

УДК 544.77(045)

ВИЗНАЧЕННЯ ФРАКЦІЙНОГО СКЛАДУ БЕНТОНІТОВИХ СУСПЕНЗІЙ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ НЬЮТОНА

В. Л. Чумаєв

Доктор хімічних наук, професор*

Контактний тел.:(044) 406-74-73; 067-419-02-77

E-mail: chumak.vl@gmail.com

М. Р. Максимюк

Кандидат хімічних наук, доцент*

Контактний тел.:(044) 406-74-73; 067-232-79-84

E-mail: mrmaksim@bigmir.net

Л. С. Комкова*

*Кафедра хімії і хімічної технології

Національний авіаційний університет

пр. Космонавта Комарова, 1, м. Київ, Україна, 03680

Контактний тел.:(044) 406-74-73

E-mail: Pretty_girl2008@i.ua

Розроблено метод для обробки даних седиментаційного аналізу, який не залежить від закону розподілу частинок полідисперсної системи за розмірами, та використано його для опису функцій розподілу частинок бентонітових глин

Ключові слова: дисперсна система, фракційний склад, криві розподілу частинок

Разработан метод для обработки данных седиментационного анализа, который не зависит от закона распределения частиц полидисперсной системы по размерам, и применен для описания функций распределения частиц бентонитовых глин

Ключевые слова: дисперсная система, фракционный состав, кривые распределения частиц

The method of sedimentation analysis data processing that does not depend on the law of distribution of particles of the polydisperse system by size is developed and used it for description of functions of distribution of particles of bentonite clay

Keywords: the disperse system, fraction composition, curves of distribution of particles

1. Вступ

У реальних колоїдних системах частинки, що утворюють дисперсну фазу, за своїми розмірами не бувають однаковими - це, як правило, полідисперсні системи. У зв'язку з цим, завданням дисперсного аналізу є знаходження закону розподілу елементів дисперсної фази за розмірами. Аналіз грубодисперсних систем: порошків, суспензій – має особливо велике значення, оскільки дисперсність цих об'єктів визначає виробничі показники промислових матеріалів. В усіх дисперсних системах, де відсутня здатність частинок до броунівського руху, буде відбуватися їх поступове осідання, завдяки дії сили тяжіння, до тих пір поки ці частинки повністю не випадають в осад. Аналіз гранулометричного складу дисперсних матеріалів відноситься до таких методів контролю природного середовища, речовин, матеріалів, в яких необхідно в одній пробі визначити розміри тисяч частинок. Особливістю седиментаційних методів є те, що розмір, який визначається, характеризує не тільки геометричні параметри частинок, але і враховує їх взаємодію з дисперсійним середовищем через коефіцієнт опору, що є важливим для багатьох процесів, пов'язаних з отриманням і переробкою різних матеріалів в порошкоподібному вигляді.

Для визначення розмірів частинок та фракційного складу дисперсних систем використовують один з методів, що базується на вивченні процесу осідання частинок під дією сили тяжіння - седиментації, так як системи, де відбуваються такі процеси, є кінетично нестійкими.

Визначення фракційного складу суспензій при використанні седиментаційних методів потребує попереднього знання закону розподілу частинок суспензії за розмірами. Велика кількість існуючих дисперсних матеріалів, різноманітність методів їх отримання і переробки, а також широкий спектр їх фізико-механічних властивостей ускладнюють створення універсальної залежності, яка була б придатною в рівній мірі для описання закону розподілу частинок суспензії за розмірами всіх існуючих матеріалів.

У роботі [1] запропоновано теоретичне рівняння для обробки даних седиментаційного аналізу незалежно від закону розподілу частинок полідисперсної системи за розмірами.

Для підтвердження справедливості запропонованого рівняння потрібно перевірити його на експериментальних даних.

Метою роботи є визначення фракційного складу глин за методом [1], що дозволяє визначати фракційний склад полідисперсної суспензії за невідомим законом розподілу частинок полідисперсної системи за розмірами.

2. Аналіз досліджень та стан проблеми

Седиментаційний метод аналізу використовується для систем, що містять частинки, розміри яких приблизно знаходяться у межах від 1 до 100 мкм.

Для полідисперсних систем седиментаційний аналіз проводять методом безперервного зважування осаду. За експериментальними даними будують седиментаційну криву осідання, тобто залежність маси Q частинок, що осіли, від часу осідання t .

Далі для визначення розмірів частинок та фракційного складу дисперсних систем використовують графічний або аналітичний способи обробки експериментальних даних.

При обробці даних седиментаційного аналізу використовується графічне диференціювання кривої накопичення осаду. Цей спосіб визначення кривої розподілу частинок за розмірами базується на рівнянні Сведберга-Одена [2]:

$$Q(t) = Q_i + \frac{dQ(t)}{dt} t, \quad (1)$$

у якому Q_i – маса частинок розміром, які повністю осіли до моменту часу t_i .

Однак, графічне визначення похідної $\frac{dQ(t)}{dt}$ досить неточне та має суб'єктивну складову.

Найвідомішими з аналітичних залежностей вважаються логарифмічно-нормальний закон [3] і узагальнений степеневий, окремим випадком якого є рівняння Розіна-Раммлера [4,5].

Для тих випадків коли розподіл частинок за розмірами близький до логарифмічно-нормального закону, М.М. Цюрупю [6,7] запропоновано підхід, сутність якого полягає в тому, що залежність маси речовини, яка осіла в процесі седиментації, від часу можна описати рівнянням:

$$Q = Q_{\max} \frac{t}{t + t_0}, \quad (2)$$

де константа Q_{\max} характеризує масу частинок усієї дисперсної фази, а t_0 є часом, за який осіла половина частинок дисперсної фази суспензії.

Аналітична залежність (2) дозволяє побудувати інтегральну криву розподілу ($Q_i/Q_{\max} = F(r)$) та диференційну криву $\left(f(r) = \frac{-dQ(r)}{dr \cdot Q_{\max}}\right)$.

Виконавши необхідні перетворення рівняння (2) отримаємо рівняння аналітичного виразу інтегральної кривої розподілу частинок за радіусами:

$$Q_i = Q_{\max} \left(\frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2} \right)^2 \quad (3)$$

Щоб побудувати диференційну криву, візьмемо похідну від $f(r) = \frac{-dQ_i}{dr \cdot Q_{\max}}$ і, врахувавши рівняння (2) отримаємо:

$$f(r) = \frac{-dQ(r)}{dr \cdot Q_{\max}} = \frac{4rr_0^4}{(r_0^2 + r^2)^3} \quad (4)$$

Недоліком аналітичних розрахунків є те, що використання певного рівняння для опису процесу седиментації без аргументації приведе до неправильних

висновків відносно фракційного складу полідисперсної суспензії [1].

3. Вирішення проблеми та обговорення наукових результатів

Запропонований метод [1] базується на пропозиції З.М. Яремко та М.Н. Солтис [8] щодо використання кусочно-лінійної апроксимації для опису кривої седиментації.

Нами пропонується чисельний метод обробки даних седиментаційного аналізу, за допомогою якого можна визначити фракційний склад полідисперсної суспензії незалежно від закону розподілу частинок полідисперсної системи за радіусами.

Для монодисперсної системи маса осаду Q_i з часом буде збільшуватись пропорційно масі частинок, що містяться у шарі суспензії одиничної товщини та швидкості осідання частинок, тобто:

$$Q_i = m_i = \frac{m_{i,\text{зар}}}{H} ut, \text{ або } Q_i = m_i = \frac{m_{i,\text{зар}}}{t_i} t,$$

де t_i – час повного осідання частинок певного радіуса з висоти H , а $m_{i,\text{зар}}$ – загальна маса частинок. Зрозуміло, що це рівняння справедливе до часу $t \leq t_i$.

Виходячи з припущення незалежності руху кожної частинки від інших можна записати, що для n -дисперсної системи маса осаду з часом буде описуватись рівнянням:

$$Q(t) = \sum_{i=1}^n m_i, \quad (5)$$

причому $m_i = \frac{m_{i,\text{зар}}}{t_i} t$ тільки за умов $t \leq t_i$, а при $t > t_i$, $m_i = m_{i,\text{зар}}$.

Вказані умови будуть виконані, якщо рівняння $m_i = \frac{m_{i,\text{зар}}}{t_i} t$ записати наступним чином:

$$m_i = \frac{m_{i,\text{зар}}}{t_i} t \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{t_i - t}{2|t_i - t|} \right) \right] + m_{i,\text{зар}} \left[\left(\frac{1}{2} - \frac{t_i - t}{2|t_i - t|} \right) \right] \quad (6)$$

Тоді при $t \leq t_i$ $m_i = \frac{m_{i,\text{зар}}}{t_i} t$, а при $t > t_i$ $m_i = m_{i,\text{зар}}$.

Для усунення невизначеності значень m_i при $t = t_i$, для зручності при проведенні розрахунків, рівняння (6) потрібно використовувати у вигляді:

$$m_i = \frac{m_{i,\text{зар}}}{2t_i} t \left[\left(1 + \frac{\delta + t_i - t}{\delta + |t_i - t|} \right) \right] + \frac{m_{i,\text{зар}}}{2} \left[\left(1 - \frac{\delta + t_i - t}{\delta + |t_i - t|} \right) \right] \quad (7)$$

де δ – деяка досить незначна величина, наприклад, 10-9 с.

Тоді для n -дисперсної системи маса осаду з часом буде описуватись рівнянням:

$$Q(t) = \sum_{i=1}^n m_i = t \sum_{i=1}^n \frac{m_{i,\text{зар}}}{2t_i} \left[\left(1 + \frac{\delta + t_i - t}{\delta + |t_i - t|} \right) \right] + \sum_{i=1}^n \frac{m_{i,\text{зар}}}{2} \left[\left(1 - \frac{\delta + t_i - t}{\delta + |t_i - t|} \right) \right] \quad (8)$$

Рівняння 8 повинно описувати будь яку седиментаційну криву, незалежно від закону розподілу частинок полідисперсної системи за радіусами.

Для підтвердження справедливості рівняння 8, було проведено седиментаційний аналіз суспензій глини у воді. Седиментаційні дані оброблено за пропонуваним рівнянням 8 та порівняно їх з результатами обробки седиментаційних даних за рівнянням М. М. Цюрупи.

При проведенні дослідів використовувались 2% суспензії:

- зразок 1- бентоніту (кар'єрний зразок, Черкаське родовище);
- зразок 2 - монтморилоніту (Черкаське родовище);
- зразок 3 - бентоніту марки ПБА 22 «Extra»;
- зразок 4 - натрієвого бентоніту марки UNIVERSAL NYG-220 (MaxGel).

Для кожного зразку виконувались повторні чотирихкратні вимірювання. Похибка вимірювань не перевищувала 3%. У таблиці наведені усереднені експериментальні дані.

Таблиця

Залежність маси Q частинок суспензій від часу осідання t

Зразок 1		Зразок 2		Зразок 3		Зразок 4	
t, c	Q, мг	t, c	Q, мг	t, c	Q, мг	t, c	Q, мг
30	51,0	30	64,0	30	9,7	30	9,0
60	97,0	60	102,3	60	15,75	60	15,1
120	159,0	120	158,4	120	21,7	120	26,0
180	200,0	180	194,9	180	25,75	180	38,0
240	228,0	240	219,2	240	29,2	240	48,0
300	248,0	300	236,7	300	32,2	300	56,0
360	265,0	360	247,0	360	35,1	360	63,0
420	278,0	420	255,0	420	37,2	420	68,0
480	289,0	480	260,0	480	39,2	480	71,3
600	307,8	600	271,3	600	41,75	600	75,5
720	323,0	720	278,3	720	42,25	720	78,0
840	332,0	840	286,1	900	42,25	840	80,0
960	340,0	960	292,3	1200	42,25	1080	83,7
1080	344,0	1080	296,7	1800	42,25	1320	87,0
1200	349,0	1320	302,0	3000	42,25	1560	89,4
1500	356,0	1560	307,0	4800	42,25	1800	92,1
1800	363,0	1800	311,0	7200	42,25	2100	94,7
2100	366,0	2100	315,0	2400	42,25	2400	97,3
2400	368,0	2400	320,8	2760	42,25	2760	100,0
2700	371,0	2700	324,5	3300	42,25	3300	103,9
3300	372,5	3300	327,7	3900	42,25	3900	107,3
4800	375,0	4800	329,2	4800	42,25	4800	112,7
		9600	331,3			6000	118,4
						8400	127,0
						10800	133,3

Для практичного використання рівняння 8 потрібно полідисперсну суспензію розглядати як n-дисперсну, при чому кількість експериментальних вимірювань залежності маси осаду від часу повинна бути більшою або дорівнювати величині кількості фракцій. Опис експериментальних даних рівнянням 8 дає мож-

ливість визначати фракційний склад полідисперсної суспензії.

Розрахунок фракційного складу (величин $m_{i, заг}$) базується на визначенні таких величин $m_{i, заг}$, для яких теоретична седиментаційна крива і експериментальна найкращим чином співпадають. Звичайно для рішення таких задач використовують метод найменших квадратів:

$$F(t, m_{1, заг}, m_{2, заг}, m_{3, заг}, \dots, m_{n, заг}) = \sum_{j=1}^k (Q(t_j) - Q_{екс}(t_j))^2 = \min, \quad (9)$$

де k – кількість експериментальних вимірювань ($k \geq n$). Для знаходження мінімуму функції мети ($F(t, m_{1, заг}, m_{2, заг}, m_{3, заг}, \dots, m_{n, заг}) = \min$) існують різні методи [9].

Досить зручним для практичних розрахунків величин $m_{1, заг}, m_{2, заг}, m_{3, заг}, \dots, m_{n, заг}$ рівняння 9 є метод Ньютона, який вбудований в MS EXCEL у програмі ПО-ИСК РЕШЕНИЯ.

Для використання можливостей MS EXCEL була розроблена програма мовою Visual Basica для розрахунків функції мети ($F(t, m_{1, заг}, m_{2, заг}, m_{3, заг}, \dots, m_{n, заг})$). Результати розрахунків за експериментальними даними дозволили визначити фракційний склад зразків (величин $m_{i, заг}$) та побудувати інтегральні криві розподілу маси частинок суспензії за радіусами (рис. 1 – 4).

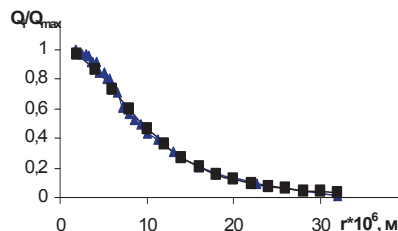


Рис. 1. Інтегральні криві розподілу маси частинок суспензії зразка 1 за радіусами: ▲ – за пропонуваним рівнянням, ■ – за рівнянням М. М. Цюрупи

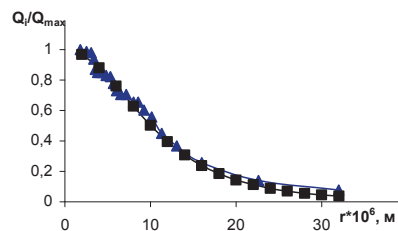


Рис. 2. Інтегральні криві розподілу маси частинок суспензії зразка 2 за радіусами: ▲ – за пропонуваним рівнянням, ■ – за рівнянням М. М. Цюрупи

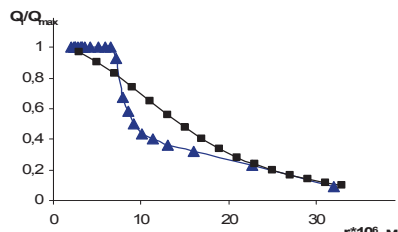


Рис. 3. Інтегральні криві розподілу маси частинок суспензії зразка 3 за радіусами: ▲ – за пропонуваним рівнянням, ■ – за рівнянням М. М. Цюрупи

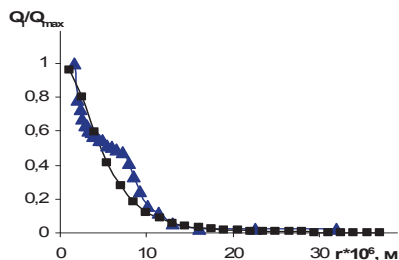


Рис. 4. Інтегральні криві розподілу маси частинок суспензії зразка 4 за радіусами: ▲ – за пропонованим рівнянням, ■ – за рівнянням М. М. Цюрупи

Як видно з рис. 1 і 2, інтегральні криві розподілу маси частинок суспензії за радіусами зразків 1 та 2, що побудовані з використанням пропонованого рівняння та за рівняння М. М. Цюрупи, не відрізняються.

Однак, з рис. 3 та 4 видно, що інтегральні криві розраховані за пропонованим рівнянням та за рівнянням М. М. Цюрупи, відрізняються між собою і не описуються логарифмічно-нормальним законом. Дійсно, крива 1 (рис. 3) характерна для дисперсної суспензії з незначною кількістю фракцій, а крива 1 (рис. 4) характерна для двомодальної функції розподілу частинок суспензії за радіусами.

Використання методу найменших квадратів дозволило вибрати найкращу функцію для побудови інтегральної кривої розподілу зразка 4 (рис. 5).

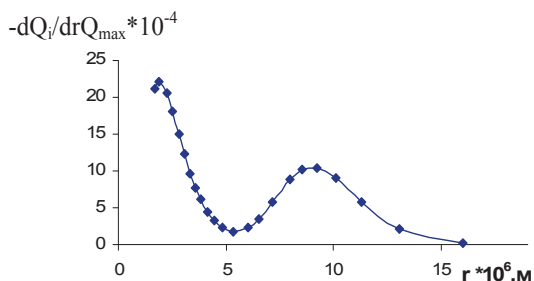


Рис. 5. Диференційна крива розподілу маси частинок суспензії зразка 4 за радіусами

Так, диференційна двомодальна функція розподілу частинок зразка 4 за радіусами описується сумою двох рівнянь (логарифмічно-нормального закону):

$$-\partial Q_i / \partial r Q_{\max} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}\sigma_1} \exp\left[-\frac{(\ln r - \ln r_1)^2}{2\sigma_1^2}\right] + \frac{1}{2\sqrt{2\pi}\sigma_2} \exp\left[-\frac{(\ln r - \ln r_2)^2}{2\sigma_2^2}\right] \quad (10)$$

де $-\ln r_1 = -11,5738$, $\ln r_2 = -12,979$, $\sigma_1 = 0,207462$, $\sigma_2 = 0,427727$.

Як видно з рис. 5, превалюючими є частинки з радіусами $9,4 \cdot 10^{-6}$ м та $2,310 \cdot 10^{-6}$ м.

Інтегральна крива розподілу маси частинок суспензії зразка 3 за радіусами (рис. 3) показує, що маси частинок з радіусами більшими за $1 \cdot 10^{-5}$ м розподілені майже рівномірно, крім цього суспензія містить приблизно 60% фракції з $0,6 \cdot 10^{-5}$ м $< r < 1 \cdot 10^{-5}$ м.

Таким чином, проведенні експерименти та подальші розрахунки показують, що рівняння 8 можна використовувати для опису кривої седиментації та визначення фракційного складу будь-якої полідисперсної системи.

4. Висновки

Проведені розрахунки показують, що для використання аналітичного рівняння Цюрупи необхідна попередня аргументація відносно того, що розподіл частинок полідисперсної системи за радіусами близький до логарифмічно-нормального закону розподілу. Якщо такої аргументації немає, то використання даного рівняння приведе до неправильних висновків відносно фракційного складу полідисперсної суспензії.

Запропонований нами підхід обробки даних седиментаційного аналізу з використанням методу Ньютона не залежить від закону розподілу частинок полідисперсної системи за радіусами, який для природних суспензій може бути будь-яким, наприклад, з двома максимумами на диференційній кривій розподілу (двомодальна функція).

Література

1. Чумак В.Л. Оброблення результатів седиментаційного аналізу з використанням методу Ньютона / В.Л. Чумак, М.Р. Максимюк, О.І. Косенко // Вісник НАУ. – 2010, № 4. – С.153–160.
2. Фигуровский Н.А. Современные методы седиментометрического анализа суспензий и эмульсий / Н.А. Фигуровский. – М.: Наука, 1939. – 198 с.
3. Колмогоров А.Н. О логарифмически-нормальном законе распределения частиц при дроблении / А.Н. Колмогоров // ДАН СССР. – 1941. – Т.31, №2. – С.99–101.
4. Batel W. Vergleich zwischen der Gaupschen Normalverteilung und Verteilungsfunktionen nach Rosin, Rammler und Sperling / W. Batel // Chemie-Ing. Techn. – 1954. – Vol.26, №2. – S.72–74.
5. Nolle G. Der Unterschied zwischen logarithmisch normal - und Rosin-Rammler - Sperling - verteilten Pulvern / G. Nolle // Selikattechnik. – 1968. – Vol.19, Heft 3. – S. 86–90.
6. Цюрупа Н.Н. Распределение диспергированной фазы по размеру частиц / Н.Н. Цюрупа // Коллоидный журн. – 1964. – Т.26, №1. – С.117–125.
7. Цюрупа Н.Н. Получение кривых распределения порошка по размеру частиц / Н.Н. Цюрупа // Хим. пром-сть. – 1961. – №3. – С.185–190.
8. Расчет дисперсного состава суспензий по данным седиментационного анализа с помощью ЭВМ / З.Н. Яремко, М.Н. Солтыс, Л.Б. Федущинская, В.Д. Гаврилов // Журн. прикл. химии. – 1982. – Т.55, №7. – С. 1547–1550.
9. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование / Д. Химмельблау. – М.: Наука, 1976. – 520 с.