

УДК 532+517.958:531.12

Дискретное моделирование агрегации и оседания микро- и наночастиц в суспензиях

В.А. Баранец¹, Н.Н. Кизилова²

^{1,2}Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, площадь Свободы 4, г. Харьков, 61022, Украина
e-mail: cherevko.vita@mail.com

Исследуется агрегация частиц в технических наножидкостях как механизм их старения. Предложен количественный индекс старения на основе показателя скорости оседания частиц наножидкости в трубке. Приведен обзор известных экспериментальных данных по агрегации и оседанию разного типа наночастиц, а также имеющиеся теоретические модели, которые показали существенные различия теоретических и экспериментальных кривых оседания. Предложена модификация метода динамики частиц с учетом условий проскальзывания второго порядка и проведены расчеты оседания в прямых и наклонных трубках. Показано хорошее соответствие теории с экспериментом.

Ключевые слова: математическое моделирование, микрочастицы, наночастицы, агрегация, седиментация, метод динамики частиц.

Досліджується агрегація частинок в технічних нанорідинах як механізм їх старіння. Встановлено, що за рахунок агрегації в'язкість нанорідин зростає, а теплопровідність зменшується. Під час осідання у верхній частині трубки утворюється область несучої рідини, вільної від частинок (зона I). Потім розташовується зона IIa, заповнена осідаючими одиночними частинками і агрегатами із невеликого числа частинок. Після слідує зона IIb, заповнена великими агрегатами. Зона IIb складається з великих агрегатів, які утворюють пористий каркас. Самий нижній шар III складається зі щільно упакованих агрегатів без рідини. Динамічні криві $H(t)$, отримані з експериментів, дають можливість оцінити теоретичні моделі, що розробляються. Наведено огляд відомих експериментальних даних по агрегації і осіданню різного типу наночастинок, а також наявні теоретичні моделі, які показали істотні відмінності теоретичних і експериментальних кривих осідання. Для чисельних розрахунків використовується дискретний метод динаміки частинок, який дозволяє проводити комп'ютерні симуляції при будь-якій геометрії і розташуванні трубки. Результати розрахунків з використанням теоретичних і експериментальних даних показали, що осідання швидше за наявності проковзування на поверхнях частинок, що більше виражено в похилих трубках. Зі збільшенням кута нахилу трубки швидкість осідання зростає при $\varphi < 45^\circ$, а при великих кутах - зменшується, причому відразу після початку осідання. Таким чином, оцінка ступеня старіння нанорідин може бути прискорена при проведенні тесту в похилій трубці. Запропоновано кількісний індекс старіння на основі показника швидкості осідання частинок нанорідин у трубці. Запропоновано модифікацію методу динаміки частинок з урахуванням умов проковзування другого порядку і проведені розрахунки осідання в прямих і похилих трубках. Показано гарну відповідність теорії з експериментом.

Ключові слова: математичне моделювання, мікрочастинки, наночастинки, агрегація, седиментація, метод динаміки частинок.

The aggregation of particles in technical nanofluids is investigated as a mechanism of their aging. It has been established that nanofluid viscosity increases, and thermal conductivity decreases due to aggregation. The region of particle-free fluid is formed during the sedimentation in the upper part of the tube (zone I). Zone IIa, filled with sedimenting single particles and aggregates of a small number of particles is located next. Zone IIb filled with the large aggregates is followed. Next zone IIc consists of the large aggregates that form a porous framework. Bottom layer III consists of the compactly placed aggregates without a fluid. Dynamic curves $H(t)$ obtained from the experiments make it possible to evaluate the developed theoretical models. A review of the known experimental data on the aggregation and sedimentation of various types of nanoparticles is presented and the available theoretical models that have shown significant differences between the theoretical and experimental sedimentation curves are reviewed. The discrete particle dynamics method which allows performing computer simulations with any geometry and location of the tube is used for numerical calculations. The results of calculations using theoretical and experimental data shows that the sedimentation is faster in the presence of sliding on the particle's surfaces which is more evident in inclined tubes. With an increase in the inclination angle of the tube the sedimentation rate increases at $\varphi < 45^\circ$, and at large angles it decreases immediately after the start of sedimentation. Thus the evaluation of nanofluid aging may be accelerated if the test is conducted in an inclined tube. A quantitative indicator of aging based on the nanoparticle sedimentation rate in a tube is proposed. A modification of the particle dynamics method which accounts for the second-order slide condition at the fluid-solid interface is proposed. Computer simulations of the sedimentation in straight and inclined tubes have been carried out. A correspondence of theory and experiment has been shown.

Key words: mathematical simulation, microparticles, nanoparticles, aggregation, sedimentation, particle dynamics method.

1. Введение

В настоящее время наблюдается всплеск теоретических и экспериментальных исследований в области нанонаук и нанотехнологий, что связано с разработкой новых материалов с уникальными физико-химическими свойствами, созданием искусственных клеток и тканей, лечением болезней на клеточном уровне, квантовой электроники и компьютерных вычислений, нанооптики, наноионики и многих других перспективных нанобиотехнологий [1-3]. Микро- и нанофлюидика занимается созданием, изучением физико-химических свойств и течений микро- и наножидкостей, т.е. разбавленных и концентрированных суспензий микрочастиц (с диаметрами $d_p \sim 1-100$ мкм) и наночастиц ($d_p \sim 1-100$ нм) [3-5]. Микрожидкости могут быть также представлены растворами и расплавами полимеров, эмульсиями и микропористыми пенами, биологическими жидкостями, суспензиями микроорганизмов и клеток, например, в биореакторах или заменителях крови, синовиальной и других биологических жидкостей. Наиболее часто используемые наножидкости – это коллоидные взвеси наночастиц Al_2O_3 , CuO , SiO_2 , ZnO с диаметрами $d_p = 20-60$ нм, на основе воды, глицерина, этиленгликоля, а также суспензии фуллеренов ($d_p = 1.6-1.8$ нм), нанотрубок ($d_p = 5-100$ нм), нанокристаллов и других частиц. Такие наножидкости обладают уникально высокой электро- и теплопроводностью, поэтому широко используются в качестве охлаждающих жидкостей в различных микрожидкостных устройствах, топливных элементах и микродвигателях [3-6]. Наножидкости имеют уникальные термомеханические, электрические и магнитные свойства уже при малых (<5-10%) концентрациях наночастиц. Добавление всего $C_p = 1.8\%$ наночастиц Al_2O_3 в охлаждающую жидкость приводит к увеличению отвода тепла от микропроцессора ПК на 32% [3]. Вопрос об оптимальных концентрациях, при которых теплопроводность жидкости оказывается высокой, а динамическая вязкость - низкой, остается открытым, поскольку ответ сильно зависит от природы частиц, их размера, формы, шероховатости и адгезивности поверхности [4,5]. В обзоре [7] приведены зависимости эффективности различных наножидкостей в диапазоне $Re = 1-1200$.

Известно, что в ходе эксплуатации таких жидкостей наночастицы становятся нестабильными и образуют агрегаты, вследствие чего жидкость «старееет» - ее вязкость возрастает, а теплопроводность уменьшается [8,9]. Для предотвращения агрегации и последующей гравитационной седиментации наночастицы стабилизируют электростатически (путем вариации pH базовой жидкости) или стерически (путем адсорбции длинных молекул на их поверхностях) [10].

Для диагностики состояния наножидкостей используются методы эмпирической оценки скорости оседания агрегатов в вертикальных капиллярах [6]. Для разработки надежных количественных методов оценки возраста наножидкости необходимо решение соответствующих теоретических задач. Для микрожидкостей, например, суспензии крови, соответствующих двух- и трехфазные модели разработаны и проведена их валидация на данных экспериментальных исследований [11,13]. Для наножидкостей в данной работе используется дискретная модель динамики частиц.

2. Математическая модель и постановка задачи

2.1. Формулировка задачи.

Рассматривается оседание суспензии агрегирующих частиц в тонкой длинной вертикальной микротрубке в поле сил тяжести \vec{g} или центробежных сил центрифуги $n\vec{g}$, которые направлены вертикально вниз (Рис.1а). Концентрация частиц считается достаточно высокой ($C \geq 0.05$), чтобы происходило оседание. Поскольку скорость оседания одиночной частицы в жидкости под действием сил тяжести, Архимедовой и сопротивления Стокса описывается аналитической формулой [11]

$$v = \frac{\chi n g d_p^2 \Delta \rho}{4\mu(C)} \quad (2.1)$$

где μ - вязкость суспензии, d_p - диаметр частицы, $\Delta\rho$ - разность плотностей частицы и несущей жидкости, χ - фактор формы частиц, для сферических частиц $\chi = 2/9$, то скорость оседания неагрегирующих частиц при малых концентрациях и низких значениях n может быть сопоставима с броуновскими флуктуациями. При дополнительной стабилизации поверхности и отсутствии электростатических взаимодействий такие суспензии могут быть устойчивы и находиться во взвешенном состоянии годами [3,4]. При использовании их в микрожидкостных системах число столкновений увеличивается и, за счет высокой адгезивности поверхностей частиц, они чаще образуют агрегаты. Таким образом, порог концентраций C , при который частицы агрегируют и оседают в покоящейся жидкости, определяется значительным числом факторов, но, по различным оценкам, близок к $C^* \sim 0.05$ [3-5].

Так, в водной суспензии нуль-валентных металлических наночастиц с $d_p = 20$ нм при концентрациях 2 мг/л и 60 мг/л через 10 мин образовывались агрегаты со средним радиусом 125 нм и 1200 нм соответственно, которые быстро оседали в воде [14]. Если несущая жидкость отлична от дистиллированной воды (например, подземные воды, питьевая вода), то агрегация и оседание взвешенных наночастиц, например, используемых при очистке воды, зависит от pH, ионной силы, наличия примесей [15]. Наночастицы оксида цинка ZnO образуют агрегаты и быстро выпадают в осадок уже при $d_p > 50$ нм [16].

В соответствии с многочисленными наблюдениями и экспериментами с суспензиями микрочастиц [11,13], вскоре после начала оседания в верхней части трубки образуется участок несущей жидкости, свободный от частиц (зона I на рис.2.1а). Ниже располагается участок Па, заполненный оседающими одиночными частицами и агрегатами из небольшого числа частиц, который плавно переходит в участок Пб, заполненный крупными агрегатами. По реологическим свойствам материалы, заполняющие зоны Па и Пб – вязкоупругие жидкости с соответственно меньшей и большей вязкостями. Именно поэтому более крупные частицы из зоны Пб, обладающие более высокими скоростями оседания, не могут ускориться из-за больших по значению сил Стокса сопротивления. Таким образом, граница между Па и Пб остается нечеткой. Зона Пв заполнена крупными агрегатами, который контактируют друг с другом и образуют по сути пористый каркас, т.е. вязкоупругое твердое тело. Самый нижний слой III заполнен агрегатами, упакованными плотно, практически без наличия в просветах между ними несущей жидкости (компактный слой). Со временем высоты областей I и III увеличиваются, а областей II а-в – уменьшаются. О скорости оседания можно судить по высоте H зоны I [11]. При проведении экспериментов по оседанию наночастиц проводятся измерения динамических кривых $H(t)$, которые используют для валидации разрабатываемых моделей.

Имеющиеся в литературе модели для суспензий наночастиц основаны на модификациях метода динамики частиц с учетом сил Ван-дер-Ваальса, гравитации, Броуновских и Стоксовых сил на основе полуэмпирических зависимостей для скоростей агрегации и дезагрегации при столкновениях [17-19]. Тем не менее различия в рассчитанных кривых оседания $H(t)$ экспериментальных кривых для суспензий фуллеренов в воде [18], фуллеренов и оксида меди CuO в масле [17], наночастиц диоксидов титана TiO₂ и церия CeO₂ [19] остаются существенными.

В данной работе изучается динамика оседания наночастиц в вертикальной трубке при наличии агрегации и изначально однородном распределении частиц в прямых (Рис.2.1б) и наклонных (Рис.2.1в) под углом ϕ к вертикали микротрубках.

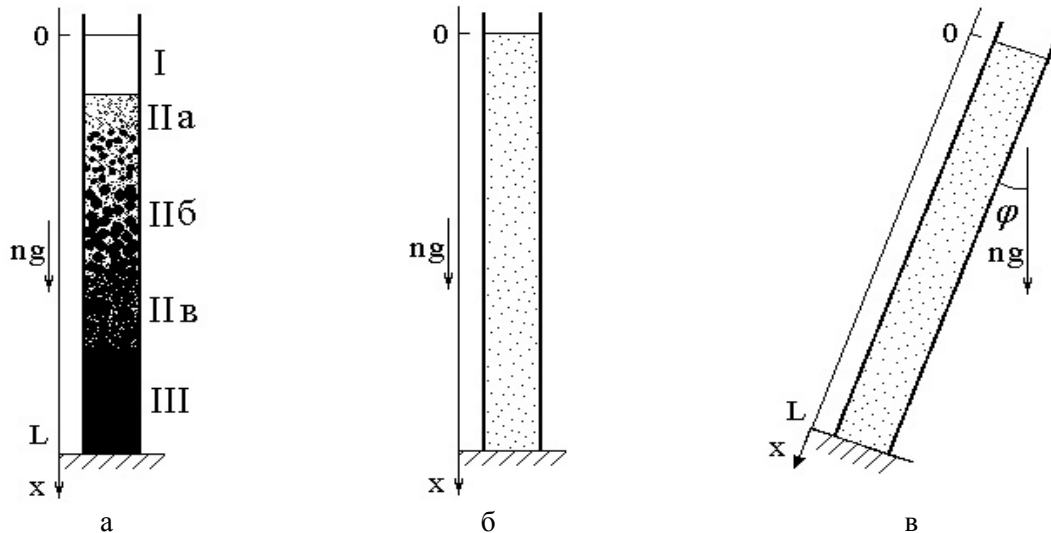


Рис.2.1. Распределение различных зон в суспензии оседающих частиц (а) и геометрия задачи в прямых (б) и наклонных (б) трубках.

Для численных расчетов используется дискретный метод динамики частиц, который позволяет проводить компьютерные симуляции при любой геометрии и расположении трубки, а также размера и формы частиц, основываясь только на физических законах взаимодействия частиц и их геометрии, поскольку при континуальном моделировании динамики суспензий необходимы эмпирические зависимости $\mu(C)$, $\rho(C)$ [11], которые при концентрациях частиц выше 5% неоднозначны. Проводится проверка гипотезы о том, что отличия теоретических и экспериментальных кривых связаны с использованием выражений для Броуновских и Стоксовых сил, не учитывающих условие проскальзывания второго порядка на границе раздела жидкость-стенка, которое существенно для описания динамики наножидкостей [11].

2.2. Метод динамики частиц в моделировании эволюции динамической системы

Метод динамики частиц (Particle dynamics method, PDM) или метод молекулярной динамики (Molecular dynamics method) – это дискретная математическая модель, в которой отдельные атомы, молекулы, нано- или микрочастицы рассматриваются как твердые сферы, взаимодействие которых определяется законами классической механики. При этом временная эволюция системы взаимодействующих частиц определяется путем интегрирования уравнений динамики Ньютона с учетом всех парных взаимодействий на малых промежутках времени. Впервые метод был предложен в [20] для твердых и жидких материалов. Силы межчастичного взаимодействия рассматриваются в виде классических потенциальных сил, но и непотенциальные силы, например, трение и другие неупругие взаимодействия сфер, также могут быть приняты во внимание [21]. Вычисление траекторий движения системы на больших промежутках времени производится путем последовательных итераций процедуры интегрирования траекторий на малых временах с последующим перерасчетом всех сил взаимодействий для каждой из частиц. Было показано, что путем таких расчетов получают наборы конфигураций частиц, которые распределены в соответствии с некоторой статистической функцией, например, микроканоническим распределением.

Существует большое количество различных видов софта для проведения расчетов с помощью PDM в рамках Lattice Boltzmann methods или других, например, XMD [22] для моделирования процессов в металлах и керамике, LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [23], и многие другие [24]. Первый этап моделирования связан с генерацией определенного набора координат $\{(x_j, y_j, z_j)\}_{j=1}^N$ центров сферических частиц, равномерно распределенных в заданном объеме, где $N = V \cdot C / V_0$, V - объем жидкости, V_0 - объем частицы.

Движение каждой частицы определяется уравнением Ньютона

$$m_j \frac{d\vec{v}_j}{dt} = \sum_{i \neq j} \vec{f}_{ij} + \vec{g}_j, \quad (2.2)$$

где i, j - номера частиц, m_j - масса частицы, \vec{f}_{ij} - силы парных взаимодействий, действующие на частицу j со стороны частицы i , \vec{f}_i^h - силы, действующие только на частицу j со стороны несущей жидкости и внешних полей.

2.3. Силы взаимодействия частиц в наножидкостях

На частицы наножидкостей действуют следующие силы парных взаимодействий [7-9]:

1) силы Ван-дер-Ваальса с потенциалом

$$\Psi = -\frac{A_H}{12} \left(\frac{1}{(\lambda+1)^2} + \frac{1}{\lambda(\lambda+1)} + 2 \ln \frac{\lambda(\lambda+2)}{(\lambda+1)^2} \right), \quad (2.3)$$

где A_H - постоянная Гамакера, $\lambda = h/d_p$, d_p - диаметр частицы, $h = h(C, d_p)$ - расстояние между центрами частиц;

2) силы отталкивания с потенциалом

$$\Phi = 32\pi k_B T d_p \rho_i \kappa^{-2} \text{th}^2 \left(\frac{\rho_i \Phi_0}{4k_B T} \right) e^{-\kappa h}, \quad (2.4)$$

возникающие при сближении частиц за счет взаимодействия их ионных облаков, где k_B - постоянная Больцмана, T - температура, κ - постоянная Дебая, ρ_i, Φ_0 - плотность электрического заряда и потенциал двойного слоя на поверхности частицы, который определяет ее дзета-потенциал $\zeta_p = 4\pi\mu_{bf} v_p / \epsilon_{bf}$, ϵ_{bf} - диэлектрическая проницаемость несущей жидкости;

3) электростатическое отталкивание

$$\vec{f}_e = \frac{q_i q_j}{r_{ij}^3} \vec{r}_{ij} \quad (2.5)$$

где q_i, q_j - заряды частиц, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$, \vec{r}_j, \vec{r}_i - радиус-векторы частиц в некоторой фиксированной системе координат. Наиболее часто с помощью PDM рассматриваются жидкости Леннарда-Джонса [25] с парными взаимодействиями (2.3), (2.4).

Со стороны несущей жидкости на частицы действуют следующие силы:

1) Массовые силы, равные разнице силы тяжести и Архимедовой силы

$$\vec{f}_g = \frac{\pi}{6} d_p^3 (\rho_p - \rho_{bf}) \vec{g} n, \quad (2.6)$$

где ρ_p, ρ_{bf} - плотности частиц и жидкости, \vec{g} - ускорение свободного падения, n - перегрузка (при проведении экспериментов в центрифуге);

2) Силы Стокса

$$\vec{f}_S = -9\mu_{bf} d_p (\vec{v}_p - \vec{v}_{bf}), \quad (2.7)$$

где \vec{v}_p, \vec{v}_{bf} - скорости частиц и жидкости, $\mathcal{Q} = \text{const}$ - фактор формы частицы, для сферических частиц $\mathcal{Q} = 3\pi$;

3) Броуновские силы, связанные с хаотическими дискретными столкновениями

$$\vec{f}_B = \sqrt{\frac{2k_B T}{3\pi^3 \mu_{bf} d_p}} m_p \vec{r}_0, \quad (2.8)$$

где μ_{bf} - вязкость базовой жидкости, \vec{r}_0 - случайный вектор с нулевым средним.

При наличии внешних электромагнитных полей, учитываются также поляризационные взаимодействия, пондеромоторные и другие силы и взаимодействия. В поле температур добавляются также термофоретические силы, а во внешнем сдвиговом потоке – силы Магнуса и ряд других [12]. При наличии высоких скоростей движения (в газах) добавляются условия

упругого или неупругого отталкивания частиц, движущихся с разными скоростями, при парных столкновениях (баллистические взаимодействия).

Поскольку на микро/нано уровне не выполняются условия прилипания вязкой жидкости к твердым поверхностям частиц и стенкам сосудов, а вместо них выполняется условие проскальзывания первого/второго порядка для микро/наносuspензий [3-5]

$$\left(v - v_w - C_1 \text{Kn} \frac{\partial v}{\partial n} + C_2 \text{Kn}^2 \frac{\partial^2 v}{\partial n^2} \right) \Big|_{\partial \Omega} = 0, \quad (2.9)$$

где v и v_w - скорости движения жидкости и твердой поверхности $\partial \Omega$, $\partial / \partial n$ - производная по нормали к поверхности, $\text{Kn} = \lambda / L$ - число Кнудсена, λ - длина свободного пробега, L - характерная длина, C_1, C_2 - константы, зависящие от материала и шероховатости стенки, то вместо (2.7) получим [11]

$$\vec{f}_S = -9\mu_{bf} d_p (\vec{v}_p - \vec{v}_{bf} + C_1 \text{Kn} \frac{\partial \vec{v}_p}{\partial n} - C_2 \text{Kn}^2 \frac{\partial^2 \vec{v}_p}{\partial n^2}), \quad (2.10)$$

Значения C_1, C_2 для некоторых наножидкостей приведены в [5,6].

2.4. Алгоритм численных расчетов.

При использовании PDM после задания внешних сил, свойств частиц и несущей жидкости и генерации начального распределения центров частиц $\{(x_i, y_i, z_i)\}_{i=1}^N$ проводятся итеративные расчеты индивидуальных траекторий частиц по (2.2) в следующем порядке:

- 1) Для каждой частицы (x_j, y_j, z_j) определяются те координаты из общего набора $\{(x_i, y_i, z_i)\}_{i=1}^N$, положение которых удовлетворяет условию $|\vec{r}_{ij}| \leq 2h$, а парные взаимодействия более удаленных частиц считаются несущественными [25];
- 2) Для текущего положения каждой из частиц и ее ближайшего окружения проводятся вычисления всех сил, входящих в правую часть (2.2) и затем уравнение интегрируется, например, с использованием, например, алгоритма Верле (L. Verlet, 1967)

$$\vec{r}_j(t + \Delta t) = 2\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(t - \Delta t) + \vec{a}_j(t)(\Delta t)^2, \quad (2.11)$$

где Δt - шаг по времени, \vec{a}_j - ускорение j -й частицы, рассчитываемое по правой части (2.2). Метод второго порядка точности и устойчив, но требует наличия значений координат на двух предыдущих шагах по времени, поэтому на первом шаге для интегрирования используется менее точная схема первого порядка

$$\vec{r}_j(t + \Delta t) = \vec{r}_j(t) + \vec{a}_j(t)\Delta t. \quad (2.12)$$

- 3) Для рассчитанных новых положений центров частиц для каждой пары проверяются условия $|\vec{r}_{ij}(t + \Delta t)| \geq (d_i + d_j) / 2$; если условие не выполняется и имеет место перекрытие объемов частиц, чего физически не может быть, производится коррекция положений их центров с учетом Дебаевского (для молекул) или упругого (для наночастиц) отталкивания. Аналогичная коррекция проводится при условии наличия твердой стенки (сосуда, трубки, контейнера). При наличии агрегации частиц и выполнении условия $|\vec{r}_{ij}(t + \Delta t)| \leq (d_i + d_j) / 2$, две частицы заменяются на одну с эквивалентной суммарной массой и координатой центра $(m_i \vec{r}_i(t + \Delta t) + m_j \vec{r}_j(t + \Delta t)) / 2$;

- 4) После определения новых координат всех частиц, проводится расчет поля концентраций методом конечных объемов. При этом рассматриваемый объем жидкости делится на заданное число равных малых объемов $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$, в каждом из которых подсчитывается общая масса попавших частиц и концентрация в точке (инфинитезимальном объеме среды). По полю

концентрацій определяется новая эффективная вязкость μ_{eff} наножидкости, которая становится неоднородной за счет эффекта агрегации наночастиц

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_{\text{bf}}}{1 - \alpha(d_p / d_f)^{-0.3} C^{1.03}},$$

где M_{bf} и $d_f = (6M_{\text{bf}} / \pi N_A \rho_{\text{bf}})^{1/3}$ - молекулярная масса и эквивалентный диаметр базовой жидкости, N_A - число Авогадро, $\alpha = \text{const}$ - коэффициент формы частиц, для сферических частиц $\alpha = 2.5$. Вычисленное поле вязкостей жидкости используется для расчета локальных сил Стокса и Броуновских сил.

3. Результаты численных расчетов и обсуждение

Численные расчеты проводились для наножидкостей, наборы параметров и результаты экспериментов для которых представлены в [17-19], а также для крови как суспензии микрочастиц с диаметрами $d_p \sim 5-10$ мкм [11-13] в соответствии с алгоритмом, описанным выше. Наборы значений параметров представлены в Табл.1, $T=300$ К.

Поскольку алгоритм требует случайного начального распределения частиц, для каждого набора значений из Табл.1 проводились повторные расчеты при

Таблица 1. Значения параметров наножидкостей для численных расчетов по (2)-(4),(6),(8),(9): F – фуллерены, C_0 – начальная концентрация, t_{max} – максимальное время наблюдения, h_0 – начальное расстояние между частицами; остальные параметры – см. в тексте.

	F+H ₂ O [17]	F+масло [17]	CuO+ масло[17]	Al ₂ O ₃ + H ₂ O[18]	Кровь [11,13]
C_0	0.005	0.005	0.005	0.02	0.35
t_{max} (ч)	2.8	2.8	2.8	80	3
d_p (нм)	10	10	33	30	5000
ε_{bf} (Ф/м)	$7.1 \cdot 10^{-10}$	$2.5 \cdot 10^{-11}$	$2.5 \cdot 10^{-11}$	$7.84 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-10}$
ξ_p (мВ)	25	25	35	40	15
μ_{bf} (Па·с)	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	$1.5 \cdot 10^{-3}$
ρ_{bf} (кг/м ³)	1000	915	915	998	1050
ρ_p (кг/м ³)	1600	1600	6320	3880	1100
h_0 (нм)	15	15	15	10	50

концентрациях $C=5;10;15;20;30\%$, по 20 начальных случайных распределений для каждой концентрации. Результирующие кривые $N(t)$ обрабатывались статистически и представлены в виде $N(t) = \langle N(t) \rangle + \{N(t)\}$, где $\langle \cdot \rangle$ и $\{ \cdot \}$ соответствуют среднему значению и среднеквадратичному отклонению от среднего. Результаты расчетов с использованием теоретических и экспериментальных данных из [11,13,17-19] представлены на Рис.3.1-3.2.

Для случаев седиментации наночастиц Al₂O₃ в воде и CuO в масле расчеты с использованием условия проскальзывания (2.9) дают кривые $N(t)$, более близкие к данным экспериментов, чем расчеты по модели без учета проскальзывания ($C_1=0, C_2=0$) (Рис.3.1а). Для суспензий фуллеренов в воде и масле соответствие эксперименту в обоих случаях (с проскальзыванием и без) не такое хорошее. По-видимому, фуллерены как двумерные сферические нанообъекты характеризуются иными условиями обтекания на поверхности, представленной графеном. При оседании в наклонных трубках наблюдается более быстрое начальное оседание с последующим замедлением (Рис.3.1б), которое связано, по-видимому, с накоплением осевших агрегатов на нижней поверхности трубки и их медленным соскальзыванием вдоль нее ко дну трубки в компактную зону III (Рис.2.1а). Во всех расчетах оседание быстрее при наличии проскальзывания на поверхностях частиц, что больше выражено в наклонных трубках. С увеличением угла наклона трубки скорость оседания растет при $\theta < 45^\circ$, а при больших углах – уменьшается, причем сразу после начала оседания. Наибольшие значения N° при $t=2$ ч

отмечаются при $\varphi = 32 - 38^\circ$, в зависимости от начальной концентрации и вида частиц и несущей жидкости. Таким образом, оценка степени старения наножидкости может быть ускорена при проведении теста в наклонной трубке. Поскольку важна оценка скорости агрегации наночастиц во взвешенном состоянии, то имеет смысл оценивать величину H при $t=30-60$ мин в зависимости от значений C_0 . В случае наклонной трубки лучше привести наножидкость к начальной концентрации $C_0=0.1$, провести тест

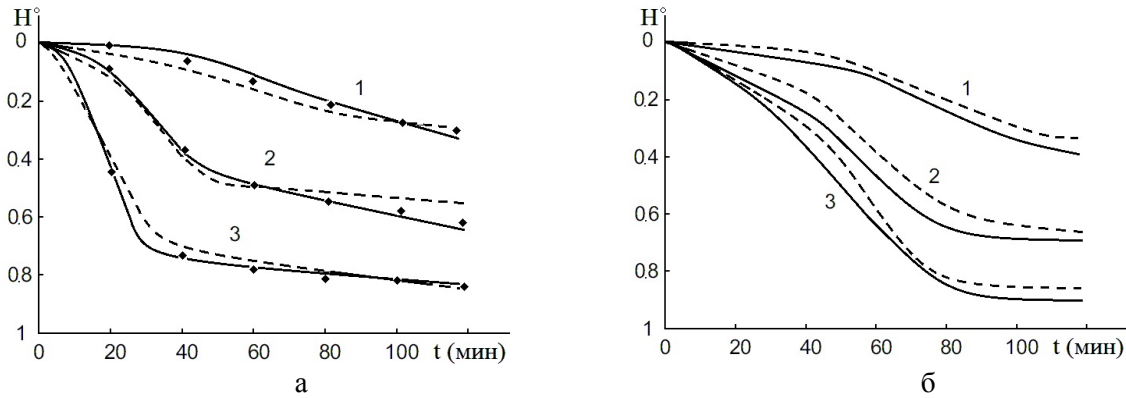


Рис.3.1. Седиментационные кривые для суспензии $Al_2O_3+H_2O$ в прямой (а) и наклонной $\varphi = 10^\circ$ (б) трубках с проскальзыванием (сплошные линии) и без проскальзывания (штриховые линии); кривые 1-3 соответствуют концентрациям $C_0=0.05;0.15;0.3$; точки обозначают экспериментальные значения; H - безразмерная высота зоны I.

вплоть до $t=20$ мин при угле наклона $\varphi = 25 - 30^\circ$, что подтверждается расчетами для всех исследовавшихся жидкостей (Табл.1).

При проведении расчетов для 20 разных начальных случайных распределений частиц был обнаружен разброс кривых $H(t)$ (Рис.3.2а,б). Аналогичное явление было выявлено в экспериментах по оседанию суспензий клеток крови в микрокапиллярах [11,13], что объяснялось суспензионной нестабильностью крови [26]. Аналогичный разброс для случая наножидкостей тоже может объясняться различным поведением суспензии в случае случайного образования крупного агрегата в верхней части трубки, который за счет более высокой скорости оседания будет присоединять все большее части наночастиц. Кинетика такого процесса была детально рассмотрена в [15]. Кроме этого, о нестабильности седиментации говорят немонокотонные кривые оседания [14-17]. Разброс выше при наличии проскальзывания и малых углах наклона, чем в прямой трубке. При больших углах наклона $\varphi > 45^\circ$ разброс меньше, чем в прямой трубке, поскольку оседающие частицы практически скользят ко дну вдоль налегающих слоев наночастиц и агрегатов из них.

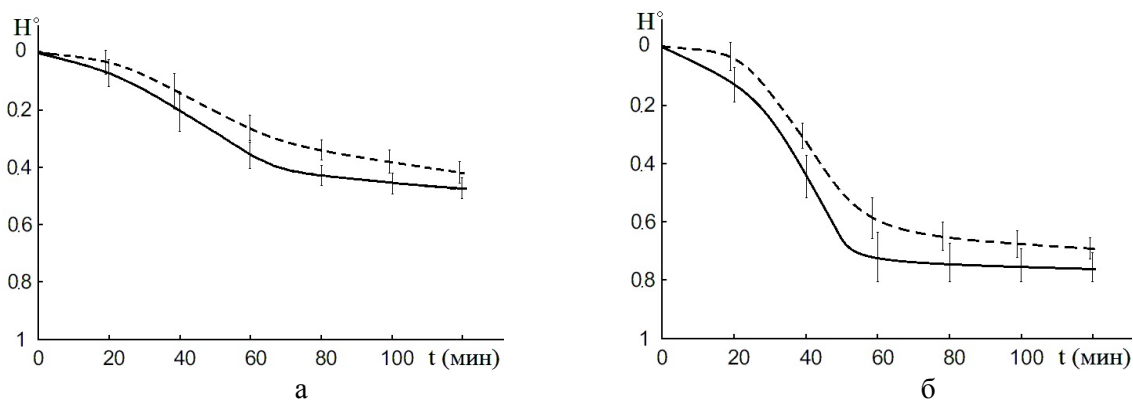


Рис.3.2. Седиментационные кривые для суспензии $SiO+масло$ в прямой (а) и наклонной (б) трубках с проскальзыванием (сплошные линии) и без проскальзывания (штриховые линии) для 20 разных начальных распределений частиц при $C_0=0.1$.

4. Выводы

В работе представлены краткий обзор экспериментальных данных, математических моделей и результатов численных расчетов по ним для понимания закономерностей агрегации и оседания микро- и наночастиц в технических суспензиях, которые широко используются в последнее десятилетие в различных микро/наножидкостных устройствах, а также являются жидкими биологическими тканями и их искусственными заменителями. Микрочастицы представляют собой агрегирующие клетки крови, микроорганизмы и другие клетки в микробиологических реакторах по производству фармацевтической и другой продукции. Суспензии наночастиц разной природы (оксиды металлов, фуллерены, нанотрубки и р.) на основе воды, масел, полиэтиленгликоля и др. эффективно используются в микрожидкостных устройствах. Например, за счет уникальных термомеханических свойств наночастиц, такие наножидкости существенно увеличивают перенос тепла и снижают температуру работающих микромоторов, топливные элементы и микроэлектромеханических систем.

Предложенные к настоящему времени математические модели наножидкостей не соответствуют результатам измерений кривых оседания агрегирующих суспензий наночастиц в вертикальных трубках. В работе предложена модификация модели PDM на случай условий проскальзывания второго порядка на границах раздела жидкость-твердое тело, которые свойственны частицам на наноуровне [3-7]. В случае учета этих условий, рассчитанные кривые седиментации $H(t)$ лучше соответствуют экспериментальным данным, полученным на различных наножидкостях и суспензии крови как микрожидкости. К сожалению, набор данных измерений статистически недостаточен и не позволяет выяснить природу и динамику старения конкретной технической наножидкости. Кроме того, данные измерений не укладываются на монотонную кривую оседания, что может быть вызвано известной для суспензий микрочастиц агрегационной неустойчивостью оседания суспензий технических частиц и биологических клеток [26]. Исследование суспензионной неустойчивости суспензий агрегирующих наночастиц составит предмет наших дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gad-el-Hak M. MEMS Introduction and fundamentals. The MEMS Handbook. – N.-Y.: Taylor & Francis Group, 2006. – 228 p.
2. MEMS Materials and Processes Handbook, Ghodssi R., and Lin P. (eds.). – N.-Y.: Springer, 2011. – 321 p.
3. Liou W., Fang Y. Microfluid Mechanics: Principles and Modeling (Nanoscience and Technology). N.-Y.: McGraw-Hill Education Publ., 2005. – 198 p.
4. Microfluidics and BioMEMS Applications, Tay F.E.H. (ed.). – N.-Y.: Springer-Science, 2002. – 217 p.
5. Karniadakis G.E., Beskok A., Aluru N. Microflows and nanoflows: Fundamentals and simulation. Interdisc. Appl. Math. Series, vol.29. – N.-Y.: Springer-Science, 2005. – 295 p.
6. Cherevko V., Kizilova N. Complex flows of immiscible microfluids and nanofluids with velocity slip boundary conditions // Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications, Springer Proceedings in Physics, vol. 183. O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). N.-Y.: Springer. – 2017. – P. 207–230.
7. Kleinstreuer C., Xu Z. Mathematical Modeling and Computer Simulations of Nanofluid Flow with Applications to Cooling and Lubrication. A review // Fluids. – 2016. – v.1. – P.16-48.
8. Kanagala H. K. Modeling of Particle Agglomeration in Nanofluids. PhD Thesis. Lehigh University Press, 2013. - 47p.
9. Srivastava G. S. Effect of aggregation on thermal conductivity and viscosity of nanofluids // Applied Nanosciences. – 2012. – v. 2. – P. 325–331.
10. Yu W., Xie H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications // Journal of Nanomaterials. – 2012. – v. 2012. - 435873.
11. Кизилова Н.Н., Черевко В.А. Гравитационная седиментация эритроцитов: эксперименты и теоретическая модель // Вестник ХНУ. Сер. “Математика, прикладная математика, механика” – 2009. - №875. – С.80-94.

12. Баранец В.А., Кизилова Н.Н. Обзор дискретных моделей динамики наночастиц в суспензиях // 36. праць XVIII Міжнародного симпозиуму «Методи дискретних особливостей в задачах математичної фізики» (МДОЗМФ-2017). Харків. – 2017. – С. 39-42.
13. Kizilova N., Batyuk L., Cherevko V. Human red blood cell properties and sedimentation rate: a biomechanical study // *Biomechanics in Medicine and Biology*. K. Arkusz, R. Bedzinski, T. Klekiel, S. Piszczatowski, eds. Springer Series “Advances in Intelligent Systems and Computing” Vol.831, N.-Y.: Springer, 2019. - P. 3-22.
14. Phenrat T., Saleh N., Sirk K., et al. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – v. 41. – P. 284-290.
15. Lu J., Liu D., Yang X., et al. Sedimentation of TiO₂ nanoparticles in aqueous solutions: influence of pH, ionic strength, and adsorption of humic acid // *Desalination. Water Treatment*. - 2015. - v.57, N40. - P. 1-8.
16. Chung S.J., Leonard J.P., Nettleship I., et al. Characterization of ZnO nanoparticle suspension in water: Effectiveness of ultrasonic dispersion // *Powder Technol.* – 2009. – v. 194. – P. 75–80.
17. Jiang W., Ding G., Peng H., Hua H. Modeling of nanoparticles’ aggregation and sedimentation in nanofluid // *Current Appl. Phys.* - 2010. – v. 10. – P. 934–941.
18. Ganguly S., Chakraborty S. Sedimentation of nanoparticles in nanoscale colloidal suspensions // *Phys. Lett., Ser. A*. – 2011. – v. 375. – P. 2394–2399.
19. Markus A. A., Parsons J. R., Roex E. W. M., et al. Modeling aggregation and sedimentation of nanoparticles in the aquatic environment // *Sci. Total Environ.* – 2015. - N 506–507. – P. 323–329.
20. Alder B. J., Wainwright T. E. Phase transition for a hard sphere system // *J. Chem. Phys.* – 1957. – v. 27. – P.1208-1209.
21. Moeendarbary E., Ng T.Y., Zangeneh M. Particle dynamics: introduction, methodology and complex fluid applications - a review // *Intern. J. Appl. Mech.* – 2009. – v.1, N4. – P. 737–763.
22. Rifkin J. XMD - Molecular Dynamics Program. URL: <http://xmd.sourceforge.net/doc/manual/xmd.html> (дата обращения: 25.10.2018).
23. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator URL: <https://lammps.sandia.gov/> (дата обращения: 17.11.2018).
24. Espanol P. Dissipative Particle Dynamics // *Handbook of Materials Modeling*, Yip S. (ed.). – Dordrecht: Springer, 2005. – P. 2503-2569.
25. Ravi R., Guruprasad V. Lennard-Jones fluid and diffusivity: validity of the hard-sphere model for diffusion in simple fluids and application to CO₂ // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – v.47, N4. –P. 1297–1303.
26. Kizilova N.N. Stability of erythrocyte sedimentation in a constant magnetic field // *Fluid Dynamics*. - 1989. - v.24, N6. - P.878-881.

REFERENCES

1. M. Gad-el-Hak, “MEMS Introduction and fundamentals. The MEMS Handbook.” N.-Y.: Taylor & Francis Group, 228 p., 2006.
2. R. Ghodssi, and P. Lin (eds.), “MEMS Materials and Processes Handbook.” N.-Y.: Springer, 321 p., 2011.
3. W. Liou, and Y. Fang, “Microfluid Mechanics: Principles and Modeling (Nanoscience and Technology).” N.-Y.: McGraw-Hill Education Publ., 198 p., 2005.
4. F.E.H. Tay (ed.), “Microfluidics and BioMEMS Applications.” N.-Y.: Springer-Science, 217 p., 2002.
5. G.E. Karniadakis, and A. Beskok, and N. Aluru, “Microflows and nanoflows: Fundamentals and simulation.” *Interdisc. Appl. Math. Series*, vol.29. N.-Y.: Springer-Science, 295 p., 2005.
6. V.Cherevko, and N. Kizilova, “Complex flows of immiscible microfluids and nanofluids with velocity slip boundary conditions.” *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications*, Springer Proceedings in Physics, vol. 183. O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). N.-Y.: Springer, pp. 207–230, 2017.
7. C. Kleinstreuer, and Z. Xu, “Mathematical Modeling and Computer Simulations of Nanofluid Flow with Applications to Cooling and Lubrication. A review.” *Fluids*, v.1, pp.16-48, 2016.
8. H. K. Kanagala, “Modeling of Particle Agglomeration in Nanofluids. PhD Thesis.” Lehigh University Press, 47p. 2013.

9. G. S. Srivastava, "Effect of aggregation on thermal conductivity and viscosity of nanofluids." *Applied Nanosciences*, v. 2, pp. 325–331, 2012.
10. W. Yu, and H. Xie, "A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications." *Journal of Nanomaterials*, v. 2012. – 435873, 2012.
11. V.A. Cherevko, and N.N. Kizilova, "Gravitational sedimentation of erythrocytes: experiments and theoretical model." *Bulletin of V. Karazin Kharkiv National University, ser. "Mathematics, applied mathematics, mechanics"*, №875, pp.80-94, 2009.
12. V.A. Baranets, N.N. Kizilova, "Review of the discrete models of the nanoparticle dynamics in suspensions." *Collect. Papers of XVIII International Symposium "Discrete Singularities Methods in Mathematical Physics Problems" (DSMMPH-2017)*, Kharkiv, pp. 39-42, 2017.
13. N. Kizilova, and L. Batyuk, and V. Cherevko, "Human red blood cell properties and sedimentation rate: a biomechanical study." *Biomechanics in Medicine and Biology*. K. Arkusz, R. Bedzinski, T. Klekiel, S. Piszczatowski, eds. Springer Series "Advances in Intelligent Systems and Computing", Vol.831, N.-Y.: Springer, pp. 3-22, 2019.
14. T. Phenrat, and N. Saleh, and K. Sirk, et al, "Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions." *Environ. Sci. Technol.*, v. 41, pp. 284-290, 2007.
15. J. Lu, and D. Liu, and X. Yang, et al, « Sedimentation of TiO₂ nanoparticles in aqueous solutions: influence of pH, ionic strength, and adsorption of humic acid." *Desalination. Water Treatment*, v.57, N40, pp. 1-8, 2015.
16. S.J. Chung, and J.P. Leonard, and I. Nettleship, et al, "Characterization of ZnO nanoparticle suspension in water: Effectiveness of ultrasonic dispersion." *Powder Technol.*, v. 194, pp. 75–80, 2009.
17. W. Jiang, and G. Ding, and H. Peng, and H. Hua, "Modeling of nanoparticles' aggregation and sedimentation in nanofluid." *Current Appl. Phys.*, v. 10, pp. 934–941, 2010.
18. S. Ganguly, and S. Chakraborty, "Sedimentation of nanoparticles in nanoscale colloidal suspensions." *Phys. Lett., Ser. A*, v. 375, pp. 2394–2399, 2011.
19. A. A. Markus, and J. R. Parsons, and E. W. M. Roex, et al, "Modeling aggregation and sedimentation of nanoparticles in the aquatic environment." *Sci. Total Envir.*, N 506–507, pp. 323–329, 2015.
20. B. J. Alder, and T. E. Wainwright, "Phase transition for a hard sphere system." *J. Chem. Phys.*, v. 27, pp.1208-1209, 1957.
21. E. Moeendarbary, and T.Y. Ng, and M. Zangeneh, "Particle dynamics: introduction, methodology and complex fluid applications - a review." *Intern. J. Appl. Mech.*, v.1, N4, pp. 737–763, 2009.
22. J. Rifkin, "XMD - Molecular Dynamics Program." URL: <http://xmd.sourceforge.net/doc/manual/xmd.html> (Last accessed: 25.10.2018).
23. "LAMMPS Molecular Dynamics Simulator." URL: <https://lammps.sandia.gov/> (Last accessed: 17.11.2018).
24. P. Espanol, "Dissipative Particle Dynamics." *Handbook of Materials Modeling*, Yip S. (ed.). Dordrecht: Springer, pp. 2503-2569, 2005.
25. R. Ravi, and V. Guruprasad, "Lennard-Jones fluid and diffusivity: validity of the hard-sphere model for diffusion in simple fluids and application to CO₂." *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.47, N4, pp. 1297–1303, 2008.
26. N.N. Kizilova, "Stability of erythrocyte sedimentation in a constant magnetic field." *Fluid Dynamics*, v.24, N6, pp.878-881, 1989.

Баранець Віталія Олександрівна – інженер; Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Харків-22, майдан Свободи, 4, 61022; e-mail: cherevko.vita@gmail.com; ORCID: 0000000163863207.

Кізілова Наталія Миколаївна – доктор фізико-математичних наук, професор; Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, м. Харків-22, майдан Свободи, 4, 61022; e-mail: n.kizilova@gmail.com; ORCID: 0000000199817616.