, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **54** (4), 95 (1992)
72. И.Я.Ладыжинский, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **54** (4), 102 (1992)
73. N.B.Urtev, I.Ya.Ladyzhinsky. *Colloids Surf. A*, **108**, 1 (1996)
74. I.Ya.Ladyzhinsky, N.B.Urtev. *Colloids Surf. A*, **108**, 13 (1996)
75. F.Family, P.Meakin, J.M.Deutch. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 727 (1986)
76. R.Lullien, R.Botel. *Aggregation and Fractal Aggregates*. World Scientific Publ. Comp., Singapore, 1987
77. S.Havlin. *Fractals in Physics*. North-Holland, Amsterdam, 1986
78. B.N.Ouriev, N.B.Urtev. *J. Meas. Sci. Technol.*, **16**, 1 (2005)
79. В.Е.Черномаз, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **39** (6), 1211 (1977)
80. Л.И.Перегудова, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **46** (6), 1166 (1984)
81. А.А.Потанин, Н.Б.Урьев. *Теор. основы хим. технол.*, **22** (4), 528 (1988)
82. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Теоретическая физика. Т. 1. Механика*. Физматлит, Москва, 2001
83. Н.Б.Урьев, И.В.Кучин, Е.А.Науменко. *Инж.-физ. журн.*, **78** (5), 164 (2005)
84. В.Н.Измайлова, П.А.Ребиндер. *Структурообразование в белковых системах*. Наука, Москва, 1974
85. А.А.Потанин, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **50** (4), 712 (1988)
86. А.А.Потанин, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **50** (3), 493 (1988)
87. D.Raabe. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **12**, R13 (2004)
88. M.P.Allen, D.J.Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, New York, 1990
89. R.W.Hockney, J.W.Eastwood. *Computer Simulation Using Particles*. McGraw-Hill, New York, 1981
90. D.C.Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995
91. J.Goodfellow. *Molecular Dynamics*. Macmillan Press, London, 1991
92. К.Крокстон. *Физика жидкого состояния. Статистическое введение*. Мир, Москва, 1978
93. *Метод молекулярной динамики в физической химии*. (Под ред. Ю.К.Товбина). Наука, Москва, 1996
94. F.J.Vesely. *Computational Physics. An Introduction*. Plenum, New York, 1994
95. D.Frenkel, B.Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 2002
96. В.М.Замалин, Г.Э.Норманн, В.С.Филинов. *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике*. Наука, Москва, 1977
97. В.В.Вуд. В кн. *Физика простых жидкостей. Ч. 2*. Мир, Москва, 1971
98. *Методы Монте-Карло в статистической физике*. (Под ред. К.Биндера). Мир, Москва, 1982
99. K.Binder. *The Monte-Carlo Method in Condensed Matter Physics*. Springer, Berlin, 1992
100. F.Guarnieri. *J. Math. Chem.*, **18**, 25 (1995)
101. J.F.Brady. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 2921 (2001)
102. R.M.Mazo. *Brownian Motion: Fluctuations, Dynamics and Applications*. Oxford University Press, Oxford, 2002
103. E.Wajnryb, P.Szymczak, B.Cichocki. *Physica A*, **335**, 339 (2004)
104. J.C.Chen, A.S.Kim. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **112**, 159 (2004)
105. J.F.Brady, G.Bossis. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **20**, 111 (1988)
106. D.R.Foss, J.F.Brady. *J. Fluid Mech.*, **407**, 167 (2000)
107. R.C.Ball, J.R.Melrose. *Physica A*, **247**, 444 (1997)
108. E.J.Hoogerbrugge, J.M.V.A.Koelman. *Europhys. Lett.*, **19**, 155 (1992)
109. J.M.V.A.Koelman, E.J.Hoogerbrugge. *Europhys. Lett.*, **21**, 363 (1993)
110. P.Espanol. *Phys. Rev. E*, **52**, 1734 (1995)
111. C.A.Marsh, P.V.Coveney. *J. Phys. A*, **31**, 6561 (1998)
112. E.G.Flekoy, P.V.Coveney. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1175 (1999)
113. A.Ladd, R.Verberg. *J. Stat. Phys.*, **104**, 1191 (2001)
114. S.Succi. *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond*. Clarendon Press, Oxford, 2001
115. R.Benzi, S.Succi, M.Vergassola. *Phys. Rep.*, **222**, 145 (1992)
116. S.Chen, G.D.Doolen. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **30**, 329 (1998)
117. U.Frisch, B.Hasslacher, Y.Pomeau. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1505 (1986)
118. P.L.Bhatnagar, E.P.Gross, M.Krook. *Phys. Rev.*, **94**, 511 (1954)
119. Y.-H.Qian, D.d'Humières, P.Lallemand. *Europhys. Lett.*, **17**, 479 (1992)
120. O.Behrend, R.Harris, P.B.Warren. *Phys. Rev. E*, **50**, 4586 (1994)
121. A.Ladd. *J. Fluid Mech.*, **271**, 285 (1994)
122. A.Ladd. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1339 (1993)
123. J.D.Jr.Anderson. *Computational Fluid Dynamics*. McGraw-Hill, New York, 1995
124. P.Roach. *Computational Fluid Dynamics*. Hermosa Publishing, Albuquerque, 1972
125. P.Wesseling. *Principles of Computational Fluid Dynamics*. Springer, Berlin, 2001
126. J.J.Bloomer. *Practical Fluid Mechanics for Engineering Applications*. Marcel Dekker, New York, 2000
127. J.H.Ferziger, M.Perid. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer, Berlin, 1996
128. C.A.J.Fletcher. *Computational Techniques for Fluid Dynamics. Vols 1, 2*. Springer, Berlin, 1988
129. A.Sangani, M.Guobiao. *Phys. Fluids*, **6**, 1653 (1994)

130. W.R.Bowen, A.O.Sharif. *Nature*, **393**, 663 (1998)
131. J.J.Gray, B.Chiang, R.T.Bonnecaze. *Nature*, **402**, 750 (1999)
132. Y.Huang, J.Feng, D.D.Joseph. *J. Fluid Mech.*, **271**, 1 (1994)
133. J.Feng, D.D.Joseph. *J. Fluid Mech.*, **303**, 83 (1995)
134. Н.Н.Медведев. *Метод Вороного – Делоне в исследовании структуры некристаллических систем*. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2000
135. A.Shakib-Manesh. *Ph. D. Thesis*. University of Jyväskylä, 2003
136. Н.Б.Урьев, А.В.Черемисов, А.Ю.Ткачев. *Коллоид. журн.*, **61** (3), 413 (1999)
137. G.Nagele, J.Bergenholtz. *J. Chem. Phys.*, **108**, 9893 (1998)
138. J.F.Brady, J.F.Morris. *J. Fluid Mech.*, **348**, 103 (1997)
139. J.Vermant, M.J.Solomon. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17**, R187 (2005)
140. C.Chang, R.L.Powell. *J. Fluid Mech.*, **253**, 1 (1993)
141. J.F.Brady, G.Bossis. *J. Fluid Mech.*, **155**, 105 (1985)
142. J.X.Zhu, D.J.Durian, J.Müller, D.A.Weitz, D.J.Pine. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2559 (1992)
143. J.F.Brady. *J. Chem. Phys.*, **99**, 567 (1993)
144. A.J.C.Ladd, M.E.Colvin, D.Frenkel. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 975 (1988)
145. C.K.Aidun, Y.Lu. *J. Stat. Phys.*, **81**, 49 (1995)
146. E.S.Boek, P.V.Coveney, H.N.W.Lekkerkerker. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **8**, 9509 (1996)
147. M.Doi, S.F.Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, Oxford, 1986

MODELLING OF THE DYNAMIC STATE OF DISPERSE SYSTEMS

N.B.Uriev, I.V.Kuchin

*A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)955–4679*

The key theories and models of the shear flow of suspensions and the results of computer modelling of the properties of disperse systems under dynamic conditions are considered. The attention is focused on the state of aggregated and non-aggregated suspensions. The crucial role of the microstructure of disperse systems in the formation of the bulk rheological properties is demonstrated. The reasons and conditions for the appearance of the microscopic inhomogeneity, *i.e.*, break of the continuity in highly concentrated systems, are analysed. The specific features of the microrheology of low-concentrated colloid gels with fractal structure are noted. The possibilities of the use of surfactants and vibrational treatment for controlling the rheological properties of dispersions are considered. The advantages and disadvantages of computer modelling methods of disperse systems are discussed. Examples of the use of these methods for the description of the dynamic state of suspensions are given.

Bibliography — 147 references.

Received 29th June 2005