

УДК 661.666.4

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОУПАКОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

© 2019 г. К. И. Дмитриев^{1,*}

¹ ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН), 644040 Омск, Россия

*e-mail: kidxix83@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.03.2019 г.

После доработки 11.04.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Путем прессования порошков дисперсного углерода с различными физико-химическими свойствами получены плотноупакованные материалы (ПУМ). Показано, что максимальная плотность ПУМ на основе дисперсного углерода достигается при времени выдержки образца под давлением от 2 до 3 ч, для образцов дисперсного углерода с низкой структурностью при давлении не более 1000 МПа происходит полное разрушение вторичных структур. Максимальная плотность ПУМ на основе фуллерена составляет 1.67 г/см³, а дисперсного углерода, полученного в лабораторных условиях из толуола, – 1.41 г/см³.

Ключевые слова: *технический углерод, прессование, фуллерен*

DOI: 10.1134/S0023117719050037

ВВЕДЕНИЕ

На современных предприятиях по производству технического углерода выпускается широкий ассортимент различных марок технического углерода. Однако, наряду с получением товарной продукции, неминуемо получение некондиционного материала, который перерабатывается в товарный продукт, либо вывозится на полигон для утилизации отхода, что экономически невыгодно. Основной особенностью данного материала является высокое содержание углерода – от 90.0 до 99.0%, что дает возможность использовать некондиционный технический углерод в определенных условиях в качестве твердого топлива. Для этого необходимо создание плотноупакованного материала на основе технического углерода для последующего получения специальных брикетов.

Технический углерод – один из основных компонентов сырья для производства резин. Об усиливающем влиянии технического углерода на эластомеры и резины известно давно, однако до сих пор ведутся исследования в направлении улучшения свойств резин модификацией технического углерода. Для максимального увеличения модуля упругости резины необходим материал, состоящий из сферических частиц одинакового размера с максимальным числом контактов [1]. Одним из вариантов создания такого углеродного материала является получение плотной упаковки частиц из технического углерода [2, 4].

Цель данной работы – рассмотрение возможности получения плотноупакованного углеродного материала (ПУМ) на основе различных марок технического углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали образцы технического углерода П161, Т900, N326, полученные из углеводородного сырья в промышленном процессе, образец дисперсного углерода, полученный в лабораторных условиях из чистого толуола, а также образцы углеродного материала с содержанием фуллерена С60 7.0 и 100%.

Физико-химические свойства образцов технического углерода Т900, П161, N326, а также дисперсного углерода из толуола представлены в табл. 1.

Предварительная подготовка образцов заключалась в извлечении из исходных порошков фракции с узким диапазоном размеров агрегатов частиц (менее 1.0 мкм), путем диспергирования исходного порошка углерода с созданием аэрозольного потока. Частицы углерода размером более 1.0 мкм удаляли из аэрозольного потока в фильтре со стационарным слоем гранул. Аэрозольный поток после фильтра осаждался с образованием водной суспензии дисперсного углерода. Суспензия отфильтровывалась, полученный материал просушивался в течение 12 ч при температуре 110°C.

Таблица 1. Физико-химические свойства дисперсного углерода

Показатель	T900	П161	N326	ДУ из толуола
Размер глобул, нм	100–300	23	25–30	20–50
Средний размер агрегатов частиц, нм	–	180	150	–
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	7.65	216.0	72.3	57.0
Структурность по абсорбции ДБФ, мл/100г	30	55	69	86
Насыпная плотность, г/см ³	0.33	0.28	0.24	0.03

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения удельной площади поверхности по адсорбции азота образцов использовали объемную вакуумную статическую автоматизированную установку “*Sorptomatic-1900*”, позволяющую проводить измерения при P/P_0 в диапазоне 0.001–0.990.

Основные характеристики пористой структуры поверхности (текстуры) образцов, получены на “*Sorptomatic-1900*”.

Разветвленную структурность агрегатов образцов определяли по ГОСТ 25699.5-83 (абсорбция дибутилфталата, ДБФ). К низкоструктурному техническому углероду относили образцы с показателем по абсорбции ДБФ менее 60 мл/100 г. Образцы с показателем абсорбции ДБФ от 60 до 100 мл/100 г относили к среднеструктурным.

Морфологию агрегатов углерода изучали методом просвечивающей электронной микроскопии. Измерение размеров глобул и агрегатов частиц проводили на просвечивающем электронном микроскопе *JEM2100 “JEOL”*; ускоряющее напряжение 200 кВ (разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм, разрешение по точкам 0.23 нм). Образец растранили в агаговой ступке, потом проводили диспергирование в суспензии этилового спирта на частоте 44 кГц (ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т) с последующим распылением на тонкую полимерную пленку с углеродным покрытием (толщиной около 10 нм), размещенной на медной сеточке – подложке для образцов. При помощи специального держателя сеточку с образцом вводили внутрь микроскопа через шлюз предварительной откачки. Микрофотографии объектов исследования, полученных на электронном микроскопе, представлены на рис. 1.

Дисперсный углерод из толуола получали на лабораторной установке, состоящей из трубчатой электропечи с температурой нагрева до 1200°С, форсунки, необходимой для тонкого распыления сырья потоком воздуха и кварцевого реактора, в котором протекал процесс разложения сырья и формирование из газовой фазы зародышей глобул дисперсного углерода и их агрегатов. Для сни-

жения структурности дисперсного углерода параллельно с введением в форсунку толуола направляли водный раствор щелочи NaOH (рис. 2).

Углеродный материал с содержанием фуллерена C60 7.0% был получен методом электровакуумного испарения графита в дуговом разряде с последующей конденсацией, а углеродный материал с содержанием фуллерена C60 100% – высокотемпературной обработкой графита с последующим выделением с помощью органических растворителей и дальнейшим разделением.

Материал с плотной упаковкой (ПУМ) получали на лабораторном гидравлическом прессе ПЛГ-20 (с нагрузкой прессования до 1600 МПа) в пресс-форме из инструментальной стали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что максимальная плотность ПУМ на основе технического углерода T900 и N326 достигается при времени выдержки образца под давлением от 2 до 3 ч (рис. 3).

При давлении прессования выше 500 МПа на кривых сжатия технического углерода с низкой структурностью по абсорбции ДБФ (П161 и T900) наблюдаются области с постоянной плотностью, что свидетельствует о структурном изменении материала в процессе прессования (полное разрушение агрегатов порошка до первичной структуры). На кривых сжатия среднеструктурного технического углерода (N326 и из толуола) наблюдается плавный рост плотности с увеличением давления прессования, и отсутствуют области со структурными изменениями (рис. 4). По-видимому, для среднеструктурного технического углерода для разрушения вторичных структур необходима большая статическая нагрузка. Образцы материала с плотной упаковкой при нагрузках выше 1600 МПа разрушаются под действием упругих свойств порошка дисперсного углерода.

В табл. 2 представлены образцы с максимальной плотностью, которую удалось получить в условиях механического сжатия на лабораторном прессе ПЛГ-20. Можно отметить высокие пока-

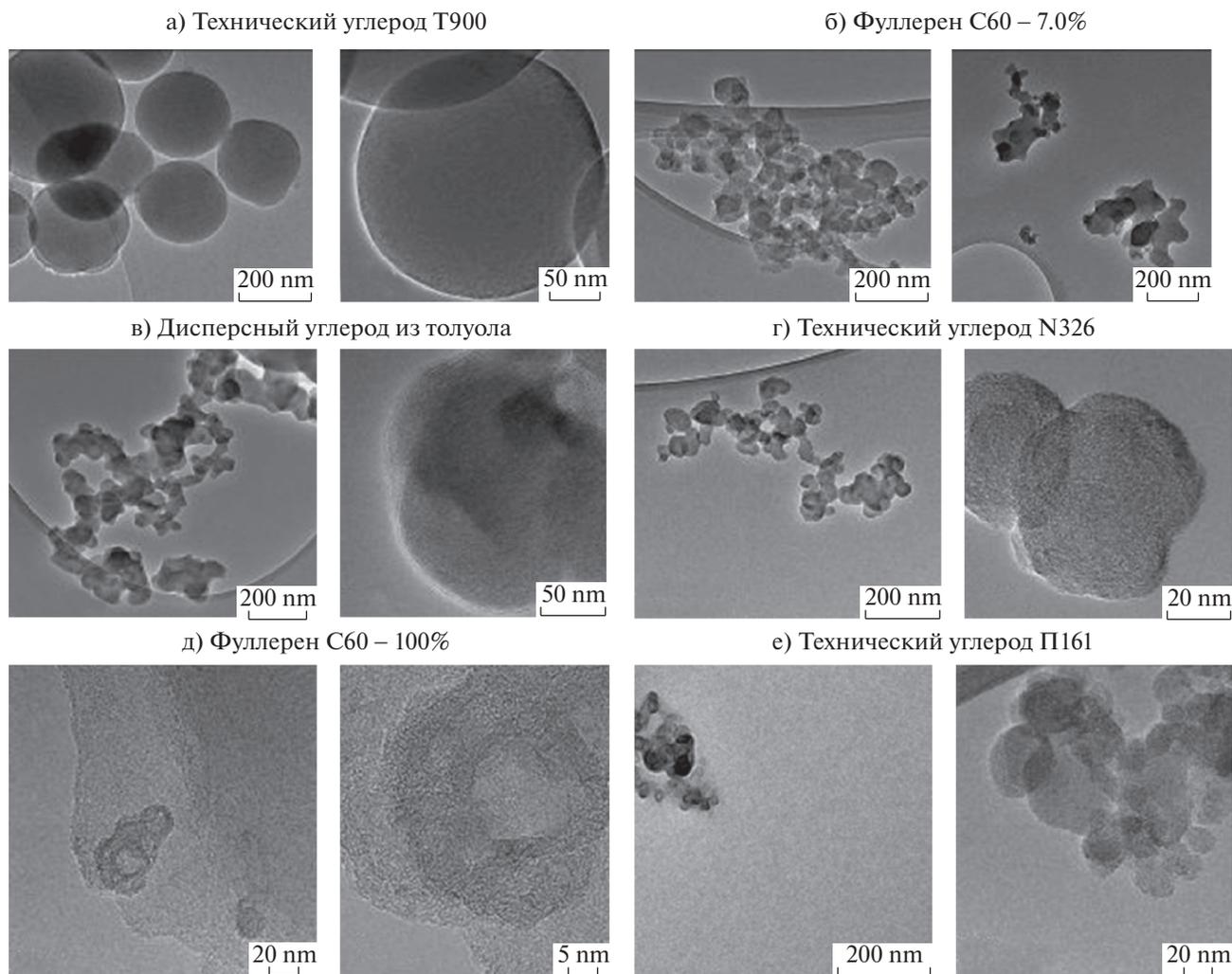


Рис. 1. Микрофотографии образцов.

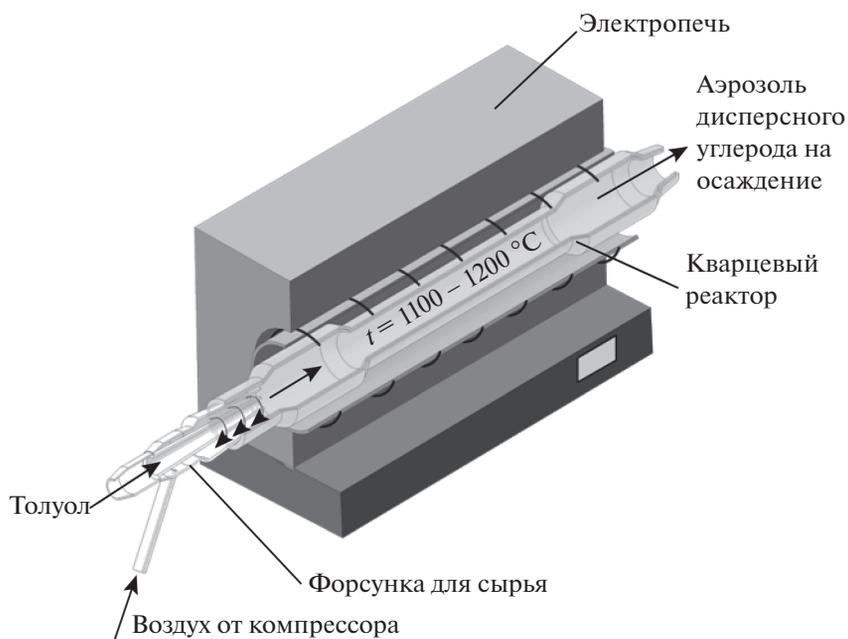


Рис. 2. Лабораторная установка для получения дисперсного углерода из толуола.

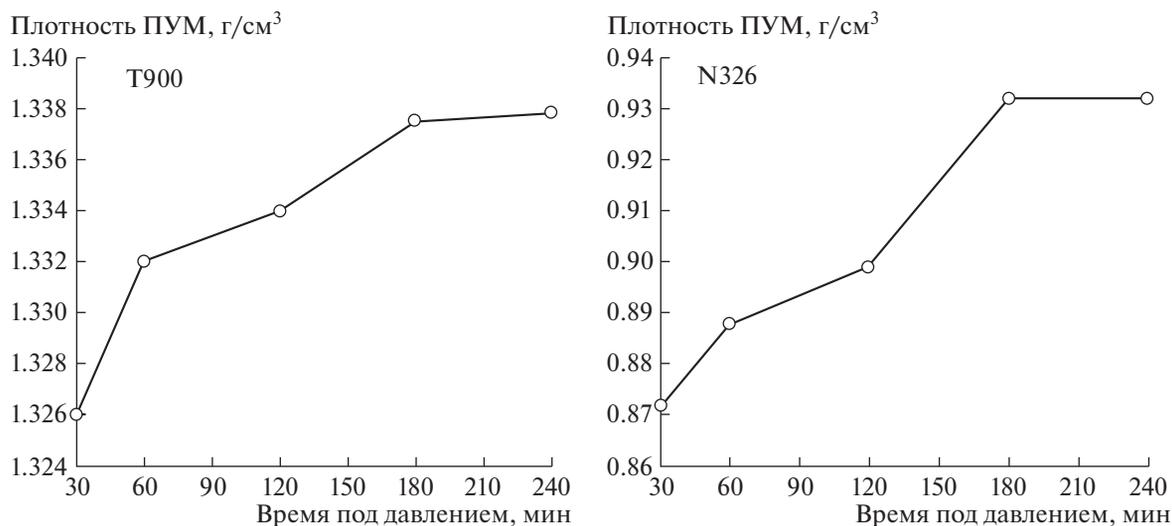


Рис. 3. Определение времени выдержки под давлением в процессе прессования образцов.

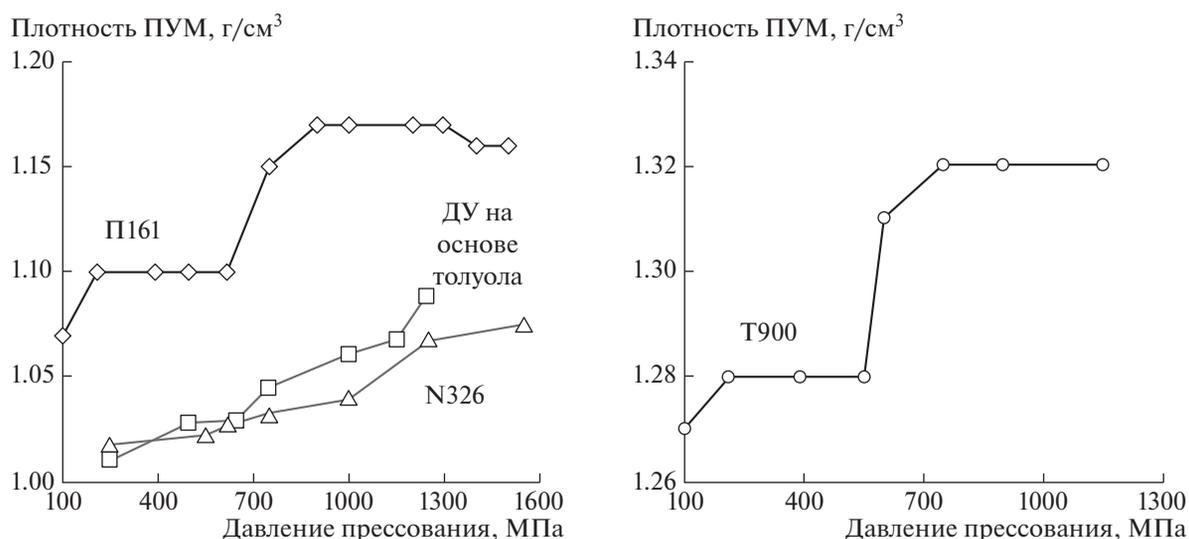


Рис. 4. Зависимость плотности ПУМ от давления прессования.

затели координационного числа и плотности материала на основе дисперсного углерода из толуола и углеродного материала с содержанием фуллерена С60 100% в сравнении с образцами материала на основе исходного дисперсного углерода и фуллерена С60 7.0%.

Образец технического углерода Т900 имеет правильные сферические глобулы, практически не образующие агрегаты, что положительно влияет на создание плотной упаковки материала с плотностью до 1.32 г/см³.

Углеродный материал с содержанием фуллерена С60 7.0% имеет крупные разветвленные агрегаты, состоящие из бесформенных частиц.

Этим можно объяснить низкие значения плотности материала с плотной упаковкой на ее основе — 1.14 г/см³.

Дисперсный углерод на основе толуола также обладает высокой структурой (крупные разветвленные агрегаты), но в отличие от фуллерена С60 7.0% его первичные частицы напоминают сферы.

ВЫВОДЫ

1. Установлены оптимальные параметры процесса получения материала с плотной упаковкой: давление прессования 1000 МПа и время выдержки образца под давлением от 2 до 3 ч.

Таблица 2. Характеристика образцов ПУМ с максимальной плотностью

Материал ПУМ	Плотность материала, г/см ³	Координационное число (K _ц)	Давление разрушения образца, МПа
Фуллерен C60 7.0%	1.14	7	–
N326	1.16	8	0.098
П161	1.28	8	0.085
T900	1.35	8	0.106
ДУ из толуола	1.41	9	–
Фуллерен C60 100.0%	1.67	11	–

2. Показано, что для низкоструктурного технического углерода при давлении не более 1000 МПа происходит полное разрушение вторичных структур.

3. Достигнута максимальная плотность образца ПУМ на основе углеродного материала с содержанием фуллерена C60 100% и дисперсного углерода, полученного в лабораторных условиях из толуола 1.41 г/см³.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V.49, проект № V.49.1.6 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450100-2).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность Гуляевой Т.И., Тренихину М.В., Лихолобову В.А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов И.А. // Вестн. СамГУ. Естественнонаучная серия. 2008. № 2. С. 218.
2. Филипьева А.А., Раздьяконова Г.И., Шопин В.М., Лихолобов В.А. // Перспективные материалы. 2010. № 3. С. 84.
3. Шопин В.М., Змейков С.А., Дмитриев К.И., Лихолобов В.А. // Перспективные материалы. 2014. № 1. С. 77.
4. Кряжев Ю.Г., Коваль Н.Н., Лихолобов В.А., Тересов А.Д., Дроздов В.А., Тренихин М.В. // Письма ЖТФ. 2012. Т. 38. № 7. С. 1.