

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 5, Number 309 (2016), 132 – 138

UDC 530.1

D. D. Dairabay¹, V. G. Golubev¹, O. S. Balabekov², A. M. Brenner¹

¹ M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent,

² South Kazakhstan State Pedagogical Institute, Shymkent

din_303@mail.ru

PECULIARITIES OF FORMATION OF THE CLUSTER DISPERSIONS
AT A HIGH CONCENTRATION OF NUCLIDES

Abstract. This paper deals with the problem of the formation of dispersions at a high concentration of nuclides. It is experimentally confirmed that at the initial high density of nuclides the conditions for creating dispersions with high uniformity characteristics can be reached. The results of experimental studies and theoretical models can be the basis for an engineering method of calculating the parameters of the multiple aggregation process and optimizing the process to create highly homogeneous nanodispersions.

Keywords: desublimation, cluster, multiply collision, nuclide, subsaturation, phase transition.

УДК 530.1

Д.Д.Дайрабай¹, В.Г.Голубев¹, О.С.Балабеков², А.М.Бренер¹

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, г. Шымкент,

²Южно-Казахстанский государственный педагогический институт, г. Шымкент

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КЛАСТЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ
В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НУКЛЕАТОВ

Аннотация. В работе обсуждается проблема образования дисперсий при высокой концентрации нуклеатов-зародышей. Экспериментально подтвержден вывод о том, что при высокой начальной плотности нуклеатов могут возникать условия для получения дисперсий с высокими характеристиками однородности распределения кластеров по размерам. Результаты проведенных экспериментальных исследований и теоретические модели могут стать основой инженерной методики расчета режимных параметров процесса множественной агрегации и оптимизации этого процесса с целью создания высокооднородных нанодисперсий.

Ключевые слова: десублимация, кластер, множественная коллизия, нуклеат, пересыщение, фазовый переход.

Введение.

Теоретические аспекты проблемы

Получение нанодисперсий с высокой степенью однородности является одной из ключевых проблем нанотехнологий [1, 2]. При этом создание перенасыщенных состояний является важным технологическим приемом для решения этой проблемы [2, 3].

В то же время, хотя создание перенасыщенного состояния сплошной фазы есть необходимое условие для осуществления фазового перехода первого рода, этого недостаточно, чтобы необходимая степень трансформации фаз произошла в заданное время [3]. Поэтому необходимое для начала процесса пересыщение не дает гарантии того, что процесс осуществится в данном аппарате с необходимой эффективностью.

Естественным путем возникновения новой фазы представляется однородное изменение плотности старой фазы в плотность новой фазы [2]. Если старая фаза - пересыщенный (то есть метастабильный) газ, удовлетворяющий уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, под заданными

критическим давлением и температурой занимает некий объем, то, чтобы прийти в устойчивое состояние ван-дер-ваальсовой жидкости или в твердое состояние под тем же самым давлением, газ должен уменьшить свой объем до объема, соответствующего плотности новой фазы.

Поэтому ясно, что для системы является очень маловероятным следовать путем пространственно однородного изменения плотности среды из-за высокой энергетической «цены» этого пути [4, 5].

Другой путь для фазового перехода, который в свете вышеупомянутого оказывается энергетически намного менее дорогим соответствует неоднородному изменению плотности старой фазы в плотность новой. Действительно, такое изменение происходит в местном масштабе как колебание плотности в пространственной области, занятой небольшим количеством молекул.

Тогда, если $n^* \ll M$ является характерным числом молекул в пространственной области локального масштаба среды с измененной плотностью, то оценим математическое ожидание энергетического барьера для осуществления фазового перехода как [6, 7]

$$\Delta E \approx n^* \Delta \mu, \quad (1)$$

где $\Delta \mu$ - разность термодинамических потенциалов фаз.

Очевидно, что это намного меньше, чем энергетический барьер порядка [6]

$$\Delta E_{total} \approx M \Delta \mu, \quad (2)$$

для пути, соответствующего однородно изменяющейся плотности.

Отсюда ясно, что фазовые переходы первого порядка намного более вероятны вблизи местных флуктуаций плотности, вследствие однородного изменения плотности старой фазы в целом.

Многочисленные наблюдения и экспериментальные исследования подтверждают [6, 7], что наиболее вероятный и осуществляющийся практически путь фазового перехода первого рода сопровождается формированием наноскопических зародышей новой фазы с плотностью, близкой к плотности новой фазы. Эти зародыши появляются беспорядочно в старой фазе и даже при очень быстром росте этих зародышей новой фазы макроскопические размеры полной системы затягивают время фазового перехода.

На рисунке 1 приведены характерные результаты расчета работы образования кластера-зародыша в зависимости от его порядка (числа молекул в нуклеате). Расчет произведен с использованием пакета прикладных программ МАТЛАБ [8].

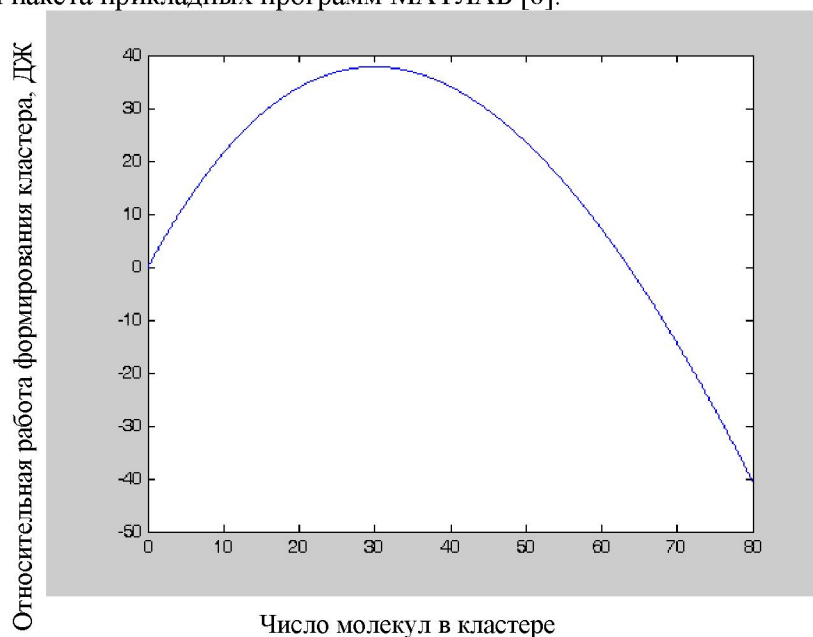


Рисунок 1- Характерная зависимость работы образования кластера от числа молекул в кластере

Из этого анализа следует, что для начала интенсивной гомогенной нуклеации и последующей коагуляции с образованием более крупных кластеров твердой фазы, необходимо появление в начальный период времени достаточно плотного «облака» кластеров определенного размера, что возможно только при коагуляции с множественными коллизиями зародышей.

Известные модели агрегации кластеров основаны на гипотезе о преобладающем вкладе бинарных коллизий в процессе коагуляции [9, 10, 11, 12]. В то же время, как показано в нашей работе [13], на временах процесса агрегации порядка

$$0 < t \leq \sqrt{1 + 4\alpha^{1/(N-2)}} - 1, \quad (3)$$

где $\alpha \approx 10$, вклад бинарных и N -арных столкновений нуклеатов может иметь сопоставимые порядки. В той же работе [13], а также в [14, 15], методом динамического масштабирования получены некоторые оценки начальной концентрации нуклеатов, при которой может начаться быстрый процесс множественной агрегации с образованием более крупных кластеров.

Этот вопрос имеет важное практическое значение, т.к. именно в таких условиях можно достигнуть достаточно высокой однородности нанодисперсий.

В связи с этим была поставлена задача экспериментальной проверки вывода о том, что при высокой начальной плотности нуклеатов (т.е., при создании большого пересыщения пара в парогазовой фазе и при быстром его «снятии» путем резкого изменения теплового режима или давления [16]), можно создать условия для получения дисперсий с более высокими характеристиками однородности распределения кластеров по размерам.

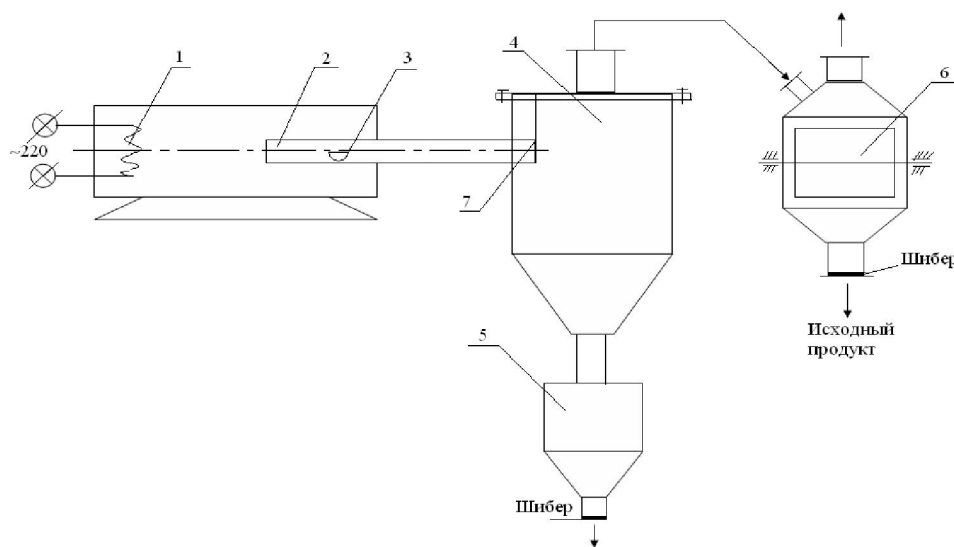
Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования по нуклеации и последующей коагуляции кластеров твердой фазы в процессе газовой сублимации были проведены нами на основе процесса термообработки высококремниевых фосфоритов Каратау фторидом аммония с превращением диоксида кремния, содержащегося в сырье, в кремнефторид аммония с последующей его возгонкой [17].

С целью получения кластеров SiO_2 режим реакции был изменен и обращен. А именно, известно, что при определенной температуре реакция осуществляется в обратную сторону с выделением SiO_2 :



Температурный порог, при котором начинает осуществляться выделение SiO_2 был обнаружен нами, и составляет 450°C .



1 – печь; 2- керамическая трубка; 3 – лодочка с пробой; 4- емкость; 5 – бункер; 6-конденсатор; 7-шибер.

Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки

Схема экспериментальной установки представлена на рис.2, а ее фотография на рис.3.

Работа установки осуществлялась следующим образом.

В печь 1 вставлялась керамическая трубка 2, куда помещали лодочку (бюкс) 3 с пробой, подготовленной в соответствии с методическими рекомендациями. Затем включали печь и при достижении заданной температуры открывали шибер 7. Образующиеся пары поступали в емкость 4, где происходила десублимация фосфорита, а оставшиеся пары окиси кремния отсасывались в конденсатор 6.

В результате контакта паров с охлаждающей поверхностью барабана происходила их десублимация, сьем и сбор готового продукта. Температура в печи достигала от 400 до 800⁰С. Готовый продукт собирали в стеклянные бюксы и отправляли на анализ химического и дисперсного состава. Анализировалась также кристаллическая структура.



Рисунок 3 – Экспериментальная установка

В качестве оборудования для проведения электронно-микроскопических исследований десублимата использовался растровый электронный микроскоп JSM-6490LV (РЭМ). В основе РЭМ лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений. Проведение исследований и определение ошибок измерений осуществлялось по стандартным методикам.

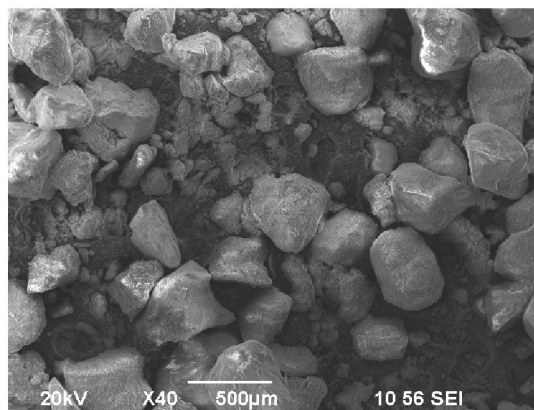
На рисунке 4 показаны некоторые характерные фотографии дисперсий, полученных в результате экспериментов.

На рисунке 4А) показана микрофотография дисперсии, образовавшейся при относительном пересыщении 4.5 в результате резкого сброса давления паровой фазы. Средний размер кластеров составил $380 \mu\text{m}$, среднее квадратическое отклонение порядка $25 \mu\text{m}$.

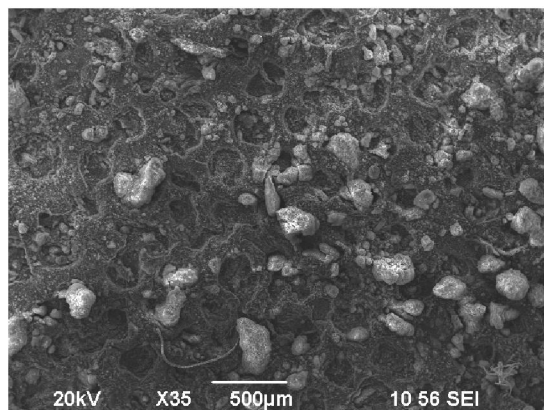
На рисунке 4В) – микрофотография дисперсии при начальном пересыщении 1.4, также при резком сбросе давления. Хорошо видно, что степень однородности дисперсии значительно ниже, чем в первом случае. Средний размер кластеров менее $160 \mu\text{m}$, в то же время среднее квадратическое отклонение превышает $90 \mu\text{m}$.

Рисунок 4С) соответствует первому случаю, т.е. относительному пересыщению 4.5, но снимок сделан при увеличении 25000, что позволяет рассмотреть отдельные нуклеаты. Хорошо видно, что высока доля практически сферических частиц, которые возникают при интенсивных множественных коллизиях. Частицы более сложной формы соответствуют коагулятам, возникшим за более продолжительное время при преимущественно бинарных коллизиях.

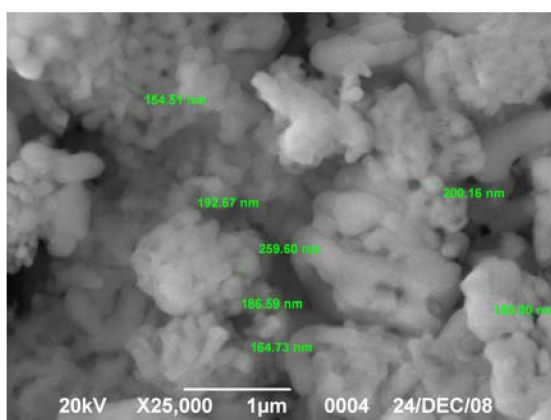
Рисунок 4Д) соответствует пересыщению 1.4, но снимок сделан при увеличении 5000. Видно, что и на микроуровне степень неоднородности дисперсии велика.



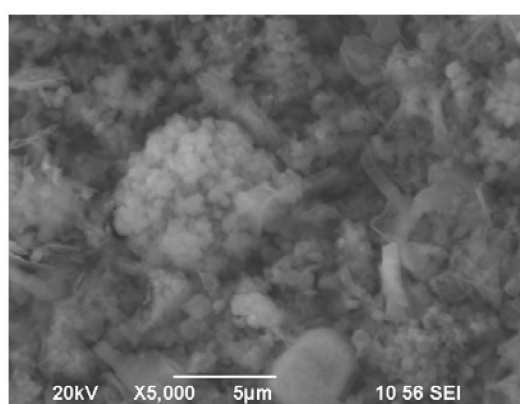
A)



B)



C)



D)

Рисунок 4 – Микрофотографии кластерных дисперсий в процессах десублимации паров диоксида кремния.

Выводы

Экспериментально подтвержден вывод о существовании явления множественной коагуляции при высокой концентрации нуклеатов в пересыщенной парогазовой смеси. Результаты проведенных экспериментальных исследований и теоретические модели могут стать основой инженерной методики расчета режимных параметров процесса множественной агрегации и оптимизации этого процесса с целью создания высокооднородных нанодисперсий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Li X., Logan B.E. Collision Frequencies of Fractal Aggregates with Small Particles by Differential Sedimentation, 1997, *Envir. Sci., Techn.*, 31, 1229-1236.
- [2]. Волощук В.М., Седунов Ю.С. Процессы коагуляции в дисперсных системах.- Л.: Гидрометеиздат. - 1975, с. 435.
- [3]. Зонгар Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем.- Л.: Химия.-1973, с. 152
- [4]. Menon G., Pego R.L., Kinetics of a precipitation from supersaturated solid solutions, 2004, *Comm. on Pure and Appl. Math*, vol. LVII, 1197-1232.
- [5]. Brener A.M., Balabekov B.Ch., Golubev V.G., Bekaulova A.A. Modeling of aggregation processes in physico-chemical systems //ESAT 2008 Proceeding of the 23rd European Symposium on Applied Thermodynamics.- France.- 2008. – С. 485-488.
- [6]. Голубев В.Г., Каракбаев А.У., Досмаканбетова А.А. Системный анализ десублимационных процессов химической технологии //Вестник КазНТУ им.К.Сатпаева, №5 (81), Алматы- 2010. - С.105-107.

- [7]. Досмаканбетова А.А., Голубев В.Г. Теоретические предпосылки оформления сублимационных процессов //Республиканский научный журнал «Наука и образование Южного Казахстана», № 5 (84), серия Процессы и аппараты – 2010. - С.59-62.
- [8]. Doering C.R., ben-Abraham, Diffusion-limited coagulation in the presence of particle input: exact results in one dimension, 1989, Phys. Rev. Lett, 62, 2563.
- [9]. Duncan D.B., Soheili A.R., Approximating the Becker-Düring Cluster Equations, 2000, Comm. Math. Phys., Vol. 119, 1-31.
- [10]. Blackman J.A., Marshall A., Coagulation and Fragmentation in cluster-monomer reaction models, 1994, J. Phys. A.: Math. Gen. 27, 725-740.
- [11]. Wattis J.A.D., An introduction to mathematical models of coagulation-fragmentation processes: A discrete
- [12]. Дайрабай Д., Голубев В.Г., Балабеков О.С., Бренер А.М. О проблеме учета множественных столкновений при моделировании процессов агрегации в дисперсных системах. Доклады НАН РК №6. 2015. –С. 65-73.
- [13]. Brenner A.M., 2014, Model of many particle aggregation in dense particle systems, Chem. Eng. Trans. (CET), Vol 38, 145-150.
- [14]. Leyvraz F., Scaling theory and exactly solved models in the kinetics of irreversible aggregation, 2003, Phys. Reports, 383, 95-212.
- [15]. Досмаканбетова А.А., Голубев В.Г. Процесс формирования дисперсной фазы и режимы процесса получения серы на основе десублимации // Республиканский научный журнал «Наука и образование Южного Казахстана», №6 (85), серия Процессы и аппараты – 2010. - С.124-127.
- [16]. Досмаканбетова А.А., Голубев В.Г. Экспериментальные исследования процесса возгонки и десублимации на примере диоксида кремния // Республиканский научный журнал «Наука и образование Южного Казахстана», № 6 (85), серия Процессы и аппараты – 2010. - С.121-124.

REFERENCES

- [1]. Li X., Logan B.E. Collision Frequencies of Fractal Aggregates with Small Particles by Differential Sedimentation, 1997, Envir. Sci., Techn., 31, 1229-1236.
- [2]. Voloshchuk V. M., Sedunov Yu. S. Coagulation processes in disperse systems. L.: Gidrometeoizdat Publ., 1975, 435 p.
- [3]. Sontag G., Strenge K. Coagulation and sustainability of disperse systems. L, Chemistry, 1973, 152 p.
- [4]. Menon G., Pego R.L., Kinetics of a precipitation from supersaturated solid solutions, 2004, Comm. on Pure and Appl. Math, vol. LVII, 1197-1232.
- [5]. Brenner A.M., Balabekov B.Ch., Golubev V.G., Bekaulova A.A. Modeling of aggregation processes in physico-chemical systems //ESAT 2008 Proceeding of the 23rd European Symposium on Applied Thermodynamics.- France.- 2008. – С. 485-488.
- [6]. Golubev V. G., Karakbayev A. U., Dosmakanbetova A. A. System analysis of desublimation processes of chemical technology //Bulletin of Kazakh National Research Technical University after K. Satpayev No.5 (81)], Almaty-2010, pp. 105-107.
- [7]. Dosmakanbetova A. A., Golubev V. G. Fundamental backgrounds to complete sublimation processes. Republican academic journal “Science and Education of South Kazakhstan,” No.5 (84), series Processes and Machineries, 2010, pp. 59-62.
- [8]. Doering C.R., ben-Abraham, Diffusion-limited coagulation in the presence of particle input: exact results in one dimension, 1989, Phys. Rev. Lett, 62, 2563.
- [9]. Duncan D.B., Soheili A.R., Approximating the Becker-Düring Cluster Equations, 2000, Comm. Math. Phys., Vol. 119, 1-31.
- [10]. Blackman J.A., Marshall A., Coagulation and Fragmentation in cluster-monomer reaction models, 1994, J. Phys. A.: Math. Gen. 27, 725-740.
- [11]. Wattis J.A.D., An introduction to mathematical models of coagulation-fragmentation processes: A discrete
- [12]. Dayrabay D., Golubev V. G., Balabekov O. S., Brenner A. M. On the problem of accounting the multiple impacts under modeling the aggregation processes in disperse systems //Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan No.6, 2015, pp. 65-73.
- [13]. Brenner A.M., 2014, Model of many particle aggregation in dense particle systems, Chem. Eng. Trans. (CET), Vol 38, 145-150.
- [14]. Leyvraz F., Scaling theory and exactly solved models in the kinetics of irreversible aggregation, 2003, Phys. Reports, 383, 95-212.
- [15]. Dosmakanbetova A. A., Golubev V. G. Disperse phase development process and sulphur production process conditions in terms of desublimation //Republican academic journal “Science and Education of South Kazakhstan,” No.5 (84), series Processes and Machineries, 2010, pp. 124-127

[16]. Dosmakanbetova A. A., Golubev V. G. Experimental studies of volatilization and desublimation the case of silicone dioxide //Republican academic journal “Science and Education of South Kazakhstan,” No.5 (84), series Processes and Machineries, 2010, pp. 121-124.

Д.Д. Дайрабай¹, В.Г. Голубев¹, О.С. Балабеков², А.М. Бренер¹

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қаласы

²Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік педагогикалық институты, Шымкент қаласы

НУКЛЕАТТАРДЫҢ ЖОҒАРЫ КОНЦЕНТРАЦИЯСЫ ЖАҒДАЙЛАРЫНДА КЛАСТЕРЛІК ДИСПЕРСИЯЛАР ТҮЗІЛУІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Түйін сөздер: десублимация, кластер, көптік коллизия, нуклеат, шамадан тыс қанығу, фазалық ауысу.

Аннотация. Еңбекте нуклеаттардың жоғары концентрациясы кезінде дисперсиялардың түзілу мәселесі талқыланады. Эксперименттік түрде нуклеаттардың бастапқы тығыздығы жоғары болған кезде кластерлердің өлшемдер бойынша бөлінуінің біркелкілік сипаттамалары жоғары дисперсияларды алу үшін жағдай туындауы мүмкін екендігі туралы қорытынды расталды. Өткізілген эксперименттік зерттеулер нәтижелері мен теориялық үлгілер көптік агрегация үдерісінің тәртіптік параметрлерін есептеу мен осы үдерісті біркелкілігі жоғары нанодисперсиялар жасау мақсатында оңтайландырудың инженерлік әдістемесінің негізі бола алады.

Сведения об авторах:

Дайрабай Динара Дастанқызы – PhD докторант по специальности технологические машины и оборудование. Южно-Казахстанского государственного университета им. М. Ауэзова, Республика Казахстан г. Шымкент;

Голубев Владимир Григорьевич – д.т.н., профессор. Южно-Казахстанского государственного университета им. М. Ауэзова, Республика Казахстан г.Шымкент;

Балабеков Оразалы Сатимбекович – д.т.н., Академик НАН РК. Южно-Казахстанского государственного педагогического института, Республика Казахстан г. Шымкент;

Бренер Арнольд Михайлович – д.т.н., профессор. Южно-Казахстанского государственного университета им. М. Ауэзова, Республика Казахстан г.Шымкент.