

浓悬浮液中渗透性颗粒的扩散特性研究*

杨伟国 钟诚 夏辉†

(中南大学物理与电子学院, 长沙 410083)

(2014年4月24日收到; 2014年5月23日收到修改稿)

本文利用浓悬浮液中渗透性颗粒的短时扩散动力学数值模拟的结论, 并结合 Cohen-de Schepper 近似和 Percus-Yevick 近似, 研究了不同粒径渗透性颗粒的有效扩散系数随体积分数和渗透率的变化关系. 结果表明: 对于浓悬浮液中一定粒径的渗透性颗粒, 其扩散系数随渗透率的增加而增加, 随体积分数的增加而减少; 具有相同粒径与流体动力学屏蔽深度比值且波数较大的渗透性颗粒, 其粒径对扩散的影响可以忽略.

关键词: 渗透性颗粒, 有效扩散系数, 体积分数, 布朗运动短时区域

PACS: 47.57.E-, 47.15.G-, 47.57.eb

DOI: 10.7498/aps.63.214705

1 引言

在低雷诺系数不可压缩的牛顿流体条件下, 胶体颗粒流体动力学特性的研究已经成为了一个重要的研究领域. 对于溶剂不可渗透性颗粒, 常采用硬质球体模型来考虑其在悬浮液中的扩散特性. 在悬浮液十分稀薄时, 可以忽略粒子之间的流体动力学干扰, 应用单个粒子自由扩散模型^[1]; 当悬浮液较稀但不是很稀薄时, 需考虑粒子之间的两两流体动力学干扰; 当悬浮液较浓时, 需要考虑多个粒子之间的流体动力学干扰^[2]. 悬浮液中的颗粒动态特性决定于颗粒间的作用势和流体动力学的相互作用力, 其动态特性可用两个不同的时间尺度来描述: 黏性弛豫时间 $\tau_B = R^2 \rho / \eta_0$ 和相互作用时间 $\tau_R = R^2 / D_0$. 式中, τ_B 表示颗粒在悬浮液中表现出动态特性所需的时间, τ_R 表示颗粒的扩散距离与其粒径可比拟时所用的时间, $D_0 = k_B T / 6\pi\eta_0 R$ 为理想稀薄悬浮液中硬质球形颗粒的自由扩散系数, R, ρ, η_0, k_B, T 分别是悬浮液颗粒粒径 (若颗粒不是球形, 则表示与该颗粒阻力相等之球粒径)、颗粒密度、悬浮液的黏滞系数、玻尔兹曼常数和绝对温度. 颗粒运动作用在 $\tau_B \ll \tau \ll \tau_R$ 区间时, 称为布

朗运动短时间区域^[3]. 由于纳米技术的发展, 溶剂可渗透性 (多孔性) 颗粒广泛存在于物理化学、生物医学、药学、粉体学、地质学、材料学等众多科学领域^[4-15]. 因此考虑悬浮液中溶剂可渗透性颗粒在不同时间尺度的扩散动力学特性, 对材料的合成及应用有着重要的意义. 然而, 在浓悬浮液中, 由于多体流体动力学相互作用的复杂性, 目前, 还没有一个完整的理论来描述其扩散性质. Chen 和 Cai^[16] 计算了多孔性球形颗粒在稀悬浮液中的沉降速度, 表明其沉降速度对颗粒的渗透率及直接相互作用非常敏感. Mo 和 Sangani^[17] 采用多极展开法研究了具有流体动力学相互作用的多孔性颗粒, 得到了作用在每个粒子上的平均拖曳力的大小. Abade 等^[18] 运用多极法, 计算了悬浮液中渗透性颗粒的动力学性质, 研究表明自扩散系数、沉降速度、流体动力学函数等依赖于颗粒的渗透率.

本文基于硬质球体模型, 利用悬浮液中渗透性颗粒的短时扩散动力学数值模拟的结论, 结合 Cohen-de Schepper 和 Percus-Yevick 近似, 并且考虑折射率随悬浮液体积分数的变化, 从理论上研究颗粒粒径、颗粒渗透率、体积分数对渗透性颗粒扩散性能的影响, 模拟了浓悬浮液中渗透性颗粒位于短时运动区域的扩散特性.

* 国家自然科学基金 (批准号: 60708014) 和中南大学中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2013zzts153) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xhui73@csu.edu.cn

2 原理及方法

2.1 理想稀薄悬浮液中渗透性颗粒的扩散

粒径为 R , 各向同性且均匀的球形可渗透性(多孔性)颗粒, 悬浮在黏滞系数为 η_0 、密度为 ρ_0 的不可压缩介质溶液中, 且液体以速度 V 自由运动. 在雷诺数 ($Re = R^2 \rho_0 V / \eta_0$) 较小时, 惯性力相对于黏性力可以忽略, 球外的流体运动可以用 Navier-Stokes(简记为 NS) 方程描述:

$$\nabla P(r) = \eta_0 \nabla^2 V(r), \quad \nabla \cdot V(r) = 0. \quad (1)$$

考虑到颗粒内部带有孔隙, 为了得到光滑的边界条件, Brinkman 应用多孔介质的达西定理

$$\nabla P(r) = -\frac{\eta_0}{k} V(r) \quad (2)$$

对球体内部流体动力学方程进行修正:

$$\begin{aligned} \nabla P(r) &= -\frac{\eta_0}{k} V(r) + \eta_0 \nabla^2 V(r), \\ \nabla \cdot V(r) &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

式中, P 是压力场, V 为速度场, k 为颗粒渗透率

从 (3) 式可以看出, 当小球孔隙度较低 (k 很小时), 方程右边第二项(黏滞项)与第一项(阻力项)相比较可以忽略, 即阻力项占主导地位; 当小球孔隙度较高 (k 很大) 时, 阻力项可忽略, 黏滞项占主导地位. 方程 (3) 式称为 Debye-Bueche-Brinkman (DBB) 方程 [1,19].

通过求解 DBB 方程得到小球所受阻力的经验性公式 [19,20]

$$F = 6\pi\eta_0 R V \frac{2\beta^2(1 - (\tanh \beta/\beta))}{2\beta^2 + 3(1 - (\tanh \beta/\beta))}, \quad (4)$$

其中 $\beta = R/\sqrt{k}$, \sqrt{k} 称为流体动力学屏蔽深度. (4) 式的正确性在数值解析和严格理论推导上都得到了验证 [21,22].

通过 Stokes-Einstein 关系可以得到自由扩散系数

$$D(\beta) = D_0 \frac{2\beta^2 + 3(1 - (\tanh \beta/\beta))}{2\beta^2(1 - (\tanh \beta/\beta))}. \quad (5)$$

图 1 给出了归一化的自由扩散系数随 β 的变化和粒径 $R = 400$ nm 时对应的归一化的自由扩散系数随渗透率的变化.

图 1 表明理想稀薄悬浮液中渗透性颗粒的扩散系数 $D(\beta)$ 随 β 增加而降低直至趋向于硬质球形颗粒自由扩散系数 D_0 . 颗粒粒径 R 一定时, 渗透性

颗粒比非渗透性颗粒 ($k = 0, \beta = \infty$) 扩散快, 且渗透率 k 越大, 粒子扩散得越快; 渗透率 k 一定时, 粒径 R 越小, 粒子扩散得越快.

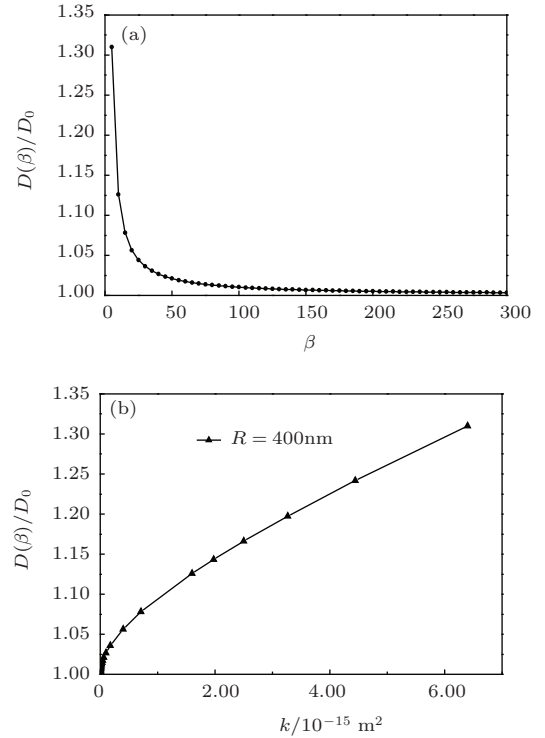


图 1 (a) 归一化的单个可渗透性(多孔性)球形颗粒自由扩散系数随 β 的变化; (b) 粒径 $R = 400$ nm 时, 归一化的自由扩散系数随渗透率的变化

2.2 浓悬浮液中渗透性颗粒的扩散

对于在单分散悬浮液中的溶剂可渗透性颗粒, 将单个颗粒看作粒径为 R , 渗透率为 k 各向同性且均匀的球形渗透性颗粒. 在低雷诺数条件下, 对于颗粒外部液体, 用 NS 方程来描述; 对于流入颗粒内部的液体, 则可以采用 DBB 方程来描述其流变特性. 对于速度场为 V , 压力场为 P , 牛顿型液体的黏滞系数为 η_0 的情况下, 其流体的运动方程可表示为

$$\begin{aligned} \nabla P(r) &= -\frac{\eta_0}{k} \chi(r)[V(r) - U_i(r)] \\ &\quad + \eta_0 \nabla^2 V(r), \\ \nabla \cdot V(r) &= 0, \\ U_i(r) &= u_i + \omega_i \times (r - R_i), \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $U_i(r)$ 为第 i 个球体沿平动和转动速度场 u_i, ω_i 的刚体速度场, R_i 为第 i 个粒子的中心位置; $\chi(r)$ 为特征函数: 在球体内部时为 1, 在球体外为 0. 若 $\chi(r) = 0$, 上述方程即变为 NS 方程, DBB 方程则可由上述方程取 $\chi(r) = 1$ 得到, 表征液体在可渗透性球体内部为均匀流动.

Abade 等应用多极法和维力展开法对悬浮液中渗透性颗粒的短时扩散动力学进行数值模拟, 得到平移扩散系数 D_t 是关于粒径与流体动力学屏蔽深度比值 β 和体积分数 ϕ 的函数^[18]. 在 $\tau_B \ll \tau \ll \tau_R$ 区域, 平移扩散系数表示如下:

$$\frac{D_t(\beta, \phi)}{D(\beta)} = 1 + \lambda_t(\beta)\phi + O(\phi^2), \quad (7)$$

其中 $\lambda_t(\beta)$ 称为一阶平移维力系数, 是关于 β 的函数^[23].

引入尺度函数

$$\sigma_t(\beta, \phi) = \left(\frac{D_t(\beta, \phi)}{D(\beta)} - 1 \right) \frac{1}{\lambda_t}. \quad (8)$$

当 $\beta \geq 5$ 时, $\sigma_t(\beta, \phi)$ 的取值不随 β 发生变化, 故尺度函数

$$\sigma_t(\beta, \phi) \approx \sigma_t(\infty, \phi). \quad (9)$$

当 $\beta = \infty$ 时, 即渗透率 $k = 0$, 对应硬质球体颗粒模型: $D(\beta = \infty) = D_0$, $\lambda_t(\beta = \infty) = -1.8315$.

浓悬浮液中硬质球体颗粒的有效扩散系数与自由平移扩散系数, 流体动力学相互作用函数 $H(qR, \phi)$ 和静态结构因子 $S(qR, \phi)$ 存在如下关系^[24]:

$$\frac{D_{\text{eff}}(\beta = \infty, \phi)}{D_0} = \frac{H(qR, \phi)}{S(qR, \phi)}, \quad (10)$$

式中 $q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda$ 是散射波矢, n 是悬浮液的折射率, θ 是散射角, λ 是光源波长. 对于体积分数很低的稀悬浮液, 悬浮液折射率可以用水的折射率替代; 然而对于浓悬浮液, 溶液的折射率与体积分数满足有效介质理论^[25]: $n = (1-\phi)n_{\text{H}_2\text{O}} + \phi n_s$, 式中 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ 是水的折射率, n_s 是悬浮液颗粒的折射率.

在 $\tau_B \ll \tau \ll \tau_R$ 时间区域, 由 Cohen-de Schepper 近似可知, 流体动力学相互作用 $H(qR, \phi)$ 与散射波矢 q 无关, 而仅与体积分数 ϕ 有关, 表示为 $H(\phi)$ ^[26]

$$H(\phi) = \frac{(1-\phi)^3}{(1-\phi/2)}. \quad (11)$$

根据 Percus-Yevick 近似, 静态结构因子 $S(qR, \phi)$ 可写成

$$S(qR, \phi) = \left[1 + 32\pi m R^3 \int_0^1 r^2 \frac{\sin(2qRr)}{2qRr} \times (A + Br + Cr^3) dr \right]^{-1}, \quad (12)$$

式中 m 和 R 分别表示悬浮液颗粒的数密度和粒径, m, A, B, C 是关于悬浮液体积分数 ϕ 的函数, 分别为

$$\begin{aligned} m &= 3\phi/(4\pi R^3), \\ A &= (1+2\phi)^2/(1-\phi)^4, \\ B &= -6\phi(1+\phi/2)^2/(1-\phi)^4, \\ C &= A\phi/2. \end{aligned} \quad (13)$$

结合 (8)–(13) 式, 浓悬浮液中渗透性颗粒位于布朗运动短时区域的归一化有效扩散系数可写成如下 ($\beta \geq 5$ 时):

$$\frac{D_{\text{eff}}(\beta, \phi)}{D(\beta)} = 1 + \frac{\lambda_t(\beta)}{1.8315} \left[1 - \frac{(1-\phi)^3}{(1-\phi/2)} \frac{1}{S(qR, \phi)} \right]. \quad (14)$$

2.3 结果及讨论

根据 Percus-Yevick 和 Cohen-de Schepper 近似, 并考虑有效介质理论对悬浮液折射率的修正, 得到浓悬浮液中不同粒径渗透性颗粒的有效扩散系数随 β, ϕ 的变化关系. 计算中各个参数如下: 光源波长 $\lambda_g = 850 \text{ nm}$, 散射角 $\theta_g = 180^\circ$, 水的折射率 $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.33$, 悬浮液颗粒的折射率 $n_s = 1.59$. 图 2 给出了颗粒粒径 $R = 400 \text{ nm}$, $\beta = 5, 10, 20, 50, 100, \infty$ 时, 归一化的有效扩散系数随体积分数 ϕ 的变化关系. 图 3 给出了颗粒粒径 $R = 400, 550, 800 \text{ nm}$, $\beta = 5, 50, \infty$ 时归一化的有效扩散系数随体积分数 ϕ 的变化关系.

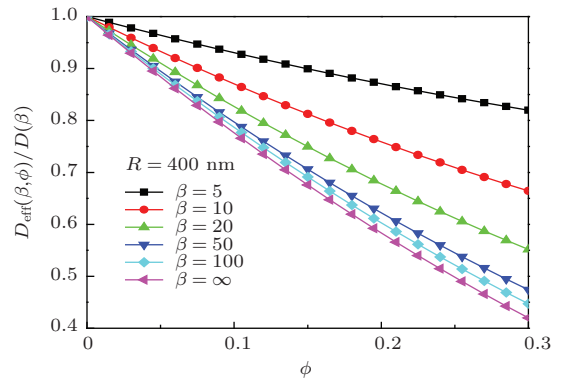


图 2 (网刊彩色) 颗粒粒径 $R = 400 \text{ nm}$, $\beta = 5, 10, 20, 50, 100, \infty$ 时, 归一化的有效扩散系数随体积分数 ϕ 的变化

图 2 表明对于粒径一定的粒子, 粒子的扩散随悬浮液体积分数的增加而变缓, 且渗透率越小其变缓的趋势越明显. 当悬浮液体积分数一定

时,粒子的扩散随颗粒渗透率的增加而变快;当 $5 \leq \beta \leq 50$ 时,一阶平移维力系数 λ_t 变化显著,这时粒子渗透率大小对扩散性能的影响占主导地位; $\beta > 50$ 时(对粒径 $R = 400$ nm 的颗粒而言,渗透率 $k \leq 6.4 \times 10^{-17} \text{ m}^2$), $D(\beta) \approx 1$,且一阶平移维力系数 λ_t 随 β 变化也不大,这时影响粒子扩散的主要因素是悬浮液体积分数.图3表明对于波数较大 ($qR \gg 1$) 且 β 值相同的渗透性颗粒,其粒径对粒子扩散的影响可以忽略.

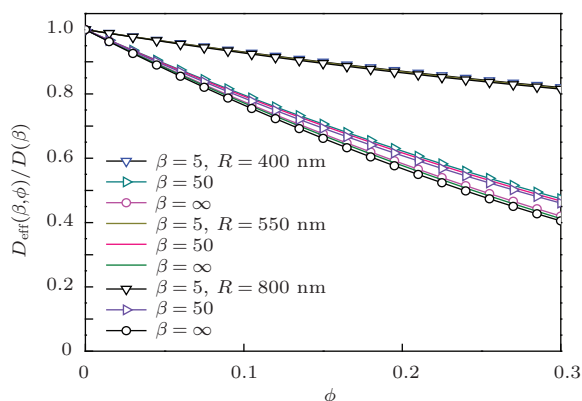


图3 (网刊彩色) 颗粒粒径 $R = 400, 550, 800$ nm, $\beta = 5, 50, \infty$ 时归一化的有效扩散系数随体积分数 ϕ 的变化

3 结 论

浓悬浮液中渗透性颗粒的扩散跟颗粒粒径、颗粒渗透率和体积分数有着紧密的联系.对于浓悬浮液中一定粒径的渗透性颗粒,渗透率的增加使其扩散加快,而悬浮液体积分数的增加则会阻碍颗粒的扩散;颗粒渗透率和悬浮液体积分数对颗粒扩散特性的影响可以分为两个区间:在 $5 \leq \beta \leq 50$ 区间,渗透率对颗粒扩散的影响占主导地位;而在 $\beta > 50$ 区间,悬浮液体积分数对颗粒扩散的影响占主导地位.悬浮液体积分数一定时,具有相同粒径与流体动力学屏蔽深度比值且波数较大的渗透性颗粒,其粒径对扩散的影响可以忽略.

参考文献

[1] Brinkman H C 1949 *Appl. Sci. Res.* **1** 27

[2] Batchelor G K 1976 *J. Fluid Mech.* **74** 1
 [3] Kao M H, Yodh A G, Pine D J 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 242
 [4] Petekidis G, Gapinski J, Seymour P, van Duijneveldt J S, Vlassopoulos D, Fytas G 2004 *Phys. Rev. E* **69** 042401
 [5] Eckert T, Richtering W 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 124902
 [6] Purnomo E H, van den Ende D, Vanapalli S A, Mugele F 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 238301
 [7] Prakash J, Raja Sekhar G P 2013 *Math. Meth. Appl. Sci.* **36** 2174
 [8] Cichocki B, Ekiel-Jezewska M L, Wajnryb E 2013 *Colloids Surf. A* **418** 22
 [9] Deng W, Yu X, Sahimi M, Tsotsis TT 2014 *J. Membr. Sci.* **451** 192
 [10] Yan G J, Chen G D, Wu Y L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2925
 [11] Zeng P, Zhang P, Hu M, Ma S Y, Yan W J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 058103
 [12] Kong D S, Wang J M, Pi O Y, Shao H B, Zhang J Q 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 764 (in Chinese) [孔德帅, 王建明, 皮欧阳, 邵海波, 张鉴清 2011 物理化学学报 **27** 764]
 [13] Lei J M, Lv L, Liu L, Xu X L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017501 (in Chinese) [雷洁梅, 吕柳, 刘玲, 许小亮 2011 物理学报 **60** 017501]
 [14] Dong C S, Gu Y, Zhong M L, Ma M X, Huang T, Liu W J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 094211 (in Chinese) [董长胜, 谷雨, 钟敏霖, 马明星, 黄婷, 刘文今 2012 物理学报 **61** 094211]
 [15] Lu C Y, Yuan B, Yang K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 178701 (in Chinese) [陆乃彦, 元冰, 杨恺 2013 物理学报 **62** 178701]
 [16] Chen S B, Cai A 1999 *J. Colloid Interface Sci.* **217** 328
 [17] Mo G, Sangani A S 1994 *Phys. Fluids* **6** 1637
 [18] Abade G C, Cichocki B, Ekiel-Jezewska M L, Nägele G, Wajnryb E 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 014503
 [19] Debye P, Bueche A M 1948 *J. Chem. Phys.* **16** 573
 [20] Neale G, Epstein N, Nader W 1973 *Chem. Eng. Sci.* **28** 1865
 [21] Ooms G, Mijnlief P F, Beckers H L 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 4123
 [22] Yu Q, Kaloni P N 1988 *J. Eng. Maths.* **22** 177
 [23] Cichocki B, Ekiel-Jezewska M L, Nägele G, Wajnryb E 2011 *Phys. Fluids* **23** 083303
 [24] Xia H, Ishii K, Iwai T, Li H J, Yang B C 2008 *Appl. Opt.* **47** 1257
 [25] Ma X Y, Lu J Q, Brock R S, Jacobs K M, Yang P, Hu X H 2003 *Phys. Med. Biol.* **48** 4165
 [26] Cohen E G D, De Schepper I M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 2252

Study on diffusion of permeable particles in concentrated suspensions*

Yang Wei-Guo Zhong Cheng Xia Hui[†]

(School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 24 April 2014; revised manuscript received 23 May 2014)

Abstract

We have studied the effective diffusion coefficient of permeable particles with different radii at different permeability and volume fractions by using the numerical simulation results of short-time diffusion dynamics of permeable particles in concentrated suspensions and the combination of Cohen-de Schepper and Percus-Yevick approximations. As a result, the diffusivity of particles having the same radius will increase monotonically with increasing permeability to a certain volume fraction, and decrease linearly with increasing volume fraction to a certain permeability. While the effect of particle radius on the measured effective diffusion coefficients for the permeable particles with larger wave-numbers at the same ratio of particle radius to the hydrodynamic penetration depth may be neglected.

Keywords: permeable particles, effective diffusion coefficient, volume fraction, Brownian short-time regime

PACS: 47.57.E-, 47.15.G-, 47.57.eb

DOI: [10.7498/aps.63.214705](https://doi.org/10.7498/aps.63.214705)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60708014), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University, China (Grant No. 2013zzts153).

[†] Corresponding author. E-mail: xhui73@csu.edu.cn