

Упрочняющее модифицирование продуктов нефтепереработки углеродными наночастицами

Т.В. Моколучина¹, В.А. Винокуров¹, М.В. Трухина², М.В. Провоторов²

¹ ФГБОУ ВПО «Российский государственный университет нефти и газа им. И.М.Губкина»

² ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Традиционно для повышения технологических и эксплуатационных свойств нефтепродуктов используют различные функциональные присадки и их комплексные пакеты. Они направлены на улучшение реологических, противоизносных, антиокислительных и других характеристик нефтепродуктов. Любое улучшение свойств продуктов сопровождается увеличением экономической составляющей производства.

Последние десятилетия показана возможность применения наночастиц различного строения в качестве функциональных добавок, в том числе для улучшения прочностных характеристик. Как правило, для модифицирования нефтепродуктов используют наночастицы дисульфидов вольфрама и молибдена, оксидов различных металлов, диоксида кремния, нитрида бора и другие [1,2,3].

Наибольшим сродством к углеводородам нефтепродуктов обладают углеродные наночастицы. В этом случае эффект модифицирования будет максимальным. Одним из наиболее перспективных углеродных наноматериалов являются наноалмазы. Алмазная модификация углерода имеет одну из самых больших значений удельной свободной поверхностной энергии, которая приводит к высокой активности наночастиц в модифицируемом материале, делая его преобразование наиболее глубоким. Однако, находясь обычно в порошковой воздушно-сухой форме, отдельные наноалмазы склонны к агломерации, приводящей к компенсации избыточной поверхностной энергии. Агломерация приводит к уменьшению соотношения поверхностной энергии к массе вводимых наночастиц. Вследствие этого, концентрация вводимых углеродных наночастиц в различные углеводородные материалы находится на неприемлемо высоком уровне порядка 0,25-2% (масс). Учитывая высокую стоимость наноразмерных продуктов, использование их в таких концентрациях становится экономически невыгодным.

В настоящее время проблему дезагломерации решают путем механической или ультразвуковой диспергации воздушно-сухой формы наноалмазов в различных дисперсионных средах, что приводит к желаемому результату только частично.

Данная актуальная проблема получения экономически эффективных наномодифицированных углеводородов с улучшенными эксплуатационными характеристиками

решается путем применения новых наноматериалов, представляющих собой жидкие коллоидные растворы с изначально дезагломерированными углеродными наночастицами. В настоящее время влияние дезагломерированных наночастиц, в особенности наноалмазов, на изменение прочностных свойств различных материалов практически не изучено.

В работах [4,5] нами была выдвинута концепция упрочняющего модифицирования различных материалов наноразмерными частицами. В рамках этого представления наночастицы и их агломераты выступают в роли структурообразующих центров, под действием силового поля которых образуются ориентированные слои материала матрицы. Такие слои предлагается называть гетеросферами. Слияние данных слоев приводит к упрочнению всего материала матрицы. Если вводимые наночастицы неагломерированы и имеют достаточно малый размер (порядка единиц нм), то их объем в создаваемой ими гетеросфере имеет ничтожно малую долю. Поэтому эффект наибольшего упрочнения такими наночастицами достигается при их ничтожно малой концентрации порядка долей ppm. Такого рода путь улучшения материалов в результате оказывается экономически эффективным, несмотря на высокую стоимость наночастиц.

Последнее время на рынке появились продукты различных фирм в форме наножидкостей, однако, даже их внешний вид – мутные консистенции, показывают, что эти наножидкости содержат не полностью дезагломерированные наночастицы.

Абсолютно прозрачным оказался лишь один продукт фирмы ЗАО «Перспективные технологии» [6]. Этот продукт выпускается в нескольких модификациях, объединенных общим наименованием – ArmCap (Рисунок 1). Они представляют собой коллоидные дисперсии практически дезагломерированных углеродных наночастиц (наноалмазов и нанотрубок) в углеводородной дисперсионной среде. Друг от друга продукты отличаются составом дисперсионной среды и соответственно вязкостью, плотностью, характером растворимости в различных средах и т. п.



Рисунок 1 – Продукт серии ArmCap компании ЗАО «Перспективные технологии»

Дисперсная фаза представлена двумя типами наноразмерных объектов:

(1) ультрадисперсные наноалмазы размером 1-6 нм, преимущественно неагломерированные и имеющие в препаратах для электрономикроскопических исследований вид «снежного» покрова при небольших увеличениях (Рисунок 2 а, б);

(2) многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) внешним диаметром от 10 нм до 50 нм, количеством слоев от 4 до 20 и длиной порядка 0,5-1 мкм с запаянными концами без включений катализатора; внешние слои трубок частично деструктурированы в некоторых случаях (Рисунок 2 в, г).

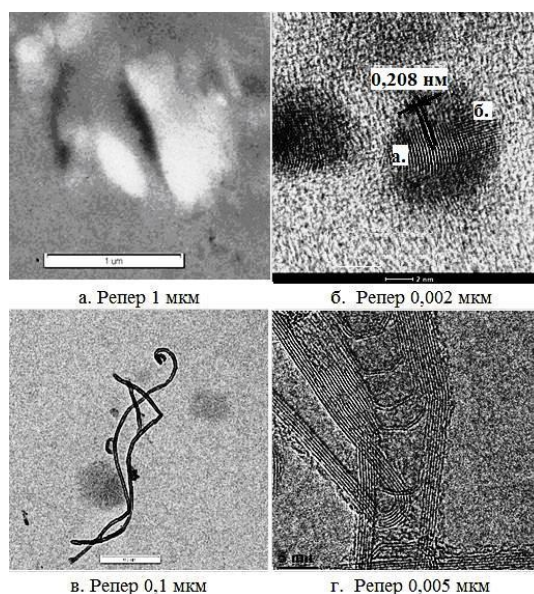


Рисунок 2 - Снимки просвечивающей микроскопии сухого остатка продукта ArmCar-W: а – вид «снежного» покрова из наноалмазов, б – отдельные наноалмазы, составляющие снежный покров; в, г – многостенные углеродные нанотрубки [7].

В публикации [8] сообщается, что при введении наночастиц продукта ArmCar в алкидные смолы в количестве 0,0001% наблюдали увеличение прочности. Этот эффект объясняют структурированием материала модифицируемой матрицы вокруг каждой наночастицы. Размер структурированной области может составлять порядка микрона, хотя авторы не сообщают о реальных размерах таких областей. Показано, что зависимость прочности материала носит экстремальный характер в зависимости от содержания наночастиц. Максимум прочности соответствует оптимальной концентрации модифицирования материала. Отклонение от оптимума сопровождается уменьшением прочностных свойств матрицы. В случае дезагломерированных частиц эта концентрация мала, поскольку линейный размер структурированной области в сотни раз больше линейного размера наночастицы.

Эффект наномодифицирования был визуализирован с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Образцы поливинбутирала (торговая марка Pioloform) были приготовлены без добавки и с добавкой продукта ArmCar в концентрации наночастиц 1 ppm.

Они были нанесены на препаративные сеточки, используемые в просвечивающей электронной микроскопии. Как видно из полученных снимков, введение наночастиц приводит к явно заметному структурированию матрицы. Средний диаметр структурированных областей в данном случае составил величину порядка 0,2 мкм (Рисунок 3).

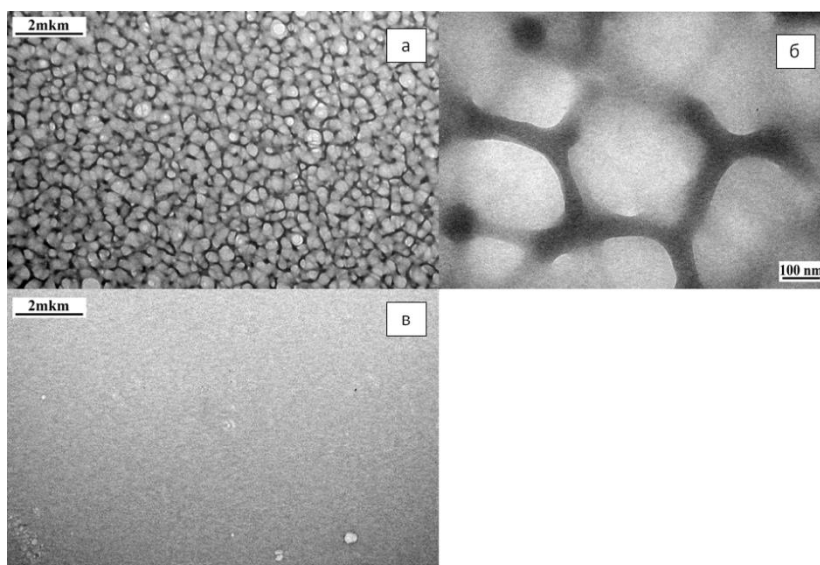


Рисунок 3 – Структурирование пленки пиолоформа наночастицами алмаза (средний размер частиц 4 нм) и углеродными нанотрубками (средний внешний диаметр 15 нм) продукта ArgmCar, концентрация частиц равна 1 ppm (а, б) и немодифицированная пленка пиолоформа (в) [9]

В настоящей работе показано, что упрочнение модифицируемого материала наступает при слиянии образованных гетеросфер этого материала вокруг наночастиц определенной оптимальной концентрации. Для масла нефтяного И-20А такая оптимальная концентрация наночастиц соответствует области 0,25 ppm. При этой концентрации происходит снижение трения на 30%. Для битума нефтяного дорожного БНД 60/90 оптимальной концентрацией наночастиц в битуме, при которой наступает его упрочнение, является область 0,01 ppm (снижение пенетрации на 16%).

На примере окисленных битумов, имеющих полярные молекулы, показано, что немодифицированные наноалмазы и углеродные нанотрубки могут играть роль поверхностно-активных веществ, в частности, повышая адгезию наномодифицированного битума к поверхностям гидрофильных материалов.

Увеличение прочности наномодифицированного битума и его адгезии к гидрофильным поверхностям каменных материалов приводит к увеличению прочности асфальтобетона при определенной счетной концентрации наночастиц (0,01 ppm). Практические результаты применения наномодифицированных битумов показали, что асфальтобетонные дорожные покрытия на основе такого битума имеют большую стойкость к воздействию климатических

условий и стойкость к образованию коллейности за счет увеличения прочностных характеристик асфальтобетона.

Практические примеры использования дезагломерированных наночастиц свидетельствуют об экономической эффективности их применения. Относительная добавочная цена наномодифицирования может иметь величину в пределах единиц процентов.

Литература

1. *Готовцев В.М., Шатунов А.Г., Румянцев А.Н., Сухов В.Д.* Нанотехнологии в производстве асфальтобетонов. - *Фундаментальные исследования*. – 2013. - №1. – С. 191-195.
2. *Harshwardhan H.Patil, D.S. Chavan, A.T. Pise.* Tribological properties of SiO₂ nanoparticles added in SN-500 base oil. – *International Journal of Engineering research & Technology (IJERT)*. – Vol.2. – Issue 5. – May 2013. – P. 763-768.
3. *Epshteyn Y., Risdon T.J.* Molybdenum disulfide in lubricant applications. Review. – *12 Lubricating Grease Conference. India*. - January 2010.
4. *Провоторов М.В. Трухина М.В., Бобылева О.Н.* Концептуальные проблемы модифицирования материалов наноразмерными частицами. - Сб. IX Международной научно-практической конференции «Наука и современность – 2011». Ч.2. – Новосибирск: Изд. НГТУ, 2011. – С. 149 - 156.
5. *Provotorov M., Bobileva O.* Nanosized modification of materials: principles, examples, production, economy // COST Action MP0701 Workshop «Nanoparticles Surface as a base for the interaction with polymer matrix». Serbia, 2010. P. 21
6. Электронный ресурс – www.persptech.ru.
7. *Трухина М.В., Мокочунина (Гнатюк) Т.В., Кузьмин М.О., Провоторов М.В.* Исследование характеристик наножидкости типа ArmCap-W и перспективы применения такого рода продуктов. - Журнал «Нанотехника», №2 (34), 2013, стр. 48-58.
8. *Трухина М.В. Бобылева О.Н., Провоторов М.В.* Модифицирование защитного лакового покрытия Mobilhel Helios MS 2:1 наноалмазами и многостенными углеродными нанотрубками. - Сб. Второй Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Под ред. Член-корр. РАН Е.В. Юртова. – М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 145-149.
9. *Трухина М.В., Мокочунина (Гнатюк) Т.В., Провоторов М.В.* Закономерности упрочняющего наномодифицирования некоторых материалов. - Журнал "Нанотехника", №3 (35), 2013, стр. 81-88.