



УДК 66.011:546.824-31

А.С. Костин, Э.М. Кольцова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

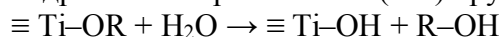
Mathematical model for sol-gel process of producing nanoparticles of titanium dioxide by alkoxy method was developed. The model allows to predict size of produced particles of titanium dioxide depending on parameters of system.

Разработана математическая модель золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана алкоксильным методом. Модель позволяет прогнозировать размер получаемых частиц диоксида титана в зависимости от параметров системы.

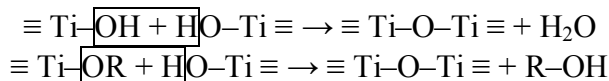
Золь – гель технология является одним из наиболее перспективных методов массового получения наночастиц диоксида титана. Этот метод не только не требует больших затрат, но и позволяет получать продукты особой чистоты, к тому же по сравнению с другими методами его коммерческое применение представляется наиболее эффективным. Золь – гель технология позволяет гибко регулировать условия проведения процесса, а значит, и размеры получаемых частиц.

В качестве модельной системы для исследования закономерностей золь – гель процессов был выбран алкоксильный метод получения наночастиц диоксида титана. Этот метод имеет то преимущество, что в процессе протекания реакции не образуются агрессивных продуктов, к тому же технология получения и глубокой очистки алкоксидов разработана в промышленном масштабе, что позволяет обеспечить нужную чистоту продуктов синтеза.

Алкоксиды титана состава $Ti-(OR)_4$ при контакте с водой легко вступают в реакцию гидролиза с образованием (ОН)-групп [1, 2]:



Когда количество воды недостаточно для полного гидролиза и конденсации, происходит межмолекулярная конденсация продуктов частичного гидролиза:



Для описания процесса целесообразно использовать статистическую модель, которая может содержать информацию как о размерах и составе частиц, так и о кинетике процесса их образования. Условно назовем “твердой фазой” все многообразие веществ, присутствующих в системе, которые в своем составе содержат атомы титана. Все частицы твердой фазы содержат структурные единицы четырех видов. Это атомы титана и кислорода, которые составляют основную часть твердой фазы, а также атомы водорода и алкильные группы, входящие в состав непрореагировавших (OR) и (OH) групп. Таким образом, состав и размер каждой частицы можно описать ко-



личеством этих структурных единиц. Функция распределения частиц имеет вид:

$$f(N_T, N_O, N_H, N_R) \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R \left[\frac{\text{частиц}}{\text{м}^3} \right].$$

Это число частиц в единице объема системы, которые состоят из N_T атомов титана, N_O атомов кислорода, N_H атомов водорода и N_R алкильных групп. Будем называть все множество таких частиц “фазой”.

При моделировании процесса было использовано предположение, что все виды реакций, протекающих в системе, можно разделить на три класса. Это гидролиз и поликонденсация по двум механизмам. Первый механизм представляет собой реакцию между (ОН) группой одной частицы и (OR) группой другой частицы. Реакция сопровождается выделением спирта и образованием перекрестной связи Ti–O–Ti. Вторым механизмом сопровождается выделением воды при реакции между двумя (ОН) группами и образованием перекрестной связи по той же схеме.

Для расчета изменения функции распределения частиц вычисляются функции прихода и ухода из фаз по трем механизмам.

Приход в фазу по механизму 1:

$$A_1^{\text{II}} = \int_1^{N_T^{\text{max}}} \int_4^{N_O^{\text{max}}} \int_0^{N_H^{\text{max}}} \int_0^{N_R^{\text{max}}} K_1 f(N_T^{\mu}, N_O^{\mu}, N_H^{\mu}, N_R^{\mu}) \cdot f(N_T - N_T^{\mu}, N_O - N_O^{\mu} + 1, N_H - N_H^{\mu} + 1, N_R - N_R^{\mu} + 1) dN_T^{\mu} dN_O^{\mu} dN_H^{\mu} dN_R^{\mu}$$

Уход из фазы по механизму 1:

$$A_1^{\text{V}} = \int_1^{N_T^{\text{max}}} \int_4^{N_O^{\text{max}}} \int_0^{N_H^{\text{max}}} \int_0^{N_R^{\text{max}}} K_1 f(N_T, N_O, N_H, N_R) \cdot f(N_T^{\mu}, N_O^{\mu}, N_H^{\mu}, N_R^{\mu}) \cdot dN_T^{\mu} dN_O^{\mu} dN_H^{\mu} dN_R^{\mu}$$

Зависимость константы скорости гидролиза от температуры выражается по уравнению Аррениуса следующим образом [3]

$$K_3 = 0.15 \cdot 10^6 \exp \left[\frac{-36.96 \cdot 10^3}{RT} \right]$$

и имеет значение $3,74 \cdot 10^{-2}$ л/моль*с при температуре 298 К.

Реакции поликонденсации рассматриваются как агрегация частиц различных размеров. Обобщенная зависимость для константы медленной агрегации имеет вид [4]:

$$K_m = 8\pi D a_k \frac{kT}{U_1(h_*)} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_1^0 (kT)^2}{\nu_1 U_1(h_*)},$$

где $D = \frac{kT\rho_1^0}{6\pi\nu_1 a_k}$ – коэффициент диффузии.

Здесь h_* – расстояние от поверхности частицы, на котором потенциальная кривая имеет максимум, a_k – размер частицы. Потенциал взаимодей-



ствия частиц между собой выражается по теории ДЛФО как сумма силы электростатического отталкивания и молекулярного притяжения $U_1(h) = U_e + U_m$, где составляющие выражаются [5]:

$$U_m = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a_1a_2}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h} + \frac{2a_1a_2}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h + 2a_1a_2} + \ln \frac{h^2 + 2a_1h + 2a_2h}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h + 2a_1a_2} \right)$$

$$U_e = \frac{8(kT)^2 \varepsilon \varepsilon_0 \cdot a \exp(-kh)}{e^2 z^2} \left[\frac{\exp\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) + 1} \right]^2$$

В результате вычисления строится график функции распределения частиц по размерам (рис.1).

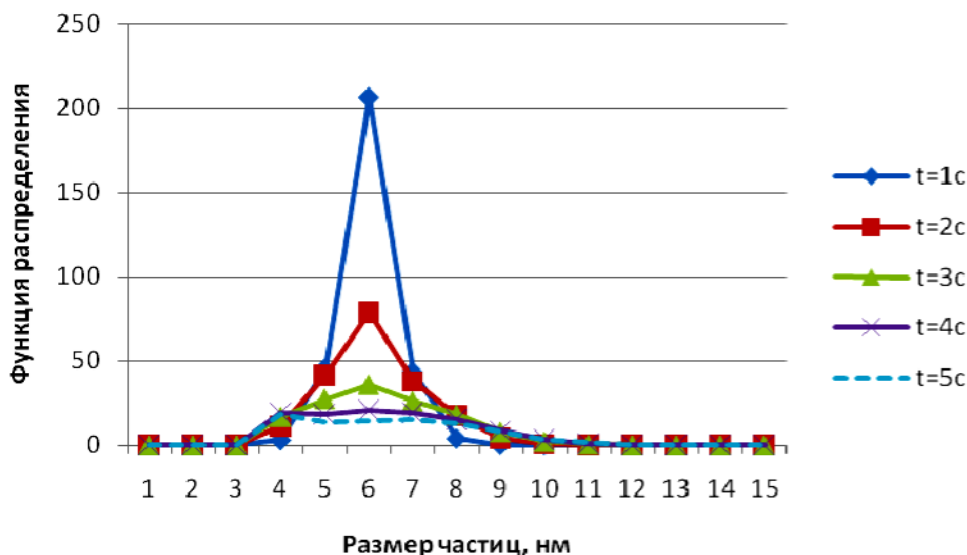


Рис. 1. Функция распределения по размерам

В результате вычислительного эксперимента находятся значения параметров, при которых достигается оптимальный размер частиц диоксида титана.

Работа выполнена в рамках проекта № 2.1.1/10057 аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)”

Библиографические ссылки

1. Шалумов, Б.З. Физико-химические основы синтеза и технология металл-силоксановых композиций на основе тетраэтоксисилана. Дисс...на соискание степени ...доктора химических наук / Б.З. Шалумов. М., 1985.



2. Штрамбранд, Ю.М. Исследование и разработка процесса получения дисперсного диоксида титана особой чистоты. Дисс... на соискание степени кандидата химических наук / Ю.М. Штрамбранд. М., 1982.
3. Бессарабов, А.М. Исследование процесса гидролитической соконденсации тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана/ А.М. Бессарабов// ЖПХ, 1987. № 3.
4. Кафаров, В.В. Системный анализ процессов химической технологии: процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы/ В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов, Э.М. Кольцова. М.: Наука, 1983.
5. Зонтаг, Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем/ Г. Зонтаг, К. Штрэнге Л.: Химия, 1972.

УДК 502.55.001.18

Л.А. Запасная, Т.В. Савицкая

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ИСТОЧНИКАМИ ВЫБРОСОВ ОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

In this paper the comparative analyze of atmospheric air pollution models is presented. The main theoretical principles of atmospheric air pollution modeling methods used in Russian Federation are viewed. With using the software product TOXI+Risk the atmospheric air pollution by two stationary sources and emergency discharge of ammonia are modeled.

Приводится сравнительный анализ моделей прогнозирования загрязнений атмосферного воздуха постоянно действующими источниками выбросов опасных веществ и в результате аварии с разгерметизацией оборудования. Проведен сравнительный анализ теоретических положений отечественных методик, предназначенных для прогнозирования загрязнения атмосферного воздуха, рассмотрены основные их возможности, достоинства и недостатки. С использованием программного комплекса ТОКСИ+^{Risk} проведено моделирование загрязнения воздуха в результате аварии с выбросом аммиака и двух постоянно действующих источников загрязнения, расположенных на территории промышленного предприятия.

К настоящему времени сложились три основных подхода для количественного описания процесса рассеяния выброса в атмосфере [1]:

- гауссовские модели рассеяния, называемые также дисперсионными моделями;
- модели рассеяния, базирующиеся на интегральных законах сохранения либо в облаке в целом (залповый выброс), либо в поперечном сечении облака (продолжительный выброс) – модель рассеяния «тяжелого газа»;