

УДК 620.91

СОЗДАНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ ДЛЯ КОЛЛЕКТОРОВ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

CREATION OF AEROGELS FOR SOLAR ENERGY COLLECTORS BASED ON NANOSTRUCTURED COAL

К. А. Корзун,

мл. науч. сотрудник БГУИР, магистр техн. наук

K. Korzun

Дата поступления в редакцию — 22.10.2015 г.

Представлен уникальный материал на основе наноразмерного углерода, полученного из угля, и наноразмерного порошка кремния для создания эффективного коллектора солнечной энергии. Исследованы свойства полученного материала методами спектроскопии и электронной высокоразрешающей микроскопии.

Unique material based on nanoscale carbon obtained from coal and nanoscale silicon powder for creating an effective collector of solar energy is presented. Properties of obtained material are studied by spectroscopy and high-resolution electron microscopy.

Введение.

Одной из наиболее важных проблем современного общества остается поиск альтернативных источников энергии. При ожидаемой выработке основных месторождений нефти и газа, запасы которых в десятки раз меньше запасов угля, структура потребления энергоресурсов будет неотвратимо изменяться в сторону увеличения потребления солнечной энергии.

Сегодня использование солнечных коллекторов для воспроизводства тепловой энергии — не проекты будущего, а действующие и реализуемые программы во многих странах мира. Солнечные системы для нагрева воды успешно могут быть применены для обогрева жилых домов, коттеджей, гостиничных комплексов, предприятий и промышленных объектов. Солнечные коллекторы аккумулируют природную энергию солнца с максимальной эффективностью. Принцип работы такого

коллектора основан на так называемом парниковом эффекте.

В настоящее время большинство солнечных коллекторов и теплоэнергетических комплексов в республике Беларусь и за рубежом используют в качестве солнцепоглощающего и теплоизолирующего материала пенополиуретан благодаря его низкому коэффициенту теплопроводности (0,023–0,032 Вт/мК) и достаточно малому удельному весу (40–50 кг/м³). Однако такие материалы требуют защиты от солнечного света и других УФ-источников.

При использовании таких материалов под прямыми солнечными лучами происходит их разрушение и резко ухудшается пропускание света в мягком ультрафиолете и видимой области (с длиной волны больше 300 нм) и инфракрасном диапазоне. Конкурирующим видом светопоглощающего и теплоизолирующего материала можно считать лишь аэрогели. В Республике Беларусь

и за рубежом в настоящее время задача повышения эффективности пенополиуретана решается путем введения в их состав различных стабилизирующих добавок. Создание теплоизоляционных и светопоглощающих с высокой механической прочностью аэрогелей имеет и широкие коммерческие перспективы в технологии космической техники, атомной энергетике, транспорте, в военной отрасли, защите окружающей среды и энергетических системах.

Гель — это один из видов коллоидных систем, представляющий собой взвесь жидких частиц в твердом теле. Твердого компонента в геле намного меньше по объему, чем жидкого, но он представлен частицами нанометрового размера, контактирующими друг с другом и образующими разветвленную сеть из цепочек и листов, непрерывно пронизывающую весь объем геля. Если жидкую фазу полностью заместить газо-

образной, сформируется аэрогель. Твердая фаза занимает в нем, как правило, около 1 % и менее.

Благодаря своей структуре аэрогели обладают набором уникальных свойств: высокой прочностью, малой теплопроводностью и хорошей электропроводностью, необычно высокой пористостью и высокоорганизованной поверхностью, полностью поглощающей излучение солнечного света.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

В данной работе рассмотрен метод получения наноразмерных порошков углерода с незначительным (0,1–0,5 % мас.) содержанием наноразмерного порошка кремния, из которых формируется жидкая фаза для создания аэрогелей. Данные аэрогели являются высокоэффективными абсорбентами в широком диапазоне спектра электромагнитных излучений, в связи с чем они идеально применимы в качестве поглотителей солнечной энергии для коллекторов тепловой энергетики.

В качестве исходного материала был использован бурый уголь марки Б1. Проведенные исследования механического измельчения углей с начальным размером частиц 2 мм в вихревой струйной мельнице ВИМ-80 показали реальную возможность получить бурые угли с размером частиц менее 7 мкм (рис. 1). Микродисперсные (микро- и наноструктурированные, то есть состоящие из наноразмерных частиц, образующие агломераты до 100 нм) порошки кремния получали путем помола производственных отходов пластин полупроводникового монокристаллического кремния КЭФ-20 и КДБ-10 в вихревой струйной акустической мельнице ВИМ-80.

Гранулометрический состав частиц порошка угля после такого помола находится в очень широком диапазоне: от нано- до микрометров. Однако его улучшение и уменьшение размера частиц происходит при последующем механическом измельчении в планетарных шаровых мельницах с учетом соотношения массы шаров к массе угля [1].

Наноструктурированный порошок углерода можно получить при двух режимах измельчения. Структура полученного порошка была исследована на электронном микроскопе S-4800 Hitachi (рис. 2). На представленных изображениях видно, что происходит агломерация наноразмерных частиц угля.

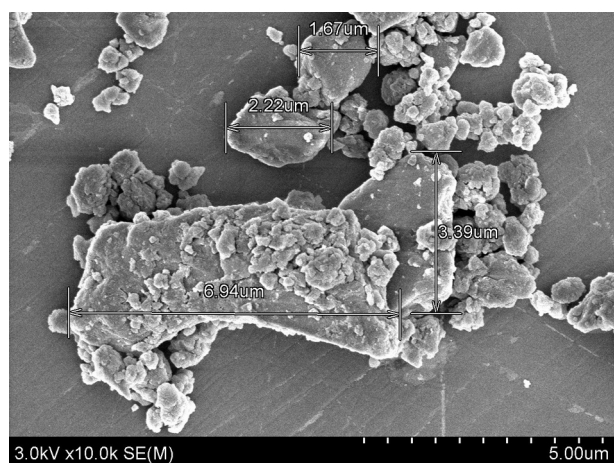


Рис. 1. Структура порошка угля после первоначального измельчения и очистки

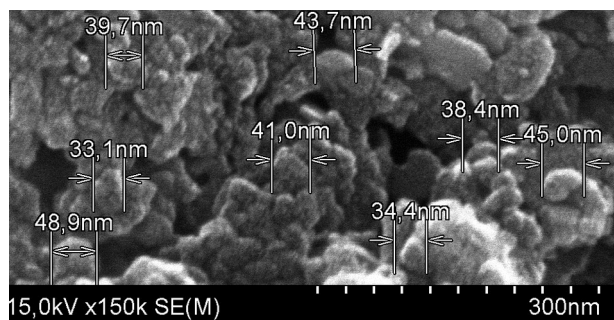


Рис. 2. Структура порошка угля после помола в шаровой мельнице РМ-100

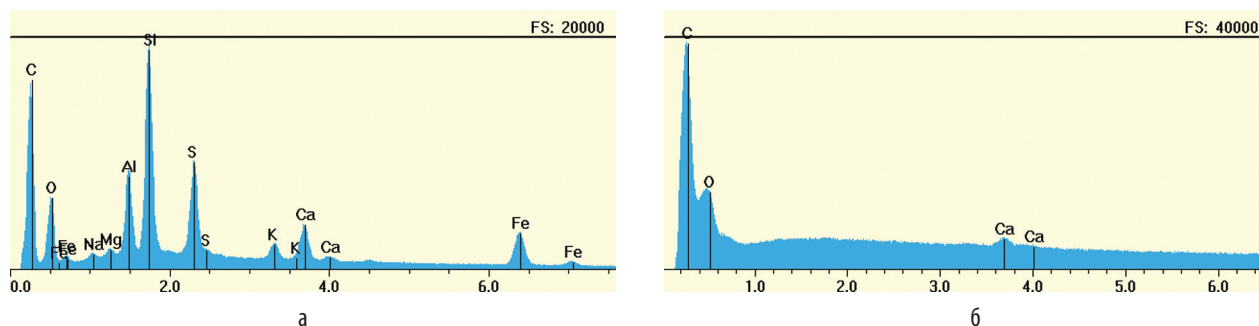


Рис. 3. Рентгенограмма измельченного угля
а — исходный порошок; б — очищенный порошок

При соотношении массы шаров к массе угля (90–100):1 удается разрушить все минералы в течение 4–6 ч, а при соотношении 20:1 — в течение 12 ч и в результате последующей многократной отмывки частиц угля в воде перед финишной операцией измельчения получить очищенный наноструктурированный порошок углерода с незначительными следами примесей кислорода и кальция. Первый или второй режим выбирается в зависимости от параметра «время/количество порошка», то есть в первом режиме получается в 5 раз меньше наноразмерного порошка, чем во втором, но за более короткий срок.

Качественный (рис. 3) и количественный элементный (см. таблицу) состав определяли в результате рентгеновского анализа на установках ДРОН-4 (CuKα) и на растровом электронном микроскопе Steroscan-360 с помощью энергетического спектрометра AN10000.

Скорость охлаждения по окончании механического, а следовательно и термического воздействия шаров, согласно проведенным оценкам,

составляет $\sim 10^3$ К/с, максимальный градиент температуры $\sim 10^3$ К/м. Полнота распределения кремния при ускорении шаров 400 м/с^2 и длительности воздействия на порошки 60 с составляет 98,9 мас. % от исходного количества и уменьшается с ростом t .

Поскольку в результате механоактивации выделяемое тепло приводит к ускоренной диффузии кремния в объем угольного слоя, то наиболее вероятно, что перераспределение кремния начинается при условии, когда достигаются псевдоэвтектическая концентрация кремния и температура механического сплавления, то есть происходит превращение частичек порошков угля и кремния в «псевдожидкость».

РЭМ — исследования структуры поперечного сечения в режиме фазового контраста (рис. 5) показали, что в результате воздействия шаров при ускорении 400 м/с^2 в течение 200 с образуется механический сплав угля с кремнием.

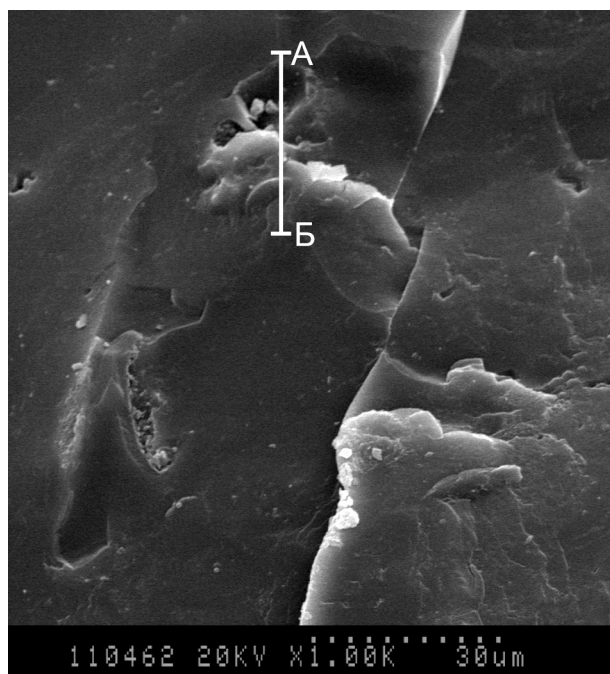
В области у свободной поверхности наблюдается измельчение порошков угля с повышенным

Элементный состав исходного порошка угля и очищенного порошка угля

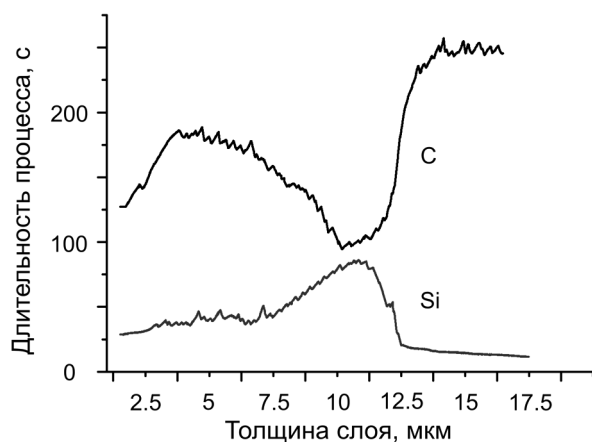
Element	Исходный уголь		Очищенный порошок	
	Wt %	At %	Wt %	At %
Fe	4.63	1.2	–	–
Ca	1.39	0.50	0.13	0.04
K	0.50	0.19	–	–
S	3.25	1.47	–	–
Al	2.10	1.13	–	–
Si	5.10	2.63	–	–
O	22.52	20.36	2.76	2.09
C	59.95	72.20	97.11	97.88
Mg	0.25	0.15	–	–
Na	0.30	0.19	–	–

содержанием кремния в его объеме от 0,001 до 0,005 массовых частей (согласно данным РСМА, концентрация кремния составляет 0,1–0,5 мас. %). При этом у границы частичек угля и частичек кремния имеет место образование обогащенных кремнием дендритов, растущих в углерод.

Характерный радиус дендритов составляет 4–5 мкм, период ветвей первого порядка 10 мкм,



а



б

Рис. 4. РЭМ-изображения поперечного сечения (а) и распределение интенсивностей линий (б) характеристического рентгеновского излучения вдоль линии АБ псевдоэвтектического слоя в системе $C-Si$, после механоактивации с ускорением 400 м/с^2 в течение 200 с

период ветвей второго порядка 7 мкм. Образование дендритов при данной длительности воздействия обусловлено тем, что при охлаждении по окончании действия механической активации температура поверхностного слоя кремния выше температуры общего объема кремния в смеси (то есть имеет место отрицательный градиент температуры). Теплопередача через межфазную границу в этом случае сопровождается выделением скрытой теплоты образования твердого раствора $C-Si$. Любое случайное внедрение примеси на границе уголь — кремний, попадая в область переохлажденного твердого раствора, становится устойчивым. Дальнейшее формирование твердого раствора приводит к образованию ствола дендрита [2, 3]. Поскольку рост дендрита сопровождается выделением теплоты, переохлаждение ΔT уменьшается к вершине. При $\Delta T = 0$ дендритный рост прекращается.

В результате механического воздействия стальных шаров с ускорением 400 м/с^2 в течение 150–200 с в области под слоем с повышенным содержанием кремния формируется стержневая псевдоэвтектика (характерный диаметр выделенной обогащенной кремнием фазы 2–4 мкм, концентрация кремния $\sim 0,1-0,5$ мас. % (рис. 4, а, б). При воздействии шаров в течение $\tau = 100$ с механический сплав толщиной ~ 10 мкм формируется у свободной поверхности, а при $\tau = 60$ с он локализован внутри модифицированной области на глубине 2–3 мкм относительно свободной поверхности. Образование данной структуры обусловлено тем, что «холодное» сплавление начинается в области границы раздела частичка угля — частичка кремния — при достижении условий механического сплавления. Поскольку скорость этого процесса определяется, главным образом, взаимной диффузией атомов кремния и углерода, как основного компонента угля (97,88 %), при кристаллизации модифицированного слоя топлива концентрация элементов в этой области останется близкой к псевдоэвтектической.

Для дальнейшего изучения свойств полученного материала исследовались суспензии, полученные из приведенных выше наноструктурированных компонентов и воды, а также с применением в качестве добавки $NaOH$ в количестве 0,5 % на сухую массу очищенного угля.

Выбор $NaOH$ в качестве добавки обусловлен не только дешевизной и недефицитностью по-

следного, но и тем, что при взаимодействии гуминовых кислот исходного угля и щелочи в процессе механохимической деструкции образуются соли гуминовых кислот, которые являются хорошими пластификаторами для суспензии [4, 5].

Контроль содержания твердой фазы эмульсии осуществлялся до и после измерений реологических параметров, путем отбора аликвотных проб и их высушиванием при температуре 105–110 °С. Изменение концентрации угля в эмульсии за счет испарения воды в процессе проведения эксперимента не превышало 0,3–0,5 %.

Далее были сняты спектры пропускания в УФ, видимом и ближнем ИК-спектрах, на тех длинах волн, которые соответствуют излучению солнечного света (рис. 5) [6]. Из полученных данных видно, что происходит полное поглощение подающего излучения (более 99 %), охватывая УФ-, видимое и ближнее ИК-излучение и около 93 % в области 2700–3200 нм. Это создает все предпосылки, чтобы считать, что полученные образцы пригодны для создания аэрогелей, применимых в солнечной и электронной энергетике.

Неотъемлемым результатом исследований следует считать тот факт, что при уменьшении размера пор теплопроводность аэрогеля стремится к предельному минимальному значению, зависящему от объема пор и размера зерен, и составляет ~ 0,017 Вт/(м·К) в воздухе при атмосферном давлении. Это свидетельствует о том, что появляется хорошую возможность его использования не только в солнечной энергетике, но и в других сферах (областях) производства различного рода изделий, в том числе и двойного назначения, что соответствует теории [7].

Выводы.

В результате проведенных исследований установлено, что полученный материал в основе которого 97,88 % углерода, обладает рядом уникальных свойств, главным из которых является широкий диапазон поглощения солнечного излучения от УФ- до средней ИК-области. Его развитая поверхность за счет пористой структуры позволяет больше преобразовать солнечного излучения в тепло с минимальной относительной излучающей способности (ϵ) длинноволновой тепловой радиации. Это дает возможность создать хорошие поглощающие покрытия для коллекторов солнечной энергии. За счет малой

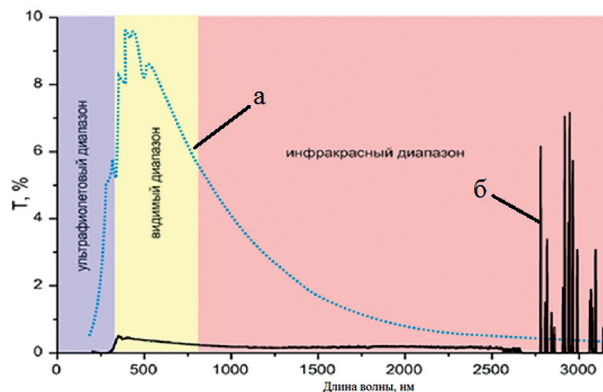


Рис. 5. Спектр пропускания угольной кремнийсодержащей суспензии: а — спектр излучения Солнца; б — спектр пропускания образца

теплопроводности и высокой электропроводности данные структуры могут быть применены в электронике, радиотехнике, строительстве, а за счет пористой структуры — в космонавтике, производстве фильтров и ионисторов.

Список обозначений:

Wt — весовое содержание, %

At — атомарное, %

ΔT — изменение температуры, К

H — спектральная плотность энергетической светимости, Вт/м²·нм

T — коэффициент пропускания, %

Литература:

- Ковалевский, А. А., Лабунов, В. А., Строгова, А. С. и др. / Материалы. Технологии. Инструмент. — Т. 18. — № 1(2013). — С. 46–51.
- Патент Российской Федерации RU № 2178455, кл. С10L 1/32, 11.09.2000 г.
- Заявка № 20120537 кл МПК 6F23K1/00, С10L 1/32, от 03.04.2012 г. Способ получения водоугольного топлива.
- Баранова, В. А. Природа стабилизации водоугольных топливных суспензий / В. А. Баранова, В. Е. Кулагин, М. П. Тарабанько // Журнал прикладной химии. — 2011. — Т. 84, Вып. 6. — С. 916–921.
- Баранова, М. П. Физико-химические основы получения топливных водоугольных суспензий: монография / М. П. Баранова, В. А. Кулагин; ред. В. А. Кулагин. — Красноярск: ИПК СФУ, 2011. — 160 с.
- Справочник по геофизике и космическому пространству / под ред. С. Л. Валлея и МакГроу-Хилла. — Нью-Йорк, 1965.
- Епифанова, В. И. и др. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения. Технология и оборудование. — Том 2. — 1973.