УДК *54-143:546.272*

Комплексное использование минерального сырья. № 1. 2013.

А.М. ТУРДУКОЖАЕВА[1], Я.А. ФЕДОРОВИЧ[1], В.П. МАЛЫШЕВ[1], Т. СУЛЕЙМЕНОВ[2], А.Ш. КАЖИКЕНОВА[3]*

[1]Химико-металлургический институт им. Ж Абишева,, г. Караганда
*eia_hmi@mail.ru
[2] Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана
[3] Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНАЯ МОДЕЛЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОГО ОКСИДА БОРА

Разработанная авторами кластерно-ассоциатная модель вязкого течения жидкости использована для определения температурной зависимости динамической вязкости оксида бора. Полученное уравнение адекватно описывает экспериментальные данные, приведенные для двух состояний этого вещества: «сразу после плавления» и «осушенного расплава». Для случая с осушенным оксидом бора понижение зависимости динамической вязкости от температуры, как и степени ассоциации являются закономерными. Для оксида бора с содержанием остаточной влаги в исходном веществе происходит повышение температурной зависимости степени ассоциации кластеров на фоне понижения динамической вязкости. Это может указывать на превращение линейчатой или сетчатой структуры ассоциатов, характерной для стекол, в округлую, благодаря чему в жидкости в целом уменьшается внутреннее трение и понижается вязкость. Кластерно-ассоциатная модель температурной зависимости динамической вязкости оксида бора позволяет прогнозировать поведение этой характеристики как в области плавления, так и кипения.

Ключевые слова: вязкость, оксид бора, кластер, ассоциат, расплав, температура

Введение. Авторами концепции хаотизированных частиц [1] разработана кластерно-ассоциатная модель динамической вязкости (η, Па·с), основанная на распределении Больцмана и выведенная из концепции хаотизированных частиц, в которой вязкое течение рассматривается как разрушение ассоциатов путем преодоления сил ван-дер-ваальсового притяжения между кластерами, что в принципе не противоречит существующим представлениям о вязком течении:

$$\eta = \eta_1 \left(T_1/T\right)^{a_2 (T_2/T)^b}, \quad (1)$$

где η_1, η_2 – реперные точки динамической вязкости при соответствующих температурах T_1, T_2; a – степень ассоциации кластеров, b – мера понижения степени ассоциации кластеров. При этом для идентификации показателя b необходимо иметь третью реперную точку η_3, T_3

$$a = a_2 (T_2/T)^b, \quad (2)$$

$$a_3 = \frac{\ln\left(\eta_3/\eta_1\right)}{\ln\left(T_1/T_3\right)}, \quad (3)$$

$$b = \frac{\ln(a_3/a_2)}{\ln(T_2/T_3)} \ . \qquad (4)$$

Все реперные точки целесообразно выбирать соответственно в начале, середине и в конце экспериментального массива η_i, T_i. В этом случае можно, не обрабатывая весь экспериментальный массив, ограничиться расчетом a_2, a_3 и b с дальнейшим введением необходимых величин в модель (1) и вычислением η для сопоставления со всеми экспериментальными значениями по коэффициенту корреляции.

Уравнение (1) можно определить как обобщённое полуэмпирическое, поскольку, сохраняя причастность к фундаментальному распределению Больцмана, в нём используются реперные значения (при T_1, T_2 и T_3).

Проверка уравнения (1) была проведена для всех простых веществ в монографии [1].

Переходя к сложным веществам, целесообразно вначале проверить адекватность предлагаемой модели на оксидах металлов, так как в металлургических и химических процессах они являются основными компонентами и для них имеется наибольшее число справочных данных [2]. В качестве примера строгого отображения динамической вязкости кластерно-ассоциатной моделью проведём анализ данных по оксиду бора, широко используемому при производстве металлургических флюсов, специальных стекол, керамики, эмали и т.д.

Расчетная часть. Оксид бора представлен следующими сведениями в более ранних работах: [3] температура плавления – T_m = 563 К, температура кипения T_b = 2373 К; [4, 5] – T_m = 723 К, T_b = 2373 К и в более поздней [6]: T_m = 723 К, T_b = 2523 К, которые были использованы для дальнейших расчетов.

В монографии [2] авторы отмечают влияние остаточной влаги в исходном оксиде бора на вязкость жидкого оксида бора и приводят два массива данных от условий его обезвоживания, обозначив их своими терминами: «сразу после плавления» и «осушенного расплава». Рассмотрим температурную зависимость вязкости для каждого массива при описании этих данных предлагаемой нами кластерно-ассоциатной моделью.

Для первого случая («сразу после плавления») из приведённого справочного массива данных η_i, T_i, выбраны в качестве реперных точек T_1 = 1453 К, η_1 = 2,40 Па·с; T_2 = 1543 К, η_2 = 1,73 Па·с; T_3 = 1663 К, η_3 = 1,10 Па·с. По этим точкам с помощью формул (2)-(4) рассчитаны значения a_2 = 5,447, b = – 0,791 и в соответствии с моделью (1) получено расчётное уравнение вязкости

$$\eta = 2{,}40\left(\frac{1453}{T}\right)^{5{,}447(1543/T)^{-0{,}791}}, \text{ Па·с.} \qquad (5)$$

Результаты расчёта по этому уравнению вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации (2)

$$a = 5{,}447(1543/T)^{-0{,}791} \qquad (6)$$

приведены в таблице 1 и на рисунках 1 и 2 (*1*) в сопоставлении со справочными данными по вязкости из [2].

Для второго случая («осушенный расплав», т.е. без содержания остаточной влаги) из приведённого массива η_i, T_i, также выбраны реперные точки T_1 = 1446 К, η_1 = 4,47 Па·с; T_2 = 1544 К, η_2 = 3,09 Па·с; T_3 = 1672 К, η_3 = 2,11 Па·с. По этим точкам с помощью формул (2)-(4) рассчитаны значения a_2 = 5,630, b = 1,073 и в соответствии с моделью (1) получено расчётное уравнение вязкости

$$\eta = 4{,}47\left(\frac{1446}{T}\right)^{5{,}630(1544/T)^{1{,}073}}, \text{ Па·с.} \qquad (7)$$

Результаты расчёта по этому уравнению вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации (2)

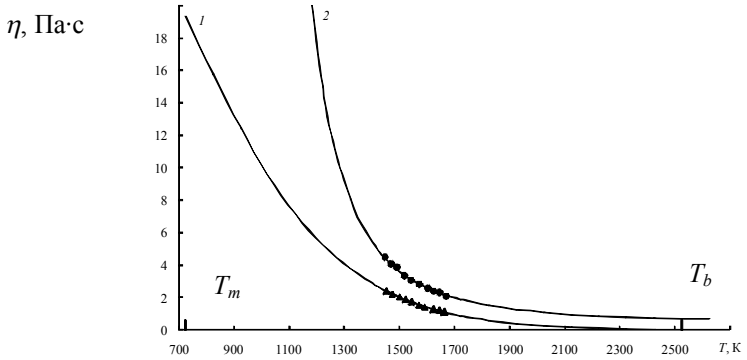
$$a = 5{,}630(1544/T)^{1{,}073} \qquad (8)$$

приведены в таблице 1 и на рисунках 1 и 2 (*2*) в сопоставлении со справочными данными по вязкости из [2].

Таблица 1 – Справочные [2] и рассчитанные по (5) и (7) данные по динамической вязкости жидкого оксида бора

«Сразу после плавления»				«Осушенный расплав»			
T,*K*	η[2], Па·с	η(5), Па·с	*a* (6)	*T*, К	η[2], Па·с	η(7), Па·с	*a* (8)
T_m = 723	–	19,35	2,991	T_m = 723	–	29841,9	12,705
823	–	15,78	3,313	823	–	2273,09	11,057
923	–	12,45	3,628	923	–	360,16	9,777
1023	–	9,55	3,935	1023	–	92,52	8,756
1123	–	7,15	4,237	1123	–	33,12	7,922
1223	–	5,24	4,532	1223	–	15,003	7,230
1323	–	3,77	4,823	1323	–	8,07	6,645
1453	2,40	2,40	5,194	1446	4,47	4,47	6,041
1473	2,20	2,23	5,251	1471	4,05	4,04	5,931
1503	2,05	2,00	5,335	1493	3,85	3,71	5,837
1523	1,86	1,86	5,391	1521	3,31	3,35	5,722
1543	1,73	1,73	5,447	1544	3,09	3,09	5,630
1573	1,53	1,55	5,531	1575	2,82	2,79	5,512
1593	1,44	1,44	5,586	1605	2,53	2,54	5,401
1623	1,25	1,28	5,669	1627	2,41	2,39	5,323
1643	1,20	1,19	5,724	1647	2,27	2,26	5,254
1663	1,10	1,10	5,779	1672	2,11	2,11	5,169
1723	–	0,872	5,944	1723	–	1,86	5,005
1923	–	0,390	6,483	1923	–	1,26	4,449
2123	–	0,168	7,011	2123	–	0,96	4,001
2323	–	0,070	7,528	2323	–	0,80	3,633
2523	–	0,028	8,036	2523	–	0,70	3,325
T_b = 2623	–	0,018	8,287	T_b = 2623	–	0,67	3,189

Судя по табличным и графическим данным, предлагаемые модели (5) и (7) полностью согласуются со справочными величинами в рассматриваемых диапазонах.



Точки и треугольники – справочные данные [2] соответственно для (*1*) и (*2*), линия *1* – по уравнению (5), *2* – по (7)

Рисунок 1 – Зависимость динамической вязкости оксида бора от температуры сразу после плавления (*1*) и осушенного оксида бора (*2*)

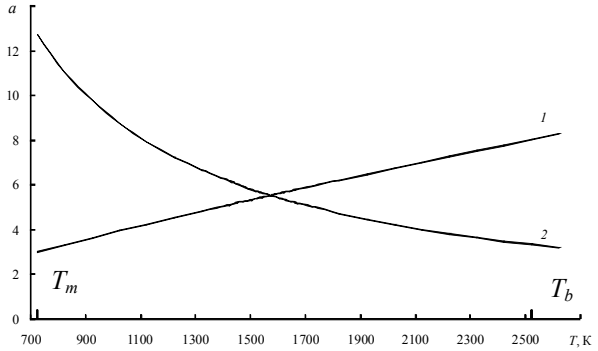


Рисунок 2 – Зависимость степени ассоциации кластеров оксида бора от температуры сразу после плавления (*1*) и для осушенного оксида бора (*2*)

Это указывает на функциональный характер модели (1), что подтверждается статистическими характеристиками сравнения по коэффициенту нелинейной множественной корреляции: $R = 0{,}9985$ при $t_R = 942 >> 2$ для (5) и $R = 0{,}9978$ при $t_R = 639 >> 2$ для (7), рассчитываемых по уравнениям [7, 8]:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(n-1)\sum_{i=1}^{n}\left(y_{э,i} - y_{p,i}\right)^2}{(n-k-1)\sum_{i=1}^{n}\left(y_{э,i} - \overline{y_э}\right)^2}}\,, \qquad (9)$$

$$t_R = \frac{R\sqrt{n-k-1}}{1-R^2} >> 2\,, \qquad 10)$$

где $y_{э,i}$, $y_{р,i}$, $\bar{y}_э$ – соответственно экспериментальное(справочное), расчётное и среднее экспериментальное значения сопоставляемых функций, k – число действующих факторов (в данном случае $k = 1$, так как зависимость устанавливается только от температуры); n – число проверяемых точек.

Обсуждение результатов. Для случая с осушенным оксидом бора понижение зависимости динамической вязкости от температуры, как и степени ассоциации *a,* являются закономерными. Очень важным является повышение показателя *a*, отвечающего за степень ассоциации кластеров, с увеличением температуры на фоне понижения динамической вязкости для случая после плавления. Это может указывать на превращение линейной или сетчатой структуры ассоциатов, характерной для стекол, в округлую, благодаря чему в жидкости в целом уменьшается внутреннее трение и понижается вязкость. При этом в округлый ассоциат все больше вмещается элементарных кластеров, утративших линейчатую форму. В этом отношении оксид бора в полной мере проявил свои известные стеклоподобные свойства [2] (рис. 2 (*1*)).

Преимущество кластерно-ассоциатной модели, как обычно, состоит в возможности прогнозирования поведения вязкости как в области низких температур, так и высоких, вплоть до температуры кипения [9, 10]. Именно поэтому полученная кластерно-ассоциатная модель температурной зависимости динамической вязкости оксида бора позволяет использовать ее во всем диапазоне жидкого состояния с надежной экстраполяцией как в область температуры кипения, так и плавления.

Выводы. Впервые для жидкого оксида бора предложена кластерно-ассоциатная модель вязкого течения жидкости, которая адекватно описывает экспериментальные данные.

Повышение температурной зависимости степени ассоциации кластеров на фоне понижения динамической вязкости для оксида бора с содержанием остаточной влаги в исходном оксиде бора может указывать на превращение линейчатой или сетчатой структуры ассоциатов, характерной для стекол, в округлую, благодаря чему в жидкости в целом уменьшается внутреннее трение и понижается вязкость.

Кластерно-ассцоиатная модель температурной зависимости динамической вязкости оксида бора позволяет прогнозировать поведение этой характеристики как в области плавления, так и кипения.

ЛИТЕРАТУРА

1 Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева А.М. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации. – М.: Научный мир, 2012. – 288 с.

2 Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Пастухов Э.А. Строение и свойства расплавленных оксидов. – Екатеринбург, 1999. – 499 с.

3 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1977. – С. 56.

4 Некрасов Б.В. Основы общей химии. – Т. 2. – М.: Химия, 1973. – С. 9.

5 Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1983. – С. 104-105.

6 Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1981. – 636 с.

7 Налимов В.В. Теория эксперимента. – М.: Наука, 1977. – 207 с.

8 Рузинов Л. П. Статистические методы оптимизации химических процессов. – М.: Химия, 1972. – 486 с.

9 Малышев В.П., Турдукожаева А.М. Разработка взаимно согласованных обобщенных полуэмпирических моделей температурных зависимостей динамической и кинематической вязкости и плотности расплавов // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. – 2011. – № 2. – С. 19-32.

10 Малышев В.П., Турдукожаева А.М. Ассоциация кластеров – единицы вязкого течения жидкости // Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент: Матер. 8ой Междунар. научн. конф, посвящ. 40-летию КарГУ им. акад. Е.А. Букетова. – Караганда, 2012. – С. 22-26.

REFERENCES

1 Malyshev V.P., Bekturganov N.S., Turdukozhaeva A.M. *Vyazkost', tekuchest' i plotnost' veshhestv kak mera ih haotizacii. M.:Nauchnyj mir*, **2012**, 288 p. (in Russ).

2 Denisov V.M., Belousova N.V., Istomin S.A., Bahvalov S.G., Pastuhov Je.A. *Stroenie i svojstva rasplavlennyh oksidov. Ekaterinburg*, **1999**, 499 p. (in Russ).

3 Rabinovich V.A., Havin Z.Ja. *Kratkij himicheskij spravochnik. L:Himija*, **1977**, 56 (in Russ).

4 Nekrasov B.V. *Osnovy obshhej himii. M :Himija*, **1973**, *2*, 9 (in Russ).

5 Efimov A.I. *Svojstva neorganicheskih soedinenij. Spravochnik. L.:Himiya*, **1983**, 104-105 (in Russ).

6 Karapet'janc M.H., Drakin S.I. *Obshhaya i neorganicheskaya himiya. M.: Himiya*, **1981**, 636 p. (in Russ).

7 Nalimov V.V. *Teoriya jeksperimenta. M :Nauka*, **1977**, 207 p. (in Russ).

8 Ruzinov L.P. *Statisticheskie metody optimizacii himicheskih processov. M.:Himiya*, **1972**, 486 p. (in Russ).

9 Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. *Vestnik KazNU im. al'-Farabi*, **2011**, *2*, 19-32 (in Russ).

10 Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. *Sbornik trudov 8 mezhd. nauchnoi konf. «Haos i struktury v nelinejnyh sistemah. Teorija i jeksperiment», posv. 40-letiju KarGU im. akad. E.A. Buketova*, **2012**, 22-26 (in Russ).

Түйіндеме

Авторлармен әзірлемеленген сұйықтың тұтқыр ағысының кластерлі-ассоциатты үлгісі бор тотығынның динамикалық тұтқырлығынның темпера тураға тәуелділігін анықтау үшін қолданылған. Алынған теңдік осы заттың екі күйі: «балқытудан кейін тез арада» және «құрғатылған балқыма» үшін келтірілген эксперименттік мәліметтерді тура бейнелейді. Құрғатылған бор тотығы жағдайында ассоциациялау дәрежесі сияқты динамикалық тұтқырлықтың температураға тәуелділігінің төмендеуі заңды болып табылады. Қалдық ылғалы бар бор тотығы үшін динамикалық тұтқырлықтың төмендеуінде кластерлер ассоциаттары дәрежесінің температураға тәуелділігінің жоғарлауы өтеді, ол шыныларға тән сызықты немесе торлы ассоциаттар құрылымдарының дөңгелектенгенге айналуын көрсетуі мүмкін, осыған байланысты жалпы алғанда сұйықтағы ішкі үйкеліс азайып, тұтқырлық төмендейді. Бор тотығының динамикалық тұтқырлығының температураға тәуелділігінің кластерлі-ассоциатты үлгісі осы сипаттаманың қайнау облысындағы сияқты балқудағы әрекетін де болжамдауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: тұтқырлық, бордың тотығы, кластер, ассоциат, балқыма, температура

Summary

Developed by the authors cluster and associate model of viscous fluid flow was used to determine the temperature dependence of the dynamic viscosity of boron oxide. The obtained equation adequately describes the experimental data presented for the two states of matter: "immediately after melting" and "dried melt." For the case with dried boron oxide decrease of dependence of the dynamic viscosity on temperature, as well as the degree of association are regular. For boron oxide with residual moisture in initial substance the increase of temperature dependence of the degree of clusters association background dynamic viscosity is observed. It may indicate a transformation of the linear or grid structure of associates, typical for glasses, into a round, and as result the internal friction in the fluid in whole and the viscosity are reduced. Cluster and associate model of the temperature dependence of the dynamic viscosity of boron oxide allows predict the behavior of this characteristic in the melting and boiling point.

Key words: viscosity, boron oxide, cluster, associate, melt, temperature

Поступила 15. 05. 2013.