

多分散低 Peclet 数稳定具势系统中粒子的沉降^{*}

王 浩 温景嵩

(南开大学物理系, 天津 300071)

摘 要 特殊函数展开法被用于解决多分散具势悬浮体系中粒子的沉降问题。以 Legendre 多项式为基对分布函数做展开, 导出了计算对分布函数的递推公式, 形式上给出了沉降系数的积分公式。文献[9]对粒子间势的处理方法被用于问题的进一步研究。结果表明, 具势粒子系统的沉降较硬粒子情况更为复杂。粒子间势对粒子的沉降有重要影响, 当双电荷层厚度小于某一临界值时, 系统会从稳定的变成不稳定的, 从阻滞沉降转化成加速沉降。

关键词 粒子沉降 多分散系统 Peclet 数 van der Waals 分子引力势 双电荷层斥力势

1 引言

悬浮粒子的沉降是气溶胶力学的基本问题之一, 并在多种工业中有重要的应用价值^[1~3]。由于问题的复杂性, 以往有关沉降问题的研究多集中于粒子间势为零的硬粒子沉降上^[4~6]。实际上, 悬浮系统中普遍存在的具势非硬粒子的沉降总要受到势力的影响。当势力作用微弱时, 粒子的沉降过程接近于硬粒子沉降过程; 当势力作用中的斥力部分较强时, 粒子的沉降会慢于硬粒子沉降; 而当势力作用中的引力部分较强, 粒子的沉降会快于硬粒子沉降。在某些情况下当引力作用极大地超过斥力作用时, 系统甚至会发生性质上的变化——稳定系统转变成不稳定系统, 阻滞沉降转化为加速沉降, 从而极大地加快了粒子的沉降速度。

粒子间势力在沉降问题的研究中, 应是一个不容忽视的问题。然而对普遍存在的非硬具势粒子的沉降, 以往的少数研究也仅仅集中于单分散系统^[4,7~9]。两个关键难题的存在一直在阻碍人们开展进一步的研究: 一是如何描述稳定系统中粒子间的势函数; 另一个则是具势的对分布方程的求解。在单分散具势稳定系统中, 对分布函数显然就是平衡系统中的 Boltzmann 分布, 求解对分布方程的难题被回避掉, 于是人们可以集中力量对付第一个难题。遵循这一路线, 我们在文献[9]的单分散具势系统的沉降研究中, 已经较好地解决了第一个难题, 提出了一个较以往工作为佳的处理稳定系统中粒子间势函数的方法。本文将在此基础上把这一工作推广到多分散系统中去, 解决具势粒子沉降研究中的第二个难题, 即具势对分布方程的求解。本文中我们把重点放在低 Peclet 数系统的沉降研究上。第二节对分布函数做 Legendre 多项式展开, 给出对分布函数的

1997-12-29 收到, 1998-05-20 收到修改稿

^{*} 国家自然科学基金资助项目 49875003

递推表达式并形式上给出沉降系数的积分表示。第三节将对 Legendre 展开的系数做小 Peclet 数展开, 从而第一次得到低 Peclet 数条件下具势粒子对分布函数的近似解。在此基础上, 在第四节与第五节中则进行具体的计算, 以分析多分散低 Peclet 数条件下粒子间势对粒子沉降影响。通过与 Batchelor 和 Wen 的 1982 年工作的比较, 进一步显示出粒子间势在粒子沉降问题中的重要影响。

2 Legendre 多项式展开法

描述具势悬浮系统中粒子分布的对分布函数由对分布方程 (1) 决定^[1],

$$\frac{\partial p_{ij}}{\partial t} = -\nabla \cdot (V_{ij} p_{ij}) + \nabla \cdot \left\{ p_{ij} D_{ij} \cdot \nabla \left(\frac{\Phi_{ij}}{kT} \right) \right\} + \nabla \cdot (D_{ij} \cdot \nabla p_{ij}), \quad (1)$$

其中对分布函数 p_{ij} 表示在距离 i 粒子中心为 r 处, 发现一个 j 粒子的概率密度; Φ_{ij} 代表 i, j 粒子间势; V_{ij} 代表 i, j 粒子间相对重力对流速度; D_{ij} 是 i, j 粒子间的相对 Brown 扩散系数张量。 V_{ij} 可以表示为^[1]

$$V_{ij} = V_{ij}^{(0)} \cdot \left\{ L(s) \frac{ss}{s^2} + M(s) \left(I - \frac{ss}{s^2} \right) \right\}, \quad (2)$$

式中 $V_{ij}^{(0)} = (\lambda^2 \gamma - 1) U_i^{(0)}$, 是 i, j 粒子为孤粒子时的重力末速之差, 其中 λ 为 i, j 粒子的半径比 a_j / a_i , 其中 a_i 和 a_j 分别表示 i, j 粒子的半径, γ 为 i, j 粒子与介质的密度差之比 $(\rho_j - \rho) / (\rho_i - \rho)$, 其中 ρ_i 和 ρ_j 分别为 i, j 粒子的密度, ρ 为介质密度, $U_i^{(0)}$ 为 i 粒子的孤粒子重力末速。 $L(s)$ 和 $M(s)$ 则分别代表纵向和横向速度分量中的各向同性部分, 可以由 Jeffery 与 Onishi 给出的迁移率函数计算出^[10], 其中 s 是无因次化的两粒子球心间的距离。 I 表示单位张量。 D_{ij} 的表达式为

$$D_{ij} = D_{ij}^{(0)} \cdot \left\{ G(s) \frac{ss}{s^2} + H(s) \left(I - \frac{ss}{s^2} \right) \right\}, \quad (3)$$

式中 $D_{ij}^{(0)}$ 是两粒子相距十分远时的相对布朗扩散系数 $\frac{kT}{6\pi\mu} \left(\frac{1}{a_i} + \frac{1}{a_j} \right)$, 其中 k 为 Boltzmann 常数, T 是体系的绝对温度, μ 为流体粘性系数。 $G(s)$ 和 $H(s)$ 分别表示纵向和横向双球 Brown 扩散系数中的各向同性标量函数, 它们也可以由 Jeffery 与 Onishi 给出的迁移率函数计算出^[10]。

对稳定系统, 将对分布方程做无因次化, 以粒子的平均半径 $(a_i + a_j) / 2$ 为特征尺度, 以 $V_{ij}^{(0)}$ 的绝对值为特征速度, 以 $D_{ij}^{(0)}$ 为特征布朗扩散系数, 得

$$Pe \cdot \nabla \cdot \left(\frac{V_{ij}}{V_{ij}^{(0)}} p_{ij} \right) - \nabla \cdot \left\{ p_{ij} \cdot \frac{D_{ij}}{D_{ij}^{(0)}} \cdot \nabla \left(\frac{\Phi_{ij}}{kT} \right) \right\} - \nabla \cdot \left(\frac{D_{ij}}{D_{ij}^{(0)}} \cdot \nabla p_{ij} \right) = 0, \quad (4)$$

其中 Pe 即 Peclet 数。它代表 j 粒子对 i 粒子的对流输送项与 Brown 输送项的相对大小, 可表示为

$$Pe = \frac{1}{2} \frac{(a_i + a_j) V_{ij}^{(0)}}{D_{ij}^{(0)}}, \quad (5)$$

与 (4) 式对应的稳定系统的边界条件为

$$\begin{cases} s \cdot \left(Pe \frac{V_{ij}}{V_{ij}^{(0)}} p_{ij} - \frac{D_{ij}}{D_{ij}^{(0)}} \cdot \nabla \left(\frac{\Phi_{ij}}{kT} \right) p_{ij} - \frac{D_{ij}}{D_{ij}^{(0)}} \cdot \nabla p_{ij} \right) = 0, & (s = s_{\max}) \\ p_{ij} = 1, & (s \rightarrow \infty) \end{cases} \quad (6)$$

式 (6) 中的 $s_{\max}$ 代表文献[9]中引入的势函数的近场截断距离, 即势垒的极大值位置。

在一般情况下对分布方程无法直接求解, 但考虑到问题本身对 g 轴 (重力加速度方向) 的轴对称性质, 可以对分布函数以 Legendre 多项式为基展开来进行研究。由于轴对称性质的存在, 对分布函数只与球坐标的径向坐标 s 和极角 θ 有关, 与方位角无关。令

$$p_{ij}(s, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} R_n(s) P_n(\cos\theta), \quad (7)$$

其中 $P_n(\cos\theta)$ 即 n 阶 Legendre 多项式, 系数 $R_n(s)$ 则仅是粒子间距离 s 的函数。进一步把对分布方程中的微分算符按球坐标系展开, 将 (7) 式代入其中, 整理后可得关于 n 阶 Legendre 多项式的系数 $R_n(s)$ 的递推公式。对前两项 $R_0(s)$ 和 $R_1(s)$ 有

$$R_1 = \frac{1}{Pe} \frac{3G}{L} \left(\frac{d(\Phi_{ij}/kT)}{ds} R_0 + \frac{dR_0}{ds} \right), \quad (8)$$

对 $n \geq 1$ 的 $R_n(s)$, 有

$$\begin{aligned} & Pe \frac{n}{2n+1} \frac{d}{ds} (s^2 L R_n) + Pe s M \frac{n(n-1)}{2n+1} R_n \\ & - \left[\frac{d}{ds} \left(s^2 G \frac{d(\Phi_{ij}/kT)}{ds} R_{n-1} + s^2 G \frac{dR_{n-1}}{ds} \right) \right. \\ & \left. - n(n-1) H R_{n-1} \right] + Pe \frac{n-1}{2n-3} \frac{d}{ds} (s^2 L R_{n-2}) \\ & - Pe s M \frac{n(n-1)}{2n-3} R_{n-2} = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

相应的边界条件则变为

$$\begin{cases} \frac{n+1}{2n+3} Pe L R_{n+1} - G \left(\frac{d(\Phi_{ij}/kT)}{ds} R_n + \frac{dR_n}{ds} \right) \\ + \frac{n}{2n-1} Pe L R_{n-1} = 0, & (s = s_{\max}) \\ \begin{cases} R_{n=0} = 1, \\ R_{n \neq 0} = 0, \end{cases} & (s \rightarrow \infty) \end{cases} \quad (10)$$

实际上 (8) 式更一般的形式是 (11) 式

$$Pe \frac{1}{3} L R_1 - G \left(\frac{d(\Phi_{ij}/kT)}{ds} R_0 + \frac{dR_0}{ds} \right) = \frac{C}{4\pi s^2}, \quad (11)$$

其中等式左边表示的是 j 粒子在跨越以 i 粒子中心为球心的半径 s 的大球面上的通量,

它决定着系统的性质。对稳定系统, $C=0$, (11) 式化简变形为 (8) 式; 对不稳定系统, C 是一个不为零的常数。

根据 Batchelor 理论, 稀释稳定系统的沉降系数为重力直接贡献项、势力直接贡献项和布朗热动力直接贡献项三者之和, 即 $S_{ij} = S_{ij}^{(G)} + S_{ij}^{(J)} + S_{ij}^{(B)}$ 。这三项可以分别表示为^[1]:

重力贡献:

$$S_{ij}^{(G)} = \left(\frac{1+\lambda}{\lambda} \right)^3 \left(\frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{g}}{g^2} + \gamma \lambda^2 \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{J}'' \cdot \mathbf{g}}{g^2} \right) - \gamma(\lambda^2 + 3\lambda + 1), \quad (12)$$

其中

$$\mathbf{J} = \frac{3}{4\pi} \int \left[A_{11} \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}}{s^2} + B_{11} \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}}{s^2} \right) - \mathbf{I} \right] p_{ij}(\mathbf{s}) d\mathbf{s}, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}'' = & \frac{3}{4\pi} \frac{2\lambda}{1+\lambda} \int \left\{ \left[A_{12} \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}}{s^2} + B_{12} \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}}{s^2} \right) \right] p_{ij}(\mathbf{s}) - \left[\frac{3}{4s} \left(\mathbf{I} + \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}}{s^2} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1+\lambda^2}{(1+\lambda^2)s^3} \left(\mathbf{I} - \frac{3\mathbf{s}\mathbf{s}}{s^2} \right) \right] \right\} d\mathbf{s}. \end{aligned} \quad (14)$$

势力贡献:

$$\begin{aligned} S_{ij}^{(J)} = & \frac{3}{8\pi} \frac{\gamma\lambda^2 - 1}{Pe} \frac{(1+\lambda)^2}{4\lambda^2} \int \left(A_{11} - \frac{2}{1+\lambda} A_{12} \right) \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{V}_{ij}^{(0)}}{sV_{ij}^{(0)}} \\ & \times \frac{d(\Phi_{ij}/kT)}{ds} p_{ij}(\mathbf{s}) d\mathbf{s}. \end{aligned} \quad (15)$$

布朗贡献:

$$\begin{aligned} S_{ij}^{(B)} = & \frac{3}{4\pi} \frac{\gamma\lambda^2 - 1}{Pe} \frac{(1+\lambda)^2}{4\lambda^2} \int \left\{ \frac{A_{11} - B_{11}}{s} + \frac{1}{2} \frac{dA_{11}}{ds} - \frac{2(A_{12} - B_{12})}{(1+\lambda)s} \right. \\ & \left. - \frac{1}{1+\lambda} \frac{dA_{12}}{ds} \right\} \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{V}_{ij}^{(0)}}{sV_{ij}^{(0)}} (1 - p_{ij}) d\mathbf{s}. \end{aligned} \quad (16)$$

上述三种沉降系数的积分表达式中, A_{11} 、 A_{12} 、 B_{11} 、 B_{12} 代表 4 个迁移率函数。将对分布函数的 Legendre 多项式展开 (7) 代入以上三式, 利用 Legendre 多项式的正交性质^[1], 我们可分别得到沉降系数的重力贡献项、势力贡献项和布朗贡献项:

重力贡献:

$$\begin{aligned} S_{ij}^{(G)} = & \frac{2}{5} \left(\frac{1+\lambda}{2\lambda} \right)^3 \int \left[A_{11} - B_{11} + \frac{2\gamma\lambda^3}{1+\lambda} (A_{12} - B_{12}) \right] R_2 s^2 ds \\ & + \left(\frac{1+\lambda}{2\lambda} \right)^3 \int \left\{ \left[A_{11} + 2B_{11} + \frac{2\gamma\lambda^3}{1+\lambda} (A_{12} + 2B_{12}) - 3 \right] R_0 \right. \\ & \left. - \frac{6\gamma\lambda^3}{1+\lambda} \frac{1}{s} \right\} s^2 ds - \gamma(\lambda^2 + 3\lambda + 1). \end{aligned} \quad (17)$$

势力贡献:

$$S_{ij}^{(I)} = \frac{\gamma\lambda^2 - 1}{Pe} \frac{(1+\lambda)^2}{8\lambda^2} \int \left(A_{11} - \frac{2}{1+\lambda} A_{12} \right) \frac{d(\Phi_{ij}/kT)}{ds} R_1 s^2 ds, \quad (18)$$

布朗热动力贡献:

$$S_{ij}^{(B)} = - \frac{\gamma\lambda^2 - 1}{Pe} \frac{(1+\lambda)^2}{8\lambda^2} \int \left\{ \frac{A_{11} - B_{11}}{s} + \frac{1}{2} \frac{dA_{11}}{ds} - \frac{2(A_{12} - B_{12})}{(1+\lambda)s} - \frac{1}{1+\lambda} \frac{dA_{12}}{ds} \right\} R_1 s^2 ds. \quad (19)$$

稀释稳定系统的粒子沉降问题已经归结为对 $R_n(s)$ 的求解, 以及 (17)、(18)、(19) 三个积分式的计算。由于 Legendre 多项式的正交性——本质上说是由于重力场中的沉降问题本身轴对称性质的存在——系统沉降系数的大小仅与对分布函数的 Legendre 展开中前三阶 Legendre 多项式的系数, 即 $R_0(s)$ 、 $R_1(s)$ 和 $R_2(s)$ 相关。

3 低 Peclet 数条件下的对分布解

(8)、(9) 式是包含微分的复杂递推式, 而不是一个简单的代数递推式, 普遍情况下对 $R_n(s)$ 的求解是非常困难的。但在某些特殊条件, 如低 Peclet 数条件下 ($Pe \ll 1$), 可以通过对 $p_{ij}(s, \theta)$ 做小参数展开来进行进一步研究。

当 Pe 很小时, 各阶 $R_n(s)$ 应该都可以展开成 Pe 的级数。设 $R_0(s)$ 可展开为

$$R_0(s) = e^{-\Phi_{ij}/kT} \left[1 + \int \frac{L}{3G} f(s) ds \right], \quad (20)$$

其中 $f(s)$ 是小参数 Pe 的级数。将上式代入 (8) 式中, 有

$$R_1(s) = \frac{1}{Pe} e^{-\Phi_{ij}/kT} f(s), \quad (21)$$

当 $Pe \rightarrow 0$ 时, 对分布应该趋于 Boltzmann 分布 $e^{-\Phi_{ij}/kT}$, 所有高阶的 $R_n(s)$ 都应随 Pe 趋于零, 因此 $f(s)$ 至少应展开为 $Pe^2 Q(s) + o(Pe^2)$ 的形式才可以令 $R_1(s)$ 满足这样的要求, 则有

$$R_0(s) = e^{-\Phi_{ij}/kT} \left[1 + Pe^2 \int \frac{L}{3G} Q(s) ds + o(Pe^2) \right], \quad (22)$$

$$R_1(s) = e^{-\Phi_{ij}/kT} [Pe Q(s) + o(Pe)]. \quad (23)$$

再把上两式代入递推关系 (9) 中, 略去 Pe 的高阶小量, 得到 $R_2(s)$ 的表达式为

$$\begin{aligned} \frac{2}{5} \frac{d}{ds} (s^2 L R_2) + \frac{2}{5} s M R_2 &= \frac{d}{ds} (s^2 G e^{-\Phi_{ij}/kT} Q) - 2 H e^{-\Phi_{ij}/kT} Q \\ &- \frac{d}{ds} (s^2 L e^{-\Phi_{ij}/kT}) + 2 s M e^{-\Phi_{ij}/kT}. \end{aligned} \quad (24)$$

类似上面的讨论, 上式右边所有项的总和应该为零, 否则会使 $R_2(s)$ 中出现 Pe 的零阶项。于是 $Q(s)$ 由以下微分方程所确定:

$$-\frac{d}{ds}(s^2 G e^{-\Phi_{ij}/kT} Q) + 2 H e^{-\Phi_{ij}/kT} Q + \frac{d}{ds}(s^2 L e^{-\Phi_{ij}/kT}) - 2 s M e^{-\Phi_{ij}/kT} = 0. \quad (25)$$

进一步化简, 得到与 Batchelor 和 Wen^[4]的研究结果相一致的结果微分方程, 即

$$\frac{d}{ds}\left(s^2 G \frac{dQ}{ds}\right) - \frac{d(\Phi_{ij}/kT)}{ds} s^2 G \frac{dQ}{ds} - 2 H Q = s^2 W - \frac{d(\Phi_{ij}/kT)}{ds} s^2 L, \quad (26)$$

其中

$$W(s) = \frac{2(L-M)}{s} + \frac{dL}{ds}, \quad (27)$$

它是两粒子重力对流速度的散度中的各向同性标量函数。类似可推得相应的内外边界条件为

$$\begin{cases} G \frac{dQ}{ds} - L = 0, & (s = s_{\max}) \\ Q \rightarrow 0, & (s \rightarrow \infty) \end{cases} \quad (28)$$

准确到 Peclet 数的一阶项的多分散低 Peclet 数系统的对分布函数可表示为

$$p_{ij}(s, \theta) = e^{-\Phi_{ij}/kT} [1 + Pe Q(s) \cos\theta + o(Pe)]. \quad (29)$$

Batchelor 和 Wen^[4]证明, 对低 Peclet 数硬粒子系统, 有一个简化方法可以用来推算 $Q(s)$, $Q(s)$ 可以用公式表示为

$$(\lambda^2 \gamma - 1) Q = Q' + \gamma Q'', \quad (30)$$

其中常数项 Q' 和线性项系数 Q'' 都仅是 λ 的函数, 并且

$$\begin{cases} -Q|_{\gamma=0} = Q', \\ Q'' = Q|_{\gamma=0} + (\lambda^2 - 1) Q|_{\gamma=1}. \end{cases} \quad (31)$$

(30) 式的存在使人们不需要对每一组新的 γ 和 λ 的组合而重新计算 $Q(s)$ 。对固定的 λ , 只要知道 $\gamma=0$ 和 $\lambda=1$ 时的 $Q(s)$, 就可以计算 γ 为任意大小时的 $Q(s)$, 这简化了问题并大大减少了计算工作量。

4 粒子间势

悬浮系统中的粒子间势是分子引力势与双电荷层库仑静电斥力势之和。在文献[9]中给出了处理稳定系统中粒子间势的方法, 即

$$\Phi = \begin{cases} \infty, & (s < s_{\max}) \\ V_A + V_R, & (s \geq s_{\max}) \end{cases} \quad (32)$$

(32) 式中的 V_A 为 van der Waals 分子引力势, 在本文中采用了如下表达式^[11]:

$$V_A = -\frac{A}{6} \times \left[\frac{8\lambda}{(s^2 - 4)(1 + \lambda)^2} + \frac{8\lambda}{s^2(1 + \lambda)^2 - 4(1 - \lambda)^2} + \ln \frac{(s^2 - 4)(1 + \lambda)^2}{s^2(1 + \lambda)^2 - 4(1 - \lambda)^2} \right], \quad (33)$$

其中 A 是粒子在介质中的有效 Hamaker 常数。(32) 式中的 V_R 为双电荷层静电斥力势, 在薄双电荷层、低定常表面电势条件下有近似表达式为^[7]

$$V_R = 4\pi\epsilon\epsilon_0 a_i \psi_s^2 \frac{\lambda}{(1 + \lambda)} \ln\{1 + \exp[-\kappa(s - 2)]\}. \quad (34)$$

这里 ϵ 为介质介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, ψ_s 为粒子的表面电势, κ 是无因次双电荷层厚度 ξ_0 的倒数, ξ_0 可用有量纲的双电荷层厚度 $\xi_{0,D}$ 表示为

$$\xi_0 = 2\xi_{0,D} / (a_i + a_j), \quad (35)$$

$\xi_{0,D}$ 与粒子表面电势 ψ_s 是粒子间势的两个彼此独立的参数。 $\xi_{0,D}$ 的大小与分散系统所处的温度以及系统所含电解质的价数、浓度有关, 它表征了斥力作用的范围; 表面电势 ψ_s 的大小与粒子表面携带的电荷有关, 它表征了斥力作用的强度。

当两粒子间距趋于无穷时, (33) 式与 (34) 式都趋于零, 因此总的粒子间势趋向于零; 当两粒子非常接近时, (33) 式以正比于 $-(s - 2)^{-1}$ 的形式趋于负无穷, (34) 式则趋于一个正的有限值。van der Waals 引力势在近场多大的范围内起作用对粒子沉降非常重要, 而这一范围主要由双电荷层厚度 $\xi_{0,D}$ 这个参数决定。实际上, 下一节的计算与分析将会表明, $\xi_{0,D}$ 大小是确定悬浮粒子沉降系数的一个决定性因素。

5 沉降系数的计算及讨论

根据以上讨论及推导出的方程, 用数值解法求解了微分方程 (26), 得到了准确到 Pe 的一阶项的对分布函数。将对分布函数代入到沉降积分中后, 因为 $R_2(s)$ 对 Pe 的展开式至少从 Pe 的一次项开始 (见 (24) 式), 故略去 $S_{ij}^{(G)}$ 中关于 $R_2(s)$ 的积分后, 可以算出各种沉降系数的主导项, 即零阶项。

具体进行数值解时, 将微分方程 (26) 化为差分形式, 把两点边值问题化为形式上的初值问题。因为在远场时 $G(s)$ 与 $H(s)$ 均趋于 1, 势函数的渐近展开从 s^{-6} 开始, 函数 $W(s)$ 的渐近展开从 s^{-5} 开始, 因此 $Q(s)$ 在远场的一个特解应从 s^{-3} 开始, 而通解显然正比于 s^{-2} 。在远场 $Q(s)$ 的渐近展开应为

$$Q(s) = \frac{K_2}{s^2} + \sum_{m=3}^{\infty} \frac{K_m}{s^m}. \quad (36)$$

把形式解 (36) 以及 G 、 H 、 W 的远场渐近展开式代入方程 (26) 后, 可以解出各个 K_m 与 K_2 之间的关系。最后用打靶法, 在 $s=10$ 上使用 $Q(s)$ 的远场展开式 (36), 从远场向近场积分方程 (26) 计算 $Q(s)$, 通过数值实验改变 K_2 的大小直至使 $Q(s)$ 在内边界上满足条件 (28) 为止。

在第三节到最后提到过: 由于 (30) 式的存在使 $Q(s)$ 的计算大大简化。这随之也导

致包含 $Q(s)$ 的沉降积分计算的简化。对硬粒子情况,只要知道 $\gamma=0$ 和 $\gamma=1$ 时沉降系数的重力、势力和布朗直接贡献项各自的大小,就可以按照以下公式计算任意 γ 时各直接贡献项的大小。例如对重力沉降系数,将(30)式代入重力沉降积分(17)式中即得到

$$S_{ij}^{(G)} = S_{ij}^{(G)}|_{\gamma=0} + \gamma(S_{ij}^{(G)}|_{\gamma=1} - S_{ij}^{(G)}|_{\gamma=0}), \quad (37)$$

对势力和布朗沉降系数也有类似的公式,而总沉降系数则可以表示为

$$S_{ij} = S_{ij}|_{\gamma=0} + \gamma(S_{ij}|_{\gamma=1} - S_{ij}|_{\gamma=0}), \quad (38)$$

其中

$$S_{ij}|_{\gamma=0} = S_{ij}^{(G)}|_{\gamma=0} + S_{ij}^{(I)}|_{\gamma=0} + S_{ij}^{(B)}|_{\gamma=0}, \quad (39)$$

$$S_{ij}|_{\gamma=1} = S_{ij}^{(G)}|_{\gamma=1} + S_{ij}^{(I)}|_{\gamma=1} + S_{ij}^{(B)}|_{\gamma=1}. \quad (40)$$

引入势力影响之后,出于对实际情况的考虑不得不放弃在硬粒子系统中有效的上述简化方法。原因是, $\gamma=0$ 的系统中 j 粒子密度与介质密度相同而与 i 粒子密度不同, $\gamma=1$ 的系统中则是 i, j 两粒子密度相同。在 i 粒子为同种粒子的条件下, $\gamma=0$ 和 $\gamma=1$ 的两个系统含有不同类型的 j 粒子,粒子间势的 Hamaker 常数肯定也有所不同。显然,再通过 $\gamma=0$ 和 $\gamma=1$ 时的沉降系数推算任意 γ 时的沉降系数是毫无意义的。我们放弃的也仅仅是简化计算方法,对含有不同类型且相互作用的粒子系统的沉降,只要对粒子间作用势有足够的了解,计算上并不存在问题。

本文的数值计算针对的是含有聚苯乙烯胶体粒子的分散系统。计算中 i 粒子半径固定为 $1 \mu\text{m}$, Hamaker 常数取作 $7 \times 10^{-21} \text{ J}$ [7,12], 半径比的变化起因于 j 粒子半径的改变。

图 1a 和图 1b 给出了具势粒子和硬粒子条件下有关 Q 的计算结果。硬粒子情况下 Q 即对分布的小 Peclet 数展开中一阶项的径向部分, $\gamma=1$ 时 Q 由远场向近场逐步减小且关于 λ 和 $1/\lambda$ 对称(见图 1b)。考虑势力影响后,由于粒子间势的参数受 λ 改变所带来的影响, Q 在近场有升高趋势且不再关于 λ 和 $1/\lambda$ 对称(见图 1a)。

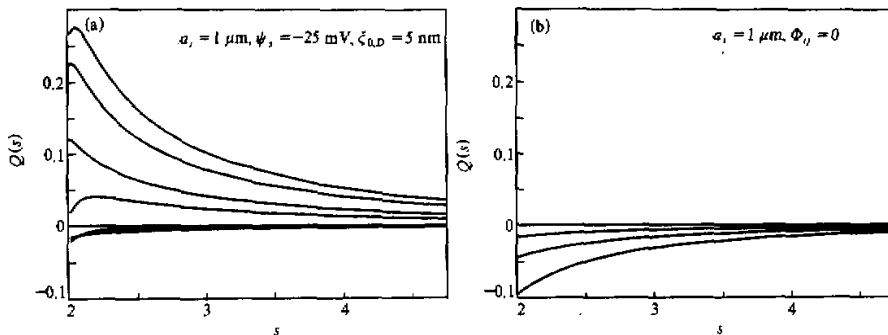


图 1 多分散低 Peclet 数 $\gamma=1$ 时 $Q(s)$ 随无因次距离的分布

(a) 具势系统, 曲线自上而下分别对应 $\lambda=2, 4, 8, 1/2, 1$ 及 $1/4, 1/8$; (b) 硬粒子系统, 曲线自上而下分别对应 $\lambda=1, 8$ 和 $1/8$ (重合), 4 和 $1/4$ (重合) 2 和 $1/2$ (重合)

根据第三节的结果, 低 Peclet 数具势条件下 Boltzmann 分布 $e^{-\Phi_{ij}/kT}$ 即对分布的小 Peclet 数展开的零阶项, $e^{-\Phi_{ij}/kT} Q(s)$ 则是展开式中一阶项的径向部分。图 2a 和图 2b 给出了 $\lambda=2$ 时, 在表面电势固定的条件下双电荷层厚度的变化给对分布带来的影响。可以看出, 由于双电荷层变薄时次极小随之变得更近更深, 描述粒子分布的对分布函数在近场有相应的峰值出现 (次极小的位置与对分布的峰值位置一一对应), 且零阶项远远超过一阶项中的径向部分。实际情况中, 这种现象对应着 j 粒子在 i 周围的堆积。图 3 显示了这种堆积作用对粒子系统的沉降产生的影响。

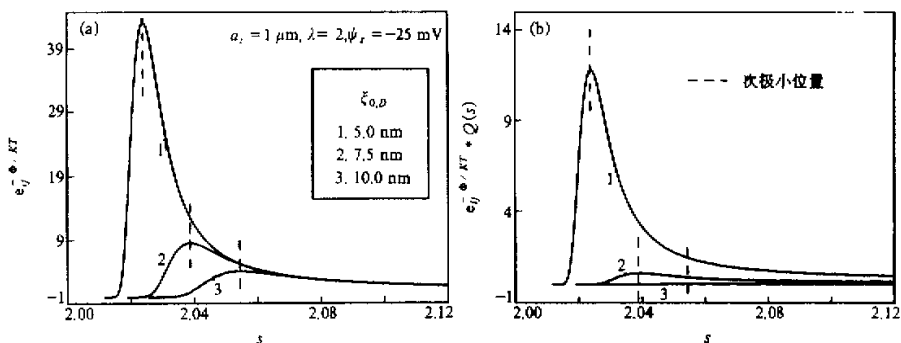


图 2 多分散低 Peclet 数具势系统 $\gamma=1$ 时对分布的小 Peclet 数展开

(a) 零阶项 $e^{-\Phi_{ij}/kT}$ 随无因次距离的分布; (b) 一阶项的径向函数 $e^{-\Phi_{ij}/kT} Q(s)$ 随无因次距离的分布, 势函数参数及曲线编号同(a), 虚线显示出势函数次极小的位置

图 3 中沉降系数随双电荷层厚度的减小而增加, 在双电荷层薄到一定程度时, 沉降系数会急剧变大, 系统迅速从稳定系统变为不稳定系统。对此现象解释如下: 直观地讲, van der Waals 引力作用是将 i 、 j 粒子拉向一起, 双电荷层斥力作用是将 j 粒子从 i 邻域推开。因此, 较大的双电荷层厚度会减少引力作用的范围, j 粒子在 i 粒子周围的堆积较弱, 粒子间直接流体动力相互作用小于整体反向补偿流, 沉降系数就会小些; 反之, 当双电荷层厚度较小时, 引力作用范围扩大, j 粒子在 i 粒子周围的堆积作用较强, 粒子间

直接流体动力相互作用大于整体反向补偿流, 沉降系数就要大些, 可以远大于硬粒子沉降 (见图 4)。如果把 S_{ij} 增大到零当作系统开始变得不稳定的条件, 产生这种结果的双电荷层厚度则可以被视作临界双电荷层厚度。当实际双电荷层厚度小于这个临界双电荷层厚度时, j 粒子大量堆积在 i 粒子周围, i 粒子的平均沉降速度大大加快, 悬浮系统从而发生性质上的转变, 由稳定系统转变为不稳定系统, 由阻滞沉降转化为加速沉降, 粒

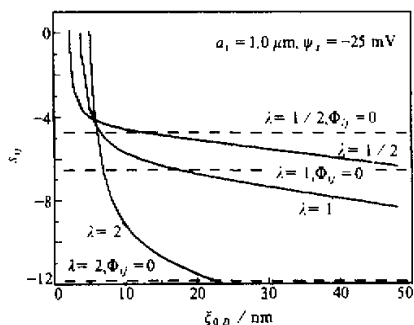


图 3 多分散低 Peclet 数具势系统 $\gamma=1$ 时的

沉降系数随无量纲双电荷层厚度的变化
实线代表具势粒子情况, 点线代表硬粒子情况

表 1 临界双电荷层厚度

$\alpha_j / \mu\text{m}$	0.5	1	2
临界双电荷层厚度 / nm	2	4	5

可以计算 j 粒子群的粒子半径不同时的临界双电荷层厚度, 结果见表 1。

图 4a~4d 给出了随不同半径比变化的总沉降系数、重力、势力以及布朗热动力各自的贡献, 其中粒子间势的参数 $\zeta_{0,D}$ 和 ψ_s 取了四种组合。图中的曲线表明, 即使在低 Peclet 数条件下, 沉降系数的重力直接贡献在多数情况下仍占主导地位, 势力和布朗直接贡献则相对较小。在讨论多分散低 Peclet 数的硬粒子沉降时, Batchelor 和 Wen^[4]对 Brown 直接贡献小于重力直接贡献的结果解释为: 对分布函数的主导项 Boltzmann 分布是球对称的, 因此 Brown 热动力虽然很大, 对沉降的直接贡献却只能在对分布函数的轴对称二级近似中体现出来; 重力作用却由于具有方向性而可以在积分的主导项中表现出来。引入势力影响后, 由于粒子间势同样具有球对称性质, 它的直接贡献也只能在对分布的轴对称二级近似中表现出来, 因此势力直接贡献也小于重力直接贡献。问题在

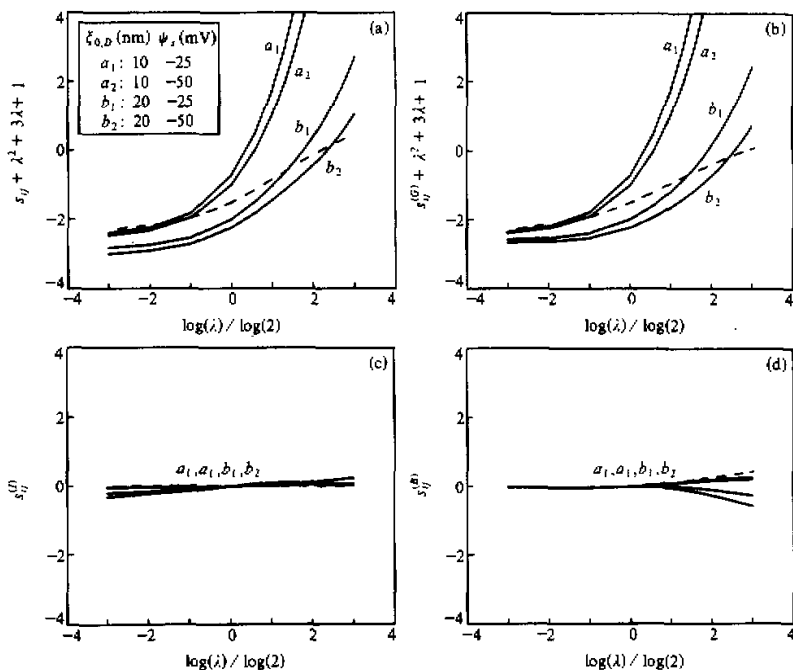


图 4 多分散低 Peclet 数势系统 $\gamma=1$ 时, 随不同半径比变化的总沉降系数、重力、势力以及布朗热动力直接贡献

(a) 沉降系数; (b) 重力直接贡献项; (c) 势力直接贡献项; (d) Brown 热动力直接贡献项
虚线代表硬粒子系统的沉降系数, 势函数参数见图(a)

于这类影响是通过分布的作用而间接影响沉降过程的, 前面的结果已证明这种间接影响仍是很大的。

从势力角度看图 4a 的曲线, 双电荷层变薄及粒子表面电势降低都会引起沉降系数的增加。双电荷层变薄斥力作用范围减小、引力作用范围加大, 表面电势降低则斥力强度减弱从而引力强度增强, 这两个参数的变小都会导致 j 粒子在 i 周围一定程度上的堆积, 从而加大了 i 粒子的沉降速度。当粒子半径比一定时, 沉降系数对双电荷层厚度的变化比对表面电势的变化更为敏感。其原因是粒子间的势函数, 尤其是势函数的次极小主要由双电荷层厚度的大小决定。

6 小结

本文对多分散低 Peclet 数稳定系统中粒子的沉降做了理论和数值研究。鉴于重力沉降的轴对称性质, 对分布函数做了 Legendre 多项式展开, 导出了用以计算对分布的递推 (9) 式以及沉降系数的积分表示 (17)、(18) 和 (19)。在低 Peclet 数条件下, 我们进一步将对分布的 Legendre 展开式中的径向函数做了微扰展开, 导出了准确至 Pe 的一阶项的对分布函数和准确至 Pe 的零阶项的沉降系数。

本文的数值研究针对的是实验常用的聚苯乙烯水溶胶系统。我们分析了多分散低 Peclet 数条件下受势力影响的系统的总沉降系数及重力、势力、布朗热动力等各自的贡献, 并将结果与 Batchelor 和 Wen^[4]对硬粒子情形的研究做了比较。结果表明: (1) 具势粒子系统对分布函数的小 Peclet 数展开中, Pe 的一阶项的径向部分 $Q(s)$ 在近场可能有峰值出现 (起因于粒子间势的次极小), 而硬粒子情形下 $Q(s)$ 是平滑地趋向于零; (2) 沉降系数的重力贡献在多数情况下超过势力和布朗热动力贡献而居于主导地位, 势力作用则主要通过影响对分布而间接地作用于沉降过程; (3) 在水溶胶系统中, 当胶体粒子间的 van der Waals 分子引力势远远超过双电荷层斥力势时 (例如双电荷层厚度小于临界值), 系统的沉降系数会变得很大, 甚至会从负的变成正的而远大于硬粒子沉降系数。这种情况发生时, 系统实际已由稳定的变为不稳定的, 沉降从“阻滞沉降”变为“加速沉降”了。

参 考 文 献

- 1 温景嵩, 1989, 微大气物理学导论, 北京: 科学出版社, 61~82.
- 2 温景嵩, 1995, 概率论和微大气物理学, 北京: 气象出版社, 230~243.
- 3 Wen, C. S., 1996, *The Fundamentals of Aerosol Dynamics*, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 105~148.
- 4 Batchelor, G. K. and Wen, C. S., 1982, Sedimentation in a dilute polydisperse system of interacting spheres, Part 2: Numerical results, *J. Fluid Mech.*, **124**, 495~528.
- 5 Kops-Werkhoven, M. M., Pathmanoharan, C., Vrij, A. and Fijnaut, H. M., 1982, Concentration dependence of self-diffusion coefficient of hard spherical particles measured with photon correlation spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **77**, 5913~5925.
- 6 Al-Naafa, M. A. and Selim, M. S., 1992, Sedimentation of monodisperse and bidisperse colloidal suspensions, *AIChE J.*, **38**(10), 1618~1630.

- 7 Russel, W. B., Saville, D. A. and Schowalter, W. R., 1989, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, 119~277.
- 8 Petsev, D. N. and Denkov, N. D., 1992, Diffusion of charge colloidal particles at low volume fraction: theoretical model and light scattering experiments, *J. Colloid Interface Sci.*, **149**(2), 329~334.
- 9 王浩, 温景嵩, 1999, 粒子间势力对单分散稳定系统粒子沉降的影响, *大气科学*, **23**(2), 248~256.
- 10 Jeffrey, D. J. and Y. Onishi, 1984, Calculation of the resistance and mobility functions for two unequal rigid spheres in low-Reynolds-number flow, *J. Fluid Mech.*, **139**, 261~290.
- 11 《数学手册》编写组, 1979, *数学手册*, 北京: 人民教育出版社, 606~608.
- 12 Zeichner, G. R. and Schowalter, W. R., 1977, Use of trajectory analysis to study stability of colloidal dispersions in flow fields, *AIChE J.*, **23**(3), 243~254.

Sedimentation in a Polydisperse System of Interacting Particles at Low Peclet Number

Wang Hao and Wen Jingsong (C. S. Wen)

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The special function expansion method was applied to solve the sedimentation problem of polydisperse colloid system. Pair-distribution function was expanded into Legendre polynomials. Relationship among the coefficients of Legendre polynomials and integrals to calculate the sedimentation coefficient were deduced. Further investigation were made on polydisperse system of interacting particles at low Peclet number utilizing regular perturbation method. Results indicated that the sedimentation of interacting particles is more complex than "hard sphere" case and interparticle potential affects the particles' settling heavily. Critical double layer thickness, less than which a colloid system changes from a stable system into an unstable one and hindered settling into enhanced settling, was given for the sample system.

Key words sedimentation polydisperse system Peclet number van der Waals attractive potential double layer repulsive potential