

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ДИЗЕЛЬНОЙ САЖИ

В.П. Пушнин

ФГОУ ВПО «Новосибирская государственная академия водного транспорта»

Выполнен сравнительный анализ условий образования дизельной сажи и технического углерода. Установлено сходство условий образования первичных агрегатов (согласно стандарту ASTM D 3849), что дает возможность использовать опыт исследований структуры технического углерода применительно к дизельной саже.

Разработано и испытано устройство для определения электрического сопротивления сажи при различном давлении. Экспериментально исследованы свойства сажи двух дистиллятных топлив, трех тяжелых топлив (включая водотопливную эмульсию) и двух марок технического углерода.

Сформулирована гипотеза «сварки» агрегатов сажи тяжелых топлив в точке касания при затвердевании соединений ванадия с низкой температурой плавления.

Метод электропроводности применяется при анализе структуры промышленной сажи [1, 2]. Для исследования свойств дизельной сажи указанным методом необходимо сопоставить условия образования дизельной сажи и технического углерода (промышленной сажи). Температурно-временное сопоставление условий образования сажи представлено на рис. 1.

За базу для сравнения принят технологический процесс получения печной сажи ТМ-70 в реакторе циклонного типа с двумя камерами [3]. В рассматриваемом случае в цилиндрическую камеру горения тангенциально подаются вспомогательное топливо (газ), а также воздух с коэффициентом избытка 1,2–1,3. Продукты горения с температурой 1750–1850 К входят в реакционный канал, куда специальной форсункой подается сырье. На выходе из реактора в поток газов впрыскивается вода, в результате испарения которой температура сажегазовой смеси резко снижается. Значение  $\tau_p$  в данном реакторе одно из самых минимальных. Для сравнения, при получении сажи в цилиндрическом реакторе  $\tau_p$  равно 0,8 секунды. Иногда промышленную сажу получают методом неполного сгорания сырья в печах с расходом воздуха 0,35 от теоретически необходимого.

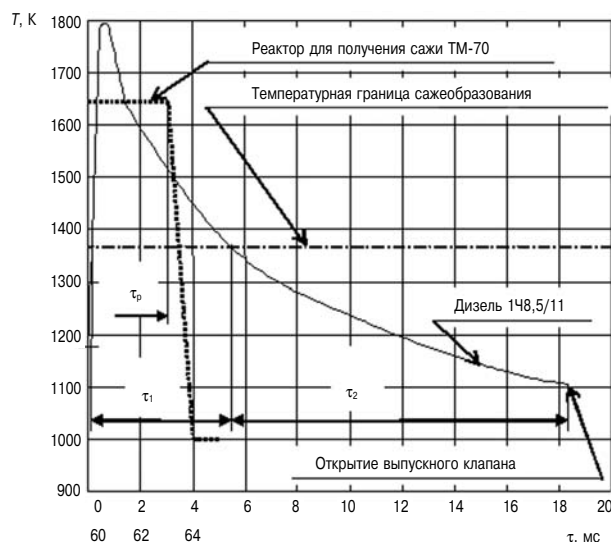


Рис. 1. Температурно-временной режим образования сажи в дизеле и в реакторе:

$\tau_1$  — период времени с достаточной температурой для образования первичных частиц сажи в дизеле;  $\tau_2$  — высокотемпературный период структурных преобразований сажи в дизеле;  $\tau_p$  — время пребывания сажегазовой смеси в реакторе

Время образования первичных частиц и первичных агрегатов в дизеле значительно меньше, чем в промышленном реакторе (рис. 1). Впрыск воды при получении технического углерода производится для прекращения вторичных процессов: увеличения диаметра сажевых частиц, срастания во вторичные структуры, обгорания сажевых частиц [3]. В дизеле же эти процессы идут в высокотемпературный период структурных преобразований сажи  $\tau_2$ , начинающийся от температуры 1100 °С, при которой согласно [2] первичные частицы сажи уже не образуются, и продолжающийся до открытия выпускного клапана.

Для сравнительного анализа условий образования дизельной и промышленной сажи следует остановиться на основных описательных терминах технологии получения технического углерода. Таковыми согласно стандарту ASTM D 3849 [4] являются «частица» и «агрегат». Под агрегатом понимается наименьшая диспергируемая единица технического углерода, состоящая из обширно сросшихся частиц. Частица отделяется от агрегата

только путем разрыва. Таким образом, термин «агрегат» относится только к первичным агрегатам.

Вторичные агрегаты, а применительно к дизельной саже третичные агрегаты [5], являются «агломератами». Агломерат состоит из многочисленных агрегатов, удерживаемых вместе физическими силами, и легко может быть разрушен на более мелкие агломераты или на отдельные агрегаты, но уже с приложением значительных усилий [6].

Проведенный выше анализ терминов позволяет сделать заключение, что структура дизельной сажи и технического углерода идентичны, а процессы их получения отличаются только во времени. Это дает возможность опираться на многолетний опыт исследований, накопленный в области технического углерода.

Влияние структурности промышленной сажи, полученной печным способом, на ее электрическое сопротивление, замеренное при одинаковом кажущемся удельном объеме  $v$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ , хорошо иллюстрируется данными, приведенными в табл. 1.

В настоящей работе электрическое сопротивление сажи измерялось при фиксированных значениях давления. Воспользоваться данными, приведенными в табл. 1 для сопоставления со свойствами дизельной сажей затруднительно, поэтому были также проведены испытания промышленной и дизельной сажи.

Электрическое сопротивление сажи, отобранной из потока ОГ с дизеля 1Ч8,5/11, и технического углерода определялось в устройстве, рабочая камера которого представлена на рис. 2.

Исследуемая сажа медленно засыпалась до верхней кромки корпуса 5 (столб высотой  $H$ ). После установки электрода 4 сажа предварительно сжималась до определенного значения  $L$ , далее устанавливалась платформа 7. Помещая на платформу различные грузы, обеспечивалось последовательно увеличивающееся давление на образец сажи 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16 и 18 МПа. При

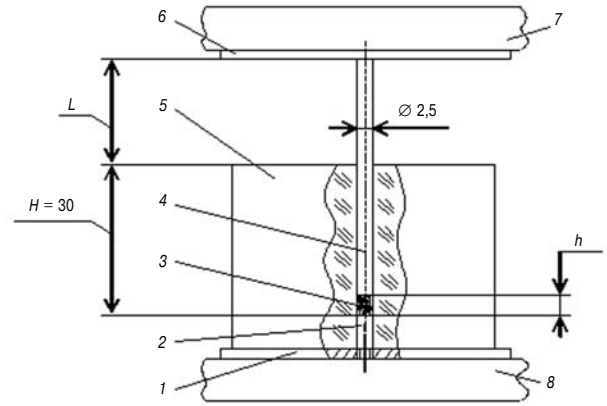


Рис. 2. Рабочая камера устройства для определения электрического сопротивления сажи:

1 — опорная токопроводящая пластина; 2 — неподвижный электрод; 3 — испытываемая сажа под грузом; 4 — подвижный электрод; 5 — корпус камеры из электроизоляционного материала; 6 — опорная стальная пластина; 7 — подвижная платформа из электроизоляционного материала; 8 — опора из электроизоляционного материала

каждом значении давления измерялось электрическое сопротивление столба сажи. Измерялось также перемещение платформы, что позволяло вычислить величину  $h$ . Степень уплотнения  $\epsilon$  определялась отношением  $H/h$ .

В дизеле 1Ч8,5/11 для получения высокого сажесодержания в выпускных газах в пределах  $1,0-1,1 \text{ г}/\text{м}^3$  была изменена конструкция вставки дополнительной камеры, а также уменьшался угол опережения подачи топлива. В результате все минеральные элементы вошли в структуру первичной частицы, что было подтверждено исследованиями [9]. Отбор проб сажи осуществлялся при помощи мультициклона, в котором улавливалось примерно 25 % сажи по массе.

Кинематическая вязкость  $\nu$ , значения насыпной плотности дизельной сажи  $\rho_c^n$  рассматриваемых топлив, а также подсчитанная зольность

Таблица 1

Электрическое сопротивление печной сажи при  $V = 1,4 \text{ см}^3/\text{г}$  и кажущийся удельный объем при постоянном давлении [7, 8]

По классификации США	Тип сажи		Электросопротивление сажи, Ом·г/см <sup>2</sup>	$\nu$ , см <sup>3</sup> /г при давлении 10,7 МПа
	Отечественный аналог	Структурность		
ISAF.HS		Высокая	25	1,67
ISAF.RS	TM-100	Нормальная	37	1,38
ISAF.LS		Низкая	96	1,21
NAF.HS		Высокая	30	1,54
NAF.RS	TM-70	Нормальная	51	1,35
NAF.LS		Низкая	140	1,18

Таблица 2

Некоторые свойства дизельной сажи

№ топлива	Вид топлива	$\nu$ при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	$\rho_c^n$ , кг/м <sup>3</sup>	Зольность при $C = 1 \text{ г}/\text{м}^3$	
				$Z_c^{\text{max}}$ , %	$Z_c/Z_{c1}$
1	Дизельное летнее	1,75	56	0,60	1,0
2	70 % вакуумного дистиллята + 30 % дизельного летнего	5,60	58	—	1,1
3	Водотопливная эмульсия (ВТЭ) (80 % моторного топлива ДТ + 20 % воды)	—	72	—	2,1
4	Моторное ДТ (базовое для ВТЭ)	4,60	66	2,48	1,2
5	Моторное ДМ	27,50	108	9,15	2,5

сажи  $Z_c^{max}$  при максимально допустимой стандартами зольности топлива, а также относительная зольность сажи  $Z_{ci}/Z_{c1}$  представлены в табл. 2.

Значение  $Z_c^{max}$ , % определялась по формуле

$$Z_c^{max} = Z_T^{max} \cdot 1000 / V_T \cdot C,$$

где  $Z_T^{max}$  — максимально допустимая соответствующим стандартом зольность топлива, %;  $V_T$  — объем продуктов сгорания, м<sup>3</sup>/кг;  $C$  — сажесодержание выпускных газов, г/м<sup>3</sup>.

Относительная зольность сажи  $Z_{ci}/Z_{c1}$ , равная отношению зольности сажи рассматриваемого топлива и дизельного летнего, определялась на основе минерального состава сажи, приведенного в работе [10]. При этом учитывалось содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O. На них приходилось примерно 85 % от общей массы минеральных составляющих в саже.

Как следует из данных табл. 2, зольность сажи рассмотренных топлив отличается не столь значительно, как подсчитанная исходя из максимально допустимых значений зольности топлива.

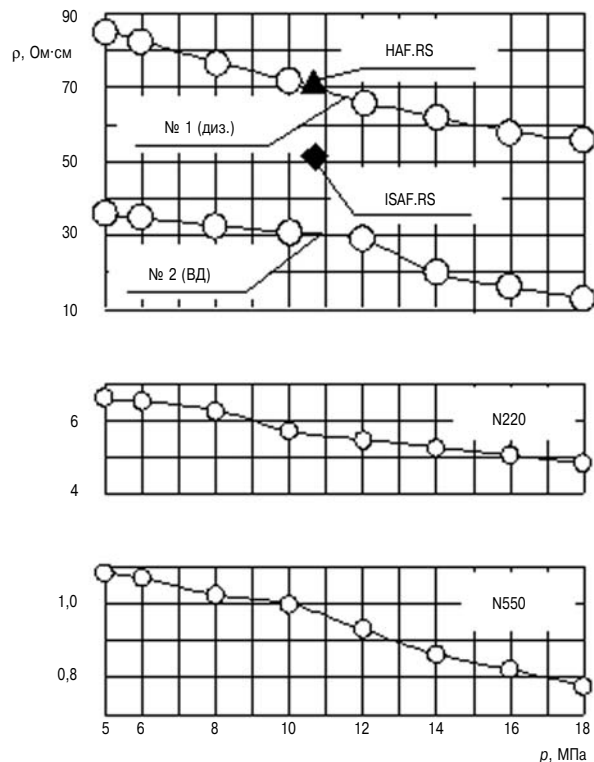
Марки испытываемого технического углерода заданы по современной классификации, а основные результаты исследования печной сажи описаны с использованием другой классификации, поэтому в табл. 3, кроме данных по испытываемой саже, потребовалось дополнительно внести сведения по ближайшим аналогам.

Экспериментальные данные по величине удельного электрического сопротивления дизельной и промышленной сажи в зависимости от давления представлены на рис. 3 и 4. Удельное электрическое сопротивление сажи  $\rho$ , Ом·см, определялось как для однородного проводника

$$\rho = (r \cdot \pi \cdot d^2 / h \cdot 4) \cdot 100,$$

где  $r$  — сопротивление столба сажи текущей высоты, кОм;  $d$  — диаметр отверстия в корпусе камеры, мм;  $h$  — текущая высота столба сажи, мм.

На рис. 3 показаны также значения электрического сопротивления промышленной сажи марок HAF.RS и ISAF.RS при давлении примерно



**Рис. 3. Удельное электрическое сопротивление сажи дистиллятных топлив и технического углерода в зависимости от давления:**

№ 1, № 2 — номера топлив в соответствии с табл. 2; N220 и N550 — марки технического углерода; HAF.RS и ISAF.RS — марки печной сажи из табл. 1

10,7 МПа. Эти значения получены на основании данных, приведенных в табл. 1 умножением сопротивления сажи на  $\nu = 1,4$ .

Заметное различие значений удельного сопротивления у технического углерода N220 и N550 при практически одинаковой зольности (рис. 3) свидетельствует о структурных различиях. Меньшие значения удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) технического углерода по сравнению с  $\rho$  печной сажи HAF.RS и ISAF.RS, можно объяснить изменениями при грануляции.

Удельное сопротивление дизельной сажи дистиллятных топлив оказалось в том же диапазоне значений, что и печной сажи HAF.RS и ISAF.RS.

Это вполне объяснимо, учитывая низкую зольность всех испытанных образцов саж.

На один и два порядка большие значения сопротивления сажи тяжелых топлив по сравнению с сопротивлением сажи дистиллятных топлив свидетельствуют о качественном изменении в структуре саже. Об этом же говорят и значительно меньшие величины степени уплотнения при одном и том же давлении на образцы сажи тяжелых топлив (табл. 4). В соответствии с минеральным составом сажи исследуемых топлив [10], можно предположить, что

Таблица 3

**Характеристики технического углерода, полученного печным способом и данные ближайших аналогов [1, 3, 6]**

Испытываемая сажа	Ближайшие аналоги	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>		Зольность
			до грануляции	после грануляции	
N220		100–120	—	345	—
	TM-100	95–105	—	—	—
N550	TM-70	70–80	61	360	0,20
		40–49	—	360	—
	TM-50	50–60	67	300	0,15

Таблица 4

Степень уплотнения, плотность сажи при давлении 18 МПа и относительное содержание ванадия

Номер топлива в соответствии с табл. 2	$\epsilon$ при 18 МПа	Плотность при 18 МПа, кг/м <sup>3</sup>	$V_{сг}/V_{с1}$
№ 1 (диз.)	13,64	764	1,0
№ 2 (ВД)	20,00	1160	1,25
№ 3 (ВТЭ)	7,31	526	2,75
№ 4 (ДТ)	7,14	471	2,13
№ 5 (ДМ)	6,25	675	9,63

полученные различия связаны с соединениями ванадия. Относительное содержание ванадия в саже  $V_{сг}/V_{с1}$ , равное отношению содержания ванадия в саже рассматриваемого топлива и дизельного летнего, представлены в табл. 4.

Плотность сажи при давлении 18 МПа получена умножением насыпной плотности соответствующей сажи на степень уплотнения при давлении 18 МПа.

Степень уплотнения технического углерода N220 и N550, полученная как произведение степени уплотнения при грануляции (по данным табл. 3) и в опытном устройстве составила примерно 10–10,5. Это в два раза выше, чем у топлива на основе вакуумного дистиллята. Вакуумный дистиллят интересен тем, что по высокому содержанию ароматических соединений и одновременно низкой зольности [11] он близок к сырью, используемому при печном способе получения сажи. Следовательно, времени, отведенного на сажеобразование в дизеле, недостаточно

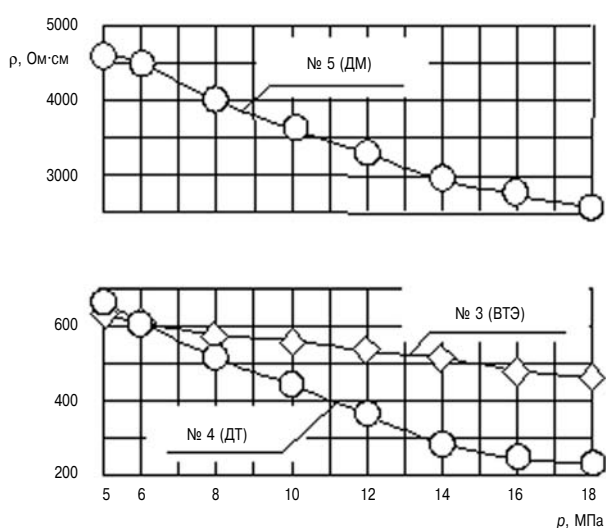


Рис. 4. Зависимость удельного электрического сопротивления сажи тяжелых топлив от давления: № 3, 4, 5 — номера топлив в соответствии с табл. 2

для получения прочных структур сажи при сжигании топлива на основе вакуумного дистиллята. Напротив, этого времени вполне достаточно для получения даже более прочных структур сажи тяжелых топлив.

На основании полученных данных сделана попытка связать механизм образования прочных агломератов сажи тяжелых топлив с соединениями, имеющими низкую температуру плавления. Это ряд соединений ванадия и некоторые сульфаты, которые могут образовываться в высокотемпературной зоне топки при работе на жидком топливе. При этом ванадилванадаты натрия, пятиокись ванадия, метаванадаты Mg, Co, Ni, Ca, Cr, Fe имеют температуру плавления [12] ниже, чем температура перед открытием выпускного клапана дизеля. Пированадаты Co, Ni, Ca, ортованадат Co, ванадат железа  $FeV_2O_4$  имеют температуру плавления [12] в диапазоне высокотемпературного периода структурных преобразований сажи в дизеле. (см. рис. 1).

Выдвигается гипотеза, что при сжигании тяжелых топлив агрегаты сажи в месте контакта связываются в прочные агломераты первого порядка подобно сварке при затвердевании жидкой ванны. Возможна «сварка» и при наложении агломератов первого порядка перед выпускным клапаном.

На рис. 5, а, б приведены иллюстрации, поясняющие образование соответственно агломерата первого порядка, являющегося вторичной структурой и агломерата второго порядка, полученного наложением агломератов первого порядка перед выпускным клапаном. Такое наложение является началом формирования третичных структур сажи, которое продолжилось в потоке газов перед мультициклоном и внутри его.

К настоящему времени инструментальными исследованиями агрегатов и частиц технического углерода, выполненными за рубежом и описанными в частности в [6] установлено, что частицы в агрегате связаны непрерывной графитовой сетью, а поверхность частицы имеет перекрывающиеся графитовые чешуйки. Следовательно,

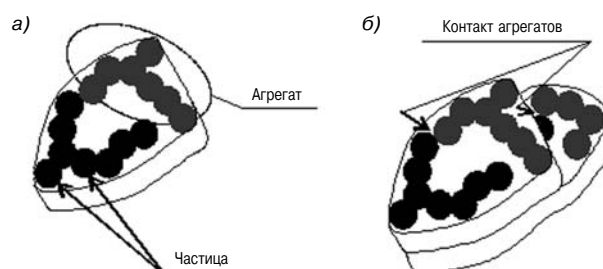


Рис. 5. Иллюстрации к образованию агломератов сажи в цилиндре дизеля

при малой зольности электропроводность как агрегата, так и в точке касания агрегатов должна быть довольно высокой. При этом, поскольку при высокой структурности электрическое сопротивление сажи меньше (табл. 1), можно заключить, что электропроводность агрегата несколько выше, чем места контакта агрегатов.

Можно предположить, что место «сварки», сформированное при затвердевании низкоплавких ванадатов, имеет высокое сопротивление. Очевидно, что чем больше слой низкоплавких ванадатов в месте «сварки», тем больше местное электрическое сопротивление.

Очевидно, что общее электрическое сопротивление столба сажи при том же значении местных сопротивлений будет меньше при уменьшении количества последовательно расположенных сопротивлений и увеличении количества завершенных электрических цепей (электропроводных мостиков). То есть при высокой структурности и повышении степени уплотнения сажи.

Изменения при сжатии дизельной сажи в обобщенном виде можно описать следующим образом.

До некоторых значений давления происходит уменьшение воздушных зазоров между агломератами и разрушение агломератов высокого порядка, в формировании которых действовали только физические силы при их сближении. При этом по мере возрастания давления увеличивается число точек соприкосновения между частицами и, соответственно, количество электропроводных мостиков, в результате чего электрическое сопротивление столба сажи падало.

У сажи дистиллятных топлив с повышением давления разрушались агломераты более низкого порядка. При этом резкое снижение удельного электрического сопротивления при возрастании давления с 12 до 14 МПа у сажи топлива на основе вакуумного дистиллята и высокая плотность ( $1160 \text{ кг/м}^3$ ) при давлении 18 МПа позволяют

предположить в образцах этой сажи разрушение агломератов первого порядка. Для сопоставления, рентгеновская плотность (истинная плотность материала, из которого построена сажа) сажи ТМ-70 согласно [1] равна  $2080 \text{ кг/м}^3$ .

Агломераты сажи низкого порядка, полученные при сжигании тяжелого топлива при давлении до 18 МПа не разрушались, что следует из малых значений достигнутой степени уплотнения.

#### Литература

1. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. — М. : Химия. — 1968. — 216 с.
2. Кельцер В.В., Теснер П.А. Сажа. Свойства, производство, применение. — М. ; Л. : Гостоптехиздат. — 1952. — 172 с.
3. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. — М. : Химия. — 1965. — 328 с.
4. ASTM D 3849. Annual Book of ASTM Standards. 1990. — Vol. 09.01. — P. 630.
5. Пушкин В.П. Структура и энергия агрегатов дизельной сажи в потоке отработавших газов // Двигателестроение. — 2009. — № 4. — С. 31–35.
6. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. — Ярославль: Александр Рутман. — 2002. — 512 с.
7. A. Voet, Rubb, Age, 95. — № 5. — 746 (1964).
8. A. Voet, W. Whitten, F. Cook, Koll. Z u. Z. Polym., 201. — № 1. — 39 (1965).
9. Пушкин В.П. Определение плотности агрегатов сажи с использованием образцов // Научные проблемы транспорта Сибири и Дальнего Востока. — 2007. № 2. — С. 133–138.
10. Пушкин В.П., Сисин В.Д. Исследование состава сажи выпускных газов дизелей // Энергетические установки речных судов: сб. научн.тр. — Новосиб. ин-т инж. водн. трансп. — 1991. — С. 34–40.
11. Радченко Е.Д. Проблемы углубления переработки нефти в СССР / Т.Х. Мелик-Ахназаров, Э.Ф. Каминский, В.М. Курганов // Химия и технология топлив и масел. — 1981. — № 1. — С. 3–8.
12. Лосиков Б.В. Топливо для стационарных и судовых газовых турбин / А.Д. Фатьянов, Ю.В. Микулин, Л.А. Александрова. — М. : Химия. — 1970. — 310 с.

### ПРЕДЛАГАЕМ РАЗМЕЩЕНИЕ РЕКЛАМЫ Ориентировочные тарифы на 2 полугодие 2012 г.

Первая страница обложки	Полноцветная	40 000 руб.
Вторая и третья страницы обложки	Полноцветная	36 000 руб.
Четвертая страница обложки	Полноцветная	38 000 руб.
Внутри журнала из расчета одна страница формата А4	Полноцветная	36 000 руб.
	Черно-белая	30 000 руб.