

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАТРАТ ЭНЕРГИИ НА ДЕЗАГРЕГАЦИЮ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

О.С. Иванов, М.С. Василишин

В статье приводятся выражения, позволяющие оценить затраты энергии на дезагрегацию ультрадисперсных частиц.

Ключевые слова: дезагрегация, ультрадисперсные материалы.

Ультрадисперсные материалы находят широкое применение во многих отраслях современной техники. Так, например, использование ультрадисперсных алмазов (УДА) [1,2], являющихся активным наполнителем и структурообразователем в различных композиционных материалах, позволяет существенно улучшить качество металл-алмазных гальванических покрытий, полимер-алмазных плёнок, мембран и резин, суперфинишных и финишных полировальных составов, смазочных материалов и абразивных инструментов. УДА могут также использоваться в качестве селективных адсорбентов и носителей катализаторов.

Вместе с тем, хорошо известно, что материалы, находящиеся в ультрадисперсном состоянии обладают большим избытком свободной энергии и стремятся её понизить. Отчасти такая компенсация проявляется в их агрегации, т.е. укрупнении. При использовании таких агрегированных систем значительно ухудшается качество полученных изделий.

Указанная проблема может быть решена путём использования аппарата роторно-пульсационного типа (РПА) [3,4]. Однако, для успешной реализации процесса в данном аппарате возникает необходимость в определении величины энергии, необходимой для разрушения агрегатов. Непосредственное измерение указанной величины весьма затруднительно с точки зрения практической реализации. Поэтому в данной статье приводится алгоритм расчёта соответствующей величины.

Ранее в [5] было получено выражение, позволяющее определять затраты энергии на измельчение дисперсного материала:

$$\frac{i \cdot \sigma}{3 \cdot \rho_{ТВ}} \cdot (S_{уд.к} - S_{уд.н}) = \frac{\eta \cdot E}{m_{ТВ}} = \frac{E_{ИЗМ}}{m_{ТВ}} = \varepsilon, (1)$$

где i – степень измельчения; σ – поверхностное натяжение на границе “измельчаемые частицы–окружающая среда”, Дж/м²; $\rho_{ТВ}$ – плотность измельчаемого материала, кг/м³; $S_{уд.н}$ и $S_{уд.к}$ – удельные площади поверхностей частиц до и после измельчения, соот-

ветственно, м²/м³; η – к.п.д. измельчителя, в долях от единицы; E – энергия, сообщаемая измельчаемому материалу извне, Дж; $m_{ТВ}$ – масса измельчаемого материала, кг; $E_{ИЗМ}$ – энергия, затрачиваемая непосредственно на измельчение, Дж; ε – удельная энергия измельчения, Дж/кг.

Данное выражение, подтверждённое экспериментально, может быть использовано для определения величины энергии, необходимой для дезагрегации ультрадисперсных частиц.

Поскольку непосредственное измерение поверхностного натяжения на межфазной границе “агрегат из ультрадисперсных частиц–окружающая среда” не представляется возможным, то удобнее всего связать указанный параметр с дзэта-потенциалом ζ – важнейшим показателем, определяющим агрегативную устойчивость высокодисперсных частиц.

В [6] приводится следующее выражение для связи поверхностного натяжения с дзэта-потенциалом:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\pi \cdot \varepsilon_A \cdot \zeta^2}{r_H}, (2)$$

где σ_0 – межфазное натяжение на плоской границе раздела, Дж/м²; ε_A – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды, Ф/м; ζ – дзэта-потенциал, В; r_H – начальный радиус частицы или агрегата, м.

Однако для некоторых материалов, таких как ультрадисперсные алмазы [1,2], находящихся в высокодисперсном состоянии невозможно вычислить σ_0 , поскольку они просто не существуют в обычном (макроскопическом) состоянии, что связано с особенностями их синтеза.

Воспользовавшись уравнением Г.И. Липмана [7], связывающим между собой поверхностное натяжение и поверхностный заряд частицы (агрегата), можно получить:

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАТРАТ ЭНЕРГИИ НА ДЕЗАГРЕГАЦИЮ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

$$\frac{d\sigma}{dU} = q_{\text{ПОВ}}, \quad (3)$$

где $d\sigma$ – приращение поверхностного натяжения, Дж/м²; dU – приращение разности потенциалов, В; $q_{\text{ПОВ}}$ – удельный заряд частицы или агрегата, Кл/м².

В том случае, когда процесс является установившимся, выражение (3) примет следующий вид:

$$\frac{\sigma}{U} = q_{\text{ПОВ}} \quad (4)$$

Примем допущение о том, что форма агрегата частиц является шарообразной. Тогда удельный заряд поверхности $q_{\text{ПОВ}}$ можно представить в следующем виде:

$$q_{\text{ПОВ}} = \frac{Q_{\text{ПОВ}}}{S_H} = \frac{Q_{\text{ПОВ}}}{4 \cdot \pi \cdot r_H^2}, \quad (5)$$

где $Q_{\text{ПОВ}}$ – заряд поверхности частицы или агрегата, Кл; S_H – начальная площадь поверхности, м².

С другой стороны известно, что напряжённость электрического поля определяется следующим выражением:

$$H = \frac{Q_{\text{ПОВ}}}{\varepsilon_A \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_H^2}, \quad (6)$$

где H – напряжённость электрического поля, В/м.

После соответствующих преобразований получим:

$$\frac{\sigma}{U} = H \cdot \varepsilon_A \quad (7)$$

Для случая электрофореза дзета-потенциал ζ определяется следующим выражением [7]:

$$\zeta = \frac{\mu \cdot v_q}{\varepsilon_A \cdot H} \quad (8)$$

Подставив (7) в (8), получим зависимость:

$$\zeta = \frac{\mu \cdot v_q \cdot U}{\sigma} \quad (9)$$

Выразим из уравнения (9) поверхностное натяжение:

$$\sigma = \frac{\mu \cdot v_q \cdot U}{\zeta} \quad (10)$$

Представляет интерес вычислить величину энергии, необходимой для дезагрегации частиц и сравнить её значение с величиной энергии, потребляемой на измельчение.

Из курса коллоидной химии известно [7], что скорость передвижения частицы или агрегата при электрофорезе v_q составляет несколько микрон в секунду, величина дзета-потенциала ζ колеблется для различных систем в интервале нескольких десятков милливольт, а разность потенциалов U находится в диапазоне нескольких вольт.

Учитывая вышеупомянутое, условно примем, что для исследуемой системы $v_q = 1 \cdot 10^{-6}$ м/с, $\zeta = 30 \cdot 10^{-3}$ В, а $U = 1,5$ В. Примем также, что дисперсионной средой является вода с динамическим коэффициентом вязкости $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Следовательно, после подстановки указанных величин в формулу (10), поверхностное натяжение на границе раздела фаз составит:

$$\sigma = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-6} \cdot 1,5}{30 \cdot 10^{-3}} = 50 \cdot 10^{-9} \text{ Дж/м}^2.$$

В качестве примера рассмотрим случай, когда необходимо разрушить агрегат с начальным размером $1 \cdot 10^{-7}$ м до частиц с размером $1 \cdot 10^{-8}$ м.

Их удельные площади поверхностей определяются, соответственно, следующим образом:

$$S_{\text{уд.н.}} = \frac{6}{1 \cdot 10^{-7}} = 6 \cdot 10^7 \text{ м}^2/\text{м}^3;$$

$$S_{\text{уд.к.}} = \frac{6}{1 \cdot 10^{-8}} = 6 \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

Следовательно, степень измельчения $i = \frac{6 \cdot 10^8}{6 \cdot 10^7} = 10$.

Поскольку в данном случае плотность самих агрегатов чаще всего неизвестна, то расчёт удобнее проводить, оперируя суммарным объёмом всех агрегатов, для чего в формулу (1) вместо массы материала $m_{\text{ТВ}}$ и его плотности $\rho_{\text{ТВ}}$ подставляется объём V .

Описанный ранее в [5] РПА имел величину радиального зазора между ротором и статором $\delta = 0,1 \cdot 10^{-3}$ м, а объём его рабочей камеры составлял $V_{\text{р.к.}} = 11,947 \cdot 10^{-6}$ м³. Полагая, что концентрация агрегатов такая же, как и в экспериментах [5], т.е. $C = 30$ % об., вычислим суммарный объём всех обрабатываемых агрегатов ультрадисперсных частиц, находящихся в рабочей камере аппарата:

$$V = 0,3 \cdot 11,947 \cdot 10^{-6} = 3,584 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Воспользовавшись формулой (1) и вычисленными ранее значениями, определим энергию, затрачиваемую непосредственно на процесс дезагрегации:

$$E_{\text{ИЗМ}} = \frac{1}{3} \cdot 10 \cdot 50 \cdot 10^{-9} \cdot 3,584 \cdot 10^{-6} \cdot (6 \cdot 10^8 - 6 \cdot 10^7) = 0,323 \cdot 10^{-3} \text{ Дж.}$$

Таким образом, сравнивая значение энергии, затрачиваемой на измельчение субюнита в [5] (0,413 Дж), и значение энергии, затрачиваемой на дезагрегацию ультрадисперсных частиц ($0,323 \cdot 10^{-3}$ Дж), нетрудно заметить, что они различаются между собой на три порядка. Это даёт основание полагать, что теоретические выкладки, представленные выше, являются достаточно правдоподобными и требуют дальнейшего экспериментального подтверждения для конкретных ультрадисперсных систем.

ВЫВОДЫ

Представленная методика расчёта позволяет оценивать энергию, необходимую для разрушения агрегатов ультрадисперсных частиц, что может быть использовано в практических целях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верещагин А.Л. Свойства детонационных нанодIAMONOV.– Бийск: Издательство АлтГТУ.–2005.–134 с.
2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение.–СПб.–Издательство СПбГПУ.–2003.–344 с.
3. Иванов О.С., Ларионова И.С., Василишин М.С. // Пищевые и химические технологии: сборник материалов студенческой научно-практической конференции. – Бийск: БТИ (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2007.–С.47–50.
4. Иванов О.С., Василишин М.С., Ларионова И.С. и др. // Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них (“Полимер–2007”): материалы 1-ой региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – Бийск: БТИ (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2007.–С.31.
5. Иванов О.С., Василишин М.С. // Журнал прикладной химии.–2011.–Т.84.–№4.–С.591–594.
6. Бадиков Ю.В., Пилюгин В.С., Валитов Р.Б. Использование аппаратов гидроакустического воздействия в гетерофазных процессах.– М.: Химия, 2004.–244 с.
7. Липатов С.М. Физико-химия коллоидов.–М.–Л.: Госхимиздат.–1948.–374 с.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ 3-НИТРО-5-МЕТИЛ-1,2,4- И 4-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

Г.Т. Суханов, Ю.В. Филиппова, А.Г. Суханова, О.А. Ивашкевич,
Ю.В. Григорьев, Вадим Э. Матулис

Выполнен рентгеноструктурный анализ N-моно- и N,N-диалкилзамещенных производных двух типов нитротриазолов – 3-нитро-5-метил-1,2,4-триазола и 4-нитро-1,2,3-триазола, и комплекса $Cu_4OCl_6L_4$, где L – 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазол. Результатами рентгеноструктурного анализа надежно доказана структура полученных соединений, а также подтверждена региоселективность атаки электрофильным реагентом в реакциях исчерпывающего алкилирования диалкилсульфатами 1-алкил-3-нитро-5-метил-1,2,4-триазола по положению N_4 и 1-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов по положению N_3 нитротриазолиевого цикла.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, соли 3-нитро-5-метил-1,2,4- и 4-нитро-1,2,3-триазолия, 1-метил-4-нитро-1,2,3-триазол, комплекс $Cu_4OCl_6L_4$, где L – 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазол.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе изложены результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) различных N-моно- и N,N-диалкилзамещенных производных 3-нитро-5-

метил-1,2,4-триазола (1) и 4-нитро-1,2,3-триазола (2), комплекса $Cu_4OCl_6L_4$, где L – 1-этил-5-нитро-1,2,3-триазол, полученных в результате совместных работ, выполняемых в рамках интеграционных проектов ИПХЭТ СО РАН и НИИ ФХП БГУ, по направлению иссле-