

Изследване посредством статистически методи условията на формиране на карбонатни наноразмерни частици

Адриана Георгиева, Краси Панайотова, Желчо Стефанов, Богдан Богданов

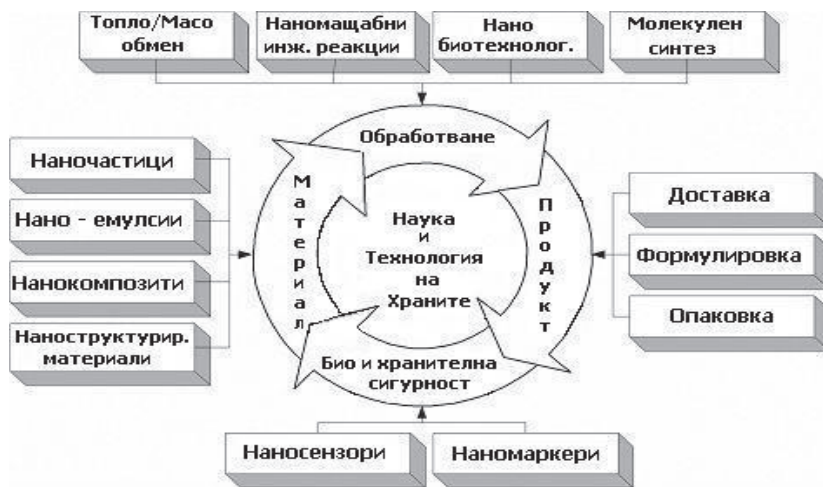
Investigation using statistical methods conditions of forming the carbonate nanosized particles: An attempt by a statistical method to explore the formation of carbonated nanostructures in microemulsion conditions. Analyzed is the formation of several particles in an emulsion drop model system for water / oil emulsion ($\text{Ca}(\text{OH})_2/n\text{-heksan/Aerozol-OT}$). It is composed mathematical model for the analysis of the complex interaction between the different mechanisms, such as the synthesis and degradation of the emulsion droplets flow of chemical reaction forming nucleation and growth of the particles during crystallization conditions in the microemulsion.

Key words: Carbonate nanoparticles, Microemulsions, Mathematical model, Monte-Carlo simulation.

ВЪВЕДЕНИЕ

Нанотехнологията е интердисциплинарна област, обединяваща в себе си неорганичната и органична химия с физиката, биологията и материалознанието. Нанотехнологиите представляват една от най-модерните и бурно развиващи се области на науката и практиката в цял свят. Те са с фундаментално значение в съвременната химическа индустрия и изучаването на техните закономерности е основен проблем с цел на тяхното оптимално проектиране и управление.

През последните години тласък в развитието на нанохимията и нанотехнологиите дадоха безспорно доказаните нови свойства на наноматериалите, изградени от различни наночастици (домени, кристали, зърна, пори, мицели и др.), както и разнообразните области за тяхното приложение в техниката и бита. Разработени бяха и нови, нетрадиционни методи за синтез и обработка на наноструктури (Фиг. 1) [1+4].



Фиг.1. Нанотехнология – нови процеси и методи за получаване на наноструктури и наноматериали

Наред със световната тенденция и у нас се наблюдава подем на научните търсения и разработки в сферата на нанотехнологиите. Експоненциално е нараснал броят на публикациите, патентите и проектите, свързани с наноструктурите.

Научно-изследователската работа на авторския колектив е посветена на важна, актуална и интересна в научно отношение област на съвременното материалознание, а именно получаването на карбонатни наноструктури в условията на обратна микроемулсионна система. Провеждани са приоритетни изследвания и са получени нови данни за важни физико-химични, морфологични и структурни характеристики на карбонатни наночастици и наноматериали [2+4].

За получаването на по-достоверна информация относно механизма на формиране на наноструктурите и изследвания процес е необходимо да се формулират достатъчен брой хипотези, да се изведат съответстващите им аналитични модели и да се проведе тяхната дискриминация с използването на химически, физикохимически и статистически методи.

Във връзка с горе казаното, целта на настоящата работа е посредством статистически методи да се изследват условията на формиране в обратна микроемулсионна система на карбонатни наноразмерни частици.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Утаяването е процес, при който твърда фаза се образува в резултат на химическа реакция на два или повече компонента, съдържащи се в течната фаза [1].
Пример: $A(L) + B(L) \rightarrow C(S)$.

По правило при обикновената кристализация разтворимостта на веществата е голяма и фазовия преход протича при условия, близки до равновесните, т.е. $S = 1 - 2$ ($S = c/c_s$). Тук кристалите, които се образуват са малко на брой и с големи размери. При класическите утаечни реакции, разтворимостта на утаечните продукти обикновено е много малка и процеса на кристализация протича при големи пресищания, т.е. $S = 100 - 10\,000$. В този случай се образуват голям брой малки частици [1,3].

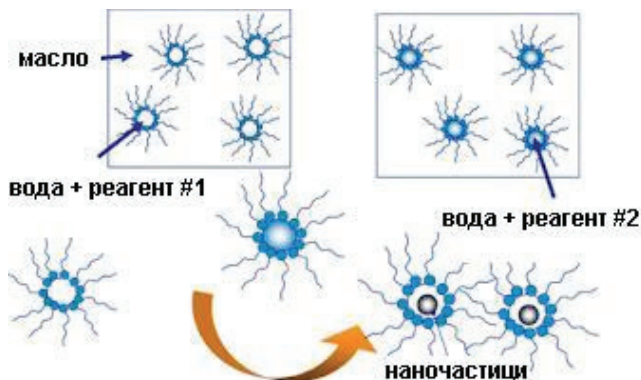
Процесите, които протичат при утаечните реакции, могат да се опишат така: Първо посредством химична реакция се образува труднорастворимо съединение. Неговата концентрация започва да нараства и преминава границата на разтворимост. Когато се достигне до т.нар. критично пресищане, започват да се образуват първите кристали. Наред с образуването на първите зародиши, започва и техният растеж, което води до намаление на концентрацията на веществото в разтвора. След като последната спадне под критичното пресищане, образуването на кристали спира и по-нататъшното намаление на концентрацията се дължи само на нарастването на кристалите.

Обикновено се приема, че скоростта на нарастване на кристалите е пропорционална на пресищането. Експериментално е установено обаче, че скоростта на растеж, при еднакво друго пресищане е функция от размера на частиците. Т.е. частици с различна големина растат с различна скорост при еднакво пресищане. Също така по опитен път е определено, че при еднакви други условия (концентрация на разтвора, размер на кристалите и др.), кристалите нарастват с различна скорост. Растежът на частиците при кристализация и утаяване могат да бъдат описани посредством два основни механизма - масов транспорт чрез дифузия или конвекция от основния разтвор на кристали/частици и взаимодействия на повърхност [1].

Механизмите на частните процеси при утаечните реакции като образуване и нарастване на зародишите са доста сложни и не добре изучени и често в практиката за тяхното описание се налага използването на емпирични зависимости.

Микроемулсионна система, методика на експеримента за синтез на карбонатни наноструктури и апаратурно оформление

Вода/масло (W/O) микроемулсията може да се разглежда като специален „микрореактор“, позволяващ: реализиране на химични реакции; синтез на различни по природа наноструктури и контролиране параметрите на синтеза (Фиг. 2), като формата на микрореактора зависи от конкретните реакционни условия [2÷4].



Фиг. 2. Схематично представяне на водните капки от вода/масло микроемулсионна система като „нанореактор“, позволяващ формирането на наноструктури

Синтезът на карбонатни наночастици е осъществен в лабораторна инсталация, включваща периодично действащ реактор с разбъркване, доближаващ се до реактор с идеално смесване [2].

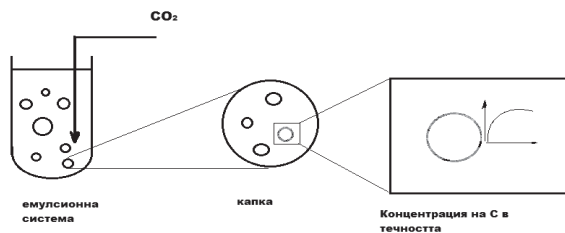
Последователността на операциите за получаване на ултрафини частици в микроемулсионни условия по използваната методика и реакционните параметри схематично са представени и описани по-рано от нас [4].

Разработена е технология за синтез на карбонатни наноразмерни частици в обратна микроемулсионна система представлява незамяряваща природата технология, която използва много малко суровини и позволява получаването на структури с възпроизводимо разпределение на частиците по размер (контролиране на структурите в наноразмерната скала) [2÷4].

2. Симулация на формирането на карбонатни наноразмерни частици чрез химична реакция в емулсионните капки (много частици в една микроемулсионна капка)

Изследваната моделна система е вода/масло микроемулсия ($\text{Ca}(\text{OH})_2/n$ -хексан/Аерозол-ОТ).

Схематично образуването на наночастици в една емулсионна капка е показан на Фиг. 3.



Фиг. 3. Механизъм на образуване на наноструктури в емулсионните капки

2.1. Провеждане на компютърен експеримент с метода Monte Carlo

Под симулация най-общо се разбира провеждане на компютърни експерименти с математически модели на сложни системи от реалния свят. Тъй като компютърният експеримент се извършва с модел на системата, а не със самата система, симулацията е мощно средство за изследване на системи, с които не е възможно или е неефективно да се проведат реални експерименти. Чрез симулацията се цели да се разкрият свойствата и закономерностите на изучаваната система, да се направят обобщения, изводи и предвиждания, да се решат практически задачи [5].

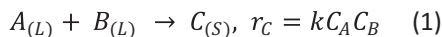
За провеждане на симулация със стохастични модели най-често се използва методът **Monte Carlo**. Това е универсален метод за симулация, който намира приложение в различни области на научните изследвания и в практиката.

Провеждането на компютърен експеримент с метода Monte Carlo обикновено преминава през следните етапи:

- Съставяне на математически модел, в който се определя връзката между входните величини (фактори) и резултатите във вид на математическо уравнение или неравенство;
- Задаване на закон за разпределение на вероятностите за тези променливи на модела, чиито стойности не е възможно да се определят точно – така наречените "несигурни" променливи. Това е ключов момент в разработването на стохастичния модел, тъй като изборът на закон за разпределение определя "поведението" на тези променливи в процеса на симулацията, а оттук и влиянието им върху крайните резултати;
- Провеждане на компютърен експеримент, при който по случаен начин се генерират стойности на случайните променливи на модела според избраните закони за разпределение на вероятностите и изчисляване на резултатите за това множество от стойности. Тази стъпка се повтаря определен брой пъти – обикновено се провеждат няколко хиляди опита и по този начин се получава извадка от възможните сценарии на бъдещото поведение на случайните величини на модела. Методът Monte Carlo всъщност представлява извадков метод;
- Пресмятане на основни числови характеристики на входящите величини и получените резултати и анализ на резултатите, включително и статистически

анализ (формулиране на хипотези за вероятностното разпределение на резултатите), анализ на риска и т.н.

2.2. Кинетика на формирането на карбонатни наноструктури в обратна микроемулсионна система (масов баланс):



Предполага се, че образуваните твърди частици са с размер $r_1, r_2, r_3 \dots \dots \dots r_v$:

$$\frac{dC_C}{dt} = r_C - \gamma G \sum_{i=1}^v r_i^2 \quad (2)$$

Материалният баланс на реактора за синтез на наноструктури може да се представи посредством уравнението:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\partial [G\eta]}{\partial r} = 0 \quad (3),$$

с гранични условия - $\eta(0, r) = 0$ и $G\eta(t, 0) = B^0$

η – относително тегло, по./m³;

G – скорост на нарастване на частиците, m/s;

t - време, s;

r – размер на частицата, m.

Прилагайки трансформация на уравнение (3), можем да запишем:

$$m_j \equiv \int_0^{\infty} r^j \eta(r, t) dr, \quad j = 0, 1, 2 \dots \dots \dots \quad (4)$$

При първи порядък на уравнение (3):

$$\int_0^{\infty} r^j \frac{\partial \eta}{\partial t} dr = \frac{d}{dt} \int_0^{\infty} r^j \eta(r, t) dr = \frac{dm_j}{dt} \quad (5)$$

При втори порядък на уравнение (3) получаваме:

$$\int_0^{\infty} r^j \frac{\partial G\eta}{\partial t} dr = G \int_0^{\infty} r^j \frac{\partial \eta(r, t)}{\partial t} dr = G \left([r^j \eta]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} j r^{j-1} \eta dr \right) = -0^j B^0 - j G m_{j-1} \quad (6)$$

В резултат от направеното преобразуване на уравнение (3) можем да запишем:

$$\frac{dm_j}{dt} = 0^j B^0 + j G m_{j-1} \quad j = 1, 2, \dots \dots \quad (7)$$

Уравнение (2) може да бъде предствено и по следния начин:

$$\frac{dc_c}{dt} = r_c - \gamma G \int_0^\infty r_i^2 \eta dr \quad (8)$$

$$\frac{dc_c}{dt} = r_c - \gamma m_2 G \quad (9)$$

Като краен резултат се получава математетичен модел съставен от следните диференциални и алгебрични уравнения:

$$\frac{dm_0}{dt} = B^0; \quad \frac{dm_1}{dt} = m_0 G$$

$$\frac{dm_2}{dt} = 2m_1 G; \quad \frac{dc_A}{dt} = -r_c$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -r_c; \quad \frac{dc_c}{dt} = r_c - \gamma G m_2, \text{ в които:}$$

m_0 - брой частици;

m_1 - специфична дължина;

m_2 - специфична повърност.

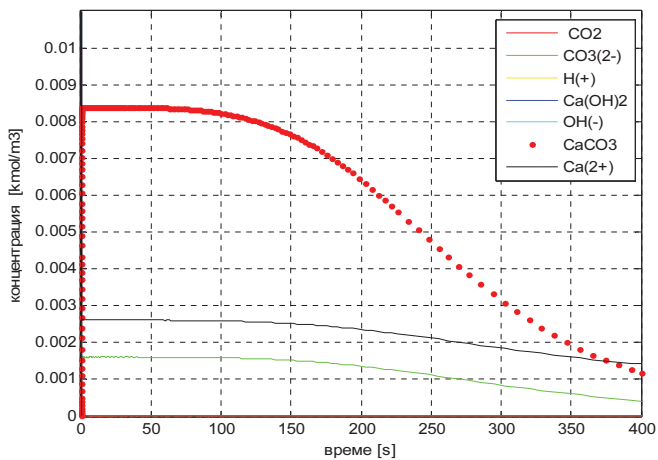
$$r_c = k c_A c_B$$

$$B^0 = k_B (c_C^L - c_C^{sat})^b$$

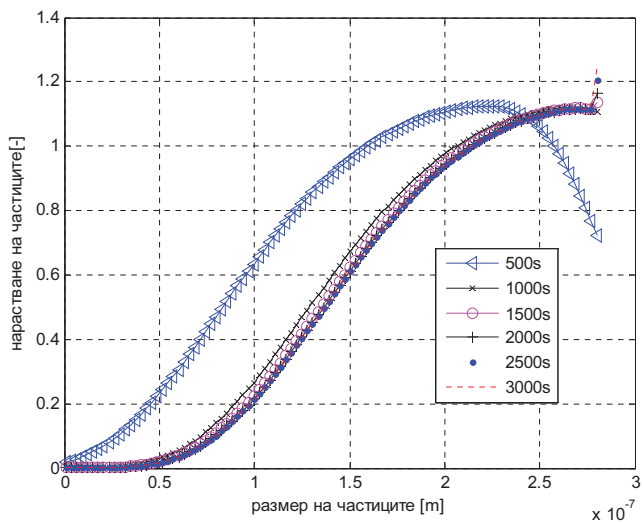
$$G = k_G (c_C^L - c_C^{sat})^g$$

Получените резултати от проведените симулативни процедури са представени графично на следващите фигури.

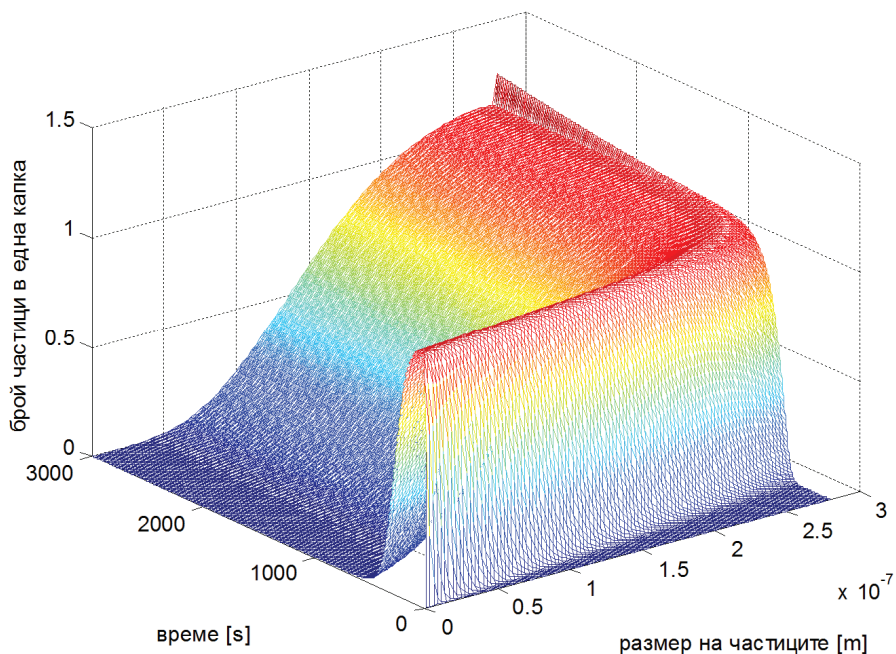
Разпределението на концентрацията на реагентите с течение на времето при формирането на карбонатни наноструктури чрез химична реакция в микроемулсионни условия е представена ни Фиг. 4.



Фиг.4. Разпределение на концентрацията на реагентите с времето на протичане на химичната реакция



Фиг.5. Нарастване на частиците спрямо техния размер



Фиг.6. Нарастване броя на наноструктурите като функция от времето и размера на частиците

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Направен е опит посредством статистически метод да се изследва формирането на карбонатни наноструктури в микроемулсионни условия. Анализирано е образуването на няколко частици в една емулсионна капка за моделната система вода/масло микроемулсия ($\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{n-хексан}/\text{Аерозол-ОТ}$). Съставен е математичен модел за анализ на сложното взаимодействие между различните механизми, като синтез и разпад на емулсионни капчици, протичане на химична реакция, формиране на зародиши и растеж на частици по време на кристализацията в микроемулсионни условия. Комбинацията на масов баланс и кинетични подходи създава математически модел, който може да бъде решен числено само за няколко минути. Съответния опростен математически модел, базиран на масови баланси, качествено потвърждава наблюдаваните по-рано промени в размера на наноструктурите. Получените резултати от проведената симулация са интерпретирани и графично.

Провеждането на симулативни процедури на такива моделни системи ще осигури по-доброто познаване на процеса кристализация като цяло и ще спомогне за по-задълбоченото разбиране на протичащите междинни явления.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Voigt, A., D. Adityawarman, K. Sundmacher. Size and distribution prediction for nanoparticles produced by microemulsion precipitation: A Monte Carlo simulation study. *Nanotechnology*, 2005, 16, 429-434.

[2] Slavova, A., Chr. Karagyozev, J. Ulrich, B. Bogdanov. Synthesis of Nano-sized Nickel Particles in Reverse Microemulsion System, and Their Use for Preparation of Partially Nano-structured Catalyst Systems. *International Review of Chemical Engineering*, 2009, 1/4, 324-328.

[3] Georgieva, A., Chr. Karagyozev, J. Ulrich, B. Bogdanov, Y. Denev. Nano-sized BaCO₃ particles - a study the effects of the physico - chemical conditions on the synthesis in a water in oil microemulsion systems. *Asian Chemistry letters*, 2010, 14/2, 141-148.

[4] Георгиева, А., Б. Богданов. Разработване на методика за получаване на карбонатни наноразмерни частици в обратна микроемулсионна система, "Химични, биохимични технологии и опазване на околната среда, Сборник доклади, Школа 10.11 – 12. 11. 2011г. Бургас, 1-5.

[5] <http://teststat.hit.bg/file9.html>

За контакти:

Гл. Ас. д-р Адриана Георгиева, У-тет „Проф. д-р Асен Златаров“ – гр. Бургас, Факултет по технически науки, Катедра „Химично инженерство“, тел.: 0885640164, e-mail: adrianaslavova@yahoo.com;

Ас. д-р Краси Панайотова, У-тет „Проф. д-р Асен Златаров“ – гр. Бургас, Факултет по технически науки, Катедра „Химично инженерство“, тел.: 0885617961, e-mail: kraasi2502@yahoo.com;

Докладът е рецензиран