

Для цитирования:

Емельянова Т.Ю., Кашкина Л.В., Кулагин В.А., Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Немцев И.В., Редькин В.Е. Влияние добавок глобулярного углерода на реологические свойства водоугольных суспензий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 5–11.

For citation:

Yemelyanova T.Yu., Kashkina L.V., Kulagin V.A., Stebeleva O.P., Petrakovskaya E.A., Nemtsev I.V., Red'kin V.E. Effect of globular carbon addition on rheological properties of coal-water suspension. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 5–11.

УДК: 662.64, 66.022.51

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

Татьяна Юрьевна Емельянова (✉), Людмила Васильевна Кашкина (✉)

Кафедра теплофизики, Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, ул. Академика Киренского, 28, Красноярск, Российская Федерация, 660074

E-mail: emelyanovatatiana.sfu@mail.ru (✉), sfugeo@mail.ru (✉)

Владимир Алексеевич Кулагин, Олеся Павловна Стебелева

Кафедра теплотехники и гидрогазодинамики, Политехнический институт, Сибирский федеральный университет, ул. Академика Киренского, 26а, Красноярск, Российская федерация, 660074

E-mail: v.a.kulagin@mail.ru, opstebeleva@mail.ru

Элеонора Анатольевна Петраковская

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, Российская Федерация, 660021

E-mail: rsa@iph.krasn.ru

Иван Васильевич Немцев

Красноярский научный центр СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, Российская Федерация, 660021

E-mail: ivan_nemtsev@mail.ru

Виктор Ефимович Редькин

Кафедра физики конденсированного состояния, Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, ул. Академика Киренского 26а, Красноярск, Российская федерация, 660074

E-mail: sfu-redkin@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Исследованы физико-механические свойства композиционного материала (высококонцентрированная 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 наночуглерода обнаружена поверхностная сегрегация примесей кислорода. Кинетика горения порошка дисперсной фазы суспензии с добавкой 2 мас.% наночуглерода отличается от горения исходного угля.

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

**T.Yu. Yemelyanova, L.V. Kashkina, V.A. Kulagin, O.P. Stebeleva, E.A. Petrakovskaya,
I.V. Nemtsev, V.E. Red'kin**

Tatyana Yu. Emelyanova (✉), Lyudmila V. Kashkina (✉)

Department of thermal physic, School of Engineering Physics and Radio Electronics, Siberian Federal University, Kyrensky st., 28, Krasnoyarsk, Russia, 660074

E-mail: emelyanovatatiana.sfu@mail.ru (✉), sfugeo@mail.ru (✉)

Vladimir A. Kulagin, Olesya P. Stebeleva

Department of Heat Technology and Fluid Dynamics, Polytechnic School, Siberian Federal University, Kyrensky st., 26a, Krasnoyarsk, Russian Federation, 660074

E-mail: v.a.kulagin@mail.ru, opstebeleva@mail.ru

Eleanora A. Petrakovskaya

Kirensky Institute of Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Akademgorodok, 50, Krasnoyarsk, Russian Federation, 660021

E-mail: rsa@iph.krasn.ru

Ivan V. Nemcev

Krasnoyarsk Science Center, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Akademgorodok, 50, Krasnoyarsk, Russian Federation, 660021

E-mail: ivan_nemtsev@mail.ru

Victor E. Redkin

Department of solid state physic, School of Engineering Physics and Radio Electronics, Siberian Federal University, Kyrensky st., 26a, Krasnoyarsk, Russian Federation, 660074

E-mail: sfu-redkin@mail.ru

EFFECT OF GLOBULAR CARBON ADDITION ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COAL-WATER SUSPENSION

The physical-mechanical properties was studied for the composite material (the highly concentrated suspension based on distilled water, ultra fine brown coal, nano particles of the globular carbon T-900). It was found that carbon nano particles at low concentrations (0.04, 0.08 2 wt.%) can be dispersing agents. Under certain cavitation modes the surface segregation of oxygen impurities was detected in the nano carbon particles. The combustion kinetics of dispersed phase powder of suspension with the addition of 2 wt.% nano carbon differs from the original coal combustion.

Key words: composite materials, polymer nano composites, carbon nano modifiers, surface segregation, hydrodynamic cavitation

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), ми-

неральных включений и влаги. ОМУ – природный аморфный полимер со сложным молекулярным строением, пространственная надмолекулярная структура которого включает аморфные (неупорядоченные) и кристаллические (сравнительно упорядоченные) участки, различающиеся плотностью упаковки, средним размером, подвижностью. Бурые угли имеют неупорядоченную струк-

туру, большое количество функциональных групп (-ОН, -СООН, -NH₂, -SH), которые могут принимать участие в адсорбционных взаимодействиях [1].

Нанокompозиты 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 нанокompозитов: 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 нанокompозит – высококонцентрированная 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) марки Т-900, 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 последующим механическим перемешиванием смеси. Приготовление 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 модельной системы, эффективность поглощения углерода изучалась гравиметрическим методом. Анализировалось изменение массы пенополиуретана (весы KERN-770-600) после пропитки в углеродсодержащей водной суспензии, обработанной в гидродинамическом генераторе роторного типа при кавитационных режимах. Исследовалось шесть суспензий с дисперсными фазами: древесная сажа, фуллеренсодержащая сажа, природный графит, таунит, технические углероды Т-900, Т-701. Вы-

явлено, что Т-900 обладает максимальной поглощательной способностью полиуретаном (после фуллеренсодержащей 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 объемом 100 мл при 20 °С. Исследование реологических свойств ВУС1 и ВУС2 выполнено на ротационном вискозиметре Rheotest-2 (Германия), спектры электронного магнитного резонанса регистрировались на ЭМР-спектрометре X-диапазона SE/X-2544, Bruker. Изображение частиц Т-900 получены на электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi TM-3000 (×5000), элементный анализ и картирование 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 сажевого порошка Т-900 характеризуются узким гранулометрическим составом, средний размер частиц – 160 нм, после обработки в блендере – 80 нм, диспергирование в генераторе при 10000 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 <50 мкм) 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.

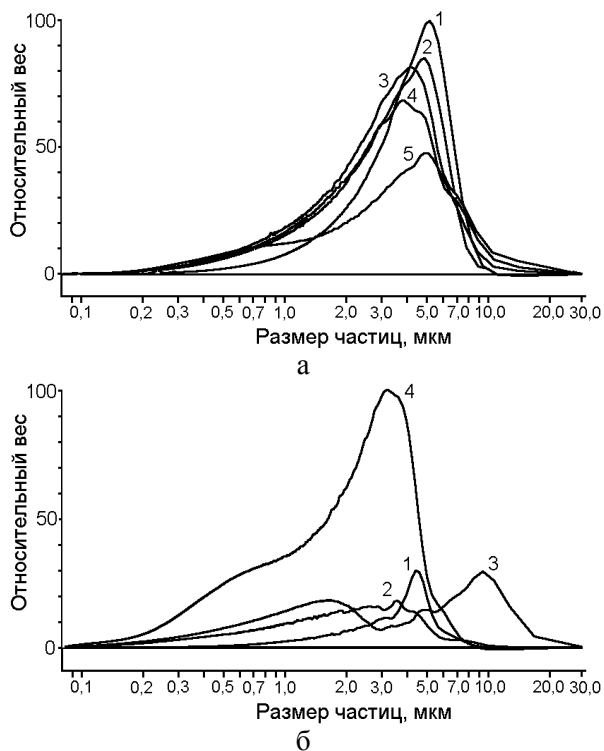


Рис. 1. Кривые распределения частиц твердой фазы ВУС по размерам (а) ВУС1, (б) ВУС2 (1 – уголь, 2 – ВУС, 3 – ВУС+0,08% ТУ, 4 – ВУС+0,04% ТУ, 5 – ВУС+2% ТУ)
Fig. 1. Curves of the particles size distribution of CWS solid phase (а) CWS1, (б) CWS2 (1 – coal, 2 – CWS, 3 – CWS+0.08% CB, 4 – CWS+0.04% CB, 5 – CWS+2% CB)

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 осветленного остатка (ООС) проведено исследование седиментационных свойств ВУС1. Было получено, что величина ООС в ВУС1 с добавкой 2 мас.% ТУ после 10 сут 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.

На участке скорости сдвига $10-220 \text{ c}^{-1}$ кривые вязкости для ВУС1 аппроксимируются степенной функцией $\tau = K^n$, где τ – напряжение сдвига, K – коэффициент консистенции, n – индекс течения (рис. 2 а, б). Величина K пропорциональна вязкости, параметр n характеризует степень неньютоновского поведения жидкости. Согласно экспериментальным данным при низких дозиров-

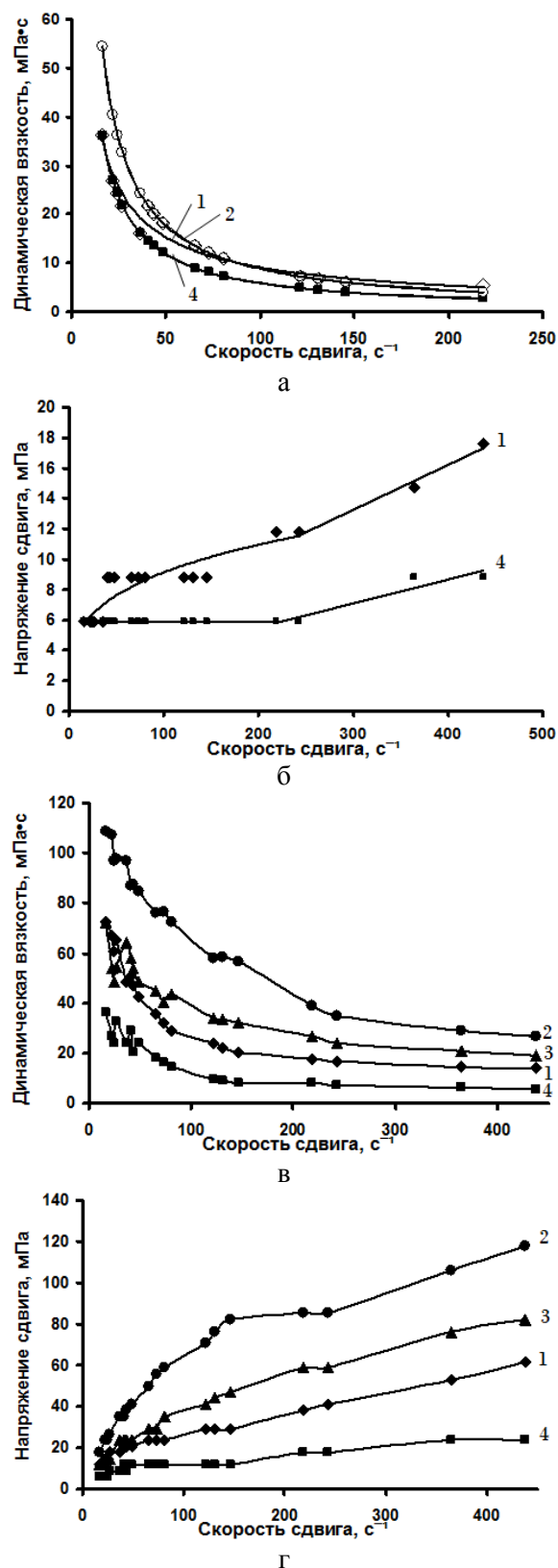


Рис. 2. Динамическая вязкость и кривые течения (а, б) ВУС1 и (в, г) ВУС2 (1–ВУС, 2–ВУС+0,04 мас.% ТУ, 3–ВУС+0,08 мас.% ТУ, 4–ВУС+2 мас.% ТУ)
Fig. 2. The dynamic viscosity and flow curves (а, б) CWS1 and (в, г) CWS2 (1 – CWS, 2 – CWS+0.04 wt.% CB, 3 – CWS+0.08 wt.% CB, 4 – CWS+2 wt.% CB)

ках добавок нанюглерода (ТУ) можно как увеличивать, так и уменьшать вязкость ВУС.

Добавка нанюглерода 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. 2 в, г).

Спектры ЭМР угольных частиц (рис. 3 а) 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.

Спектр ЭМР образца Т-900 при 295 К (рис. 3б) 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. 3в). 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. 3г) 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.

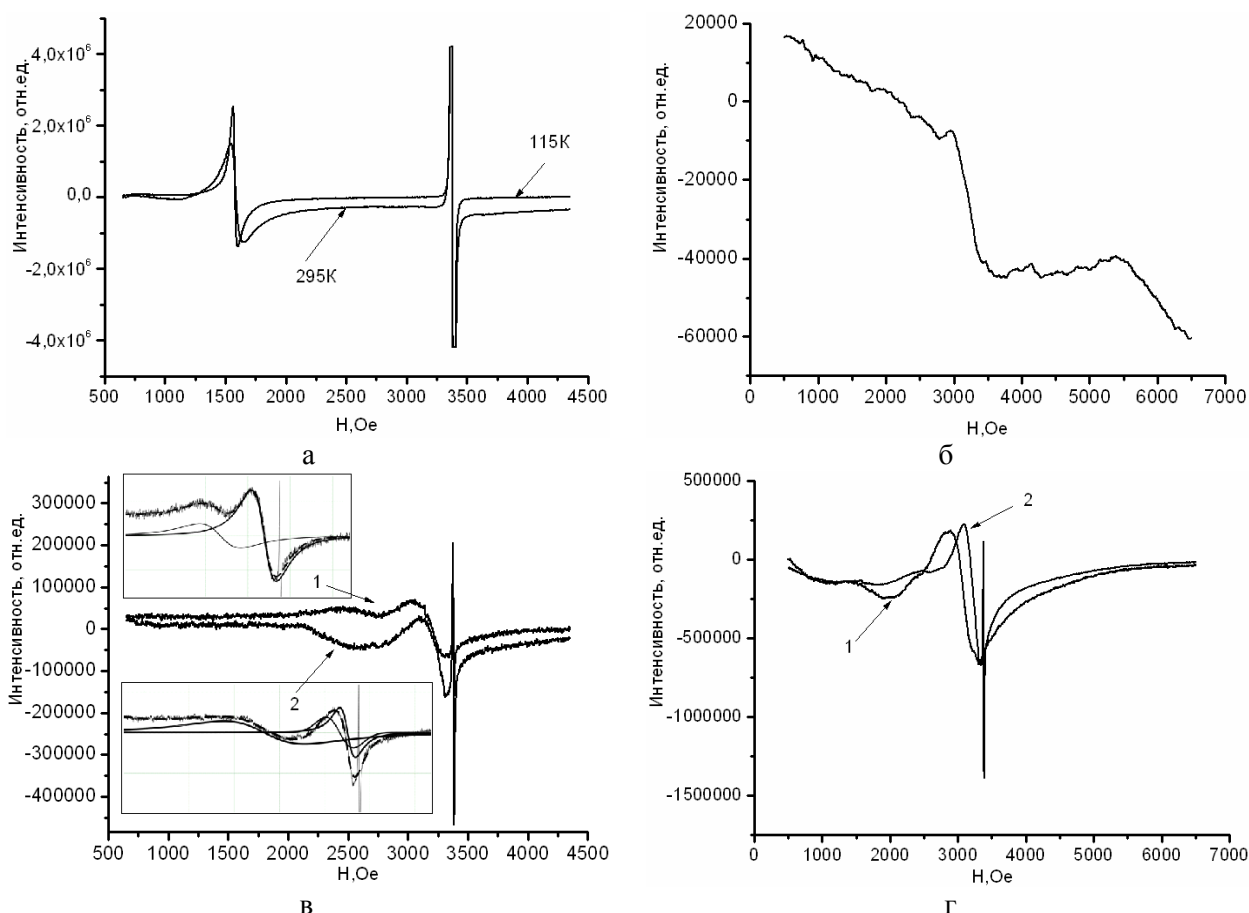
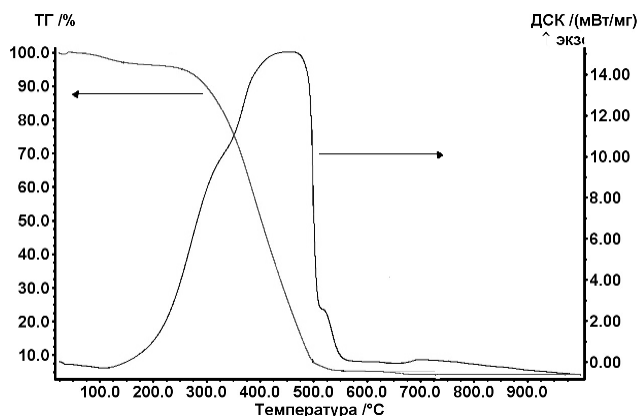
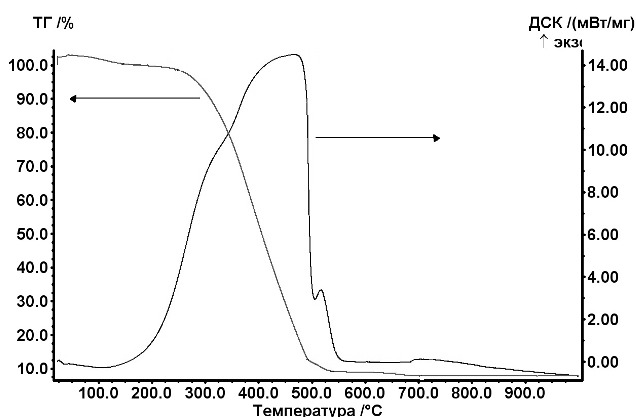


Рис. 3. Спектры ЭМР (а) исходного угля при различной температуре, (б) углерода Т-900 при 295К, (в) порошка Т-900 после обработки в высокоскоростном блендере (1 – 3000 об/мин, 2 – 5000 об/мин, 293К), (г) порошка Т-900 после диспергирования с кавитацией, 10000 об/мин (1 – 293К, 2 – 110К)

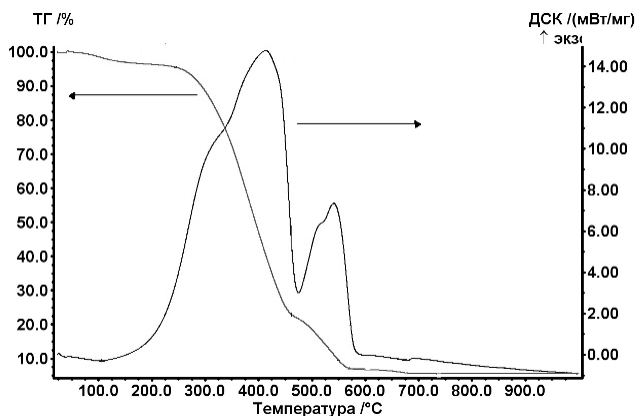
Fig. 3. The EMR spectra (a) initial coal at different temperatures, (б) carbon T-900 at 295K, (в) powder T-900 after treatment in a high speed blender (1 – 3000 rev/min 2 - 5000 rev/min, 293 K), (г) T-900 powder after the cavitation dispersion at 10000 rev/min (1 - 293 K, 2 - 110K)



а



б



в

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

Fig. 4. The STA curves (а) coal, (б) CWS1, (в) CWS1 and CWS2 with the addition of 2wt.% (ТГ – weight loss curve, ДСК – differential scanning calorimetry curve)

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, алюмосиликатов (частицы разме-

ром 2-20 мкм) менее 1%. После 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 нанougлерода.

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 CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, HCN, H₂S, происходит разрушение связей углерода с сульфидными, 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. 4б, в). Добавки ТУ усиливают интенсивность пика, т.е. кинетику горения твердой фазы ВУС.

Таким образом, в работе показано, что в процессе 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 физико-механическими свойствами.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Кириллов А.К.** *Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых*. 2008. № 3. С. 14-24.
2. **Савицкий Д.П., Макарова Е.В., Макаров А.С.** *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2015. Т. 13. № 1. С.15-24.
3. **Корзун К.А., Ковалевский А.А., Лабунов В.А.** Структурные преобразования углей для нанотоплива. Тез. докл. Междунар. научн.-практ. конф. «Полимерные композиты и трибология». Гомель. 2015. С. 121.
4. **Кашкина Л.В., Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Емельянова Т.Ю.** *Иzv. Вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 30-33.
5. **Кашкина Л.В., Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П., Петраковская Э.А.** *Иzv. вузов. Физика*. 2015. Т. 58. № 7/2. 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. конф. 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. N 3. С. 392-398.
8. **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. Т. 7. № 5. С. 605-614.

REFERENCES

1. **Alekseev A.D., Vasilenko T.A., Kirillov A.K.** *JMS*. 2008. V. 44. N 3. P. 235-244. DOI: 10.1007/s10913-008-0013-2.
2. **Savitskii D.P., Makarova E.V., Makarov A.S.** *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotechnologii*. 2015. V. 13. N 1. С. 15-24 (in Russian).
3. **Korzun K.A., Kovalevsky A.A., Labunov V.A.** Structure transformation of coals for nano fuels. Presentations of Int. Sci.-Pract. Conference «Polymer compositions and tribology». Gomel. 2015. P. 121 (in Russian).
4. **Kashkina L.V., Stebeleva O.P., Petrakovskaya E.A., Emelyanova T.Yu.** *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 5. P. 30-33 (in Russian).
5. **Kashkina L.V., Emelyanova T.Y., Stebeleva O.P., Petrakovskaya E.A.** *Izv. vuzov. Fizika*. 2015. V. 58. N 7/2. P. 88-94 (in Russian).
6. **Emelyanova T.Yu., Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Petrakovskaya E.A.** Application of active carbon suspensions for preparing composite absorption materials in MW range on the basis of polyurethane. Proceedings of VI All-Russia Conf. «Modern natural-science education: achievements and innovations». Krasnoyarsk. 2013. P. 290-294 (in Russian).
7. **Karmokova R.Yu., Karmokov A.M.** *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2015. V. 17. N 3. P. 392-398 (in Russian).
8. **Kulagin V.A., Sapozhnikova E.S., Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Zheng Zh., Li Q., Li F-C.** *Zhurn. SFU*. 2014. V. 7. N 5. P. 605-614 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 01.08.2016

Received 21.06.2016
Accepted 01.08.2016