Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. М. Штеренберг, Макрокинетика коагуляции субмикронных частиц в объеме тлеющего разряда, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2001, выпуск 12, 124–126

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu71>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.85.7.115

26 апреля 2023 г., 10:18:15

МАКРОКИНЕТИКА КОАГУЛЯЦИИ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ В ОБЪЕМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Разработаны методы моделирования кинетики процессов коагуляции частиц дисперсной фазы в объеме тлеющих разрядов, основанные на решении систем кинетических нелинейных дифференциальных уравнений Смолуховского с заменой спектра масс коагулирующих частиц на спектр с более высокой дискретностью. Проведены расчеты ряда модельных систем с полидисперсными источниками первичных частиц.

При плазмохимической полимеризации первичные макрочастицы субмикронных размеров появляются в результате сложных многостадийных превращений исходных молекул. До настоящего времени не существует единого мнения о механизме формирования порошкообразных частиц в объеме разряда, хотя из-за многообразия применяемых мономеров и условий полимеризации их возможно действительно существует несколько типов [1,2]. Тем не менее очевидно, что в результате многочисленных сложных реакций с участием ионов, радикалов и возбужденных частиц получаются макромолекулы различных размеров и первичные частицы могут иметь достаточно большой разброс по размерам и массе. Важно определить влияние данного фактора на вид счетных распределений и кинетику роста макрочастиц.

Разработанные методы моделирования кинетики процессов коагуляции частиц дисперсной фазы в объеме тлеющих разрядов [3-6], основанные на решении систем кинетических нелинейных дифференциальных уравнений Смолуховского с заменой спектра масс коагулирующих частиц на спектр с более высокой дискретностью позволяют рассчитать скорости процессов коагуляции. В данной работе используются методы, основанный на схеме Розински - Сноу, и на схеме, предложенной Сутугиным и Лушниковым [7].

Рассмотрим результаты расчетов для режимов полимеризации, когда скорость производ-

Р и с. 1. Функции распределения макрочастиц по размерам на 100 с от начала разряда

ва суммарной полимерной массы в единицу времени постоянна, но имеется либо источник первичного макромономера, либо два источника - макромономера и макродимера. Для уменьшения факторов, влияющих на процессы формирования макрочастиц, рассмотрим вначале вид функции счетного распределения в проточном реакторе, при постоянной скорости генерации первичных частиц. На рис.1. представлены функции распределения макрочастиц по размерам на 100 с от момента зажигания разряда. Начальная скорость генерации первичных частиц $I_1 = 5 \times 10^7 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ (кривая 1); $I_1 = 3,5 \times 10^7 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $I_2 = 7,5 \times 10^6 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ (2); $I_1 = 2,5 \times 10^7 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $I_2 = 1,25 \times 10^6 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ (3). Коэффициенты $F = 1 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $K = 0,5 \text{ с}^{-1}$, а в таблице даны значения концентраций крупных макрочастиц для тех же условий на 200 с от начала полимеризации (соответственно столбцы 1-3). Из полученных результатов следует, что квазистационарные концентрации частиц малых размеров мало за-

висят от типа источника первичных частиц и в основном влияют на правое крыло счетного распределения, в том числе и в течение всего процесса его формирования. Указанная закономерность отражается на форме концентрационных кинетических кривых промежуточных частиц всех размеров.

Концентрации крупных макрочастиц на 200 с от начала полимеризации

	Концентрация макрочастиц, см ⁻³		
Масса	1	2	3
1024 m ₀	7,9483207328E+05	7,6787802236E+05	7,5705154610E+05
2048 m ₀	4,7495914882E+05	4,4813266513E+05	4,3723158510E+05
4096 m ₀	2,3209167454E+05	2,0780400497E+05	1,9748833175E+05
8192 m ₀	7,4482913603E+04	6,1023136264E+04	5,5614543820E+04
16384 m ₀	1,1320453669E+04	7,9581282785E+03	6,7475685859E+03
32768 m ₀	4,8993599385E+02	2,6960137860E+02	2,0389997421E+02

Р и с. 2. Кинетические кривые изменения концентрации групп частиц с средними массами в 1024 (диаметром в 10,08) раз больше первичной. Источник первого типа - кривые 1 и 3, второго типа - 4, третьего типа - 2 и 5

Р и с. 3. Кинетические кривые изменения концентрации групп частиц с средними массами в 4096 (диаметром в 16) раз больше первичной. Источник первого типа - кривая 1, второго типа - 2, третьего типа - 3

На рис.2 представлены кинетические кривые изменения концентрации групп частиц со средними массами в 1024 (диаметром в 10,08) раз больше первичной в замкнутом реакторе при одинаковой начальной скорости генерации полимерной массы и уменьшении ее до нуля по линейному закону за время 250 с. Коэффициент $F = 1 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Коэффициенты ухода $K = 0,01 \text{ с}^{-1}$ (кривые 1 и 2), $K = 0,05 \text{ с}^{-1}$ (3,4,5).

Рассматривались источники трех типов.

1) Один источник монодисперсных первичных частиц. Начальная скорость генерации первичных частиц $I_1 = 5 \times 10^7 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\Delta I_1 / \Delta t = -2 \times 10^5 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-2}$.

2) Два источника первичных частиц. Источник макромономеров с начальной скоростью их генерации $I_1 = 3,5 \times 10^7 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\Delta I_1 / \Delta t = -1,4 \times 10^5 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-2}$; источник макродимеров с начальной скоростью их генерации $I_2 = 7,5 \times 10^6 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$; $\Delta I_2 / \Delta t = -3 \times 10^4 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-2}$.

3) Два источника первичных частиц. Источник макромономеров с начальной скоростью их генерации $I_1 = 2,5 \times 10^7 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\Delta I_1 / \Delta t = -1 \times 10^5 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-2}$; источник макродимеров с начальной

скоростью их генерации $I_2 = 1,25 \times 10^6 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\Delta I_2 / \Delta t = -5 \times 10^3 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-2}$.

Р и с . 4. Кинетические кривые изменения концентрации групп частиц с средними массами в 4096 (диаметром в 16, кривые 1 и 2) и 8192 (диаметром в 20,16, кривые 3 и 4) раз больше первичной. Источник первого типа (кривые 1 и 3); третьего типа (2 и 4)

Для частиц такого же размера и в два раза более тяжелых для источников первого и третьего типа. Коэффициент, определяющий скорость стока $K = 0,01 \text{ с}^{-1}$ в 5 раз меньше, чем в случае, представленном на рис.3. Следовательно, влияние разброса размеров и массы первичных частиц в диапазоне $(1-2)m_0$ и $(1-1,26)R_0$ сказывается только на формировании дальнего крыла счетного распределения, и тем сильнее, чем выше скорость стока частиц в процессе полимеризации.

Таким образом на основе экспериментального материала по макрокинетике эволюции дисперсной фазы и процессам синтеза в разряде с помощью применения методов кинетической теории коагуляции в условиях тлеющих разрядов проведено решение ряда модельных задач, дающих феноменологическое представление об одной из стадий рассматриваемого процесса. Это позволило оценить скорости роста макрочастиц и найти их функции распределения по размерам в процессе коагуляции при различных параметрах газоразрядного синтеза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.
2. Wrobel A.M., Kryszewski M., Gazicki M. Oligomeric Products in Plasma Polymerized Organosilicones // J. Macromol. Sci. : Chemistry. 1983. V.A20. № 5-6. С. 583-618.
3. Штеренберг А.М. Моделирование кинетики коагуляции полимерных субмикронных частиц в тлеющих разрядах // Химия высоких энергий. 1999. Т.33. № 4. С. 302-307.
4. Штеренберг А.М., Потанов В.К. Макрокинетика формирования дисперсной фазы в газоразрядных системах. Самара: СамГТУ. 1997. 192 с.
5. Штеренберг А.М. Макрокинетика формирования дисперсной фазы в объеме газоразрядных систем. Дисс. ... докт.физ.-мат.наук: 01.04.17 - Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва. М. 1997. 278с.
6. Штеренберг А.М. Моделирование процессов коагуляции полимерных субмикронных частиц в тлеющих разрядах // Вестник СамГТУ. Серия: Физико – математические науки. Самара: СамГТУ. 1998. Вып. 6. С. 55-65.
7. Сутугин А.Г., Лушников А.А. О моделировании коагуляции высокодисперсных аэрозолей //ТОХТ. 1975. №2. С. 210 – 218.