

## ЛИМИТИРУЮЩИЕ ФАКТОРЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

© 2012 В. И. Корчагин<sup>1</sup>, А. В. Протасов<sup>1</sup>, В. Н. Вережников<sup>2</sup>, И. В. Останкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
пр-т. Революции 19, 394007 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 17.05.2012 г.

**Аннотация.** Использование стабилизатора на основе диспропорционированной канифоли и таллового масла при кавитационной обработке в поле ультразвука удельной мощностью 75—100 Вт/дм<sup>3</sup> обеспечивает получение водной дисперсии технического углерода канального типа с минимальным среднестатистическим размером частиц — 78 нм. Показано, что сорбирующая способность технического углерода канального типа выше печного при близких структурных характеристиках. Прогнозирование адсорбционных характеристик технического углерода марок ПЗ24 и К354 по стабилизатору достигается использованием эмпирической зависимости с коэффициентами корреляции в пределах 0.97—0.98 при относительной ошибке 0.008—0.0009%.

**Ключевые слова:** диспергирование, адсорбция, техуглерод.

### ВВЕДЕНИЕ

Эффект усиления физико-механических свойств эластомеров высокодисперсным техническим углеродом (ТУ) при жидкофазном совмещении с латексными системами определяется его структурными характеристиками (формой и размером агломератов, удельной поверхностью и т.п.), степенью диспергирования в водной фазе и поверхностной модификацией. Сложность диспергирования ТУ в водной фазе латекса осложнена способностью к агломерации сажевых частиц и, как следствие, наблюдается неравномерное распределение активного наполнителя по полимерной фазе при выделении. Создание устойчивой водной дисперсии углеродсодержащих наполнителей, относящихся к гидрофобным материалам, достигается введением стабилизатора (диспергатора) — ПАВ [1—7].

Известно [7], что ТУ относится к непористым сорбентам с высокоразвитой удельной поверхностью, которая может составлять сотни квадратных метров в одном грамме (м<sup>2</sup>/г). Основными структурными элементами сажи и активных углей являются графитоподобные нанокристаллиты в виде дефектных и искаженных пачек гексагональных углеродных сеток. Протяженность кристаллитов составляет 2,0 ÷ 3,0 нм и более, толщина 1,0 ÷ 1,7

нм при расстоянии между слоями 0,34 ÷ 0,37 нм. Присутствует также аморфный углерод и гетероатомы. В свою очередь сажевые частицы могут объединяться в агрегаты самой разнообразной формы (цепочки, спирали, грозди и т. д.).

Химические свойства ТУ определяются наличием полярных гидроксильных, хинонных и карбоксильных групп. Обычные печные ТУ, не прошедшие специальную обработку, содержат углерод 95,0—99,5%, водород 0,2—0,5%, кислород 0,2—1,3%, в небольших количествах присутствует сера (0,1—1,0%) и минеральные вещества до 0,5%. Специально окисленные марки ТУ могут содержать кислород более 10,0%. [5].

В зарубежной и отечественной литературе встречаются различные способы и виды воздействий на суспензии для обеспечения минимального размера ТУ в водной фазе:

- интенсивное перемешивание [2];
- использование гидравлических ударов и сдвигов для разрушения агломератов сажи [6];
- применение пароструйных аппаратов [8—10];
- использование кавитационной обработки [1].

Анализ литературных источников показал, что интенсивность и эффективность диспергирования ТУ в водной среде лимитируется следующими

факторами: видом и продолжительности воздействия, природой и структурными элементами ТУ, стабилизирующей способностью ПАВ от водородного показателя.

**Цель работы:** интенсификация диспергирования технического углерода (на примере марок ПЗ24 и К354) в водной среде с учетом коллоидно-химические свойств системы.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Водную дисперсию получали на основе ТУ с основными структурными характеристиками, представленными в табл. 1.

В качестве стабилизатора водной дисперсии ТУ использовали «Эдискан», который представляет собой эмульсию, получаемую на основе диспропорционированной канифоли и таллового масла. «Эдискан» широко используется в качестве эмульгатора при синтезе эмульсионных каучуков.

Определение стабилизатора после адсорбции ТУ проводили прямым титрованием щелочью после извлечения диэтиловым эфиром из водной фазы смоляных и жирных кислот [4].

Эквивалентный радиус частиц ТУ в водной дисперсии, полученной с применением пульсационного аппарата роторного типа и ультразвукового генератора марки УЗГ13-0,1/22, измеряли на приборе Photocog — Complex (длина волны  $\lambda = 647\text{ нм}$ , лазер гелий — неон).

В пульсационном аппарате роторного типа, обеспечивается механическое воздействие в зазоре между перфорированными неподвижным статором и ротором. В результате высокой скорости сдвига ( $50\text{ с}^{-1}$ ) создаются сдвиговые и касательные напряжения, пульсации давления и скорости потока жидкости, интенсивная кавитация, развитая турбулентность, ударные волны и кумулятивные струйки от схлопывания кавитационных пузырьков [1].

В качестве высокоэффективного варианта приготовления водной дисперсии ТУ использовали диспергирование в аппарате с перемешивающим устройством и ультразвуковым генератором, в

котором с помощью акустических волн создается кавитационное поле высокой интенсивности до  $100\text{ Вт/дм}^3$ , превышающее почти на порядок соответствующее значение, возникающее при пульсационном воздействии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение интенсивности пульсационного и ультразвукового воздействия проводили в сравнении с традиционным механическим перемешиванием по изотермам адсорбции (рис. 1 а и 1 б), которые позволили косвенно оценить эффективность способа внешнего воздействия.

На изотермах адсорбции при пульсационном воздействии отмечается S-образный изгиб, соответствующий завершению формирования первого монослоя, что характерно для малопористых и непористых адсорбентов при концентрациях близких к критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в равновесных растворах. Увеличение содержания «Эдискана» в водной фазе свыше ККМ способствует образованию нескольких слоев на поверхности ТУ.

При ультразвуковом воздействии S-образный изгиб на кривой изотермы адсорбции не наблюдается, что свидетельствует о достаточной сорбционной емкости, которая обеспечивает заполнение сорбционной площадки в один слой.

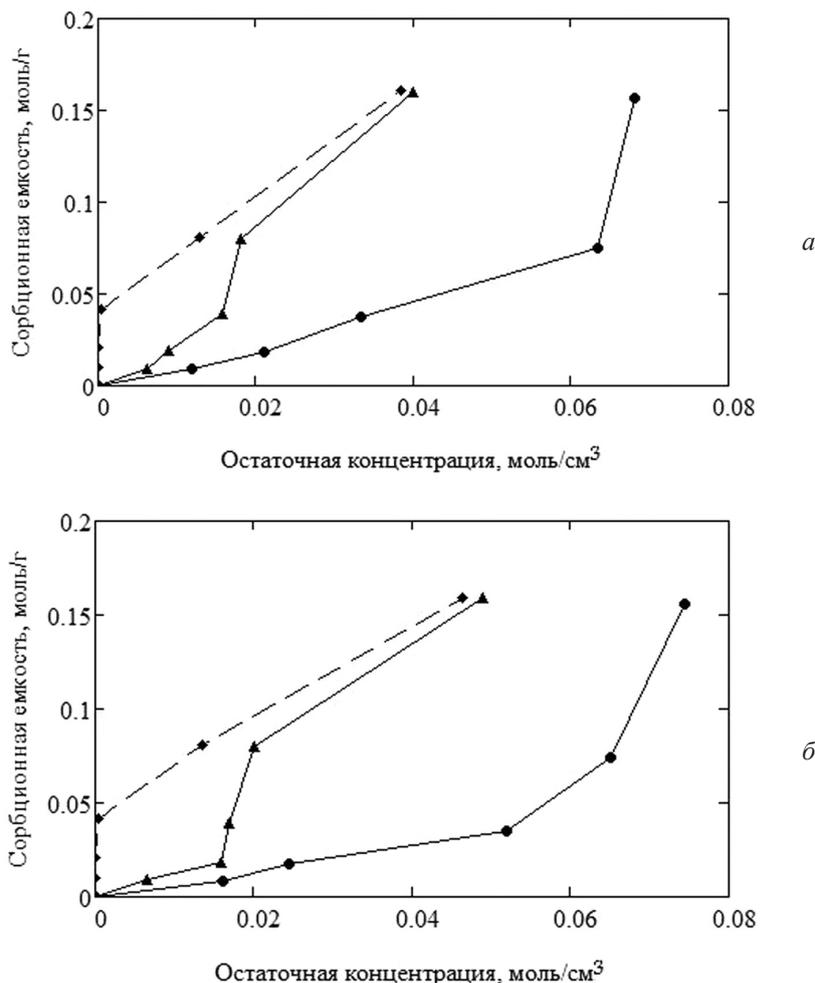
Изотермы адсорбции при ультразвуковом воздействии характеризуются резким подъемом в области малых концентраций «Эдискан» в водной среде до  $0,04\text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ , что обуславливает физический механизм адсорбции ТУ.

Установлено, что ультразвуковое воздействие более предпочтительно (рис. 1 б), чем пульсационное диспергирование и значительно превосходит механическое перемешивание. Снижение равновесного содержания стабилизатора «Эдискан» водной фазе отмечается в следующем порядке,  $\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ :

- механическое перемешивание —  $68,5\cdot 10^{-3}$ ;
- пульсационное воздействие —  $40,0\cdot 10^{-3}$ ;
- ультразвуковое воздействие —  $38,5\cdot 10^{-3}$ .

Таблица 1. Основные характеристики ТУ

Марка ТУ	Способ производства	Средний арифметический диаметр частиц, нм	Удельная адсорбционная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Адсорбция дибутилфталата, $\text{см}^3/100\text{ г}$
К354	канальный	25—30	130—160	90—105
ПЗ24	печной	25—30	70—90	90—105



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции стабилизатора «Эдискан» при (◆◆◆) — интенсивном перемешивании, (▲▲▲) — пульсационной обработке, (●●●) — ультразвуковой обработке для ТУ марок: а — К354; б — П324

Следует отметить, что сорбционная емкость ТУ марки К354 выше, чем у ТУ марки П324 независимо от способа воздействия. Например, при ультразвуковом воздействии отмечается снижение равновесного содержания стабилизатора в водной фазе при адсорбции с  $47,0 \cdot 10^{-3}$  до  $38,5 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  дм<sup>-3</sup>.

Сравнение структурных характеристик ТУ марки К354 и П324 (табл. 1) показывает, что они имеют одинаковый размер частиц, но ТУ марки К354 более высокую удельную поверхность по БЭТ, но при этом одинаковую адсорбцию по дибутилфталату.

Сорбционная емкость ТУ стабилизатора обусловлена, по-видимому, не только структурными характеристиками, но и химическим составом ТУ. Наличие у ТУ марки К354 полярных групп способствует снижению водородного показателя (рН) приготовленной дисперсии. Водные дисперсии ТУ канального (К354) и печного (П324) способа про-

изводства с содержанием 100 г/дм<sup>3</sup> имеют различные значения рН =  $4,5 \pm 0,1$  и рН =  $8,0 \pm 0,1$  соответственно.

Увеличение сорбционной емкости ТУ по солям смоляных и жирных кислот при снижении показателя рН обусловлена конверсией мыл диспропорционированной канифоли в абиетиновую кислоту, которая обладает меньшей полярностью в отличие от солей смоляных кислот [2].

Дисперсионный анализ (табл. 2), проводившийся после ультразвуковой обработки, показал, что агломераты ТУ марки К354 подвергается более тонкому измельчению. Отмечается двухфазовое распределение частиц наполнителя по размерам, при этом общий ход процесса при обработке в течение 6 минут направлен на диспергирование. Дальнейшее время ультразвуковой обработки сопровождается параллельно протекающими процессами агломерации и дисперги-

Таблица 2. Кинетические закономерности процесса диспергирования ТУ при ультразвуковой обработке

Марка ТУ	Время обработки, мин	Грубая фракция		Тонкодисперсная фракция		Средний размер частиц, нм
		Максимальные размеры, частиц, нм	Содержание частиц, %	Максимальные размеры частиц, нм	Содержание частиц, %	
К354	1	1000	9	89	91	93
	2	112	98	14	2	91
	3	198	3	93	97	86
	4	193	21	76	79	85
	5	120	65	58	35	78
	6	215	15	78	85	78
П324	1	1876	7	118	93	111
	2	3000	2	118	98	109
	3	251	32	87	68	106
	4	447	10	100	90	95
	5	190	52	71	58	106
	6	319	15	103	85	107

рования, при этом средний размер частиц практически не изменяется.

Дисперсионный анализ (табл. 2), проводившийся после ультразвуковой обработки, показал, что агломераты ТУ марки К354 по сравнению с ТУ марки П324 подвергается более тонкому измельчению. При воздействии в течение 6 минут на суспензию на основе ТУ марки К354 отмечалось распределение частиц по двум фракциям: для грубой фракции с максимальным размером частиц 215 нм объемная доля составляла 15%, а для тонкодисперсной фракции с размером 78 нм — 85%. Дальнейшее время ультразвуковой обработки сопровождается параллельно протекающими процессами агломерации и диспергирования, при этом средний размер частиц практически не изменяется.

Степень диспергирования ТУ марок К354 и П324 в водной среде коррелируется с полученными изотермами адсорбции. Монослой эмульгатора на поверхности ТУ марки П324 при начальной концентрации ПАВ в растворе 50 мг/дм<sup>3</sup> завершается раньше, при этом сорбционная емкость составляет 0.02 моль/г (пульсационная обработка), упаковка площадки у ТУ марки К354 при ультразвуковой обработке наступает соответственно при

100 мг/дм<sup>3</sup> при емкости 0.42 моль/г, что говорит о более развитой сорбционной поверхности при сорбции громоздких молекул ПАВ.

Полученные экспериментальные зависимости аппроксимировали с использованием метода наименьших квадратов экспоненциальной кривой:

$$A = k_1 e^{\frac{k_2}{r-k_3}} + k_4 \quad (1)$$

где  $A$  — сорбционная емкость, моль/г;  $r$  — радиус частиц, нм;  $k_1$ — $k_4$  — некоторые эмпирические коэффициенты.

На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты уравнения (1) изменения сорбционной способности ТУ при ультразвуковой обработке в зависимости от радиуса агломератов (табл. 3).

Уравнения позволяют вычислять значения сорбционной емкости в зависимости от среднестатистического размера частиц и времени обработки. На рис. 2 представлены теоретические зависимости сорбционной емкости от эквивалентного размера частиц канального и печного ТУ.

Анализ показал (табл. 4), что полученные экспериментальные зависимости удовлетворительно описываются уравнением (1). При этом коэффи-

**Таблица 3.** Коэффициенты уравнения (1)

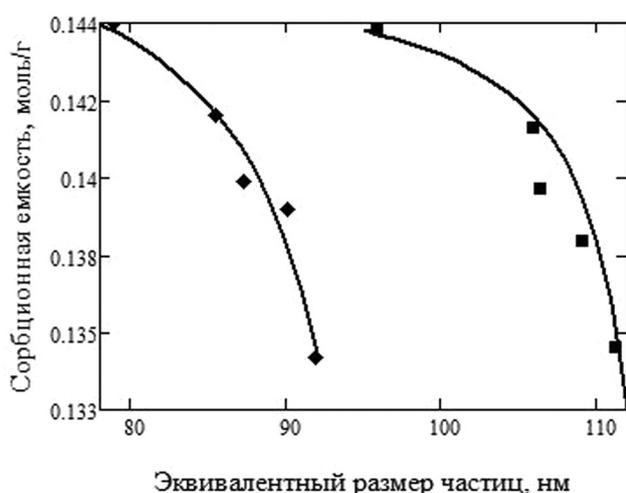
Искомые коэффициенты	Марка ТУ	
	К354	П324
$k_1$	-16,7	10,05
$k_2$	$-5,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
$k_3$	98,7	115
$k_4$	16,8	-9,9

коэффициенты корреляции изменяются в пределах 0.97—0.98 с относительной ошибкой 0.008—0.0009%. Поэтому уравнение (1) допустимо использовать для описания зависимости сорбционной емкости от размера частиц при обработке дисперсии в течение 6 минут.

### ВЫВОДЫ

Использование «Эдискан» — эмульгатора, применяемого при синтезе эмульсионных каучуков, обеспечивает получение минимального среднестатистического размера (78 нм) ТУ марки К354 в водной дисперсии, при этом интенсификация диспергирования достигается ультразвуковым воздействием в течение 6 минут.

Снижение остаточного содержания стабилизатора в водной фазе при сорбции, ТУ марок П324 и К354 с  $47,0 \cdot 10^{-3}$  до  $38,5 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup> соответственно, обусловлено наличием в ТУ кислородо-содержащих групп, которые способствуют повы-



**Рис. 2.** Зависимости сорбционной емкости от эквивалентного размера частиц: для ТУ марки П324: (■) — экспериментальная; для ТУ марки К354 (◆) — экспериментальная; (—) — аппроксимирующая кривая

**Таблица 4.** Проверка адекватности модели

Критерии адекватности модели	Марка ТУ	
	К354	П324
Относительная ошибка	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$
Абсолютная ошибка	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Дисперсия относительно среднего	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$
Остаточная дисперсия	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Критерий Фишера	7,3	5,3
Коэффициент корреляции	0,98	0,97

шению кислотности среды, и конверсии мыл смоляных кислот в абиетиновую.

Прогнозирование адсорбционных характеристик ТУ марок П324 и К354 по «Эдискану» может достигаться использованием эмпирической зависимости с коэффициентами корреляции в пределах 0.97—0.98 при относительной ошибке 0.008—0.0009%.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов И. А., Булычев Н. А., Зубов В. П. // Производство и использование эластомеров. 2004. № 2. С. 24—26.
2. Корчагин В. И., Полуэктов П. Т., Андреев Р. А. // Производство и использование эластомеров. 2005. № 3. С. 5—7.
3. Корчагин В. И., Протасов А. В. Пат. 2410150 РФ: МПК В01F 7/28 27.01.2011
4. Лурье Л. Л. Аналитическая химия промышленных сточных вод: учебник для ВУЗов. М.: Химия, 1984. 448 с.
5. Орлов В. Ю., Комаров А. М., Ляпина Л. А. Производство и использование технического углерода для резин. Изд-во Александр Рутман, 2002. 512 с.
6. Промтов М. А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. М.: Машиностроение, 2001. 278 с.
7. Фенелонов В. Б. Пористый углерод. Новосибирск.: Из-во ин-та катализа СО РАН, 1995. 230 с.
8. Пат. 6040364(1996) США: МПК С08К 3/00 // С.А. 21.03.2000
9. Пат. 6048923(1996) США: МПК С08К 3/04 // С.А. 11.04.2000
10. Пат. 6075084 (1996) США: МПК С08К/00 // С.А. 13.06.2000

*Корчагин Владимир Иванович* — профессор, заведующий кафедрой инженерной экологии и техногенной безопасности, ВГУИТ; тел.: (473) 2496024, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru

*Протасов Артем Викторович* — ассистент кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности, ВГУИТ; тел.: (950) 7632099, e-mail: pav-vgta86@mail.ru

*Останкова Ирина Валерьевна* — ассистент кафедры ВМС и коллоидных соединений, Воронежский государственный университет; тел.: (860) 1376100, e-mail: vms159@mail.ru

*Вережников Виктор Николаевич* — д.х.н., профессор кафедры ВМС и коллоидных соединений, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208956, e-mail: vvn@chem.vsu.ru

*Korchagin Vladimir I.* — professor, chief of Environmental Engineering and Technological Safety chair, VSUET; tel.: (473) 2496024, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru

*Protasov Artem V.* — assistant professor of Environmental Engineering and Technological Safety chair, VSUET; tel.: (950) 7632099, e-mail: pav-vgta86@mail.ru

*Ostankova Irina V.* — assistant Professor of Hing-molecular Connections and Colloidal Connections chair, Voronezh State University; tel.: (860) 1376100, e-mail: vms159@mail.ru

*Verezhnikov Victor N.* — grand PhD (Chem.), professor of Hing-molecular Connections and Colloidal Connections chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208956, e-mail: vvn@chem.vsu.ru