

СТРОЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИЗЕЛЬНОЙ САЖИ

В.П. Пушнин, к.т.н., доцент

ФГОУ ВПО «Новосибирская государственная академия водного транспорта»

Рассмотрены две точки зрения о форме зародышей первичной частицы сажи: в виде кристаллитов или в виде фуллеренов. Из анализа условий образования дизельной сажи зародышами частицы сажи приняты кристаллиты. Экспериментально исследована плотность сфероидальных агрегатов сажи дизельного и тяжелых топлив и определено электрическое сопротивление сажи этих топлив. Установлено, что центр частицы может быть менее плотный или такой же плотности, как оболочка. При этом оболочка частицы может состоять из ориентированных по поверхности кристаллитов или кристаллитов с нарушенной ориентацией, что объясняется повышенным содержанием в дизельной саже минеральных составляющих. Предложены модели строения частицы дизельной сажи с учетом минеральных составляющих.

Частицы дизельной сажи, так же как и промышленной сажи, ранее назывались первичными частицами. Позднее, согласно стандарту ASTM D 3849 [1] применительно к техническому углероду (промышленной саже), их начали определять термином «частица». В литературе можно встретить и другие названия первичных частиц: «сажевая глобула» [2] или «нанобисер» [3].

Средний арифметический диаметр частиц сажи (первичных частиц) при горении в дизеле различных топлив, в том числе с присадками, составляет от 21 до 73 нм [4]. Известно, что частицы близки к сферической форме. Поэтому используемый здесь описательный термин «сферическая наноразмерная частица сажи» вполне ее идентифицирует и не должен вызвать разночтений. Назвать ее только сферической частицей недостаточно, поскольку встречаются и агрегаты, близкие к сферической форме, но это уже в микрометровом размере.

При организации горения топлива в дизелях стремятся подавить образование углеводородных продуктов неполного сгорания в рассматриваемом случае дизельной сажи. Другое направление практического использования процесса горения — химико-технологическое, когда сам продукт горения является целевым веществом [5]. Строение

дисперсных углеводородных продуктов горения в основном исследовалось специалистами химико-технологического горения. Поэтому в настоящих исследованиях используется совместный анализ строения дизельной сажи и технического углерода при его образовании в реакторе. Для более широкого обобщения рассматривается котельная сажа и механизм ее образования.

Условия образования сажи

Температурно-временные условия образования сажи в дизеле с вихрекамерным смесеобразованием, котле и реакторе представлены на рис. 1.

За базу сравнения принят технологический процесс получения печной сажи ТМ-70 (марка HAF.RS по классификации США) в реакторе циклонного типа с двумя камерами (рис. 2). Топка котла может являться аналогом первой камеры, а первый пучок дымогарных труб — аналогом второй камеры реактора. Период τ_k в котле равен сумме времени движения газов в топке котла и времени снижения температуры в первом пучке дымогарных труб до температурной границы сажеобразования, которая согласно опыту по образованию сажевых частиц при термическом

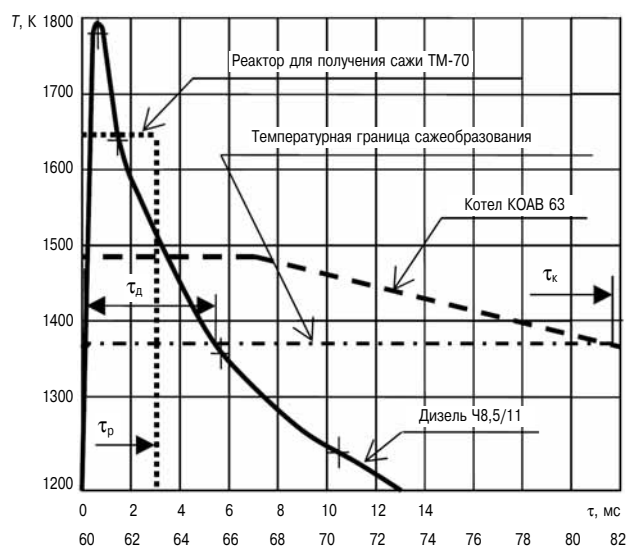


Рис. 1. Температурно-временной режим дизеля, котла и реактора в период времени с достаточной температурой для образования сферических наноразмерных частиц:

τ_d — в дизеле; τ_k — в котле; τ_p — в реакторе; верхняя температурная шкала относится к дизелю

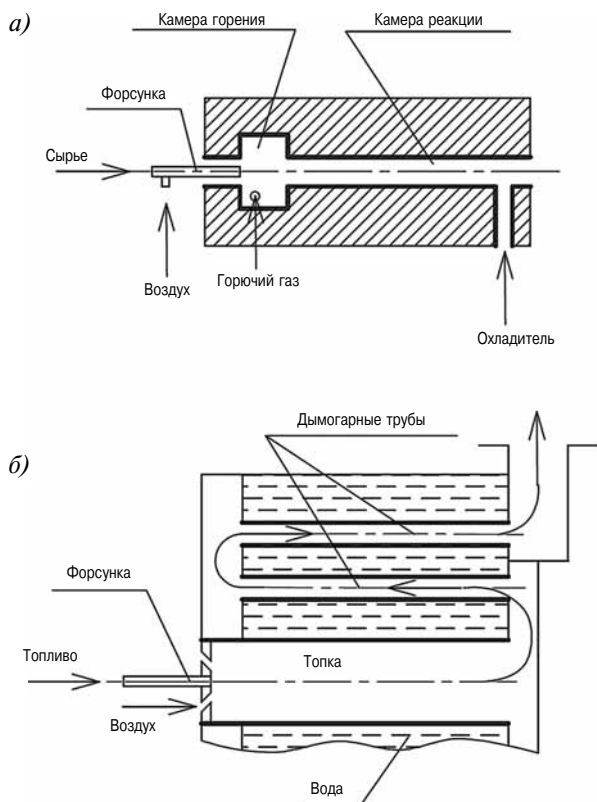


Рис. 2. Схематические изображения реактора для получения печной сажи ТМ-70 и водогрейного котла КОАВ 63:

а — реактор циклонного типа с двумя камерами; *б* — газотрубный оборотный котел с двумя последовательно включенными конвективными пучками дымогарных труб

разложении метана принята $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [6]. Этот период в котле на порядок больше чем в дизеле τ_d и даже немного больше, чем в реакторе τ_r .

Давление газов в рассматриваемом дизеле максимальное $6,38\text{ МПа}$ и снижается до $4,87\text{ МПа}$ в конце периода времени τ_d . Давление газов в котле, как и в реакторе, немногим больше атмосферного.

Технический углерод получают при высоких значениях химического недогорания топлива, поэтому он характеризуется низкой зольностью, составляющей не более $0,5\%$. В дизеле и особенно в котле значения химического недогорания (с образованием сажи) на $1\text{--}2$ порядка меньше. Чем меньше степень химического недогорания, тем больше минеральных элементов (естественно до определенной границы) входит в состав сажи при сгорании одного и того же топлива. Частицу сажи с повышенным содержанием минеральных составляющих можно считать композиционным веществом на основе углеводорода. Углеродистое вещество является матрицей, которая связывает композицию и придает ей форму. Остальные вещества — наполнители, расположенные случайным образом.

При формировании сажи важны не только количество вошедших в нее минеральных элементов, но и их состав. В высокотемпературной зоне топки, работающей на жидком топливе, согласно [7] могут образоваться 37 соединений с температурой плавления от $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ванадилванадат натрия II) до $2570\text{ }^{\circ}\text{C}$ (оксид кальция). В значительной части это соединения с ванадием. Они могут иметь температуру плавления как в температурном диапазоне периода τ_d , так и выше. Ряд соединений имеет температуру плавления ниже, чем температура газов перед открытием выпускного клапана.

Зародыши наноразмерных частиц

Внутренняя структура частиц сажи изучалась с использованием рентгеноструктурных исследований и с помощью электронных микроскопов. Установлено, что частица сажи состоит из мелких кристаллитов (рис. 3, *а*). Строение кристаллитов достаточно подробно было исследовано уже в 60-е годы и взгляды на строение кристаллитов не претерпели изменений до настоящего времени. Кристаллит состоит из параллельно расположенных нескольких, обычно от 2 до 5 базисных плоскостей (слоев). Слой образован из плотно упакованных шестичленных колец (гексагонов), в вершинах которых расположены атомы углерода. В отличие от графита, структура которого может быть описана как аккуратно сложенная колода карт, в структуре сажи «карты» развернуты или смещены горизонтально в одной и той же плоскости [8]. Подобное строение трудно назвать кристаллическим, и в мировой практике его называют турбостратическим, что означает буквально «неупорядоченно-слоевым».

Слои образованы из плоских молекул. Согласно [9, 10] с ростом размера плоских молекул при наличии межмолекулярной подвижности должна проявляться тенденция к самопроизвольному преобразованию их в структуры типа «колоды карт». Эти структуры, приобретая физическую поверхность, становятся кристаллитами. Из кристаллитов, как зародышей, формируется сферическая наноразмерная частица.

Однако, кроме плоского строения, характерного для молекул с sp^2 гибридизацией углерода, возможно и строение молекул с такой гибридизацией углерода в виде замкнутой квазисферической оболочки — фуллеренов. Наиболее стабильна молекула фуллерена C_{60} . В 1991 г. фуллерены C_{60} и C_{70} были извлечены в значительных количествах из ламинарных сажеобразующих пламен [11]. На рис. 3, *б* в соответствии с [12] показано преобразование двух плоских молекул через две молекулы C_{30} в фуллерен C_{60} , состоящий из 60 атомов углерода, соединенных в 20 гексагонов и 12 пятичленных колец (пента-

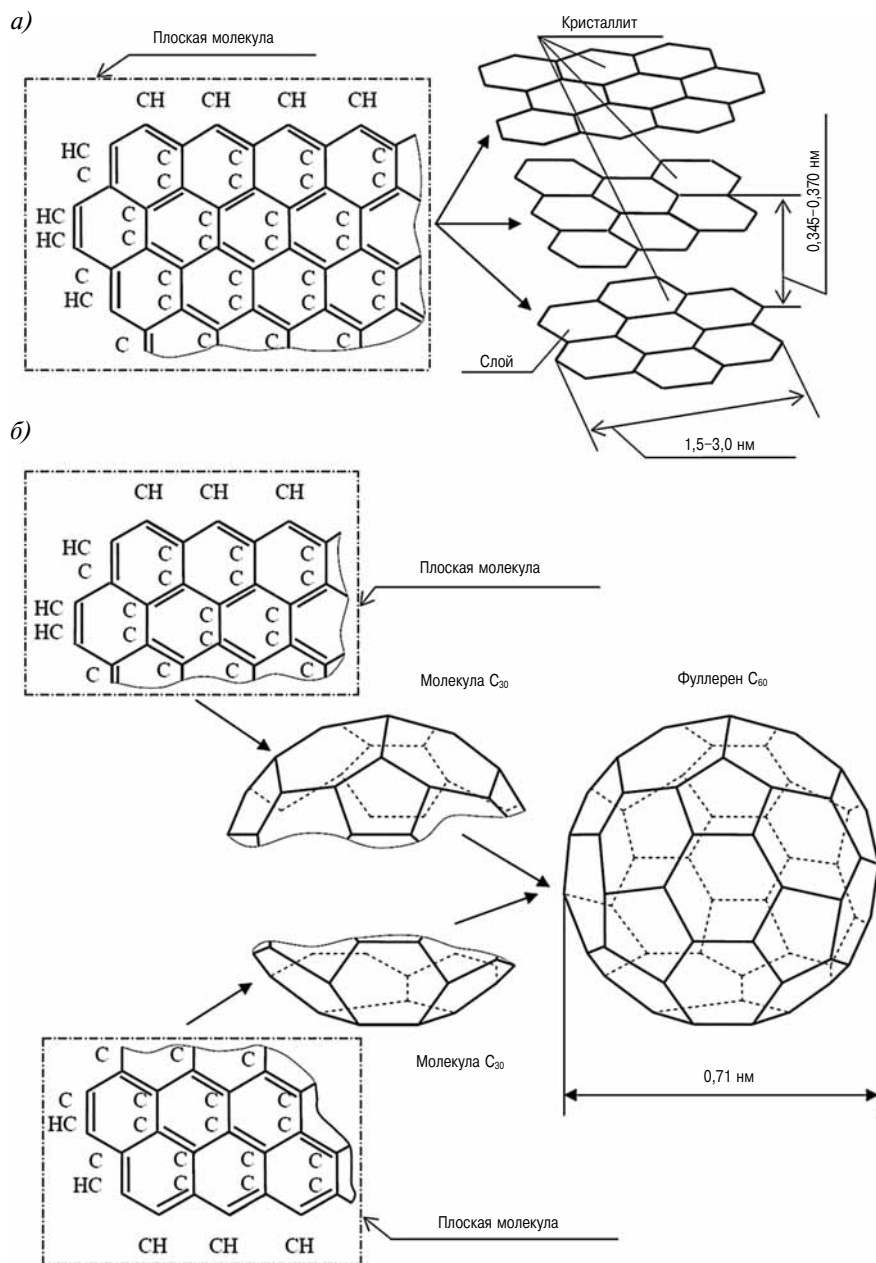


Рис. 3. Преобразование молекул с sp^2 гибридизацией углерода (плоских молекул) в кристаллит (а) и фуллерен C_{60} (б)

гонов). В [2] предложена модель формирования сажевых частиц через дефектные кластеры-фуллерены, выступающие в роли зародышей сажевых частиц.

Поскольку фуллерены представляют интерес как углеродный наноматериал, то появились исследования по синтезу фуллеренов в пламени [3, 12]. При этом установлено, что необходимым условием образования молекулы фуллерена C_{60} является давление ниже атмосферного. Поэтому не только в дизеле, но и в котле не может быть образовано столько фуллеренов, чтобы они определяли процесс формирования частицы сажи. То, что образование фуллеренов, связанное с кон-

денсацией испарившегося углерода, не определяет процесса получения сажи, отмечается в [13]. Поэтому модели строения сферических наноразмерных частиц сажи с зародышами на основе фуллеренов в статье не рассматриваются.

Методики и эксперименты

При разработке моделей строения сферических наноразмерных частиц сажи автором предложено определять их плотность и электрическое сопротивление поверхностного слоя. Непосредственное определение этих параметров для наноразмерных частиц затруднительно. Для косвенной оценки можно определить плотность сфероидальных агрегатов сажи и электрическое сопротивление столба сажи под давлением.

Разработка моделей в настоящей работе проводилась с использованием экспериментальных данных, полученным по пяти видам сажам, представленным в табл. 1.

В [14] технические углероды были классифицированы по четырем типам формы агрегатов. Под агрегатом 1 понимается наименьшая диспергируемая единица технического углерода, состоящая из обширно сросшихся частиц. Одним из типов являются сфероидальные агрегаты. Агрегаты такой формы встречаются в дизельной и котельной саже. Образованы сфероидальные агрегаты в результате коагу-

ляции сферических наноразмерных частиц, и их плотность не должна существенно отличаться от плотности исходных наноразмерных частиц. Диаметр сфероидальных агрегатов сажи энергетических установок от 2 до 12 мкм. При таких размерах они уже обладают инерцией, двигаясь после остановки разгоняющего потока, причем чем крупнее и плотнее агрегаты, тем быстрее они проходят расстояние до поверхности осаждения. Кроме того, их можно рассмотреть и определить диаметры с использованием оптико-микроскопически исследований.

Схема распыливающе-осаждающего устройства РОУ и методика осаждения агрегатов сажи

Таблица 1

Характеристики сажи, полученной из различных источников

№ сажи	Энергетическая установка	Вид топлива	Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	Сажесодержание выпускных газов, г/м ³	Способ отбора сажи
1		Дизельное летнее	1,75		Мультициклоном
2	Дизель 1С48,5/11	Моторное ДТ	4,60	1,0–1,1	
3		Моторное ДМ	27,50		
4	Дизель 2С48,5/11	Дизельное летнее	~1,75	0,15	Из полости пустотелой пробки
5	Котел КОАВ 63	Дизельное летнее	~1,75	0,09	Из камеры осаждения

на препаратофиксаторах приведены в [15]. Методика определения плотности сферoidalных агрегатов сажи с использованием РОУ путем сравнительных испытаний с подготовленными образцами частиц из каменного и древесного угля, плотность которых была известна, подробно изложена в [16]. Результаты определения плотности сферoidalных агрегатов сажи № 1–4 представлены на рис. 4.

Плотность сферoidalных агрегатов сажи с использованием РОУ может быть определена с достаточной точностью при одинаковом распределении их размеров в пробах сравниваемых

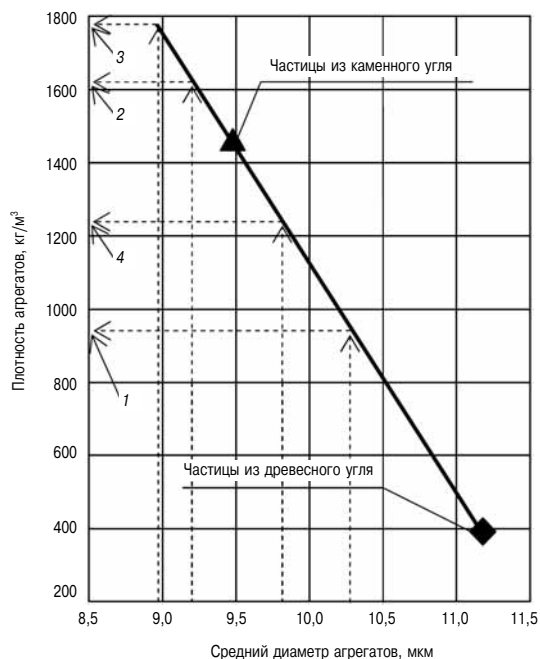


Рис. 4. Определение плотности сферoidalных агрегатов сажи по среднему диаметру этих агрегатов, осевших на препаратофиксаторе в промежуток времени 5–10 секунд: 1–4 — номер сажи в соответствии с табл. 1

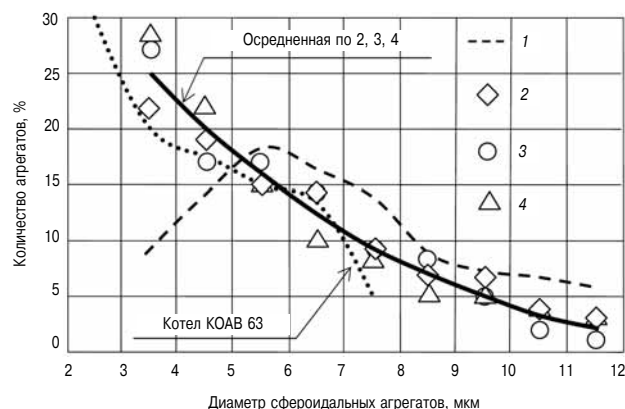


Рис. 5. Распределение размеров сферoidalных агрегатов сажи, осажденных на препаратофиксаторе в промежуток времени 5–1800 секунд: 1–4 — номер сажи в соответствии с табл. 1

видов сажи. Такое распределение для дизельной и котельной сажи, характеристики которой приведены в табл. 1, представлено на рис. 5. Для сажи № 2–4 построена единая аппроксимирующая кривая распределения в виде квадратичной функции. Для сажи № 1 уменьшение доли мелких агрегатов можно объяснить тем, что мультициклон не все их улавливал. Следовательно, имеются основания предположить возможность распространения осредненной кривой и для рассматриваемого случая.

Метод электропроводности применялся при анализе структурности промышленной сажи. Чем выше структурность (более разветвленные агрегаты), тем меньше электрическое сопротивление сажи при одинаковом давлении или одинаковом кажущемся удельном объеме [17, 18]. При малых давлениях для промышленной сажи структурность является основным фактором, определяющим электропроводность свободно упакованных частиц [19].

В настоящих исследованиях определялось электрическое сопротивление вертикального столба сажи. При этом давление на столб можно было увеличить до 18 МПа. При использовании в анализе данных по электросопротивлению столба сажи считалось, что поверхностный слой как сферических наноразмерных частиц, так и агрегатов (состоящих из обширно сросшихся частиц) образован как слой пироуглерода. Точка зрения образования слоя пироуглерода у первичных частиц указывалась еще в [6]. В [20] показано, что принципиальные механизмы образования пироуглерода и сажи подобны. Исследования [21] с применением контрастной электронной микроскопии, визуализирующей слой углерода, показали, что имеет место поверхностный рост, как на отдельных частицах, так и агрегатах.

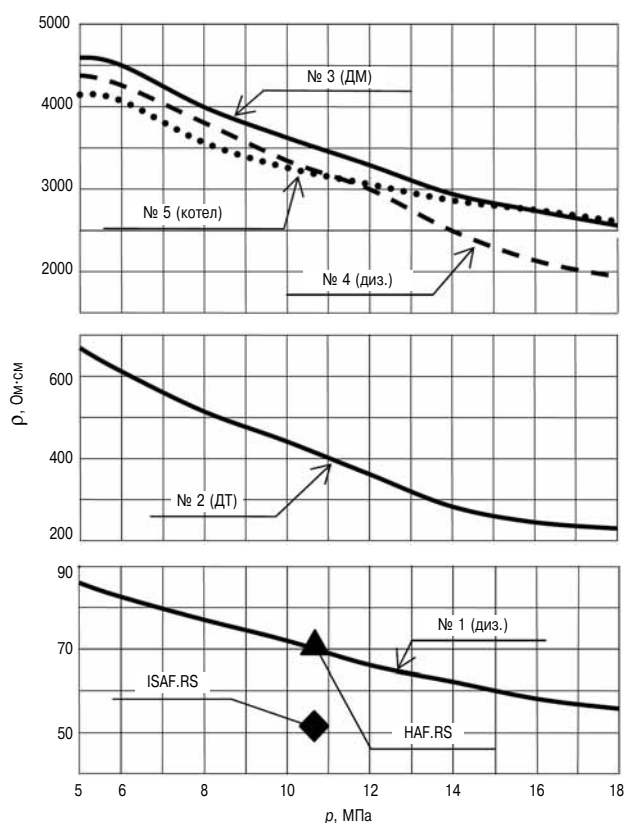


Рис. 6. Зависимость удельного электрического сопротивления дизельной и котельной сажи и технического углерода от давления:

1–5 — номер сажи в соответствии с табл. 1; HAF.RS и ISAF.RS — марки печной сажи

Исследования [22] с использованием сканирующего туннельного микроскопа показали, что поверхность частицы технического углерода является организованной и представляет собой перекрывающиеся графитовые «чешуйки». Для сажи энергетических установок с высоким содержанием минеральных элементов маловероятно, что такой слой может быть образован. Тогда электрическое сопротивление сажи должно быть очень высоким. Чтобы это проверить, были проведены испытания дизельной и котельной сажи в устройстве, рабочая камера которого и методика испытаний приведены в [23]. Результаты испытаний представлены на рис. 6. Приведенные здесь же значения для промышленной сажи получены на основе данных [17, 18], обработанных в соответствии с [23].

Строение наноразмерных частиц сажи

В соответствии с ранней моделью первичная частица промышленной сажи образована из произвольно ориентированных относительно друг друга кристаллитов. Альтернативой стало более позднее представление об упорядоченности расположения кристаллитов поверхностного слоя и все меньшей упорядоченности расположения кристаллитов по мере приближения к

центру, а также менее плотной сердцевинной. Некоторые модели строения, приведенные в [24], стали основой для разработки моделей строения сферических наноразмерных частиц дизельной сажи. При этом использовались экспериментальные данные, приведенные на рис. 4 и 6. Причем удельное электрическое сопротивление сажи из соображения меньшего влияния структурности взято при наибольшем давлении на столб. Зольность сажи и относительное содержание ванадия в ней определены, исходя из минерального состава сажи, приведенного в [25] и подсчитаны в соответствии с методикой [23]. Необходимые для анализа данные приведены в табл. 2.

На основании значений плотности сфероидальных агрегатов сажи можно сделать заключение о степени разреженности сердцевинной наноразмерных частиц сажи. Известно [26], что рентгеновская плотность технического углерода (истинная плотность материала, из которого построена сажа) 2070–2110 кг/м³. Тогда наноразмерные частицы дизельной сажи № 2 и особенно № 3 тяжелого топлива имеют близкие значения плотности по всему сечению. Наноразмерные частицы дизельной сажи № 1 и № 4 дизельного топлива имеют менее плотную сердцевину по сравнению с оболочкой. Причем у сажи, полученной при высоком сажесодержании выпускных газов (сажа № 1), сердцевина разрежена больше.

Удельное электрическое сопротивление образцов сажи № 3–5 на порядок выше, чем № 1 и № 2. Такой диапазон значений не может быть связан только с разной структурностью (если это и имело место). Согласно рис. 6 образец сажи № 1 и два вида печной сажи имеют близкие значения ρ при $p = 10,7$ МПа. Следовательно, поверхностный слой агрегатов дизельной сажи,

Таблица 2

Некоторые свойства дизельной и котельной сажи

Свойства сажи	Номер сажи в соответствии с табл. 1				
	1	2	3	4	5
Плотность сфероидальных агрегатов сажи, кг/м ³	940	1620	1780	1240	—
Удельное электрическое сопротивление при давлении 18 МПа, Ом-см	60	228	2560	1950	2620
Зольность, %	0,6	0,7	1,5	4,0	7,4
Относительное* содержание ванадия	1,00	2,13	9,63	~7,0	~11,7

* По отношению к содержанию в образце сажи № 1.

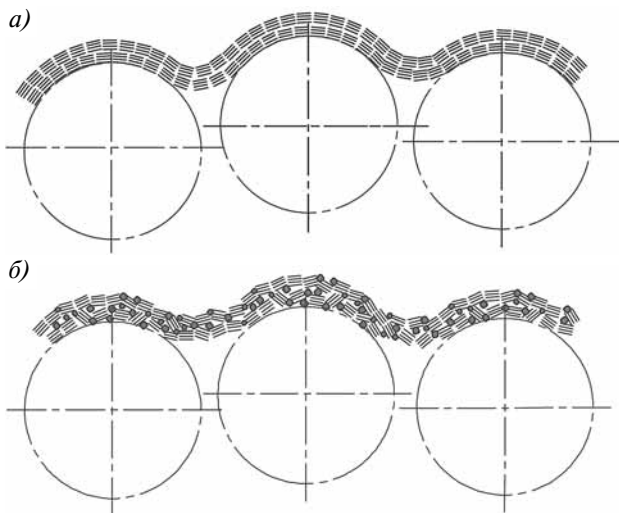


Рис. 7. Модели строения поверхностного слоя агрегатов дизельной сажи:

a — поверхностный слой из ориентированных кристаллитов; *б* — поверхностный слой с нарушенной ориентацией кристаллитов (точками показаны наполнители из минеральных составляющих); окружностями условно показаны первичные частицы

полученной при высоком сажесодержании выпускных газов состоит из ориентированных по поверхности кристаллитов (рис. 7, *a*). Это же заключение можно сделать и относительно строения оболочки частиц.

У образца сажи № 2 и в большей степени у образцов сажи № 3–5 ориентация кристаллитов по поверхности должна быть нарушенной (рис. 7, *б*).

Проведенный анализ позволил построить три модели строения наноразмерной частицы дизельной сажи (рис. 8).

Модель, приведенная на рис. 8, *a*, соответствует одной из моделей в источнике [24]. Некоторые соображения по образованию той или иной мо-

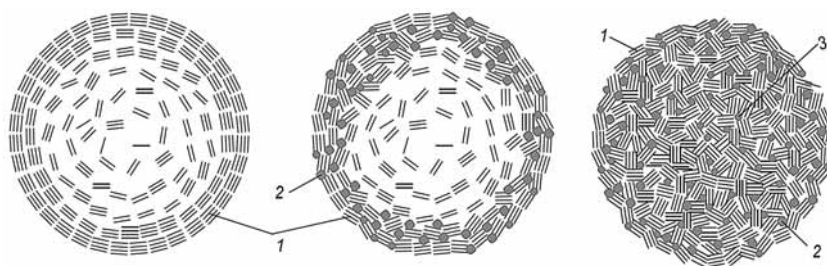


Рис. 8. Модели строения наноразмерной частицы дизельной сажи:

a — частица сажи с уплотненной оболочкой, состоящей из ориентированных по поверхности кристаллитов и менее плотной сердцевины; *б* — частица сажи с уплотненной оболочкой с нарушенной ориентацией кристаллитов по поверхности и менее плотной сердцевиной; *в* — частица сажи с хаотическим расположением кристаллитов в сердцевине и с нарушенной ориентацией кристаллитов по поверхности; 1 — кристаллиты; 2 — наполнители из минеральных составляющих; 3 — наполнители, стабилизирующие положение кристаллитов соответствующее моменту их образования

дели можно почерпнуть из других свойств сажи, приведенных в табл. 2. Более высокие в сравнении с образцом сажи № 1 значения зольности и относительного содержания ванадия в других образцах обусловлены двумя причинами. В образцах сажи № 2 и № 3 это связано с более значительным содержанием минеральных элементов в тяжелых топливах. При образовании образцов № 4 и № 5 было на порядок меньше сажесодержание выпускных газов.

Электрическое сопротивление сажи увеличивается при увеличении зольности (и увеличении содержания ванадия в саже). Значит, в этом случае имеет значение количество наполнителя, нарушающего ориентацию кристаллитов по поверхности. Однако не получается монотонно возрастающей зависимости плотности сфероидаггатов при увеличении зольности и содержания ванадия в саже. Следовательно, в этом случае имеет значение качественный состав элементов. Прежде всего, можно предположить образование разных ванадатов (с различной температурой плавления) при сжигании дизельного и тяжелых топлив.

Сферическая форма первичных частиц сажи согласно [13] объясняется тем, что образующиеся на промежуточных стадиях сажеобразования частички представляют собой жидкие микрокапли. Прямое доказательство их промежуточного жидкого состояния получено в [27], где с помощью электронного микроскопа наблюдались частички с морфологией магмы. Они образовались на выходе из реактора за 1 мс. С промежуточным жидким состоянием углеродистого вещества можно связать и менее плотную сердцевину моделей на рис. 8, *a* и *б*. Рост же частицы согласно [6] является процессом образования слоя пироуглерода и по аналогии со структурой пироуглерода пакеты слоев в сажевых частицах должны быть расположены по сферическим

поверхностям. При построении модели строения частиц, приведенной на рис. 8, *в*, в случае горения тяжелых топлив предполагалось образование каких-то характерных для них высокоплавких наполнителей.

Плотность сфероидаггатов котельной сажи не определена из-за другого распределения их размеров в разгонной трубке РОУ. Однако сопоставления по электрическому сопротивлению позволяет распространить модели строения, приведенные на рис. 8 и на котельную сажу.

Выводы

На основе анализа условий образования дизельной сажи приоритетным признано строение частицы из зародышей кристаллитов, а не фуллеренов.

Исходя из плотности сфероидальных агрегатов сажи, полученных при сжигании различных топлив с разным сажесодержанием выпускных газов, сделано заключение о качественном соотношении плотности сердцевины и оболочки наноразмерной частицы.

Измерение электрического сопротивления столбов этих же образцов сажи показало, что оболочка частицы может состоять из ориентированных по поверхности кристаллитов или их ориентация может быть нарушенной.

На основе существующих моделей строения промышленной сажи, а также проведенных экспериментов предложены модели строения наноразмерной частицы дизельной (и котельной) сажи как композиционного вещества, включающего наполнители из минеральных составляющих.

Установлено, что на строение частицы влияют зольность сажи и относительное содержание в ней ванадия, высказано предположение о зависимости строения частицы от соединений с различной температурой плавления.

Литература

1. ASTM D 3849. Annual Book of ASTM Standards. 1990. — Vol. 09.01. — P. 630.
2. Березкин В.И. Фуллерены как зародыши сажевых частиц // Физика твердого тела. — 2000. — Т. 42, вып. 3. — С. 567–572.
3. Мансуров З.А. Получение наноматериалов в процессах горения // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48. — № 5. — С. 77–86.
4. Пушкин В.П., Заонегин Д.О. Изменение дисперсности дизельной сажи при замене сорта топлива и введении присадок // Научные проблемы транспорта Сибири и Дальнего Востока. — 2013. — № 2. — С. 187–189.
5. Ксандопуло Г.И., Дубинин В.В. Химия газофазного горения. — М.: Химия, 1987.
6. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. — М.: Химия, 1972. — 136 с.
7. Slunder C.I. Corrosion, 15. — 1959. — № 1. — P. 55.
8. Donnet J.B., Bansal R.C., Wang M.J. Carbon Black Science and Technology, 2nd ed., Marcel Dekker. Inc., New York. — 1993. — P. 89–173.
9. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однорядно неупорядоченных систем. — М.: Мир, 1982. — 592 с.
10. Фенелонов В.Б. Физико-химические основы формирования текстуры высокодисперсных катализаторов и носителей: дис. ... д-ра хим. наук. — Новосибирск, 1987. — 444 с.
11. Howard J.B. Fullerenes formation in flames // 24th Symp. (Intern.) on Combustion. — 1992. — P. 933–946.
12. Ahrens J., Bachmann M., Baum Th., Griesheimer J., Kovacs R., Weilmunster P., Homann K.-H. Fullerenes and their ions in hydrocarbon flames // Intern. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes. — 1994. — Vol. 138. — P. 133–148.
13. Фалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. — М.: Аспект пресс, 1997. — 718 с.
14. Herd C.R., McDonald G.C. Hess W.M. Rubber Chem. Technol. — 1991. — Vol. 65. — P. 1.
15. Пушкин В.П. Структура и энергия агрегатов дизельной сажи в потоке отработавших газов // Двигателестроение. — 2009. — № 4. — С. 31–35.
16. Пушкин В.П. Определение плотности агрегатов сажи с использованием образцов // Научные проблемы транспорта Сибири и Дальнего Востока. — 2007. — № 2. — С. 133–138.
17. Voet A. Rubber Age. — 1964. — Vol. 95. — № 5. — P. 746–753.
18. Voet A., Whitten W., Cook F. // Koll. Z u. Z. Polym. — 1965. — Vol. 201. — № 1. — P. 39.
19. Blanchard A., Ind. Carbon a. Grafite Conference, London. — 1958. — P. 434.
20. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. — Новосибирск: Институт катализа, 1995. — 518 с.
21. Lahaye J. Polymer Degradation and Stability. — 1990. — Vol. 30. — P. 111.
22. Donnet J.B., Bansal R.C., and Wang M.J. Carbon Black Science and Technology, 2nd ed., Marcel Dekker. Inc., New York. — 1993. — P. 221–227.
23. Пушкин В.П. Применение метода электропроводности для анализа структуры дизельной сажи // Двигателестроение. — 2012. — № 3. — С. 21–25.
24. Donnet J.B. Carbon 20. — 1982. — № 4. — P. 267.
25. 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.
26. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. — М.: Химия, 1968. — 216 с.
27. Lahaye J., Prado G. Mechanism of carbon black formation. — In: Chemistry and Physics of Carbon, Ed by Walker P. W. and Trower P. A. — Vol. 14. M. Dekker. Inc., New York. 1978. — P. 167–294.