

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

***МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ***

**выпуск 10**

**ТВЕРЬ 2018**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:  
[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018  
© Тверской государственной  
университет, 2018

УДК 536.413:541.182

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПЫЛЕВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ

А.Ю. Атаева, Г.И. Свердлик, Д.А. Камболов, А.Р. Атаев  
ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
(государственный технологический университет)»  
362021, РСО-Алания, Владикавказ, ул. Николаева, 44  
angelaak@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.044

**Аннотация:** В работе методом аналитического дискового центрифугирования с рентгеновской детекцией изучено дифференциальное и интегральное распределение частиц доломитовой муки и возгонов вельц-печей цинкового производства по размерам. Рассмотрены результаты измерений для крупных частиц в режиме естественной седиментации  $G$  и для мелких частиц, включая наночастицы, в режиме центрифугирования  $X$ .

*Ключевые слова:* гранулометрический анализ, седиментационный режим, режим центрифугирования, базис взвешивания, наночастицы, принцип детекции.

### 1. Введение

Гранулометрический анализ является одним из необходимых инструментов для определения точных результатов размеров частиц порошков, суспензий и др. Промышленная инфраструктура ежегодно увеличивает газопылевые выбросы в атмосферу, в составе которых имеются опасные радиоактивные вещества, частицы серы, золы, азота, содержащие наночастицы [1], и ультрадисперсные материалы все больше встречаются в нашей жизни. Большинство наночастиц, при правильном улавливании, может быть использовано вторично, а также наночастицы могут нести в себе опасность, так как уменьшенные размеры наночастиц не подчиняются классическим законам физики. Определение размеров частиц необходимо для их изучения.

Существует большое разнообразие анализов размеров частиц, имеющих свои преимущества и недостатки. Для крупных частиц ( $>100$  мкм) применяется ситовой анализ, осуществляемый за счет подбора сит с необходимыми размерами отверстий. Для частиц размерами до 1–8 мкм [2] используются просеивающая электронная микроскопия и статическое светорассеяние. При наличии в порошках наночастиц применяются следующие методы: сканирующая электронная микроскопия, рентгенография, нейтрография, низкотемпературная адсорбция, динамическое светорассеяние и другие. Практически все они определяют небольшой диапазон размера частиц в пределах 20 ÷ 80 нм. Часть методов – лазерная дифракция и динамическое светорассеяние из-за физических ограничений не выполняют надежного измерения мелких частиц.

В СКГМИ (ГТУ) для исследования размеров частиц порошкообразных материалов используется прибор Brookhaven BI-XDC, в котором сочетаются два метода определения размеров частиц: гравитационное осаждение (седиментация) и центрифугирование с диапазоном размеров частиц от 0,01 до 100 мкм.

Для гранулометрического анализа в качестве исследуемого материала была выбрана доломитовая мука, которая производится ОАО «Кавдоломит», базирующимся на Боснинском месторождении, расположенным в горной части Дарьяльского ущелья на территории Республики Северная Осетия – Алания, и считающимся одним из самых лучших и крупных в Европе (~250 млн. тонн). Доломитовая мука широко применяется в народном хозяйстве:

- как удобрение в сельском хозяйстве, при внесении которого микроэлементы подаются в легко усваиваемой форме,
- как кальцийсодержащая добавка к кормам птиц и животных,
- как средство в борьбе с насекомыми,
- в качестве добавки в асфальтобетонные смеси,
- в процессе создания электровакуумного стекла.

Исходя из вышесказанного, качественный анализ доломитовой муки является важным составляющим для правильной оценки содержащихся в ней элементов и примесей, и сказывается на применимости муки в тех или иных отраслях промышленного производства. Ранее нами выполнялся элементный анализ доломитовой муки на аппарате ARL ADXP-2353. Из Таблицы 1 видно, что в составе исследуемой нами доломитовой муки не содержится мышьяк, т.е. она нетоксична.

Таблица 1. Элементный анализ доломитовой муки

Элемент	Массовая доля, %	Стандартная ошибка, %
<i>Ca</i>	93,22	0,13
<i>Mg</i>	4,45	0,10
<i>Si</i>	0,737	0,037
<i>Fe</i>	0,635	0,032
<i>Al</i>	0,445	0,022
<i>K</i>	0,109	0,005
<i>Zn</i>	0,0853	0,0043
<i>S</i>	0,0217	0,0011
<i>Cl</i>	0,0108	0,0012
<i>P</i>	0,0093	0,0008
<i>Pb</i>	0,0059	0,0024
<i>Ni</i>	0,0054	0,0020

## 2. Методика эксперимента

Методика измерений основана на центрифугировании [3], которое

разделяется на два типа: фильтрацию и центробежное осаждение, и седиментации. Методика центрифугирования зависит от нескольких факторов, которые классифицируются на две группы. Одни факторы определяются физико-химическими свойствами, которые разделяются удельным сопротивлением осадка, разностью плотностей фаз, гранулометрическим составом твердой фазы, вязкостью жидкой фазы. Другие факторы, оказывающие наибольшее влияние на фильтрацию и центробежное осаждение, определяются конструкцией, частотой вращения ротора, полем скоростей и гидродинамикой [4, 5].

Используемые в приборе Brookhaven BI-XDC седиментационные методы с применением рентгеновского принципа детекции, не требующего коррекции на оптические свойства материала частиц, позволяют проводить измерения субмикронных порошков менее 10 нм с примесью крупной фракции, так как поглощение рентгеновского излучения пропорционально массе материала в исследуемой области раствора.

Для проведения измерения анализатор включается за 40–50 минут, для стабилизации и прогрева электронных компонентов. Для точности процедуры измерение выполняется с дистиллированной водой на 20% растворе сахарозы, которая заливается в диск. Выбирался режим, устанавливались параметры образца, время, скорость вращения диска и измерялась верхняя базовая линия. Пластиковым шприцом с гибким шлангом отбирается образец из диска.

После взвешивания порции доломитовой муки массой 0,5 г на лабораторных весах ЛВ СП.005.048 РЭ приготавливается суспензия из доломитовой муки с сахарозой, для предотвращения нежелательной агрегации. В течение 3–5 минут полученная суспензия диспергируется в ультразвуковой ванне и заливается в диск для измерения нижней базовой линии поглощения гомогенной суспензией частиц. Запускается процедура измерения седиментационной кривой после прекращения перемешивания образца.

Полагается, что поглощение рентгеновского излучения для гомогенной суспензии пропорционально ее массовой концентрации в объеме измеряемого образца.

С применением уравнения Стокса [6] может быть вычислен размер наиболее крупных частиц, присутствующих в образце, а по уравнению Камака может быть рассчитан размер частиц меньше текущего. Диаметр  $D_m$  наиболее крупных частиц в определенный момент времени  $t$  от начала измерения можно описать уравнением:

$$D_m^2 = \frac{18\eta_l \ln(r_t/S)}{\omega^2 (\rho_p - \rho_l) t}, \quad (1)$$

где  $\eta_l$  – вязкость чистой дисперсионной среды (жидкости) без частиц,  $r_t$  – позиция головки в момент времени  $t$ ,  $S$  – позиция поверхности (мениска) суспензии,  $\omega$  – угловая скорость вращения диска центрифуги,  $\rho_p$  – плотность материала частиц,  $\rho_l$  – плотность дисперсионной среды (жидкости) без частиц.

В момент времени  $t$  массовая концентрация частиц  $C_t$  на расстоянии  $r_t$  от центра диска определяется по формуле:

$$I_t = I_0 \exp(-BC_t), \quad (2)$$

где  $I_t$  – интенсивность прошедшего луча в момент времени  $t$ ,  $I_0$  – интенсивность прошедшего луча при измерении чистой жидкости,  $B$  – константа.

Выражением (3) описывается поглощение рентгеновского излучения  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \lg \frac{I_0}{I_t}. \quad (3)$$

Размер частиц, менее  $D_m$  задается уравнением:

$$F(D_m) = \int_0^t (r_t/S)^2 dC_t. \quad (4)$$

Уравнение (4) называется уравнением Камака [7]. Камак привел решение этой формулы для случая фиксированного детектора радиусом  $r$ , которое впоследствии было расширено для случая переменного радиуса детектора  $r_t$ . При проведении измерений существует взаимосвязь между длительностью проведения эксперимента, используемой скоростью и диапазоном размеров частиц. Эти параметры оптимизируются для каждого измерения.

По аналогичной методике выполнялись исследования с возгонами вельц-печей цинкового производства, взятых на предприятии ООО «Электроцинк».

### **3. Результаты и обсуждение**

Результаты измерений показаны на рис. 1 и рис. 2, где представлены результаты исследований одного распределения как в виде кривой седиментации (RAW), так и в виде интегральных (Cumulative) и дифференциальных (Differential) распределений частиц по размерам. Это помогает достичь наибольшего разрешения в области малых размеров.

Измерения сначала проводятся в режиме естественной седиментации  $G$  (см. рис. 1), т.е. когда в ходе эксперимента диск неподвижен. Данный режим используется при наличии в образце крупных частиц размером от микрона и выше.

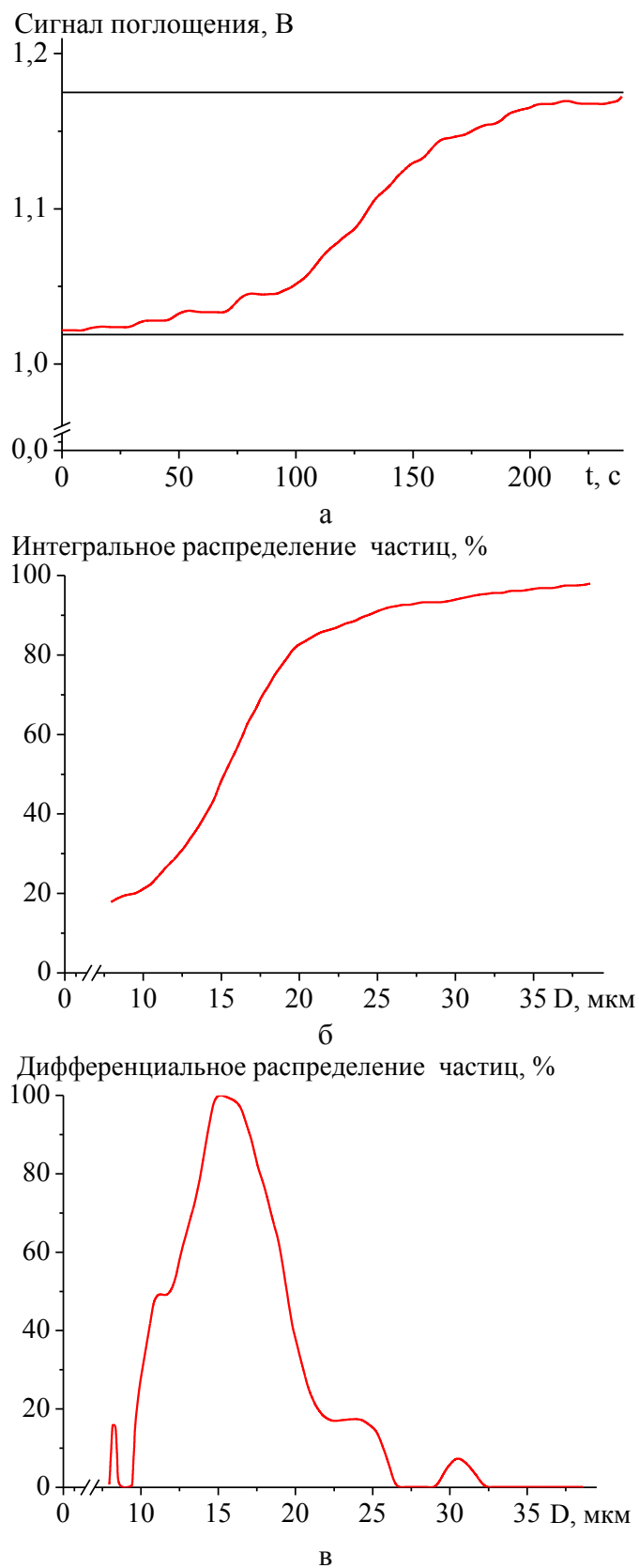
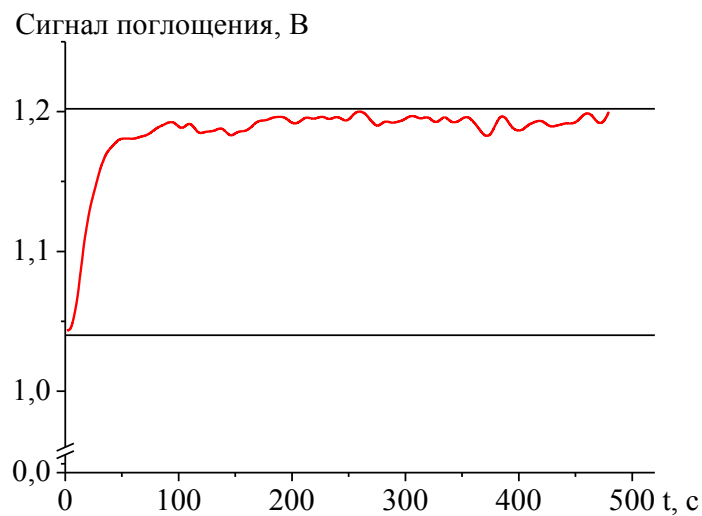
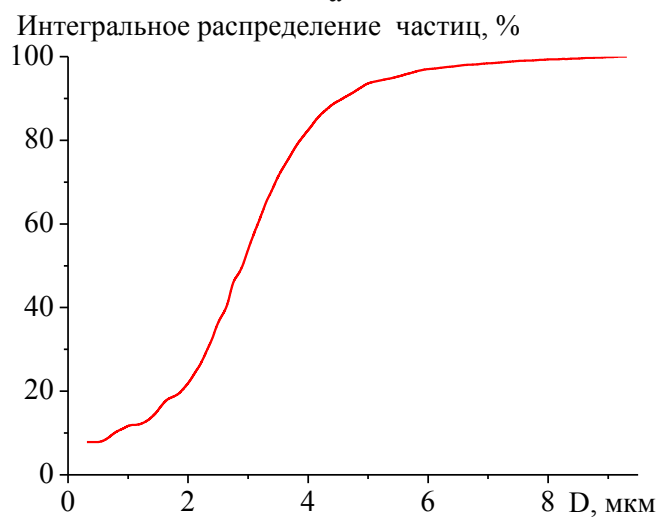


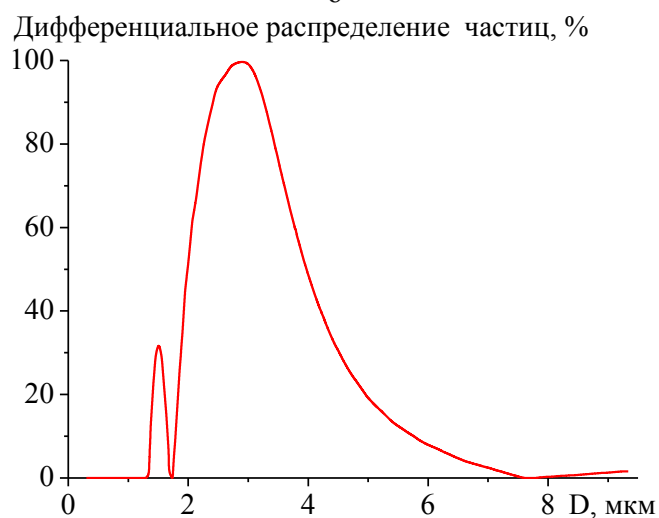
Рис. 1. а – кривая поглощения, б – интегральное распределение, в – дифференциальное распределение частиц доломита по крупности в режиме седиментации  $G$ .



а



б



в

Рис. 2. а – кривая поглощения, б – интегральное распределение, в – дифференциальное распределение частиц доломита по крупности в режиме центрифугирования X .

Из рис. 1 видно, что крупные частицы имеют размер от 7,9 мкм до 26,5 мкм. Кривая на рис. 1 не вышла на уровень верхней базовой линии, это говорит о том, что в растворе присутствует значительная часть более мелких частиц.

Для расширенного диапазона измерения в области наночастиц выполнялись измерения в режиме центрифугирования  $X$  (см. рис. 2), где диск раскручивается с заданной (желаемой) скоростью для осаждения крупных частиц и измерения мелких частиц.

Из рис. 2 видно, что размеры мелких частиц лежат в интервале от 570 нм до 7,62 мкм.

Также по приведенной выше методике был выполнен фракционный анализ возгонов, отобранных из линии очистки газов цинкового производства на предприятии ООО «Электроцинк» перед входом в рукавные фильтры, и возгонов, уловленных в рукавных фильтрах.

Далее по методике улавливания пылевидных материалов и обработки результатов экспериментов были выполнены исследования с пылевидными возгонами.

При первоначальном анализе крупности частиц пылевидных возгонов до процесса улавливания в рукавных фильтрах было отмечено наличие в них небольшого количества частиц крупностью более 1,5 мм.

Поскольку анализатор крупности частиц пылевидных материалов с центрифугой Brookhaven BI-XDC не предназначен для анализа крупных частиц, был произведен предварительный отсев частиц крупностью 20 мкм ÷ 1,5 мм в исследуемых порциях возгонов до и после рукавных фильтров для дальнейших исследований. На приборе Brookhaven были получены графики распределения крупности частиц возгонов до и после рукавных фильтров в режимах  $G$  и  $X$ .

В возгонах до рукавных фильтров содержатся частицы крупностью менее 1 мкм, около 80% от количества частиц менее 2,46 мкм. При этом в уловленных в рукавных фильтрах возгонах частицы крупностью менее 1,15 мкм отсутствуют, т.е. подтверждается вывод [9], что рукавные фильтры не улавливают частицы менее 1 мкм, но они были уловлены при исследованиях в модели струйного барботера [10].

#### 4. Заключение

Методы седиментационного анализа с центрифугированием являются перспективными для исследования пылевидных материалов на различных предприятиях, на которых в последней стадии очистки газов от пыли установлены рукавные фильтры. Они позволяют определить количество наночастиц, выбрасываемых в окружающую среду предприятия

атмосферу, и подтвердить необходимость применения другого способа пылеулавливания, например, мокрого с использованием струйных барботеров [10].

*Работа выполнена с привлечением аппаратуры Центра коллективного пользования научным оборудованием (ЦКП) СКГМИ (ГТУ).*

### **Библиографический список:**

1. **Атаева, А.Ю.** Исследование характеристик пыли и анализ методов пылеулавливания / А.Ю. Атаева, Г.И. Свердлик, З.М. Дреев // Труды СКГМИ (ГТУ). – 2016 – Вып. 23. – С. 142-147.
2. **Крушенко, Г.Г.** Проблемы определения размеров наночастиц / Г.Г. Крушенко, С.Н. Решетникова // Технологические проблемы и материалы. Вестник СибГАУ. – 2011. – № 2. – С.167-170.
3. ОАО «Кавдоломит». – Режим доступа: [www.url: http://dolomit.ru](http://dolomit.ru). – 11.09.2018.
4. **Соколов, В.И.** Центрифугирование / В.И. Соколов. – М.: Химия, 1976. – 407 с.
5. **Шкоропад, Д.Е.** Центрифуги и сепараторы для химических производств / Д.Е. Шкоропад, О.П. Новиков. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
6. **Боуэн, Т.** Введение в ультрацентрифугирование / Т. Боуэн; пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 248 с.
7. **Темам, Р.** Уравнение Навье-Стокса. Теория и численный анализ / Р. Темам; пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 408 с.
8. **Камачк, Н.Д.** A note on centrifugal particle size analysis / Н.Д. Камачк // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1972. – V. 5. – № 10. – P. 1962-1968.
9. **Гордон, Г.М.** Пылеулавливание и очистка газов в цветной металлургии / Г.М. Гордон, Н.Л. Пейсахов. – М.: Металлургия, 1972. – 456 с.
10. **Атаева, А.Ю.** Разработка экспериментальной установки для исследования процессов очистки пылегазовых выбросов предприятий предгорной зоны / А.Ю. Атаева, Г.И. Свердлик // Устойчивое развитие горных территорий. – 2017. – Т. 9. – № 1(31). – С. 92-96.

### **References:**

1. **Ataeva, A.Yu.** Issledovanie harakteristik pyli i analiz metodov pyleulavlivaniya / A.Yu. Ataeva, G.I. Sverdlik, Z.M. Dreev // Trudy SKGMI (GTU). – 2016 – I. 23. – P. 142-147.
2. **Krushenko, G.G.** Problemy opredeleniya razmerov nanochastic / G.G. Krushenko, S.N. Reshetnikova // Tekhnologicheskie problemy i materialy. Vestnik SibGAU. – 2011. – no. 2. – P.167-170.
3. ОАО «Kavdolomit». – Rezhim dostupa: [www.url: http://dolomit.ru](http://dolomit.ru). – 11.09.2018.
4. **Sokolov, V.I.** Centrifugirovanie / V.I. Sokolov. – M.: Himiya, 1976. – 407 p.
5. **Shkoropad, D.E.** Centrifugi i separatory dlya himicheskikh proizvodstv / D.E. Shkoropad, O.P. Novikov. – M.: Himiya, 1987. – 256 p.
6. **Bouen, T.** Vvedenie v ul'tracentrifugirovanie / T. Bouen; per. s angl. – M.: Mir, 1973. – 248 p.
7. **Temam, R.** Uravnenie Nav'e-Stoksa. Teoriya i chislennyj analiz / R. Temam; per. s angl.

– М.: Mir, 1981. – 408 p.

8. **Kamack, H.J.** A note on centrifugal particle size analysis / H.J. Kamack // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1972. – V. 5. – № 10. – P. 1962-1968.

9. **Gordon, G.M.** Pyleulavlivanie i ochistka gazov v cvetnoj metallurgii / G.M. Gordon, N.L. Pejsahov. – М.: Metallurgiya, 1972. – 456 p.

10. **Ataeva, A.Yu.** Razrabotka eksperimental'noj ustanovki dlya issledovaniya processov ochistki pylegazovyh vybrosov predpriyatij predgornoj zony / A.Yu. Ataeva, G.I. Sverdlik // Ustojchivoe razvitie gornyh territorij. – 2017. – V. 9. – no. 1(31). – P. 92-96.

### **MODERN METHODS OF GRANULOMETRIC ANALYSIS OF DUSTED MATERIALS CONTAINING NANOPARTICLES**

A.Yu. Ataeva, G.I. Sverdlik, D.A. Kambolov, A.R. Ataev

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.044

**Abstract:** In the work the differential and integral distribution of particles of dolomite flour and wings of zinc-containing welsh furnaces by size was studied by the method of analytical disk centrifugation with X-ray detection. The results of measurements for large particles in the regime of natural sedimentation  $G$  and for small particles, including nanoparticles, are considered in the centrifugation regime  $X$ .

*Keywords:* *granulometric analysis, sedimentation regime, centrifugation mode, basis of weighing, nanoparticles, detection principle.*

*Атаева Анжела Юрьевна – инженер-исследователь Центра коллективного пользования, ассистент кафедры «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»*

*Свердлик Григорий Иосифович – д.т.н., профессор кафедры «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»*

*Камболов Дзамболат Аркадьевич – к.т.н., директор Центра коллективного пользования, доцент кафедры «Физико-математических дисциплин», ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»*

*Атаев Амонд Рафаэлович – студент ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»*

*Angela Yu. Ataeva – Engineer Researcher of the Center of Collective Use, Assistant of the Department «Technological Machines and Equipment», North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)*

*Grigorii I. Sverdlik – Dr. Sc., Professor of the Department «Technological Machines and Equipment», North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)*

*Dzambolat A. Kambolov – Ph. D., Director of Center of Collective Use, Docent of the Department «Physico-mathematical disciplines», North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)*

*Amond R. Ataev – student of the Faculty of Architecture and Civil Engineering, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)*