

圆柱形纳米颗粒离心分离优化问题的研究

严盼 黄晋阳*

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 研究了圆柱形纳米颗粒离心分离优化问题。先建立了圆柱形纳米颗粒在溶液中离心分离的动力学模型, 然后建立了同半径圆柱颗粒按高沿离心半径的理想分布为线性分布的优化模型, 以及变半径圆柱颗粒按体积沿离心半径的理想分布为线性分布的优化模型。编程计算求解了两个优化模型, 给出了相应的在实际可操作范围内的优化参数。计算结果表明优化分布接近理想分布, 这对于实际圆柱形纳米颗粒离心分离有着指导作用。

关键词: 纳米颗粒; 离心分离; 优化模型; 动力学模型

中图分类号: O29

引言

离心分离技术^[1]是利用不同物质之间的密度、形状和大小的差异, 用离心力场对悬浮液中的不同颗粒进行分离和提取的物理分离分析技术, 在纳米材料制造中有着重要应用^[2-3]。

对于给定的大小不同的待分离纳米颗粒, 可以控制影响其运动速率的参数, 使其在一定时间和角速度内, 得到颗粒按某种几何量沿离心半径的理想分布。这对溶液的配制以及颗粒的分离很有意义。颗粒在液体介质中的沉降速度不仅取决于在离心力场中受到的离心力大小, 也取决于颗粒密度、尺寸、形状, 以及悬浮介质的黏度、密度等因素。纳米颗粒的分离是一个目标函数与颗粒运动动力学有关的多变量非线性最优化问题。目前, 球形纳米颗粒离心分离优化模型^[4]已经得到了比较成熟的结果, 但尚未看到有关圆柱形纳米颗粒离心分离模型的报道。

本文对圆柱形纳米颗粒的离心分离优化问题进行研究与计算。首先建立了较完全的圆柱形纳米颗粒离心分离过程中的动力学模型, 然后建立了离心机停止时, 颗粒分别按圆柱高和体积沿离心半径的理想分布为线性分布的两个优化模型, 并对实际问

题进行计算, 给出了相应的优化参数。

1 颗粒离心分离的动力学模型

纳米颗粒通常由核以及包围核的胶囊组成。设 m 、 r 和 h 分别表示圆柱形纳米颗粒的质量、半径和高, ρ_0 为胶囊密度, s 为胶囊厚度, ρ_c 为核密度, x 为颗粒离转轴中心的距离(即离心半径), 则颗粒的密度 ρ_{NP} 可由式(1)导出

$$\rho_{NP} = \rho_0 + \frac{(\rho_c - \rho_0)(r - s)^2(h - 2s)}{r^2 h} \quad (1)$$

离心过程中颗粒所受重力、颗粒间的引力、斥力等忽略不计, 颗粒主要受到离心方向上的离心力、浮力以及阻力的作用^[5]。其中, 颗粒在离心过程中受到的离心力为

$$F_c = m\omega^2 x = \rho_{NP} \pi r^2 h \omega^2 x \quad (2)$$

这里 ω 表示卧式离心分离机的旋转角速度。

离心过程会产生相对离心力场。此时颗粒受到的浮力在离心力场的作用下会得到放大, 放大的倍数称为相对离心力场强度, 即 $M_{RCF} = \frac{\omega^2 x}{g}$ 。因此, 颗粒在离心过程中受到的浮力为

$$F_b = \rho_1 \pi r^2 h g M_{RCF} = \rho_1 \pi r^2 h \omega^2 x \quad (3)$$

其中 ρ_1 为流体的密度。

假设纳米颗粒离心分离过程中流体为层流(2.2节将说明这个假设是合理的)。颗粒在黏性流体中运动的阻力 F_d 由黏滞阻力 F_1 和压差阻力 F_2 组成。

圆柱形纳米颗粒在流体中运动所受到的黏滞阻力可以参考球形颗粒来表示。设 $q = \frac{h}{r}$ 表示圆柱高

收稿日期: 2012-11-12

基金项目: 国家大学生创新创业训练计划(201210010078);
化工资源有效利用国家重点实验室开放课题

第一作者: 男, 1990年生, 本科生

* 通讯联系人

E-mail: huangjy@mail.buct.edu.cn

与半径的比,则圆柱形的球形度系数为

$$\psi = \frac{\sqrt[3]{36}}{2} \frac{q^{\frac{2}{3}}}{1+q} \approx 1.6510 \frac{q^{\frac{2}{3}}}{1+q} \quad (4)$$

由 Stokes 公式可知,半径为 r 的球形颗粒在黏度系数为 η 的流体中以速度 v 运动,受到的黏滞阻力为

$$F = 6\pi\eta rv \quad (5)$$

则圆柱形颗粒受到的黏滞阻力可近似为

$$F_1 = 6\pi\eta v R\psi = 6\pi\eta v \left(\frac{\pi r^2 h}{4\pi/3} \right)^{\frac{1}{3}} \times 1.6510 \times \frac{q^{\frac{2}{3}}}{1+q} = 9\pi\eta \frac{h}{1+q} v \quad (6)$$

对于圆柱形颗粒在流体中运动时受到的压差阻力,要求出阻力系数。文献[6]提出了流体处于层流区时非球形颗粒阻力系数的近似计算公式

$$C_d = \frac{24}{k_v Re} + \frac{0.44}{k_u^2} \quad (7)$$

其中, $k_v = \psi^{0.83}$, $k_u = \begin{cases} \psi^{0.65} & \text{柱状颗粒} \\ \frac{1}{5-4\psi} & \text{片状颗粒} \end{cases}$ 。因此圆柱形颗粒的阻力系数为

$$C_d = 15.83 \frac{(1+q)^{0.83}}{q^{0.55}} \frac{\eta}{\rho_1 v h} + 0.23 \frac{(1+q)^{1.3}}{q^{0.87}} \quad (8)$$

压差阻力 F_2 可表示为 $F_2 = \frac{1}{2} C_d \rho_1 v^2 \pi r^2$ 。即

$$F_2 = 7.92 \frac{(1+q)^{0.83}}{q^{0.55}} \frac{\eta v \pi r^2}{h} + 0.12 \frac{(1+q)^{1.3}}{q^{0.87}} \rho_1 v^2 \pi r^2 \quad (9)$$

因此,颗粒在离心分离中受到的阻力为

$$F_d = F_1 + F_2 \quad (10)$$

在离心过程中,分析颗粒的受力情况(图1),有

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_c - F_b - F_d \quad (11)$$

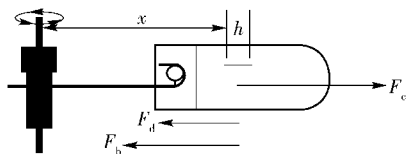


图1 圆柱形颗粒离心分离受力分析示意图

Fig. 1 Force analysis diagram for cylindrical nanoparticle centrifugation

对式(11)进行化简,得到圆柱形纳米颗粒在溶液中的动力学方程为

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \omega^2 x - \left(\frac{9\pi\eta h}{m(1+q)} + 7.92 \frac{(1+q)^{0.83}}{q^{0.55}} \right)$$

$$\frac{\eta\pi r^2}{mh} \frac{dx}{dt} - 0.12 \frac{(1+q)^{1.3}}{mq^{0.87}} \rho_1 \pi r^2 \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \quad (12)$$

2 优化模型及其计算

2.1 模型假设

以圆柱形铁钴纳米胶体颗粒的离心分离为例,对其他情形,只要改变相应参数即可。对模型先做以下基本假设。

(1) 假设采取线性密度梯度离心沉降法,即 $\rho_1 = \rho_1(x) = cx + d$,并用蔗糖溶液配制。

蔗糖溶液的黏度系数 η 是随溶液的密度而变化的,但二者没有具体的表达式。根据蔗糖溶液密度与黏性系数的实验数据^[7],二者关系近似于指数关系,不妨设 $\eta = \alpha e^{\beta \rho_1} + \delta$,用最小二乘法拟合可得

$$\alpha = 1.205074640008156 \times 10^{-10}$$

$$\beta = 20.84848911092350$$

$$\delta = 1.895688594018713$$

(2) 假设纳米颗粒由核以及包围核的胶囊组成,胶囊不与介质发生任何反应。

(3) 胶囊密度为 $\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$,胶囊厚度为 $s = 20 \times 10^{-7} \text{ cm}$,核密度为 $\rho_c = 8 \text{ g/cm}^3$ 。

(4) 在离心过程中,离心机首先经历线性加速过程,加速时长 T_0 ;然后达到匀角速度状态,匀角速度 ω ,匀速时长 T_1 ;最后作线性减速运动直至停止,降速时长 T_2 。总分离时间为 $T = T_0 + T_1 + T_2$ 。此时,式(12)中角速度应为 t 的函数,记为 $\omega(t)$ 。

$$\omega(t) = \begin{cases} \frac{\omega t}{T_0} & 0 < t \leq T_0 \\ \omega & T_0 < t \leq T_0 + T_1 \\ \omega \left(\frac{T_0 + T_1 + T_2 - t}{T_2} \right) & T_0 + T_1 < t \leq T_0 + T_1 + T_2 \end{cases}$$

2.2 圆柱形纳米颗粒优化模型

2.2.1 同半径圆柱颗粒理想分布为按高线性分布

假设被分离的纳米颗粒均为理想的圆柱形形状,半径均为 $r = 25 \times 10^{-7} \text{ cm}$,希望停止时圆柱形颗粒的高沿离心半径为线性分布,即理想分布为 $x = ah + b$ (其中 a, b 为参数, h 为高)。设 $h_0 < h_1 < \dots < h_m$ 为 $m+1$ 个选定的合适的高度, h_0, h_m 分别为颗粒的最小和最大高度,目标函数为

$$G(T_0, T_1, T_2, \omega, c, d, a, b) = c_1^2 [x_0 - (ah_0 + b)]^2 + c_2^2 [x_m - (ah_m + b)]^2 + \sum_{i=0}^m [X(T_0, T_1, T_2, \omega, c, d, h_i) - (ah_i + b)]^2 \quad (13)$$

其中 x_0, x_m 分别为最小和最大离心半径, c_1, c_2 为选定的合适的权常数, $X(T_0, T_1, T_2, \omega, c, d, h_i)$ 是高度为 h_i 的颗粒 T 时刻离旋转轴心的距离, 需要求解颗粒运动力学方程得到。目标函数表示实际分布与理想分布某种距离的平方, 一般没有解析表达式。优化问题即为求当 $T_0, T_1, T_2, \omega, c, d, a, b$ 为何值时, $G(T_0, T_1, T_2, \omega, c, d, a, b)$ 取得最小值。这是一个非线性最小二乘问题, 用 Matlab 中的 lsqnonlin (计算精度为绝对误差限 10^{-15}) 以及 ode15s (计算精度为绝对误差限 10^{-6} , 相对误差限 10^{-3}) 编程求解, 取 $m = 10$, $x_0 = 5 \text{ cm}$, $x_m = 15 \text{ cm}$, $h_0 = 50 \times 10^{-7} \text{ cm}$, $h_m = 150 \times 10^{-7} \text{ cm}$, $h_i = h_0 + \frac{i}{m}(h_m - h_0)$, ($i = 1, 2, \dots, m$), $c_1 = 1000$, $c_2 = 1000$, 设置初始值为 $[50, 3000, 50, 3600, 1.50, 0.001, 2.5 \times 10^7, -20]$, 得到优化结果如表 1 所示。

表 1 按圆柱形颗粒的高线性分布优化结果

Table 1 Optimization results of the linear distribution according to the length of the cylinder

参数	优化值	参数	优化值
T_0	66.47	c	1.12
T_1	1183.00	d	4.4676×10^{-3}
T_2	36.57	a	10^6
ω	3331.96	b	-2.7677×10^{-4}

当操作参数取为表 1 中的优化值时, 目标函数值为 7.8541。优化分布与理想分布的比较图如图 2 所示。

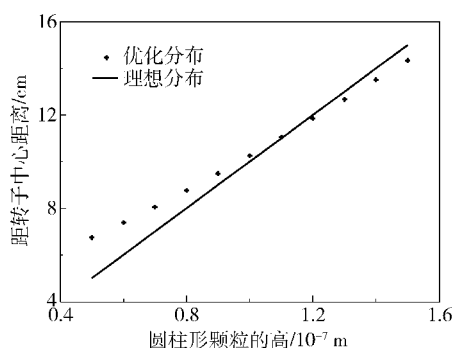


图 2 按圆柱体的高的优化分布与理想分布比较图

Fig. 2 Comparison of optimization distribution and ideal distribution according to the length of the cylinder

通过得到的优化参数值计算离心过程中蔗糖溶液流动的雷诺数, 最大不超过 4.53。因此, 本文假设流体流动为层流是合理的。颗粒优化位置与理想

位置的平均距离为 0.254 cm, 相对于离心管的长度误差较小, 颗粒基本依高达到了理想的线性位置。同时, 选取的操作参数最优值也都在实际可操作范围之内。

2.2.2 变半径圆柱颗粒理想分布为按体积线性分布

进一步, 假设被分离的纳米颗粒均为理想的圆柱形状, 理想分布为圆柱形颗粒的体积与离心半径成线性关系, 即离心半径 $x = aV + b$ (其中 a, b 为参数, V 为颗粒体积)。设 $r_0 < r_1 < \dots < r_{m_1}$ 为 $m_1 + 1$ 个选定的合适半径, r_0, r_{m_1} 分别为颗粒的最小和最大半径, $h_0 < h_1 < \dots < h_{m_2}$ 为 $m_2 + 1$ 个选定的合适高度, h_0, h_{m_2} 分别为颗粒的最小和最大高度, 目标函数为

$$G(T_0, T_1, T_2, \omega, c, d, a, b) = c_1^2 [x_0 - (aV_{00} + b)]^2 + c_2^2 [x_m - (aV_{m_1 m_2} + b)]^2 + \sum_{i,j=0}^{m_1, m_2} [X(T_0, T_1, T_2, \omega, c, d, r_i, h_j) - (aV_{ij} + b)]^2 \quad (14)$$

其中 $V_{ij} = \pi r_i^2 h_j$ 。设置初始值为 $[50, 1000, 50, 3600, 1.50, 0.001, 2.25 \times 10^{16}, 1.5]$, 圆柱体半径的最小值和最大值分别为 $25 \times 10^{-7} \text{ cm}$ 和 $30 \times 10^{-7} \text{ cm}$, 高的最小值和最大值分别为 $100 \times 10^{-7} \text{ cm}$ 和 $150 \times 10^{-7} \text{ cm}$, 类似于 2.2.1 节, 编程得到优化结果如表 2 所示。

表 2 按圆柱形颗粒的体积线性分布优化结果

Table 2 Optimization results of the linear distribution according to the volume of the cylinder

参数	优化值	参数	优化值
T_0	19.28	c	1.4123
T_1	18095.96	d	3.2715×10^{-3}
T_2	14.31	a	2.25×10^{16}
ω	9956.00	b	3.0198

当操作参数取为表 2 中优化值时, 目标函数值为 1.1884×10^7 。优化分布与理想分布的比较图如图 3。

通过得到的优化参数值计算离心过程中蔗糖溶液流动的雷诺数, 其最大不超过 5.65。这再一次验证了基于离心过程中流体的层流假设是合理的。颗粒优化位置与理想位置的平均距离为 0.038 cm, 相对于离心管的长度误差很小。优化分布接近于理想分布, 并且优化操作参数均在实际可操作范围之内。因此, 通过该方法可以使圆柱形纳米颗粒达到依体

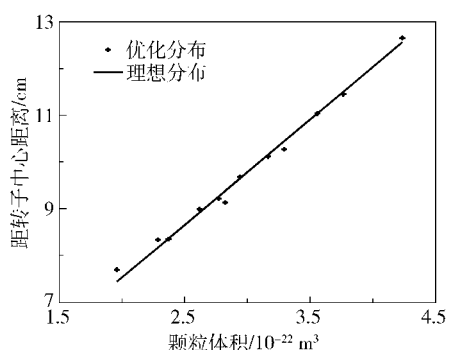


图3 按圆柱体体积的优化分布与理想分布比较图

Fig. 3 Comparison of optimization distribution and ideal distribution according to the volume of the cylinder
积线性分布的结果。

3 结论

本文建立了圆柱形纳米颗粒在溶液中离心分离的动力学模型以及分别按高和体积线性分布的优化模型,通过优化计算给出了两个实际问题的相应的优化参数。优化结果及优化分布与理想分布的图像表明,优化参数均在实际可操作范围之内,优化位置与理想位置的平均距离较小(若按圆柱形高线性分布,平均距离为 0.254 cm;若按圆柱形体积线性分布,平均距离为 0.038 cm),进而能够为实际生产中圆柱形纳米颗粒的分离起到指导作用。

参考文献:

- [1] Cölfen H, Völkel A. Analytical ultracentrifugation in colloid chemistry [J]. Prog Colloid Polym Sci, 2004, 127: 31–47.
- [2] Cölfen H, Tirosh S, Zaban A. Nanocrystal surface structure analysis by analytical ultracentrifugation [J]. Langmuir, 2003, 19(26): 10654–10659.
- [3] Sun X M, Tabakman S M, Seo W S, et al. Separation of nanoparticles in a density gradient: FeCo@C and gold nanocrystals [J]. Angewandte Chemie, 2009, 48(5): 939–942.
- [4] Ma X J, Kuang Y, Bai L, et al. Experimental and mathematical modeling studies of the separation of zinc blende and wurtzite phases of CdS nanorods by density gradient ultracentrifugation [J]. ACS Nano, 2011, 5(4): 3242–3249.
- [5] 俞建瑛, 蒋宇, 王善利. 生物化学实验技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 96.
Yu J Y, Jiang Y, Wang S L. Biochemical experimental technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 96. (in Chinese)
- [6] 谢洪勇, 张大为, 张礼鸣. 非球形颗粒及颗粒群的自由沉降速度 [J]. 中国粉体技术, 2005, 11: 39–41.
Xie H Y, Zhang D W, Zhang L M. Terminal velocities of non-spherical particle and its disperse system [J]. China Powder Science and Technology, 2005, 11: 39–41. (in Chinese)
- [7] 刘光启, 马连湘, 刘杰. 化学化工物性数据手册: 有机卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Liu G Q, Ma L X, Liu J. Chemical property manual: organic volume [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. (in Chinese)

Study of the optimization of cylindrical nanoparticle centrifugation

YAN Pan HUANG JinYang

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The optimization of cylindrical nanoparticle centrifugation has been studied. First, a kinetic model for cylindrical nanoparticles undergoing a centrifugation process was established. Then, for particles with equal radius, an optimization model—whose ideal distribution of the lengths along the centrifugal radii was a linear distribution—was set. In addition, for particles with different radii, an optimization model—whose ideal distribution of the volumes along the centrifugal radii was a linear distribution—was set. Two examples of the optimization models were computed and the corresponding optimized parameters within the practical range were obtained. The results show that both optimization distributions approximate to the ideal distributions and are applicable for the analysis of practical cylindrical nanoparticle centrifugation.

Key words: nanoparticles; centrifugation; optimization models; kinetic models