

01;03

Влияние магнитного поля на коагуляцию наноразмерных коллоидных частиц

© С.И. Кошоридзе, Ю.К. Левин

Институт прикладной механики РАН (ИПРИМ РАН), Москва

E-mail: koshoridze-semen@yandex.ru

Поступило в Редакцию 8 ноября 2013 г.

Для наноразмерных коллоидных частиц впервые теоретически исследован эффект снижения их электрокинетического потенциала после прохождения раствора через статическое магнитное поле. Полученные результаты имеют прикладное значение, повышая точность количественной оценки интенсивности коагуляции в объеме коллоидного раствора, приводящей в конечном итоге к уменьшению накипи на стенках теплообменных труб.

Для борьбы с накипеобразованием в технике используют обработку водного потока магнитным полем, что просто реализуется и экономично в эксплуатации. Однако до сих пор нет общепринятой физической теории, достаточно полно объясняющей механизм наблюдаемого явления. В ряде работ [1–5] была развита теория, согласно которой статическое магнитное поле вызывает потерю устойчивости коллоидного раствора и способствует коагуляции коллоидных частиц. Данная теория авторами была применена для объяснения эффекта снижения накипи в теплоэнергетических устройствах [6,7], где эффект магнитной обработки воды (МОВ) объясняется как результат стимулированной магнитным полем коагуляции в объеме водного потока и переориентации потока молекул накипи со стенок на взвесь. Таким образом, снижение накипи в результате МОВ зависит от интенсивности коагуляции, стимулируемой, согласно теории ДЛФО, уменьшением электрокинетического потенциала (ЭКП) коллоидных частиц (КЧ) [8], а также от времени прохождения воды через трубу. В работах [1–5] рассматривались КЧ микронных размеров и имелась возможность упрощенного анализа — в приближении теории плоского двойного электрического слоя на границе Штерна и диффузного слоя КЧ. Однако при рассмотрении наноразмерных КЧ [6,7] со сферической симметрией электростатического поля приближение однородного поля может оказаться неприемлемым.

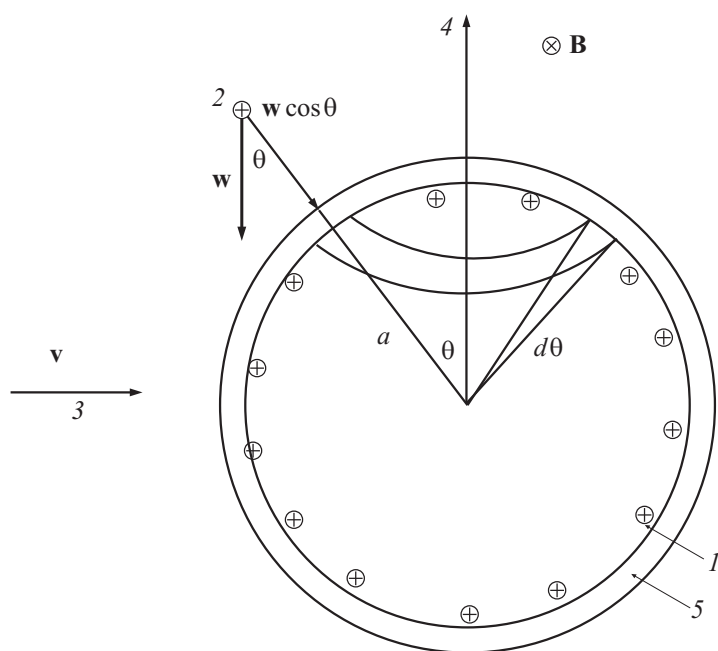


Рис. 1. Схема захвата положительной КЧ CaCO_3 отрицательных противоионов под действием силы Лоренца в водном потоке внутри магнитного аппарата. 1 — потенциалообразующие ионы Ca^{2+} , CaHCO_3^+ ; 2 — противоионы HCO_3^- ; 3 — скорость воды; 4 — полярная ось; 5 — слой Штерна.

Целью представленной работы является уточнение ЭКП и вероятности коагуляции [1–5] для наноразмерных частиц, что важно при количественной оценке эффективности МОВ [6,7].

Рассмотрим КЧ CaCO_3 радиусом a с положительным зарядом. На рис. 1 показаны потенциалообразующие, или коионы Ca^{2+} , CaHCO_3^+ и противоионы HCO_3^- [5]. Обозначим через σ_d плотность поверхностного заряда на границе штерновского и диффузионного слоев этой частицы. Магнитное поле перпендикулярно течению воды в трубе. Под действием силы Лоренца противоионы, несущие заряд $|zF|$ (в расчете на моль), перемещаются к верхней полусфере КЧ с дрейфовой скоростью $w = \lambda v B$ под углом θ к ее радиусу ($0 \leq \theta \leq \pi/2$), где z — степень ионизации

противоиона, F — число Фарадея. Подвижность λ противоионов связана с коэффициентом диффузии D формулой Эйнштейна

$$D = \frac{RT\lambda}{zF}, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Мольная концентрация противоионов на границе штерновского и диффузионного слоев вычисляется по формуле Больцмана

$$c_d = c \exp\left(\frac{Fz\psi_d}{RT}\right), \quad (2)$$

где c — мольная концентрация противоионов вдали от КЧ, ψ_d — электростатический потенциал на границе штерновского и диффузионного слоев, который почти во всех теоретических работах приравнивается к ЭКП коллоидной частицы. Далее обозначим через β отношение числа адсорбированных противоионов к общему числу переместившихся в слой Штерна. Для применяемых на практике магнитных полей значение β не зависит от времени.

Сферический пояс, изображенный на рис. 1, имеет площадь

$$dS = 2\pi a^2 \sin \theta d\theta.$$

Плотность тока противоионов на этот элемент поверхности равна

$$J = \beta\lambda Fz c_d v B \cos \theta.$$

Отрицательный заряд, поступающий в штерновский слой верхней половины КЧ за единицу времени, равен по модулю

$$\int J dS = 2\pi a^2 \beta \lambda F c_d z v B \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \pi a^2 \beta \lambda F c_d z v B. \quad (3)$$

Этот поток противоионов вызывает уменьшение положительного заряда на границе штерновского и диффузионного слоев. В расчетах ниже пренебрежем толщиной штерновского слоя по сравнению с размером КЧ. Из-за хаотического вращения частицы можно считать, что с течением времени натекающий заряд равномерно распределяется по

всей сфере, по полной площади которой осуществлено усреднение плотности заряда. В итоге получим кинетическое уравнение

$$\frac{d\sigma_d(t)}{dt} = -0.25\beta\lambda Fz c \exp\left(\frac{Fz\psi_d(t)}{RT}\right) vB, \quad (4)$$

где B — индукция магнитного поля; v — скорость течения воды; время t изменяется на отрезке $[0, \tau]$, связывающем скорость убыли удельного поверхностного заряда в слое Штерна с ЭКП. Как уже отмечалось, в работах [3,4] анализ для частиц микронного размера проводился в приближении плоской поверхности частиц (для однородного электрического поля) и в предположении простой связи между поверхностной плотностью заряда и ЭКП [3,4]

$$\sigma_d = 2\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon RTc} \operatorname{sh}\left(\frac{Fz\psi_d}{2RT}\right), \quad (5)$$

где ε_0 — электрическая постоянная, а ε — относительная диэлектрическая проницаемость воды. После подстановки (5) в (4) и интегрирования получается аналитическое соотношение, позволяющее рассчитать зависимость изменения ЭКП от времени нахождения воды t в магнитном аппарате:

$$\left[\operatorname{ch}\left(\frac{Fz\psi_d}{2RT}\right) + \frac{1}{2}\operatorname{sh}\left(\frac{Fz\psi_d}{2RT}\right) \right] \exp\left(-\frac{Fz\psi_d}{2RT}\right) - \left[\operatorname{ch}\left(\frac{Fz\psi_d(t)}{2RT}\right) + \frac{1}{2}\operatorname{sh}\left(\frac{Fz\psi_d(t)}{2RT}\right) \right] \exp\left(-\frac{Fz\psi_d(t)}{2RT}\right) = -\frac{3}{32}\chi\beta\lambda Bvt. \quad (6)$$

Здесь $\chi = \sqrt{\frac{2F^2z^2c}{\varepsilon_0\varepsilon RT}}$ — обратная длина Дебая, ψ_d — начальное значение ЭКП, $\psi_d(t)$ — его значение после нахождения в магнитном поле в течение времени t . К выражению (6) приводит и анализ по методике [2] при ее дополнении операцией усреднения по полярному углу θ и введением корректирующего множителя 0.5 в правую часть.

Как уже отмечалось, для наноразмерных частиц необходим учет неоднородности электрического поля и формула (6) неприменима. Поэтому связь между σ_d и ψ_d находим с учетом сферически симметричного распределения ЭКП в диффузионном слое. Положим валентности ко- и противоионов равными, что упрощает расчеты и согласно [8,9]

не вносит существенных погрешностей в результаты. Соответствующее уравнение имеет вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \psi(r) \right) = \frac{2czF}{\varepsilon_0 \varepsilon} \operatorname{sh} \left(\frac{zF\psi(r)}{RT} \right) \quad (7)$$

с граничными условиями

$$\psi(a) = \psi_d, \quad \psi(r)|_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad \text{и} \quad \left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r \rightarrow \infty} = 0. \quad (8)$$

Задача (7), (8) решалась численно: для каждого значения ψ_d находилась плотность поверхностного заряда на границе слоя Штерна

$$\sigma_d = -\varepsilon_0 \varepsilon \left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=a} \quad (9)$$

и строилась пошаговая зависимость

$$\sigma_d = f(\psi_d), \quad (10)$$

которая затем аппроксимировалась полиномами. Уравнение (4) приобретает вид нелинейного уравнения первого порядка:

$$\frac{d\sigma_d(t)}{d\psi_d(t)} \frac{d\psi_d(t)}{dt} = -0.25\beta\lambda F z c \exp \left(\frac{Fz\psi_d(t)}{RT} \right) vB. \quad (11)$$

Численное решение (11) позволяет получить искомую зависимость ЭКП $\psi_d(\tau) \equiv \psi_{d,m}$ в конце МОВ при $t = \tau$ от первоначального его значения ψ_d (рис. 2).

Рассчитав величину $\psi_{d,m}$, находим важный для теории коагуляции параметр — коэффициент замедления

$$W = 2 \int_2^{\infty} \frac{\exp\left[\frac{E(s)}{k_B T}\right]}{s} ds, \quad (12)$$

где $E(s)$ — потенциальная энергия взаимодействия сферических КЧ [8], $s = L/a$, L — расстояние между их центрами, k_B — постоянная Больцмана. Время коагуляции прямо пропорционально величине W [9]. График зависимости коэффициента замедления W от исходного ЭКП ψ_d

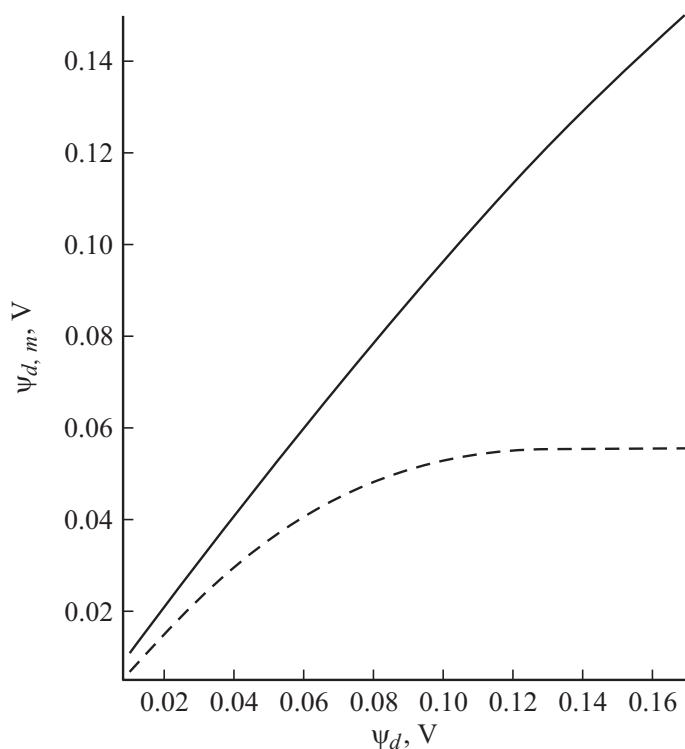


Рис. 2. Зависимость электрокинетического потенциала КЧ $\psi_{d,m}$ после магнитной обработки в течение времени τ от первоначального его значения ψ_d . Расчетные параметры: $a = 3$ nm, $c = 2.4$ mol/m³, $B = 0.25$ T, $v = 0.5$ m/s, $z = 1$, $\tau = 0.2$ s, $\beta = 1$, $T = 300$ K. Сплошная кривая — расчет по формулам (11) для сферически симметричного двойного слоя, штриховая — расчет по формуле (6) для плоского двойного слоя.

приведен на рис. 3, где сплошная кривая отображает функцию $W(\psi_d)$, а штриховые — сложную функцию $W(\psi_{d,m}(\psi_d))$.

Из графиков рис. 2, 3 следует, что при наномасштабном анализе устойчивости коллоидного раствора действительно необходим учет реальной неоднородности электрического поля вблизи КЧ, чтобы избежать погрешности, связанной с занижением оценки барьера отталкива-

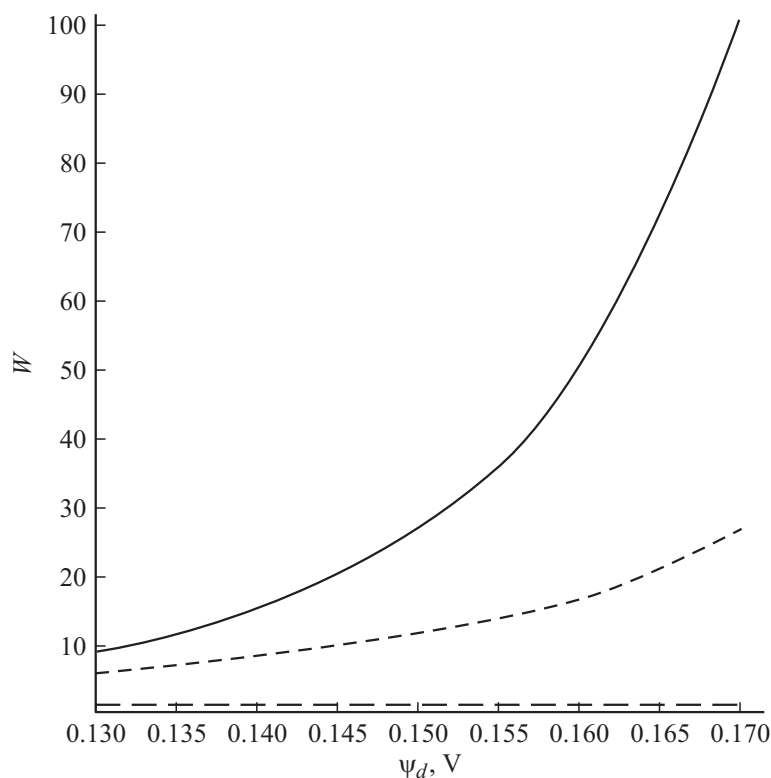


Рис. 3. Зависимость коэффициента замедления W от исходного электрокинетического потенциала ψ_d . Сплошная кривая — до магнитной обработки, штриховые линии — после магнитной обработки (короткий штрих — расчет по формуле (11), длинный — по формуле (6)). Расчетные параметры те же, что и на рис. 2.

ния и коэффициента замедления W после магнитной обработки. Таким образом, уточненный расчет приводит к меньшей интенсивности коагуляции частиц в коллоидном растворе после омагничивания водного потока.

Полученные результаты позволяют уточнить механизм магнитной обработки воды и приблизить к реальным значениям оценку противонакипной эффективности на его основе.

Список литературы

- [1] Гамаюнов Н.И. // ЖПХ. 1983. Т. 56. № 5. С. 1038–1047.
- [2] Гамаюнов Н.И. // ЖПХ. 1984. Т. 57. № 9. С. 1963–1968.
- [3] Гамаюнов Н.И. // Коллоидный журнал. 1994. Т. 56. № 2. С. 290–298.
- [4] Lipus L.C., Kropf J., Crepinsek L. // J. Colloid and Interface Science. 2001. V. 236. P. 60–66.
- [5] Kozic V., Lipus L.C. // J. Chemical Information and Computer Sciences. 2003. V. 43. P. 1815–1819.
- [6] Кошоридзе С.И., Левин Ю.К. // Теплоэнергетика. 2011. № 7. С. 13–16.
- [7] Кошоридзе С.И., Левин Ю.К. // Теплоэнергетика. 2013. № 3. С. 74–77.
- [8] Verwey E.J., Overbeek J.Th.G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier Inc., 1948. P. 205.
- [9] Наука о коллоидах. Т. 1. Необратимые процессы / Под ред. Г.Р. Кройта. М.: ИЛ, 1955. 538 с.