

Сравнение моделей. Сравнение моделей позволяет определить, насколько модель, которая использовалась для создания геостатистического слоя, лучше, чем какая-либо другая модель. При этом две поверхности могут быть созданы с использованием двух различных моделей или одной модели, но с различными параметрами. В целом, лучшая модель – та, нормированная средняя ошибка которой близка к нулю, которая характеризуется наименьшей среднеквадратической ошибкой интерполяции, имеет значение средней стандартной ошибки, близкое к среднеквадратической ошибке вычислений, и нормированную среднеквадратическую ошибку, близкую к единице.

На рис. 5 показана карта пространственного моделирования солёности в акватории Финского залива при помощи модели универсального крикинга.

Разработанная на базе ГИС информационная среда мониторинга и пространственного моделирования может быть применима к любым водным акваториям и является основой для создания системы поддержки принятия управляющих решений по охране окружающей среды, рациональному водопользованию и предотвращению чрезвычайных ситуаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куракина Н. И., Микушина В. Н. Методика ведения мониторинга водных объектов на базе геоинформационных технологий // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2010. Вып. 9. С. 85–88.
2. Куракина Н. И., Микушина В. Н. Моделирование экологического состояния водного объекта на базе ГИС // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2007. Вып. 1. С. 45–48.
3. Пространственное моделирование загрязнения водных объектов / Н. И. Куракина, В. Н. Емельянова, С. А. Коробейников, Е. С. Никанорова // ArcRev. 2006. № 1 (36). С. 16–17.
4. Джонсон К. ArcGIS Geostatistical Analyst. М.: Дата+, 2002.

N. I. Kurakina, A. R. Gabidinova

WATER AREA POLLUTION MONITORING AND SPATIAL SIMULATION INFORMATION ENVIRONMENT BASED ON GIS TECHNOLOGIES

There is common information space establishment issues are considered. This space combines the data, evaluation system, objects models and allows defining the state of water areas, exploring the dynamics, visualizing the environmental situation on the map and analyzing development tendencies. Pollution modeling is based on geostatistic interpolation methods; it enables to identify the regularities of harmful substances distribution in the water area with a certain degree of confidence.

Monitoring, spatial simulation, interpolation, environmental assessment, geoinformation technologies, water areas

УДК 534-8

В. Д. Гончаров, А. А. Новик

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УЛЬТРАЗВУКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассматривается процесс диспергирования керамических материалов в жидкости под воздействием технологического ультразвука. Представлены результаты диспергирования в воде и легколетучих жидкостях. Рассматривается проблема агломерации частиц и возможные пути ее решения.

Ультразвуковое диспергирование керамических материалов, ультрадисперсные частицы, агломерация

На текущий момент развитие технологий подошло к пределу, когда для улучшения свойств используемых материалов требуется переход на более высокую дисперсность частиц, составляющих эти материалы. Свойства любого вещества зависят, прежде всего, от его состава. Когда стало возможным получать ультрадисперсные материалы с размером частиц хотя бы в

одном из направлений 200 нм и меньше, выяснилось, что линейный размер частиц, из которых состоит материал, является не менее важным параметром¹ [1], [2]. Этим объясняется научный и практический интерес к нахождению относительно недорогого технологичного способа производства ультрадисперсных частиц (УДЧ), с использованием которых в дальнейшем будут изготавливаться ультрадисперсные материалы (УДМ). Перспективным способом получения УДЧ и материалов на их основе является ультразвуковое диспергирование [3], [4].

Существует множество способов получения ультрадисперсных частиц и ультрадисперсных материалов, которые можно условно разделить на две группы: конденсационные и диспергационные.

Конденсационное направление подразумевает «выращивание» необходимых частиц из отдельных атомов. Данный подход используется при различных видах синтеза УДЧ: золь-гель, гидротермальном и сольвотермальном, плазмохимическом, газофазном и других. Диспергационное – напротив, подразумевает измельчение макрообразца до ультрадисперсного размера. К диспергационному направлению относят метод механического дробления в различных видах мельниц (шаровых, планетарных и других), механохимический синтез, метод электрического взрыва проволоки и ультразвуковое диспергирование. Следует отметить, что существует недостаток, присущий большинству методов синтеза УДЧ: полученные частицы образуют агломераты – слипаются – под действием сил Ван-дер-Ваальса. Данное явление существенно препятствует использованию специфических свойств ультрадисперсных частиц для их дальнейшего применения.

Ультразвуковое диспергирование в жидких средах имеет ряд преимуществ в сравнении с большинством указанных способов производства УДЧ:

- 1) низкая энергоемкость;
- 2) возможность получать ультрадисперсные частицы с повторяемым результатом²;
- 3) высокая производительность: до нескольких граммов порошка с размером частиц 5...60 нм за время около 5 мин [7];
- 4) экологичность: отсутствует необходимость в химических реактивах;
- 5) относительно низкая стоимость необходимого оборудования.

Указанные преимущества позволяют говорить о применении технологического ультразвука как об одном из наиболее перспективных способов производства УДЧ и УДМ. Приводимые в литературе данные не позволяют четко определить необходимые рабочие параметры установки для ультразвукового диспергирования, в том числе плотность мощности, которая позволяет получить развитую кавитацию в наиболее часто используемых для этой операции жидкостях. Подобное положение потребовало проведения дополнительных экспериментальных исследований.

В качестве источника ультразвука использовался генератор ИЛ10-0.63 с магнито-стрикционным преобразователем (ПМС-0.63-22) производства ООО «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ» с выходной мощностью 630 Вт и рабочей частотой 22 кГц. Преобразователь оснащен специальным волноводом-излучателем для передачи ультразвуковых колебаний в жидкие среды.

¹ Смирнов А. В., Шляхтин О. А. Энциклопедический словарь нанотехнологий [Электронный ресурс] / <http://dic.academic.ru/dic.nsf/nanotechnology/234/> ультрадисперсный.

² Маркус П., Хелмар Ш. Дисперсия и деагломерация наночастиц в водных растворах. 2004 [Электронный ресурс] / http://www.hielscher.com/ru/size_reduction_silica_01.htm.

Конструкция установки позволяет озвучивать как большие объемы жидкости (до 5 л), так и относительно небольшие (до 100 мл). Рабочая камера позволяет также проводить эксперименты по сепарированию получаемых частиц в зависимости от их массы. Сепарация необходима для уменьшения разброса размеров получаемых частиц. Разработанная экспериментальная установка состоит из камеры диспергатора 1 (рабочей камеры) со сливными кранами; генератора сигнала ультразвуковой частоты 2; ультразвукового преобразователя 3; волновода-излучателя 4; станины 5. Внешний вид изготовленного стенда представлен на рис. 1.

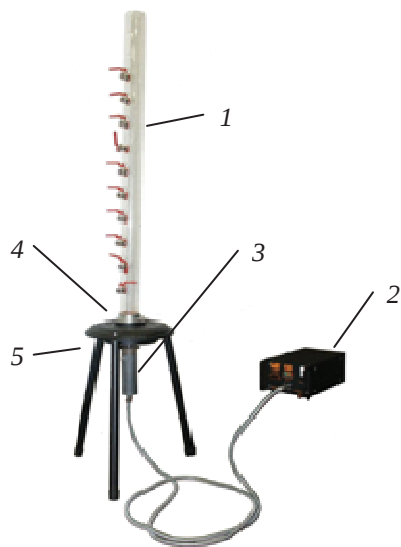


Рис. 1

Целью проводимых экспериментов являлась отработка ультразвуковой технологии получения неагломерированных ультрадисперсных частиц керамических материалов.

В большинстве работ, посвященных диспергированию материалов, эту операцию проводят в дистиллированной воде. В нашем случае диспергированию подвергались образцы порошков из цирконата-титаната свинца (ЦТС). Данный материал широко применяется для производства изделий из пьезокерамики. Также ЦТС используют при производстве СВЧ-керамики в связи с его относительно высокой диэлектрической проницаемостью.

Эксперименты проводились по следующей *методике*:

1. Определение размеров исходного порошка (оптический микроскоп).
2. Подготовка рабочего объема камеры (мойка с использованием УЗ и дистиллированной воды).
3. Помещение в рабочую камеру определенной массы порошкового материала.
4. Заливка рабочей камеры определенным объемом жидкой среды, в которой будет проводиться диспергирование.
5. Включение источника и начало процесса.
6. Отбор проб полученной взвеси через определенное время после начала процесса (пробы могут отбираться на разном расстоянии от УЗ-излучателя, а также могли отбираться даже по прошествии определенного времени после окончания процесса).
7. Отобранные пробы равномерным тонким слоем наносятся на специально подготовленные пластины (стекло, нержавеющая сталь, кремний со слоем платины), и создаются условия для испарения жидкости (время, температура).
8. Исследование полученных образцов (оптический микроскоп, растровый электронный микроскоп (РЭМ)): подсчет количества полученных частиц разного размера визуальным способом с единицы площади: «крупные» – больше 300 нм; «мелкие» – до 300 нм.

Эксперименты, в которых в качестве среды для диспергирования использовалась вода, проводились при разных условиях: изменялась масса порошка (от 0,5 до 10 г), время обработки (10, 30, 60 мин). Объем воды в колонне – 5 л. Исходный размер частиц находился в пределах от 10 до 50 мкм. Диапазон диспергируемой массы порошка и время обработки выбраны исходя из предварительных экспериментов, которые показали, что при большей массе обрабатываемого порошка растет число частиц, не прошедших кавитационную обработку за указанное время, что затягивает эксперимент; при дальнейшем увеличении дли-

тельности обработки уменьшение среднего размера частиц практически не происходит. Диаграммы зависимости средних размеров частиц от времени представлены на рис. 2 (масса порошка – 10 г). Процесс УЗ-диспергирования останавливался через 60 мин. Пробы брались на расстоянии 10 см от торца волновода-излучателя во время диспергирования и после его окончания. Аналогичные результаты получены для массы порошка в 1 и 5 г. При этом наблюдалось незначительное уменьшение среднего максимального размера частиц (20 и 5 % соответственно) и не наблюдалось отличие в средних минимальных размерах.

С увеличением времени выдержки после окончания процесса диспергирования происходит уменьшение плотности УДЧ на пластинах, которые используются для отбора проб. Причем это уменьшение происходит за счет оседания на дно сосуда частиц больших размеров.

Обработка результатов эксперимента (п. 7 методики) проводилась при разной скорости испарения: при обычных условиях и при прокаливании подложки (при температуре около 500 °С). Типичные результаты исследования образцов на растровом электронном микроскопе, взятых через 30 и 60 мин после начала процесса приведены на рис. 3, *а* и *б* соответственно, высота снятия проб 10 см. Получены частицы разного размера, от 100 до 300 нм и отдельные частицы до 3 мкм.

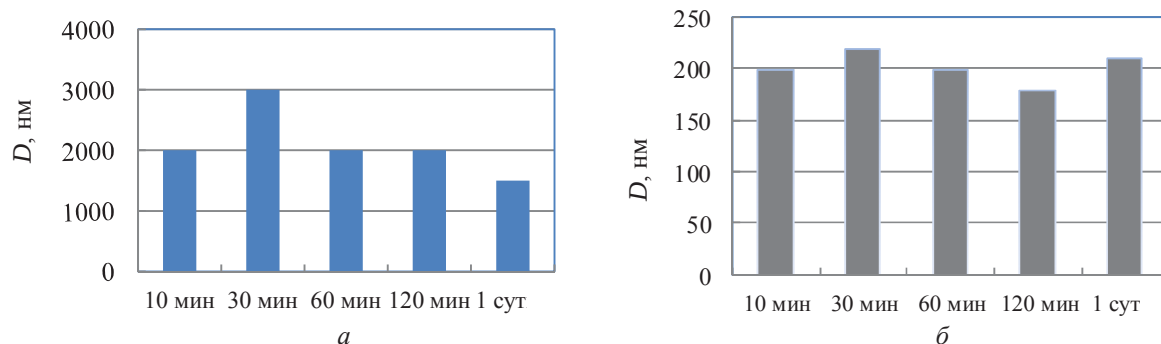


Рис. 2

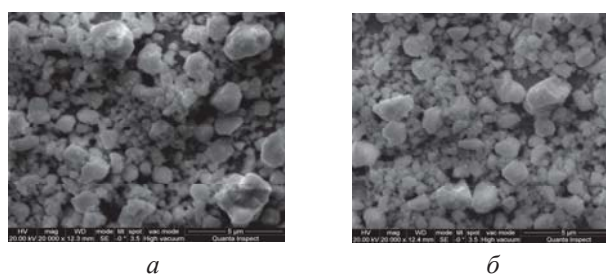


Рис. 3

Снятие проб также производилось на разной высоте столба жидкости. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 4 (*а* – 30 см, *б* – 60 см, *в* – 90 см). Длительность процесса составила 30 мин.

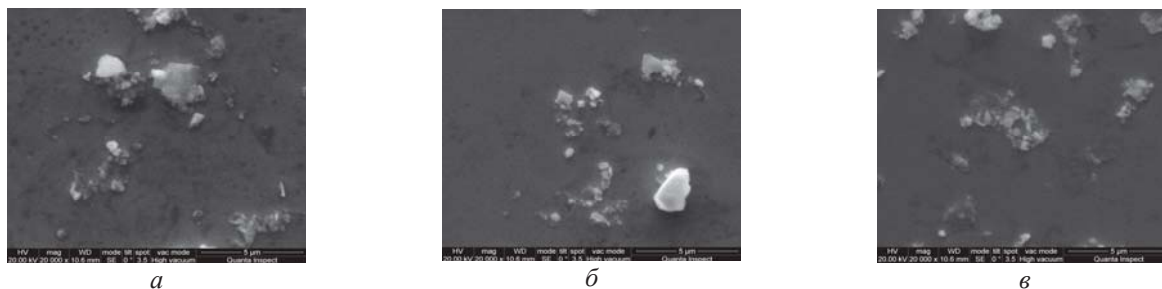


Рис. 4

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при ультразвуковом диспергировании в воде:

1. Линейный размер уменьшается до 100...300 нм.
2. Чем больше высота забора проб, тем меньше средний размер частиц и концентрация частиц на единицу площади.
3. Агломерации образуются на стадии испарения рабочей среды под действием поверхностного натяжения жидкости.
4. Изменение скорости испарения при обычных условиях или при прокаливании подложки не позволило решить проблему агломерации частиц.

Уменьшить влияние поверхностного натяжения на получаемые порошки можно, повысив скорость испарения жидкости и используя гидрофобные поверхности, на которые наносятся результаты диспергирования.

Одной из наиболее распространенных жидкостей с существенно более высокой, чем у воды, скоростью испарения является этиловый спирт.

Эксперименты, в которых в качестве среды для диспергирования использовался спирт, проводились с использованием той же методики, что и для воды. Рабочей камерой в данном случае выступал закрытый стеклянный сосуд объемом 25 мл, который помещался на заполненное жидкостью (высота столба 20 мм) дно рабочей камеры. Масса обрабатываемого порошка изменялась от 100 до 500 мг (увеличение массы порошка приводило к пропорциональному увеличению числа частиц, не прошедших кавитационную обработку). Пробы брались из верхней части сосуда. Опыты проводились при разной скорости испарения: при обычных условиях и при прокаливании подложки (при температуре 150 °С). Типичные результаты исследования образцов, взятых через 30 и 60 мин после начала процесса, приведены на рис. 5, *а* и *б* соответственно. Получены частицы размером от 100 до 300 нм и отдельные частицы до 3 мкм.

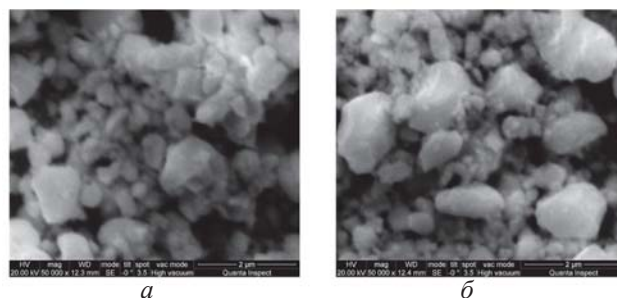


Рис. 5

Пробы отбирались как во время работы установки, так и после окончания ее работы (через 1 и 24 ч, забор производился из верхней части сосуда). В частности, на рис. 6, *а* и *б*, приведены типичные результаты исследования образцов, взятых через 1 и 24 ч после окончания процесса соответственно. Среда – спирт, объем – 25 мл, масса порошка 100 мг, без прокаливании подложки.

Исходя из полученных данных можно заключить, что:

1. При диспергировании в этиловом спирте линейный размер частиц уменьшается до 100...300 нм.
2. При заборе частиц через 1 и 24 ч после окончания обработки минимальный линейный размер не меняется. Вследствие оседания больших частиц на дно сосуда уменьшается концентрация частиц на единицу площади и их средние размеры.

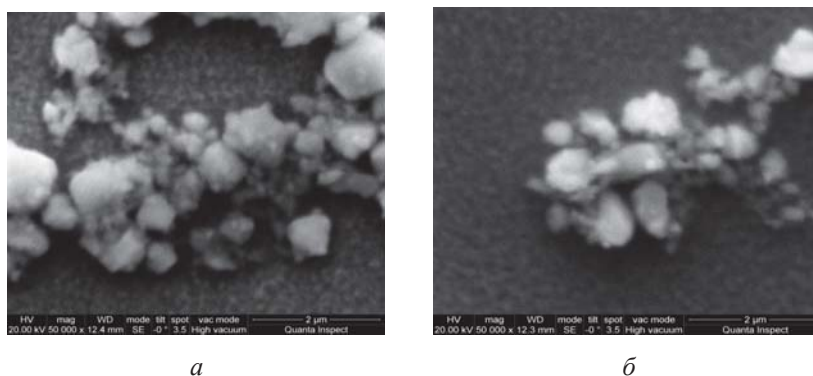


Рис. 6

3. Использование этилового спирта не позволило решить проблему агломерации получаемых частиц.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о следующем.

Размер частиц в процессе диспергирования уменьшается с 10...50 мкм до 100...300 нм.

Минимальный размер частиц после 10 мин с начала обработки практически не изменяется со временем. При этом растет число частиц, которые прошли кавитационную обработку, но каждая такая обработка приводит в данных условиях к уменьшению частиц до определенного размера.

Полученные результаты позволили определить технологические параметры системы, которые позволяют эффективно диспергировать частицы ЦТС до ультрадисперсного размера. Тем не менее, описанные попытки получить неагломерированные частицы ультрадисперсных материалов не увенчались успехом. Предполагается, что единственным способом достижения этого результата является закрепление полученных ультрадисперсных частиц в матрице из нейтрального материала. В настоящее время ведется активный поиск способа, применение которого позволит избежать агломерации получаемых ультрадисперсных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // Усп. хим. 2005 (74).
2. Синтез и свойства нанокристаллических порошков и нанокерамики на основе диоксида циркония / О. В. Альмяшева, Э. Н. Корыткова, А. А. Малков, В. В. Гусаров // Сб. науч. тр. «Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем» / Под ред. А. А. Малыгина; СПбГТИ (ТУ). СПб., 2002. С. 13–20.
3. Бобков А. А., Воронцова К. В., Карпова С. С. (руководитель Мошников В. А.). Получение и исследование наноструктурированных оксидов металлов для газовых сенсоров. I Всерос. конгресс молодых ученых. СПб., 2012.
4. Мошников В. А., Максимов А. И. Исследование структуры поверхности газочувствительных слоев SnO_2 , полученных методом золь-гель-технологии // Вестн. НовГУ. 2003. № 23.
5. US Pat. №: US 7, 157, 058 B2 High power ultrasonic reactor for sonochemical applications.

V. D. Goncharov, A. A. Novik

THE USING OF POWER ULTRASOUND FOR THE PRODUCING OF ULTRADISPERSE MATERIALS

The process of ultrasound desparation of ceramic materials in liquids is considered. The results of dispersion in water and in highly volatile liquids are received. The problem of agglomeration is considered. Probably ways of solving the agglomeration problem are examined.

Ultrasound dispersion of ceramic materials, ultrafine particles, agglomeration