Молокитина Надежда Сергеевна

Строение и устойчивость дисперсий льда, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом

Специальность 25.00.08 – инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение
(**технические науки**)

Работа выполнена в ФГБУН
Институт Криосферы Земли
Сибирское Отделение
Российской Академии Наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Поденко Лев Степанович

Тюмень, 2015 г

Новые перспективные материалы на основе <u>водных</u> дисперсий, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом

Факторы, сдерживающие использование новых материалов на основе дисперсий, стабилизированных гидрофобным нанокремнеземом

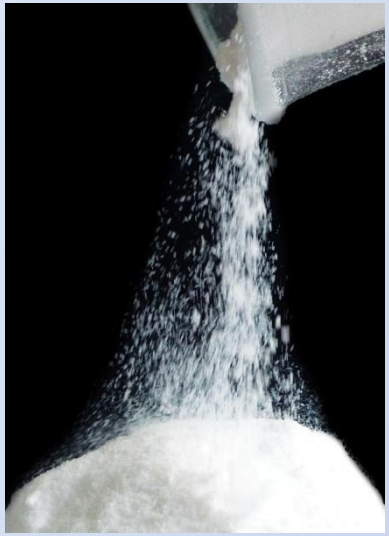


Рис. 1 “Сухая вода”.
ИКЗ СО РАН

Перспективный материал для создания устойчивых к сезонным колебаниям температуры тепловых экранов (Л.С. Поденко и др. 2013).

Существующие материалы разрушаются при колебаниях температуры вблизи 273 К

Материалы для получения модельных газогидратных систем предназначенных для изучения метастабильных состояний газовых гидратов, играющих важную роль в обеспечении стабильности природных газовых гидратов в криолитозоне (Л.С. Поденко и др., 2013)

До проведения настоящих исследований не было установлено строение дисперсий льда, стабилизированных гидрофобными наночастицами

Перспективный материал для хранения и транспортировки природных газов в гидратах (Wang W.X et al, 2008).

В результате циклов образования/разложения гидратов “сухая вода” частично разрушается (Wang W.X et al 2010); известные способы стабилизации высокозатратны (Carter B.O. et al, 2010).

Цель работы

Основной целью настоящих исследований является изучить строение замороженной “сухой воды” и замороженных водных дисперсий поливинилового спирта, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом (гидрофобным аэросилом), и определить их устойчивость к циклам замерзания/оттаивания водной фазы.

Задачи исследования

- определить условия образования льда в “сухой воде” и водных дисперсиях поливинилового спирта, стабилизированных гидрофобным аэросилом;

- изучить особенности строения: а) замороженной “сухой воды” и замороженных водных дисперсий поливинилового спирта, стабилизированных гидрофобным аэросилом; б) водных дисперсий поливинилового спирта, полученных измельчением смеси замороженного водного раствора поливинилового спирта и гидрофобного аэросила;

- определить устойчивость “сухой воды” и дисперсий водных растворов поливинилового спирта, стабилизированных гидрофобным аэросилом, к циклам замерзания/оттаивания .

Защищаемы положения

- установлено, что замороженная “сухая вода” с содержанием гидрофобного аэросила не более 5 мас. %, представляет собой преимущественно сплошное пористое ледяное тело. При содержании аэросила в “сухой воде” более 5 мас. % часть замороженной “сухой воды” имеет консистенцию сыпучего порошка, доля которого возрастает с увеличением содержания аэросила;

- экспериментально установлено, что пороговая температура замерзания переохлаждённой воды в микрокаплях дисперсной фазы “сухой воды” существенно (на десятки градусов) больше пороговой температуры замерзания такого же количества воды, не контактирующей с твердой поверхностью;

- установлено, что устойчивость к циклам замерзания/оттаивания воды в дисперсиях, стабилизированных гидрофобным аэросилом, возрастает с увеличением содержания гидрофобного аэросила в этих дисперсиях; замена воды на водный 5% раствор поливинилового спирта приводит к значительному повышению устойчивости водных дисперсий.

Апробация работы

Конференции. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях в том числе: 6-я школа-семинар молодых ученых «Теплофизика, гидрогазодинамика, теплотехника, инновационные технологии» (Тюмень, 2010); 7-я Зимняя молодежная школа-конференция с международным участием «Магнитный резонанс и его приложения» (Санкт-Петербург, 2010); Семинар «Нефтегазопромысловая геология и геофизика» (Тюмень, 2012); VIII Всероссийский научно-технический семинар «Некрасовские чтения-2012: Природные геотехнические системы в криолитозоне. Проблемы, задачи и современные пути их решения» (Тюмень, 2012); X Международная конференции по мерзлотоведению (Салехард, 2012); Международная конференция “Криология Земли: XXI век” (Пущино, Россия, 2013); Всероссийская конференция “Газовые гидраты в экосистеме Земли’ 2014” (Новосибирск, 2014); 8-я Международная конференция по газовым гидратам (Пекин, 2014)

Публикации. По результатам исследований опубликовано 17 работ, в том числе 6 работ в изданиях, включенных в Перечень ВАК РФ, получено 2 патента РФ

Экспериментальная часть

Материалы

✔Гидрофобизированный пирогенный диоксид кремния – **гидрофобный аэросил R202** (Evonik Industries). Размер первичных частиц 14 нм, размеры агломерированных агрегатов до 100 нм. Насыпная плотность 50 г/л

✔Поливиниловый спирт (**ПВС**). Марка 16/1, ГОСТ 10779-78

✔**Раствор** с концентрацией **ПВС** 5 мас.% и борной кислоты (**БК**) 1 мас. %. Вязкость 5%-го раствора ПВС не превышает 40 мПа·с

✔**Криогель ПВС**. Условия образования криогеля ПВС: замораживание при 258 К/выдерживание в замороженном состоянии при 258 К не менее 24 ч/ оттаивание

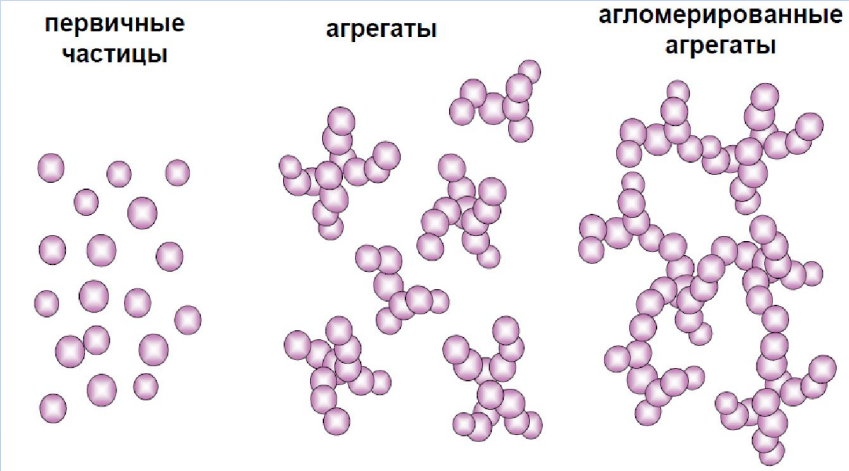
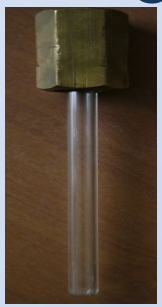


Рис. 2 Частицы гидрофобизированного нанокременезема

Рис. 3 Фото раствора ПВС (содержание ПВС 5 мас. %, БК 1 мас. %)

Экспериментальная часть

a



b

c

Рис. 4 Элементы экспериментальной установки ДТА: цифровой преобразователь сигнала -1 и металлический реактор -2 – (a); стеклянный реактор – (b); программируемый термостат – (c)

Рис. 5 Цифровой оптический микроскоп

Рис. 6 ЯМР релаксационная установка Bruker Minispec mq

Экспериментальная часть

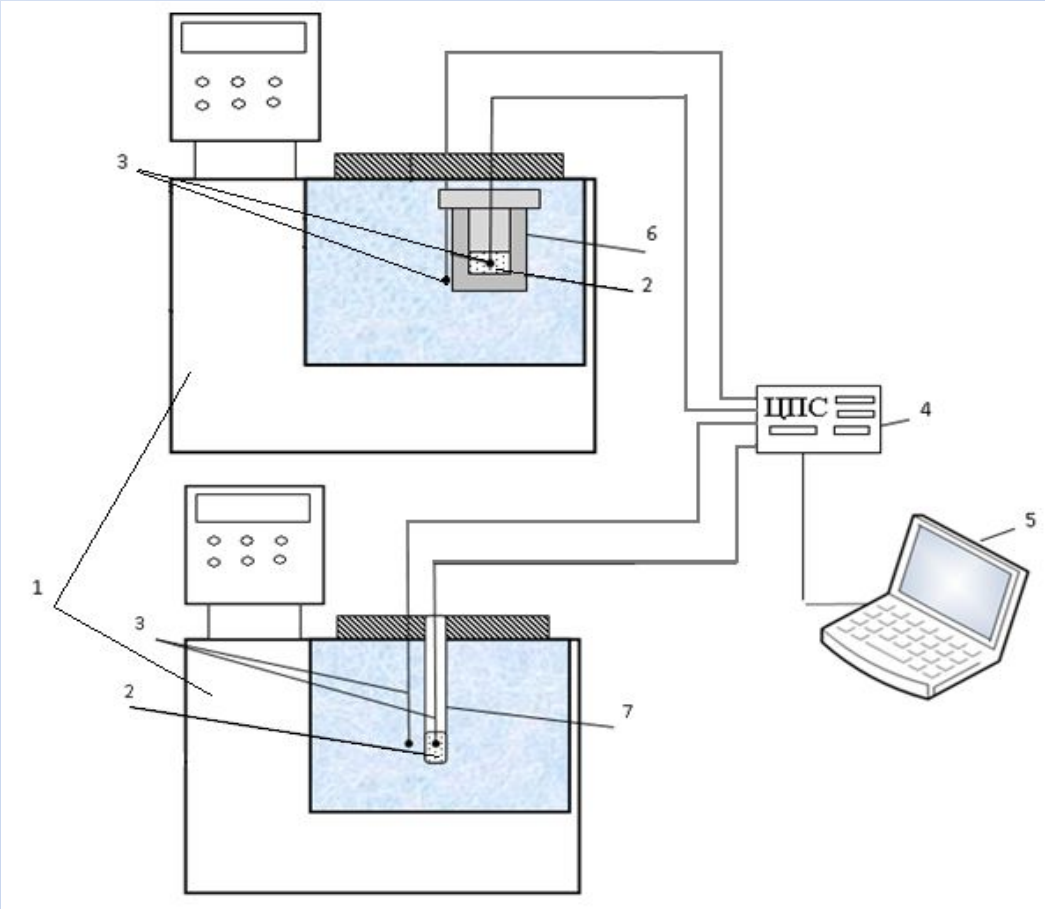
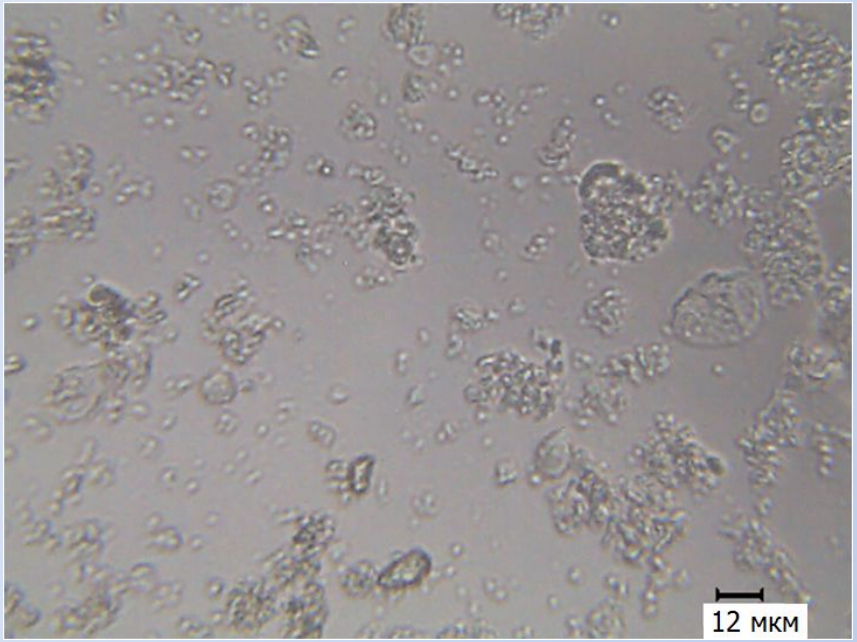


Рис. 7 Схема экспериментальной установки для проведения ДТА исследований: термостат – 1, исследуемый образец – 2, термодатчики – 3, цифровой преобразователь сигнала – 4, компьютер - 5, металлический реактором – 6, стеклянный реактор -7

Экспериментальная часть

Определение размеров водных частиц методом оптической микроскопии



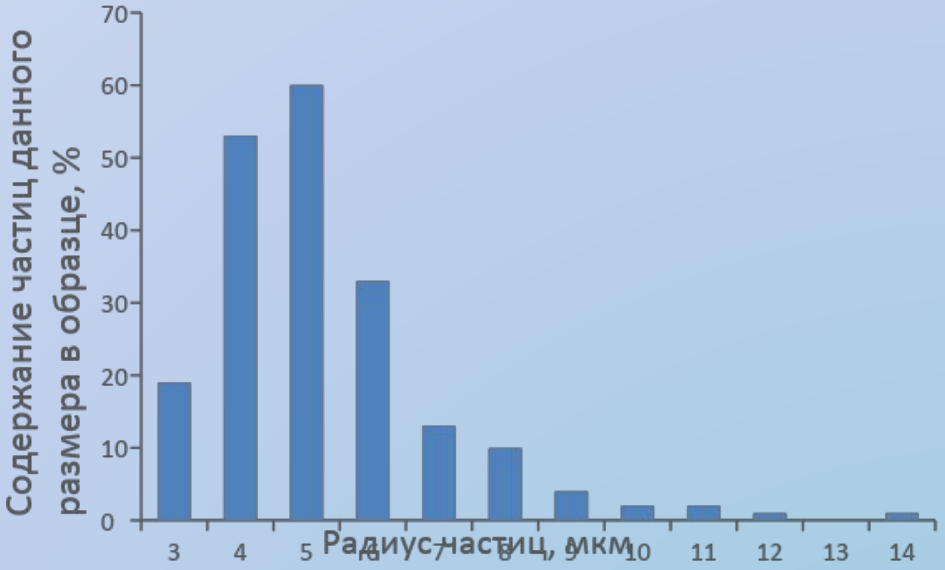


Рис. 7 “Сухая вода” с содержанием аэросила 5 мас. %

Рис. 8 Гистограмма распределения водных частиц в образце “сухой воды” с содержанием аэросила 5 мас. %

Относительная погрешность определения радиуса водных 20%

Экспериментальная часть

Методика измерения размеров водных частиц методом ЯМР

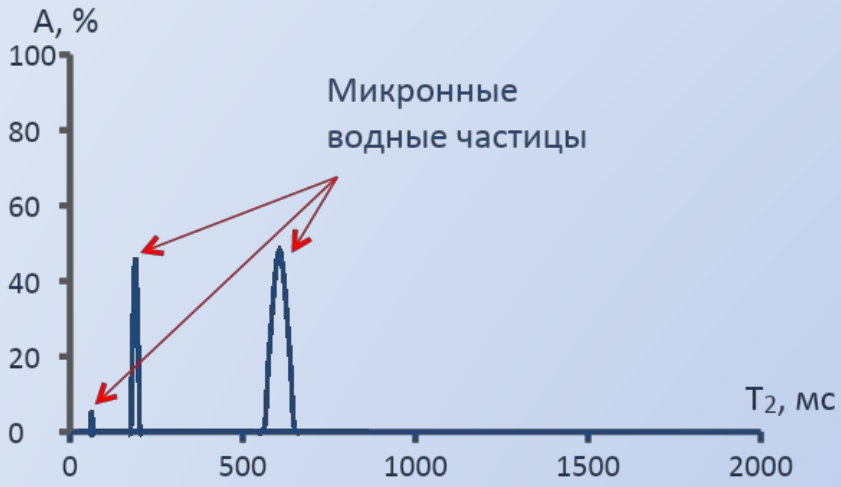


Рис. 9 Спектры времени релаксации T_2 “сухой воды” с содержанием гидрофобного аэросила 5 мас. %

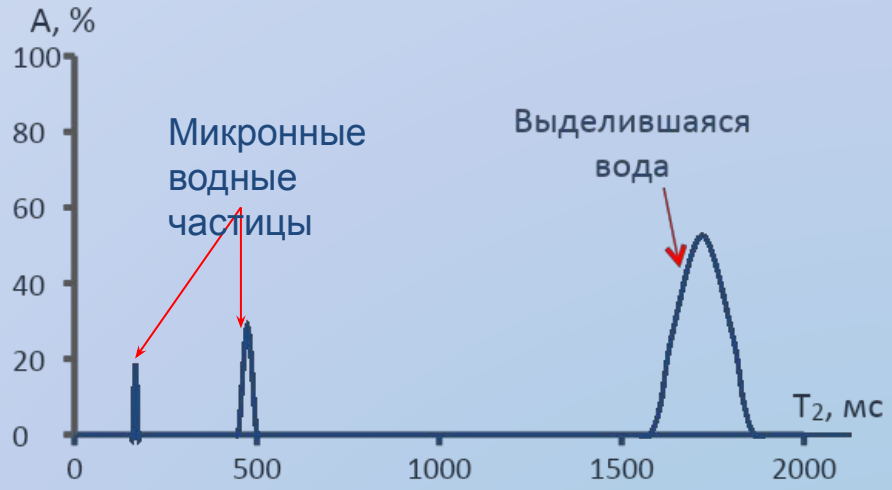


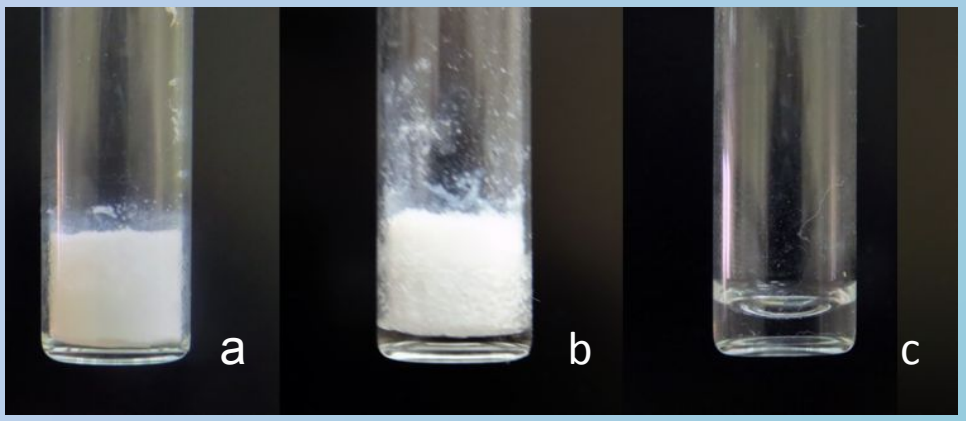
Рис. 10 Спектры времени релаксации T_2 “сухой воды” с содержанием гидрофобного аэросила 5 мас. % после цикла замерзания/оттаивания

Рис. 11 Фото образцов

(a) “сухая вода” с содержанием гидрофобного аэросила 5 мас. % до замораживания;

(b) “сухая вода” с содержанием гидрофобного аэросила 5 мас. % после замерзания/оттаивания,

(c) вода, объемом равным ее объему в образце “сухой воды”



Результаты и обсуждения

Температурные условия образования и плавления льда в “сухой воде”

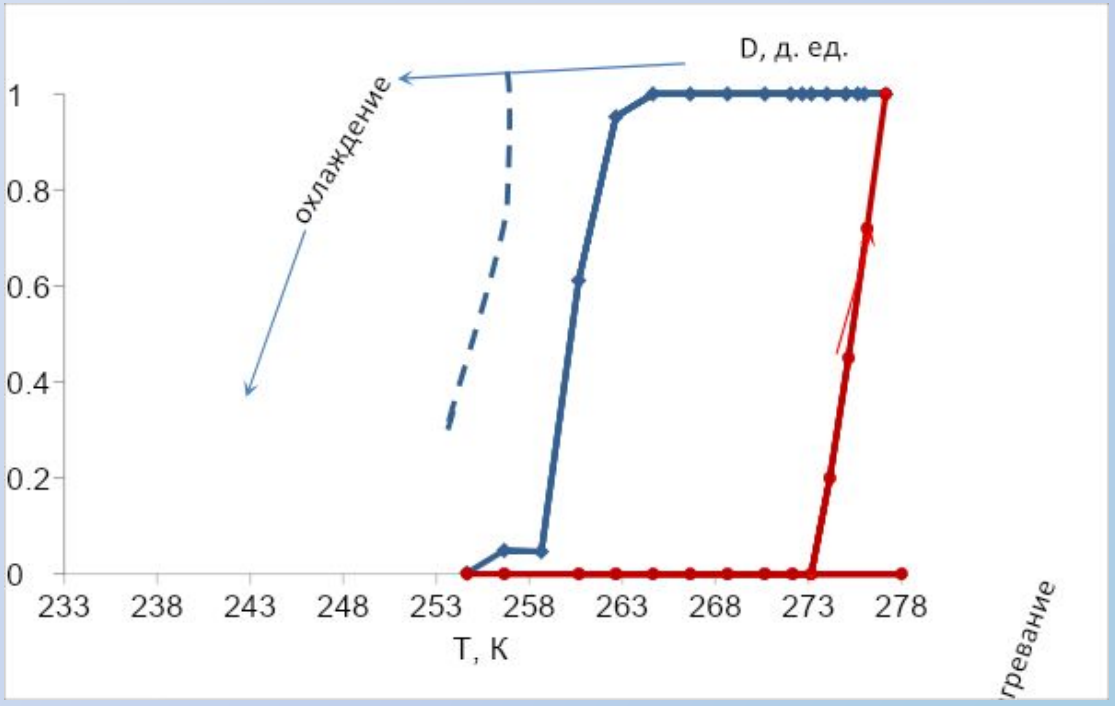


Рис. 12 Изменение доли жидкой воды (по отношению к суммарному ее содержанию) при охлаждении, нагревании образца “сухой воды” (сплошная линия), образца объемной воды (прерывистая линия). Содержание аэросила в “сухой воде” 5 мас. %. Скорость изменения температуры 0,2 К/мин. Содержание воды 0,25 г.

Результаты и обсуждение

Влияние содержания гидрофобного аэросила на пороговую температуру замерзания и глубину переохлаждения воды в дисперсии “сухая вода”

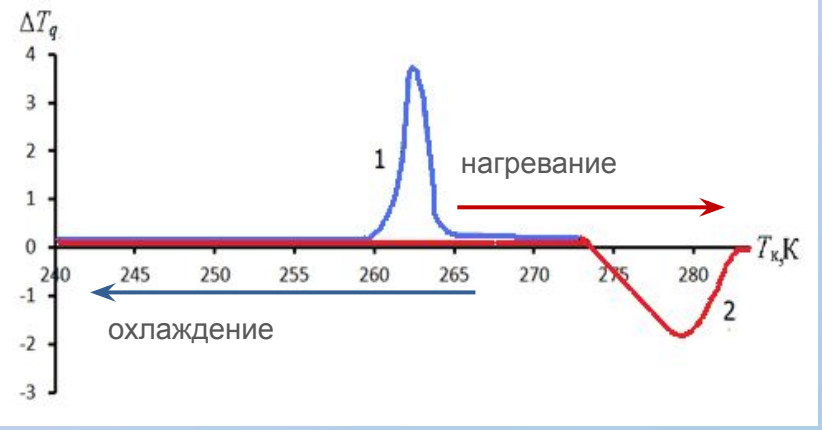


Рис. 13 Термограммы охлаждения (1) и нагревания (2) “сухой воды” с содержанием аэросила 5 мас.%

Содержание аэросила, мас.%	Среднее значение пороговой температуры замерзания воды*, К	Среднее значение переохлаждения, К
5	264	9±1
10	267	6±1
15	267	6±1
0**	238	34±2

Табл. 1 Степень переохлаждения воды (0,25 г) в дисперсии “сухая вода” при её охлаждении со скоростью 0,5 К/мин*

*Проведено десять измерений для каждой концентрации аэросила, отклонение от среднего значения не превышало 1 К.

**Эмульсия типа вода в масле (ПЭС 5)

Результаты и обсуждение

Свойства замороженной “сухой воды”

Табл. 2 Плотность замороженной “сухой воды”

Содержание гидрофобного аэросила, мас.%	Плотность, г/см^3
3	0,6±0,07
5	0,5±0,05
10	0,3±0,01
15	0,2±0,005

Табл. 3 Массовая доля частиц замороженной “сухой воды” размером менее 5 мм

Содержание гидрофобного аэросила, мас.%	Массовая доля частиц замороженной “сухой воды” размером менее 5 мм, отн. ед
3	0,05±0,03
5	0,06±0,03
10	0,2±0,01
15	0

Результаты и обсуждение

Влияние гидрофобного аэросила на строение дисперсного льда, полученного из “сухой воды”

Исходный образец

Замерзший образец

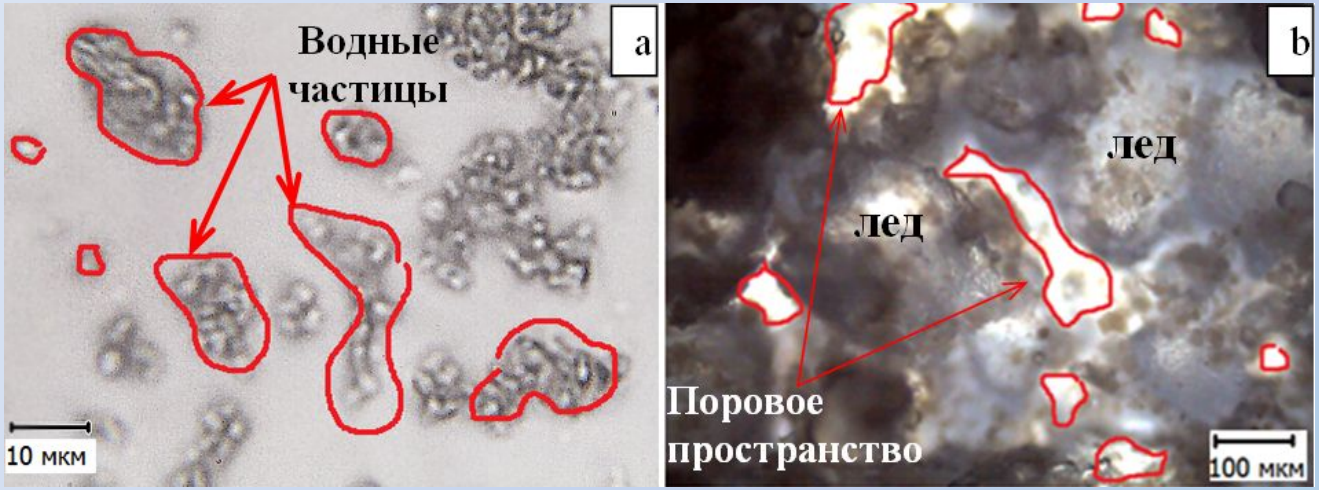


Рис. 14 Исходная (a) и замороженная (b) “сухая вода” с содержанием гидрофобного аэросила 3 мас. %

Исходный образец

Замерзший

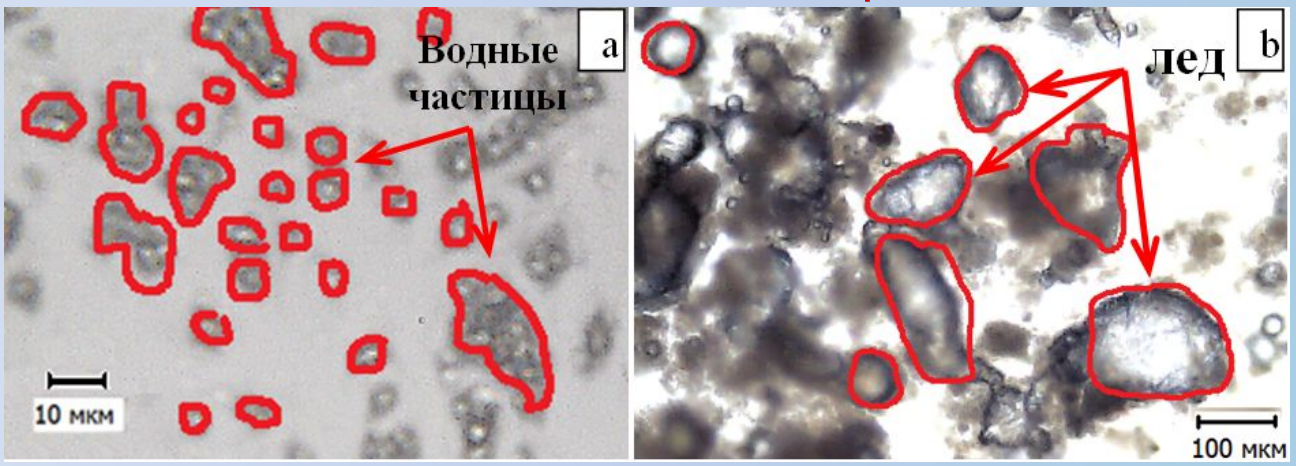
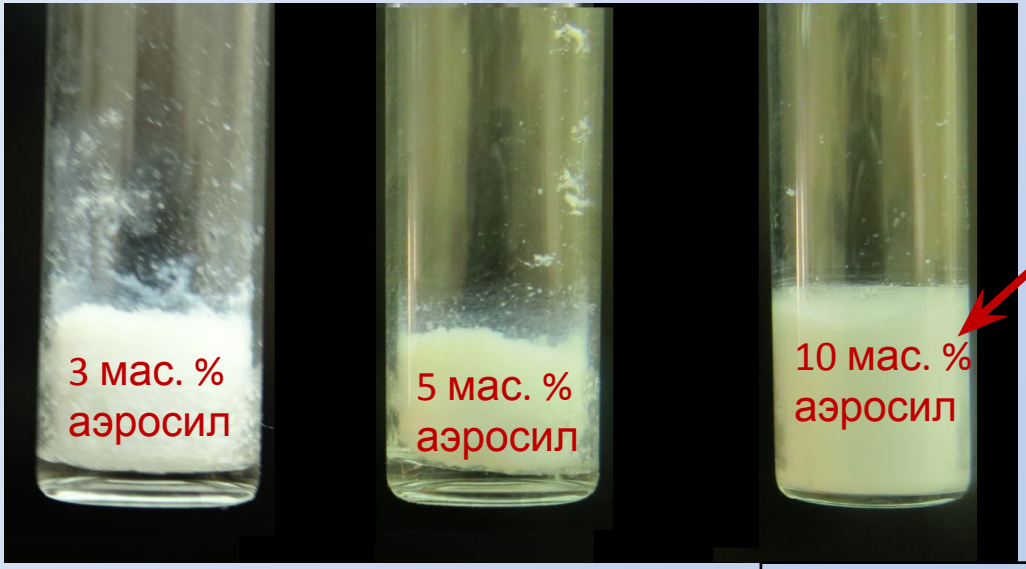


Рис. 15 Исходная (a) и замороженная (b) “сухая вода” с содержанием гидрофобного аэросила 10 мас. %

Результаты и обсуждение



“Сухая вода” с содержанием гидрофобного аэросила 10мас.% не расслоилась после **двух** циклов замерзания/оттаивания

Рис. 16 Образцы “сухой воды” после двух циклов замерзания/оттаивания

Система	Средний диаметр водных частиц, мкм
“Сухая вода” **до замерзания**	5,5
“Сухая вода” после **одного** цикла замерзания/оттаивания	7,9
“Сухая вода” после **двух** циклов замерзания/оттаивания	8,9

Табл. 4 Средний диаметр водных частиц дисперсной фазы “сухой воды” с содержанием аэросила 10 мас. %

Результаты и обсуждение

Влияние циклов замерзания/оттаивания на дисперсии гидрогеля поливинилового спирта, стабилизированные гидрофобным аэросилом

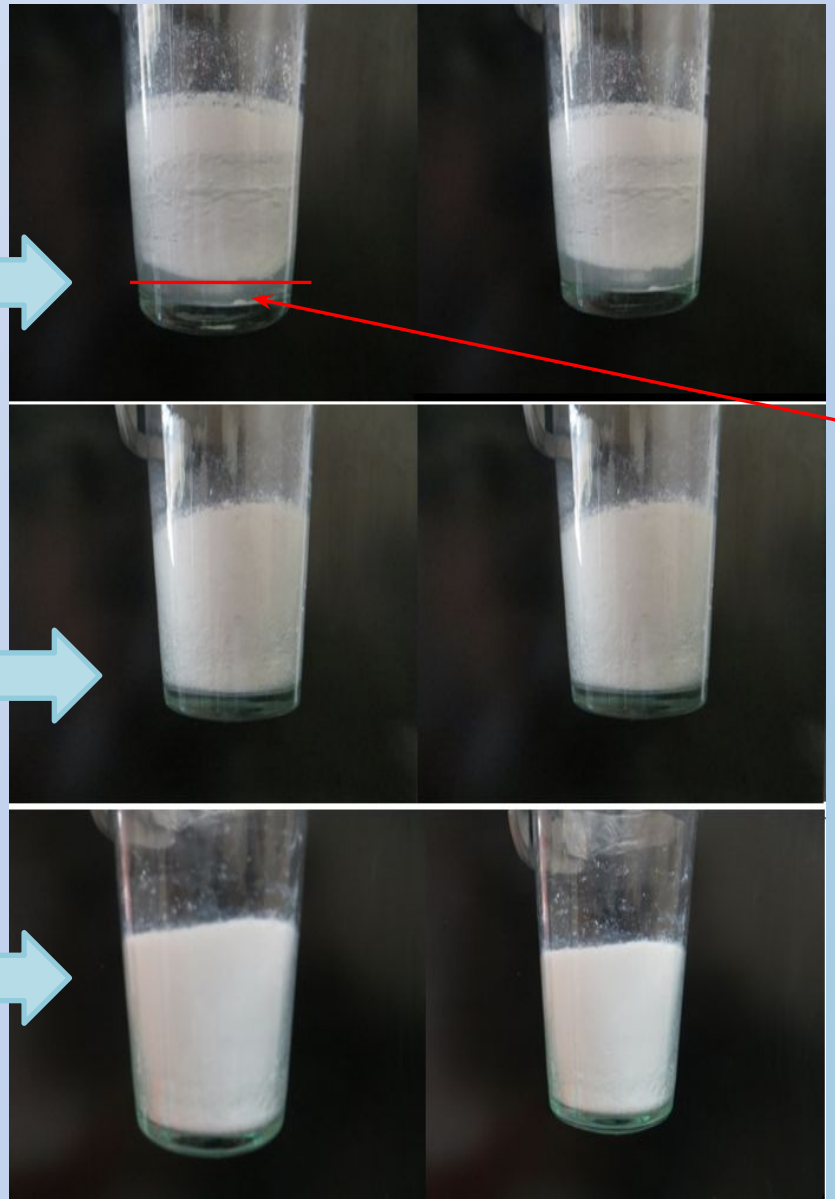
После одного цикла замерзания/оттаивания

После двух циклов замерзания/оттаивания

Содержание гидрофобного аэросила 3 мас.%

Содержание гидрофобного аэросила 5мас.%

Содержание гидрофобного аэросила 8мас.%



Расслоение образцов произошло после первого цикла замерзания/оттаивания

Рис. 17

Результаты и обсуждение

Рис. 19 Фото дисперсии гидрогеля ПВС, стабилизированной гидрофобным аэросилом (8 мас. %), после двух циклов замерзания/оттаивания

Дисперсия гидрогеля ПВС, стабилизированная гидрофобным аэросилом (8 мас. %) является **свободнодисперсной сыпучей** микрокапельной системой, **устойчивой** по крайней мере к **8 циклам** замерзания/оттаивания

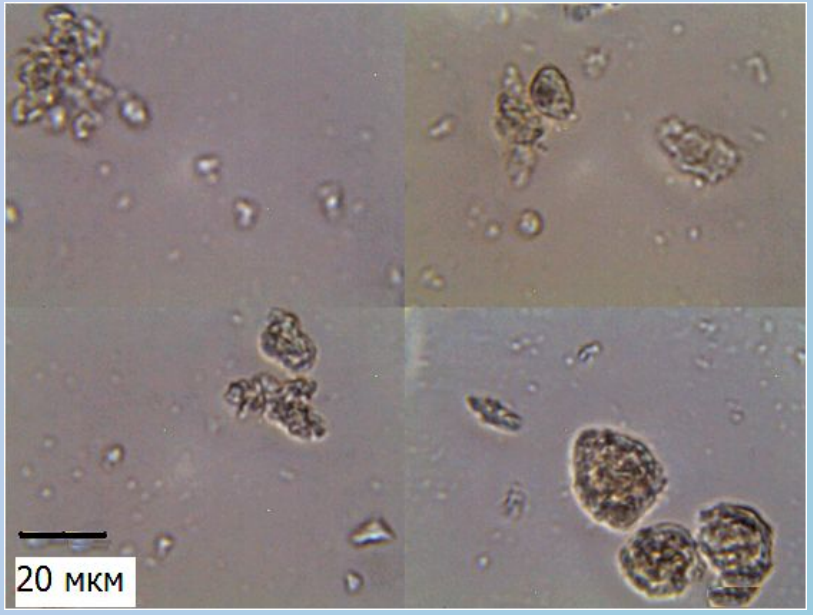


Рис. 20 Снимок дисперсии гидрогеля ПВС, стабилизированной гидрофобным аэросилом (8 мас. %), сделанный оптическим микроскопом после двух циклов замерзания/оттаивания

Основные результаты и выводы

- Установлено, что замороженная “сухая вода” с содержанием гидрофобного аэросила не более 5 мас. %, представляет собой преимущественно сплошное пористое ледяное тело. При содержания аэросила в “сухой воде” более 5 мас.% часть замороженной “сухой воды” имеет консистенцию сыпучего порошка, доля которого возрастает с увеличением содержания аэросила;

- Показано, что гидрофобный аэросил инициирует нуклеацию льда в “сухой воде”. Благодаря этому степень переохлаждения воды в микрокаплях дисперсной фазы “сухой воды” уменьшается примерно на два десятка градусов по сравнению с водой, не контактирующей с твердыми частицами;

- Показана возможность повышения устойчивости “сухой воды” к циклам замерзания/оттаивания за счет увеличения содержания гидрофобного аэросила. Так “сухая вода” с содержанием аэросила 3 и 5 мас.% расслаивалась после проведения одного цикла замерзания/оттаивания, но сохраняла устойчивость после двух циклов замерзания/оттаивания при содержании аэросила 10 мас. %;

- Установлено, что замена воды на водный 5% раствор поливинилового спирта в водной дисперсии, стабилизированной гидрофобным аэросилом, приводит к значительному повышению устойчивости этой дисперсии к циклам замерзания/оттаивания. Так дисперсия 5% раствора поливинилового спирта с содержанием аэросила 8 мас.% не расслаивалась после проведения восьми циклов замерзания/оттаивания.

Спасибо за внимание

Результаты и обсуждения

Новый способ получения дисперсии льда

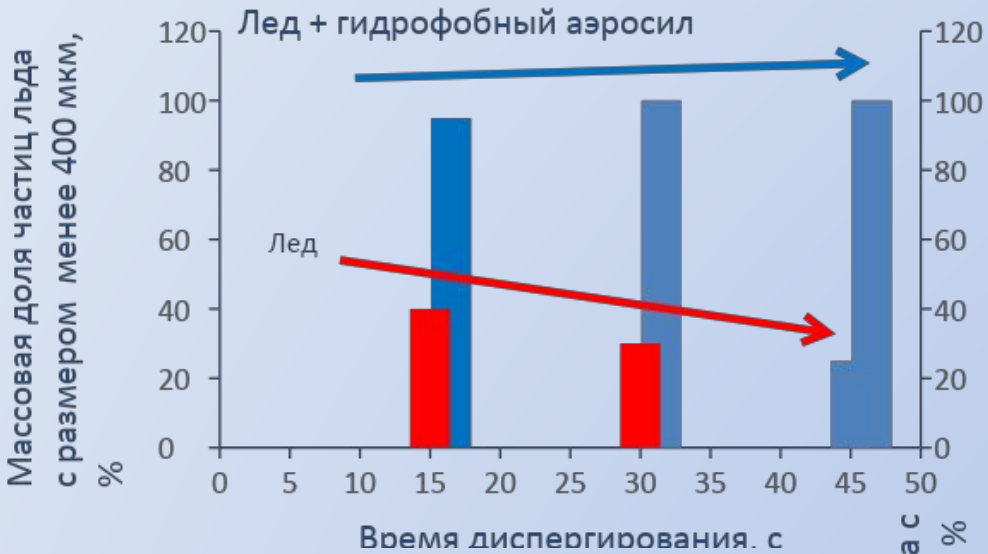


Рис. 19 Зависимость массовой доли частиц льда с размерами менее 400 мкм от времени диспергирования

В.П. Мельников, А.Н. Нестеров, Л.С. Поденко,
Н.С. Молокитина. В.В. Шаламов
Способ диспергирования льда .
2011. Патент на изобретение
№2473850

Размер частиц льда в исходной засыпке не более 5мм

Исходная концентрация гидрофобного аэросила – 5 мас. %

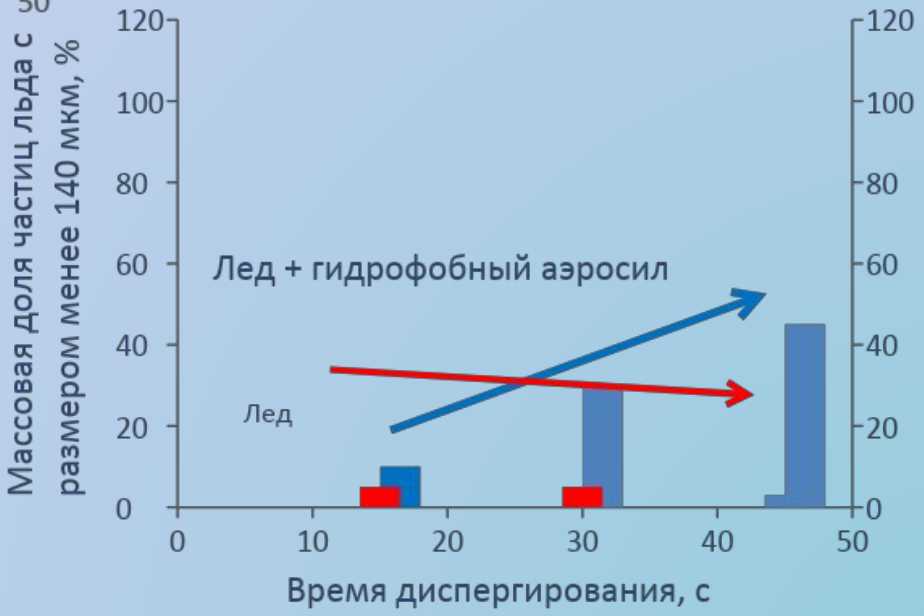
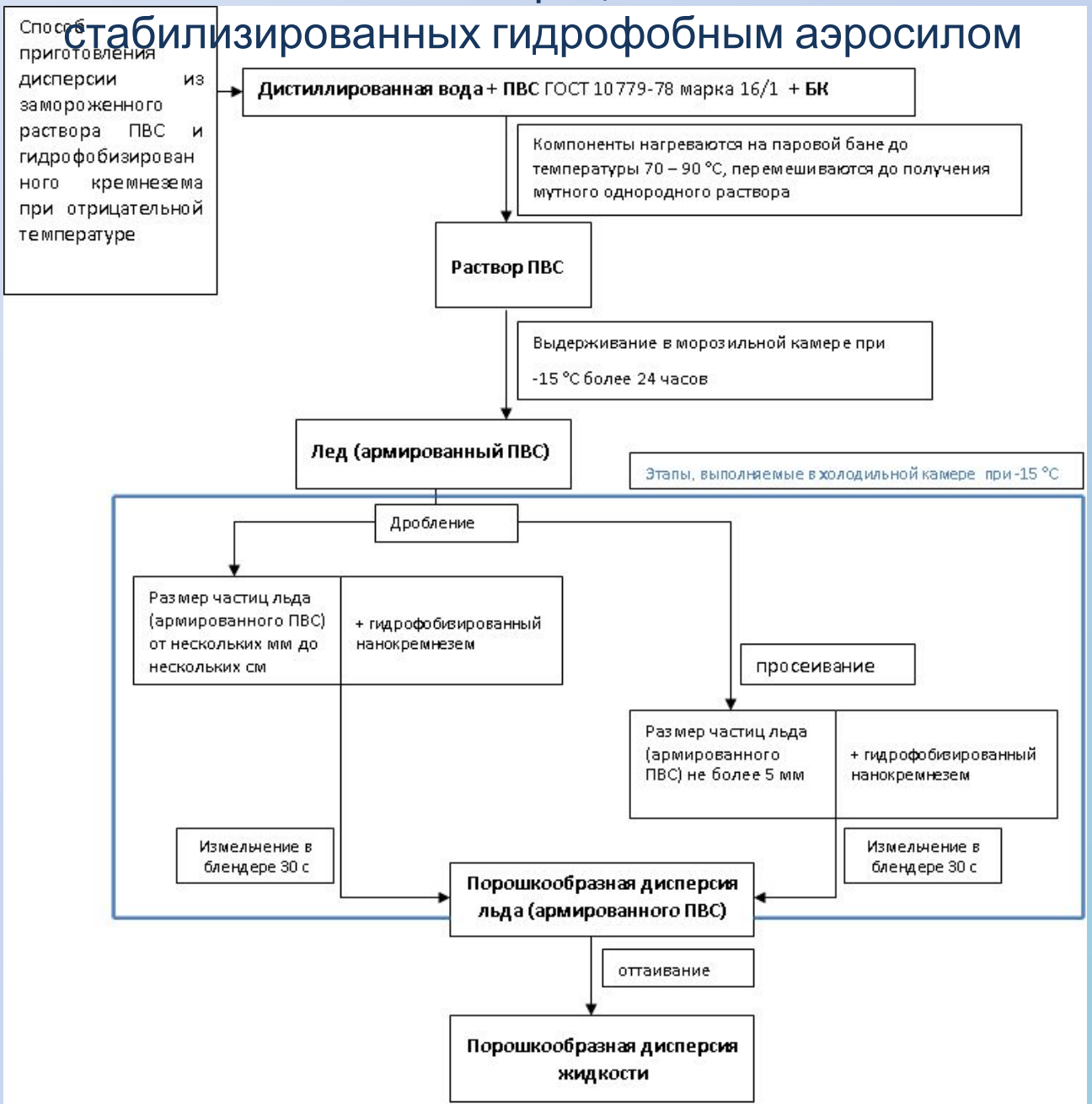


Рис. 20 Зависимость массовой доли частиц льда с размерами менее 400 мкм от времени диспергирования

Способ получения дисперсий гидрогеля поливинилового спирта, стабилизированных гидрофобным аэросилом



Способ приготовления дисперсии из водного раствора поливинилового спирта и гидрофобного аэросила

Фото дисперсии ПВС/гидрофобизированный нанокремнезем

Фото дисперсии криогеля ПВС (5 мас. % ПВС, 1 мас. % БК)/гидрофобизированный нанокремнезем (5 мас. %) после цикла замораживания/оттаивания;

Замораживание и выдерживание при -15 °С не менее 24 часов.

Оттаивание и выдерживание при +23 °С не менее 24 часов.

Дисперсия криогеля ПВС сохраняет форму после 5 циклов замораживания/оттаивания.

Водный раствор ПВС (5 мас. % ПВС, 1 мас. % БК)

+

Гидрофобный аэросил (5 мас. %)

+

Додицилсульфат натрия (0,3 мас. %)

Диспергирование в емкости блендера 60 с при 18750 об/мин

Пенная система

Результаты и обсуждение

Влияние циклов замерзания/оттаивания на дисперсии воды, стабилизированные гидрофобным аэросилом

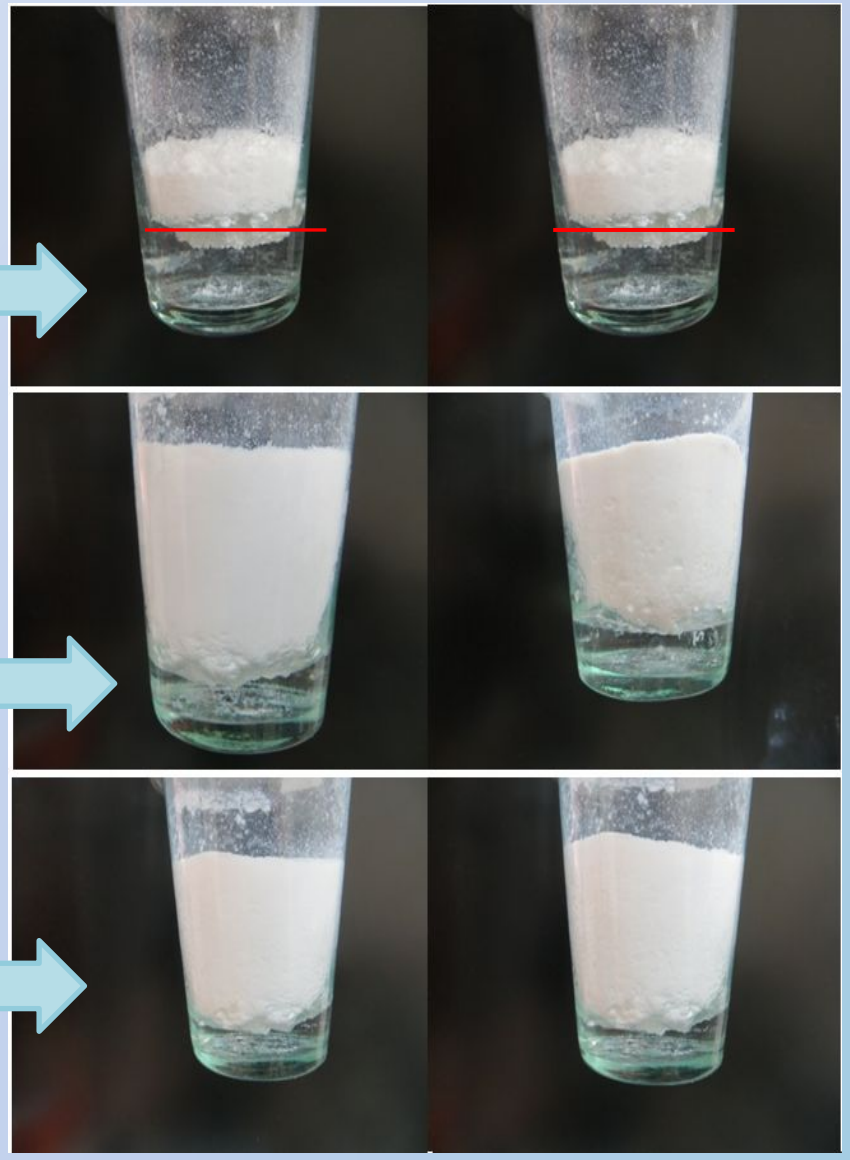
После одного цикла замерзания/оттаивания

После двух циклов замерзания/оттаивания

Содержание гидрофобного аэросила 3 мас.%

Содержание гидрофобного аэросила 5мас.%

Содержание гидрофобного аэросила 8мас.%



Расслоение образцов произошло после первого цикла замерзания/оттаивания