

А.И. Букатин, И.Н. Шубин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время для всех технологов и материаловедов крайне важно при введении различных добавок в материалы равномерно распределить их по объему основного компонента. С другой стороны, в зависимости от дисперсности частиц, материал может иметь различные свойства. Уже традиционным стало использование для оценки дисперсности наноматериалов методов электронной микроскопии и измерения удельной поверхности. Эти методы позволяют оценивать размер отдельных частиц и их поверхность, доступную для адсорбции молекул азота или другого газа. И то и другое служит характеристикой материала. Однако материал, в силу своих свойств, получается в виде агрегатов и легко их образует в процессе хранения. Также при разработке аппаратного оформления технологической линии по получению УНМ необходимо рассчитать пылеулавливающее оборудование для отделения мелкодисперсных частиц получаемого продукта от газового потока. Для решения этих технологических и научных проблем необходимо оценить дисперсность получаемого материала.

Нами проведены исследования, направленные на оценку приемлемости определения дисперсного состава УНМ с помощью струйного сепаратора – импактора. Метод основан на инерционной сепарации частиц при обтекании потоком газа плоских поверхностей, установленных напротив сопел, и последующем определении массы частиц, осевших на этих поверхностях. Для исследования были выбраны образцы, полученные методом каталитического пиролиза пропан-бутановой смеси в аргоне при температуре около 600 °С с использованием магний-никелевого (MgNi) и итриевого (Y) катализаторов. Импактор (рис. 1) выполнен в виде отдельных дисков 1, заключенных в корпусе 2. В каждом диске имеются сопла 3 и выемка 4, заполняемая в традиционных исследованиях специальной смазкой. При проведении работы мы использовали стекlobумагу марки БМДК. На выходе последней ступени устанавливается фильтр 5, заполненный стекlobумагой. Сопла каждой ступени выполнены в виде нескольких отверстий в дисках.

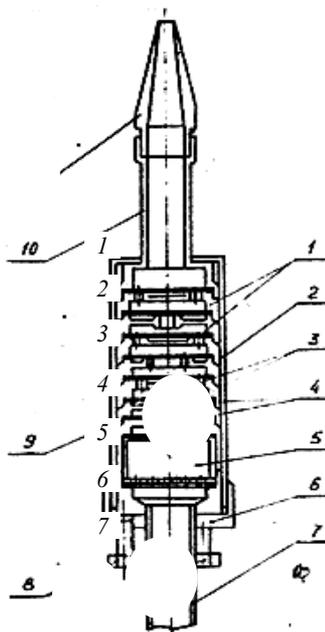


Рис. 1. Схема струйного сепаратора (импактора):

1 – диски (ступени); 2 – корпус; 3 – сопла; 4 – выемки; 5 – фильтр;
6 – накидная гайка; 7 – отсосная трубка; 8 – установочные болты; 9 – прокладка; 10 – входной патрубок; 11 – пылезаборный наконечник (сменный)

Герметичность импактора достигается сжатием фторопластовых прокладок 9 при помощи накидной гайки 6 и установочных болтов 8. Пылегазовый поток поступает в импактор через патрубок 10, в который вставляется сменный пылезаборный наконечник 11. Под действием инерционных сил пылевые частицы отделяются от потока при обтекании последней плоской подложки и оседают на них. Очищенный от пыли газ отводится через трубку 7.

Эффективность различных ступеней импактора определяют диаметром частиц d_{50} . Каждой ступени соответствует свое значение d_{50} , которое является константой ступени и рассматривается как абсолютная граница разделения частиц на фракции, т.е. как значение диаметров частиц, улавливаемых с эффективностью 100 %. Значения d_{50} ступеней импактора (рис. 1) приведены в табл. 1 для частиц с плотностью материала 1 г/см³ при расходе газа через импактор 10 л/мин и температуре газа 20 °С.

Исходя из распределения массы осадка по отдельным ступеням, рассчитывался дисперсный состав порошка. Определение его состава проводили на специально разработанной и изготовленной экспериментальной установке.

Исходя из величины замеренной скорости газа в точке отбора пробы, расхода газа через импактор 10 л/мин, а также условия равенства скоростей газа в точке отбора пробы газохода и входном отверстии пылезаборного наконечника, подбирают диаметр входного отверстия последнего. В нашем случае для всех опытов диаметр входного отверстия пылезаборного наконечника – 4 мм, а скорость газа – 13,27 м/с.

1. Параметры ступеней импактора

Номер ступени	d_{50} , мкм	Диаметр сопла, мм	Число отверстий
1.1	–	10,3	1
1.2	12,4	5,5	8
2.1	–	9,0	1
2.2	7,2	4,0	7
3.1	–	6,3	1
3.2	4,3	2,7	8
4.1	–	5,0	1
4.2	3,3	2,5	7
5.1	–	2,9	3
5.2	2,9	2,0	8
6.1	–	1,5	6
6.2	1,6	1,4	6
7.1	–	1,5	4
7.2	1,3	1,0	8

Эксперименты по определению дисперсного состава порошка УНМ проводили по специально разработанной для этой цели методике. Выемки в дисках импактора заполняли стекlobумагой так, чтобы гидравлическое сопротивление фильтра при расходе газа 10 л/мин было равным 3330...4660 Па (25...35 мм рт. ст.). Фильтр и диски со стекlobумагой доводили до постоянной массы термостатированием в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 3–4 часов. Подготовленные диски и фильтр взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Взвешенные диски собирали в порядке, указанном маркировкой. Затем исследуемый образец в количестве 20...30 г помещали в кассету распылителя. На распылитель подают сжатый осушенный воздух в количестве 14...16 л/мин при давлении 0,2 МПа. По окончании опыта диски и фильтр взвешивали на аналитических весах. Образец № 1 – УНМ, полученные на катализаторе MgNi, а для образца № 2 использовались УНМ, полученные на катализаторе Y. По результатам взвешиваний ступеней и фильтра до и после опыта вычисляли массу порошка, осевшего на каждой ступени и фильтре. Принимая за 100 % суммарную массу порошка на всех ступенях и фильтре, рассчитывали интегральную кривую накопления порошка в процентах по ступеням.

Полученная величина для каждой ступени указывает процентное содержание частиц диаметром более d_{50} на данной ступени. Значение d_{50i} , согласно методике эксперимента, справедливо только для частиц с плотностью материала $\rho_{\text{каж}} = 1 \text{ г/см}^3$. Действительный диаметр частиц рассчитывали с учетом экспериментальных данных $\rho_{\text{каж}}$, полученных для конкретного образца по формуле

$$d_{50i}(\text{дейст}) = d_{50i} / \sqrt{\rho_{\text{каж}}}$$

где $\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность исследуемых образцов.

Оценка численного значения кажущейся плотности исследуемых образцов проводилась на приборе Mastorogres Unit 120 фирмы Carlo Erba. Квадратичная экстраполяция экспериментальных данных позволила определить медианные диаметры d_m частиц для каждого из образцов, которые соответствуют точке пересечения интегральных кривых. Полученные интегральные кривые распределения массы частиц по размерам для образцов № 1 и № 2 представлены на рис. 2, 3.

Медианный диаметр частиц d_m для первого образца равен 13,42 мкм, для второго – 14,23 мкм. На основании полученных данных (средний размер ~ 4 мкм) можно сделать вывод, что получаемые по предложенному способу УНМ представляют собой не отдельные углеродные нановолокна, а сложные агломераты, образованные за счет электростатического взаимодействия частиц, что характерно для всех мелкодисперсных аллотропных модификаций углерода.

Относительная масса частиц, %

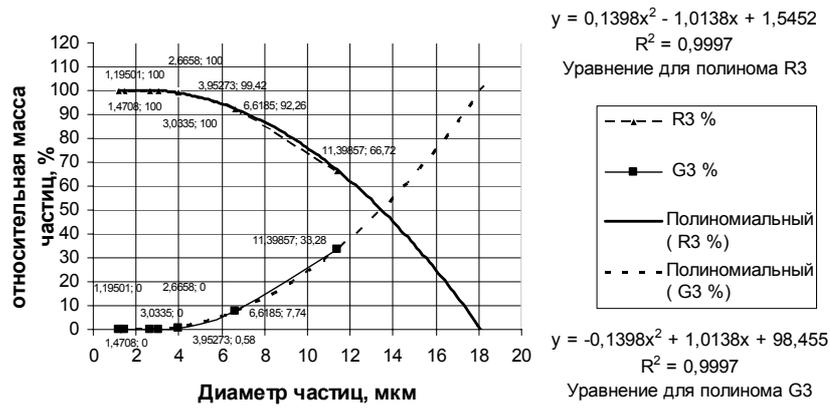


Рис. 2. Интегральные кривые распределения массы частиц по размерам для образца № 1



Рис. 3. Интегральные кривые распределения массы частиц по размерам для образца № 2

На основании проведенных экспериментальных исследований и расчетов определен дисперсный состав УНМ, получаемых пиролизом пропан-бутановой смеси на металлических катализаторах; дисперсный состав получаемых углеродных наноматериалов незначительно отличается при применении различных катализаторов.