

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. ВОЮЦКИЙ, А. Д. ЗАЙОНЧКОВСКИЙ и С. И. РУБИНА

**К ВОПРОСУ О ПРИЧИНАХ ГРАНУЛИРОВАНИЯ
ПОРОШКОВАТЫХ ТЕЛ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 III 1951)

В настоящее время в промышленность внедряются методы гранулирования сажи без добавления каких-либо связующих веществ, за счет простого обкатывания ее в специальных барабанах после предварительного уплотнения.

Механизм гранулирования сажи при обкатывании до сих пор не изучен. Между тем, он представляет большой интерес не только с практической точки зрения, но и с теоретической стороны, так как имеет много общего с коагуляцией коллоидов.

Роль зародышей в процессе гранулирования и влияние на гранулирование различных факторов. Опыт показал, что образование гранул при обкатывании сажи происходит лишь при введении в пылевидную сажу плотных комочеков сажи, полученных в виде «лепестков» при пропускании сажи через тонкий зазор вальцов. «Лепестки» служат зародышами гранул, и процесс вальцевания или другой вид уплотнения, очевидно, необходим для создания таких зародышей. В качестве зародышей, конечно, могут быть использованы и сажевые гранулы малого диаметра, а также любые мелкие инородные тела, как, например, растительные зерна, кристаллы сахара и т. д.

На рис. 1 (см. вклейку к стр. 300), на котором показан вид гранулы, расколотой с помощью металлического остряя, виден зародыш внутри гранулы. Кроме того, из снимка видно, что сажа, отложившаяся на зародыше, имеет слоистый характер.

На рис. 2 изображены кривые распределения гранул сажи по радиусу в зависимости от радиуса исходных зародышей. Обкатывание в этом случае велось в течение 15 мин., а весовое соотношение фракций зародышей к пылевидной саже составляло 1:1. Как можно видеть, большим зародышам отвечают большие гранулы.

Увеличение фракции зародышей ускоряет процесс гранулирования и приводит к образованию хорошо сформированных гранул, но при этом вследствие введения большого числа зародышей гранулы получаются меньшего диаметра. В данном случае имеется полная формальная аналогия с картиной, которая наблюдается при образовании коллоидных систем методом конденсации с введением в систему зародышей.

Можно было думать, что гранулирование вызывается нахождением на поверхности сажевых частиц продуктов сгорания, всегда присутствующих в том или ином количестве в саже. Однако наши опыты показали, что повышение количества углеводородов, содержащихся в

саже, не ведет к улучшению гранулирования, а приводит лишь к получению при вальцевании большего количества «лепестков», в которых сажевые частицы, очевидно, просто склеены углеводородом. Наши опыты показали также, что на гранулирование не влияет содержание влаги в саже.

Ряд авторов считает форму сажевых частиц близкой к изодиаметричной (1-4). Другие считают, что частицы сажи имеют сложную цепочечную или даже дендритоподобную форму (5, 6). В последнем случае гранулирование может быть объяснено простым свойлачиванием сажевых частиц. Для того чтобы полностью убедиться в том, что гранулирование не является свойлачиванием цепочечных и дендритоподобных сажевых частиц, нами были поставлены опыты по гранулированию сажи, предварительно обработанной в течение 8 час.

в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами. Это должно было привести к полному разрушению сложных сажевых частиц.

Оказалось, что обработка сажи в шаровой мельнице не только не замедляет, но, наоборот, несколько ускоряет процесс гранулирования, и гранулы из такой сажи получаются более прочными.

Поскольку можно было полагать, что на гранулирование должно влиять наличие оболочек из адсорбированных молекул газов на поверхности высокодисперсных сажевых частиц, нами были поставлены опыты по гранулированию под вакуумом, причем в отсутствие зародыша сажа несколько уплотнялась, но настоящего гранулирования не происходило. При обкатывании же под вакуумом в присутствии зародышей гранулирование идет в 3-4 раза интенсивнее, чем на воздухе. Полученные под вакуумом гранулы представляли собой типичные слоистые гранулы, обладающие, однако, повышенной плотностью и прочностью.

Рис. 2. Кривые распределения гранул сажи по радиусу в зависимости от радиуса исходных зародышей: 1 — при радиусе зародыша 0,37-0,5 мм, 2 — 0,5-0,74 мм, 3 — 0,75-1,0 мм, 4 — 1,0-1,25 мм, 5 — > 1,25 мм

Поскольку можно было полагать, что на гранулирование должно влиять наличие оболочек из адсорбированных молекул газов на поверхности высокодисперсных сажевых частиц, нами были поставлены опыты по гранулированию под вакуумом, причем в отсутствие зародыша сажа несколько уплотнялась, но настоящего гранулирования не происходило. При обкатывании же под вакуумом в присутствии зародышей гранулирование идет в 3-4 раза интенсивнее, чем на воздухе. Полученные под вакуумом гранулы представляли собой типичные слоистые гранулы, обладающие, однако, повышенной плотностью и прочностью.

Таким образом, вакуумирование способствует гранулированию. Однако оно недостаточно, чтобы вызвать образование гранул в отсутствие зародышей.

Обкатывание при повышении температуры происходит быстрее, а при обкатывании в течение одного и того же времени при более высокой температуре образуются более крупные гранулы.

Отсюда следует, что при гранулировании положительное действие температуры из-за десорбции газового слоя перекрывает отрицательное действие увеличения теплового движения частиц с повышением температуры.

Для исследования механизма гранулирования представляет большой интерес установление структуры сажевого слоя, образующегося на зародышах при обкатывании. Для этой цели нам удалось использовать определение электропроводности в различных направлениях сажевого слоя по специально разработанной методике. При этом было установлено, что в направлении, параллельном поверхности, электропроводность примерно вдвое больше, чем в направлении, перпенди-

кулярном ему. Это указывает на безусловную анизотропность сажевого слоя, образующегося при гранулировании.

Опыты по обкатыванию других порошковатых тел — мела и каолина — в присутствии зародышей показали, что гранулирование этих материалов идет вполне удовлетворительно. В результате получались хорошо сформированные сферические или эллипсоидальные гранулы. Обкатывание серы, активированного угля и графита, в примененных нами условиях обкатывания, к гранулированию не приводило.

Механизм гранулирования сажи. В процессе образования гранул по описанному способу можно различить три этапа: 1) образование «зародышей» сажевых гранул; 2) формирование сажевых частиц или собственно гранулирование; 3) уплотнение гранул.

Механизм образования «зародышей» не сложен. При вальцевании или ином уплотнении сажи, очевидно, происходит простое слипание отдельных сажевых частиц, обычно покрытых достаточно большим слоем продуктов неполного сгорания углеводородов.

Уплотнение гранул, идущее обычно параллельно с собственно гранулированием, происходит вследствие легких механических ударов гранул друг о друга при их обкатывании в барабане.

Наиболее сложным и трудно объяснимым этапом образования гранулы является ее формирование или процесс собственно гранулирования.

Можно себе представить, что гранулирование происходит вследствие слипания частиц сажи из-за наличия на их поверхности слоя жидкых углеводородов. Однако эта точка зрения должна быть отвергнута, так как нами установлено, что увеличение содержания углеводородов в саже способствует лишь образованию зародышей при вальцевании, но на собственно гранулировании сказывается отрицательно.

Далее, можно было думать, что гранулирование представляет собою налипание сажи на зародыши вследствие «снятия» при обкатывании одноименных зарядов с сажевых частиц. Это предположение несостоит потому, что гранулирование идет равно хорошо как в стеклянных барабанах, так и в металлических. Кроме того, наличие свободного электрического заряда у порошковатых тел, хранящихся долгое время, вообще мало вероятно.

Неприемлемо также, как мы видели, и объяснение гранулирования наслажданием частиц сажи на зародыши вследствие свойлачивания элементарных частиц, имеющих цепочечное или дендритоподобное строение.

С нашей точки зрения механизм гранулирования при обкатывании сводится в основном к следующему.

Отдельные частицы большинства порошковатых тел могут слипаться между собою, образуя агрегаты. Взаимодействие частиц, находящихся в случайном контакте, обычно невелико и легко нарушается при механическом воздействии, например при перемешивании или пересыпании порошка. Однако в отдельных случаях связь между соседними частицами, находящимися в контакте, может быть настолько прочной, что частицы при пересыпании или перемешивании порошка останутся слившимися и будут совершать свое движение в виде агрегата.

Причинами, обусловливающими повышенную прочную связь между частицами, могут явиться либо случайный контакт частиц по особо активным участкам, либо соприкосновение частиц плоскими гранями, в результате чего межмолекулярные силы могут действовать по сравнительно большой площади.

Если перемешивание или пересыпание порошка ведется с не слишком большой скоростью, ведущей к разрушению агрегатов, то совер-

шенно очевидно, что в порошке постепенно будут накапливаться агрегаты частиц. Благодаря меньшей кривизне поверхности этих агрегатов, при столкновении их с отдельными частицами последние будут прилипать к ним прочнее, чем к другим частицам. Все это поведет к тому, что постепенно весь порошок превратится в агрегаты-гранулы.

Можно также себе представить, что для образования контакта и прочной связи частицам необходимо преодолеть некий энергетический барьер, например газовую адсорбционную оболочку. Очевидно, к образованию агрегатов в этом случае поведут только особо удачные столкновения, когда частицы обладают кинетической энергией, достаточной для преодоления этого энергетического барьера. Совершенно очевидно, что при таком взгляде на причины, обусловливающие гранулирование, механизм гранулирования становится весьма похожим на механизм медленной коагуляции золей. Потеря адсорбционной газовой оболочки в результате вакуумирования или нагрева в этом случае действует аналогично отнятию сольватной оболочки в случае лиозолей.

Обсуждая механизм гранулирования, мы принимали, что гранулирование при обкатывании происходит спонтанно, в отсутствие зародышей. Опыты, однако, показали, что при обкатывании образование гранул практически происходит только тогда, когда в систему вводятся «зародыши». Положительную роль «зародышей» при гранулировании можно объяснить большей массой и меньшей кривизной поверхности зародыша, а также и тем, что зародыш при обкатывании сажи катится между элементарными частицами и вызывает известную их ориентацию, способствующую налипанию их на зародыш.

Причиной анизотропии сажевого слоя, может быть, с одной стороны, эллипсоидальная форма частиц (⁷). С другой стороны, при перекатывании гранул во время обкатывания на них действуют усилия, направленные, главным образом, тангенциально к поверхности. Это ведет к уплотнению укладки частиц в их слое, лежащем на поверхности гранулы, но одновременно может приводить и к сдвигам между поверхностным слоем и нижележащими слоями сажи. В результате благодаря возникновению трещин, параллельных поверхности, слой сажи приобретает анизотропию, проявляющуюся при измерении электропроводности.

В заключение считаем долгом выразить благодарность В. А. Каргину за ряд ценных указаний, сделанных им при обсуждении механизма гранулирования сажи.

Поступило
2 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Heering, V. Gizeyev, K. Kirsek, Kautschuk, **17**, 56 (1941). ² E. Hall, Journ. Appl. Phys., **19**, 271 (1948). ³ Б. А. Догадкин с сотр., Сборн. Исследования по физике и химии каучука и резины, 1950. ⁴ С. С. Волоцкий, А. Д. Зайончковский, В. А. Каргин и С. И. Рубина, ДАН, **76**, 419 (1951). ⁵ W. A. Ladd and W. B. Wiegand, Rubber Age, N. Y., **57**, 299 (1945). ⁶ L. H. Willisford, India Rubber World, **116**, 214 (1947). ⁷ J. H. L. Watson, Journ. Appl. Phys., **20**, 747 (1949).