

# ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СУСПЕНЗИЙ МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ЭВМ

З. М. Яремко, М. Н. Солтыс

Экспериментальное определение агрегативной устойчивости дисперсных систем имеет существенный недостаток — фиксируется лишь произвольно выбранный момент в ходе коагуляции или получаются усредненные значения характеристик, а картина развития коагуляционного процесса в целом остается нераскрытой [1]. Перспективными в этом отношении являются наблюдения за скрытыми постепенными изменениями, характеризующими ход коагуляции во времени, на основе математического моделирования коллоидно-химических процессов на ЭВМ [2].

При исследовании кинетики коагуляции суспензий, в которых седиментационный поток соизмерим с противодействующим ему диффузионным потоком, возникают некоторые затруднения, обусловленные осаждением агрегатов частиц больших размеров. В связи с этим моделирование кинетики коагуляции суспензии требует включения в известное уравнение Смолуховского изменения концентрации частиц за счет седиментации [3]:

$$\frac{dv_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ j=k-i}}^{i=k-1} \frac{4\pi D_{ij} R_{ij} v_i v_j}{W_{ij}} - v_k \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4\pi D_{ik} R_{ik} v_i}{W_{ik}} - \frac{2g(\rho - \rho_0) a_k^2 v_k}{g\eta h} \quad (1)$$

$$(k = 1, 2, 3, \dots, \infty),$$

где  $D_{ij}$ ,  $R_{ij}$  и  $W_{ij}$  — соответственно коэффициент диффузии, радиус взаимодействия и коэффициент замедления коагуляции для частиц  $i$ - и  $j$ -го размеров;  $v_i$ ,  $v_j$ ,  $v_k$  — концентрация  $i$ -,  $j$ - и  $k$ -го размеров;  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды;  $g$  — ускорение силы земного притяжения;  $\rho$  — плотность дисперсной фазы;  $\rho_0$  — плотность дисперсионной среды;  $h$  — высота осаждения;  $t$  — время;  $a$  — радиус частиц.

При численном решении системы дифференциальных уравнений (1) на ЭВМ целесообразно представить их в безразмерной форме. Если принять, что  $v_i$  — объем первичных частиц,  $a_i$  — их радиус и предположить, что все частицы сферические и соединяются в сферу в эквивалентных объемах, то можно записать следующие соотношения:

$$v_i = iv_i; \quad a_i = i^{1/3} a_1; \quad R_{ij} = a_1 (i^{1/3} + j^{1/3});$$

$$D_{ij} = \frac{kT}{6\pi\eta a_1} (i^{-1/3} + j^{-1/3}), \quad (2)$$

где  $v_i$  и  $a_i$  — соответственно объем и радиус частиц  $i$ -го размера;  $k$  — константа Больцмана;  $T$  — температура.

Определив время полукоагуляции по Смолуховскому и приняв обозначения

$$X = \frac{t}{\tau}; \quad Y_k = \frac{v_k}{v_0}; \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{4} (i^{1/3} + j^{1/3}) (i^{-1/3} + j^{-1/3});$$

$$B = \frac{2g(\rho - \rho_0) a_1^2 \tau}{g\eta h}, \quad (3)$$

получим общее уравнение кинетики коагуляции дисперсных систем с учетом седиментации частиц:

$$\frac{dY_k}{dX} = \sum_{\substack{i=k-1 \\ j=k-i}}^{i=k-1} \frac{\sigma_{ij}}{W_{ij}} Y_i Y_j - 2Y_k \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\sigma_{ik}}{W_{ik}} Y_i - Bk^{\frac{2}{3}} Y_k \quad (k=1, 2, 3 \dots, \infty). \quad (4)$$

При обработке экспериментальных данных целесообразно знать скорость изменения общего числа частиц в суспензии:

$$\frac{dY_{\infty}}{dX} = \frac{d \sum_{k=1}^{\infty} Y_k}{dX} = - \left( \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\sigma_{ij}}{W_{ij}} Y_i Y_j + B \sum_{i=1}^{\infty} i^{\frac{2}{3}} Y_i \right). \quad (5)$$

Из полученных уравнений следуют две важные характеристики процесса коагуляции — временные зависимости величин агрегативной и седиментационной устойчивости:

$$\left| \frac{\sigma_{ij}}{W_{ij}} \right|_X = Y_{\infty}^{-2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\sigma_{ij}}{W_{ij}} Y_i Y_j, \quad |B_i^{2/3}|_X = Y_{\infty}^{-1} B \sum_{i=1}^{\infty} i^{2/3} Y_i. \quad (6)$$

Агрегативная и седиментационная устойчивость связаны между собой. Агрегативная устойчивость имеет смысл только для кинетически устойчивых систем, а кинетическая быстро понижается в агрегативно неустойчивой системе. Следовательно, лишь сочетание агрегативной и седиментационной устойчивости характеризует природу стабильности высокодисперсных суспензий. Это определение с учетом выражений (6) можно представить зависимостью

$$\frac{dY_{\infty}}{dX} = - \left( \left| \frac{\sigma_{ij}}{W_{ij}} \right|_X Y_{\infty}^2 + |B_i^{2/3}|_X Y_{\infty} \right). \quad (7)$$

Полученное кинетическое уравнение отражает обобщенную постановку задачи изменения концентрации частиц дисперсных систем во времени. Также следует отметить характерную особенность полученного уравнения — его применимость в широком интервале дисперсности, начиная от типичных коллоидов и кончая грубыми суспензиями. Для седиментационно устойчивых систем величина  $|B_i^{2/3}|_X$  стремится к нулю, и предлагаемое уравнение превращается в известное уравнение Смолуховского [4]. Для агрегативно устойчивых грубодисперсных систем, когда  $\left| \frac{\sigma_{ij}}{W_{ij}} \right|_X$  приближается к нулю, получаем уравнение седиментации полидисперсной суспензии [5].

Оценка агрегативной устойчивости суспензии с помощью величины  $\left| \frac{\sigma_{ij}}{W_{ij}} \right|_X$  является наиболее полной, так как отражает влияние энергетического  $W_{ij}$  и геометрического  $\sigma_{ij}$  факторов на стабильность дисперсий. Ее временные зависимости указывают на тенденцию развития коагуляционных процессов в системе. Величина  $|B_i^{2/3}|_X$  охватывает влияние на седиментационную устойчивость и физико-химических свойств дисперсионной среды, и полидисперсности суспензий.

Нами исследована кинетика осаждения двух водных агрегативно неустойчивых суспензий цинксulfидного люминофора: первая С-1 — мономодальная с наиболее вероятным радиусом частиц 0,5 мкм и концентрацией 0,1 вес. %, вторая С-2 — бимодальная с радиусами частиц 0,5 мкм (94,6 %) и 1,5 мкм (5,4 %) с концентрацией 0,2 вес. %. Полученные результаты представлены на рис. 1 точками.

Для этих же систем проведен расчет кинетики коагуляции на ЭВМ «Минск-22». Систему дифференциальных уравнений (1) шестидесятого порядка ( $k=60$ ) решали численным методом Рунге — Кутты [6] при следующих значениях параметров:  $\rho = 3,9 \text{ г/см}^3$ ;  $\kappa = 0,253 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ ;

$\psi_0 = -25$  мВ;  $A = 1 \cdot 10^{-20}$  Дж;  $\epsilon = 78$ ;  $\eta = 0,01$  П;  $T = 293$  К;  $\lambda = 1000$  Å;  $g = 981$  см/с<sup>2</sup>;  $\rho_0 = 1,0$  г/см<sup>3</sup>;  $h = 8,0$  см, при начальных условиях для первой суспензии:  $Y_1 = 1,0$ ;  $Y_i = 0$  для  $i > 1$ ,  $a_1 = 0,5$  мкм,  $v_0 = 0,49 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup> и второй —  $Y_1 = 0,946$ ;  $Y_{27} = 0,054$ ;  $Y_i = 0$  для  $i = 1; 27$ ,  $a_1 = 0,5$  мкм,  $v_0 = 0,94 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup>. Коэффициент замедления коагуляции определяли пу-

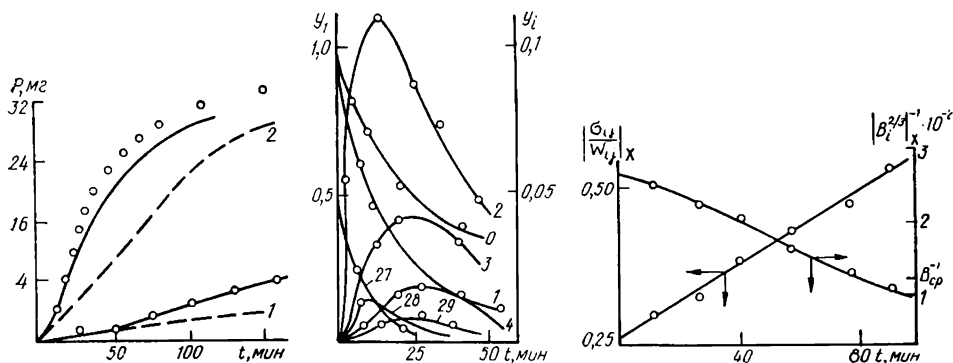


Рис. 1. Кинетика осаждения суспензий цинксульфидного люминофора С-1 (1) и С-2 (2): точки — экспериментальные значения; сплошные линии — решение кинетического уравнения (1); прерывистые линии — осаждение агрегативно устойчивых суспензий.

Рис. 2. Временная зависимость общей концентрации частиц (0) и концентрации отдельных частиц различных размеров суспензии С-2 ( $i=1; 2; 3; 4; 27; 28; 29$ ).

Рис. 3. Временная зависимость агрегативной и седиментационной устойчивости суспензии С-2.

тем численного интегрирования [7] с помощью соотношения

$$W_{ij}^{-1} = 1 + \frac{4}{\pi} \int_0^{v_s} \sqrt{x} e^{-x} \int_0^{v_s-x} \sqrt{y} e^{-y} dy dx - \frac{4}{\pi} \int_0^{v_m} \sqrt{x} e^{-x} \int_0^{v_m-x} \sqrt{y} e^{-y} dy dx, \quad (8)$$

где  $v_s$  — глубина вторичного минимума;  $v_m$  — высота энергетического барьера в  $kT$ ;  $x$  и  $y$  — переменные интегрирования.

Энергию взаимодействия двух частиц аппроксимировали уравнениями Дерягина для ионно-электростатического отталкивания [8] и усовершенствованным выражением Шенкеля и Китченера для Ван-дер-Ваальсового притяжения [9]. Полученное решение показано на рис. 1 сплошными линиями. Прерывистые линии описывают кинетику осаждения агрегативно устойчивых суспензий в этих же условиях ( $W = \infty$ ). Моделирование кинетики коагуляции позволяет получить развернутую картину временных зависимостей концентраций всех частиц, имеющих место в дисперсной системе. На рис. 2 приведены некоторые из них для суспензии С-2. Решение системы дифференциальных уравнений (1) позволяет оценить относительную роль различных факторов, в первую очередь агрегативных и седиментационных свойств, в обеспечении устойчивости дисперсных систем. Для цинксульфидного люминофора агрегативная и седиментационная устойчивость в процессе осаждения понижается (рис. 3).

Таким образом, моделирование коллоидно-химических процессов позволяет заменить трудоемкий микроскопический эксперимент решением системы дифференциальных уравнений (1) на ЭВМ с последующим сопоставлением усредненных экспериментальных данных, полученных другими, более простыми методами. Такое сочетание моделирования коллоидно-химических процессов на микроуровне с макроскопическими экспериментальными методами позволяет косвенно определить основные параметры энергии взаимодействия частиц, что дает возможность прогнозировать основные коллоидно-химические явления.

1. *Нейман Р. Э.* Исследование коагуляции синтетических латексов.— В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 286—295.
2. *Suzuki A., Ho N. F. H., Higuchi W. J.* Predictiones of the particle size distribution changes in emulsions and suspensions by digital computation.— J. Colloid and Interface Sci., 1969, 29, N 3, p. 552—564.
3. *Яремко З. М., Солтыс М. Н., Кузь В. И.* Расчет кинетики коагуляции суспензий.— Журн. физ. химии, 1974, 48, № 3, с. 667—670.
4. *Смолуховский М. В.* Коагуляция коллоидов.— М.: ОНТИ, 1936, с. 7—39.
5. *Боликевич В. В., Цюрупа А. Н.* Влияние распределения частиц на кинетику седиментации.— Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1973, вып. 75, с. 157—158.
6. *Хеминг Р. В.* Численные методы для научных работников и инженеров / Пер. с англ. под ред. Гутера Р. С.— М.: Наука, 1972.— 400 с.
7. *Яремко З. М., Солтыс М. Н.* О кинетике медленной коагуляции коллоидных частиц.— Коллоид. журн., 1976, 38, № 6, с. 1156—1161.
8. *Дерягин Б. В.* Теория взаимодействия частиц в присутствии двойных электрических шаров и агрегативной устойчивости лиофобных коллоидов и дисперсных систем.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1937, № 5, с. 1153—1164.
9. *Ho N. F. H., Higuchi W. J.* Preferential aggregation and coalescence in heterodispersed systems.— J. Pharm. Sci., 1968, 57, N 3, p. 436—442.

Львовский  
государственный университет

Поступила 29 июня 1978 г.  
Вторично — 1 сентября 1980 г.

УДК 621.315.5

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ МАГНИТОТВЕРДЫХ ФЕРРИТОВ

Е. Б. Новосадова, Б. С. Хоменко, В. П. Чалый

В настоящей работе исследованы физико-химические свойства ферромагнитных порошков на основе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , используемых во многих отраслях техники для создания магнитотвердых материалов [1, 2]. При синтезе порошков применяли метод совместного осаждения гидроксидов [3] (Со-содержащие материалы) и карбонатов металлов (Ba-содержащие материалы) [1, 4], обеспечивающий, в отличие от получения их из оксидов, воспроизводимость состава и свойств. Методика приготовления и исследования образцов описана в работах [3, 4].

Исследовали образцы следующего химического состава:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (1),  $\text{Co}_{0,88}\text{Fe}_{2,12}\text{O}_4$  (2);  $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$  (3),  $3\text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$  (4),  $\text{BaO} \times 5,3\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5),  $\text{BaO} \cdot 5,5\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6),  $\text{BaO} \cdot 5,75\text{Fe}_2\text{O}_3$  (7),  $\text{BaO} \cdot 6,0\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8),  $0,9\text{BaO} \cdot 5,3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,1\text{CeO}_2$  (9),  $0,9\text{BaO} \cdot 5,75\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,1\text{CeO}_2$  (10),  $0,9\text{BaO} \times 6,0\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,1\text{CeO}_2$  (11),  $0,9\text{BaO} \cdot 5,3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,02\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (12),  $0,9\text{BaO} \times 5,75\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,02\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (13),  $0,9\text{BaO} \cdot 6,0\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,02\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (14). По данным химического анализа, отклонение фактического состава порошков от заданного не превышало для  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \pm 0,26$ ,  $\text{CoO} \pm 0,18$ ,  $\text{BaO} \pm 0,22$  %. Плотность высушенных при  $100^\circ$  порошков ( $2,48\text{—}3,17$  Г/см<sup>3</sup>) значительно отличалась от их плотности после прокаливания ( $5,06\text{—}5,59$  Г/см<sup>3</sup>) из-за несовершенства кристаллической структуры, связанного с наличием влаги ( $10,2\text{—}22,4$  %), внутренней пористости, вакантных мест в узлах кристаллической решетки и других факторов. Наиболее высокими значениями плотности характеризовались порошки, полученные на основе  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (табл. 1). Удельная поверхность высушенных порошков ( $100^\circ$ ) составляла  $3,54\text{—}6,85$  м<sup>2</sup>/Г, а после прокаливания ( $1100^\circ$ )  $0,70\text{—}0,81$  м<sup>2</sup>/Г.

По данным рентгенофазового анализа и измерения удельной намагнитченности насыщения  $\sigma_s$  (табл. 2), Со-содержащие порошки (образцы 1) после термообработки при  $40\text{—}100^\circ$  представляли собой однофазный продукт кубической кристаллической структуры обращенной шпинели [4], параметры которого равны  $8,390\text{—}8,398$  Å, а  $\sigma_s = 1,6\text{—}44,0$  Гс·см<sup>3</sup>/Г. С повышением температуры и увеличением продолжи-