Т.Ю. Емельянова^{*}, Л.В. Кашкина^{*}, В.А. Кулагин^{*}, О.П. Стебелева^{*}, Э.А. Петраковская^{**}, И.В. Немцев^{***}, В.Е. Редькин^{*}

(^{*}Сибирский федеральный университет, ^{**}Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, ^{***}КНЦ СО РАН)

e-mail: emelyanovatatiana.sfu@mail.ru, sfugeo@mail.ru ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

физико-механические Исследованы свойства композиционного (высококонцентрированная материала суспензия на основе дистиллированной воды, ультрадисперсного бурого угля, наноразмерных частиц глобулярного углерода Т-900). Установлено, что в суспензии наночастицы углерода низких концентраций (0.04, 0.08, 2 мас.%) являются диспергирующими агентами. При определенных кавитационных режимах в частицах наноуглерода обнаружена поверхностная сегрегация примесей кислорода. Кинетика горения порошка дисперсной фазы суспензии с добавкой 2 мас. % наноуглерода отличается от горения исходного угля.

Ключевые слова: композиционные материалы, полимерные нанокомпозиты, углеродные наномодификаторы, поверхностная сегрегация, гидродинамическая кавитация.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные нанокомпозиты _ новый класс композиционных материалов. В настоящее время синтез, исследование и применение этих материалов вызывает большой интерес с точки зрения науки и практики. Уголь – горная порода, состоит из неоднородной органической массы (ОМУ), минеральных включений и влаги. ОМУ – природный аморфный полимер сложным молекулярным строением, пространственная co надмолекулярная структура которого включает аморфные (неупорядоченные) и кристаллические (сравнительно упорядоченные)

участки, различающиеся плотностью упаковки, средним размером, подвижностью. Бурые угли имеют неупорядоченную структуру, большое количество функциональных групп (-OH, -COOH, -NH₂, -SH), которые могут принимать участие в адсорбционных взаимодействиях [1].

Нанокомпозиты в виде водоугольных суспензий с наночастицами диоксида кремния исследовались в работе [2]. Частицы вводились в суспензии с целью стабилизации топливных дисперсных систем. В работе [3] сообщалось о синтезе двух полимерных нанокомпозитов: нанокремнийводоугольного топлива (НАНОКОВУТ) и жидкого аэрогеля на основе ультрадисперсного порошка угля с добавлением (0.1–0.5 мас.%) наноструктурированного кремния. Предполагается использовать полученные композиты в топливной энергетике, в солнечной энергетике, производстве фильтров и т.д.

В данной работе исследовался полимерный нанокомпозит – высоконцентрированная суспензия из тонкоизмельченного бурого угля, наноразмерных частиц глобулярного углерода Т-900 и дистиллированной воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были рассмотрены физико-механические свойства водоугольных суспензий (ВУС) на основе Канско-Ачинского бурого угля (зольность 8%, влажность <10%, высушен на воздухе при 20°С в течение трех месяцев) с добавками глобулярного технического углерода (ТУ) T-900. марки концентрации 0.04, 0.08, 2 мас.% с использованием комплекса современных физических методов. Дробление угля проводили в лабораторной мельнице МБЛ-100, порошок Т-900 добавляли к навеске измельченного угля с перемешиванием смеси. Приготовление последующим механическим высококонцентрированной ВУС (50 мас.%) выполнялось при двух режимах: ВУС1 – мокрый помол смеси в течение 3 мин в высокоскоростном лабораторном блендере (3000 и 5000 об/мин) и ВУС2 – диспергирование (3 мин) в гидродинамическом генераторе роторного типа (10000 об/мин) при кавитационном режиме [4, 5]. Марка ТУ выбрана по эффективности его поглощения полиуретаном. Этот пористый полимер использовался в качестве эффективность поглощения модельной системы, углерода изучалась Анализировалось гравиметрическим методом. изменение массы пенополиуретана (весы KERN-770-600) после пропитки В углеродосодержащей водной суспензии, обработанной в гидродинамическом генераторе роторного типа при кавитационных режимах. Исследовалось шесть суспензий с дисперсными фазами: древесная сажа, фуллереносодержащая графит, сажа, природный таунит, технические углероды Т-900, Т-701. Выявлено, что Т-900 обладает максимальной поглощательной способностью полиуретаном (после фуллереносодержащей сажи) [6]. Определение гранулометрического состава частиц угля класса крупности выше 40 мкм осуществлялось методом сухого фракционирования на ситах по стандартной методике, в диапазоне от 40 мкм до 10 нм измерения выполнены на приборе CPS Disc Centrifuge DC 2400.

Проведено сравнение гранулометрических составов ВУС1 и ВУС2 (относительная масса, относительная площадь поверхности, количество частиц). Стабильность ВУС оценивали наличием расслоения при выдерживании суспензий в стеклянных цилиндрах объёмом 100 мл при 20°С. Исследование реологических свойств ВУС1 и ВУС2 выполнено на ротационном вискозиметре Pheotest-2 (Германия), спектры электронного магнитного резонанса регистрировались на ЭМР-спектрометре Х-диапазона SE/X-2544, Bruker. Изображение частиц Т-900 получены на электроном микроскопе (РЭМ) Hitachi TM-3000 (х5000), элементный анализ И каритирование локальных участков образца выполнены на микрозондовом анализаторе (EDX) Bruker XFlash 430 (Центр коллективного пользования КНЦ СО РАН). Теплофизические характеристики порошковых образцов высушенной дисперсной фазы ВУС получены на приборе синхронного термического анализа STA Yupiter Netzsch (STA 449C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Частицы T-900 сажевого порошка характеризуются **V3КИМ** гранулометрическим составом, средний размер частиц – 160 нм, после обработки в блендере – 80 нм, диспергирование в генераторе при 10 000 об/мин практически не изменило средний размер частиц. Турбулентное микроперемешивание при приготовлении ВУС позволило получить гомогенные смеси воды и угля в виде вязкой пасты с содержанием угольных частиц коллоидных размеров (<50 мкм) свыше 60% от общей массы дисперсной фазы. Исходный измельченный в мельнице уголь и твердые фракции ВУС1 и ВУС2 имеют бимодальное распределение, для угольного порошка пики распределения 170 мкм...4.5 мкм; для ВУС1 – 50 мкм...3.8 мкм, для ВУС2 – 50 мкм...3.5 мкм. Размеры соседних фракций в ВУС1 относятся как ~ 1:13. Формы кривых распределения частиц по размерам (фракции <50мкм) для ВУС1 и ВУС2 с добавками Т-900 различны (рис.1). Отчетливо проявляется влияние добавок ТУ для ВУС2. На кривых распределения частиц по размерам появляются дополнительные пики.



Рис. 1. Кривые распределения частиц твердой фазы ВУС по размерам (a) ВУС1, (b) ВУС2 (1 – уголь, 2 – ВУС, 3 – ВУС+0.08% ТУ, 4 – ВУС+0.04% ТУ, 5 – ВУС+2% ТУ)

Изучение кинетики изменения оптической плотности однопроцентных осветленных суспензий показало, что в ВУС1 с добавкой 2 мас.% ТУ наблюдается уменьшение агрегированности частиц по сравнению с исходной и с добавками 0.04 и 0.08 мас.%. По методике определения объема осветлённого остатка (ООС) проведено исследование седиментационных

свойств ВУС1. Было получено, что величина ООС в ВУС1 с добавкой 2 мас.% ТУ после 10 суток отстаивания в 1.5 раза меньше, чем в ВУС1 без добавок, добавка Т-900 стабилизирует ВУС1, увеличивая время седиментации, действует как диспергирующий агент.

На рис. 2 приведены реологические кривые для ВУС1 и ВУС2 с добавками. Реологические кривые для ВУС1 и ВУС2 подобны кривым для псевдопластической неньютоновской жидкости.



Рис. 2. Динамическая вязкость и кривые течения (a, b) ВУС1 и (c, d) ВУС2 (1–ВУС, 2–ВУС+0.04 мас.% ТУ, 3–ВУС+0.08 мас.% ТУ, 4–ВУС+2 мас.% ТУ)

На участке скорости сдвига 10–220 с⁻¹ кривые вязкости для ВУС1 аппроксимируются степенной функцией $\tau = K^n$, где τ – напряжение сдвига, K– коэффициент консистенции, n – индекс течения (рис. 2a, b). Величина Kпропорциональна вязкости, параметр n характеризует степень неньютоновского поведения жидкости. Согласно экспериментальным данным при низких дозировках добавок наноуглерода (ТУ) можно как увеличивать, так и уменьшать вязкость ВУС.

Добавка наноуглерода в ВУС1 в количестве 0.04 мас.% увеличивает вязкость, а 2 мас.% уменьшает. Для ВУС2 кривые динамической вязкости аппроксимируются степенной функцией только для образца с добавкой 2 мас.% углерода, для остальных кривых (добавки 0.04 и 0.08 мас.%) функции аппроксимации другие. Для 2 мас.% добавки вязкость уменьшается, а при концентрациях 0.04 и 0.08 мас.% увеличивается (рис. 2c, d).

Спектры ЭМР угольных частиц (рис. 3а) и твердой фазы ВУС [4] идентичны. Наблюдаются примеси с магнитными ионами железа, хрома, кобальта, ионы серы, кремния, кислорода. По данным ЭМР кавитационный режим (ВУС2) инициирует изменение электронной структуры дисперсной фазы и появление новых укрупненных структур, например, кластеров железа.





Рис. 3. Спектры ЭМР (а) исходного угля при различной температуре, (b) углерода Т-900 при 295К, (c) порошка Т-900 после обработки в высокоскоростном блендере (1 – 3000 об/мин, 2 – 5000 об/мин, 293К), (d)

порошка Т-900 после диспергирования с кавитацией, 10000 об/мин

(1 – 293K, 2 – 110K)

Спектр ЭМР образца Т-900 при 295 К (рис. 3b) моделируется с помощью трех линий формы Лоренца, соответствующих содержащимся в образце примесям с магнитными ионами. Это оксиды железа, хрома и кобальта (<1%), окруженные ионами кислорода, серы, кремния, калия и др. Гидродинамическое воздействие на порошок Т-900 при разных режимах вращения в высокоскоростном лабораторном блендере изменяет вид спектра (рис. 3с). При 3000 об/мин спектр моделируется 2 линиями Лоренца, при 5000 об/мин – тремя, основная линия разлагается на две (проявление анизотропии в электронной структуре). При кавитационных режимах вид спектра ЭМР Т-900 (рис. 3d) изменился вследствие изменения магнитных свойств примесных магнитных центров, принадлежащих мелким суперпарамагнитным частицам. Фиксируется их укрупнение, формируются более однородные частицы из ионов оксидов железа и других элементов.

По данным РЭМ углерод Т-900 – частицы размером от 100 до 200 нм, форма близкая к сферической, после диспергирования ~80 нм. Общее содержание примесей железа, оксида железа, оксида кремния, 2 - 201%. размером мкм) После алюмосиликатов (частицы менее кавитационного воздействия произошло насыщение поверхности образца кислородом (до 20 атомарных %). Это может быть объяснено двумя причинами. Первая – поверхностная сегрегация примесей за счет интенсивного перемешивания, примеси ионов кислорода «выталкиваются» из объема материала, вблизи границ схлопывающихся кавитационных пузырьков происходит их локализация и укрупнение [7]. Второе – термолиз воды при кавитации [8]. Присутствие кислорода могло вызвать изменения зарядовой структуры приповерхностного слоя и активизировать частицы наноуглерода.

Известно, что ВУС активно используется в качестве жидкого топлива [5]. В работе проведены исследования теплофизических характеристик угля и порошков высушенной дисперсной фазы ВУС1, ВУС2 (рис. 4). Термические превращения угля начинаются при температурах ~ 200°С. По данным СТА в интервале от 120°С до 500°С наблюдается уширенный (большое число неразрешенных линий) экзотермический пик. При этих температурах возникает разрыв связей, прикрепляющих функциональные группы к кольцевым структурам угля. Образуются газовые компоненты, такие как СО, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, HCN, H₂S, происходит разрушение связей углерода с сульфидами, карбоксильными группами и т.д. По данным СТА при горении образцов угля и порошков дисперсной фазы ВУС1 и ВУС2 выделяется одинаковое количество энергии (19.9±0.8) кДж/г. В интервале от 500°С до 570°С на кривой характеристики теплового эффекта (ДСК) для угля наблюдается слабый, плохо разрешенный экзотермический пик (рис. 4а). Аналогичные пики, но более интенсивные наблюдаются в ВУС1 и ВУС2 (рис. 4b, c). Добавки ТУ усиливают интенсивность пика, т.е. кинетику горения твердой фазы ВУС.





Рис. 4. Кривые СТА (а) угля, (b) ВУС1, (c) ВУС1 и ВУС2 с добавкой 2мас.% (ТГ – кривая потери массы, ДСК – кривая дифференциальной сканирующей канориметрии)

калориметрии)

Таким образом. В работе показано, ЧТО процессе В синтеза композиционного материала (высококонцентрированная суспензия на основе дистиллированной воды, ультрадисперсного бурого угля, частиц глобулярного углерода Т-900) с использованием кавитационных режимов возможно получение полимерного нанокомпозита с новыми физикомеханическими свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта «16-38-00477 мол а».

1. Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Кириллов А.К.//Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. 2008. N3. C. 14-24.

2. Савицкий Д.П., Макарова Е.В., Макаров А.С. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2015. Т.13. N1. С.15-24.

3. Корзун К.А., Ковалевский А.А., Лабунов В.А. Структурные преобразования углей для нанотоплива // Тез.докл.Межд.научн.-практ.конф. «Полимерные композиты и трибология». Гомель. 2015. С.121.

4. Кашкина Л.В., Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Емельянова Т.Ю. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т.58. N5. С. 30-33.

5. Кашкина Л.В., Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П., Петраковская Э.А. // Изв. Вузов. Физика. 2015. Т.58. N7/2.С. 88-94.

6. Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Петраковская Э.А. Использование активных углеродных суспензий для получения композиционных поглощающих материалов в СВЧ-диапазоне на основе полиуретана // Мат. VI Всерос. научн.-мет. конференции «Современное естественнонаучное образование: достижения и инновации». Красноярск. 2013. С. 290-294.

7. Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М. // Конд. среды и межфазные границы. 2015. Т.17. N3. С. 392-398.

 Кулагин В.А., Сапожникова Е.С., Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Чжи-Ин Чжэн, Цянь Ли, Фэн-Чэнь Ли // Журнал СФУ. Техн. и технол. 2014. 7(5). С.605-614.

1. Alekseev A.D., Vasilenko T.A., Kirillov A.K. // JMS. 2008. V.44. N.3. 2008. P. 235-244. DOI: 10.1007/s10913-008-0013-2.

2. Savitskii D.P., Makarova E.V., Makarov A.S. // Nanosistemi, nanomateriali, nanotechnologii. 2015. T.13. N1. C.15-24 (*in Russian*).

3. Korzun K.A., Kovalevsky A.A., Labunov V.A.//Tez.dokl.Mezhd.nauch.prakt.conf. «Polymernie kompoziti i tribologia». Gomel. 2015. P.121 (*in Russian*).

4. Kashkina L.V., Stebeleva O.P., Petrakovskaya E.A., Emelyanova T.Y.// Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved.Khim.Khim.Tekhnol. 2015. T.58. N5. P.30-33 (*in Russian*).

5. Kashkina L.V., Emelyanova T.Y., Stebeleva O.P., Petrakovskaya E.A. // Russian physic journal. 2015. T.58. N7/2.C. 88-94 (*in Russian*).

6. Emelyanova T.Y., Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Petrakovskaya E.A. // Mat. VI Vseros.nauch.-met.konf. «Sovremennoe estestvenno-nauchnoe obrazovanie: dostizheniya i innovacii». Krasnoyarsk. 2013. P. 290-294 (*in Russian*).

7. Karmokova R.Y., Karmokov A.M. // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2015. T.17. N3. P. 392-398 (*in Russian*).

8. Kulagin V.A., Sapoghnikova E.S., Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Zheng Zh., Li Q., Li F-C. // Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies. 2014. T.7. N5. C.605-614 (*in Russian*).

каф. Теплотехники и гидрогазодинамики Поступила в редакцию