



УДК 541.18.046/040

## Гетерокоагуляция: зависимость предельных значений $\zeta$ -потенциалов дисперсных частиц, соответствующих их устойчивости

Ганин П.Г.

Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия МЗ РФ (ГБОУ ВПО),  
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 24.12.2015 г.

Работа посвящена сорбционным процессам в дисперсных системах малорастворимых веществ, в которых массоперенос веществ между частицами усложнен этапом коагуляции. Приведен анализ частного случая гетерокоагуляции – устойчивости частиц одной природы, которые различаются по размерам и величинам  $\zeta$ -потенциалов. Рассматриваются частицы сферической формы, размер которых существенно больше толщины диффузной части двойного электрического слоя. Получены оценки критических значений расстояния между частицами, а также их  $\zeta$ -потенциалов, соответствующих граничным условиям быстрой коагуляции.

**Ключевые слова:** дисперсная система, гетерокоагуляция, устойчивость,  $\zeta$ -потенциал, критические значения.

## Heterocoagulation: dependence of dispersion particles $\zeta$ -potentials limit values adequate to their stability

Ganin P.G.

*St. Petersburg State Chemical Pharmaceutical Academy, St. Petersburg*

A number of technological processes occur in 2- or 3-phase disperse systems. The rate of these processes is determined by sorption processes. For substances insoluble and slightly soluble in the continuous liquid phase, sorption processes are complicated by substances mass transfer between the particles of disperse phase occurs through the contact surface of disperse phases that involves particles coagulation

Purpose of the work is to estimate the critical distance between the disperse particles and the ratio of the critical values of the  $\zeta$ -potentials of the particles having different potentials of the value corresponding to the rapid coagulation boundary conditions. We used the methods of theoretical modeling and mathematical analysis. A theoretical analysis of heterocoagulation particular case – stability of the disperse particles of the same nature but of different size (diameters) and electrokinetic potential ( $\zeta$ -potential) values is conducted. Spherical particles which size is significantly larger than electrical double layer  $\delta$  diffuse part thickness are considered.

Critical parameters estimations corresponding with rapid coagulation limiting conditions for the disperse particles of different  $\zeta$ -potentials  $\zeta_1 \neq \zeta_2$  are received: critical distance  $h_{cr}$  between the nearest points on the particles surface is determined by the ratio of their  $\zeta$ -potentials critical values  $\zeta_1^{cr} / \zeta_2^{cr}$  and of the electrical double layer diffuse part thickness critical value  $\delta_{cr}$  corresponding to the rapid coagulation boundary conditions:  $h_{cr} \approx \delta_{cr} \left( 1.042 + 0.102 \exp \left| \ln \left( \zeta_1^{cr} / \zeta_2^{cr} \right) \right| \right)$ ,  $0.16 \leq \zeta_1^{cr} / \zeta_2^{cr} \leq 6.2$ ,

$R^2 = 0.99$ ; critical values of the  $\zeta_1^{cr}$  and  $\zeta_2^{cr}$  particles  $\zeta$ -potentials are determined by the critical  $\zeta$ -potential value ( $\zeta^{cr}$ ), corresponding to the rapid coagulation boundary conditions of identical particles of the system of given type:  $\zeta_2^{cr} \approx \zeta^{cr} \left[ 1 - 0.66 \frac{1 - (\zeta_1^{cr} / \zeta^{cr})}{0.36 - (\zeta_1^{cr} / \zeta^{cr})} \right]$ ,  $0.16 \leq \zeta_1 / \zeta_2 \leq 6.2$ ,  $R^2 = 0.98$ ;

where  $R^2$  is the accuracy of approximation.

The data can be used for theoretical modeling and intensification of a number technological processes (chemical and microbiological synthesis, isolation and purification of target products, waste treatment), taking place in disperse systems which particles have different  $\zeta$ -potential values. In this way, knowing the critical  $\zeta$ -potential ( $\zeta^{cr}$ ) value corresponding to the identical particles rapid coagulation boundary conditions, for this type of system we can calculate the dependence of the pair of particles  $\zeta$ -potentials critical values ( $\zeta_1^{cr} \neq \zeta_2^{cr}$ ) corresponding to the threshold of their relative stability.

**Keywords:** disperse system, heterocoagulation, stability,  $\zeta$ -potential, critical values.

## Введение

Ряд технологических процессов реализуется в 2-х или 3-х фазных дисперсных системах типа жидкость–жидкость, жидкость–твёрдое тело или жидкость–жидкость–твёрдое тело при различной интенсивности перемешивания. Это процессы химического и микробиологического синтеза, выделения и очистки целевых продуктов. Скорость протекания таких процессов детерминирована сорбционными процессами, массопереносом веществ между фазами, в частном случае – между дисперсными фазами. Для мало растворимых и нерастворимых в сплошной жидкой фазе веществ их массоперенос между частицами происходит через поверхность контакта дисперсных фаз [1-3]. Формирование межфазных поверхностей между частицами связано с их коагуляцией, которая оценивается значениями их  $\zeta$ -потенциалов (электрокинетических потенциалов). Устойчивость имеет место, если  $\zeta$ -потенциалы не меньше критического значения:  $\zeta \geq \zeta^{cr}$  – граничное условие быстрой коагуляции [4-8]. Значения  $\zeta^{cr}$  находится в пределах  $\zeta^{cr} = 25 \div 40$  мВ [4] ( $\zeta^{cr} = 25 \div 50$  мВ [8]) и зависят от природы веществ системы. Значения  $\zeta$ -потенциалов частиц в системе могут различаться. В этой связи представляет интерес рассмотрение гетерокоагуляции. Приведём три примера таких систем.

Система 1. Полидисперсная эмульсия жидких n-алканов в воде, содержащей ионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), сформированная при перемешивании среды [9-11]. В такой неравновесной системе  $\zeta$ -потенциалы капель зависят от размера капель (изменяются от  $-4$  до  $-25$  мВ и более). Основная доля счётного числа капель приходится на размеры от  $0.5 \div 1$  до  $4 \div 10$  мкм.

Зависимость  $\zeta$ -потенциалов от диаметра частиц области менее  $0.2 \div 0.5$  мкм объясняется известной [12] зависимостью адсорбции ПАВ от кривизны поверхности, с учётом того, что ПАВ являются ионогенными.

Для капель больших диаметров такая зависимость может быть обусловлена следующим. В системе типа жидкость – жидкость при интенсивном перемешивании имеют место два противоположно направленных процесса – дробления и коалесценции капель. В установившемся состоянии формируется полидисперсная эмульсия. В интенсивном турбулентном потоке капли подвергаются деформации и приобретают форму вытянутого эллипсоида вращения [13], некоторые капли

дробятся на две, реже – на три, дробление на большее число дочерних капель пренебрежимо мало [14, 15]. Под влиянием движения жидкости молекулы ПАВ сдвигаются к корме деформированных капель [2]. При дроблении капель на три дочерние образуется две малые дочерние капли и одна большая, при этом формирование большой дочерней капли происходит в области середины эллипсоида, а малых дочерних – в области его краёв [16]. Учитывая вероятность дробления капель на три [14-16], следует ожидать, что на дочерних каплях малого диаметра будет большая поверхностная концентрация ПАВ, чем на больших дочерних каплях, а в случае, когда ПАВ являются ионогенными – большой  $\zeta$ -потенциал по сравнению с исходной (материнской) и дочерними каплями большого диаметра.

Система 2. Клетки микроорганизмов потребляющих жидкие n-алканы (дрожжи, размер клеток 4÷8 мкм), обладают  $\zeta$ -потенциалом от –10 до –55 мВ [17, 18]. Различные клетки популяции имеют разные значения  $\zeta$ -потенциала, что связано с цикличностью развития и физиологическим состоянием индивидуальных клеток.

Система 3. Совокупность двух дисперсных систем 1 и 2.

Для частного случая – систем типа вода-масло ( $\zeta^{cr} \approx 30$  мВ) получена оценка зависимости их  $\zeta$ -потенциалов ( $\zeta_1 \neq \zeta_2$ ), обеспечивающих коагуляционную устойчивость [9-11], для произвольных значений  $\zeta^{cr}$  такой оценки не проводилось.

Цель работы – оценка критического расстояния между дисперсными частицами и соотношения критических значений  $\zeta$ -потенциалов частиц, имеющих различные значения  $\zeta$ -пот., отвечающих граничным условиям быстрой коагуляции.

## Теоретическая часть

Коагуляционная устойчивость пары дисперсных частиц детерминирована энергией их взаимодействия [4,5]:

$$U = U_e + U_m, \quad (1)$$

где  $U_e$  и  $U_m$  – энергия ионно-электростатического взаимодействия и энергия, обусловленная совокупностью сил молекулярного притяжения, соответственно.

При значении  $U > 0$  величина  $U$  представляет собой энергетический барьер, препятствующий коагуляции. В этом случае не все столкновения частиц приводят к их коагуляции – имеет место медленная коагуляция. При значении  $U \leq 0$  все столкновения частиц приводят к их коагуляции – имеет место быстрая коагуляция.

### Коагуляция монодисперсных систем

Энергия взаимодействия двух идентичных частиц сферической формы с низкими значениями  $\varphi_\delta$ -потенциалов диффузной части двойного электрического слоя, если их радиусы  $r$  значительно больше толщины  $\delta$  диффузной части двойного электрического слоя (дебаевской ионной атмосферы)  $r \gg \delta$  [4, 5]:

$$U_e(\varepsilon, r, h, \chi, \varphi_\delta) \approx 2\pi\varepsilon\varepsilon_0 r(\varphi_\delta)^2 \ln(1 + e^{-\chi h}), \quad (2)$$

$$U_m(r, h, A^*) \approx -A^*(r/12h), \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $h$  – расстояние между ближайшими точками поверхности частиц;  $A^*$  – константа молекулярных сил;  $\chi = 1/\delta$  – параметр Дебая ( $\delta$  может достигать  $3\div 5 \times 10^9$  м [5]).

Из уравнений (1)-(3) (обозначив  $d = 2r$  – диаметр частиц), следует:

$$U(\varepsilon_0, d, h, \chi, \varphi_\delta, A^*) = \pi \varepsilon \varepsilon_0 d (\varphi_\delta)^2 \ln(1 + e^{-\chi h}) - A^*(d/24h). \quad (4)$$

Константа молекулярных сил определяется зависимостью [4]:

$$A^* = A_1 + A_0 - 2A_{01}, \quad (5)$$

где  $A_0$ ,  $A_1$  – константы Гамакера для сплошной и дисперсной фазы, соответственно;  $A_{01}$  – постоянная взаимодействия дисперсной и сплошной фаз.

В практических расчета для оценки коагуляционной устойчивости частиц вместо величины  $\varphi_\delta$ -потенциала допускается использование близкого по значению  $\zeta$ -потенциала, поддающегося экспериментальному определению [5]:

$$\varphi_\delta \approx \zeta. \quad (6)$$

$\zeta$ -потенциал частиц, а именно его критическое значение  $\zeta^{cr}$ , являются основным фактором, по которому оценивают кинетическую устойчивость коллоидов [5].

Зависимость энергии взаимодействия частиц от расстояния характеризуется наличием максимума  $U(h)_{\max}$ . При условии  $U(h)_{\max} > 0$ , максимальное значение энергии взаимодействия  $U(h)_{\max}$  представляет собой потенциальный барьер  $U_b = U(h)_{\max}$ , который детерминирует коагуляционную устойчивость частиц.

Критическое значение расстояния между частицами  $h = h_{cr}$  отвечает граничному условию быстрой коагуляции:  $U_b = U(h)_{\max} = U(h_{\max}) = 0$ . По аналогии с оценкой значения  $h_{cr}$  для взаимодействия плоских пластин [4, 5], проведём оценку  $h_{cr}$  для пары сферических частиц на основе адекватных условий:

$$U(h) = 0, \quad h = h_{cr}, \quad (7)$$

$$dU(h)/dh = 0, \quad h = h_{cr}. \quad (8)$$

Из зависимости (4) с учётом (7) после элементарных преобразований получим:

$$\pi \varepsilon \varepsilon_0 (\varphi_\delta^{cr})^2 \ln(1 + e^{-\chi_{cr} h_{cr}}) = A^*(d/24h_{cr}), \quad (9)$$

где  $\varphi_\delta^{cr}$ ,  $\chi_{cr} = 1/\delta_{cr}$ ,  $\delta_{cr}$  и  $h_{cr}$  – критические значения параметров  $\varphi_\delta$ ,  $\chi$ ,  $\delta$  и  $h$ , отвечающие граничным условиям (7) и (8) быстрой коагуляции.

Производная функции  $U(h)$  по  $h$  при  $h = h_{cr}$  с учётом (4) составит:

$$dU(h)/dh = -\pi \varepsilon \varepsilon_0 d (\varphi_\delta^{cr})^2 \chi_{cr} \frac{e^{-\chi_{cr} h_{cr}}}{(1 + e^{-\chi_{cr} h_{cr}})} + A^* \frac{d}{24h_{cr}^2}, \quad (10)$$

далее, из уравнения (10) с учётом условия (8) получим

$$\pi \varepsilon \varepsilon_0 (\varphi_\delta^{cr})^2 \chi_{cr} \frac{e^{-\chi_{cr} h_{cr}}}{(1 + e^{-\chi_{cr} h_{cr}})} = A^* \frac{d}{24h_{cr}^2}. \quad (11)$$

После деления уравнений (9) и (11) и элементарных преобразований будем иметь:

$$\ln[1 + \exp(-\chi_{cr} h_{cr})] \frac{(1 + e^{-\chi_{cr} h_{cr}})}{e^{-\chi_{cr} h_{cr}}} = \chi_{cr} h_{cr},$$

откуда найдём критическое  $h_{cr}$  значение  $h$  для частиц сферической формы

$$h_{cr} \approx 1.14/\chi_{cr} = 1.14\delta_{cr}. \quad (12)$$

Отметим, что для взаимодействия двух плоских параллельных пластин получено значение  $h_{cr} = 2\delta_{cr}$  [4].

Критические значения потенциалов  $\varphi_\delta^{cr}$  и  $\zeta^{cr}$ , отвечающие отсутствию потенциального барьера ( $U = U_e + U_m = 0$ ) при взаимодействии двух частиц

сферической формы, обладающих равными значениями  $\varphi_{\delta}^{cr}$ -потенциалов ( $\varphi_{\delta_1}^{cr} = \varphi_{\delta_2}^{cr} = \varphi_{\delta}^{cr}$ ):  $U_e(\varphi_{\delta}^{cr}, h_{cr}) = -U_m(h_{cr})$ , оценим из уравнения (9) и оценки (12):

$$0.275\pi\epsilon\epsilon_0 d(\varphi_{\delta}^{cr})^2 = A^*(d/27.6\delta_{cr}),$$

откуда следует

$$\varphi_{\delta}^{cr} \approx 0.363(A^*/\pi\epsilon\epsilon_0\delta_{cr})^{1/2}, \quad (13)$$

далее, из уравнения (13), приняв приближение (6), получим оценку

$$\zeta^{cr} \approx 0.363(A^*/\pi\epsilon\epsilon_0\delta_{cr})^{1/2}. \quad (14)$$

### Гетерокоагуляция

Энергия молекулярного притяжения  $U_m$  сферических частиц различного размера выражается зависимостью [6]:

$$U_m \approx -\frac{A^*}{6} \left[ \frac{2r_1r_2}{b} + \frac{2r_1r_2}{b+2r_1r_2} + \ln\left(\frac{b}{b+2r_1r_2}\right) \right], \quad (15)$$

где  $b = h^2 + 2r_1h + 2r_2h$ ;  $r_1$  и  $r_2$  – радиусы 1-й и 2-й частицы.

Можно показать, что для случая  $r_1, r_2 \gg h$  из уравнения (15) следует оценка:

$$U_m \approx -\frac{A^*}{6} \frac{r_1r_2}{(r_1+r_2)h} = -\frac{A^*}{12} \frac{d_1d_2}{(d_1+d_2)h}, \quad (16)$$

где  $d_1 = 2r_1$  и  $d_2 = 2r_2$  – диаметры 1-й и 2-й частицы.

Оценка энергии ионно-электростатического взаимодействия  $U_e$ , для случая когда частицы обладают различными значениями  $\varphi_{\delta}$ -потенциалов ( $\varphi_{\delta_1} \neq \varphi_{\delta_2}$ ), основываться на теории гетерокоагуляции. Приближенное уравнение для энергии  $U_e$  двух сферических частиц при малых расстояниях между их поверхностями, произвольных диаметрах и  $\varphi_{\delta}$ -потенциалах имеет вид [6, 7] (в оригинале запись в системе СГСЭ, здесь – системе СИ):

$$U_e \approx \frac{(\pi\epsilon\epsilon_0)d_1d_2(\varphi_{\delta_1}^2 + \varphi_{\delta_2}^2)}{2(d_1+d_2)} \left[ \frac{2\varphi_{\delta_1}\varphi_{\delta_2}}{\varphi_{\delta_1}^2 + \varphi_{\delta_2}^2} \ln\left(\frac{1+e^{-\chi h}}{1-e^{-\chi h}}\right) + \ln(1-e^{-2\chi h}) \right]. \quad (17)$$

Приближения, использованные при выводе (17) состоят в ограничении первыми двумя членами разложения в ряд функции  $U_e(h)$ , рассмотрении частиц, радиус которых значительно больше толщины диффузионного слоя, а их  $\varphi_{\delta}$ -потенциалы относительно невелики [6, 7]. Отклонение рассчитанных значений от значений, полученных по точным формулам, не более 1%, если  $\varphi_{\delta_1}, \varphi_{\delta_2} < 35$  мВ, и 10%, если  $\varphi_{\delta_2} < 75$  мВ. Отметим, что  $\zeta$ -пот. частиц не может превышать  $\zeta \leq 100 \div 120$  мВ [5].

Уравнение (1) с учётом (16) и (17) примет вид:

$$U \approx \frac{\pi\epsilon\epsilon_0 d_1 d_2 (\varphi_{\delta_1}^2 + \varphi_{\delta_2}^2)}{2(d_1 + d_2)} \left[ \frac{2\varphi_{\delta_1}\varphi_{\delta_2}}{\varphi_{\delta_1}^2 + \varphi_{\delta_2}^2} \ln\left(\frac{1+e^{-\chi h}}{1-e^{-\chi h}}\right) + \ln(1-e^{-2\chi h}) \right] - \frac{A^*}{12} \frac{d_1 d_2}{(d_1 + d_2) h}. \quad (18)$$

Критическое значение расстояния между частицами  $h = h_{cr}$ , отвечающее граничному условию быстрой коагуляции частиц сферической формы различного размера ( $d_1 \neq d_2$ ) и обладающих различными значениями  $\varphi_{\delta}$ -потенциалов ( $\varphi_{\delta_1} \neq \varphi_{\delta_2}$ ), оценим по аналогии с оценкой  $h_{cr}$  для плоских пластин [4, 5] и

идентичных частиц ( $\varphi_{\delta 1} = \varphi_{\delta 2}$ ,  $d_1 = d_2$ ) сферической формы (см. условия (7), (8)).

Производные функций  $U_m(h)$  и  $U_e(h)$  с учётом (16) и (17) будут иметь вид:

$$\frac{dU_m}{dh} \approx \frac{A^*}{12} \frac{d_1 d_2}{(d_1 + d_2) h^2}, \quad (19)$$

$$\frac{dU_e}{dh} \approx \frac{\pi \varepsilon \varepsilon_0 d_1 d_2}{(d_1 + d_2)} \left[ \frac{(\varphi_{\delta 1}^2 e^{-\chi h} - 2\varphi_{\delta 1} \varphi_{\delta 2} + \varphi_{\delta 2}^2 e^{-\chi h})}{(1 - e^{-2\chi h})} \right] e^{-\chi h} \chi. \quad (20)$$

Из приближённых уравнений (19) и (20) с учётом равенства (1), получим:

$$\frac{dU}{dh} \approx \frac{\pi \varepsilon \varepsilon_0 d_1 d_2}{(d_1 + d_2)} \left[ \frac{(\varphi_{\delta 1}^2 e^{-\chi h} - 2\varphi_{\delta 1} \varphi_{\delta 2} + \varphi_{\delta 2}^2 e^{-\chi h})}{(1 - e^{-2\chi h})} \right] e^{-\chi h} \chi + \frac{A^*}{12} \frac{d_1 d_2}{(d_1 + d_2) h^2}. \quad (21)$$

Уравнения (18) и (21) при значении  $h = h_{cr}$  и с учётом (7) и (8) примут вид:

$$\frac{\pi \varepsilon \varepsilon_0 d_1 d_2 (\varphi_{\delta 1}^2 + \varphi_{\delta 2}^2)}{2(d_1 + d_2)} \left[ \frac{2\varphi_{\delta 1} \varphi_{\delta 2}}{\varphi_{\delta 1}^2 + \varphi_{\delta 2}^2} \ln \left( \frac{1 + e^{-\chi_{cr} h_{cr}}}{1 - e^{-\chi_{cr} h_{cr}}} \right) + \ln(1 - e^{-2\chi_{cr} h_{cr}}) \right] \approx \frac{A^*}{12} \frac{d_1 d_2}{(d_1 + d_2) h_{cr}^2},$$

$$\frac{\pi \varepsilon \varepsilon_0 d_1 d_2}{(d_1 + d_2)} \left[ \frac{(\varphi_{\delta 1}^2 e^{-\chi_{cr} h_{cr}} - 2\varphi_{\delta 1} \varphi_{\delta 2} + \varphi_{\delta 2}^2 e^{-\chi_{cr} h_{cr}})}{(1 - e^{-2\chi_{cr} h_{cr}})} \right] \chi_{cr} e^{-\chi_{cr} h_{cr}} \approx -\frac{A^*}{12} \frac{d_1 d_2}{(d_1 + d_2) h_{cr}^2},$$

откуда, после деление уравнений и элементарных преобразований, получим

$$\frac{(\varphi_{\delta 1}^2 + \varphi_{\delta 2}^2) \left[ \frac{2\varphi_{\delta 1} \varphi_{\delta 2}}{\varphi_{\delta 1}^2 + \varphi_{\delta 2}^2} \ln \left( \frac{1 + e^{-h_{cr}^*}}{1 - e^{-h_{cr}^*}} \right) + \ln(1 - e^{-2h_{cr}^*}) \right]}{2(\varphi_{\delta 1}^2 e^{-h_{cr}^*} - 2\varphi_{\delta 1} \varphi_{\delta 2} + \varphi_{\delta 2}^2 e^{-h_{cr}^*}) e^{-h_{cr}^*}} (1 - e^{-2h_{cr}^*}) \approx -h_{cr}^*, \quad (22)$$

где  $h_{cr}^* = h_{cr} \chi_{cr} = h_{cr} / \delta_{cr}$  – приведённая (безразмерная) величина  $h_{cr}$ .

Для общего случая  $\varphi_{\delta 1} \neq \varphi_{\delta 2}$  искомое значение  $h_{cr}^*$  не может быть найдено из уравнения (22) в явном аналитическом виде. Для частного случая  $\varphi_{\delta 1} = \varphi_{\delta 2}$  численное решение уравнения (22) даёт оценку (см. (12)):

$$h_{cr}^* \approx 1.14, \quad (23)$$

откуда следует  $h_{cr} \approx 1.14(1/\chi_{cr}) = 1.14\delta_{cr}$ .

Используя приближение (6), получим:

$$\zeta_1 \approx \varphi_{\delta 1}, \quad \zeta_2 \approx \varphi_{\delta 2}, \quad \zeta^{cr} \approx \varphi_{\delta}^{cr}, \quad \varphi_{\delta 1} / \varphi_{\delta 2} \approx \zeta_1 / \zeta_2. \quad (24)$$

Значения  $h_{cr}^*$ , полученные при численном решении уравнения (22) с учётом приближений (24) приведены на рис. 1. Расчётные значения  $h_{cr}^*$  для интервала  $0.16 \leq \varphi_{\delta 1} / \varphi_{\delta 2} \leq 6.2$  удовлетворительно аппроксимируются зависимостью (рис. 1.6):

$$h_{cr}^* \approx 1.042 + 0.102 \exp \left[ \ln \left( \zeta_1^{cr*} / \zeta_2^{cr*} \right) \right], \quad 0.16 \leq \zeta_1^{cr*} / \zeta_2^{cr*} \leq 6.2, \quad R^2 = 0.99, \quad (25)$$

где  $R^2$  – (здесь и далее) достоверность аппроксимации.

Из приближённой зависимости (25), с учётом  $\zeta_1^{cr*} / \zeta_2^{cr*} \equiv \zeta_1^{cr} / \zeta_2^{cr}$ , получим:

$$h_{cr} \approx \delta_{cr} \left( 1.042 + 0.102 \exp \left[ \ln \left( \zeta_1^{cr} / \zeta_2^{cr} \right) \right] \right), \quad 0.16 \leq \zeta_1^{cr} / \zeta_2^{cr} \leq 6.2, \quad R^2 = 0.99.$$

Можно показать, что из зависимости (25) следует: изменение значений  $h_{cr}$  для достаточно широкого интервала значений  $0.16 \leq \zeta_1^{cr*} / \zeta_2^{cr*} \leq 6.2$  составляет  $1.14 \leq h_{cr}^* \leq 1.55$ , а усреднённое значение  $h_{cr}$  для данного интервала  $\overline{h_{cr}^*} \approx 1.35$ .

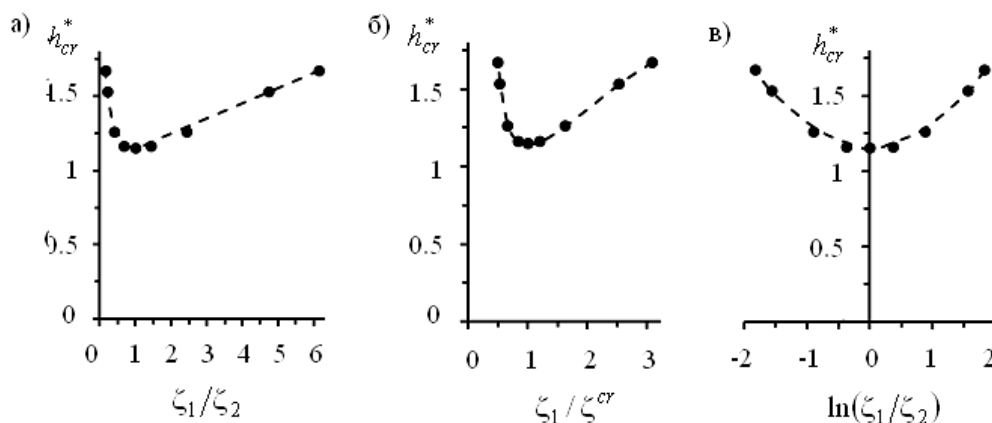


Рис. 1. Расчётная зависимость критического расстояния  $h_{cr}^*$  между частицами, отвечающая граничному условию быстрой коагуляции, от их  $\zeta$ -потенциалов (приведённые величины): а) зависимость  $h_{cr}^*$  от отношения  $\zeta_1/\zeta_2$  потенциалов 1-й и 2-й частицы; б) зависимость  $h_{cr}^*$  от отношения  $\zeta_1$ -потенциала 1-й частицы и  $\zeta^{cr}$ ; в) зависимость  $h_{cr}^*$  от отношения  $\zeta_1/\zeta_2$  потенциалов 1-й и 2-й частицы в полулогарифмических координатах. Точки – расчётные значения, прерывистая линия (рис. в) – аппроксимация.

Рассмотрим коагуляционную устойчивость частиц дисперсной системы, для которой известно критическое  $\zeta^{cr}$  значение  $\zeta$ -потенциала. Отметим, что, как следует из уравнений (9) и (14) с учётом (4-8), различия значений  $\zeta^{cr} = 25 \div 40$  мВ обусловлены значениями константы  $A^*$  молекулярных сил, т.е. веществами, составляющими сплошную и дисперсную фазы данной системы.

Найдём зависимость критических (отвечающих порогу гетерокоагуляции) значений  $\zeta^{cr}$  потенциалов 1-й и 2-й частицы в явном аналитическом виде  $\zeta_2^{cr} = f(\zeta_1^{cr}, \zeta_1^{cr})$ . Оценку проведём на основании следующих соображений:

1. равенства энергий ионно-электростатического взаимодействия частиц с различными  $\zeta_1 \neq \zeta_2$  и с одинаковыми  $\zeta_1 = \zeta_2$  значениями  $\zeta$ -потенциалов, равных критическому значению  $\zeta$ -потенциала  $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta^{cr}$  данной дисперсной системы, при условии, что расстояния  $h$  между частицами равны критическим  $h = h_{cr}$  значениям

$$U_e(h_{cr}, \zeta^{cr}, \zeta^{cr}) = U_e(h_{cr}, \zeta_1^{cr}, \zeta_2^{cr}); \quad (26)$$

2. приближения (6), связывающего значения  $\phi_\delta$ - и  $\zeta$ -потенциалов частиц;

3. оценки (17) энергии  $U_e$  ионно-электростатического взаимодействия частиц, обладающих различными значениями  $\phi_\delta$ -потенциалов;

4. оценки (25) критического  $h_{cr}^*$  значения расстояния  $h^*$  между частицами, отвечающего граничному условию быстрой коагуляции.

Из уравнения (26) с учётом оценок (6), (17) и (25) следует:

$$\begin{cases} 1.11\zeta_{cr}^* \approx \left[ (\zeta_1^{cr*})^2 + (\zeta_2^{cr*})^2 \right] \left[ \frac{2\zeta_1^{cr*}\zeta_2^{cr*}}{(\zeta_1^{cr*})^2 + (\zeta_2^{cr*})^2} \ln\left(\frac{1+e^{-h_{cr}^*}}{1-e^{-h_{cr}^*}}\right) + \ln(1-e^{-2h_{cr}^*}) \right], \\ h_{cr}^* \approx 1.042 + 0.102 \exp|\ln(\zeta_1^{cr*}/\zeta_2^{cr*})| \end{cases} \quad (27)$$

где  $\zeta_1^{cr*} = \zeta_1^{cr} / \zeta^{cr}$  и  $\zeta_2^{cr*} = \zeta_2^{cr} / \zeta^{cr}$  – приведённые (безразмерные) критические значения  $\zeta$ -потенциалов 1-й и 2-й частицы.

Можно показать, что величина  $\zeta_2^{cr*}$  не может быть найдена из системы уравнений (27) в явном виде. Расчётные значения  $\zeta_2^{cr*}$ , полученные при численном решении системы (27), аппроксимируются зависимостью  $\zeta_2^{cr*} = f(\zeta_1^{cr*})$  (рис. 2.а):

$$\zeta_2^{cr*} \approx \left[ 1 - 0.66 \frac{1 - \zeta_1^{cr*}}{0.36 - \zeta_1^{cr*}} \right], \quad 0.16 \leq \zeta_1 / \zeta_2 \leq 6.2, \quad R^2 = 0.98,$$

откуда, умножив обе части уравнения на  $\zeta^{cr}$ , получим зависимость  $\zeta_2^{cr} = f(\zeta_1^{cr}, \zeta^{cr})$ :

$$\zeta_2^{cr} \approx \zeta^{cr} \left[ 1 - 0.66 \frac{1 - (\zeta_1^{cr} / \zeta^{cr})}{0.36 - (\zeta_1^{cr} / \zeta^{cr})} \right], \quad 0.16 \leq \zeta_1 / \zeta_2 \leq 6.2, \quad R^2 = 0.98. \quad (28)$$

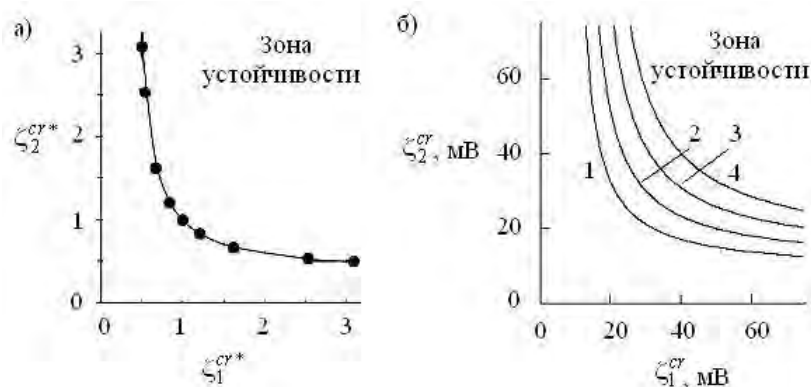


Рис. 2. Расчётные зависимости критических значений  $\zeta$ -потенциалов частиц, отвечающих их коагуляционной устойчивости при различных значениях  $\zeta^{cr}$ , мВ: а) зависимость приведённых значений  $\zeta$ -потенциалов; б) зависимость  $\zeta$ -потенциалов при различных значениях  $\zeta^{cr}$ , мВ: 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40.

Зависимости, рассчитанные из уравнения (28) для различных значений  $\zeta^{cr} = 25 \div 40$  мВ, приведены на рис. 2.б. Как следует из рисунка, эти зависимости описываются серией кривых, при этом с увеличением значения  $\zeta^{cr}$  возрастают соответствующие критические значения  $\zeta_1^{cr}$  и  $\zeta_2^{cr}$  их  $\zeta$ -потенциалов.

## Заключение

Проведён теоретический анализ граничных условий быстрой коагуляции дисперсных частиц сферической формы, радиус которых значительно превосходит толщину диффузной части двойного электрического слоя, а значения  $\zeta$ -потенциалов невелики и различаются ( $\zeta_1 \neq \zeta_2$ ). Получены оценки критических параметров, отвечающих граничным условиям быстрой коагуляции:

-критическое расстояние  $h_{cr}$  между ближайшими точками поверхности частиц детерминировано отношением критических значений их  $\zeta$ -потенциалов  $\zeta_1^{cr} / \zeta_2^{cr}$  и критическим значением толщины  $\delta_{cr}$  диффузной части двойного электрического слоя, отвечающих граничным условиям быстрой коагуляции:



$$h_{cr} \approx \delta_{cr} \left( 1.042 + 0.102 \exp \left| \ln \left( \zeta_1^{cr} / \zeta_2^{cr} \right) \right| \right), \quad 0.16 \leq \zeta_1^{cr} / \zeta_2^{cr} \leq 6.2, \quad R^2 = 0.99;$$

-критические значения  $\zeta$ -потенциалов частиц  $\zeta_1^{cr}$  и  $\zeta_2^{cr}$  детерминированы критическим значением  $\zeta$ -потенциала ( $\zeta^{cr}$ ), отвечающего граничным условиям быстрой коагуляции идентичных частиц системы данного типа:

$$\zeta_2^{cr} \approx \zeta^{cr} \left[ 1 - 0.66 \frac{1 - (\zeta_1^{cr} / \zeta^{cr})}{0.36 - (\zeta_1^{cr} / \zeta^{cr})} \right], \quad 0.16 \leq \zeta_1 / \zeta_2 \leq 6.2, \quad R^2 = 0.98.$$

## Список литературы

1. Последние достижения в области жидкостной экстракции. М. Химия, 1974, 448 с.
2. Кафаров В.В. Основы массопередачи. М. Высшая школа. 1979. 439 с.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный. «Интеллект». 2008. 408 с.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М. Химия. 1982. 400 с.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Ленинград. Химия. 1984. 386 с.
6. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость коллоидных систем. Ленинград. Химия. 1973. 152 с.
7. Hogg R., Healy T.W., Fuerstenau D.W. // *Trans. Faraday Soc.* 1966. Vol. 62. № 6. pp. 1638-1651.
8. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М. Высшая школа. 2004. 445 с.
9. Ганин П.Г., Комаров Е.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2001. Т. 1. № 3. С. 352-361.
10. Комаров Е.В., Ганин П.Г. // *Прикладная биохимия и микробиология.* 2004. Т. 40. № 3. С. 323-331.
11. Komarov E.V., Ganin P.G. *Applied Biochemistry and Microbiology.* 2004. Vol. 40. № 3. pp. 272-279.
12. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л. Химия. 1967. 388 с.
13. Брагинский Л.Н., Бегачёв В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах. Ленинград. Химия. 1984. 336 с.
14. Ганин П.Г. // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института.* 2013. № 19(45). С. 80-85.
15. Ганин П.Г., Мошинский А.И. // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института.* 2013. № 22(48). С. 65-72.
16. Ганин П.Г., Шмидт А.А. // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки.* 2011. Т. 116. № 1. С. 29-36.
17. Фоменко Н.В., Шкоп Я.Я., Цвид Е.Е. // *Прикладная биохимия и микробиология.* 1987. Т. 23. № 4. С. 486-490.
18. Цвид Е.Е., Шкоп Я.Я., Позмогова И.Н., Шульговская Е.М. // *Микробиология.* 1981. Т. 50. № 4. С. 659-665.

## References

1. Poslednie dostizheniya v oblasti zhidkostnoi ekstraktsii. Moskva, Khimiya Publ., 1974, 448 p.
2. Kafarov V.V. Osnovy massoperedachi. Moskva, Vysshaya shkola Publ., 1979, 439 p.
3. Frank-Kamenetskii D.A. Osnovy makrokinetiki. Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoi kinetike. Dolgoprudnyi, Izdatel'skii Dom «Intelekt» Publ., 2008, 408 p.
4. Frolov Yu.G. Kurs kolloidnoi khimii, Moskva, Khimiya Publ., 1982, 400 p.
5. Fridrikhsberg D.A. Kurs kolloidnoi khimii. Ленинград, Khimiya Publ., 1984, 386 p.
6. Zontag G., Shtreng K. Koagulyatsiya i ustoichivost' kolloidnykh sistem. Ленинград, Khimiya Publ., 1973, 152 p.
7. Hogg R., Healy T.W., Fuerstenau D.W. *Trans. Faraday Soc.* 1966, Vol. 62, No 6, pp. 1638-1651.
8. Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. Kolloidnaya khimiya. Moskva, Vysshaya shkola Publ., 2004, 445 p.
9. Ganin P.G., Komarov E.V., *Sorbtsionnye i*

*khromatograficheskie protsessy*, 2001, Vol. 1, No 3, pp. 352-361.

10. Komarov E.V., Ganin P.G., *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*, 2004, Vol. 40, No 3, pp. 323-331.

11. Komarov E.V., Ganin P.G., *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2004, Vol. 40, No 3, pp. 272-279.

12. Rusanov A.I. *Fazovye ravnovesiya i poverkhnostnye yavleniya*, Leningrad, Khimiya Publ., 1967, 388 p.

13. Braginskii L.N., Begachev V.I., Barabash V.M., *Peremeshivanie v zhidkikh sredakh*. Leningrad, Khimiya Publ., 1984, 336 p.

14. Ganin P.G., *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo*

*tekhnologicheskogo institute*, 2013, No 19(45), pp. 80-85.

15. Ganin P.G., Moshinskii A.I., *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo institute*, 2013, No 22(48), pp. 65-72.

16. Ganin P.G., Shmidt A.A., *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU*. Fiz.-mat. nauki., 2011, Vol. 116, No 1, pp. 29-36.

17. Fomenko N.V., Shkop Ya.Ya., Tsvid E.E., *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*, 1987. Vol. 23, No 4, pp. 486-490.

18. Tsvid E.E., Shkop Ya.Ya., Pozmogova I.N., Shul'govskaya E.M., *Mikrobiologiya*, 1981, Vol. 50, No 4, pp. 659-665.

**Ганин Павел Георгиевич** – старший научный сотрудник, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии, к.т.н, Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия ГБОУ ВПО, Санкт-Петербург

**Ganin Pavel Georgievich** – Ph.D. (Technical Sci.), senior researcher, associate prof., department of processes and devices of chemical technology, St. Petersburg State Chemical Pharmaceutical Academy, 197376, Russian Federation, St. Petersburg, e-mail: [ganin-pavel@rambler.ru](mailto:ganin-pavel@rambler.ru)