

УДК 662.74:552

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

© 2021 г. Х. М. Кадиев<sup>1,\*</sup>, А. М. Гюльмалиев<sup>1,\*\*</sup>, М. Х. Кадиева<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: kadiev@ips.ac.ru

\*\*e-mail: gyulmaliev@ips.ac.ru,

\*\*\*e-mail: mkadieva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 01.02.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Предложена методика построения аппроксимирующей функции распределения частиц дисперсной фазы по размерам по методу динамического рассеяния света, позволяющая переходить от экспериментального спектра в координатах “размер частиц–интенсивность” к теоретическим спектрам “размер частиц–число частиц” и “размер частиц–масса частиц” и получить дополнительные данные о характере распределения частиц по размерам. Приведен иллюстрированный на конкретных примерах алгоритм метода расчета.

Ключевые слова: математические методы расчета, дисперсная фаза, распределения частиц по размерам, спектр “размер частиц–число частиц”, “размер частиц–масса частиц”

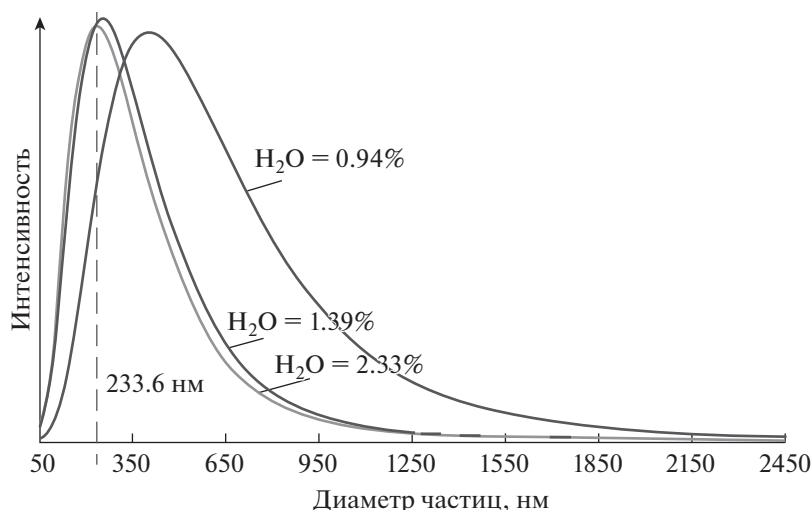
DOI: 10.31857/S0023117721030075

Разработка прикладных математических методов расчета на основе экспериментальных данных и определения физических параметров частиц суспензии в конкретной среде: размер, концентрация и распределение по размерам, по массе имеют большое значение для моделирования структуры и свойств дисперсной системы. В настоящее время широко применяются лазерные и оптические методы экспериментального измерения характерных параметров суспензии и параллельно разрабатываются прикладные математические методы моделирования технологий синтеза и свойств частиц суспензий [1–4].

Недостаточная изученность многих технологических проблем, таких как получение стабильных суспензий с высокой массовой долей твердой фазы, обуславливает актуальность поиска новых комплексных методов для оценки свойств дисперсных систем, в частности при разработке технологии переработки угольных шламов с получением стабильного суспензионного угольного топлива [5].

Одним из перспективных направлений разработки новых эффективных технологических процессов глубокой переработки тяжелого углеводородного сырья является использование наногете-

рогенных каталитических систем, которые проявляют уникальные свойства и имеют большое преимущество по сравнению с традиционными катализаторами [5–7]. При синтезе наноразмерных каталитических систем из прекурсоров катализатора в процессах гидроконверсии остатков вакуумной дистилляции нефтей, гидрирования индивидуальных ароматических углеводородов и технических смесей, синтеза Фишера–Тропша получают полидисперсную суспензию наногетерогенного катализатора [5]. Размеры частиц в суспензии определяют на приборе *N5 Sub-micron Particle Size Analyzer*, который базируется на методе фотонно-корреляционной спектроскопии (PCS) или динамического светорассеяния (DLS) [6, 7]. Спектр распределения частиц по размерам строится в координатах “размер частиц–интенсивность” (рис. 1). В работе для аппроксимации экспериментального спектра распределения частиц по размерам введена функция  $n(d) = ade^{-bd^2+c}$ , где  $a, b, c$  – константы, значения которых определяются из спектра. Однако для более детального анализа физико-химических свойств дисперсной фазы необходимо иметь информацию о числе частиц с заданным диаметром, представленных в координатах “размер частиц–число частиц”, что



**Рис. 1.** Распределение по размерам частиц  $\text{MoO}_2$  при разном содержании воды в исходной эмульсии “водный раствор  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ /легкий газойль”.

дает возможность оценить каталитическую активность частиц дисперсной фазы и стабильность дисперсной системы в зависимости от количества частиц с определенным диаметром.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предложен метод моделирования экспериментального спектра в координатах “размер частиц–интенсивность” для построения теоретического спектра в координатах “размер частиц–число частиц”. Метод строится в предположении, что частицы сферически симметричны, кроме того, размер сольватной оболочки не входит в размер частицы, а “интенсивность распределения частиц” косвенно характеризует количество частиц.

Спектр распределения по размерам частиц  $\text{MoO}_2$  при разном содержании воды в исходной эмульсии водный раствор  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ /легкий газойль представлен на рис. 1. Содержание прекурсора в эмульсии составляет 503 ppm Мо. Суспензии получены при температуре  $207 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для описания экспериментальных спектров распределения частиц по размерам примем функцию:

$$F(D) = AD^2e^{-BD}, \quad (1)$$

где  $D$  – диаметр частицы, нм;  $A$  и  $B$  – константы, значения которых определяются по экспериментальным данным.

Положение экстремума функции  $F(D)$  определяется из уравнения

$$\frac{dF}{dD} = ADe^{-BD}(2 - BD) = 0. \quad (2)$$

Отсюда находим, что функция  $F(D)$  достигает максимума в точке  $D = 2/B$ .

Общее число частиц  $N_\Sigma$  равно площади под кривой

$$N_\Sigma = \int_0^{D_k} F(D)dD = \frac{2A[1 - (BD_k + 0.5B^2D_k^2 + 1)e^{-BD_k}]}{B^3} \quad (3)$$

где  $D_k$  – конечное значение  $D$  на спектре.

Очевидно, что в общем случае для 1 моль дисперсной фазы число частиц  $N \leq N_A$  ( $N_A$  – число Авогадро).

Для определения массового распределения частиц по диаметрам частиц в приближении сферической модели вычислим массу частицы с диаметром  $D$  [7]:

$$m = 10^{-21}\pi\rho D^3/6, \quad (4)$$

где  $\rho$  – плотность вещества (дисперсной фазы), г/см<sup>3</sup>.

Гистограмма массового распределения частиц по размерам строится по функции

$$m_D = mF(D). \quad (5)$$

Отсюда суммарная масса частиц с диаметром  $D$  будет равна (г):

$$m_\Sigma = \int_0^{D_k} mF(D)dD = \frac{5A\pi\rho}{3B^6} \times [120 - (120 + 120BD_k + 60(BD_k)^2 + 20(BD_k)^3 + 5(BD_k)^4 + (BD_k)^5)e^{-BD_k}] \times 10^{-22} = AX(D).$$

Для построения модели из экспериментального спектра определяются два параметра:  $A$  и  $B$ . Значение параметра  $B$  находится из условия ра-

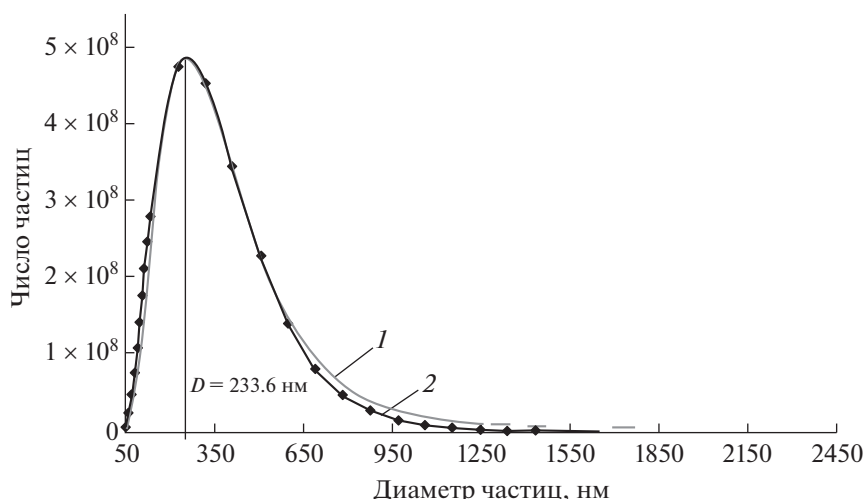


Рис. 2. Сопоставление автоматически построенной функции распределения частиц по диаметрам (1) с аналитической (2).

венства положения максимума в экспериментальном и теоретическом спектрах:

$$B = 2/D_{\max}. \quad (6)$$

Константа  $A$  находится из условия равенства расчетной массы дисперсной фазы  $m_{\Sigma}$  и экспериментального значения содержания дисперсной фазы в составе суспензии  $C_0$ : при  $m_{\Sigma} = C_0$

$$A = C_0/X(D). \quad (7)$$

Вставляя значение  $A$  в формулу (1), находим число частиц  $N_D$  с диаметром  $D$ :

$$N_D = (C_0 D^2 / X(D)) e^{-BD}. \quad (8)$$

Число молекул в одной частице дисперсной фазы равно

$$n = D/d. \quad (9)$$

Отсюда, для суспензии  $\text{MoO}_2$  в легком газойле, полученной из эмульсии с содержанием воды 2.33% ( $D_{\max} = 233.6$  нм), получаем  $B = 0.00856$ , а с содержанием воды 0.94% ( $D_{\max} = 410$  нм) —  $B = 0.004878$  нм.

При концентрации  $\text{Mo}$  503 ppm в суспензиях  $\text{MoO}_2$  в легком газойле количество  $\text{MoO}_2$  в предположении, что дисперсная фаза состоит только из частиц  $\text{MoO}_2$ , составляет 0.06706 г на 100 г дисперсионной среды в суспензии (1 ppm = 0.0001%). Тогда суммарная масса всех частиц будет равна  $C_0 = 0.06706$  г. Из этого условия для суспензии  $\text{MoO}_2$  в легком газойле, полученной из эмульсии с содержанием воды 2.33%, находим  $A = 6.49 \cdot 10^5$  и  $A = 2.224 \cdot 10^4$  при содержании воды 0.94%.

На рис. 2 результаты расчета распределения частиц по размерам по аналитической функции (1) сопоставлены с автоматически построенной по данным эксперимента гладкой кривой. Видно, что аппроксимация экспериментальных данных хорошая.

Результаты аналогичных расчетов характеристик частиц дисперсной фазы в координатах “размер частиц—число частиц” для случая, когда содержание воды в эмульсии составляет 2.33%, представлены в табл. 1. Сумма числа всех частиц составляет  $N_{\Sigma} = 2.06944 \cdot 10^{11}$ . Максимум распределения частиц по массам смещается в сторону больших размеров (рис. 3). Представляет интерес число молекул  $\text{MoO}_2$ , совмещенных в одной частице дисперсной фазы, значение которого с увеличением размера частиц возрастает по кубической зависимости (табл. 1).

Для суспензии  $\text{MoO}_2$  в легком газойле, полученной из эмульсии с содержанием воды 0.94%, результаты расчетов представлены в табл. 2 и на рис. 4. В этом случае  $N_{\Sigma} = 3.8321 \cdot 10^{10}$ , т.е. общее число частиц уменьшается в 5.4 раза по сравнению с первым. В остальном закономерности распределения частиц аналогичны полученным в первом случае.

Аналитическая функция распределения частиц по размерам позволяет оценить важные физические характеристики частиц дисперсной фазы. На рис. 5 приведены значения удельной (межфазной) поверхности  $S_{\text{уд}}$  частиц дисперсной фазы, полученные при разных условиях

$$S_{\text{уд}} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{D}.$$

**Таблица 1.** Общие характеристики частиц дисперсной фазы при  $\text{H}_2\text{O} = 2.33\%$  ( $A = 6.49 \cdot 10^4$ ,  $B = 0.00856$ ,  $C_0 = 0.06706$  г  $\text{MoO}_2/100$  г эмульсии,  $N_\Sigma = 2.06944 \cdot 10^{11}$ )

Диаметр частиц $D$ , нм	Число частиц, $N_D$ (формула 8)	Масса одной частицы $N_D$ , г (формула 5)	Число молекул $\text{MoO}_2$ в одной частице, $n$ (формула 9)	Масса всех частиц $m_\Sigma$ , г
0.397*	10194.100000	$2.119700 \cdot 10^{-22}$	1.000000	$2.160840 \cdot 10^{-18}$
1	64346.900000	$3.387680 \cdot 10^{-21}$	15.981900	$2.179870 \cdot 10^{-16}$
10	$5.957570 \cdot 10^6$	$3.387680 \cdot 10^{-18}$	15981.9000	$2.018230 \cdot 10^{-11}$
20	$2.187530 \cdot 10^7$	$2.710150 \cdot 10^{-17}$	$1.278550 \cdot 10^5$	$5.928530 \cdot 10^{-10}$
30	$4.518150 \cdot 10^7$	$9.146750 \cdot 10^{-17}$	$4.315110 \cdot 10^5$	$4.132640 \cdot 10^9$
40	$7.373300 \cdot 10^7$	$2.168120 \cdot 10^{-16}$	$1.022840 \cdot 10^6$	$1.598620 \cdot 10^{-8}$
50	$1.057560 \cdot 10^8$	$4.234600 \cdot 10^{-16}$	$1.997740 \cdot 10^6$	$4.478340 \cdot 10^{-8}$
60	$1.397960 \cdot 10^8$	$7.317400 \cdot 10^{-16}$	$3.452090 \cdot 10^6$	$1.022940 \cdot 10^{-7}$
70	$1.746670 \cdot 10^8$	$1.161980 \cdot 10^{-15}$	$5.481790 \cdot 10^6$	$2.029600 \cdot 10^{-7}$
80	$2.094210 \cdot 10^8$	$1.734500 \cdot 10^{-15}$	$8.182730 \cdot 10^6$	$3.632410 \cdot 10^{-7}$
90	$2.433040 \cdot 10^8$	$2.469620 \cdot 10^{-15}$	$1.165080 \cdot 10^7$	$6.008680 \cdot 10^{-7}$
100	$2.757330 \cdot 10^8$	$3.387680 \cdot 10^{-15}$	$1.598190 \cdot 10^7$	$9.340950 \cdot 10^{-7}$
200	$4.685880 \cdot 10^8$	$2.710150 \cdot 10^{-14}$	$1.278550 \cdot 10^8$	0.000013
300	$4.479390 \cdot 10^8$	$9.146750 \cdot 10^{-14}$	$4.315110 \cdot 10^8$	0.000041
400	$3.383290 \cdot 10^8$	$2.168120 \cdot 10^{-14}$	$1.022840 \cdot 10^9$	0.000073
500	$2.245980 \cdot 10^8$	$4.234600 \cdot 10^{-13}$	$1.997740 \cdot 10^9$	0.000095
600	$1.374080 \cdot 10^8$	$7.317400 \cdot 10^{-13}$	$3.452090 \cdot 10^9$	0.000101
700	$7.945990 \cdot 10^7$	$1.161980 \cdot 10^{-12}$	$5.481790 \cdot 10^9$	0.000092
800	$4.409380 \cdot 10^7$	$1.734500 \cdot 10^{-12}$	$8.182730 \cdot 10^9$	0.000076
900	$2.370960 \cdot 10^7$	$2.469620 \cdot 10^{-12}$	$1.165080 \cdot 10^{10}$	0.000059
1000	$1.243610 \cdot 10^7$	$3.387680 \cdot 10^{-12}$	$1.598190 \cdot 10^{10}$	0.000042
1100	$6.393120 \cdot 10^6$	$4.509000 \cdot 10^{-12}$	$2.127190 \cdot 10^{10}$	0.000029
1200	$3.232470 \cdot 10^6$	$5.853920 \cdot 10^{-12}$	$2.761670 \cdot 10^{10}$	0.000019
1300	$1.611760 \cdot 10^6$	$7.442730 \cdot 10^{-12}$	$3.511220 \cdot 10^{10}$	0.000012
1400	$7.941740 \cdot 10^5$	$9.295800 \cdot 10^{-12}$	$4.385430 \cdot 10^{10}$	0.000007
1500	$3.873340 \cdot 10^5$	$1.143340 \cdot 10^{-11}$	$5.393890 \cdot 10^{10}$	0.000004

\*Диаметр молекулы  $\text{MoO}_2$  [8].

Одна из важнейших характеристик дисперсной фазы — доля молекул в поверхностном слое — необходима для оценки энергии сольватации ча-

стиц дисперсной фазы в различных средах и их устойчивости к агрегации. Модель поверхностного слоя представлена на рис. 6. Доля молекул

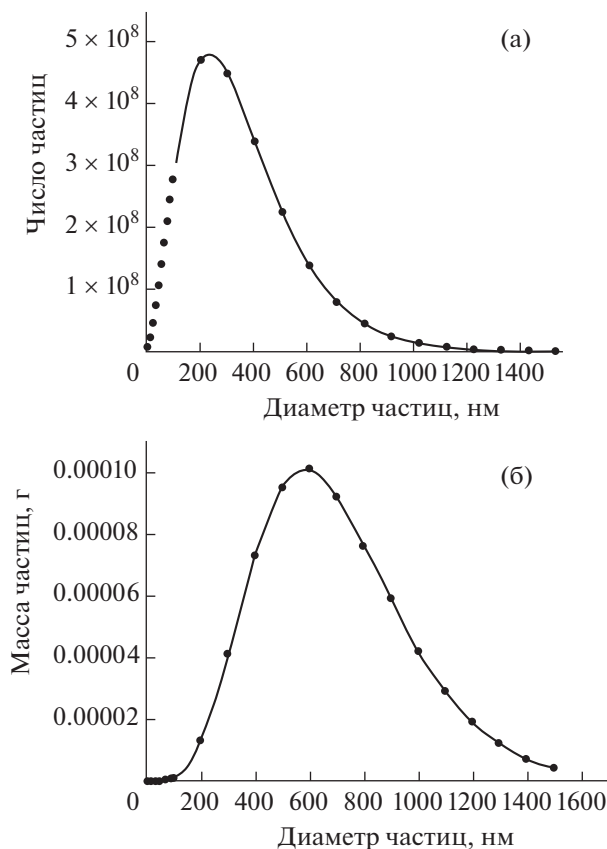


Рис. 3. Распределение по размерам дисперсной фазы числа частиц (а) и массы частиц (б);  $H_2O = 2.33\%$ .

слоя (указана черным кружком)  $N$  вокруг частицы дисперсной фазы с радиусом  $r$  будет равна отношению объемов поверхностного слоя  $V_C$  и дисперсной частицы  $V_q$ . Согласно модели,  $N$  выражается через радиусы сфер

$$N = \frac{V_C}{V_q} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi r_1^3}{\frac{4}{3}\pi r_2^3} = \frac{R^3 - r_1^3}{r_2^3},$$

где  $r_1$  – радиус частиц суспензии и  $r_2$  – радиус частиц слоя.

Согласно рис. 6,  $R = r_1 + 2r_2$ , а следовательно, число частиц слоя  $N$  равно

$$N = \frac{(r_1 + 2r_2)^3 - r_1^3}{r_2^3}.$$

Если ввести толщину поверхностного слоя  $2r_2$  и размер частиц дисперсной фазы  $D = 2r_1$ , то можно вычислить доли молекул в поверхностном слое  $N$ .

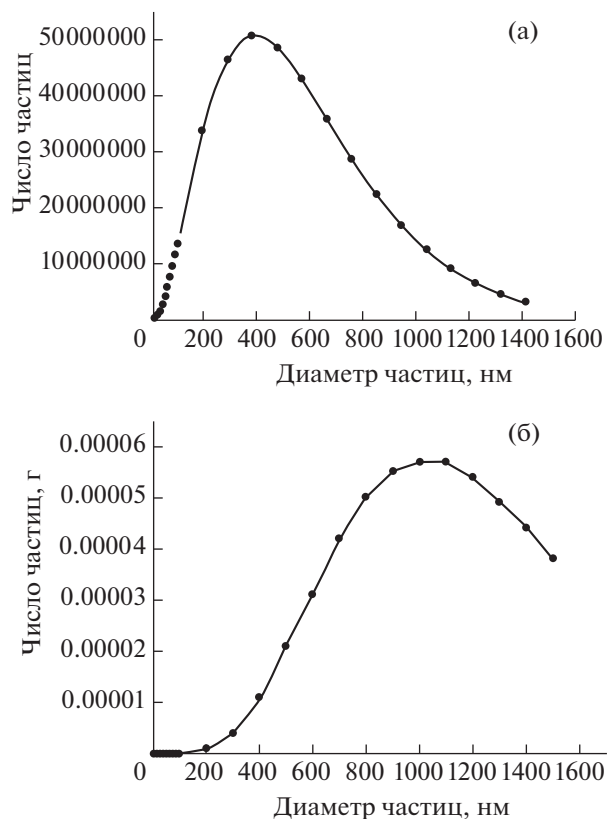


Рис. 4. Распределение по размерам дисперсной фазы числа частиц (а) и массы частиц (б);  $H_2O = 0.94\%$ .

Полученные результаты показывают, что предложенный способ построения аналитической функции распределения частиц дисперсной

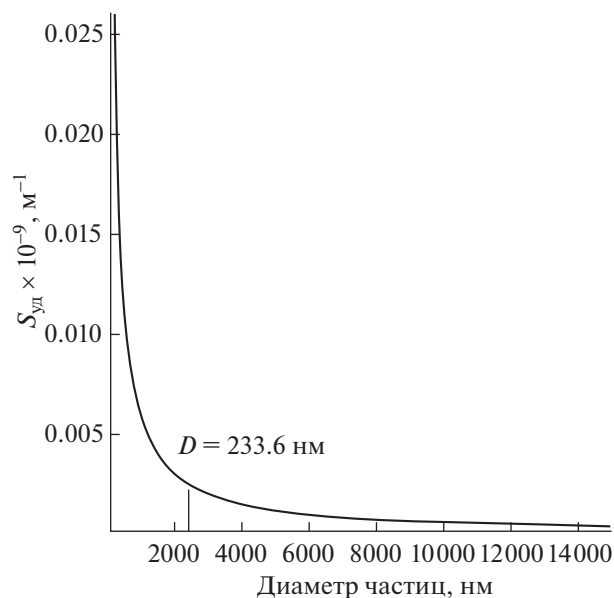


Рис. 5. Удельная поверхность (поверхность единицы объема),  $S_{уд}, м^{-1}$ , частиц по размерам.

**Таблица 2.** Общие характеристики частиц дисперсной фазы при  $\text{H}_2\text{O} = 0.94\%$  ( $A = 2.224 \cdot 10^3$ ,  $B = 0.004878$ ,  $C_0 = 0.06706$  г  $\text{MoO}_2/100$  г эмульсии,  $N_\Sigma = 3.8321 \cdot 10^{10}$ )

Диаметр частиц $D$ , нм	Число частиц, $N_D$ (формула 8)	Масса одной частицы $N_D$ , г (формула 5)	Число молекул $\text{MoO}_2$ в одной частице, $n$ (формула 9)	Масса всех частиц $m_\Sigma$ , г
0.397	349.844000	$2.119700 \cdot 10^{-22}$	1.000000	$7.415640 \cdot 10^{-20}$
1	2213.18000	$3.387680 \cdot 10^{-21}$	15.981900	$7.497550 \cdot 10^{-18}$
10	$2.118120 \cdot 10^5$	$3.387680 \cdot 10^{-18}$	15981.900	$7.175510 \cdot 10^{-13}$
20	$8.069100 \cdot 10^5$	$2.710150 \cdot 10^{-17}$	$1.278550 \cdot 10^5$	$2.186850 \cdot 10^{-11}$
30	$1.729110 \cdot 10^6$	$9.146750 \cdot 10^{-17}$	$4.315110 \cdot 10^5$	$1.581570 \cdot 10^{-10}$
40	$2.927620 \cdot 10^6$	$2.168120 \cdot 10^{-16}$	$1.022840 \cdot 10^6$	$6.347430 \cdot 10^{-10}$
50	$4.356630 \cdot 10^6$	$4.234600 \cdot 10^{-16}$	$1.997740 \cdot 10^6$	$1.844860 \cdot 10^{-9}$
60	$5.974860 \cdot 10^6$	$7.317400 \cdot 10^{-16}$	$3.452090 \cdot 10^6$	$4.372040 \cdot 10^{-9}$
70	$7.745270 \cdot 10^6$	$1.161980 \cdot 10^{-15}$	$5.481790 \cdot 10^6$	$8.999850 \cdot 10^{-9}$
80	$9.634640 \cdot 10^6$	$1.734500 \cdot 10^{-15}$	$8.182730 \cdot 10^6$	$1.671130 \cdot 10^{-8}$
90	$1.161330 \cdot 10^7$	$2.469620 \cdot 10^{-15}$	$1.165080 \cdot 10^7$	$2.868040 \cdot 10^{-8}$
100	$1.365480 \cdot 10^7$	$3.387680 \cdot 10^{-15}$	$1.598190 \cdot 10^7$	$4.625810 \cdot 10^{-8}$
200	$3.353490 \cdot 10^7$	$2.710150 \cdot 10^{-14}$	$1.278550 \cdot 10^8$	$9.088460 \cdot 10^{-7}$
300	$4.632660 \cdot 10^7$	$9.146750 \cdot 10^{-14}$	$4.315110 \cdot 10^8$	0.000004
400	$5.056590 \cdot 10^7$	$2.168120 \cdot 10^{-13}$	$1.022840 \cdot 10^9$	0.000011
500	$4.850990 \cdot 10^7$	$4.234600 \cdot 10^{-13}$	$1.997740 \cdot 10^9$	0.000021
600	$4.288880 \cdot 10^7$	$7.317400 \cdot 10^{-13}$	$3.452090 \cdot 10^9$	0.000031
700	$3.584180 \cdot 10^7$	$1.161980 \cdot 10^{-12}$	$5.481790 \cdot 10^9$	0.000042
800	$2.874250 \cdot 10^7$	$1.734500 \cdot 10^{-12}$	$8.182730 \cdot 10^9$	0.000050
900	$2.233460 \cdot 10^7$	$2.469620 \cdot 10^{-12}$	$1.165080 \cdot 10^{10}$	0.000055
1000	$1.692960 \cdot 10^7$	$3.387680 \cdot 10^{-12}$	$1.598190 \cdot 10^{10}$	0.000057
1100	$1.257720 \cdot 10^7$	$4.509000 \cdot 10^{-12}$	$2.127190 \cdot 10^{10}$	0.000057
1200	$9.189910 \cdot 10^6$	$5.853920 \cdot 10^{-12}$	$2.761670 \cdot 10^{10}$	0.000054
1300	$6.621940 \cdot 10^6$	$7.442730 \cdot 10^{-12}$	$3.511220 \cdot 10^{10}$	0.000049
1400	$4.715260 \cdot 10^6$	$9.295800 \cdot 10^{-12}$	$4.385430 \cdot 10^{10}$	0.000044
1500	$3.323420 \cdot 10^6$	$1.143340 \cdot 10^{-11}$	$5.393890 \cdot 10^{10}$	0.000038

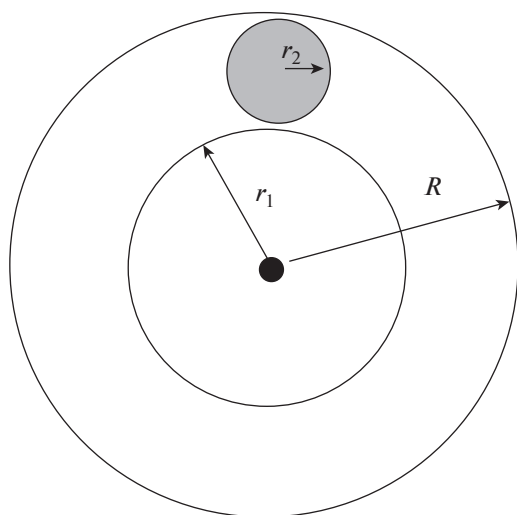


Рис. 6. Доля адсорбированных молекул в поверхностном слое.

фазы по размерам может быть успешно применен для моделирования их физико-химических характеристик.

В заключение отметим, что предложенный метод определения зависимости числа частиц от диаметра частиц дисперсной фазы, достоверность которой контролируется расчетом распределения по массам, может быть использован как дополнительный параметр, характеризующий физико-химические свойства дисперсной системы. Он применим для анализа и других аналогичных спектров, полученных по методу динамического светорассеяния (*DLS*). Результаты математиче-

ского моделирования могут быть использованы для исследования других свойств частиц дисперсной фазы, например для оценки динамической устойчивости дисперсной системы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bunin V.* Experimental measurement of the average size and the axial ratio of suspended particles by electrooptical technique. Abstracts ELOPTO 2010, Mainz, Germany, 2010. 79 p.
2. *Zakharov P., Scheffold F.* Light Scattering Reviews 4. Springer Praxis Books, 2009. 433 p.
3. *Redouane Borsali, Robert Pecora.* Soft Matter Characterization Springer, 2008. 1445 p.
4. *Chu B., Liu T.* // J. Nanoparticle Res. 2000. V. 2. P. 29.
5. *Зайденварг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И., Нехороший И.Х.* Производство и использование водородного топлива. М.: Академия горных наук, 2001. 172 с.
6. *Хаджиев С.Н.* // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3.
7. *Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Яковенко Т.В.* Закономерности формирования наноразмерных частиц катализатора в жидких средах // Тез. III Рос. конф. "Актуальные проблемы нефтехимии". 2009. С. 161.
8. *Кадиева М.Х., Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Гольмалиев А.М., Яковенко Т.В.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 1.