

УДК 535.9.082.5

UDC 535.9.082.5

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В СУСПЕНЗИЯХ

ULTRADISPERSE PARTICLE STUDY IN LIQUIDS

Хан Валерий Алексеевич
д.т.н., профессор

Khan Valery Alekseevich,
Dr.Sc.(Tech.), Prof.

Мышкин Вячеслав Федорович
д.ф.-м.н., профессор

Myshkin Vyacheslav Fedorovich
Dr.Sc.(Phys.-Math.), Prof.

Панков Алексей Викторович
студент

Pankov Aleksey Victorovich
student

Ижойкин Дмитрий Александрович
студент

Izhoykin Dmitry Aleksandrovich
student

Бурдовицын Антон Николаевич
аспирант
Томский политехнический университет, Томск, Россия

Burdovichin Anton Nikolaevich
post-graduate student
Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Приводятся результаты разработки экспериментального стенда по изучению ультрадисперсных гетерогенных систем. Показаны возможности регистрации экспериментальных данных спектрального хода коэффициентов пропускания, позволяющих получать достоверные сведения о гранулометрическом составе гетерогенных систем

The results of development of the experimental stand for studying of ultradisperse heterogeneous systems in time are represented. The possibilities for registration of the experimental factors of refraction which allows to obtain the data about system granulometric structure are submitted

Ключевые слова: СПЕКТР, СЕДИМЕНТАЦИЯ, КОАГУЛЯЦИЯ, ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ЛАЗЕРНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ, ИНТЕГРАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ, ПОГРЕШНОСТЬ

Keywords: SPECTRUM, SEDIMENTATION, COAGULATION, GRANULOMETRIC STRUCTURE, LASER SOUNDING, INTEGRAL EQUATION, MISTAKE

Цель работы – отработка методики изучения динамики размеров дисперсных частиц в суспензиях в режиме реального времени.

Тонкодисперсная аэрозоль в атмосфере оказывает существенное влияние на протекание многих процессов: образование облаков, оптические и электрические явления. Поэтому ее поведение в атмосфере привлекает все большее внимание исследователей. Увеличивающееся загрязнение атмосферы аэрозольными частицами, делает все более злободневным задачи изучения скорости ее естественного удаления [1].

Дисперсные системы "жидкость - жидкость", так называемые эмульсии имеют широкое применение в различных отраслях промышленности. Многие природные продукты, например молоко,

являются эмульсиями. Широкое распространение эмульсии получили в пищевой промышленности, производстве лекарственных форм и продуктов парфюмерии. Одной из главных проблем, которую приходится решать при получении и использовании эмульсий, является оценка их устойчивости.

Важным является установление движущей силы процесса, определяющего разрушение эмульсии - ее расслаивание на составляющие фазы. При разной плотности дисперсной и дисперсионной фаз системы такой силой является архимедова сила, действие которой в зависимости от соотношения плотности фаз определяет всплывание или осаждение дисперсных частиц в непрерывной фазе [2].

Рассмотрим некоторые экспериментальные методы определения гранулометрического состава дисперсной фазы гетерогенных систем.

При факельном сжигании измельченного твердого топлива в теплогенерирующих установках промышленных предприятий различного профиля на стадиях подготовки, пневмотранспорта пылевидного топлива, а также на участках очистки от золы дымовых газов при диагностике и настройке технологического и пылеулавливающего оборудования требуется оперативный контроль фракционного состава содержащегося в газах дисперсного материала. Недостатком существующих методов определения дисперсного состава порошковых материалов является необходимость предварительной подготовки проб порошка. На основе экспериментального исследования эффективности пылеулавливания каскадом прямоочных циклонов и анализа работы этих аппаратов разработан метод дисперсного анализа порошковых материалов с использованием последовательно установленных прямоочных циклонов и расшифровкой результатов улавливания пыли путем решения обратной коэффициентной задачи при непосредственном отборе пылегазовой смеси

от технологического оборудования [3].

Метод последовательно установленных противоточных циклонов не требует предварительного осаждения исследуемой пыли и позволяет производить дисперсный анализ порошка непосредственно при улавливании частиц из пылегазового потока. В работе [3] представлены номограммы выносов пыли и параметры, при которых была проведена градуировка противоточных циклонов. При пылеулавливании на других скоростях газа в циклонах (или при другой плотности пыли) необходима дополнительная градуировка установки и пересчет результатов измерений, что в свою очередь, приводит к неточности определения дисперсного состава пыли и требует длительного времени для получения результатов.

Для обеспечения безопасности и эффективности процессов химической переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) необходим мониторинг в реальном масштабе времени кинетики протекающих при этом химических реакций. Одними из основных параметров этих реакций являются концентрация образующихся частиц оксидов и гидроксидов металлов, их размеры, а также скорость выпадения в осадок.

Известны методики, позволяющие измерять концентрации частиц в реальном масштабе времени при известном эффективном радиусе ансамбля частиц. Например, проводились экспериментальные и теоретические исследования для ряда веществ, содержащихся в жидких средах при переработке ОЯТ [4].

В процессе подготовки к эксперименту некоторое количество частиц SrO общей массой M взвешивалось на электронных весах с точностью не хуже 0,001 г. Эти частицы тщательно растворялись в дистиллированной воде. С помощью микроскопа БВИ-2, на один из окуляров которого была установлена Web-камера, фотографировали при общем увеличении микроскопа в 525 раз. В результате проведенного анализа более 30

фотографий SrO было получено распределение частиц по размерам. Анализ фотографий показал, что частицы SrO с достаточно хорошим приближением можно считать сферическими.

Экспериментальное определение коэффициента рассеяния частицами оксида стронция проводилось с помощью излучения гелий-неонового лазера на длине волны 632,8 нм.

Обратная задача светорассеяния для метода спектральной прозрачности сводится к решению интегрального уравнения первого рода

$$\int_{R_1}^{R_2} K(r, I) s(r) dr = b(I) \quad (1)$$

где R_1 и R_2 - минимальный и максимальный радиусы диапазона размеров частиц соответственно.

В работе [5] описаны исследования, в которых оптическое зондирование осуществлялось в диапазоне на 16 длинах волн, равномерно расположенных в интервале 0,3 - 1,06 мкм. Для определения ядра интегрального уравнения $K(r, \lambda)$ использовалась простейшая в теории дифракции модель. Правая часть интегрального уравнения $\beta(\lambda)$ представляет из себя спектральную прозрачность полидисперсной системы. Наиболее вероятное, усредненное распределение $s(r)$ имеет логарифмически-нормальный закон распределения.

Математическая модель, позволяющая находить спектр распределения частиц по размерам, была построена с использованием метода сглаживающего функционала и метода невязки. Было выявлено влияние ошибки на результат, при помощи “возмущения” оптической характеристики $b_s = b_0 [1 + (-1)^i s]$. При линейном увеличении погрешности σ дисперсия спектра распределения частиц по размерам увеличивается линейно и составляет порядка 1%. Ошибка в априорном

задании соответствующего значения показателя преломления, так же сказывается на точности определения гранулометрического состава.

При нахождении спектра распределения частиц аэрозоля по размерам учитывались изменения функции распределения в результате коагуляции. Эволюция пространственно однородных коагулирующих дисперсных систем можно описать кинетическим уравнением Смолуховского [6].

Спектр распределения частиц по размерам найден из решения обратной задачи светорассеяния дисперсными системами частиц для спектрального хода коэффициентов прозрачности. Для решения интегрального уравнения применялся метод сглаживающего функционала [7]. Результаты моделирования показали, что отклонение спектра распределения по размерам имеет минимум в области диапазона радиусов частиц 0,3 - 1,5 мкм.

Обзор результатов экспериментальных исследований гетерогенных систем показывает, что разработаны хорошо себя зарекомендовавшие аппаратура для зондирования гетерогенных систем и методики обработки экспериментальных данных, содержащих экспериментальные ошибки. Наши исследования плазменных гетерогенных систем (так как дисперсная фаза представлена частицами неправильной формы) показывают, что влияние погрешностей измерений на точность определения гранулометрического состава при обработке экспериментальных спектров пропускания гетерогенных систем может быть очень значительным.

Тестирование программы обработки экспериментальных данных лазерного зондирования мы проводили в два этапа [8]. На первом этапе выполнялись расчеты по схеме: дисперсность → спектр пропускания → дисперсность при различных уровнях вносимых в спектр пропускания случайных и систематических ошибок. Было установлено, что при суммарной экспериментальной ошибке, не превышающей 7%, расчетная

погрешность, вносимая программой обработки спектров, не превышает 25%. На втором этапе сопоставлялись данные о дисперсности в счетном объеме, получаемые из анализа процессов седиментации различных фракций ультрадисперсного порошка (УДП) меди в циклогексане и обработкой регистрируемых в те же моменты времени коэффициентов пропускания этой суспензии.

Для тестирования программы обработки спектров был смонтирован экспериментальный стенд, состоящий из источника широкого спектра (лампа накаливания), объектива "Гелиос-44", прямоугольной кварцевой кюветы с анализируемой суспензией, фотоприемника (ФЭУ-28), установленных на оптической оси монохроматора МУМ. Рабочая и контрольная кюветы размерами 15×1×1 см располагались на каретке, имеющей возможность перемещения перпендикулярно оптической оси системы. Зондирование лучом диаметром 5 мм, проводилось на 10 см ниже верхней свободной поверхности суспензии. Питание лампы накаливания, используемой в качестве источника излучения, осуществлялось стабилизированным напряжением.

Измерение сигнала ФЭУ проводили с помощью цифрового вольтметра и контролировали осциллографом. При подготовке суспензии ультрадисперсный порошок меди насыпался в кювету с жидкостью. Суспензия размешивалась и разбавлялась так, чтобы оптическая плотность в кювете не превышала значения 2,0 во всем спектральном интервале измерения. Далее кювета с суспензией облучалась ультразвуком для разбивания возможных конгломератов в течение 30 мин. Кювета помещалась в колориметрическую установку, предназначенную для измерения коэффициентов пропускания. Определяли значения интенсивности прошедшего суспензию излучения на дискретных длинах волн в видимой области, по которым строился нулевой спектр

коэффициентов поглощения.

После обработки суспензии в центрифуге в течение 15 с кювета устанавливалась в колориметрическую установку. Измерялся первый спектр. Далее кювета с суспензией помещалась в центрифугу и процедура повторялась. Для каждого отсчета измерялись уровни напряжений ФЭУ на выбранных длинах волн с пустой кюветой и с кюветой с суспензией, по которым определялась оптическая плотность суспензии во всем рабочем диапазоне спектра. Весь тестовый эксперимент с суспензией продолжался непрерывно в течение 5 ч (из них суммарное время нахождения суспензии в центрифуге составляло 3 ч, а время регистрации рабочего и опорного спектров - 2 ч), измерения проводились в выборочные моменты времени. Рассчитанная по нулевому спектру поглощения (методом МСП) дисперсность порошка меди принималась за исходный гранулометрический состав при расчетах по седиментационной формуле.

Вклад коагуляции частиц размерами 0,01 - 0,5 мкм на динамику размеров частиц в циклогексане оценивали по отношению интенсивностей рассеяния в направлении углов 3° и 175° на длине волны 0,63 мкм после размешивания ультразвуком и по истечении времени не менее времени регистрации коэффициентов поглощения. Суспензия находилась в кювете высотой 14 см, а зондирование осуществлялось на расстоянии 12 см от свободной поверхности. Установлено, что при первом измерении отношение интенсивностей рассеянного вперед и назад излучения составило 1,60, а при втором - 1,62. Поэтому влиянием процесса коагуляции за время измерения пренебрегали.

Экспериментально зарегистрированы спектральный ход коэффициента поглощения суспензией излучения в видимой области. Оптическая плотность в измеряемом спектральном интервале находится в диапазоне 0,1 - 1,9 (коэффициент пропускания 0,9 - 0,16). Уменьшение оптической

плотности на каждой длине волны происходит не монотонно, а имеет участки возрастания и убывания. Значения коэффициентов поглощения увеличиваются в длинноволновой области. Уровень ошибок данных тестового эксперимента не превышал 2,5%.

В начальный момент времени функция распределения дисперсных частиц по размерам имеет модовый размер 0,08 мкм. Скорость седиментации частиц разных размеров оценивалась соотношением [9]

$$\frac{dy}{dt} = \frac{2r^2(r - r_c)}{9m} w^2 y, \quad (2)$$

где μ , ρ_c - динамическая вязкость и плотность циклогексана соответственно; ρ - плотность меди; r - радиус дисперсных частиц; w - угловая частота вращения центрифуги; y - высота столба жидкости, на которой находится дисперсная частица заданного размера в момент измерения.

Сопоставлялись распределения частиц по размерам, полученные из обработки спектрального хода коэффициентов поглощения и рассчитанные по седиментационной формуле. Для модельных экспериментов наблюдается достаточно хорошая сходимость гистограмм гранулометрического состава определенных из седиментации и обработки спектральной зависимости коэффициентов поглощения.

В теоретических исследованиях методом численного решения уравнений Смолуховского [10] изучались закономерности формирования спектра размеров аэрозольных частиц при коагуляции в режиме свободномолекулярных столкновений [11].

Разные исследователи проводили численные эксперименты по выяснению влияния эффективности столкновения малых кластеров на форму спектра размеров [11]. Эти результаты показали, что при уменьшении эффективности столкновения кластеров различных размеров

могут формироваться многомодальные распределения. В связи с этим изучали влияние эффективности столкновения как крупных кластеров заданного размера, так и целого цуга вновь образующихся частиц. Приведены результаты численного моделирования образующегося спектра размеров дисперсных частиц. Кроме того, проведены расчеты для оценки влияния испарения кластеров на форму спектра размеров при эффективности слияния, равной 100%.

Исследования, результаты которых приводятся в данной работе, с одной стороны, направлены на совершенствование безотборного лазерного метода определения динамики размеров аэрозольных частиц [12], а с другой стороны на изучение процесса коагуляции ультрадисперсных систем.

Экспериментальная установка состояла из источника излучения широкого спектра, газовой (жидкостной) кюветы и регистрирующего прибора. В качестве источника излучения использовали галогеновую лампу. Спектральный ход коэффициентов ослабления регистрировали с помощью малогабаритного спектрографа SL40 в диапазоне спектра 415,2 – 812,1 нм. Спектральный диапазон измерения определялся источником излучения. Шаг изменения длин волн составлял: 0,29 нм в коротковолновой части, 0,23 нм в длинноволновой части спектра. В спектрографе используется фотоприемная матрица с ПЗС, а спектр регистрируется на жесткий диск компьютера. Поэтому регистрация спектра происходит во всем диапазоне одновременно. Запись спектра осуществляется в файл с расширением “ТХТ”, что очень удобно для их дальнейшей математической обработки или анализа. Общее количество точек разбиения по спектру, при использовании галогеновой лампы, составляла 1440. Спектрограф SL40 в течение нескольких секунд позволяет регистрировать файл, содержащий около 3500 спектральных

КОМПОНЕНТ.

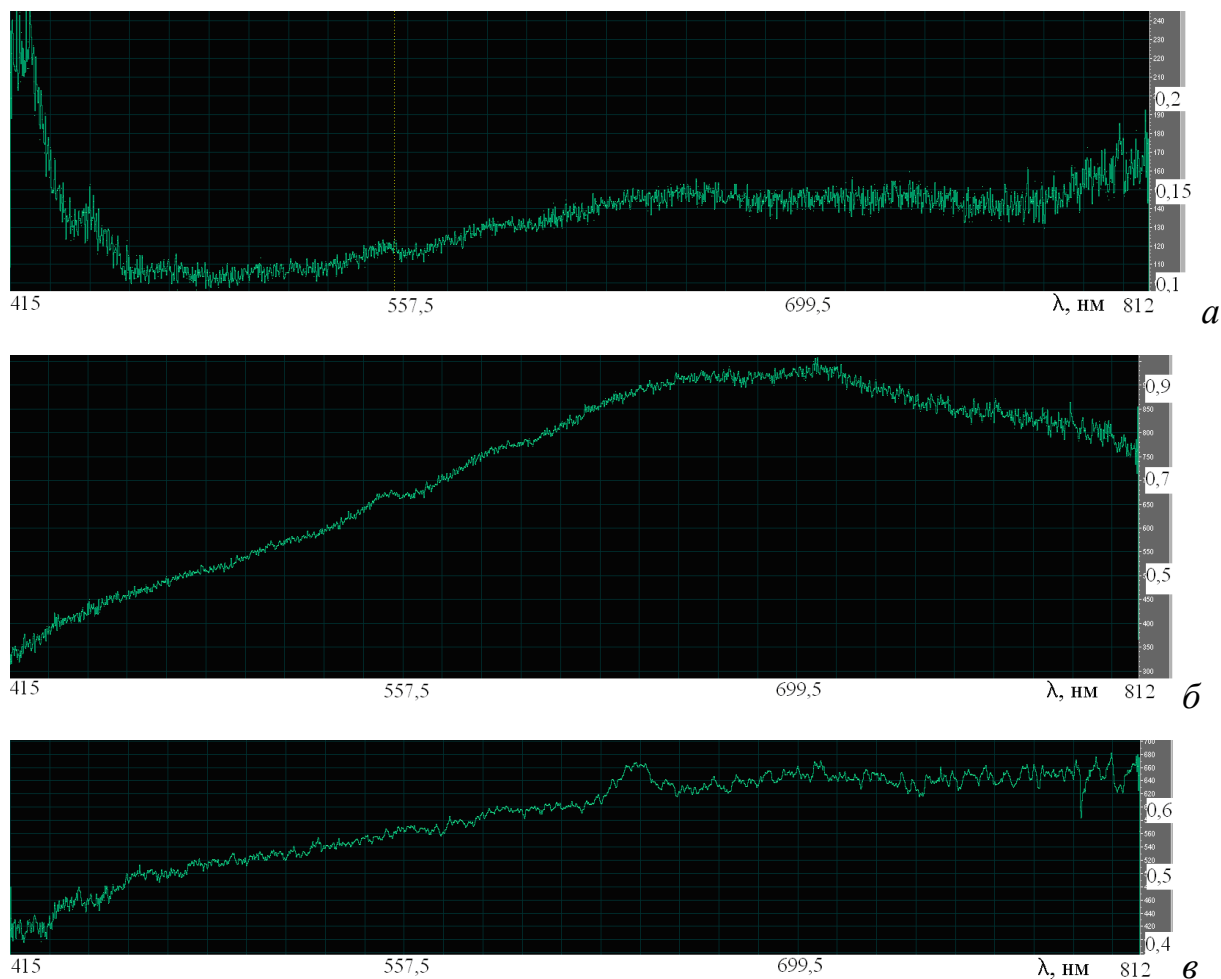


Рис. 1. Спектральный ход коэффициентов пропускания гетерогенных систем: *а* - табачный дым в воздухе в начальный момент времени, *б* – взвесь в воде УДП оксида титана через 4 часа после размешивания, *в* - взвесь в воде голубой глины через 75 мин после размешивания.

На рис. 1 (а, б, в) приведен спектральный ход коэффициентов пропускания в видимом диапазоне спектра гетерогенных систем: табачного дыма, взвеси в воде УДП оксида титана, взвеси в воде голубой глины природного состава.

Наблюдаемые на рис. 1 зависимости спектрального хода коэффициентов пропускания связаны с разной дисперсностью изучаемых гетерогенных систем. Анализ динамики во времени спектров показали, что

для рассматриваемых систем процессы коагуляции незначительны, по всей видимости, из-за стабилизации со временем поверхностной активности ультрадисперсных порошков.

ВЫВОД. Отработана методика регистрации экспериментальных данных лазерного зондирования, имеющих избыточность для обработки с помощью интегрального уравнения, позволяющая оценивать дисперсность гетерогенных систем при большой экспериментальной ошибке. Показано, что современные серийные приборы со средними техническими характеристиками позволяют решать поставленные задачи.

Литература

1. Волощук В.М., Седунов Ю.С. Процессы коагуляции в дисперсных системах. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.
2. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1983. - 263с.
3. Коузов П.А., Скрябина Л.Я. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей. – Л.: Химия, 1983. – 143 с.
4. Киреев С.В., Симановский И.Г., Шнырёв С.Л. / Научная сессия МИФИ-2005. Сб. научн. трудов. Т.4. С.19–20.
5. Наац И.Э., Дьякова Е.В. Влияние ошибки оптической характеристики и показателя преломления на результат обращения спектра распределения частиц по размерам / Сб.тр. 23 научно-техн. конф. преподавателей, аспирантов и студентов СевКавГТУ за 2003 год. Северо-Кавказский государственный технический университет, Ставрополь, 2004.
6. Багдасарова И.Р., Галкин В.А. Моделирование процесса коагуляции в пространственно однородном случае // Математическое моделирование, 1999. - № 6.
7. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. – М., Наука, 1986.
8. Тихомиров И.А., Мышкин В.Ф., Цимбал В.Н. и др. Лазерная диагностика гранулометрического состава дисперсной фазы плазмы горения пиротехнических составов // Заводская лаборатория, 1999.- №3.- Т.65.-С.24-27.
9. Диагностика металлических порошков / Буланов В.Я., Квартер Л.И., Долгаль Т.В., Угольников Т.А., Акименко В.Б.- М.: Наука, 1983.- 278 с.
10. Koutzenogii K.P., Levykin A.I., Sabelfeld K.K. Kinetics of aerosol formation in the free molecule regime in presence of condensable vapor // J. Aeros. Sci., 1996. - v.27. - №5. - p. 665-679.
11. Куценогий К.П., Левыкин А.И. Численное моделирование кинетики формирования спектра размеров субмикронных аэрозолей при коагуляции в режиме свободномолекулярных столкновений // Оптика атмосферы и океана, 1999. - Т.12. - №1. - С. 87-90.
12. Мышкин В.Ф., Власов В.А., Хан В.А., Тихомиров И.А., Бурдовицын А.Н. О повышении достоверности решения интегрального уравнения при безотборной диагностике наночастиц // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. - 2007. - №31. - С. 1-12.