

УДК 678
ББК 35.20
И22
ISBN 978-5-6041891-2-2

Ивановский В. И.

Технический углерод. Процессы и аппараты. Учебное пособие. Издание второе. Переработанное и дополненное. – Омск: «Типография БЛАНКОМ», 2019. – 256 с.

ВВЕДЕНИЕ

В этом пособии описаны основные процессы производства техуглерода и аппараты, применяемые для осуществления этих процессов.

Изложенный материал предназначен для повышения знаний молодых специалистов, работающих в промышленности технического углерода, которая развивается в настоящее время высокими темпами.

Промышленность технического углерода является одной из отраслей нефтехимии и так же, как и все процессы нефтехимического производства, связана с переработкой нефтехимического сырья. Однако помимо типичных для нефтехимии процессов подготовки и переработки углеводородного сырья в промышленности технического углерода применяются и многие другие процессы, используемые в теплоэнергетике, металлургии и других областях промышленности. Это механические процессы, связанные с обработкой твёрдых материалов, к которым относятся перемещение твёрдых материалов, их измельчение и гранулирование. Это гидромеханические процессы, связанные с перемещением и фильтрацией неоднородных систем — газов с взвешенными в них твёрдыми частицами. Это и тепловые процессы. К ним относятся процессы сжигания газов, рекуперативного нагрева технологических агентов, а также процесс сушки, который одновременно относится и к массообменным процессам.

В промышленности технического углерода существенное значение имеет и энергетическая составляющая. Образующиеся в процессе переработки углеводородного сырья побочные продукты реакции — горючие газы — используются в теплоэнергетических установках для получения горячей воды и пара, который применяется в турбогенераторах для производства электроэнергии.

Поэтому специалисты промышленности технического углерода должны обладать достаточными знаниями, чтобы квалифицированно разбираться во всех процессах, применяемых при производстве технического углерода.

В настоящее время в промышленности технического углерода происходят существенные изменения, связанные с получением новых марок техуглерода, повышением эффективности процессов производства технического углерода за счёт более полного использования физического и химического тепла продуктов реакции, применением новых материалов, в том числе циркониевых огнеупоров, новых средств автоматизации технологических процессов.

В этих условиях у каждого специалиста есть возможность использовать приобретённые знания и творческие способности для внесения своего вклада в дальнейшее совершенствование производства.

Пособие может использоваться для повышения квалификации работников заводов технического углерода.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О ТЕХНИЧЕСКОМ УГЛЕРОДЕ

1.1. техническим углеродом (техуглеродом) называют продукт, состоящий из углерода, который широко используется в качестве усиливающего наполнителя при производстве резин, применяется в качестве чёрного пигмента в производстве печатных красок и лакокрасочных изделий, а также в качестве наполнителя пластмасс и оболочек кабелей для придания им специальных свойств. В небольших объёмах применяется техуглерод и в других отраслях промышленности.

Примерно 70% вырабатываемого техуглерода потребляется шинной промышленностью, около 20% идёт на изготовление других резиновых изделий, а 10% используется в других областях применения, не связанных с резиновой (пластмассы, лаки, краски, электрографические композиции и т.д.).

Мировое производство техуглерода, начиная с 2010-го года, постоянно растёт и, если в 2009-ом году производство техуглерода составило около 10млн.т., то в 2017-ом году оно достигло 14,5млн.т. На последующие годы прогнозируются ежегодные темпы роста мирового производства техуглерода в пределах 5–5,6% в год. Такая большая потребность в техуглероде объясняется, прежде всего, его уникальными усиливающими свойствами. В таблице 1.1. показаны свойства вулканизатов, полученных из различных видов каучука без наполнения их техуглеродом и наполненных техуглеродом /1/. Из приведённых данных видно, как существенно влияет наполнение техуглеродом на показатель прочности резин при растяжении.

Прочность резин, полученная на основе важнейших эластомеров (Таблица 1.1.)

Эластомер	Прочность при растяжении, МПа	
	Ненаполненный вулканизат	Вулканизат с наполнением техуглеродом
Бутадиенстирольный каучук	3,5	24,6
Бутадиеннитрильный каучук	4,9	28,1
Этиленпропиленовый каучук	3,5	21,1
Полиакрилатный каучук	2,1	17,6
Полибутадиеновый каучук	5,6	21,1

Даже до вулканизации техуглерод связывается с каучуком и эту смесь невозможно полностью разделить на техуглерод и каучук при помощи растворителей.

Улучшение физических свойств материала за счёт введения наполнителя называется *усилением* (армированием), а такие наполнители называются *усилителями* (техуглерод, окись кремния).

Другие дисперсные порошки, применяемые в резиновых смесях для придания им нужной окраски или удешевления смеси — мел, каолин, тальк, окись железа и др. не обладают усиливающими свойствами.

В резиновых смесях технический углерод из большого числа применяемых ингредиентов занимает второе место по массе после каучука. Влияние же качественных показателей техуглерода на свойства резиновых изделий значительно больше, чем качественных показателей основного ингредиента — каучука.

Эффект усиления за счёт наполнения каучуков техуглеродом имел для развития резиновой промышленности не меньшее значение, чем открытие явления вулканизации каучука серой.

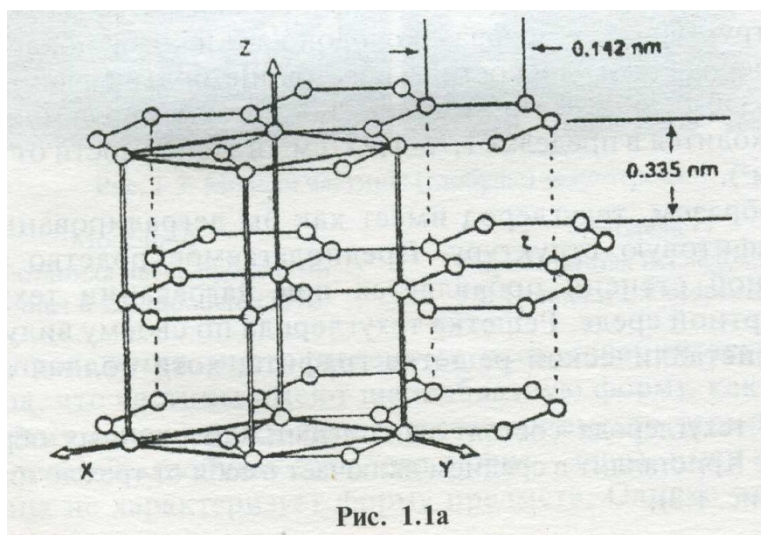
Техуглерод — продукт процесса, включающего новейшие инженерные технологии и методы контроля. Благодаря своей чистоте и строго определённым набору физических и химических свойств он не имеет ничего общего с сажей, образующейся как загрязнённый побочный продукт в результате сжигания угля и мазута, а также образующийся при работе неотрегулированных двигателей внутреннего сгорания.

Carbon Black (чёрный углерод в переводе с английского) — так обозначается техуглерод по общепринятой международной классификации, а сажа на английском soot. То есть эти понятия в настоящее время никоим образом не смешиваются.

Из всех промышленных углеродных продуктов (кокс, пек и др.) техуглерод содержит наибольшее количество углерода (более 99%). В природе чистый углерод встречается только в виде алмаза и графита.

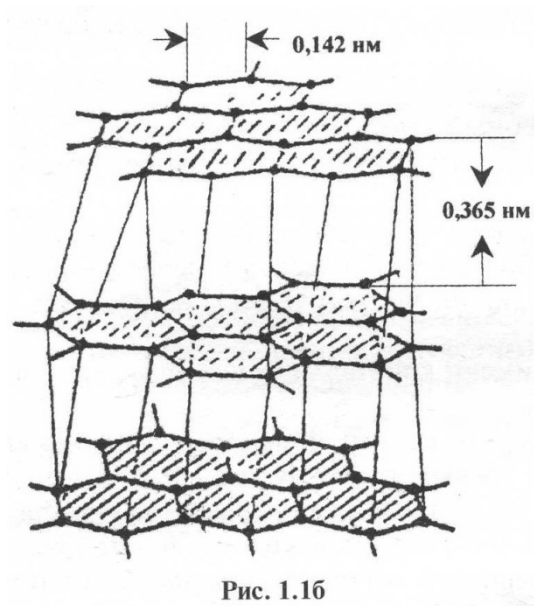
Алмаз и графит имеют кристаллические структуры значительно отличающиеся одна от другой. Следует отметить, что из этих природных соединений термодинамически устойчивым является только графит. Алмаз же при атмосферном давлении и температуре 1200 К. (1473°C.) начинает переходить в графит.

Методом дифракции рентгеновских лучей установлено сходство в структуре графита и техуглерода. Как показано на рис.1.1а, атомы углерода в графите образуют большие слои конденсированных ароматических кольцообразных систем с межатомным расстоянием 0,142 нм (нанометр = 10^{-9} м.), что сравнимо с расстояниями между атомами углерода в бензоле (0,139 нм).



Эти графитовые слои сконденсированных ароматических систем принято называть базисными плоскостями. Расстояние между плоскостями графита строго определённое и составляет 0,335 нм. Все слои расположены параллельно относительно друг друга. Плотность графита составляет 2,26 г/см³.

В отличие от графита, обладающего трёхмерной упорядоченностью, техуглерод обладает только двухмерной упорядоченностью. Данные, полученные методом дифракции рентгеновских лучей, показывают, что техуглерод состоит из хорошо развитых графитовых плоскостей, расположенных приблизительно параллельно друг другу, но смещённым по отношению к смежным слоям, то есть, плоскости техуглерода произвольно ориентированы в отношении нормали (рис.1.16.).



Образно структуру графита сравнивают с аккуратно сложенной колодой карт, а структуру техуглерода с колодой карт, в которой карты сдвинуты /2/. В техуглероде межплоскостное расстояние больше, чем у графита и составляет 0,350 – 0,365 нм. Поэтому плотность

техуглерода ниже плотности графита и находится в пределах $1,7 - 1,9 \text{ г/см}^3$. в зависимости от марки техуглерода (чаще всего $1,8 \text{ г/см}^3$).

Таким образом, техуглерод имеет как бы деградированную (испорченную) графитовую структуру. Предполагаемое родство с графитом в значительной степени проявляется при нагревании техуглерода до 3000°C . в инертной среде. Решётка техуглерода по своему виду становится подобной кристаллической решётке графита, хотя полная аналогия не достигается.

Частицы техуглерода состоят из отдельных первичных образований – кристаллитов. Кристаллит в среднем включает в себя от трёх до пяти слоистых плоскостей (рис. 1.2.). Кристаллит, имеющий четыре слоистые плоскости, состоит из 375 атомов углерода. Частица техуглерода с площадью поверхности $100\text{м}^2/\text{г}$ содержит более 4000 кристаллитов. На рис.1.2. показан типичный кристаллит.

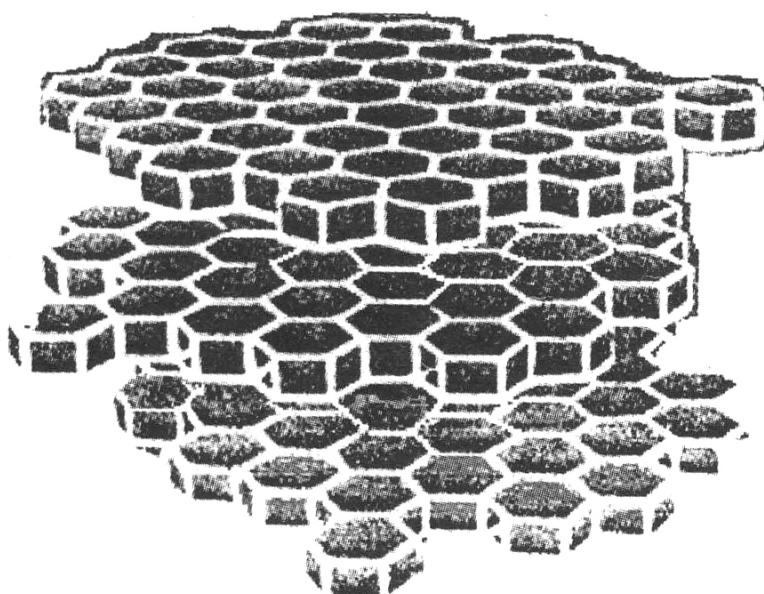


Рис. 1.2. Типичный кристаллит.

По современным представлениям слоистые плоскости техуглерода в частице располагаются концентрически у поверхности и вокруг неё. Модели частицы техуглерода показаны на рис.1.3. /3/.

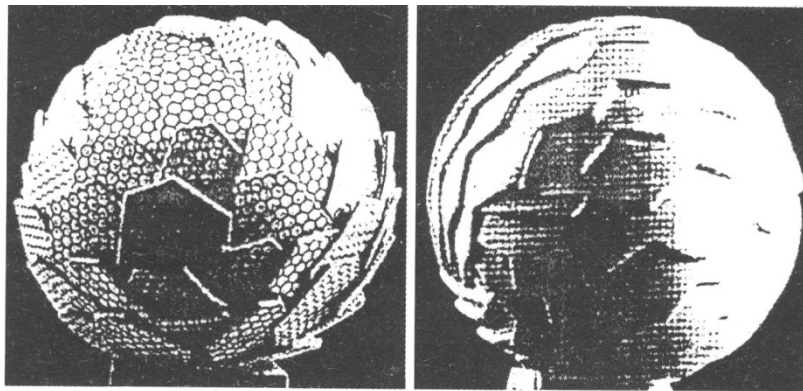


Рис. 1.3. Модели частицы (глобулы) техуглерода.

Модель—6
разработанная исследователями
J.B.Donnet и E.Cusdodero (1992)

Модель—7
разработанная исследователями
J.B.Donnet и E.Cusdodero (1992)

После проведения многочисленных исследований техуглерода был сделан вывод, что частицы имеют шарообразную форму, как это видно на рис 1.3., поэтому в некоторых научных статьях вместо термина частица применяют термин «глобула» (от слова globus — шар), имея в виду, что понятие частица не характеризует форму предмета. Однако этот термин не получил широкого распространения в литературе по техуглероду и резине.

Слоистые плоскости в частице изогнуты, деформированы и имеют разный размер. Они пересекают и соединяют между собой соседние частицы (глобулы). Такой тип структуры называют *паракристаллическим*, то есть близким к кристаллическому (от греческого слова пара – рядом, близко).

1.2. Морфология техуглерода.

Морфология — наука о строении и форме. Для описания сложного строения техуглерода используют три термина — частицы, агрегаты и агломераты.

Частицы — первичные элементы агрегата. Эти почти сферические частицы соединены друг с другом с образованием агрегатов. Частицы отделяются от агрегата только при его разрушении. Несросшиеся в агрегаты отдельные частицы встречаются только в термическом углеводе.

Размер частиц является важнейшей характеристикой техуглерода. От размера частиц в значительной степени зависит усиливающее действие техуглерода в эластомерах, его красящая способность в лакокрасящих материалах и защитное действие от ультрафиолетового излучения в пластмассах. Чем меньше размер частиц, тем сильнее проявляются все перечисленные факторы.

Частицы техуглерода настолько малы, что они не могут быть различимы под обычным оптическим микроскопом. Нижняя граница видимости для оптических микроскопов составляет 0,7 микрометра (мкм) или 700 нм (нанометров). Размер же частиц наиболее распространённых марок техуглерода находится в пределах 13 — 120 нм. Сами единицы измерения ($1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$) указывают, насколько малы частицы техуглерода. Чтобы предста-

вить размер частиц техуглерода используют такое сравнение: частица размером 13нм настолько же меньше футбольного мяча, насколько футбольный мяч меньше земного шара /4/. Иногда размер частиц указывается в ангстремах ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{м}$). В отечественной литературе прошлых лет размеры частиц выражены в миллимикронах (ммк). Миллимикрон, также как и нанометр, равен 10^{-9}м . Ангстрем и миллимикрон внесистемные единицы, но они встречаются в научной литературе по техуглероду при характеристике размеров частиц и кристаллитов, из которых эти частицы сформированы.

По современным представлениям частицы дисперсных марок техуглерода относятся к наночастицам — классу частиц от 1 до 100нм ($0,001 - 0,1\text{ммк}$ или $10^{-7} - 10^{-5}\text{см}$). Для измерения столь малых частиц используют метод электронной микроскопии. С помощью электронного микроскопа определяют диаметры частиц техуглерода. Так как техуглерод полидисперсный материал, одна и та же марка техуглерода содержит частицы разных размеров. Исходя из количества измеренных частиц и их диаметра, определяют средний диаметр частиц. Средний диаметр частиц является одной из важнейших характеристик техуглерода. Для каждой марки техуглерода характерен определённый средний диаметр частиц. В таблице 1.2. показаны средние диаметры частиц (размеры частиц) различных марок техуглерода.

Средние диаметры частиц различных марок техуглерода. Табл. 1.2.

Обозначение техуглерода по ASTM	Размер частиц, нм D _{пр.}	Размер агрегатов, нм D _{агр.}	Удельная площадь поверхности, м ² /г.
N110	27	93	143
N220	32	103	117
N234	31	109	120
N326	41	108	94
N330	46	146	80
N339	39	122	96
N351	50	159	75
N375	36	106	105
N550	93	240	41
N660	109	252	34
N774	124	265	30
N990	403	593	9

Чем меньше средний диаметр частиц, тем большими усиливающими свойствами обладает техуглерод. Большое значение имеет и степень однородности частиц по размерам. На рис.1.4. показана дифференциальная кривая распределения частиц по размерам. Для построения такой кривой на оси абсцисс откладывают размер частиц, а на оси ординат содержание частиц с определённым диаметром от общего количества частиц.

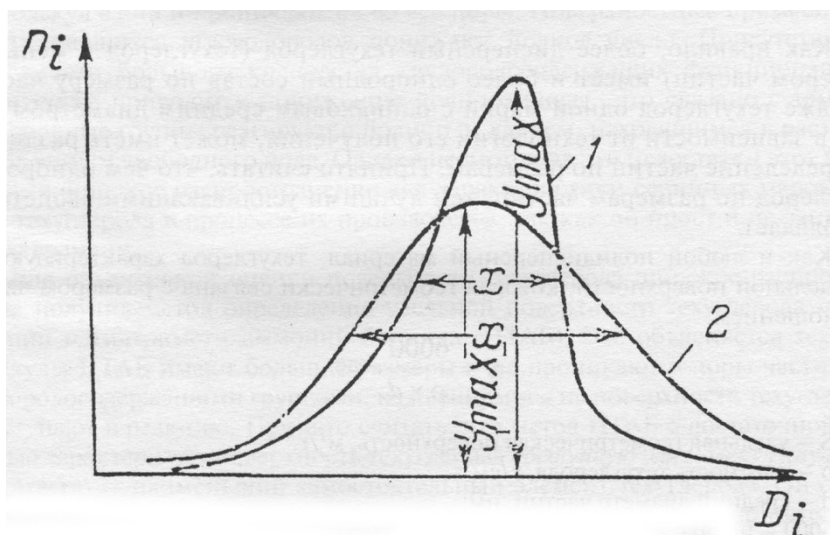


Рис. 1.4. Кривые распределения по диаметрам частиц.

1.— более однородный техуглерод по диаметру частиц; 2.— менее однородный.

Чем больше значение максимальной ординаты и меньше ширина кривой, тем однороднее техуглерод по размеру частиц. На рис.1.5. представлены кривые распределения частиц по размерам печного и лампового техуглерода /5/. Понятно, что печной техуглерод, характеризуемый кривой распределения 1., значительно более однороден по размеру частиц, чем ламповый техуглерод (кривая 2).

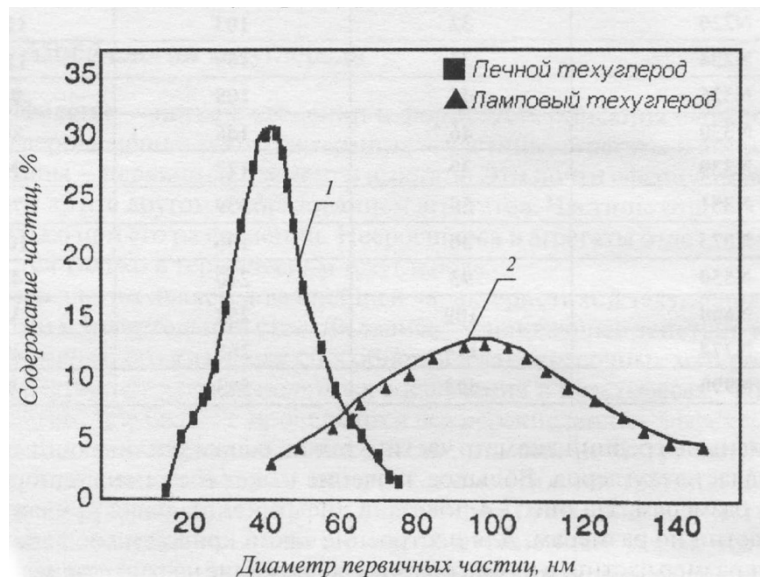


Рис. 1.5.

Рис. 1.5. Кривые распределения частиц по размерам печного и лампового техуглерода.

Как правило, более дисперсный техуглерод (техуглерод с меньшим размером частиц) имеет и более однородный состав по размеру частиц. Но даже техуглерод одной марки с одинаковым средним диаметром частиц может иметь различное распределение частиц по размерам в зависимости от технологии его получения. Принято считать, что чем одно-

роднее техуглерод по размерам частиц, тем лучшими усиливающими свойствами он обладает.

Как и любой полидисперсный материал, техуглерод характеризуют по его удельной поверхности, которая геометрически связана с размером частиц соотношением:

$$S = \frac{6000}{\rho \cdot d}, \text{ где}$$

S — удельная геометрическая поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$;

ρ — плотность техуглерода, $\text{г}/\text{см}^3$;

d — средний диаметр частиц, нм ;

6000 — цифра, которая выводится при расчёте шаровой поверхности частицы.

Подробно расчёт изложен в источнике /6/. Чем меньше размер частиц техуглерода, тем больше его удельная поверхность. Если разложить равномерно частицы, содержащиеся в одном грамме техуглерода с удельной поверхностью $100\text{м}^2/\text{г}$, то они займут площадь помещения размером $10 \times 10\text{м}$.

Определение удельной поверхности техуглерода на электронном микроскопе, описанном выше способом, очень трудоёмкая операция, поэтому для практических целей удельную площадь поверхности определяют по объёму или массе молекул различных газов или поверхностно-активных веществ, адсорбируемых на поверхности одного грамма техуглерода. Чем больше того или иного вещества адсорбирует техуглерод, тем выше его удельная поверхность и соответственно меньше размер частиц.

Наиболее точным методом определения удельной поверхности техуглерода является классический метод, основанный на адсорбции азота (метод БЭТ), так как азот является нейтральным газом и не взаимодействует с химическими группами, которые находятся на поверхности технического углерода. Молекулы азота имеют небольшие размеры, и при наличии пор на поверхности техуглерода они проникают в них и по этой причине удельная поверхность техуглерода будет выше измеренной по электронному микроскопу. Для определения значения общей удельной поверхности, включая микропоры, (**NSA**) используют метод её определения по многоточечной адсорбции азота (ASTM D 6556), также основанный на методе БЭТ, получившим название по фамилиям авторов (Брунауэр, Эммет, Тейлор). По этому же методу (D 6556), исключая микропоры, определяют внешнюю удельную поверхность по статистической толщине слоя технического углерода – (**STSA**), которая представляет собой удельную площадь поверхности, доступную для каучука. Наиболее распространённым методом определения удельной поверхности техуглерода является метод адсорбции иода (иодное число). Иодное число выражается в миллиграммах иода, адсорбированного одним граммом техуглерода. Иодное число не отражает истинную удельную площадь поверхности. Однако концентрацию иодного раствора регулируют таким образом, что получаемые иодные числа по абсолютной величине находятся в

близком соответствии со значениями удельной поверхности по адсорбции азота. Необходимо отметить, что иодное число зависит от пористости, поверхностных примесей и степени окисления поверхности техуглерода. Пористость поверхности может привести к повышению адсорбции иода, но не в такой степени, как адсорбции азота, так как молекулы иода больше молекул азота и проникают не во все поры. Поверхностные примеси в виде не разложившихся углеводородов понижают иодное число. Присутствие на поверхности большого количества кислородосодержащих функциональных групп также приводит к понижению иодного числа. Это связано с тем, что кислородные группы реагируют с иодистым калием, находящемся в растворе, с выделением свободного иода. Однако, не смотря на эти недостатки, этот метод получил широкое распространение для характеристики серийных марок печного техуглерода, так как он сравнительно прост и не занимает много времени.

Агрегат — наименьший самостоятельный элемент техуглерода. Он состоит из сросшихся частиц техуглерода. Отдельные частицы в самостоятельном виде встречаются только в термическом техуглероде наряду с агрегатами. При всех остальных способах получения техуглерода частицы техуглерода всегда связаны в агрегаты. Размеры и форма агрегатов, также как и размеры частиц являются главными факторами, обуславливающими свойства техуглерода как усиливающего наполнителя и пигмента. Электронные микроснимки агрегатов усиливающих марок техуглерода показаны на рисунках Рис. 1.6а и Рис. 1.6б.

Рис.1. 6 а. Агрегаты техуглерода.

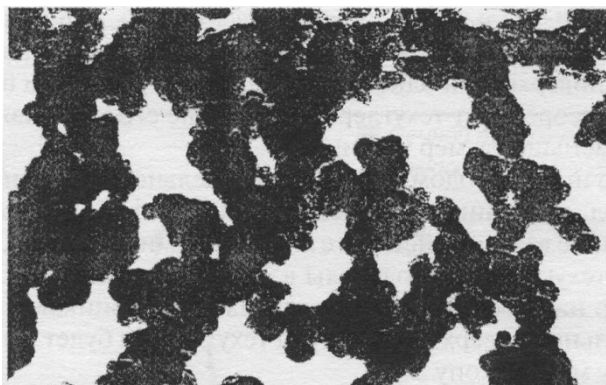
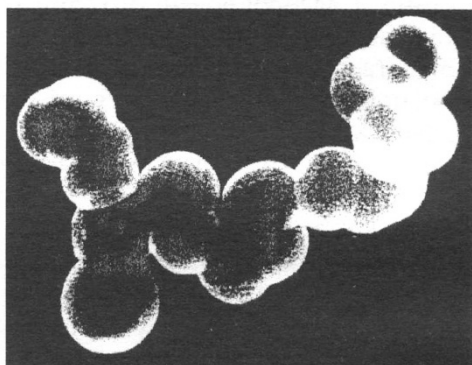


Рис. 1 6 б. Отдельный агрегат.



Формы агрегатов разнообразны — от гроздевидных до цепочечных. Агрегаты, так же как и частицы, имеют разные размеры. Частицы же каждого отдельного агрегата незначительно отличаются по размерам (рис 1.6 б.).

Для характеристики степени разветвлённости агрегатов техуглерода используют термин «структурность». Чем больше частиц в агрегате и чем больше степень их разветвления, тем выше структурность техуглерода. Структурность оценивают по объёму пустот в агрегатах. Для этого используют абсорбенты — парафиновое масло или дибутилфталат (ДБФ), которые заполняют пустоты в разветвлениях агрегатов. Чем большее количество масла абсорбирует техуглерод, тем выше структурность техуглерода. Основным методом определения структурности техуглерода является метод абсорбции парафинового масла (или дибутилфталата) с использованием абсортометра (абсорциометра) «Брабендер». К образцу техуглерода, помещённому в камеру абсортометра, добавляют парафиновое масло или дибутилфталат бюреткой с постоянной скоростью подачи. По мере того, как образец абсорбирует масло, возрастает вязкость смеси, смесь переходит в полупластичное состояние. Возросшая вязкость передаётся системе, фиксирующей крутящий момент абсортометра. Как только вязкость смеси достигнет заданного уровня, одновременно отключаются и абсортометр и бюретка. Объём израсходованного масла на единицу массы техуглерода и является показателем абсорбции масла. По ASTM D2414 для определения показателя абсорбции масла нужно применять парафиновое масло, но в лабораториях некоторых заводов по производству техуглерода и резин вместо парафинового масла используется дибутилфталат. Абсорбция масла (дибутилфталата) измеряется в мл/100г. Или по ASTM $10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Здесь уместно напомнить о разнице между адсорбцией и абсорбцией, тем более, что в учебной литературе по техуглероду и резине эти понятия иногда смешиваются.

Адсорбция газов или других адсорбатов происходит только на поверхности твёрдых веществ, при этом поверхность адсорбента покрывается монослоем адсорбента.

Абсорбция происходит в объёме вещества, при этом заполняется весь свободный объём поглотителя (в нашем случае техуглерода).

Техуглерод условно подразделяют на высокоструктурный, средней структурности и низкоструктурный. Техуглерод с показателем абсорбции масла по ASTM более 100 мл на 100 г. техуглерода относят к высокоструктурным. Показателем средней структурности считается абсорбция масла 80 – 100 мл/100 г., низкой — менее 80 мл/100 г. Чем больше абсорбция масла, тем агрегат содержит больше пустот, является более объёмистым. При одинаковой удельной поверхности различных марок техуглерода размер агрегата тем больше, чем больше абсорбция масла техуглерода. Сравнивать же размеры агрегатов техуглерода с различной удельной поверхностью по абсорбции масла (ДБФ) нельзя, так как размер агрегата находится в прямой зависимости от размера частиц (табл. 1.2.). По этой причине агрегат техуглерода N 774 с адсорбцией масла 65 мл/100 г. в 2,5 раза превышает средний размер агрегата техуглерода N234 с абсорбцией масла 124 мл/100 г.

Как уже указывалось, техуглерод подразделяют на низкоструктурный, техуглерод с нормальной структурой и высокоструктурный. Высокоструктурный техуглерод лучше и быстрее распределяется в каучуке, смеси лучше шприцуются, вулканизаты имеют высокий модуль и сопротивлению истиранию.

Техуглерод с высокой удельной поверхностью и низкой структурностью обладают высокими окрашивающими свойствами. В зависимости от требований к продуктам, которые изготавливаются с применением техуглерода, используется техуглерод с различной структурностью.

Техуглерод с одной и той же удельной поверхностью и структурностью может иметь различное распределение агрегатов по размерам. Техуглерод с узким распределением агрегатов по размерам придаёт протекторным резинам лучшее сопротивление истиранию, при широком распределении агрегатов по размерам улучшаются динамические свойства резин. Как правило, чем выше удельная поверхность техуглерода, тем уже кривая распределения агрегатов по размерам.

Распределение агрегатов по размерам имеет такой же характер, как и распределение частиц по размерам, только кривая распределения шире, то есть, неоднородность агрегатов по размерам ещё больше, чем неоднородность частиц по размерам (рис.1.7.).

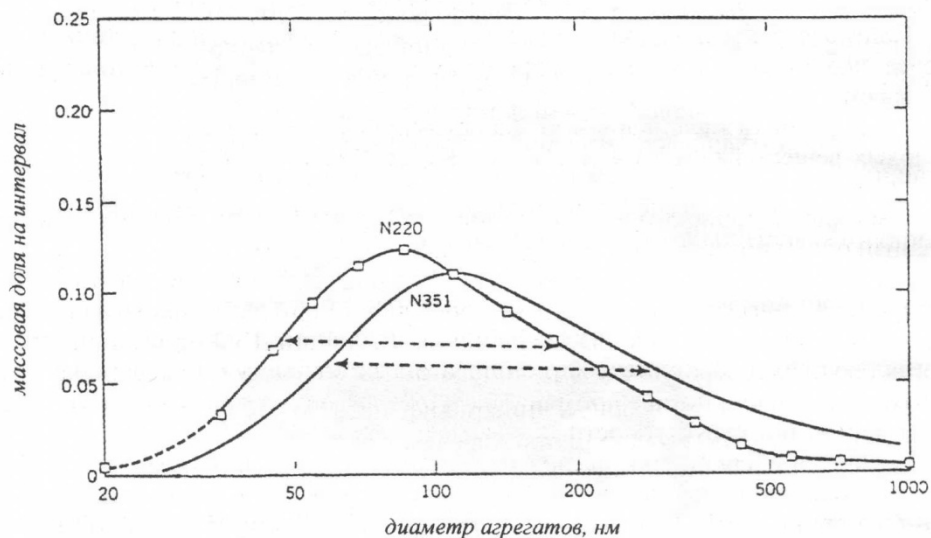


Рис. 1.7

Самым распространённым методом определения относительных размеров агрегатов является метод осаждения посредством центрифугирования. Крупные агрегаты осаждаются быстрее мелких. По скорости осаждения агрегатов определяют их диаметр. Для проведения таких измерений используется дисковый фотосендиментометр, который имеется у большинства производителей техуглерода.

Агрегаты могут соединяться друг с другом за счёт слабых физических и химических связей (например, сил Ван дер Ваальса, электростатических сил и т.д.). Такие группы агрегатов называют **агломератами** (агломерат от латинского *agglomeratus* — соединённый). Способ-

ность агрегатов техуглерода образовывать агломераты положительно сказывается в процессах улавливания и гранулирования техуглерода. При определении же абсорбции масла техуглерода агломерация агрегатов приводит к погрешности при определении её величины. Соединённые друг с другом агрегаты занимают больший объём, чем отдельные плотно упакованные агрегаты, и показатель абсорбции масла получается тем больше, чем выше степень агломерации агрегатов. Поэтому для исключения влияния агломерации на точность определения структурности техуглерода испытываемый образец подвергается предварительному четырёхкратному сжатию под давлением 165 МПа, при этом агломераты разрушаются. Структурность, определённую после проведения сжатия, называют *первичной* (истинной) структурностью техуглерода, а разность между величинами абсорбции масла до сжатия и после него называют *вторичной структурностью* техуглерода. На свойства резин и диспергируемость пигментных марок техуглерода оказывает влияние именно уровень первичной структурности техуглерода, поэтому показатель «абсорбция масла сжатого образца», определяемый по методу ASTM D 3493, является одной из важнейших характеристик техуглерода.

1.3. Свойства поверхности техуглерода.

Понятно, что чем больше поверхность техуглерода (то есть, чем меньше размер его частиц), тем сильнее взаимодействие техуглерода с каучуком и тем значительнее усиливающий эффект. Однако на этом влияние поверхности техуглерода на свойства резин не ограничивается.

Поверхность техуглерода шероховата, так как на ней имеются поры различных размеров, на ней находятся также различные химические функциональные группы. Оба этих фактора оказывают определённое влияние на свойства резин. Определённое влияние на свойства резин оказывают и, так называемые, активные центры поверхности техуглерода (центры с повышенным энергетическим потенциалом). Наличие этих центров также связано с шероховатостью поверхности.

На рис.1.8. показан рельеф шероховатости техуглерода N110, полученный с помощью растрового просвечивающего микроскопа.

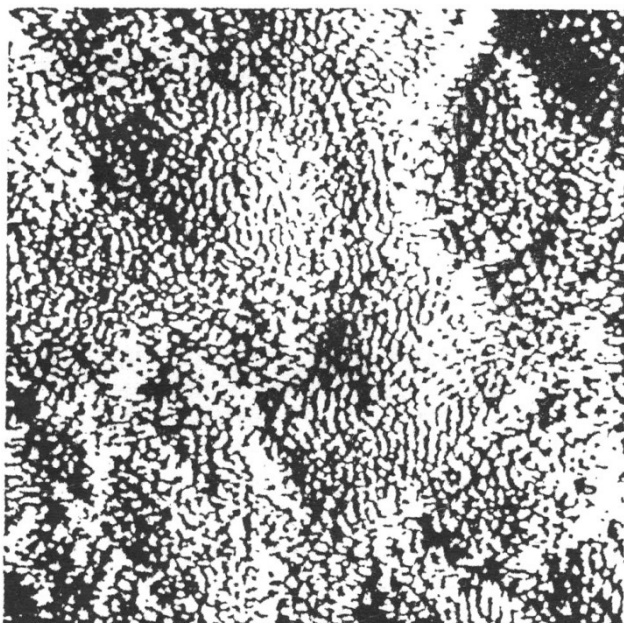
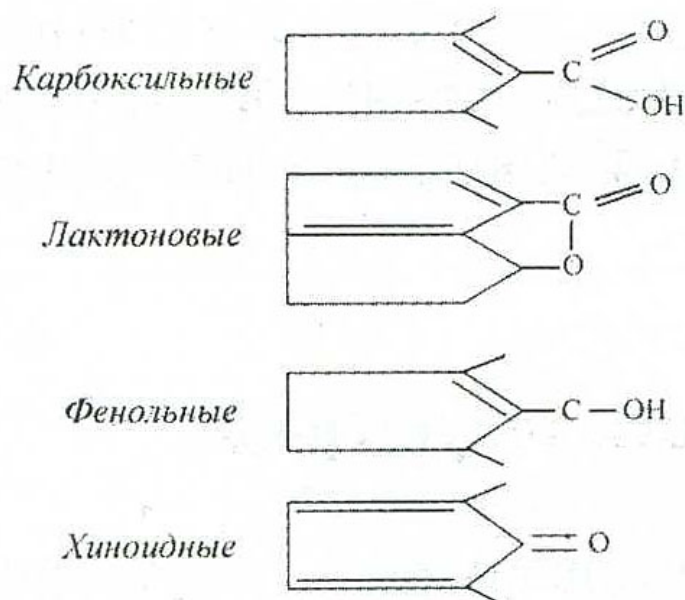


Рис. 1.8. Рельеф поверхности техуглерода
элученный с помощью растрового просвечивающего микроскопа)
(размер изображения: 15×15 нм²)

Из фотографии видно насколько шероховата поверхность этой марки техуглерода.

На поверхности техуглерода находятся различные кислородосодержащие группы:



и ряд других групп — альдегидные, ангидридные, и. т. д. Помимо кислородосодержащих групп на поверхности техуглерода находятся также атомы водорода.

На рис. 1.9. наглядно показана ароматическая слоистая плоскость с функциональными группами.

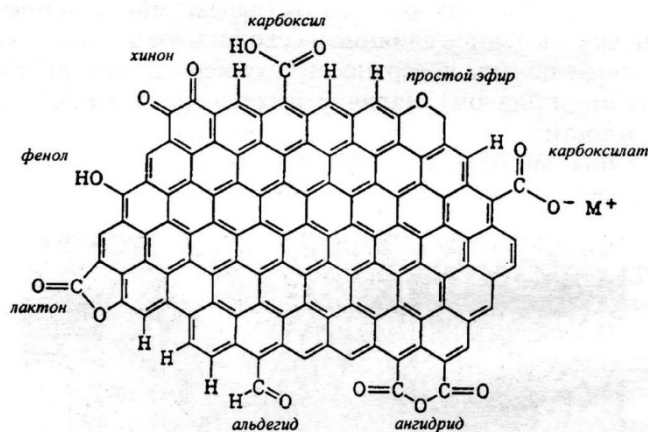


Рис. 1.9. Ароматическая слоистая плоскость с функциональными боковыми группами.

Как видно из рисунка, все функциональные группы находятся у краевых атомов плоскости. Функциональные группы могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на свойства резин. Так, большое количество кислых карбоксильных групп приводит к замедленной вулканизации резиновых смесей. Поэтому в спецификациях на техуглерод для производства резин и нормируется показатель pH водного раствора. Для окрашивающих (пигментных) марок техуглерода наличие кислородосодержащих групп не только полезно, но и необходимо. Поэтому для получения наиболее ценных марок окрашивающего техуглерода дисперсный техуглерод, получающийся в реакторе, подвергают дополнительному окислению, в том числе воздействием таких сильных окислителей как азотная кислота, озон и др.

Большое значение придаётся исследованию пористости (шероховатости) поверхности техуглерода. Поры, в зависимости от размеров, принято подразделять на три группы: макропоры ($>50\text{nm}$), мезопоры ($<50\text{nm}$) и микропоры ($<2\text{nm}$).

Основная часть производимых в настоящее время марок печного техуглерода характеризуется относительно небольшой пористостью. Все эти марки имеют на поверхности только микропоры размером менее 2nm /2/. Это вполне понятно, так как при размерах частиц дисперсных марок техуглерода $13 - 30\text{nm}$ макропоры на их поверхности не могут образоваться.

Обычно шероховатость поверхности оценивают по разности между поверхностью техуглерода, определённой по адсорбции азота и удельной поверхностью, определённой методом электронной микроскопии (SEM). Разработаны и другие методы определения шероховатости /7/.

Продолжаются исследования и по изучению активности поверхности техуглерода /3/. Известно, что обработанный при 3000°C . в инертной среде техуглерод не обладает усиливающими свойствами. Поверхность техуглерода теряет свою активность, при этом структура кристаллитов техуглерода после термической обработки приближается к структуре кристаллов графита (такой процесс термообработки поэтому и называют графитизацией

техуглерода). То есть, чем большим количеством дефектов по сравнению с кристаллами графита характеризуются кристаллиты техуглерода, тем выше энергия его поверхности.

В заключение следует отметить, что, несмотря на многочисленные исследования с применением самой современной приборной техники, техуглерод остаётся продуктом, который не исследован в достаточной степени с точки зрения морфологии и химических свойств. Поэтому исследования в области техуглерода продолжаются.

Следует отметить, что изучению и характеристике свойств техуглерода посвящено значительно больше публикаций, чем изучению и совершенствованию процессов получения техуглерода, а последнее значительно важнее для работников заводов технического углерода. Тем не менее, для более полного ознакомления со свойствами технического углерода полезно изучить материалы, изложенные в источниках /68/ и /8/.

1.4. Классификация техуглерода

1.4.1. Технический углерод для резин.

Техуглерод для резин подразделяется по степени его усиливающего эффекта.

- **Высокоусиливающий техуглерод** (твёрдый, протекторный),

Придаёт резинам высокую прочность и сопротивление истиранию, обладает большим усиливающим эффектом. Такой техуглерод отличается мелким размером частиц (18 — 30 нм). Основное применение — протекторы шин и транспортёрные ленты.

- **Полуусиливающий техуглерод** (мягкий, каркасный).

Этот техуглерод имеет размер частиц 40 — 60 нм и обладает меньшим усиливающим эффектом. Применяется в каркасах шин, а также в различных резинотехнических изделиях.

- **Низкоусиливающий техуглерод.**

Размер частиц такого техуглерода больше 60 нм. Такой техуглерод обладает небольшим усиливающим эффектом. В шинной промышленности применяется в небольших количествах. В основном используется в резинотехнических изделиях, когда требуется высокая эластичность изделий при соблюдении необходимой их прочности.

Такое подразделение техуглерода по степени усиливающего эффекта широко используется в литературе.

Полная классификация техуглерода дана в ASTM D1765. (ASTM — американское общество по испытаниям и материалам, D1765 — номер стандарта). Это стандартная система классификации технического углерода для производства резины, которая принята всеми мировыми производителями и потребителями техуглерода. Методы испытаний техуглерода, разработанные международной организацией по стандартизации (ISO), а также

Германским институтом по стандартизации (DIN) и Российским ГОСТ 7885-86 в настоящее время практически не применяются.

Первым знаком номенклатурной системы является буква, обозначающая влияние технического углерода на скорость вулканизации типичной резиновой смеси, содержащей техуглерод. Буква N означает нормальную скорость вулканизации, под индексом S обозначается технический углерод, замедляющий скорость вулканизации резиновых смесей. В настоящее время абсолютно доминируют марки техуглерода с индексом N, основой которых является техуглерод, получаемый печным способом. Второй знак в системе — цифра, обозначает среднюю удельную площадь поверхности технического углерода, определённую по адсорбции азота. Диапазон удельной площади поверхности разделён на 10 групп, обозначенных цифрами (табл. 1.3.).

№ группы	Средняя удельная площадь поверхности по адсорбции азота, м²/г
0	>150
1	121-150
2	100-120
3	70-99
4	50-69
5	40-49
6	33-39
7	21-32
8	11-20
9	0-10

Табл. 1.3.

Третий и четвёртый знаки в этой системе представляют собой произвольно выбранные цифры.

В таблице 1.4. приведены свойства различных марок техуглерода по ASTM D 1765.
Табл. 1.4.

Заданные значения ^A			Типичные значения ^A			
Обозначение по ASTM	Адсорбция иода ^B , г/кг (D 1510)	Абсорбция масла, 10^{-5} м ³ /кг (D 2414)	Абсорбция масла сжатого образца, 10^{-5} м ³ /кг (D 3493)	Удельная площадь поверхности по многоточечной адсорбции азота, 10^3 м ² /кг (м ² /г) (D 6556)	Внешняя удельная площадь поверхности по статистической толщине слоя технического углерода (STSA), 10^3 м ² /кг (м ² /г) (D 6556)	Красящая способность (D 3265)
N110	145	113	97	127	115	123
N115	160	113	97	137	124	123
N120	122	114	99	126	113	129
N121	121	132	111	122	114	119
N125	117	104	89	122	121	125
N134	142	127	103	143	137	131
N135	151	135	117	141	...	119
S212	...	85	82	120	107	115
N219	118	78	75	...	...	123
N220	121	114	98	114	106	116
N231	121	92	86	111	107	120
N234	120	125	102	119	112	123
N293	145	100	88	122	111	120
N299	108	124	104	104	97	113
S315	...	79	77	89	86	117
N326	82	72	68	78	76	111
N330	82	102	88	78	75	104
N335	92	110	94	85	85	110
N339	90	120	99	91	88	111
N343	92	130	104	96	92	112
N347	90	124	99	85	83	105
N351	68	120	95	71	70	100
N356	92	154	112	91	87	106
N358	84	150	108	80	78	98
N375	90	114	96	93	91	114
N539	43	111	81	39	38	...
N550	43	121	85	40	39	...
N582	100	180	114	80	...	67
N630	36	78	62	32	32	...
N642	36	64	62	39	...	...
N650	36	122	84	36	35	...
N660	36	90	74	35	34	...
N683	35	133	85	36	34	...
N754	24	58	57	25	24	...
N762	27	65	59	29	28	...
N765	31	115	81	34	32	...
N772	30	65	59	32	30	...
N774	29	72	63	30	29	...
N787	30	80	70	32	32	...
N907	...	34	...	9	9	...
N908	...	34	...	9	..9	...
N990	...	43	37	8	8	...
N991	...	35	37	8	8	...

Примечание — Для адсорбции иода и абсорбции масла представлены заданные значения. Заданное значение означает согласованное значение, по которому производители

выполняют наладку своих технологических процессов, а потребители корректируют свои технические требования.

Для всех остальных показателей указаны усреднённые величины типичных значений, представленных несколькими производителями (табл. 1.4.1.).

Табл. 1.4.1.

Классификация по ASTM	OAN сжатого образца, $10^{-5}\text{м}^3/\text{кг}$ ($\text{см}^3/100\text{г}$)	NSA $10^3\text{м}^2/\text{кг}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	STSA, $10^3\text{м}^2/\text{кг}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	Красящая способность, % ITRB
N121	111–112	121 – 122	—	118 – 121
N220	96 – 100	112 – 115	105 – 107	116 – 117
N234	100 – 103	116 – 121	109 – 114	120 – 124
N330	85 – 89	76 – 80	74 – 76	—
N550	83 – 87	39 – 41	38 – 40	—
N660	72 – 75	34 – 36	34 – 35	—
N762	57 – 61	26 – 32	26 – 30	—
N990	36 – 37	7 – 9	6 – 9	—

Диапазоны типичных значений нельзя рассматривать как заданные пределы. При составлении договоров на поставку продукции диапазоны на каждый показатель устанавливаются с учётом сходимости и воспроизводимости метода определения того или иного показателя. Так, сходимость метода определения NSA установлена как 1,87%, а воспроизводимость метода определения NSA установлена как 3,18%.

Сходимость — разность между двумя результатами испытаний, полученных при использовании идентичных испытываемых материалов в одной лаборатории.

Воспроизводимость — разность между двумя результатами, полученными двумя лаборантами, работающими в разных лабораториях при использовании идентичных испытываемых материалов. Целесообразно ещё раз рассмотреть отдельные физико-химические показатели техуглерода, характеризующие его усиливающие свойства.

Следует ещё раз подчеркнуть, что общая удельная площадь поверхности техуглерода (**NSA**) характеризует всю площадь поверхности с учётом микропор размером менее 2 нм (20 ангстрем).

Внешняя удельная площадь поверхности, определяемая по статистической толщине слоя технического углерода (**STSA**), представляет собой удельную площадь поверхности, доступную для каучука.

Ранее удельную площадь поверхности, доступную для молекул каучука, определяли по адсорбции цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ). Этот метод и в настоящее время используется отдельными потребителями техуглерода, он также нормируется Российским ГОСТ Р. на технический углерод.

Красящая способность определяется в сопоставлении с белым пигментом (оксидом цинка). Она зависит как от размеров частиц, так и от размеров агрегатов. Чем меньше размеры частиц техуглерода, тем выше числовое значение красящей способности. Однако и низкая структурность тоже даёт более высокие значения красящей способности. Красящая способность также зависит и от распределения частиц по размерам. Для одной и той же марки техуглерода более высокое значение красящей способности будет означать более равномерное распределение частиц по размерам.

1.4.2. Специальные марки техуглерода.

К специальным маркам техуглерода относят:

- электропроводящий техуглерод, предназначенный для повышения электропроводности резиновых изделий и пластмасс;
- марки техуглерода, разработанные для улучшения отдельных показателей резиновых изделий, например, SPHERON и др.;
- марки техуглерода, не связанные с производством резин (пигментный техуглерод, в том числе техуглерод для печатных красок, покрытий, и пластмасс).

Широкое распространение получил электропроводящий техуглерод, применяемый для обеспечения необходимой электропроводности резиновых изделий и пластмасс. В значительных объёмах выпускается электропроводящий техуглерод Vulcan XC – 72 фирмы Cabot. Наиболее высокую электропроводность придаёт резиновым изделиям техуглерод PRINTEX XE2 Германской фирмы Degussa, имеющий уникальные физико-химические пока-

затели (адсорбция иода – 1075 мг/г и абсорбция масла – 380 мл/100)г. Фирма Colambian также производят электропроводящие марки техуглерода. В России такой техуглерод производят только опытное производство КТИТУ СО РАН и Омский завод технического углерода. **Следует отметить, что Омский завод техуглерода производил электропроводящий техуглерод марки ПМ – 90Э ещё в 60-е годы прошлого века.** Технология производства этой марки техуглерода заключалась в сжигании антраценового масла, подаваемого в реактор большого диаметра (1000мм.) через центральную сырьевую форсунку (подобная технология получения электропроводного техуглерода применяется и в настоящее время).

Расход сырья в реактор составлял 600 – 700кг/час. Из реактора углеродогазовая смесь поступала в боров диаметром 600мм и длиной 18 метров и затем соединялась с углеродогазовой смесью, поступающей из второго реактора, и направлялась в холодильник – испаритель и далее в отделение улавливания. Два реактора образовывали одну печь. Таких печей на первом производстве по выпуску протекторных марок техуглерода в Омске было восемь. В связи с низкой эффективностью такого процесса получения техуглерода была проведена реконструкция этого производства. При реконструкции не было учтено предложение завода о необходимости оставить одну печь для продолжения выпуска электропроводящего техуглерода. Ликвидация всех печей привела к тому, что в СССР длительное время не производился электропроводящий техуглерод.

Из марок техуглерода, не связанных с производством резиновых изделий, наибольшее распространение получили **пигментные (окрашивающие)** марки техуглерода, которые применяются в производстве типографских красок, различных покрытий, волокон, пластмасс, бумаги, строительных материалов. Окрашивающая способность техуглерода зависит от размеров его частиц. Чем меньше размер частиц пигментного техуглерода, тем выше его окрашивающая способность. Выпускаются и другие специальные марки техуглерода, имеющие применение в ограниченных количествах, как, например, техуглерод для химических источников тока, техуглерод для электрографических композиций и.др.

1.5. Способы получения технического углерода

Существует несколько способов получения технического углерода — печной, канальный, ламповый, основанные на неполном сжигании углеводородов, а также термический способ, осуществляемый за счёт термического разложения природного газа. Перечисленные способы позволяют производить разные типы техуглерода, обозначаемыми в соответствии со способами их получения (печной технический углерод из жидкого сырья, ламповый, канальный и термический типы технического углерода).

Большое количество марок, получаемых различными способами, обладают разнообразными характеристиками. Подробно описаны различные способы получения техуглерода в источниках /2/, /8/, /9/. Однако в настоящее время техуглерод получают, в основном, печным способом, который позволяет производить различные марки техуглерода с определённым набором свойств.

Более 96% производимого технического углерода получают печным способом из жидкого сырья. На отечественных заводах техуглерода этим способом производится более 20-ти марок техуглерода.

На рис. 1.10. показана принципиальная схема производства технического углерода, применяемая длительное время на Омском заводе технического углерода. Эта схема типична для производственной линии (потока) по промышленному производству технического углерода печным способом. Основное оборудование, показанное на схеме, также типично для этого способа производства технического углерода.

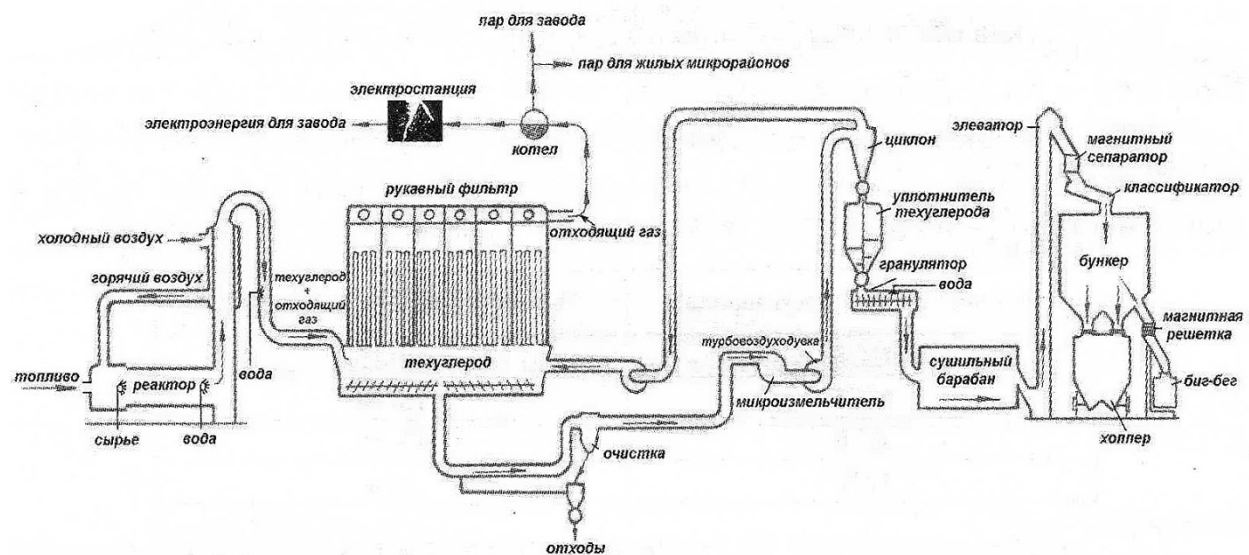


Рис. 1.10. Принципиальная схема производства технического углерода.

В реактор, футерованный высокоогнеупорными материалами, подается природный газ и воздух, нагретый до $780 - 820^{\circ}\text{C}$. За счёт сжигания природного газа в камере горения реактора образуются продукты полного сгорания с температурой $1800 - 2050^{\circ}\text{C}$. в зависимости от вида огнеупоров, применяемых в камере горения реактора. (В цехах по производству протекторных марок техуглерода Омского завода технического углерода в камерах горения реакторов поддерживается температура $1960 - 1990^{\circ}\text{C}$. за счёт применения циркониевых огнеупоров). На остальных отечественных заводах, выпускающих протекторные марки техуглерода, температура в камерах горения реакторов, футерованных корундовыми огнеупорами, поддерживается в пределах ($1800 - 1840^{\circ}\text{C}$.). В высокотемпературные продукты полного сгорания природного газа, выходящие из камеры горения, впрыскивается жидкое углеводородное сырьё, нагретое до $200 - 300^{\circ}\text{C}$. Пиролиз сырья происходит при строго контролируемой температуре, которая в зависимости от марки выпускаемого техуглерода имеет различные значения от 1400 до 1750°C . На определённом расстоянии от места ввода сырья термоокислительная реакция прекращается за счёт впрыска воды. Образовавшиеся в результате пиролиза техуглерод и газы реакции поступают в воздухоподогреватель, в котором они отдают часть своего тепла воздуху, исполь-

зуемому в процессе. При этом воздух нагревается до 780 – 820°C., а температура углеродгазовой смеси понижается от 950 – 980°C. до 550 – 600°C.

После дополнительного охлаждения до 260 – 280°C. за счёт впрыска воды смесь технического углерода и газов направляются в рукавный фильтр, где технический углерод отделяется от газов и поступает в бункер фильтра.

Выделенный технический углерод из бункера фильтра по трубопроводу газотранспорта подаётся турбовоздуходувкой (вентилятором) в отделение гранулирования. В трубопроводе газотранспорта производится отделение техуглерода от частиц футеровки и кокса (грита) в специальных инерционных ловушках посторонних включений. Перед поступлением в отделение грануляции техуглерод проходит через микроизмельчитель, представляющий собой быстроходную молотковую дробилку. Назначение микроизмельчителя заключается в том, чтобы полностью исключить возможность попадания крупных посторонних частиц размером более 500мкм в готовую продукцию посредством их измельчения.

Отделённый от транспортирующих газов в циклоне пылящий техуглерод поступает в мешалку – уплотнитель, которая предназначена для уплотнения пылящего техуглерода перед его гранулированием. В бункере мешалки поддерживается определённый уровень техуглерода для обеспечения равномерной подачи его в гранулятор. Из мешалки регулируемые количества техуглерода подаются в гранулятор, где смешиваются с водой примерно в соотношении 1:1. Для обеспечения необходимой прочности гранул в воду подаётся небольшое количество связующей добавки в строго контролируемом соотношении. Получившиеся мокрые гранулы высушиваются в барабанной сушилке. В качестве сушильного агента используются продукты полного сгорания отходящих газов производства.

Высушенный технический углерод из сушильного барабана через магнитную решётку поступает в элеватор, который подаёт его в бункеры готовой продукции. Перед поступлением в бункер техуглерод проходит через магнитный сепаратор и классификатор гранул. Магнитный сепаратор служит для очистки техуглерода от окалины, а в классификаторе производится отделение крупных гранул и комков, которые через систему аспирации возвращаются на повторное гранулирование. В классификаторе также производится охлаждение техуглерода атмосферным воздухом до 50 – 60°C. Техуглерод из бункера загружается насыпью в вагоны – хоппера, а также упаковывается в мешки или биг – беги (большие мешки весом до одной тонны).

Отходящие газы ещё содержат горючие компоненты (в основном окись углерода и водород) и сжигаются в топках паровых котлов и топках камер обогрева сушильных барабанов. Продукты сгорания, образующиеся при сжигании отходящих газов в топке камеры обогрева, используются для сушки влажного гранулированного техуглерода. Пар, образующийся при сжигании отходящих газов в котлах, используется в турбинах электростанции, которая полностью обеспечивает потребности завода в электроэнергии. Избыток тепловой энергии в виде пара и горячей воды используется на внутренние нужды и реализуется.

Как видно из представленной схемы, при производстве техуглерода печным способом используются следующие процессы химической технологии: процессы горения; пиролиз жидких углеводородов; процессы теплообмена, в том числе рекуперативного нагрева технологических агентов; фильтрация аэрозолей; гранулирование твёрдых материалов и классификация гранул по размерам; сушка влажных материалов; гидромеханические и механические процессы, связанные с перемещением твёрдых материалов, их перемешиванием, уплотнением, измельчением и т. д. Все эти процессы и требуется последовательно рассмотреть.

2. Основы процессов горения

В производстве техуглерода процессы горения являются важной составляющей как самого процесса получения техуглерода, так и процессов сушки и сжигания отходящих газов в паровых и водогрейных котлах.

Горение — это процесс взаимодействия топлива с кислородом воздуха, сопровождающийся выделением тепла и света.

Главным в процессе горения является получение тепла. Источником тепла являются различные виды топлива — твёрдые (угли, торф, сланцы), жидкие (нефтепродукты и продукты переработки каменного угля), горючие газы (метан, пропан, бутан, а также низкокалорийные газы, образующиеся при проведении различных производственных процессов — коксовый, доменный, генераторный, отходящие газы производств технического углерода).

На заводах технического углерода в настоящее время используются только два вида топлива — природный газ, состоящий на 97 – 98,5% из метана и отходящие газы процессов получения техуглерода, содержащие некоторое количество горючих газов (водорода, окиси углерода, метана и сероводорода).

Природный газ используется в качестве технологического топлива в процессе получения техуглерода, а также в процессе сушки техуглерода на ряде отечественных заводов. Отходящие газы применяются в качестве топлива в специальных паровых котлах, что позволяет полностью обеспечивать потребности заводов в паре, в том числе и для заводских электростанций. Продукты сгорания отходящих газов используются также для сушки технического углерода на Омском и Волгоградском заводах техуглерода, а также на большинстве зарубежных заводов техуглерода.

2.1. Характеристика газов, используемых в промышленности технического углерода.

При сжигании природного газа и отходящих газов, образующихся при получении техуглерода, необходимо знать и учитывать физические и химические свойства этих газов.

Состав газов.

Природный газ состоит в основном из метана (CH_4). Однако в его составе содержатся и другие углеводородные газы, а также небольшое количество негорючих (балластных газов). Усреднённый состав природного газа Тюменских месторождений по данным анализов составляет: метан (CH_4) – 97,91%; Этан (C_2H_6) – 0,47%; пропан (C_3H_8) – 0,244%; бутан (C_4H_{10}) – 0,11%; углекислый газ (CO_2) – 0,028%; кислород (O_2) – 0,013%; азот (N_2) – 1,225%.

Усреднённый состав сухой части отходящих газов составляет:

Оксид углерода (CO) = 14 – 16%; водород (H_2) = 9 – 14%; углекислый газ (CO_2) = 2,0 – 4,5%; кислород (O_2) = 1,0 – 2,0%; метан (CH_4) = 0,1 – 0,5%; сероводород (H_2S) = 0,05 – 0,2%; азот (N_2) = 62,8 – 73,85.

Здесь указаны составы сухой части газов, так как газовыми анализами определяются компоненты только сухой части газов и все расчёты процессов горения проводятся, как правило, на сухую составляющую газов. Количество водяных паров определяется другими методами и в расчётах обычно относится на сухую часть газов.

Влажностью называется содержание в газе водяного пара.

Абсолютной влажностью (влажностным содержанием) газа называется количество или масса водяных паров, содержащихся в единице объёма газа. Единица измерения абсолютной влажности — г/м^3 .

Объём влажного газа связан с объёмом сухого газа формулой $V_{\text{в.г.}} = V_{\text{с.г.}} (1 + d/805)$, где d — влагосодержание газа, кг/м^3 , 0,805 — плотность паров воды, кг/м^3 . Так, например, при влагосодержании отходящих газов $d = 302 \text{ г/м}^3$ ($0,302 \text{ кг/м}^3$) объём влажных газов составит: $V_{\text{в.г.}} = V_{\text{с.г.}} (1 + d/0,805) = V_{\text{с.г.}} \cdot (1 + 0,302/0,805) = 1,375 V_{\text{с.г.}}$

Что касается природного газа, то в природном газе имеются только следы влаги и в расчётах они во внимание не принимаются.

Здесь и в дальнейшем объёмы воздуха и других газов берутся при нормальных физических условиях ($P = 101,3 \text{ кПа}$ и $T = 273 \text{ К}$) или ($P = 760 \text{ мм ртутного столба}$ и $T = 0^\circ\text{C}$).

Молярная масса M , кг/кмоль — это отношение массы вещества к его количеству. В расчётах её величина может использоваться для определения плотности газов, например, $\rho_{\text{N}_2} = 28/22,4 = 1,25 \text{ кг/м}^3$.

Плотность ρ_0 , кг/нм³ — это масса газа, приходящаяся на 1 нм³ занимаемого им объёма. Плотность любой газовой смеси определяется по формуле:

$\rho_{см} = 0,01 \cdot (\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2 + \dots + \rho_n \cdot V_n)$, где $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ — плотности компонентов газового топлива; $V_1, V_2, \dots, V_n$ — содержание компонентов в % по объёму.

Плотность природного газа при нормальных условиях определяется по формуле:
 $\rho_0 = 0,01 \cdot (0,717CH_4 + 1,35C_2H_6 + 2,0C_3H_8 + 2,703C_4H_{10} + 1,25N_2 + 1,98CO_2)$.

Плотность сухой части отходящих газов производства техуглерода в нормальных условиях определяется по формуле:

$\rho_0 = 0,01 \cdot (1,25CO + 0,09H_2 + 1,54H_2S + 0,717CH_4 + 1,25N_2 + 1,43O_2 + 1,98CO_2)$.

Горючие составляющие газов.

Как видно из приведённого состава газов в природном газе горючими компонентами являются: метан (CH₄), этан (C₂H₆), пропан (C₃H₈), бутан (C₄H₁₀). Остальные газы CO₂, O₂, N₂ — это негорючие (балластные газы). Количество балластных газов в природном газе, как правило, не велико и не превышает 1,5%.

Отходящие газы производства техуглерода, напротив, относятся к числу наиболее забалластированных горючих газов.

Горючими компонентами отходящих газов, образующихся при получении техуглерода, являются: оксид углерода (CO); водород (H₂); метан (CH₄); сероводород (H₂S). Остальные газы, входящие в состав отходящих газов, это негорючие (балластные газы) — диоксид углерода (CO₂); кислород (O₂); азот (N₂). количество балластных газов в объёме отходящих газов может составлять на сухую часть газов до 74 %, а с учётом влагосодержания отходящих газов объём балластных газов достигает 80 – 82%. Это значительно снижает теплоту сгорания отходящих газов производства техуглерода.

Теплота сгорания характеризует количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании единицы количества топлива, в нашем случае одного нм³ газа.

Высшей теплотой сгорания Q_v называется количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании единицы количества топлива при полной конденсации водяных паров в продуктах сгорания.

Низшей теплотой сгорания топлива Q_n называется количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании единицы количества топлива при отсутствии конденсации водяных паров в продуктах сгорания, образующихся при горении.

Температура уходящих газов отводимых от теплоиспользующих установок, превышает 100°С., следовательно, конденсация водяного пара в продуктах сгорания не происходит,

поэтому теплотехнические расчёты выполняют на основе низшей теплоты сгорания топлива.

В дальнейшем под теплотой сгорания будет пониматься только низшая теплота сгорания (Q_n).

Теплота сгорания (Q_n) природного газа Тюменских месторождений составляет 35380 — 35800 кДж/нм³ (35,38 – 35,8 МДж/нм³).

Отходящие газы производства техуглерода относятся к низкокалорийным газам, которые используются в качестве топлива в тепловых и энергетических установках, причём из всех низкокалорийных искусственных газов, применяемых в промышленности, они имеют самую низкую теплоту сгорания. Так, доменный газ, который является побочным продуктом при выплавке чугуна, имеет среднее значение теплоты сгорания 4,1 МДж/м³, смешанный генераторный газ – 5,15 МДж/м³ /12/. Отходящие газы производства техуглерода имеют теплоту сгорания 1,9 – 2,6 МДж/м³. Тем не менее, это горючий газ, который, не смотря на низкую теплоту сгорания широко используется в энергетических установках для получения пара. Кроме того, продукты сгорания отходящих газов применяются в качестве теплоносителя для сушки техуглерода.

Низшую теплоту сгорания сухих газов, МДж/нм³ с достаточной степенью точности определяют по элементному составу, выраженному в процентах по объёму:

$$Q_n = 0,126 \cdot CO + 0,108 \cdot H_2 + 0,238 \cdot H_2S + 0,358 \cdot CH_4 + 0,636 \cdot C_2H_6 + 0,600 \cdot C_2H_4 + 0,910 \cdot C_3H_8 + 0,882 \cdot C_3H_6 + 0,880 \cdot C_mH_n. \quad (2.1.).$$

Это общая формула для определения теплоты сгорания горючих газов.

Для природного газа Тюменских месторождений с учётом состава газа она примет следующий вид:

$$Q_n = (0,358CH_4 + 0,636C_2H_6 + 0,910C_3H_8 + 1,186C_4H_{10} + 1,461C_5H_{10}) \text{ МДж/нм}^3 \quad (2.2).$$

Теплоту сгорания сухих отходящих газов производства техуглерода можно определять по формуле: $Q_n = (0,126CO + 0,108H_2 + 0,238H_2S + 0,358CH_4)$ МДж/нм³ (2.3.).

Теплота сгорания (теплотворная способность по прежней терминологии) является основной теплотехнической характеристикой топлив, которая используется для их оценки как энергоносителей.

Теплоёмкость газа представляет собой количество теплоты, необходимое для нагрева газа на 1К. Если теплоёмкость отнести к количеству газа, то это будет удельная теплоёмкость. В зависимости от того, что принимается за единицу количества газа, удельная теплоёмкость называется массовой, малярной, объёмной. Для расчётов процессов горения газов используется средняя объёмная теплоёмкость при постоянном давлении, (кДж/нм³·К) или (кДж/нм³·°С). Средняя объёмная теплоёмкость используется в расчётах

для определения температуры горения газов. Зависимость средней объемной теплоёмкости от температуры дана в Табл. 2.1.

Табл. 2.1.

Средняя объемная теплоемкость газов, кДж/(м ³ •°C)									
Темп. °C	CO ₂	N ₂	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	H ₂ O (водяные пары)	воздух сухой	влажный на 1 м ³ сухого газа
0	1,5981	1,2970	1,3087	1,3062	1,5708	1,2852	1,4990	1,2991	1,3230
100	1,7186	1,2991	1,3209	1,3062	1,6590	1,2978	1,5103	1,3045	1,3285
200	1,8018	1,3045	1,3398	1,3146	1,7724	1,3020	1,5267	1,3142	1,3360
300	1,8770	1,3112	1,3608	1,3230	1,8984	1,3062	1,5473	1,3217	1,3465
400	1,9858	1,3213	1,3822	1,3356	2,0286	1,3104	1,5704	1,3335	1,3587
500	2,0030	1,3327	1,4024	1,3482	2,1504	1,3104	1,5943	1,3469	1,3787
600	2,0559	1,3453	1,4217	1,3650	2,2764	1,3146	1,6195	1,3612	1,3873
700	2,1034	1,3587	1,3549	1,3776	2,3898	1,3188	1,6464	1,3755	1,4020
800	2,1462	1,3717	1,4549	1,3944	2,5032	1,3230	1,6737	1,3889	1,4158
900	2,1857	1,3857	1,4692	1,4070	2,6040	1,3314	1,7010	1,4020	1,4293
1000	2,2210	1,3965	1,4822	1,4196	2,7048	1,3356	1,7283	1,4141	1,4419
1100	2,2525	1,4087	1,4902	1,4322	2,7930	1,3398	1,7556	1,4263	1,4545
1200	2,2819	1,4196	1,5063	1,4448	2,8812	1,3482	1,7825	1,4372	1,4658
1300	2,3079	1,4305	1,5154	1,4532	—	1,3566	1,8085	1,4482	1,4771
1400	2,3323	1,4406	1,5250	1,4658	—	1,3650	1,8341	1,4582	1,4876
1500	2,3545	1,4503	1,5343	1,4742	—	1,3818	1,8585	1,4675	1,4973
1600	2,3751	1,4587	1,5427	—	—	—	1,8824	1,4763	1,5065
1700	2,3944	1,4671	1,5511	—	—	—	1,9055	1,4843	1,5149
1800	2,4125	1,4746	1,5590	—	—	—	1,9278	1,4918	1,5225
1900	2,4289	1,4822	1,5666	—	—	—	1,9698	1,4994	1,5305
2000	2,4494	1,4889	1,5737	1,5078	—	—	1,9694	1,5376	1,5376
2100	2,4591	1,4952	1,5809	—	—	—	1,9891	—	—
2200	2,4725	1,5011	1,5943	—	—	—	2,0252	—	—
2300	2,4860	1,5070	1,5943	—	—	—	2,0252	—	—
2400	2,4977	1,5166	1,6002	—	—	—	2,0389	—	—
2500	2,5091	1,5175	1,6045	—	—	—	2,0593	—	—

Теплосодержанием газа называется количество теплоты, которым он обладает при данной температуре. $Q_T = c_m \cdot m \cdot T$, где c_m — удельная массовая теплоёмкость, Дж/(кг·K); m — масса газа, кг; T — температура газа, K.

Теплосодержание продуктов сгорания $Q_{пс} = V_{пс} \cdot c_p \cdot T_g$,

где $V_{пс}$ — объём продуктов сгорания; c_p — средневзвешенная объёмная теплоёмкость продуктов сгорания в диапазоне температур от 0 до T_g ; (T_g — температура горения).

По теплосодержанию компонентов смеси можно определить её температуру (это будет показано на примере).

Теплосодержание единицы массы или объёма при данной температуре называется *энтальпией*.

Одним из основных свойств горючих газов является их способность создавать взрывоопасные смеси с воздухом.

Пределы воспламенения (взрываемости) газов в смеси с воздухом зависят от количества горючих компонентов в газе и их состава.

Природный газ образует взрывоопасные смеси при содержании его в воздухе от 4,9 до 15,4%. Это означает, что если содержание природного газа в воздухе будет менее 4,9%, то такая газозоудная смесь не горит и не взрывается из-за недостатка горючих веществ. При содержании его в воздухе более 15,4% смесь газа с воздухом не будет горючей и взрывоопасной уже из-за недостатка окислителя (кислорода воздуха).

При содержании природного газа в воздухе в пределах 4,9 – 15,4% такая газозоудная смесь будет горючей и взрывоопасной и при наличии источника огня загорается, а при определённых условиях может и взрываться. Взрыв происходит при скоплении газозоудной смеси в замкнутом объёме при внесении в него источника огня. Поэтому перед розжигом горелок реакторов и камер обогрева сушильных барабанов эти аппараты продувают воздухом для удаления природного или отходящих газов, которые могут проникнуть в них при неисправности запорной арматуры. Природный газ разрешается подавать для сжигания только при содержании в нём кислорода не более одного процента. Для вытеснения воздуха из трубопроводов природного газа трубопроводы продувают природным газом через специальные свечи

Отходящие газы производства техуглерода также обладают взрывоопасными свойствами. Нижний и верхний пределы взрываемости отходящих газов определены по содержанию в них кислорода, так как он является в составе воздуха окислителем, поддерживающим горение, и легко определяется как лабораторными анализами, так и с помощью газоанализаторов. Считается, что отходящие газы могут гореть и взрываться при содержании в них кислорода от 4 до 11%. Если кислорода в отходящих газах будет содержаться более 4-х процентов, то при наличии источника огня (например, искр горящего техуглерода) может произойти взрыв. Поэтому содержание кислорода в отходящих газах постоянно контролируется. Подача отходящих газов на сжигание допускается только при содержании в них кислорода менее 2%. Перед подачей газов в аппараты для сжигания трубопроводы продуваются отходящими газами.

Температура воспламенения является важной характеристикой горючих газов. Под температурой воспламенения понимают температуру, при достижении которой горение газов будет происходить самостоятельно без подвода тепла извне (источника огня). Температура воспламенения точно не определена даже для индивидуальных газов. Температура воспламенения чистого метана (CH_4) определена в пределах 654 – 690°C. Температура воспламенения природного газа по данным различных источников составляет от 625 до 800°C. Температура воспламенения отходящих газов производства техуглерода находится в пределах 600 – 750°C. В практической работе нужно ориентироваться на верхние пределы указанных значений температур. Различают два типа воспламенения — само-

воспламенение и воспламенение зажиганием. При самовоспламенении весь объём горючей газовой смеси доводится до температуры воспламенения, после чего смесь загорается без внешнего теплового воздействия. Зажигание отличается от самовоспламенения тем, что смесь доводят до температуры воспламенения не во всём объёме, а только в небольшой его части каким-либо высокотемпературным источником (электрической искрой, запальником, и т.д.). В результате этого воспламенение передаётся на весь объём смеси путём распространения пламени, происходящего не мгновенно, а с определённой скоростью, зависящей от ряда факторов.

Процессы воспламенения зажиганием имеют место при розжиге реакторов, камер обогрева, топок котлов и печей дожига газов, а также при сжигании отходящих газов на свечах.

В таблице 2.2. приведены основные характеристики газов, используемых в промышленности техуглерода, и основных газов, входящих в состав отходящих газов производства техуглерода.

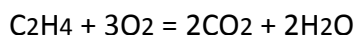
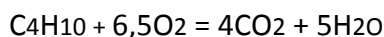
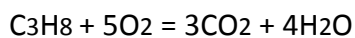
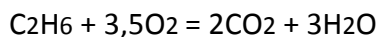
Табл.2.2.

Наименование	Теплота сгорания $Q_n, \text{кДж/м}^3$	Плотность кг/м^3	Пределы взрываемости в смеси с воздухом, % об.	Температура воспламенения, °С.	Жаропроизводительность, °С.	Теоретический объём воздуха для полного сгорания газа, $\text{м}^3/\text{м}^3$
Метан CH_4	35715	0,717	4,9–15,4	654–690	2040	9,52
Природный газ	35380–35800	0,72–0,75	4,9–15,4	560–800	2000–2050	9,45–9,55
Отходящие газы производства техуглерода	1900–2700	1,02–1,08	47–81 (содержание кислорода в смеси от 4 до 11%)	600–750	950–1100	0,45–0,55
Оксид углерода CO	12640	1,25	12,5–74,2	610–658	2370	2,381
Водород H_2	10790	0,089	4,0–74,2	530–590	2230	2,381
Сероводород H_2S	23844	1,536	4,3–45,5	290–487	2530	7,14

2.2. Основы теории горения газов. Горение — это химическая реакция соединения горючих компонентов топлива с кислородом воздуха, сопровождающееся выделением тепла.

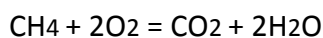
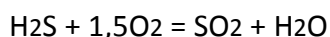
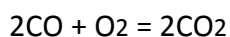
Горючими составляющими природного газа являются углеводороды, представляющие собой смесь простых газов — метана, этана, пропана, бутана и в незначительных количествах других углеводородных газов. Горение метана, составляющего до 98% объёма природного газа, происходит по реакции: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Приведём также реакции горения некоторых других компонентов природного газа: — этана, пропана, бутана, этилена:



При сжигании газов в качестве окислителя используется воздух, имеющий в своём составе различные компоненты. Для упрощения расчётов принимается, что воздух состоит из 21% кислорода и 79% азота.

В отходящих газах содержится только четыре горючих компонента — окись углерода, водород, а также в незначительных количествах сероводород и метан, реакции горения которых выражаются следующими уравнениями:



Когда количество кислорода в воздухе, подаваемом для сжигания газов, строго соответствует приведённым реакциям горения, такое количество воздуха называется теоретически необходимым, а соотношение воздух:газ — *стехиометрическим*.

Для метана это соотношение составляет $9,524 \frac{\text{нм}^3 \text{ воздуха}}{\text{нм}^3 \text{ газа}}$, а для природного газа Тюменских месторождений — $9,45 - 9,55 \frac{\text{нм}^3}{\text{нм}^3}$ в зависимости от состава газов.

При сжигании отходящих газов производства техуглерода теоретически необходимое количество воздуха находится в пределах 0,45 – 0,55 в зависимости от содержания в них основных горючих компонентов CO и H₂ и влагосодержания отходящих газов.

Для природного газа Тюменских месторождений теоретически необходимое количество воздуха для его сжигания принимают равным $9,5 \frac{\text{нм}^3}{\text{нм}^3}$. При этом соотношении достигается максимальная температура горения газов, так как не требуется затрачивать дополнительное тепло на нагрев избыточного количества воздуха. Однако на практике сжигание газа всегда проводят с некоторым избытком воздуха. Опыт показывает, что если при сжигании газов подавать теоретически необходимое количество воздуха, то в продуктах сгорания будет содержаться некоторое количество свободного кислорода и не полностью сгоревших газов. Это объясняется недостаточным перемешиванием молекул газа с моле-

кулами кислорода воздуха. Для гарантированного обеспечения доступа кислорода ко всем молекулам газа и требуется некоторый избыток воздуха.

Отношение количества воздуха, фактически используемого для сжигания газа, к его теоретически необходимому количеству называется коэффициентом избытка воздуха (α).

Для обеспечения полного сжигания природного газа с холодным воздухом коэффициент избытка воздуха принимается в пределах $\alpha = 1,05 - 1,1$.

В камерах горения реакторов для получения технического углерода коэффициент избытка воздуха (α) обычно составляет 1,2 – 1,6 в зависимости от температуры подогрева воздуха и вида применяемых огнеупоров. При меньшем избытке воздуха развивается более высокая температура, превышающая температурный предел стойкости большинства применяемых огнеупоров. Между соотношением воздух:газ, применяемым на практике и коэффициентом избытка воздуха (α) имеется следующая зависимость:

$$\alpha = \frac{\text{соотношение воздух:газ}}{\text{теоретически необходимое количество воздуха}}$$

Так, если при сжигании природного газа в камере горения реактора соотношение воздух:газ поддерживается равным $13,3 \text{ нм}^3 / \text{нм}^3$, то коэффициент избытка воздуха составит:

$$\alpha = \frac{13,3 \text{ нм}^3}{9,5 \text{ нм}^3} = 1,4.$$

2.3. Расчёты процессов горения газов

Для рационального использования газов в тепловых агрегатах нужно знать следующие их характеристики, определяемые расчётным путём:

- теплоту сгорания газов;
- объём воздуха, необходимого для сжигания газов;
- Температуры горения газов;
- объём продуктов сгорания газов.

2.3.1. Определение теплоты сгорания газов.

Для определения теплоты сгорания газов обычно используют формулу (2.1.) с учётом наличия различных компонентов, которые содержатся в том или ином газе. Для определения теплоты сгорания газов природных месторождений используют формулу (2.2.), для определения теплоты сгорания отходящих газов применяют формулу (2.3).

Теплоты сгорания относят к сухому газу, если задан состав сухого газа, или к рабочему (влажному) газу, если известен состав влажного газа.

Пример 2.1.

Природный газ по результатам газового анализа имеет следующий состав, % об: метан – 97,915%, этан – 0,466%, пропан – 0,244%, бутан – 0,11%, пентан – 0,011%, углекислый газ – 0,028%, кислород – 0,013%, азот – 1,213%.

Теплоту сгорания определяем по формуле (2.2.):

$$Q_H = 0,358CH_4 + 0,636C_2H_6 + 0,910C_3H_8 + 1,186C_4H_{10} + 1,461C_5H_{12} = 0,358 \cdot 97,915 + 0,636 \cdot 0,466 + 0,910 \cdot 0,244 + 1,186 \cdot 0,11 + 1,461 \cdot 0,011 = \mathbf{35,718 \text{ МДж/нм}^3 (35718 \text{ кДж/нм}^3)}.$$

Пример 2.2.

Состав отходящих газов производства техуглерода по данным газового анализа : CO_2 – 3,0 %; CO – 14%; H_2 – 12%; O_2 – 1,0%; H_2S – 0,2%; CH_4 – 0,1%; N_2 - 69,7%. Влагосодержание газов составляет $d = 302 \text{ г/м}^3$.

Теплоту сгорания сухих отходящих газов определим по формуле (2.3.):

$$Q_H = 0,126CO + 0,108H_2 + 0,238H_2S + 0,385CH_4 = 0,126 \cdot 14 + 0,108 \cdot 12 + 0,238 \cdot 0,2 + 0,385 \cdot 0,1 = 1,764 + 1,296 + 0,0476 + 0,0358 = \mathbf{3,143 \text{ МДж/м}^3}.$$

Объём влажных газов связан с объёмом сухих газов формулой: $V_{в.г.} = V_{с.г.} \cdot (1 + d/0,805)$, где d – влагосодержание газа кг/нм^3 , 0,805 – плотность паров воды, кг/нм^3 . При влагосодержании газов 302 г/нм^3 ($0,302 \text{ кг/нм}^3$) объём влажного газа составит:

$V_{в.г.} = V_{с.г.} \cdot (1 + 0,302/0,805) = 1,375V_{с.г.}$. Отсюда теплота сгорания влажных (рабочих) отходящих газов составит: $3,143/1,375 = \mathbf{2,286 \text{ МДж/нм}^3 \text{ сгорания}}$.

2.3.2. Определение необходимого объёма воздуха для сжигания и объёма продуктов сгорания.

Количество воздуха, необходимое для сжигания газов, и объёмы продуктов сгорания определяют из уравнений реакций горения, устанавливающих количественные соотношения между горючими составляющими газа и кислородом воздуха.

Теоретический объём кислорода, необходимого для сжигания 1 м^3 технического газа находят из выражения:

$$V_{O_2} = [0,5(CO + H_2) + 2CH_4 + 3C_2H_4 + 3,5C_2H_6 + 5C_3H_8 + 6,5C_4H_{10} + 1,5H_2S - O_2] \times \frac{1}{100} \text{ нм}^3/\text{нм}^3.$$

Учитывая, что в воздухе содержится 21% кислорода, теоретически необходимый объём воздуха для сжигания газа составит:

$$V_{0.в.} = V_{O_2} \times \frac{100}{21} \text{ или } V_{0.в.} = V_{O_2} \times 4,762 \text{ нм}^3/\text{нм}^3.$$

Таким образом, теоретический объём воздуха для сжигания 1 нм^3 природного газа составит:

$$V_{0в} = (2CH_4 + 3C_2H_4 + 3,5C_2H_6 + 5C_3H_8 + 6,5C_4H_{10} + 1,5H_2S - O_2) \cdot 1/21 \text{ нм}^3/\text{нм}^3.$$

Теоретический объём воздуха, необходимый для сжигания 1м³ сухих отходящих газов усреднённого состава (пример 2.2.) определяем исходя из приведённого уравнения:

$$V_{0.воз.} = [0,5 (CO+H_2)+2CH_4+1,5H_2S-O_2] \cdot 1/21 = (7+6+0,2+0,3-1,0) \cdot 1/21 = 0,595 \text{ нм}^3/\text{нм}^3 \text{ сг.}$$

Действительный объём воздуха, используемого для сжигания, с учётом коэффициента избытка воздуха определяется из следующего соотношения: $V_v = \alpha \cdot V_{0.в.}, \frac{\text{нм}^3}{\text{нм}^3}$

Объём продуктов полного сгорания газов нм³/нм³ газа определяют из следующих выражений:

$$V_{CO_2} = 0,01(CO + CO_2 + CH_4 + 2C_2H_4 + 3C_3H_8 + C_4H_{10});$$

$$V_{N_2} = 0,01(N_2 + 79\alpha V_{0.в.});$$

$$V_{O_2} = 0,21(\alpha - 1)V_{0.в.};$$

$$V_{H_2O} = 0,01[H_2 + 2CH_4 + 2C_2H_4 + 3C_2H_6 + 4C_3H_8 + 5C_4H_{10} + 0,124 \times (d_r + \alpha V_{0.в.} d_v)], \text{ где } d_r \text{ и } d_v \text{ — содержание влаги соответственно в газе и воздухе, г/нм}^3 \text{ сухого газа.}$$

Содержание влаги в природном газе указывается в паспорте качества на природный газ (обычно влага отсутствует). Содержание влаги в отходящих газах определяют расчётным методом. Содержание влаги в воздухе определяют по таблицам атмосферного воздуха.

Действительный объём сухих продуктов сгорания составит:

$$V_{с.г.} = V_{CO_2} + V_{N_2} + V_{O_2}$$

Действительный объём влажных продуктов сгорания составит:

$$V_{в.г.} = V_{с.г.} + V_{H_2O}$$

Используя эти формулы можно произвести необходимые расчёты, как для природного газа, так и для отходящих газов.

В таблице 2.3. приведены расчётные данные об объёме продуктов сгорания и составе продуктов сгорания природного газа при различных коэффициентах избытка воздуха. По соотношению воздух:газ можно легко определить также расход воздуха для сжигания природного газа.

Эти данные можно использовать в практической работе, так как природные газы различных месторождений не сильно отличаются по составу.

Что касается объёмов продуктов сгорания отходящих газов, то в каждом конкретном случае эти объёмы нужно рассчитывать отдельно в зависимости от составов газов и их влагосодержания.

Табл. 2.3.

**Характеристика
горения природного газа с различным коэффициентом избытка воздуха**

Коэффициент избытка воздуха, α	Соотношение воздух:газ, $\text{нм}^3/\text{нм}^3$	Объем продуктов сгорания, $\text{нм}^3/\text{нм}^3$ газа	Состав продуктов сгорания, % аб.		
			CO_2	O_2	N_2
1	2	3	5	6	7
1,0	9,5	10,47	11,8	—	88,2
1,2	11,4	12,37	9,6	3,8	86,6
1,3	12,35	13,32	8,8	5,3	85,9
1,4	13,3	14,27	8,1	6,5	85,4
1,5	14,25	15,22	7,5	7,6	84,9
1,6	15,2	16,17	7,0	8,5	84,5
1,7	16,15	17,12	6,6	9,2	84,2
1,8	17,1	18,07	6,2	9,9	83,9
1,9	18,05	19,02	5,8	10,5	83,7

2.3.3. Определение температуры горения газов

Температурой горения называется температура раскалённых продуктов сгорания. Она является одной из основных характеристик горючих газов, а также любого вида топлива.

Источником энергии, идущей на нагрев продуктов сгорания, является теплота сгорания газа и физическая теплота, вносимая газом и окислителем (на 1нм^3 газа).

В зависимости от условий сжигания газа в настоящее время различают максимальную (адиабатическую) температуру горения, называемую ещё жаропроизводительностью, а также калориметрическую и теоретическую температуры горения.

Жаропроизводительность $T_{ж}$ — максимальная температура продуктов полного сгорания газа в адиабатических условиях с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,0$ и при температуре газа и воздуха равной 0°C . Формула для определения жаропроизводительности принимает следующий вид:

$T_{ж} = Q_n / (V_{пс} \cdot C_p)$. (2.4.), где Q_n — теплота сгорания газа; $V_{пс}$ — Объем продуктов сгорания газа; C_p — средневзвешенная объёмная теплоёмкость продуктов сгорания газа.

$T_{ж}$ — величина, определяемая расчётным методом с учётом отсутствия теплообмена с окружающей средой (т.е. в адиабатных условиях). Эта температура является важной характеристикой топлива. Сравнение различных видов топлива по их способности создавать высокие температуры при горении становится возможным при сравнении величин жаропроизводительности ($T_{ж}$) этих топлив.

Таким образом, жаропроизводительность (термин введён Менделеевым) является второй по значению энергетической характеристикой (после теплоты сгорания), от которой зависит оценка эффективности топлива как энергоносителя.

Жаропроизводительность, °С. в сухом воздухе некоторых простых газов: водород – 2235, оксид углерода – 2370, метан – 2043, пентан – 2119, ацетилен – 2620.

Жаропроизводительность, °С. в сухом воздухе некоторых сложных газов усреднённого состава: природный газ различных месторождений — 2040, сжиженный (50% C_3H_8 + 50% C_4H_{10}) – 2115, коксовый – 2120, генераторный из тощих углей – 1670, доменный – 1470 /12/. Жаропроизводительность отходящих газов производства техуглерода усреднённого состава составляет только 1076°С. /14/.

Калориметрическая температура горения, $T_{\text{кал}}$ — температура, определяемая с учётом фактической начальной температуры газов и воздуха и с учётом коэффициента избытка воздуха. Она отличается от жаропроизводительности тем, что температура газа и воздуха, а также коэффициент избытка воздуха (α) принимаются по их действительным значениям. Определяется $T_{\text{кал}}$ для газа по формуле:

$T_{\text{кал}} = (Q_n + q_{\text{физ.}}) / (\sum V \cdot C_p)$ (2.5.), где $q_{\text{физ.}}$ – теплосодержание (физическая теплота газа и воздуха), кДж/м³. В развёрнутом виде эта формула будет выглядеть так:

$T_{\text{кал}} = (Q_n + 1,0 \cdot C_{\text{сг}} \cdot t_{\text{г}} + \alpha \cdot V_{\text{в}} \cdot C_{\text{в}} \cdot t_{\text{в}}) / (\sum V_{\text{п.сг.}} \cdot C_{\text{п.сг.}} + V_{\text{в.изб.}} \cdot C_{\text{в}})$, где $V_{\text{в.изб.}} = (\alpha - 1) \cdot V_{\text{в}} \cdot C_{\text{в}}$. Объём сухих газов в формуле указан равным единице (1,0), так как расчёт проводится на 1м³ сухого газа.

$T_{\text{кал}}$ природного газа, подаваемого в камеры горения реакторов, будет отличаться от величины его жаропроизводительности за счёт подачи в камеру горения нагретого до 650 – 820°С. воздуха с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,4 - 1,6$.

$T_{\text{кал}}$ отходящих газов производства техуглерода будет отличаться от величины жаропроизводительности в связи с учётом тепла отходящих газов производства, поступающих в топку с температурой 170 – 210°С., тепла нагретого до 300 – 450°С. воздуха и учётом коэффициента избытка воздуха.

Теоретическая температура горения определяется также в условиях адиабатического сжигания газов, то-есть при отсутствии теплообмена с окружающей средой, но с учётом теплосодержания свежей горючей смеси, реакций диссоциации молекул CO_2 и H_2O и учётом потерь тепла от физической и химической неполноты сгорания.

Это относится, прежде всего, к сжиганию природного газа. Что касается сжигания отходящих газов производства, то необходимо отметить, что отходящие газы производства техуглерода сжигаются при температуре ниже 1600°С., поэтому диссоциация молекул CO_2 и H_2O не происходит, а потери тепла от физической и химической неполноты сгорания незначительны и в расчётах обычно не учитываются. Таким образом, при характеристике отходящих газов производства техуглерода теоретическая температура горения не учиты-

вается, так как её значение почти не отличается от величины калориметрической температуры (**Ткал**).

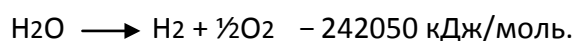
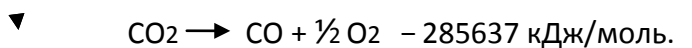
На Рис. 2.1. представлены расчётные значения зависимости калориметрической температуры горения природного газа от коэффициента избытка воздуха и температуры воздуха /11/. Формула для расчёта калориметрической температуры приводится во многих литературных источниках, например, /11/, /13/, /14/.

Рис. 2.1.



Этим графиком можно пользоваться только при температуре продуктов сгорания газа до 1600°C., при более высоких температурах значительно увеличиваются затраты тепла на диссоциацию CO₂ и H₂O. Так при температуре 1600°C. степень диссоциации CO₂ составляет 0,8% и её можно не учитывать, то при температуре 2000°C. она возрастает до 11,8%. Степень диссоциации водяного пара при 1600°C. составляет 0,6%, а при 2000°C. – 4,3%.

В камерах горения реакторов температура продуктов сгорания газа составляет 1800 – 2000°C. и более. Поэтому потери тепла от диссоциации газов при этих температурах необходимо учитывать. Это и учитывается при расчёте теоретической температуры горения топлива. Образовавшиеся при сгорании природного газа диоксид углерода и водяные пары при температурах более 1600°C. частично разлагаются (диссоциируют)



Эти реакции идут с поглощением тепла и чем выше температура газов, тем выше степень диссоциации молекул CO_2 и H_2O . Поэтому теоретическая температура горения топлива при температуре более 1600°C . всегда ниже калориметрической, и чем выше температура горения, тем выше эта разница. Так, расчётная жаропроизводительность метана при $\alpha = 1$ составляет 2039°C ., а теоретическая температура его горения, рассчитанная при тех же условиях с учётом затрат тепла на диссоциацию молекул CO_2 и H_2O , составляет 1860°C .

Расчётную теоретическую температуру горения природного газа можно определить по диаграмме, изображённой на Рис. 2.2., взятой из источника /2/.

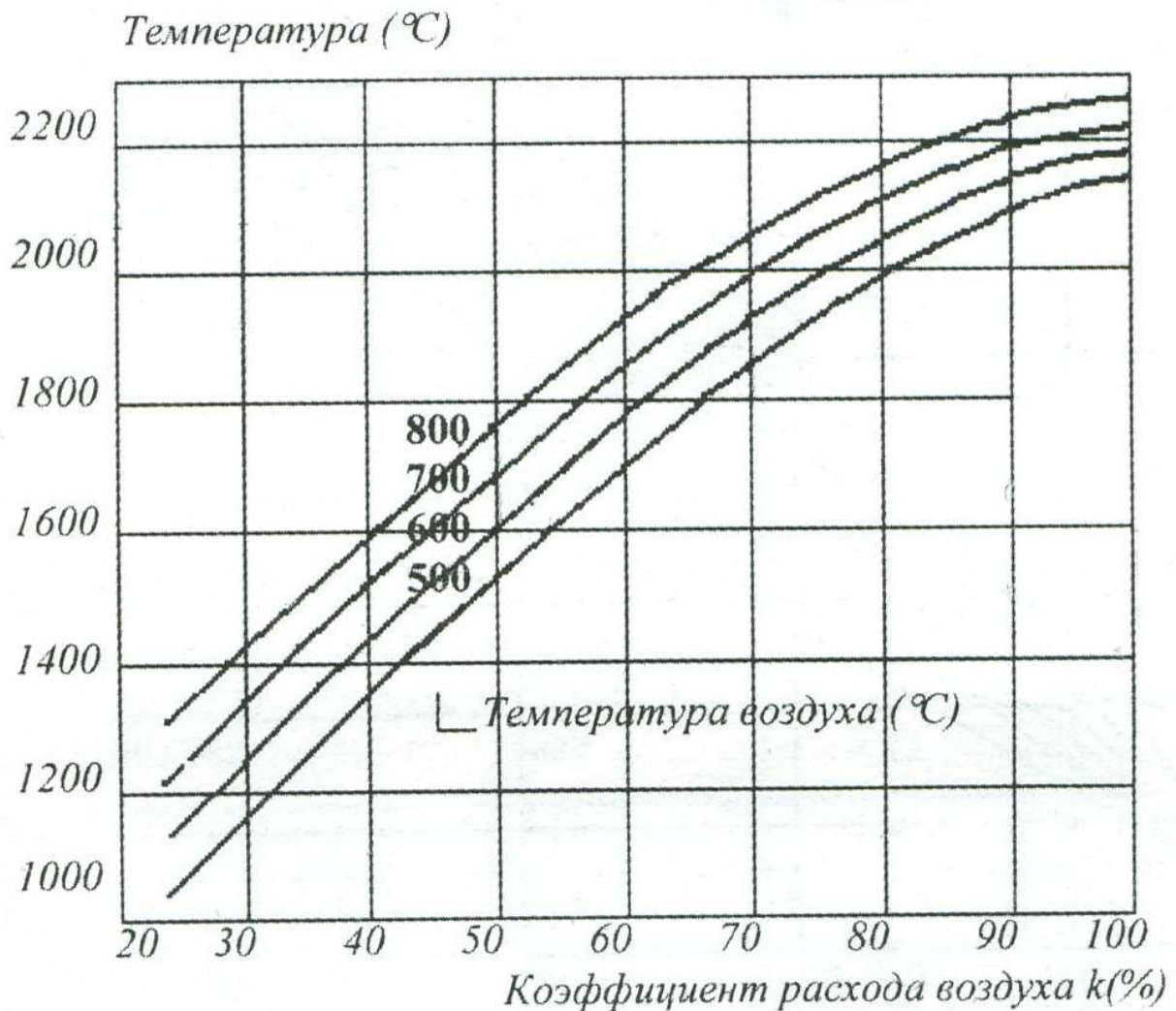


Рис. 2.2.

По этой диаграмме теоретическая температура горения природного газа при различных температурах подогрева воздуха определяется через коэффициент потребления кислорода воздуха, подаваемого на горение, и выраженного в %. Понятно, что если подаётся теоретически необходимое количество воздуха для полного сжигания газа ($\alpha = 1$), то кислород воздуха используется полностью, и коэффициент потребления кислорода воздуха k будет равен 100%. При коэффициенте избытка воздуха ($\alpha > 1$) кислород воздуха не будет

использован полностью, и чем больше коэффициент избытка воздуха, тем меньше коэффициент k . Коэффициент потребления воздуха (k) связан с коэффициентом избытка воздуха (α) следующим соотношением: $k = \frac{100}{\alpha} \%$.

Определив по этой формуле коэффициент k , по графику находят теоретическую температуру горения.

Пример 2.3.

Определить теоретическую температуру горения природного газа в камере горения реактора при соотношении воздух:газ 13,5 и температуре подогрева воздуха 800°C.

Коэффициент избытка воздуха составит: $\alpha = \frac{13,5}{9,5} = 1,42$

Определим коэффициент потребления кислорода воздуха: $k = \frac{100}{\alpha} = \frac{100}{1,42} = 70,4$

По графику (Рис.2.2.) определяем теоретическую температуру горения газа, которая составит 2040°C.

Следует отметить, что имеется много литературы, содержащей расчёты процессов горения природного газа, в которых определена его жаропроизводительность, калориметрическая и теоретическая температуры горения. Что касается отходящих газов производства техуглерода, то такие расчёты изложены только в источнике /14/, изданном в 2017-ом году. В этой книге использованию химического тепла отходящих газов посвящена отдельная глава, в которой содержатся расчёты процессов горения отходящих газов в паровых котлах, печах дожигания отходящих газов, топках камер обогрева сушильных барабанов. Здесь приводится только расчёт жаропроизводительности отходящих газов усреднённого состава.

Определение жаропроизводительности отходящих газов.

Состав отходящих газов, теплоту их сгорания и $V_{0.воз.}$ примем по примеру 2.2.:

CO_2 – 3,0%; CO – 14% H_2 – 12%; O_2 – 1,0%; H_2S – 0,2%; CH_4 – 0,1%; N_2 – 69,7%.
 $Q_H = 3143 \text{ МДж/м}^3$, $V_{0.воз.} = 0,595 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ с.г.}$

Сначала для определения жаропроизводительности необходимо определить объём продуктов сгорания газов при коэффициенте избытка воздуха 1,0. Объём продуктов сгорания при $\alpha = 1,0$ составит:

$$— V_{CO_2} = 0,01(CO + CO_2 + CH_4) = 14 + 3 + 0,1 = \underline{0,171 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ с.г.}}$$

$$— V_{SO_2} = 0,01 H_2S = 0,01 \cdot 0,2 = \underline{0,002 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ с.г.}}$$

$$— V_{N_2} = 0,79 V_{0.в} + 0,01 V \cdot N_2 = 0,79 \cdot 0,595 + 0,01 \cdot 69,7 = 0,47 + 0,697 = \underline{1,167 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ с.г.}}$$

$$\begin{aligned} - V_{H_2O} &= 0,01[H_2 + 2CH_4 + H_2S + 0,124 \cdot (d_r + \alpha V_{O_2} \cdot d_B)] = 0,01[12 + 0,2 + 0,2 + 0,124 \cdot (302 + 1,0 \cdot 0,595 \cdot 15)] = \\ &= 0,01[12 + 0,2 + 0,2 + 0,124 \cdot (310,93)] = 0,01 \cdot [12,4 + 0,124 \cdot 310,93] = 0,01[12,4 + 38,55] = \\ &= 0,5095 \text{ нм}^3/\text{нм}^3 \text{ с.г.} \end{aligned}$$

Полный объём продуктов сгорания отходящих газов составит: $0,171 + 0,002 + 1,167 + 0,5095 = 1,85 \text{ нм}^3/\text{нм}^3 \text{ с.г.}$

Для определения жаропроизводительности отходящих газов сравнивают теплосодержания продуктов сгорания при разных температурах с теплотой сгорания отходящих газов. Обычно достаточно подсчёта величин теплосодержаний при двух температурах. Теплосодержание продуктов сгорания определяют по формуле: $Q_{пс} = V_{пс} \cdot C_p \cdot T_r$,

где $V_{пс}$ – объём продуктов сгорания; C_p – средневзвешенная теплоёмкость продуктов сгорания при температуре горения; T_r – температура горения.

Сначала задаются примерной величиной жаропроизводительности T_1 отходящих газов и определяют теплосодержание продуктов сгорания при этой температуре. Если теплосодержание будет ниже рассчитанной теплоты сгорания Q_n , то задаются температурой на 100°C . выше и повторяют расчёт. Если же величина теплосодержания будет выше Q_n , то повторяют расчёт при температуре на 100°C . ниже T_1 . Для расчётов все данные имеются, теплоёмкости газов берём из таблицы 2.1.

Примем $T_1 = 1000^\circ\text{C}$. и определим теплосодержание продуктов сгорания Q_1 при этой температуре:

$$Q_1 = T_1 \cdot (V_{CO_2} \cdot C_{CO_2} + V_{N_2} \cdot C_{N_2} + V_{H_2O} \cdot C_{H_2O}) = 1000 \cdot (1,71 \cdot 2,2210 + 1,167 \cdot 1,3965 + 0,5095 \cdot 1,7283) =$$

$= 1000 \cdot (0,38 + 1,631 + 0,88) = 1000 \cdot 2,2895 = 2895 \text{ кДж/нм}^3$ или $2,895 \text{ МДж/нм}^3$. Поскольку эта величина ниже Q_n ($3,143 \text{ МДж/нм}^3$), следовательно жаропроизводительность отходящих газов будет выше 1000°C . Задаёмся температурой 1100°C . и повторяем расчёт теплосодержания:

$$\begin{aligned} Q_2 &= T_2 \cdot (V_{CO_2} \cdot C_{CO_2} + V_{N_2} \cdot C_{N_2} + V_{H_2O} \cdot C_{H_2O}) = 1100 \cdot (0,171 \cdot 2,2525 + 1,167 \cdot 1,4087 + 0,5095 \cdot 1,7556) = \\ &= 1100 \cdot (0,38518 + 1,645 + 0,8945) = 1100 \cdot 2,9285 = 3221,46 \text{ кДж/нм}^3 \text{ или } 3,22146 \text{ МДж/нм}^3. \end{aligned}$$

Полученная величина выше теплоты сгорания отходящих газов (Q_n). Следовательно, жаропроизводительность отходящих газов будет находиться между температурами 1000 и 1100°C ., поэтому определяем её из соотношения:

$$\begin{aligned} T_{ж} &= T_1 + (T_2 - T_1) \cdot (Q_n - Q_1) / (Q_2 - Q_1) = 1000 + (1100 - 1000) \cdot (3,143 - 2,895) / (3,221 - 2,895) = 1000 + 100 \cdot 0,76 \\ &= 1076^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Таким образом, жаропроизводительность отходящих газов производства техур-
лерида усреднённого состава равна **1076°C**.

Действительная температура продуктов сгорания газов T_d — температура, которая достигается в реальных условиях сжигания газа. Эта температура всегда будет ниже теоретической, так как она зависит от потерь тепла в окружающую среду и от химического недожога топлива, связанного с неполным смешением газа и воздуха в горелках.

Следует отметить, что в камерах горения реакторов потери тепла в окружающую среду составляют не более 1,5%, поэтому действительная температура в камере горения реактора близка к теоретической. Из-за потерь тепла в окружающую среду действительная температура в камерах горения реакторов будет ниже теоретической на 25 - 30°C. Более существенное влияние на разницу между теоретической температурой горения и действительной температурой в камере горения реактора может оказать химический недожог, то-есть неполное сжигание газа, о чём подробно будет сказано далее. Нужно только ясно представлять, что даже при содержании в продуктах сгорания газа 1,0% окиси углерода потери тепла составят 3 – 5%.

Если при правильной эксплуатации горелок реактора потери тепла в камере горения реактора составляют 1,0 - 1,5%, то в топке камеры обогрева сушильного барабана они достигают 5-ти процентов. Действительная температура горения отходящих газов определяется с учётом пирометрического коэффициента по формуле: $T_{\text{действ}} = \pi_{\text{пир}} \cdot T_{\text{кал}} / 12$ /. Для топочных камер пирометрический коэффициент составляет $\pi = 0,95 / 12$ /. Поэтому действительная температура в топке камеры обогрева, рассчитанная в источнике/14/, составит: $0,95 \times 1200^\circ\text{C} = 1140^\circ\text{C}$., где 1200°C . это расчётная калориметрическая температура продуктов сгорания отходящих газов в топке камеры обогрева сушильного барабана.

2.4. Измерение температуры продуктов сгорания газов

В камере горения реактора необходимо поддерживать температуру близкую к допустимой температуре применения огнеупоров, что обуславливается необходимостью получения максимально возможного выхода техуглерода из сырья, оказывающего определяющее влияние на технико-экономические показатели процесса получения техуглерода. С другой стороны нельзя допускать превышения температуры в зоне горения реактора более 1870°C .— температуры, при которой корундовые огнеупоры, применяемые на большинстве отечественных заводов техуглерода, начинают разрушаться /14/. Это не касается только реакторов Омского завода технического углерода, выпускающих протекторные марки техуглерода, на которых в камерах горения применяются циркониевые огнеупоры. Циркониевые огнеупоры гарантированно выдерживают температуру до 2100°C ., однако и на таких реакторах требуется обеспечить точность измерения температуры в камере горения реактора.

Наиболее точным и общепринятым методом измерения температуры продуктов сгорания газов является метод её измерения посредством термоэлемента (термопары). Этот метод измерения очень широко используется в промышленности технического углерода. Однако использование термопар возможно только при температурах до 1600°C . При более высоких температурах термопары быстро выходят из строя, как сам спай, так и защитный чехол. Поэтому для постоянного измерения температуры газов, имеющих температуру выше 1600°C ., применяются пирометры.

Измерение температуры пирометрами основано на определении количества излучаемой энергии объектом, нагретым до высокой температуры. Этот метод измерения температуры называют радиационной пирометрией. Приборы, реализующие этот метод, подразделяются на оптические пирометры, то есть, приборы в которых яркость горячего предмета визуально сравнивается с яркостью стандартного источника света и радиационные пирометры, которые измеряют количество энергии, излучаемой с единицы поверхности в относительно широком диапазоне волн. Оптические пирометры применяются только для периодических измерений температуры, так как ими управляет человек. Для постоянного измерения температуры в зонах горения и зонах реакции реакторов для получения технического углерода применяются радиационные пирометры.

Радиационный пирометр регистрирует радиационную температуру, которая меньше действительной (истинной) температуры объекта. Истинная температура связана с радиационной температурой соотношением:

$$T_{\text{ист.}} = \frac{T_p}{\sqrt[4]{\varepsilon}} \geq T_p, \text{ где}$$

ε — интегральная степень черноты тела.

Степень черноты $\varepsilon = 1$ только для абсолютно чёрного тела, к таким телам приближаются техуглерод, платиновая чернь, чёрный бархат. Применяемые огнеупоры, являющиеся объектом для измерения температуры в камере горения реактора, имеют степень черноты $\varepsilon < 1$ и поэтому истинная температура всегда выше радиационной. Исходя из степени черноты огнеупоров и регламентирована радиационная температура в камере горения реактора.

Большое значение для определения действительной (истинной) температуры в камере горения реактора имеет и точность измерения самой радиационной температуры. Здесь имеет значение и расстояние от телескопа до объекта измерения, и диаметр визирного канала пирометра и точность визирования телескопа. Необходима также периодическая проверка телескопа. При обслуживании реакторов, прежде всего, нужно контролировать состояние визирных каналов пирометра. Каналы пирометров должны быть чистыми. Не допускается эксплуатация реактора, если часть визирного канала пирометра перекрыта.

Радиационная температура зависит от соотношения воздух:газ. Понижение этого соотношения указывает на искажение показаний пирометра, например, в связи с частичным перекрытием визирного канала или загрязнением стекла телескопа пирометра. В этом случае в камере горения создаётся более высокая температура, чем та, которая фиксируется приборами. Это может привести к оплавлению корундовых огнеупоров и нарушению ведения технологического режима при применении в камерах горения циркониевых огнеупоров.

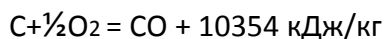
Учитывая необходимость точного измерения температуры в зоне горения реактора, Омским ЗТУ проводятся в течение длительного времени периодические измерения этого параметра переносными пирометрами, в основном, оптическим пирометром.

2.5. Сжигание газов в тепловых агрегатах.

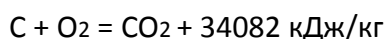
Процесс сжигания газов условно подразделяют на три стадии:

- Перемешивание газа с воздухом;
- Подогрев газозвушной смеси до температуры воспламенения;
- Протекание процесса горения.

Сам процесс горения, то есть химическая реакция взаимодействия горючих элементов топлива с кислородом воздуха, протекает почти мгновенно. Интенсивность сжигания газа определяет самая медленная его стадия – процесс смешения газа с воздухом. Образование смеси газа с воздухом осуществляется в горелках. Если смесеобразование в горелке не закончено, то в камере горения одновременно происходят процессы окисления и смесеобразования. Это может привести к химическому недожогу топлива, так как для полного завершения процесса горения потребуется значительное время, а объём камеры горения ограничен. Сущность химического недожога заключается в том, что в процессе горения не весь углерод окисляется до CO_2 , часть его в результате недостатка кислорода в отдельных зонах недостаточно перемешанной газозвушной смеси образует окись углерода (оксид углерода) CO :



При полном сгорании углерода топлива тепловой эффект реакции горения выше более чем в три раза:



Этим и объясняются большие потери тепла при химическом недожоге топлива. То же самое будет происходить при коэффициенте избытка воздуха $\alpha < 1$ из-за недостатка кислорода в газозвушной смеси. Для обеспечения полного сжигания газа коэффициент избытка воздуха должен быть > 1 .

Неполное сжигание газа приводит к большим потерям тепла. Даже при наличии в продуктах сгорания только 1% окиси углерода потери тепла составляют 3 – 5%.

Обеспечение хорошего смешения газа с воздухом при некотором избытке воздуха от теоретически необходимого является важнейшим условием полного сжигания газов.

Нагрев газозвушной смеси до температуры воспламенения производится как за счёт применения постороннего источника огня (запальника), так и за счёт контакта с раскалённой поверхностью огнеупорного туннеля горелки. Значительно сокращается время на

достижение температуры воспламенения газозвушной смеси при предварительном подогреве воздуха, подаваемого для сжигания газа. Поэтому на Омском ЗТУ воздух, подаваемый в топки и горелки камер обогрева сушильных барабанов, нагревается до 350 – 400°С. за счёт тепла дымовых газов, удаляемых из камер обогрева сушильных барабанов. Воздух, подаваемый в камеры горения реакторов, нагревается за счёт физического тепла углеродогазовой смеси, выходящей из реактора, до 750 – 820°С., то есть, газозвушная смесь доводится до температуры воспламенения непосредственно в горелках реакторов за счёт высокотемпературного нагрева воздуха. Подогрев воздуха также способствует более быстрому смешению газа с воздухом, так как в процессе смешения помимо кинетической участвует ещё и тепловая энергия.

2.5.1. Газовые горелки

Газовые горелки принято подразделять по нескольким признакам: по давлению, по способу подачи воздуха, по характеру смесеобразования и.т.д. Важнейшим из этих признаков является способ образования газозвушной смеси, так как от него зависит время и полнота сжигания газа.

По давлению горелки подразделяются на горелки низкого давления – до 5кПа (500мм вод.ст. или 500 кг/м²), среднего давления — 10 – 300кПа (0,1 – 3,0кг/см²) и высокого давления — свыше 300кПа (>3,0 кг/см²).

Давление газов (в том числе и воздуха) по международной системе единиц измеряется в паскалях (Па). Так как паскаль характеризует очень низкое давление, для характеристики реального давления используют кратные единицы – килопаскаль (кПа) и мегапаскаль (МПа).

Паскаль – условное обозначение единицы измерения давления н/м²(ньютон на метр квадратный).

Однако до сих пор применяются старые единицы измерения давления кг/м² и кроме того они содержатся в технической литературе прежних лет не потерявшей своего значения.

1кг/м² = 9,81н/м² (Па), то есть, с достаточной для практических целей точностью можно считать, что 1Па равен 0,1кг/м² или 0,1мм.вод.ст. Соответственно 1кПа = 100мм.вод.ст. Один мегапаскаль (МПа) равен 10кг/см².

В реакторах применяются горелки среднего давления 0,1 – 0,3 МПа (или от 1 до 3 кг/см²). В камерах обогрева сушильных барабанов применяются горелки низкого давле

На Рис.2.3. показана горелка ГНП, применяемая в камерах обогрева сушильных барабанов.

Эти горелки имеют несколько типоразмеров. В промышленности техуглерода применяются горелки ГНП – 4, ГНП – 5, и ГНП – 6 (ГНП – горелка низкого давления для природ-

ного газа). Эти горелки разработаны институтом «Теплопроект» и длительное время (с 50-х годов прошлого столетия) используются во многих отраслях промышленности. По характеру смесеобразования это горелка полного предварительного смешения.

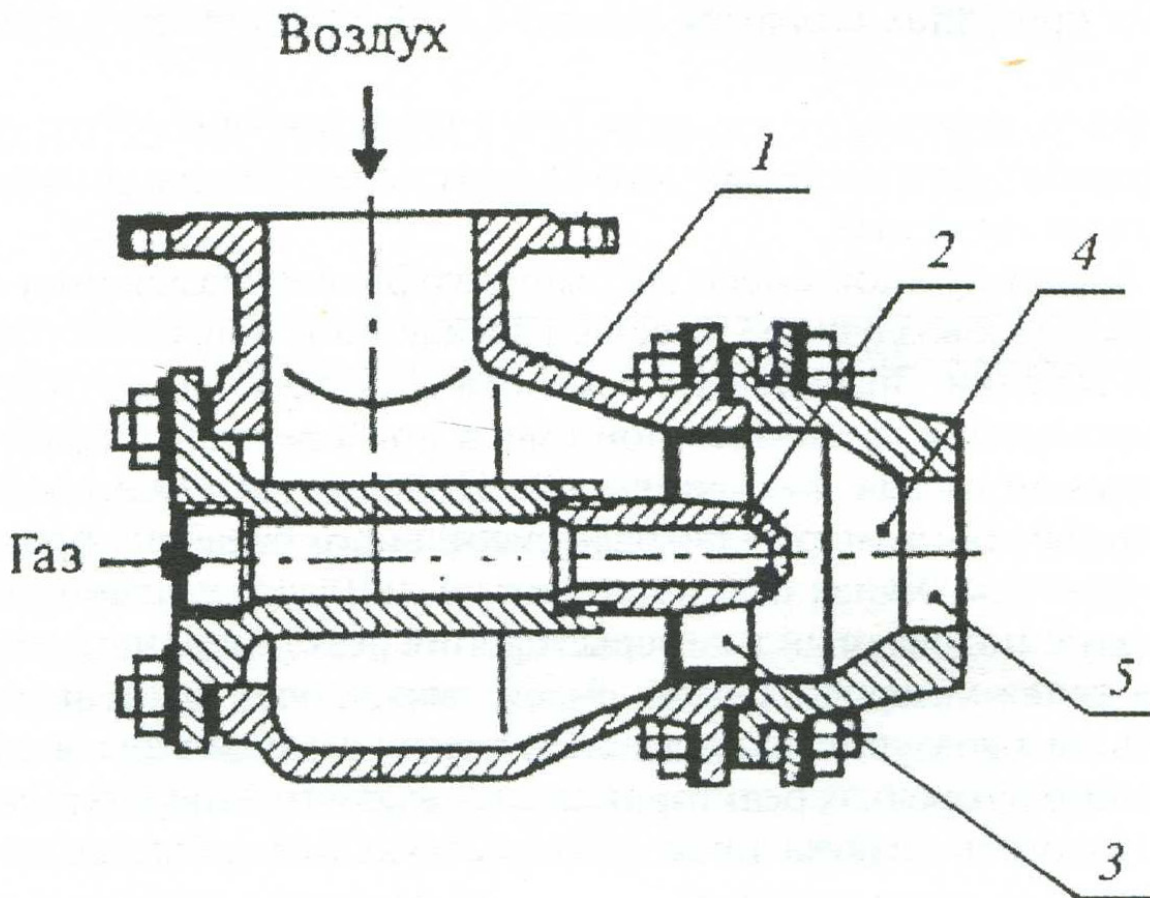
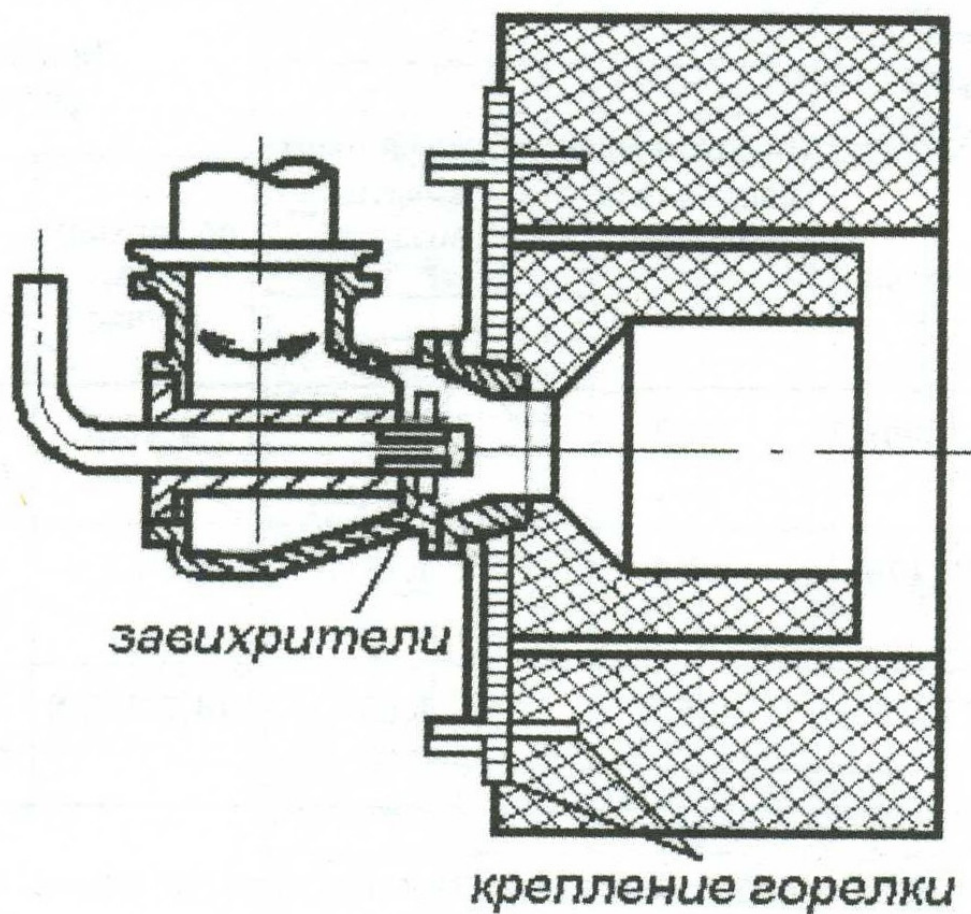


Рис. 2.3.

- | | |
|--|---------------------|
| 1. Корпус. | 2. Газовое сопло. |
| 3. Завихрительные лопатки. | 4. камера смешения. |
| 5. Сопло для выхода газовой воздушной смеси. | |

Газ поступает в камеру смешения 4 через шесть отверстий 2 для равномерного распределения по сечению камеры. За счёт закручивания воздушного потока с помощью завихрительных лопаток 3 происходит интенсивное перемешивание газа с воздухом в камере смешения 4 и из сопла 5 выходит хорошо подготовленная газозвудушная смесь, которая сразу же воспламеняется в туннеле горелки.

На Рис.2.4. показана установка горелки в камере обогрева сушильного барабана.

Рис.
2.4.

Следует обратить внимание на то, что огнеупорный туннель является обязательным элементом любой горелки с предварительным смешением газа и воздуха. На Рис.2.5. показано влияние туннеля на стабилизацию пламени горелки.

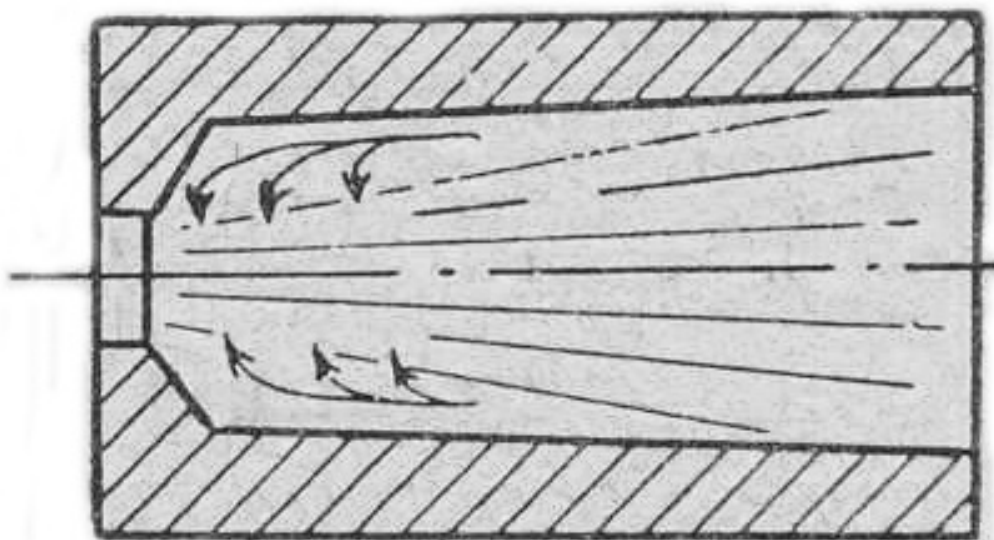


Рис.2. 5.

Возврат части раскалённых продуктов сгорания к корню факела и поджигание выходящей из сопла газозвушной смеси происходит за счёт разрежения, создаваемого в этой зоне струёй, вытекающей из горелки.

В таблице 2.4. приведены технические характеристики горелок ГНП – 4, ГНП – 5 и ГНП – 6.
Табл. 2.4.

Технические характеристики горелок ГНП-4, ГНП-5 и ГНП-6

Тип горелки	Номинальное давление, кПа (мм вод.ст.)		Номинальный расход газа, м³/час	Коэффициент избытка воздуха	Диапазон рабочего регулирования		
	газа	воздуха			по расходу газа, м³/час	по давлению, кПа (мм вод. ст)	
						газа	воздуха
ГНП-4	4 (400)	2 (200)	40,3	1,05	4-40,3	0,1-4,0 (10-400)	0,1-2,0 (10-200)
ГНП-5	4 (400)	1,7 (170)	62,5	1,05	6,3-62,5	0,1-4,0 (10-400)	0,1-1,7 (10-170)
ГНП-6	4 (400)	3,25 (325)	135,8	1,05	18,7-135,8	0,1-4,0 (10-400)	0,1-3,25 (10-325)

Горелки имеют широкий диапазон регулирования и устойчиво горят при соблюдении параметров, указанных в таблице. Для улучшения сгорания газа воздух нагревают. Такие горелки применяют при сушке техуглерода природным газом.

На Рис. 2.6. показан один из типов горелок, применяемых в реакторах для получения технического углерода.

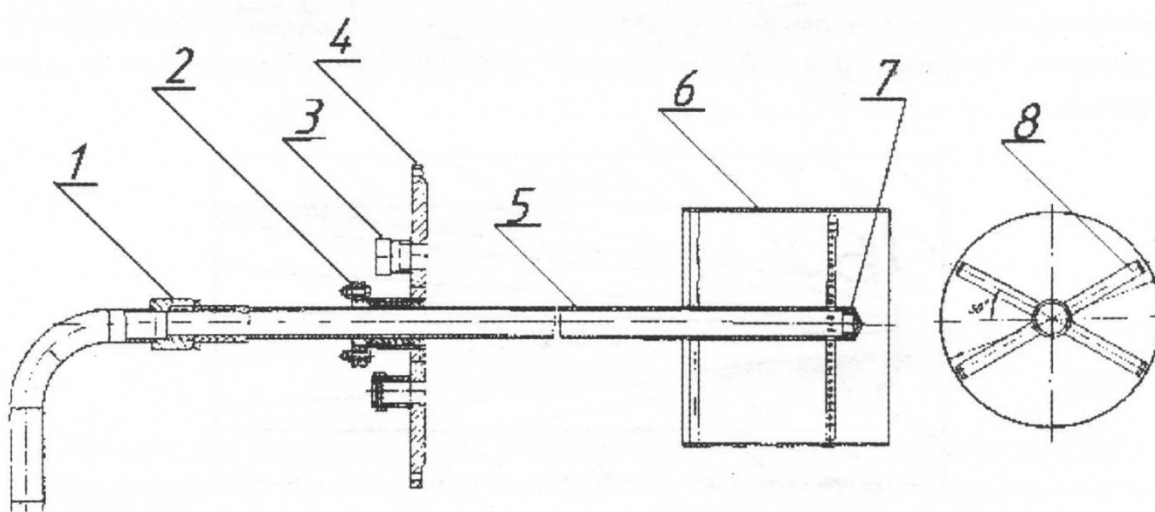


Рис. 2.6. Горелка для сжигания природного газа в камерах горения реакторов.

- 1.Муфта с контргайкой. 2,4. Фланец.
- 3.Глазки. 5. Труба 57×4. 6. Обечайка.
- 7.Наконечник.
- 8.Пальцы 4 шт. — труба 22×3 с отверстиями.

Это горелка частичного смешения газа с воздухом, так как камера смешения обычного типа в ней отсутствует.

Для устранения этого недостатка пережимная втулка топливного канала выполнена таким образом, что представляет собой огнеупорную камеру смешения горелки и выходное сопло. Совместно с металлической горелкой (без обечайки 6.) в топливном канале реактора была образована горелка с полным предварительным смешением газа и воздуха (Рис. 2.7.).

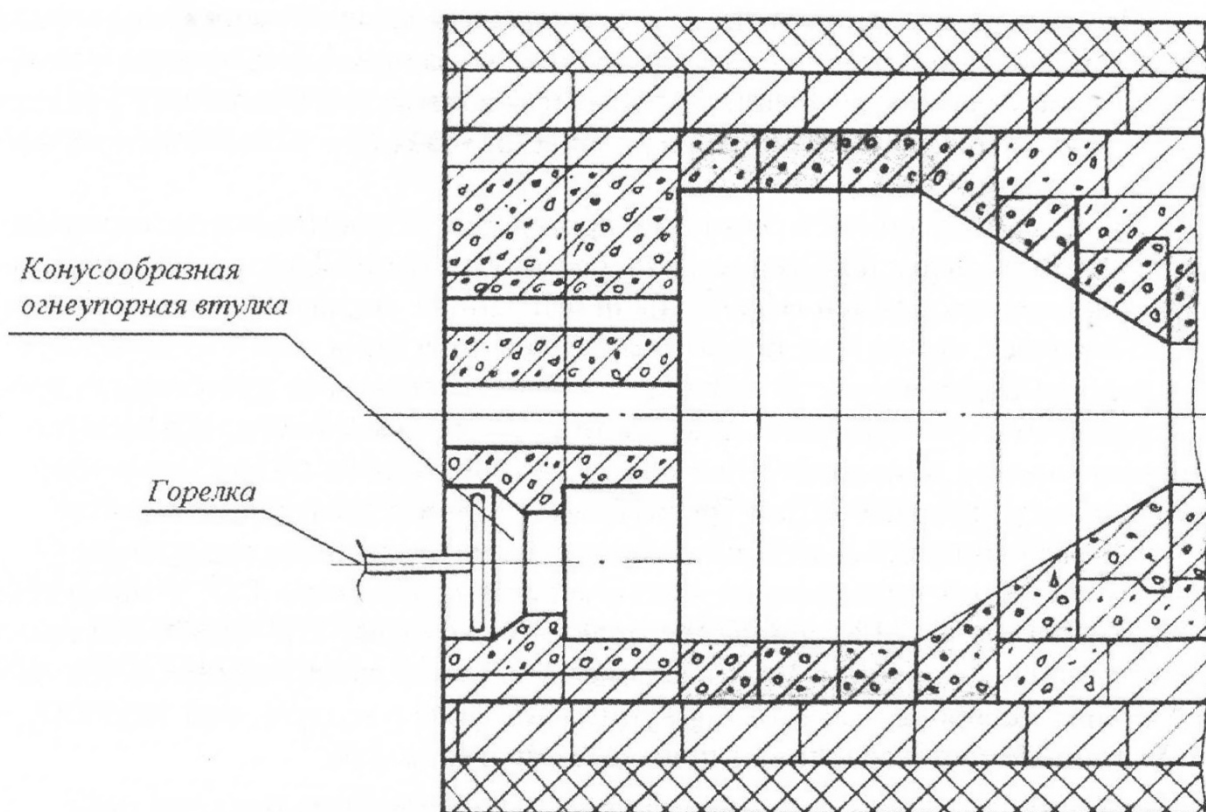


Рис.2.7.

После конической сужающей втулки топливного канала реактора расположен огнеупорный туннель, предназначенный для стабилизации пламени горелки. В настоящее время такие горелки применяются на ОЗТУ только в реакторах для получения техуглерода серий 500 и 600. Получение протекторных марок техуглерода осуществляется в одно-релочных реакторах с циркониевой футеровкой камер горения, о чём подробно изложено в источнике /14/ и будет описано в третьей главе этого издания.

К горелкам полного смешения газа с воздухом относятся и горелки для сжигания отходящих газов. Отходящие газы производства техуглерода из всех искусственных газов (газы подземной газификации, генераторный, доменный) имеют самую низкую теплоту сгорания и самую низкую жаропроизводительность, поэтому хорошее предварительное смешение этих газов с воздухом совершенно необходимо.

2.6. Контроль процесса сжигания газов

Полноту сгорания газов в тепловых агрегатах проверяют посредством анализа продуктов сгорания газов. Наличие оксида углерода (окси углерода) в газах, удаляемых из камер обогрева сушильных барабанов, паровых котлов и непосредственно из сушильных барабанов свидетельствует о химическом недожоге топлива, его перерасходе и загрязнении окружающей среды. С другой стороны повышенное содержание кислорода в продуктах сгорания свидетельствует о проведении сжигания газов с большим избытком воздуха, что также приводит к перерасходу топлива. Высокое содержание кислорода в газах, удаляемых из камер обогрева и котлов, может свидетельствовать также о подсосе воздуха в эти аппараты.

По газовому анализу продуктов сгорания топлива можно определить как фактический коэффициент избытка воздуха, так и определить потери тепла от химической неполноты сгорания.

Для природного газа коэффициент избытка воздуха можно определить по одному из компонентов полного сгорания газа. Наиболее точно коэффициент избытка воздуха при сжигании газов определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{N_2'}{N_2' - 3,76 \times O_2'}, \text{ где } O_2' \text{ и } N_2' \text{ — содержание кислорода и азота в продуктах сгорания.}$$

Коэффициент избытка воздуха должен соответствовать данным таблицы 2.3. Если этого не происходит, то это означает, что анализ газов произведён неверно и его необходимо повторить. Если коэффициент избытка воздуха будет соответствовать табличным данным, то нужно определить соответствие соотношения воздух:газ рассчитанному коэффициенту избытка воздуха (α) и при необходимости проверить расходомеры воздуха и газа. **Пример 2.2.**

Содержание кислорода в продуктах сгорания природного газа, определённого газовым анализом составило 7,6% об, содержание CO_2 — 7,5%.

N_2' составит:

$$N_2' = 100 - (7,6 + 7,5) = 84,9\%.$$

$$\alpha = \frac{84,9}{84,9 - (3,76 \times 7,6)} = \frac{84,9}{56,324} = 1,5, \text{ что соответствует табличным данным (Табл. 2.3.).}$$

Далее нужно определить соотношение воздух:газ и сравнить его с фактическим соотношением, определённым по показаниям приборов. Расчётное соотношение воздух:газ =

$= \alpha \times 9,5 = 1,5 \times 9,5 = 14,25$ (эта же величина, естественно, указана и в таблице 2.3.). Если имеются расхождения между расчётными и фактическими соотношениями воздух:газ, то нужно проверить измерительные приборы.

Такие проверки нужно проводить после ремонта или длительной остановки реактора.

Определение коэффициента избытка воздуха по анализу продуктов сгорания отходящих газов значительно сложнее в связи с наличием в этих газах большого количества азота, высокого влагосодержания газов и непостоянство состава горючих компонентов газов. Здесь ещё нужно учитывать недостаточную точность измерения больших объёмов газов. Поэтому подобные проверки для отходящих газов не могут дать надёжного результата. Самым простым и надёжным методом определения оптимального соотношения воздуха и отходящих газов является установление максимальной температуры продуктов сгорания газов за счёт изменений расхода воздуха на горение, после предварительного определения теоретического объёма воздуха, необходимого для сжигания 1 м^3 влажных отходящих газов

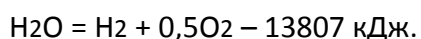
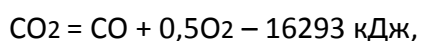
Теоретически необходимый объём воздуха для сжигания 1 м^3 влажных (рабочих) отходящих газов усреднённого состава равен $0,433\text{ м}^3/\text{м}^3 / 14/$. При коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,1$ расход воздуха составит $0,48\text{ м}^3/\text{м}^3$. При добавлении к отходящим газам 1% природного газа теоретический объём воздуха для сжигания сухих газов такой смеси составит $0,705\text{ м}^3/\text{м}^3\text{ с.г.}$ или $0,513\text{ м}^3/\text{м}^3$ влажного газа $/14/$. Стр. 86./.. При коэффициенте избытка воздуха 1,1 объём воздуха составит $0,513 \times 1,1 = 0,564\text{ м}^3/\text{м}^3$. При этом калориметрическая температура газов в топке камеры обогрева составит 1261°C ., температура продуктов сгорания газов на выходе из топки с учётом пирометрического коэффициента составит: $T_{\text{топ}} = \eta \cdot 1261 = 0,95 \cdot 1261 = 1198^\circ\text{C.} /14 \text{ стр.} 86./.$

На эти значения и следует ориентироваться при сжигании отходящих газов.

2.7. Потери тепла за счёт неполноты сгорания газов

Потери тепла от химической неполноты сгорания происходят как при сжигании природного газа, так и при сжигании отходящих газов. При сжигании природного газа в реакторах температура продуктов сгорания природного газа поддерживается от 1850°C . (в камерах горения, футерованных корундовыми огнеупорами) до 1990°C . в реакторах с циркониевой футеровкой камер горения. При таких высоких температурах необходимо учитывать реакции диссоциации диоксида углерода и паров воды, содержащихся в продуктах сгорания природного газа.

Реакции диссоциации протекают с поглощением тепла:



Однако это не вызывает химического недожога, так как при понижении температуры газового потока после впрыска сырья в более холодных зонах раскалившиеся продукты

горения очень быстро сгорают с выделением тепла. Отсюда понятно, что в реакторах для получения техуглерода потери тепла на диссоциацию CO_2 и H_2O отсутствуют. Причины потерь тепла от химической и физической неполноты сгорания рассмотрены в начале раздела 2.5.

3. Получение техуглерода в реакторах

В этом разделе будут рассмотрены процессы получения техуглерода, используемые на действующих производствах и реакторы для осуществления этих процессов.

3.1. Теории образования технического углерода

В настоящее время наибольшее распространение получили две теории образования техуглерода.

Одна из этих теорий объясняет образование углерода в пламени углеводородного сырья через радикалы углерода, которые затем объединяются в более крупные слоистые плоскости, из которых образуются зародыши или центры роста. Дальнейшее осаждение на них углерода приводит к образованию частиц, которые сталкиваются и срастаются с образованием агрегатов.

По другой известной теории слоистые плоскости конденсируются из паровой фазы с образованием твёрдых зародышей, состоящих из большого количества слоистых плоскостей. Осаждение углерода на зародышах приводит к образованию частиц и затем агрегатов.

По данным [15] механизм образования техуглерода один, независимо от способа его получения, что подтверждается исследованиями строения частиц и агрегатов техуглерода, полученного различными способами — печным, ламповым, термическим, канальным, плазменным.

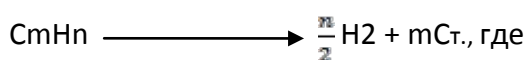
Наличие различных теорий образования техуглерода связано в основном с противоречиями исследователей о начале зародышеобразования, что же касается последующих стадий образования техуглерода, то здесь существенных противоречий нет. Для разработчиков процессов и практиков главное значение имеют два общепринятых положения, вытекающих из теории образования техуглерода:

- Техуглерод образуется только из паровой или газовой фазы;
- Сначала образуются частицы и только затем происходит их срастание.

Образование кокса на стенках реакторов или образование частиц кокса в объёме (так называемого грига) может происходить только из жидкой фазы. Поэтому эти явления всегда свидетельствуют о нарушениях, допускаемых в процессе получения техуглерода (неправильная сборка и установка форсунок, что приводит к образованию крупных капель при распыливании сырья и т.д.).

3.2. Химические реакции, протекающие в процессе получения техуглерода.

Процесс получения техуглерода принято обозначать рядом терминов — процесс неполного сгорания углеводородов, процесс термоокислительного крекинга углеводородов, процесс термоокислительного пиролиза углеводородов. Наибольшее распространение получило последнее определение. Под всеми этими терминами понимают процесс сжигания углеводородов в контролируемых условиях при недостатке окислителя (воздуха). При этом часть сырья сгорает, а выделившееся в процессе горения тепло расходуется на разложение оставшегося сырья по формуле:

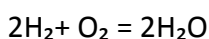
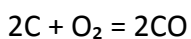
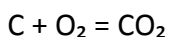


$C_{т.}$ — твёрдый углерод.

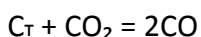
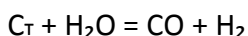
При получении техуглерода почти всегда используется вспомогательное топливо, но сущность процесса от этого не меняется — часть углеводородов сжигается для получения тепла, необходимого для разложения другой части углеводородов.

В процессе получения техуглерода протекает и ряд других химических реакций.

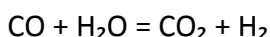
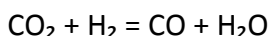
Это реакции горения горючих элементов топлива и части сырья:



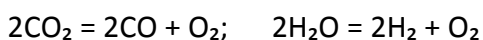
Реакции газификации образовавшегося углерода:



Окислительно-восстановительные реакции продуктов сгорания:



Реакции диссоциации продуктов сгорания, протекающие при температуре выше 1600°C:



Скорость протекания этих реакций зависит от температуры и возрастает с её увеличением. Особенно нежелательны реакции газификации, так как при этом выгорает углерод,

что приводит к снижению выхода техуглерода и окислению его поверхности. Во избежание этих нежелательных явлений и производят закалку — быстрое понижение температуры углеводородной смеси за счёт впрыска воды. При понижении температуры скорости реакций газификации резко замедляются и они уже не оказывают существенного влияния на качество и выход техуглерода.

3.3. Получение печного техуглерода

Как хорошо известно, /2/, /8/ некоторые марки техуглерода получают в открытом пламени за счёт подсоса в горелочные или форсуночные устройства атмосферного воздуха (канальный ламповый техуглерод). В этих процессах горение идёт в диффузионной области, то есть перемешивание молекул воздуха и сырья в основном происходит за счёт диффузии (взаимного проникновения молекул). В этих процессах регулирование расхода воздуха производится ориентировочно посредством изменения направляющих лопаток горелок. Образование техуглерода происходит в недостаточно контролируемых условиях, возможности регулирования качественных показателей техуглерода ограничены.

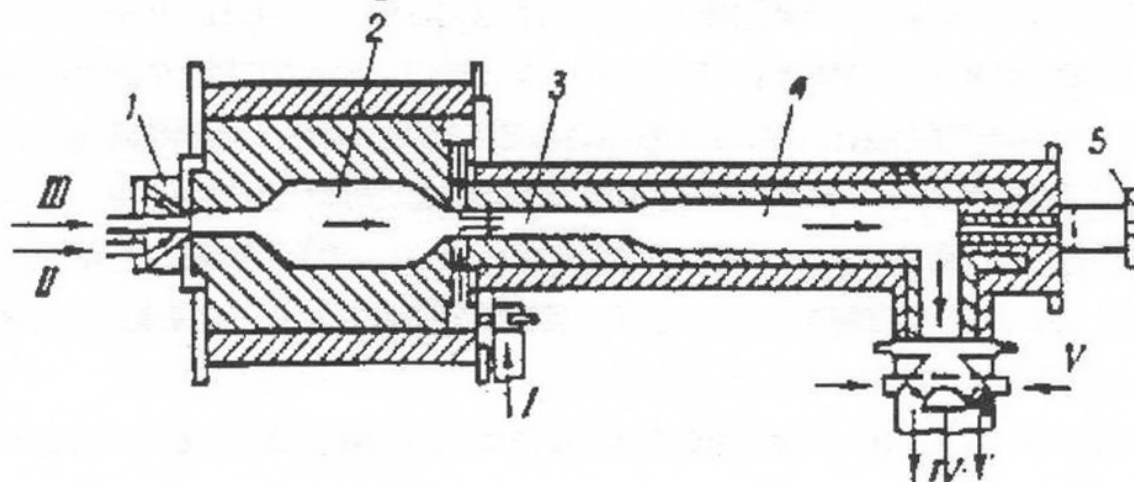
Печной способ получения технического углерода характеризуется проведением реакции термоокислительного пиролиза (разложения) углеводородов в строго контролируемых условиях в специальных реакторах. Этот способ получил название печного потому, что первые реакторы имели большие размеры, большой объём огнеупорной футеровки и внешне походили на промышленные печи, используемые металлургии и других отраслях промышленности.

В общепринятом значении реактором называется герметичный аппарат, предназначенный для проведения химических реакций. Это общее определение относится и к реакторам для получения технического углерода. Реактор имеет полностью закрытый газонепроницаемый металлический корпус. Герметичность корпуса — основное условие, обеспечивающее направленное регулирование всех потоков (сырья, газа, воздуха, воды). Так как процессы получения печного техуглерода осуществляются при высоких температурах, реакторы футеруются огнеупорами, выдерживающими температуру до 2200°C. В таких реакторах и происходит процесс термоокислительного пиролиза углеводородов, сопровождающийся протеканием различных химических реакций, конечной стадией которых является образование твёрдого углерода и сопутствующих газов.

Принципиально аппаратное оформление процесса пиролиза углеводородов при получении печных марок техуглерода не отличается от аппаратного оформления пиролиза лёгких углеводородных фракций, применяемого в нефтехимии для получения углеводородных газов.

На Рис. 3.1. (а) показан реактор пиролиза лёгких углеводородов /16/, а на Рис. 3.1. (б) реактор для получения протекторных марок техуглерода.

*Реактор
для пиролиза легких углеводородов в потоке
газообразного теплоносителя*



1 — горелка; 2 — топочная камера; 3 — смеситель;
4 — реактор; 5 — смотровое окно; I — сырье; II — воздух;
III — топливо; IV — газы пиролиза; V — вода.

Рис. 3.1 (а)

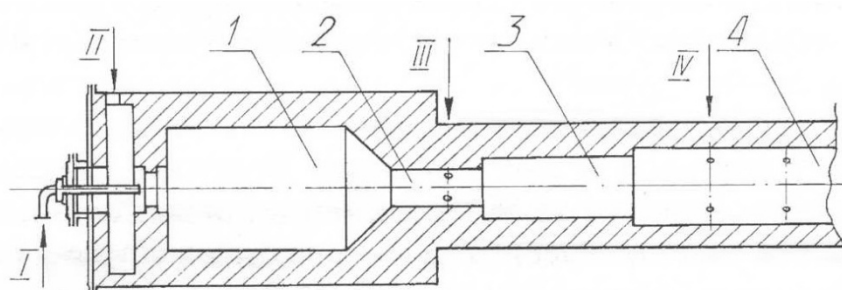


Рис. 3.1 (б). Реактор для получения усиливающих марок техуглерода.

I — зона горения, 2 — смесительное сопло, 3 — зона реакции, 4 — зона закали,
I — природный газ, II — воздух, III — сырье, IV — вода.

Оба реактора имеют по три зоны, назначения которых аналогичны — зона горения, зона смешения и зона реакции. Прекращение реакций пиролиза в обоих реакторах производится посредством впрыска воды (закали). Подача сырья в зоны смешения реакторов осуществляется радиально.

Разница между этими процессами заключается в виде применяемого сырья и глубине пиролиза.

Термоокислительный пиролиз при получении техуглерода характеризуется, в отличие от процессов пиролиза в других отраслях нефтехимии, более глубоким превращением уг-

леводородов с образованием твёрдого углерода в качестве конечного продукта, тогда как при пиролизе углеводородов в других отраслях нефтехимии конечным продуктом являются углеводородные газы, а твёрдый углерод в виде сажи и кокса является побочным и нежелательным продуктом.

Таким образом, печной способ получения технического углерода в реакторах является процессом термоокислительного пиролиза углеводородов, отличающийся наибольшей глубиной превращения исходного сырья.

Процесс не имеет твёрдых отходов, качество конечной продукции определяется в процессе самого пиролиза, тогда как при пиролизе для получения углеводородных газов конечные продукты получают только после последующего фракционирования в газофракционирующих установках.

В настоящее время печным способом получают более 97% техуглерода от общего объёма его производства. Только для шинной и резинотехнической промышленности выпускается около 50-ти различных марок техуглерода, примерно столько же производится других марок техуглерода — пигментного, электропроводящего, техуглерода для пластмасс, для электрографических композиций, для видеокассет и т.д. Значительная часть марок дисперсного печного техуглерода относятся к классу наноматериалов.

Распространённость печного способа получения техуглерода обусловлена следующими его преимуществами в сравнении с другими способами:

- Возможность точного регулирования всех потоков, поступающих в реактор с обеспечением полной автоматизации процесса получения техуглерода;
- Высоким выходом техуглерода из сырья за счёт использования вспомогательного топлива и рекуперативного нагрева воздуха, сырья, газа;
- Возможность получения техуглерода с различным набором свойств. Так, печным способом получают техуглерод с удельной поверхностью от 12 до 1000 м²/г.;
- Использованием физического и химического тепла газов реакции (побочных продуктов пиролиза). Производство печного техуглерода является одной из самых эффективных энерготехнологических схем, известных в промышленности;
- Значительным сокращением выбросов вредных веществ в атмосферу;
- Производство печного техуглерода можно располагать практически в любом месте, тогда как заводы по выпуску канального и термического техуглерода должны располагаться непосредственно у месторождений газа.

Далее приводим данные об основных типах печного техуглерода, применяемого в шинной промышленности — основном потребителе техуглерода (**Табл. 3.1.**).

**Краткие сведения об основных типах печного техуглерода,
применяемого в шинной промышленности**

Таблица 3.1

Тип техуглерода	Уд. площадь поверхности, м ² /г	Размер частиц, нм	Температура получения, °С	Время пребывания в реакторе, сек.	Скорость в зоне образования, м/сек.
Серия N 100	143	27	1800	0,008	400-500
Серия N 200	117	32	1650	0,01	300-500
Серия N 300	80	46	1550	0,031	180-300
Серия N 500	42	93	1450	1,0	30-50
Серия N 600	34	109	1400	1,5	30-40
Серия N 700	30	124	1350	2-5	10-20

В таблице приведены данные для основных серий печного техуглерода по общепринятой классификации ASTM (ASTM – американское общество по испытаниям и материалам.).

Данные о размере частиц и площади поверхности приведены для наиболее распространенных марок техуглерода в каждой серии (N134, N220, N330, N550, N660, N774). Эти данные взяты из различных источников и усреднены.

Из таблицы видно, что различные серии печного техуглерода значительно отличаются как по размерам частиц, так и по условиям их получения. Поэтому для получения всего диапазона продуктов по ASTM используют несколько типов реакторов.

Принято считать, что достаточно иметь два типа реакторов /2/. Один для протекторных марок техуглерода (N100, N200, N300), другой для каркасных (N500, N600, N700).

При этом техуглерод с мелкими частицами получают при высоких температурах и высоких скоростях реакции, а техуглерод с более крупными частицами при более низких температурах и длительном протекании процесса пиролиза. Время нахождения такого техуглерода в зоне реакции, по крайней мере, на два порядка больше, чем время нахождения в реакторе протекторных (активных) марок техуглерода.

Однако это утверждение относится только к реакторам, на которых производятся марки техуглерод по ASTM.

В отечественной промышленности печным способом получают не только протекторные и каркасные марки техуглерода, но также газовый и ламповый техуглерод. Для их производства используют другие типы реакторов. Другие реакторы применяются и для выпуска специальных марок техуглерода.

Получение газового техуглерода печным способом

Помимо термического техуглерода в нашей стране производят печной газовый техуглерод. Такой техуглерод получают при неполном сжигании природного газа в печи большого объема диаметром 1700 мм. Печь (реактор) представляет собой цилиндрический ме-

таллический корпус, футерованный изнутри огнеупорным шамотным кирпичом. Газ и воздух подаются в реактор под давлением. Температура в зоне образования техуглерода поддерживается в пределах 1200 - 1250°C. Таким путём получают техуглерод П701, применяемый в резинотехнической промышленности. Выход техуглерода составляет не более 18%. Этот продукт может быть заменён техуглеродом марки N772, выпускаемым на вертикальном реакторе Омского ЗТУ.

В отечественной литературе по горению такой процесс получил название реформации газов с выделением углерода. Для него разработана методика расчёта, позволяющая определить состав продуктов сгорания и количество техуглерода г/м³, образующегося в процессе /13/.

Получение низкодисперсного техуглерода в реакторах

Обычно процесс получения лампового техуглерода рассматривается как самостоятельный способ получения техуглерода. Такой техуглерод получают при неполном сжигании углеводородного сырья в диффузионном пламени, при этом воздух поступает к периферии сырьевого факела за счёт подсоса его из атмосферы. Ламповый техуглерод таким способом получают обычно по технологии фирмы Degussa /2/, /8/. В России ламповый техуглерод длительное время производился в кольцевых печах так же за счёт подсоса воздуха к сырьевым форсункам /9/. К недостаткам этих процессов нужно отнести образование так называемого «нагара» — рыхлого коксового остатка, который требуется периодически удалять из печи. Кроме того, получение техуглерода осуществляется в недостаточно контролируемых условиях, поэтому трудно оптимизировать процесс получения техуглерода.

Низкодисперсный техуглерод, аналогичный ламповому (техуглерод П803), в отечественной промышленности уже длительное время получают печным способом в вертикальных реакторах. Этот реактор был разработан и впервые применён на Электроуглинском заводе техуглерода.

Реакторы для получения лампового и форсуночного техуглерода имеют большие объёмы, обусловленные необходимостью длительного нахождения в зоне реакции техуглерода, получаемого при относительно невысоких температурах (1150 - 1250°C.). На разных заводах диаметр реактора составляет от 2000 до 3500мм.

На Рис. 3.2. показан вертикальный реактор для получения низкодисперсных марок техуглерода конструкции ОЗТУ, существенно отличающийся от конструкции реакторов, применяемых на других заводах.

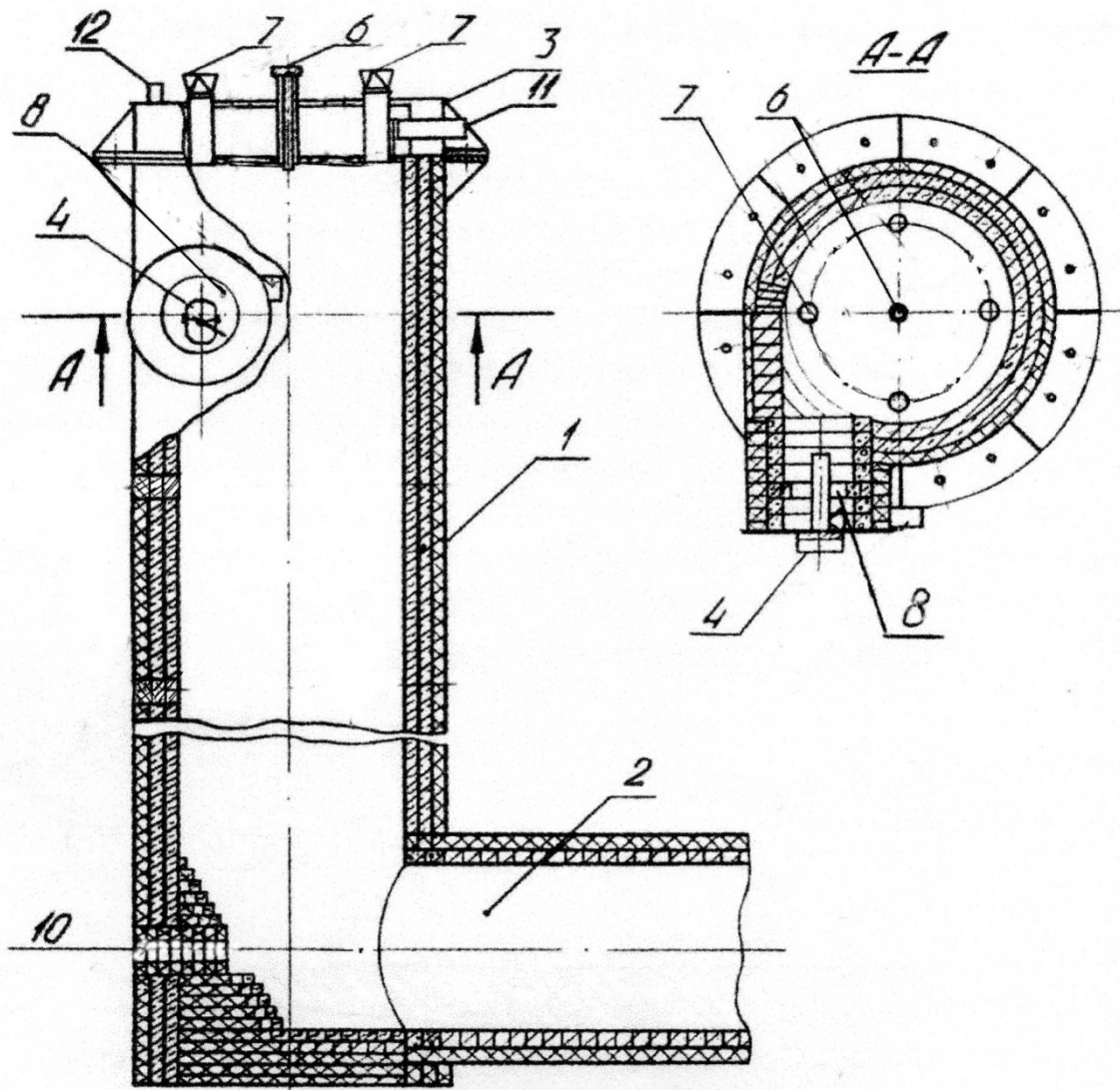


Рис. 3.2. Вертикальный реактор для получения технического углерода /77/.

1 – корпус реактора с огнеупорной футеровкой; 2 – боров реактора; 3 – охлаждаемая крышка реактора; 4 – горелка газовая; 6 – сырьевая форсунка; 7 – трубопровод подачи воздуха в реактор; 8 – канал для подачи воздуха к горелке; 10 – канал для подачи воздуха в боров топки; 11 – трубопровод подачи охлаждающей воды в крышку реактора; 12 – трубопровод отвода охлаждающей воды из крышки реактора.

Сырьё в реактор подаётся форсункой, находящейся в водоохлаждаемой крышке реактора и расположенной по его оси. Расход сырья зависит от марки выпускаемого техуглерода. Нагрузка реактора по сырью составляет 4200 – 4800 кг/час. Воздух подаётся в реактор тремя потоками. Большая часть воздуха направляется в каналы 7, расположенные по периферии реактора, другая часть воздуха подаётся в реактор тангенциально через боковой канал реактора 8. Остальное количество воздуха подаётся в горизонтальную часть реактора (боров) через канал 10. В этой зоне реактора процесс образования техуглерода уже завершён, и воздух подаётся для повышения температуры в борове с целью удаления с поверхности техуглерода не полностью разложившихся углеводородов. Повышение тем-

пературы происходит за счёт частичного сжигания горючих продуктов реакции процесса получения техуглерода — оксида углерода (CO) и водорода (H_2). Этот приём удаления с поверхности техуглерода неразложившихся углеводородов был разработан специалистами ОЗТУ ещё в 1967-ом году. Наличие неразложившихся углеводородов на поверхности техуглерода определяется значением показателя «светопропускание толуольного экстракта», измеряемого в процентах. Для техуглерода серии 700, он не должен быть ниже 70%, в противном случае техуглерод считается непригодным для изготовления резин. В вертикальном реакторе этой конструкции уровень светопропускания толуольного экстракта низкодисперсных марок техуглерода составляет 90 – 99%.

Регулирование дисперсности и структурности техуглерода производится за счёт изменения количества воздуха, подаваемого в крышку реактора и боковой канал. Увеличение расхода воздуха в крышку реактора (по периферии сырьевого факела) способствует снижению уровня дисперсности и структурности техуглерода. В этом случае увеличивается время протекания реакций процесса образования технического углерода за счёт более медленного перемешивания сырья и воздуха. При увеличении количества воздуха, подаваемого тангенциально в боковой канал, процессы смешения интенсифицируются, скорости реакций возрастают, что приводит к увеличению удельной поверхности и абсорбции масла техуглерода. Получение низкодисперсных марок техуглерода в этом реакторе производится с использованием вспомогательного топлива (природного газа) и рекуперативным подогревом воздуха до 250 - 280°C.

Необходимо обратить внимание на изменения, внесённые в конструкцию вертикального реактора по сравнению той, которая использовалась ранее. В новом варианте используется только одна сырьевая пневматическая форсунка, подача воздуха в 1-й и 2-ой пояса не применяется, футеровка реактора проводится корундовыми блоками заводской конструкции, изготовленными с применением огнеупорного лома. Производится также подогрев воздуха низкого давления до 250 - 280°C.

Реакторы для получения полуактивных (каркасных) марок техуглерода

К полуактивным маркам техуглерода относят техуглерод, используемый для изготовления каркасов и камер шин. Это техуглерод серий 500 и 600, а также выпускаемый ранее отечественный техуглерод П514. В литературе иногда такой техуглерод обозначают термином «мягкий», в отличие от «твёрдого» — усиливающего техуглерода.

На Рис. 3.3. показан реактор РС 50/3500 конструкции ВНИИТУ последней модификации, который применялся на заводах техуглерода для выпуска отечественного техуглерода П514.

Следует отметить, что на некоторых заводах использовались также реакторы предыдущей серии с диаметром зоны реакции 500мм.

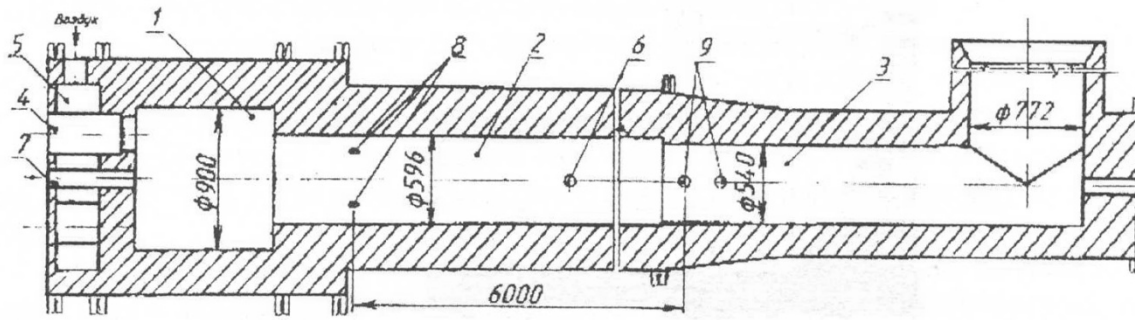


Рис. 3.3. Цилиндрический реактор РС 50/3500 для производства полуактивных марок технического углерода.

1—камера горения; 2—зона реакции; 3—зона закалки; 4—горелки газовые;
5—камера воздушная; 6—пирометр; 7—центральная сырьевая форсунка;
8—радиальные сырьевые форсунки; 9—водяные форсунки.

Реактор имеет камеру горения 1, зону реакции 2 и зону закалки 3.

Газ и нагретый до 400 - 500°C. воздух подаются в камеру горения реактора под углом 120° относительно друг друга. Сырьё в реактор подаётся через центральную 7 и четыре радиальные форсунки 8. Распыливание сырья осуществляется воздухом высокого давления (0,6Мпа), который предварительно нагревается в подогревателе воздуха до 450°C. Диаметр камеры реакции составляет 500 – 600мм. На расстоянии 6-ти метров от радиальных сырьевых форсунок установлены водяные форсунки 9, посредством которых впрыскивается вода для охлаждения (закалки) углеродогазовой смеси с целью прекращения реакций газификации и понижения температуры до уровня, обусловленного допустимой температурой на входе в воздухоподогреватель (750 - 800°C.).

Зона от места впрыска воды до воздухоподогревателя называется зоной закалки 3. Объём зоны закалки должен выбираться таким образом, чтобы обеспечить полное испарение закалочной воды.

В описании этого реактора показан процесс получения каркасных марок техуглерода. Как видно при сравнении с типичным реактором для получения печного техуглерода (Рис. 3.1.б.), этот реактор имеет подобную конструкцию и также имеет три основные зоны (зону горения, зону реакции и зону закалки).

Как показала практика, на таком реакторе техуглерод П514 получается с удельной поверхностью на верхнем уровне ГОСТ, имеются проблемы с показателем «светопропускание толуюльного экстракта», техуглерод N550 можно выпускать только при пониженных нагрузках по сырью, а техуглерод N660 на этом реакторе вообще нельзя воспроизвести. Такая же характеристика реактора дана и в источнике /17/. Кроме того, производительность реактора по техуглероду составляла 48 — 50т/сутки, тогда как производительность отделения обработки в тот период достигла уже 80т/сутки.

В связи со сложившимся положением специалистами Омского и Ярославского заводов техуглерода были разработаны и внедрены реакторы высокой производительности,

обеспечившие увеличение производительности реакторных отделений по техуглероду более чем в 1,5 раза. В результате был организован выпуск техуглерода серий 500 и 600, большая часть которых отправляется на экспорт.

На Рис.3.4. показан эскиз реактора ОЗТУ для получения техуглерода серий 500 и 600.

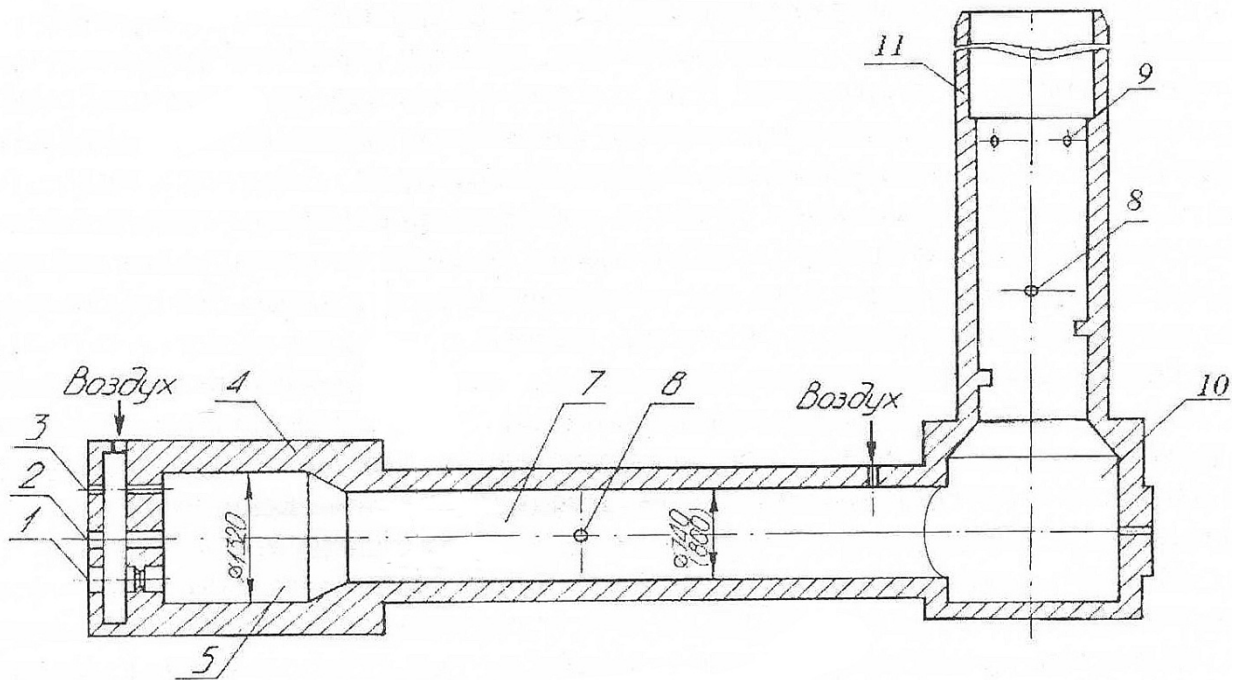


Рис. 3.4.

1 – горелка газовая; 2 – форсунка сырьевая; 3 – пирометр; 4 – футеровка реактора; 5 – зона горения; 7 – зона реакции; 8 – пирометр; 9 – форсунки водяные; 10 – ловушка; 11 – стакан футерованный (вертикальная часть реактора).

По сравнению с реактором конструкции ВНИИТУ этот реактор имеет следующие принципиальные отличия:

- Увеличен объём камеры горения в 2,2 раза, увеличено количество газовых горелок до четырёх. Это позволило обеспечить более полное сжигание природного газа.
- Огневая поверхность реактора футерована корундовыми огнеупорами с температурой применения до 1860°C., тогда как реакторы конструкции ВНИИТУ футеровались огнеупорами, изготовленными из массы КС – 90, допустимая температура применения которой по регламентам ВНИИТУ не допускалась выше 1550°C. Применение новых огнеупоров позволило повысить температуру в зоне горения реактора и увеличить выход техуглерода из сырья.
- Диаметр зоны реакции увеличен с 500 – 600мм до 800мм. Увеличен объём зоны реакции реактора за счёт использования его вертикальной части, при этом вертикальная

часть реактора также зафутерована корундовыми огнеупорами. Диаметр вертикальной части увеличен с 900 до 1030мм.

- Установлена ловушка для очистки техуглерода от посторонних включений, что привело также к существенному увеличению объема зоны реакции реактора. Общий объем зоны реакции по сравнению с реактором ВНИИТУ увеличен в 8,4 раза.

- Осуществлена подача воздуха в продукты реакции (термообработка) для более полного удаления с поверхности техуглерода остаточных углеводородов, так называемых полиароматических углеводородов (ПАУ).

- Подача сырья производится через одну центральную форсунку.

Все эти усовершенствования позволили увеличить нагрузку реакторов по сырью с 3500кг/час до 5000 – 6000кг/час, существенно увеличить выход техуглерода из сырья, а также организовать выпуск техуглерода серии 600 (N660, N650), что на реакторах РС50/3500 не представлялось возможным.

В реакторе конструкции Ярославского ЗТУ диаметр зоны реакции составляет 830мм, подача сырья допускается как радиальными, так и совместно центральной и радиальными форсунками. Объем реактора за счёт изменения конструкции зоны реакции увеличен в несколько раз. /17 стр.198/.

На рис. 3.4(а). показана схема реактора ОЗТУ, предназначенного для выпуска техуглерода серий 500, 600 и 700.

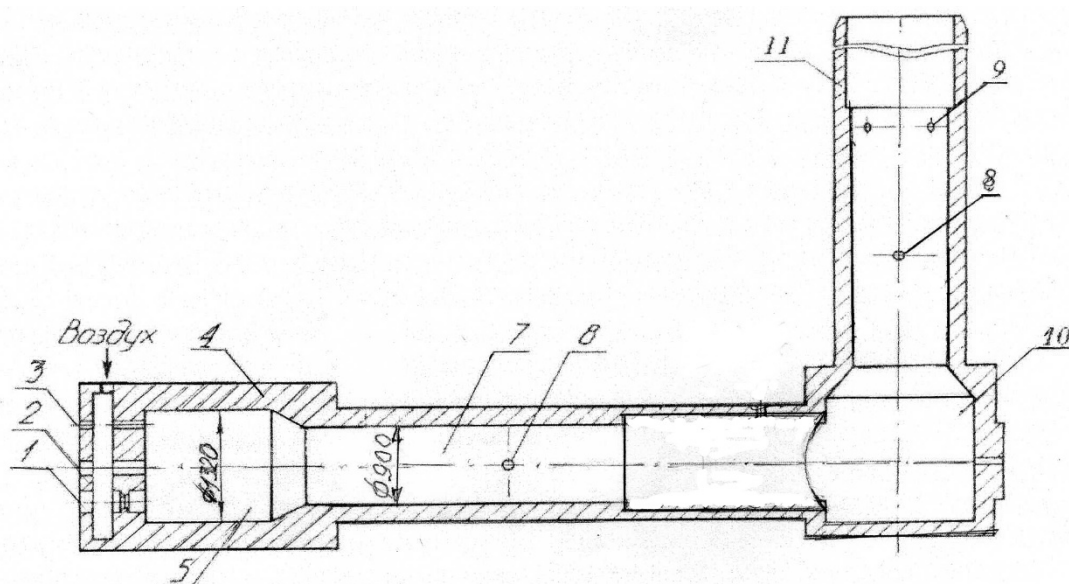


Рис.3.4(а).

В отличие от предыдущего реактора (рис. 3.4.) диаметр зоны реакции 7 составляет 900мм, кроме того значительная часть зоны реакции имеет диаметр 1140мм. В результате объем зоны реакции этого реактора превосходит объем зоны реакции реактора ВНИИТУ в 10,5 раза. Реактор успешно эксплуатируется более 14-ти лет.

Получение активных (усиливающих) марок техуглерода

Активные марки техуглерода определяют свойства протекторных резин в значительно большей степени, чем основной ингредиент резиновых смесей каучук. Они придают резинам высокую износостойкость, определяют срок службы протекторов и шин в целом.

Усиливающие свойства техуглерода зависят в основном от его морфологических характеристик — размеров частиц, размеров агрегатов, распределения частиц и агрегатов по размерам. В определённой степени усиливающие свойства активных марок техуглерода связаны с наличием на поверхности его частиц химических групп и так называемых активных центров.

Придавая протекторным резинам высокие эксплуатационные свойства, активные марки техуглерода должны также обладать определённым набором свойств, обеспечивающих хорошее их смешение с каучуком. Это необходимо для получения качественных резиновых смесей.

Такие высокие требования, предъявляемые к активным маркам техуглерода, и объясняют тот факт, что основные усилия учёных, работающих в исследовательских центрах фирм по производству технического углерода, направлены на изучение и совершенствование процессов получения активных марок технического углерода.

Известно много различных конструкций реакторов для получения усиливающих марок техуглерода. Но все они характеризуются наличием четырёх основных зон — зоны горения, зоны смешения, зоны реакции и зоны закалки.

На Рис. 3.5. показан реактор, широко применяемый зарубежными фирмами для получения усиливающих марок техуглерода.

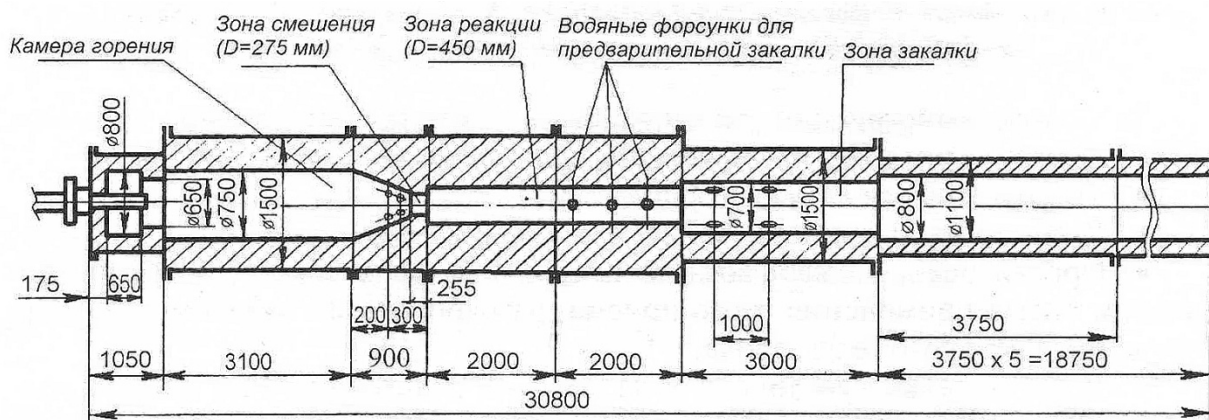


Рис. 3.5

В зоне горения реактора (камере горения) производится сжигание топлива с определённым избытком воздуха. Продукты полного сгорания топлива с содержанием кислорода 5 – 10% и температурой 1700 - 1850°C. поступают в зону смешения (смесительное сопло), где происходит интенсивное перемешивание их с впрыскиваемым сырьём, сопровождающееся быстрым дроблением и испарением капель сырья. Зона смешения (смеситель-

ное сопло) – наиболее узкая часть реактора, своеобразная его горловина. В современных конструкциях реакторов скорость газов в зоне смешения составляет 400 – 500 м/сек. Сырьё для получения техуглерода, как правило, вводят в высокотурбулентные потоки газов посредством механических форсунок. Иногда используют пневматические форсунки, есть сведения о распыливании сырья паром и природным газом под давлением 0,6 – 0,8 МПа. Однако на практике в абсолютном большинстве процессов получения усиливающих марок техуглерода для ввода сырья в поток газов применяют механические форсунки.

Зона смешения является самой ответственной частью реактора, поскольку её геометрическая форма и размеры оказывают непосредственное влияние на свойства получаемого продукта.

Существует большое количество различных конструкций реакторов для получения усиливающих марок техуглерода, которые отличаются в основном размерами смесительного сопла и местом ввода сырья в зону смешения. Значительно отличается от других реакторов (как отечественных, так и зарубежных) только реактор конструкции В.Ю. Орлова /17 стр.194/.

В отечественной промышленности в основном используется радиальная подача сырья в смесительное сопло механическими форсунками.

На зарубежных заводах получил распространение ввод сырья в коническую часть камеры горения на расстоянии 100 – 200 мм от смесительного сопла, как это показано на Рис. 3.5. Используются также комбинации подачи сырья в коническую часть реактора и непосредственно в смесительное сопло.

В зоне реакции, следующей за зоной смешения, испарение сырья завершается. Газы, выходящие из камеры горения, ещё содержат некоторое количество свободного кислорода, который взаимодействует с частью парообразного сырья, выделяя дополнительную энергию для разложения основной части сырья, за счёт чего в зоне реакции поддерживается необходимая температура для полного разложения сырья.

Температура в зоне реакции имеет особое значение, так как от неё зависит размер частиц техуглерода. Максимальная температура в реакторах, а следовательно и размер частиц техуглерода зависят от допустимой температуры применения огнеупоров, используемых в реакторах. Так, для получения техуглерода серии 100 необходимо в зонах реакции реакторов использовать огнеупоры, выдерживающие температуру до 1800°C.

В процессе получения техуглерода очень важно, чтобы сырьё полностью испарилось до начала пиролиза, *поскольку техуглерод может образовываться только при разложении углеводородов в газообразном состоянии.*

Если же происходит разложение жидких капель сырья при высоких температурах, то образуются частицы кокса, загрязняющие продукт. Образование кокса обязательно происходит также при соприкосновении сырья со стенками реактора.

Объём зоны реакции определяется временем, необходимым для завершения процесса образования техуглерода. Диаметр реакционной камеры обычно в 1,5 – 2,0 раза больше диаметра смесительного сопла, длина жёстко не фиксируется и зависит от марки производимого техуглерода, а следовательно и от температуры в зоне реакции. Окончание зоны реакции определяется местом впрыска закалочной воды. При получении высокодисперсных марок техуглерода, например N121, водяные форсунки будут расположены значительно ближе к началу зоны реакции, чем при получении техуглерода серии 200 и тем более техуглерода серии 300. То есть при получении менее дисперсных марок техуглерода температура в зоне реакции будет ниже, а объём зоны реакции больше.

Зона после ввода закалочной воды называется зоной закалки. В этой зоне все основные реакции прерываются или замедляются до уровня, не оказывающего существенного влияния качество и выход техуглерода.

При получении высокодисперсных марок техуглерода закалку подразделяют на зону предварительной закалки и зону окончательной закалки (или просто зону закалки). В зоне предварительной закалки температура продуктов реакции понижается до уровня, при котором вторичные реакции протекают с низкой скоростью, в тоже время такая температура достаточна для разложения оставшихся на поверхности техуглерода углеводородов. Время нахождения техуглерода при такой температуре определяется заданным уровнем показателя «светопропускание толуольного экстракта». Окончательная температура в зоне закалки определяется допустимой температурой перед воздухоподогревателем (950 - 1100°С.).

Конструкция реакторов для получения усиливающих марок техуглерода

На Рис.3.5. показана типичная конструкция реактора для получения активных марок техуглерода, которая длительное время используется на зарубежных заводах по производству техуглерода. Как уже отмечалось, конструкции реакторов разных производителей отличаются только в деталях. Однако заводы техуглерода развиваются неравномерно и на многих предприятиях (как отечественных, так и зарубежных) эксплуатируются реакторы устаревших конструкций, на которых можно производить наиболее распространённые марки техуглерода N220 и N330, но нельзя получать высокоструктурные и высокодисперсные марки техуглерода (N121, N234, и др.). К таким реакторам, применяемым на некоторых заводах до настоящего времени, относятся циклонные реакторы, а также отечественные реакторы ВНИИТУ РС 105/1500 и РС 105/3500 с расходами сырья 1500 и 3500 кг/час соответственно /17/. Для обеспечения выпуска протекторных марок техуглерода по ASTM требовалось усовершенствовать конструкцию действующих реакторов.

На Рис. 3.6. Показана конструкция реактора для производства протекторных марок техуглерода, применяемая на Омском ЗТУ.

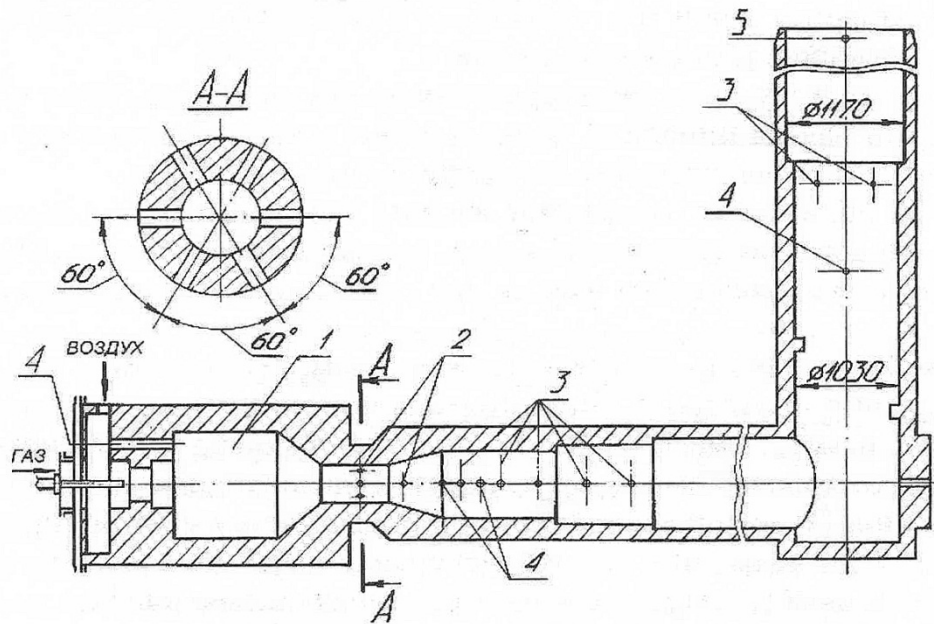


Рис. 3.6

1—зона горения; 2—форсунка сырьевая;
3—форсунка водяная; 4—пирометр; 5—термопара.

В отличие от реактора ВНИИТУ РС 105/3500 этот реактор оборудован одной горелкой, обеспечивающей полное сжигание природного газа при температуре подогрева воздуха 750 – 820°C. Камера горения имеет коническую форму. Сырьё впрыскивается в смесительное сопло реактора шестью механическими форсунками, за счёт чего обеспечивается равномерное распределение сырья по сечению сопла. Визуально через глазок в торцевой стенке реактора можно легко удостовериться, что в сечении сопла отсутствуют зоны незаполненные распылёнными каплями сырья. Такой способ подачи сырья обеспечивает получение техуглерода с более однородным распределением частиц и агрегатов по размерам. В реакторе предусмотрен также второй пояс сырьевых форсунок, которые могут использоваться при получении инверсионных марок техуглерода, а также для повышения выхода серийных марок техуглерода серии 300. Диаметр смесительного сопла и его длина определены исходя из нагрузки реактора по сырью (4500 – 5000 кг/час). Как уже отмечалось, при получении дисперсных марок техуглерода зона заковки разделяется на зону предварительной заковки и зону окончательной заковки (или просто зону заковки). В зоне предварительной заковки техуглерод и газовая смесь охлаждаются с 1600 - 1700°C. до 1150 - 1300°C. Окончательное охлаждение продуктов реакции до 950 - 1000°C. производится в вертикальной части реактора, после чего углеродогазовая смесь поступает в высокотемпературный воздухоподогреватель. Основную часть зоны заковки составляет вертикальная часть реактора, объём которой был увеличен в 3 раза за счёт увеличения её диаметра и расположения водяных форсунок. Эффективность зоны заковки возросла не только за счёт увеличения времени нахождения в ней техуглерода, а также и за счёт повышения температуры в этой зоне до 1250 - 1300°C. Увеличение температуры в зоне заковки стало возможным также и за счёт замены шамотных огнеупоров высокоглинозёмистыми. Футеровка огневого слоя камер горения и реакции осуществляется корундовыми огнеупорами с содержанием Al_2O_3 96 – 99%, что позволило увеличить температуру в зоне го-

рения реактора с 1550 до 1850°С. и значительно увеличить выход техуглерода из сырья. Повышение температуры в зонах горения и реакции реакторов позволило обеспечить выпуск протекторных марок техуглерода по спецификации ASTM. Таким образом, не смотря на внешне сходство горизонтальной части с реактором РС 105/3500, все внутренние элементы реакторов значительно отличаются. С учётом внедрения высокотемпературных воздухоподогревателей конструкции ОЗТУ полностью изменился и сам процесс получения усиливающих (протекторных) марок техуглерода, он по эффективности стал соответствовать процессам, применяемым лучшими зарубежными фирмами.

На Ярославском ЗТУ активные марки техуглерода производят в многоканальных реакторах конструкции В.Ю. Орлова./17 стр.194/. Такой реактор не имеет аналогов за рубежом. Общий вид реактора показан на Рис. 3.7.

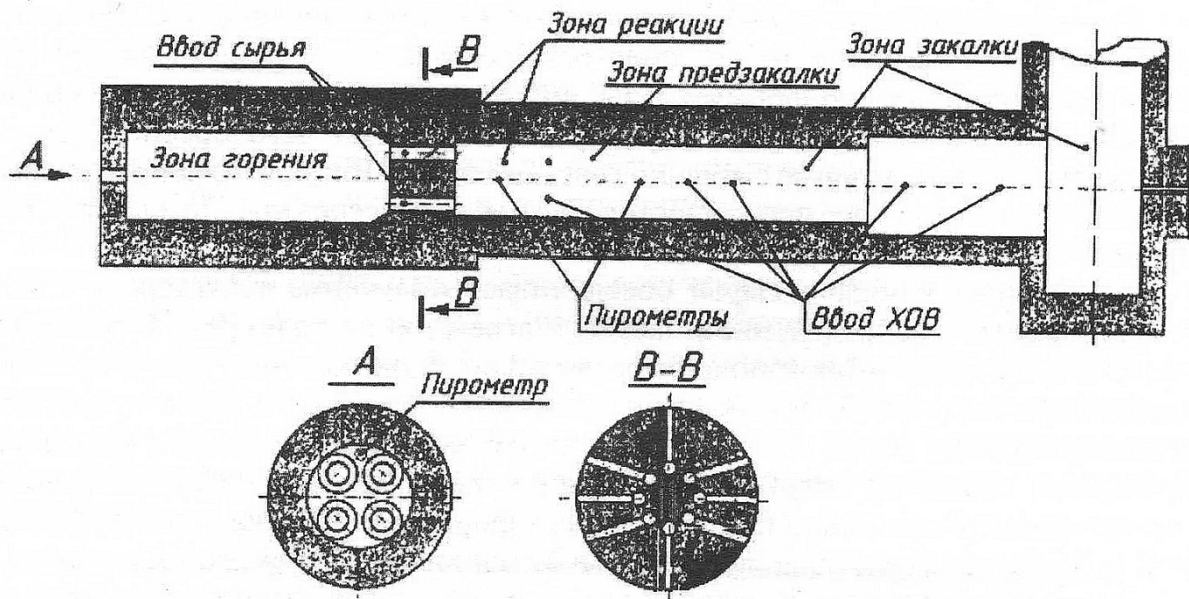


Рис. 3.7. Многоканальный реактор конструкции В.Ю. Орлова.

Реактор имеет восемь каналов. В каждый канал впрыскивается сырьё механической форсункой. Диаметры каналов выбраны таким образом, чтобы общая площадь их поперечного сечения, а следовательно и скорость газов в них, соответствовала площади поперечного сечения и скорости газов реактора с втулкой общепринятого размера ($D=270 - 300\text{мм}$). Камера горения реактора имеет 4 горелки для сжигания природного газа. Основное и принципиальное отличие этого реактора — наличие многоканальной зоны смешения. Наличие такой зоны позволяет более равномерно распределять сырьё по сечению за счёт использования большого количества форсунок (8 вместо 4-х на реакторе РС105/3500). Средняя нагрузка реактора по сырью составляет 5500кг/час.

3.4. Основные закономерности получения высокодисперсных марок техуглерода

Основными факторами, оказывающими определяющее влияние на процесс получения активных марок техуглерода, следует считать:

- Скорость газов в сечении ввода сырья в зону смешения.
- Температуру продуктов полного сгорания газов и содержание в них кислорода.
- Температуру в зоне реакции реактора.

В таблице 3.1. показано влияние скорости газов на дисперсность получаемого техуглерода. Различные марки техуглерода получают при значительно отличающихся скоростях потока газов в зоне образования техуглерода (разница на два порядка и более). Это неоднократно подтверждалось и на практике. Так, исходя из приведённых в таблице данных можно понять, почему в реакторе РС 50/3500 не удавалось получать техуглерод серии 600, а техуглерод Н – 550, производимый по ГОСТ Р., не соответствовал требованиям ASTM по йодному числу. Расчёты показывают, что при диаметре зоны реакции 500мм скорость углеродогазовой смеси в зоне реакции составляла 122м/сек, а при диаметре 600мм – 85м/сек, что значительно превышает рекомендованные скорости при выпуске этих серий техуглерода. Что касается времени нахождения техуглерода в реакторе, то техуглерод Н – 550 находился в реакторе РС 50/3500 не более 0,07 сек., что на порядок меньше того времени, которое необходимо для удаления с поверхности техуглерода неразложившихся углеводородов.

В связи с этим для обеспечения выпуска техуглерода серий 500 и 600 по ASTM, Омский и Ярославский заводы техуглерода разработали собственные конструкции реакторов, показанные на Рис. 3.4. и Рис. 3.4(а), а также в источнике /17стр.198/.

Для получения техуглерода серии 700 скорость в зоне образования техуглерода должна быть ещё ниже и диаметр зоны реакции должен составлять не менее 750мм /2/. По нашим данным техуглерод серии 700 можно получать в реакторе с диаметром зоны реакции не менее 900мм. Фактически зона реакции в реакторах, используемых на зарубежных заводах для получения техуглерода серии 700, достигает 1520мм. Вертикальный реактор ОЗТУ имеет диаметр >2000мм.

Высокодисперсные марки техуглерода можно получать только при высоких скоростях в зоне образования техуглерода. Обычно для сравнения условий получения техуглерода в различных реакторах оценивают скорость продуктов сгорания газов в зоне смешения реактора до места ввода сырья. Рекомендуемая скорость продуктов сгорания в сечении ввода сырья составляет 0,35 – 0,8 Мах /2/, и ряд других источников. На этой характеристике скорости газов следует остановиться, так как в зарубежной литературе, написанной для специалистов, не даётся пояснений. Мах — число Маха, получившее название по фамилии австрийского учёного Э. Маха.

Число Маха выражает отношение скорости потока к скорости звука в среде потока.

$$\text{Мах} = \frac{W}{a}, \text{ где}$$

W — скорость течения потока.

a — скорость звука в среде потока.

Не следует сравнивать скорость звука в воздухе ($a = 332\text{м/сек}$) со скоростью газов в реакторе. Скорость звука (правильнее скорость распространения звука) существенно зависит от среды. В воздухе скорость звука 332м/сек , в водороде 1320м/сек . *В продуктах полного сгорания природного газа при температуре 1800°C скорость звука составляет 910м/сек .* То есть при скорости газов в зоне смешения 500м/сек и температуре газов 1800°C число Маха $= 500/910 = 0,55$.

Скорость газов в зоне смешения оказывает существенное влияние на процесс распыливания сырья, впрыскиваемого в смесительное сопло. При распыливании механическими форсунками капли сырья имеют довольно крупный размер — 500мкм и более (мкм — микрометр или микрон). Основное распыливание сырья происходит за счёт кинетической энергии газов полного сгорания. Конечно, степень распыливания сырья при такой скорости и температуре газов не может быть точно определена, но преимущества распыливания сырья потоком воздуха при радиальном вводе сырья в горловину диффузора хорошо известны и иллюстрируются на Рис. 3.8. Уже при скорости воздуха 120м/сек капли парафина получают значительно меньше, чем при распыливании обычной пневматической форсункой рис. 3.8. /18/. Естественно, чем выше скорость газов в сужении и чем выше температура газов, тем лучше происходит распыливание сырья за счёт кинетической и тепловой энергии газообразных продуктов горения. Скорость газов при получении протекторных марок техуглерода должна быть не менее 300м/сек . Высокая скорость и высокая температура газов полного горения не только способствуют хорошему распыливанию и испарению сырья, но и создают условия для быстрого протекания реакции образования технического углерода. В результате образуется техуглерод с небольшим размером частиц и узким распределением агрегатов по размерам. Для получения тонкодисперсных марок техуглерода ($15 - 20\text{ нм}$) рекомендуется поддерживать скорость газов в сопле реактора $0,8\text{ Мах}$ и даже $1,0\text{ Мах}$, что равняется скорости звука. Однако при таких скоростях требуются большие энергозатраты на преодоление гидравлического сопротивления смесительного сопла реактора. Как один из приёмов повышения скорости газов в месте ввода сырья рекомендуется уменьшать сечение в зоне ввода сырья за счёт выдвижения в сопло сырьевых водоохлаждаемых форсунок. Следует отметить, что в 70-е годы на Омском ЗТУ был установлен нагнетатель с расходом воздуха $18000\text{м}^3/\text{час}$ и давлением 2кг/см^2 , с использованием которого планировалось проверить эффективность увеличения скорости газов в сопле. Однако в тот период на заводе применялись только циклонные реакторы, и нагнетатель был пущен в общий коллектор воздуха. Следует отметить, что подобные опыты в последующем так нигде и не проводились, наверное, достаточно было обычных расчётов, чтобы оценить результаты таких испытаний.

Необходимо отметить, что скорость газов полного горения на входе в сопло не может полностью характеризовать скорость газов в сопле, так как не учитывается объём паров сырья и объём образующихся газов реакции.

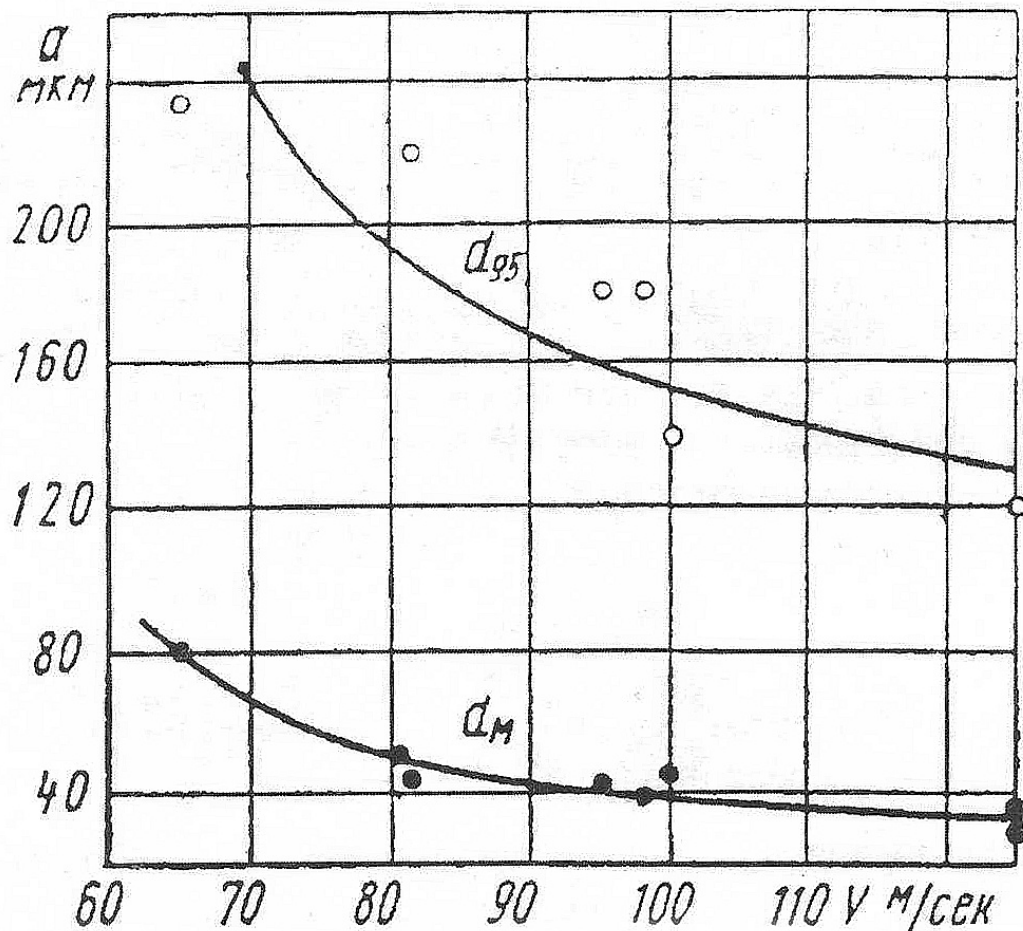


Рис. 3.8. Зависимость медианного (среднего) и максимального диаметра капель расплавленного парафина от скорости воздушного потока в горловине диффузора. Диаметр горловины – 11,5мм, диаметр соплового отверстия – 1мм.

Заводским технологам необходимо производить расчёты скорости газов в сопле (втулке) реактора для анализа процесса получения техуглерода. Ниже приведён расчёт скорости газов на входе в смесительное сопло реактора с использованием данных, приведённых в Табл. 2.3.

Пример 3.1. (р – р № 42 цех №3. Балансовые испытания.).

1. Исходные данные:

1.1. Расход газа в реактор – 967,15м³/час.

1.2. Расход воздуха в реактор – 13340м³час

1.3. Температура подогрева воздуха – 795°C.

1.4. Температура газов в камере горения реактора – 1980°C.

1.5. Давление газов в камере горения реактора – 0,03 МПа.

1.6. Диаметр смесительного сопла – 280 мм.

1.7. Расход сырья в реактор – 5000кг/час.

2. Расчёт:

2.1. Соотношение воздух:газ составит: $13340/967,15 = 15,45$

2.2. Посредством интерполяции данных таблицы 2.3. определяем $\alpha = 1,45$, а удельный объём продуктов сгорания составит $14,745 \text{ нм}^3/\text{нм}^3$ газа. Тогда расход продуктов сгорания природного газа составит: $967,15 \text{ нм}^3/\text{час} \times 14,745 \text{ нм}^3/\text{нм}^3 = 14260,6 \text{ нм}^3/\text{час}$.

2.3. Рассчитаем объём продуктов сгорания при рабочих условиях

($t = 1980^\circ\text{C}$, $p = 0,03 \text{ МПа}$): $V_p = V_0 \times \frac{P_0}{P_0 + P}$, где P_0 – атмосферное давление равное 0,101 МПа.

$$V_p = 14260,6 \cdot \frac{1980 + 273}{273} \times \frac{0,101}{0,101 + 0,03} = 14260,6 \times 8,252 \times 0,77 = 90623,6 \text{ м}^3/\text{час}.$$

2.4. Произведём расчёт скорости газов на входе в смесительное сопло:

$$W = \frac{90623,6}{3600 \times 0,057} = 441,6 \text{ м/сек.} \quad \text{Max} = \frac{441,6}{910} = 0,485$$

Результат немного занижен, так как пирометрическая температура несколько ниже действительной. Кроме того, как уже указывалось ранее, непосредственно в самом сопле скорость газов, а, следовательно, и число Маха существенно выше за счёт паров сырья и газов реакции.

Температура в зоне реакции реактора имеет важнейшее значение, так как она характеризует температуру протекания реакции пиролиза углеводородов. Чем выше температура в зоне реакции, тем выше скорость протекания пиролиза, тем быстрее протекает реакция и тем меньше размер образующихся частиц.

Принято считать, что содержание кислорода в продуктах полного сгорания газов, поступающих в смесительное сопло, должно находиться в пределах 5 – 10% [2]. Как уже указывалось ранее, некоторый избыток воздуха необходим для обеспечения полного сжигания природного газа в камере горения, что приводит к наличию свободного кислорода в продуктах сгорания, поступающих из камеры горения реактора в смесительное сопло. Избыток воздуха при сжигании природного газа объясняется также ограничениями, связанными с максимальной температурой применения огнеупорных материалов камеры горения.

3.5. Влияние технологических параметров процесса получения техуглерода на качественные показатели техуглерода.

В процессе получения различных марок техуглерода контролируются и регулируются следующие технологические параметры:

- Расход воздуха.
- Расход природного газа.
- Расход сырья.
- Расход воды в зону предварительной закалки.
- Расход воды в зону закалки.
- Температура в камере горения реактора.
- Температура в зоне реакции реактора.
- Перепад давления в реакторе.
- Температура в зоне предзакалки.
- Температура в зоне закалки.
- Расход и концентрация присадки, содержащей соли (или основания) щелочных металлов.

Сначала рассмотрим влияние технологических параметров, которые поддерживаются на относительно стабильном уровне и не участвуют напрямую в управлении технологическим процессом.

Температура в камере горения поддерживается в пределах 1800 – 2050°C. в зависимости от вида применяемых огнеупоров. Чем выше температура газов полного горения, тем быстрее происходит испарение и пиролиз сырья и тем более однородным получается техуглерод по размерам частиц и агрегатов (скорость испарения сырья пропорциональна квадрату температуры). С увеличением температуры газов в камере горения существенно повышается и выход техуглерода из сырья. Во всех случаях необходимо поддерживать в камере горения максимально возможную температуру, исходя из допустимой температуры применения огнеупоров. Такой температурой, определяемой по радиационному пирометру, для корундовых огнеупоров является температура 1840 - 1860°C., а для циркониевых огнеупоров 1980 – 2050°C.

Расход природного газа непосредственно связан с температурой в зоне горения. При изменении расхода воздуха изменяется и расход газа, в результате чего температура в камере горения поддерживается на заданном уровне. Необходимо при этом внимательно контролировать соотношение воздух:газ, как это описано в разделе «Основы процессов

горения». При искажениях в показаниях пирометра (в случае, например, частичного заби-
вания визирного канала) и при отсутствии контроля за соотношением воздух:газ может
произойти оплавление корундовых огнеупоров, которые пока применяются на большин-
стве отечественных заводов техуглерода.

Температура подогрева воздуха определяется типом и состоянием применяемого
воздухоподогревателя. На Омском заводе технического углерода температура воздуха
низкого давления поддерживается в пределах 770 – 820°C. Подогрев воздуха до 820°C
осуществляется в воздухоподогревателях заводской конструкции, применение которых
позволило увеличить подогрев воздуха в среднем на 300°C. Высокотемпературный нагрев
воздуха обеспечивает полное сгорание природного газа в камере горения реактора, зна-
чительно снижает расход газа на производство 1т. техуглерода, приводит к значительно-
му сокращению расхода воздуха, подаваемого в реактор. Кроме того уменьшается расход
воды в зону закалки реактора, что в свою очередь приводит к снижению влагосодержа-
ния отходящих газов производства и повышению их теплоты сгорания. Снижение влаго-
содержания отходящих газов способствует также улучшению условий эксплуатации ру-
кавных фильтров.

Температура сырья оказывает существенное влияние на степень его распыливания ме-
ханическими форсунками. При повышении температуры сырья уменьшается его вязкость
и улучшается степень распыливания сырья (образуются более мелкие капли). Следует от-
метить, что вязкость сырья существенно снижается при увеличении его температуры до
200°C., дальнейшее повышение температуры практически не сказывается на уменьшении
его вязкости. Поэтому первым требованием к температуре сырья должно быть поддер-
жание её перед форсунками не менее 200°C. Дальнейшее повышение температуры по-
догрева сырья всегда полезно, так как при нагреве его до 350 - 400°C. испарение сырья
начинается сразу же при впрыске его в реактор. При подогреве сырья до обычных темпе-
ратур (220 - 270°C.) давление сырья перед форсунками необходимо поддерживать не ни-
же 1,0 МПа (10кг/см²). При давлении сырья ниже этого предела распыливание сырья про-
исходит с образованием крупных и неоднородных по размерам капель, что приводит к
замедлению процесса испарения сырья в реакторе и способствует образованию неоднो-
родных по размерам частиц и агрегатов. Как известно, время испарения сырья пропор-
ционально квадрату диаметра капли (закон В.И. Срезневского) и при увеличении диамет-
ра капли, например, в два раза, время её испарения увеличивается в четыре раза. Во из-
бежание коксования стенок канала смесительного сопла сырьевые форсунки целесооб-
разно выдвинуть в зону смешения примерно на 10 – 15 мм. Такая установка форсунок
также способствует некоторому увеличению скорости газов в месте ввода сырья, что бла-
гоприятно сказывается на процессе образования техуглерода.

Расход сырья в реактор определяется производительностью технологического потока.
С учётом этого и определяется конструкция реактора и диаметр его смесительного сопла.
При пониженном расходе сырья уменьшается расход воздуха в реактор, а, следовательно,
и скорость продуктов сгорания на входе в смесительное сопло. Это может отражаться на
качественных показателях техуглерода и, прежде всего на значении показателя «крася-

шая способность», которая косвенно характеризует однородность частиц и агрегатов техуглерода. Следует добавить, что уменьшение расхода сырья без замены сырьевых форсунок приведёт к значительному ухудшению распыливания сырья, что также отрицательно скажется на качестве техуглерода. Здесь имеется в виду значительные изменения расходов сырья (5 – 10%). Небольшим изменением расхода сырья осуществляют регулирование температуры в зоне реакции. Такой способ регулирования температуры в зоне реакции меньше всего оказывает влияние на другие параметры процесса.

Перепад давления в реакторе характеризует гидравлическое сопротивление реактора. При стабильном технологическом режиме измеряемый перепад давления поддерживается на одном уровне. Увеличение перепада давления без изменения параметров процесса получения техуглерода может быть связано с коксованием реактора или частичным разрушением футеровки реактора, что приводит к образованию в реакторе дополнительных местных сопротивлений.

Расход воды и температура в зоне предварительной закалки оказывают влияние на показатели «йодное число» и «светопропускание толуольного экстракта». Одним из основных приёмов понижения йодного числа высокодисперсных марок техуглерода является увеличение расхода воды в зону предварительной закалки. При этом нужно учитывать, что при этом снижается температура в зоне предварительной закалки, что может отрицательно повлиять на показатель «светопропускание толуольного экстракта». Для снижения пористости техуглерода важно правильно выбрать место предварительной закалки и обеспечить хорошее распыливание воды в этой зоне. Поэтому в зоне реакции реактора предусматриваются по длине реактора несколько поясов водяных форсунок, расположенных на небольшом расстоянии друг от друга, с тем, чтобы при начале выпуска определённой марки техуглерода можно было точнее выбрать место установки форсунок. Температура в зоне предзакалки обычно поддерживается в пределах 1200 – 1250°C.

Количество и концентрация присадки, содержащей ион щелочного металла, определяют уровень показателя «Абсорбция масла». Давно установлено, что ионы щелочных металлов оказывают значительное влияние на образование техуглерода в пламени /19/, в промышленности техуглерода этот эффект начали использовать с середины 50-х годов (в отечественной промышленности на 10 лет позже). Было установлено, что все ионы щелочных металлов способствуют снижению степени срастания частиц техуглерода в процессе его получения, но влияние их различно. Ионы калия действуют примерно в 10 раз эффективнее, чем ионы натрия. Поэтому для понижения показателя абсорбция масла используют различные соединения, содержащие калий — гидроксид калия (KOH), хлористый калий (KCl), углекислый калий (K_2CO_3), азотнокислый калий (KNO_3). Чем больше содержание калия в молекуле соединения, тем эффективнее действие такого соединения. В молекуле KOH содержание калия составляет 69,6%, в молекулах K_2CO_3 , KCl и KNO_3 — 56,6; 52,5 и 38,6% соответственно.

На Рис.3.9. показана зависимость показателя «абсорбция дибутилфталата» от содержания хлористого калия в сырье.

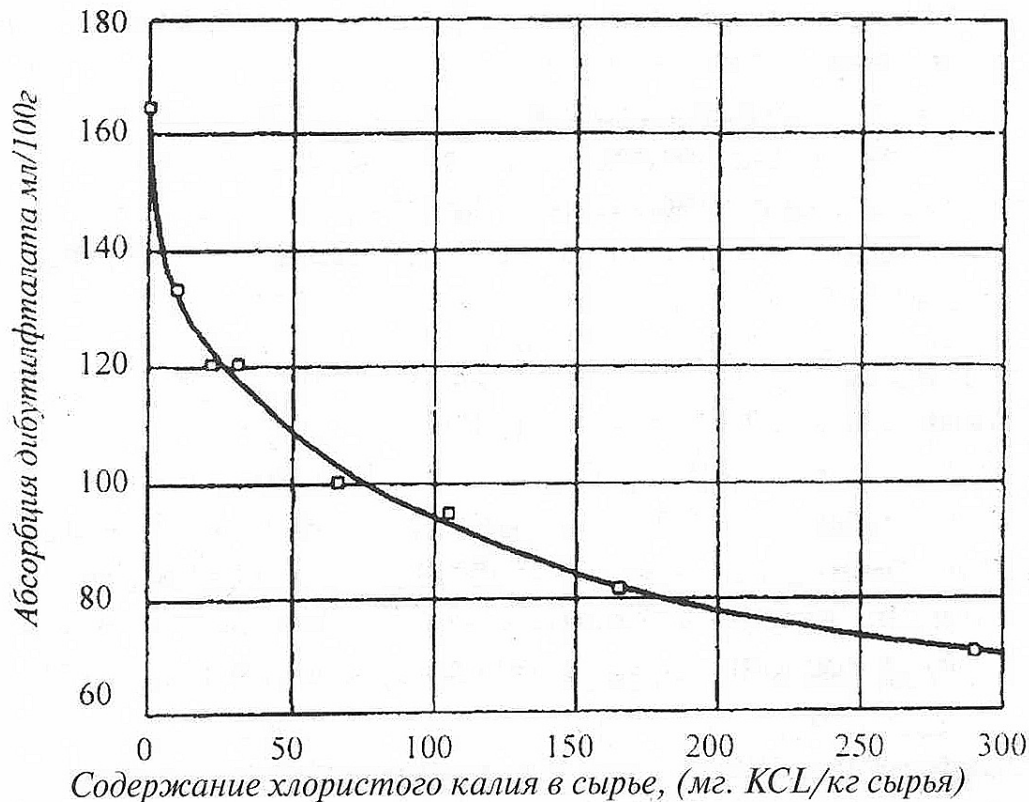


Рис. 3.9.

Следует отметить, что наличие соединений калия и натрия в сырье крайне нежелательно, так как их присутствие приводит к неконтролируемому снижению показателя «абсорбция масла» (абсорбция ДБФ). Поэтому во всех спецификациях на сырьё для получения техуглерода содержание ионов калия и натрия строго нормируется.

3.6. влияние технологических параметров реактора на экономическую эффективность

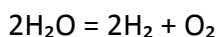
Известно, что основные затраты на производство технического углерода приходятся на приобретение сырья, оплату за потребляемый газ и затраты на выработку электроэнергии. Сырьё полностью используется в реакторах для производства технического углерода, значительная часть электроэнергии расходуется в нагнетательной станции для компримирования (сжатия) воздуха и подачи его в реакторы. Примерно 70% природного газа используется в процессе получения технического углерода. Для охлаждения углеродогазовой смеси расходуется большое количество очищенной воды.

От того, насколько рационально используются эти ресурсы, зависит себестоимость техуглерода и в конечном счёте конкурентоспособность продукции.

Основным параметром, влияющим на выход техуглерода из сырья, является температура в зоне горения реактора. Чем выше температура газов в зоне горения, тем меньше требуется дополнительного тепла, создаваемого за счёт сжигания части сырья

для проведения процесса пиролиза углеводородов. При повышении температуры в камере горения реактора с 1590 до 1840°C. (по радиационному пирометру) выход техуглерода серии 300, как показали результаты балансовых испытаний, возрос на 6,5%. Но это не единственный результат столь значительного повышения температуры в зоне горения реактора. При этом расход воздуха, используемого в процессе получения техуглерода, уменьшился на 11,5%, а расход воды, подаваемой для охлаждения углеродогоазовой смеси, уменьшился на 11,3%. Температура в камере горения реактора напрямую связана с допустимой температурой применения огнеупоров. До 2001-го года на всех заводах техуглерода применялись муллитокорундовые огнеупоры с содержанием окиси алюминия 88 – 90%. В 2001-м году на Верхнепышменском опытном огнеупорном заводе и Богдановичском огнеупорном заводе по просьбе специалистов ОЗТУ был организован выпуск корундовой огнеупорной массы с содержанием окиси алюминия >99%. Это и позволило поднять температуру в камерах горения реакторов с 1550 – 1620°C. до 1840 – 1850°C. и увеличить выход техуглерода из сырья, а также уменьшить расходы воздуха и воды в реакторы. Затем по договору с ОАО «Техуглерод» (Омский ЗТУ) ОАО «УкрНИИО им Бережного» разработал набивную массу из диоксида циркония с температурой применения до 2400°C. Изготовление циркониевых блоков было организовано на участке по изготовлению огнеупоров Омского завода технического углерода. С 2003-го года Омский завод технического углерода для получения протекторных марок техуглерода начал использовать реакторы с камерами горения, футерованными циркониевыми блоками. Уже длительное время для получения активных (протекторных) марок техуглерода используются только такие реакторы. Применение циркониевых реакторов позволило увеличить температуру в зонах горения реакторов с 1840 до 1980°C. и обеспечить дальнейшее повышение выхода техуглерода из сырья.

Касаясь эффективности процессов получения техуглерода необходимо ещё раз остановиться на температуре в зоне горения реакторов. Иногда в литературе встречается мнение, что при повышении температуры в зоне горения потери тепла на диссоциацию равнозначны потерям тепла, связанным с химическим недожогом топлива. Это не так. Реакции диссоциации – обратимые реакции:



При понижении температуры газов при впрыске сырья равновесие реакций смещается влево и при температуре ниже 1600°C. CO и H₂ полностью превращаются в CO₂ и H₂O, при этом происходит выделение тепла. Проще говоря, оксид углерода и водород при этих условиях догорают.

Подробно о роли огнеупоров в производстве техуглерода изложено в разделе 4.

Температура подогрева воздуха является вторым по значимости фактором повышения эффективности процесса получения техуглерода. При подогреве воздуха используется тепло углеродогоазовой смеси, выходящей из реактора, то есть часть тепла конечных про-

дуктов реакции возвращается в процесс и используется для получения техуглерода. Такой процесс подогрева воздуха (а также сырья и газа) называется *рекуперативным подогревом*. (Конструкции рекуперативных подогревателей описаны в разделе 5). При увеличении температуры воздуха уменьшается количество газа, подаваемого в реактор, уменьшается расход воды для охлаждения углеродогазовой смеси, увеличивается нагрузка реактора по сырью.

На рис.3.10. показано как повлияло повышение температуры подогрева воздуха на уменьшение расхода газа, воздуха, воды и на увеличение расхода сырья в реактор.

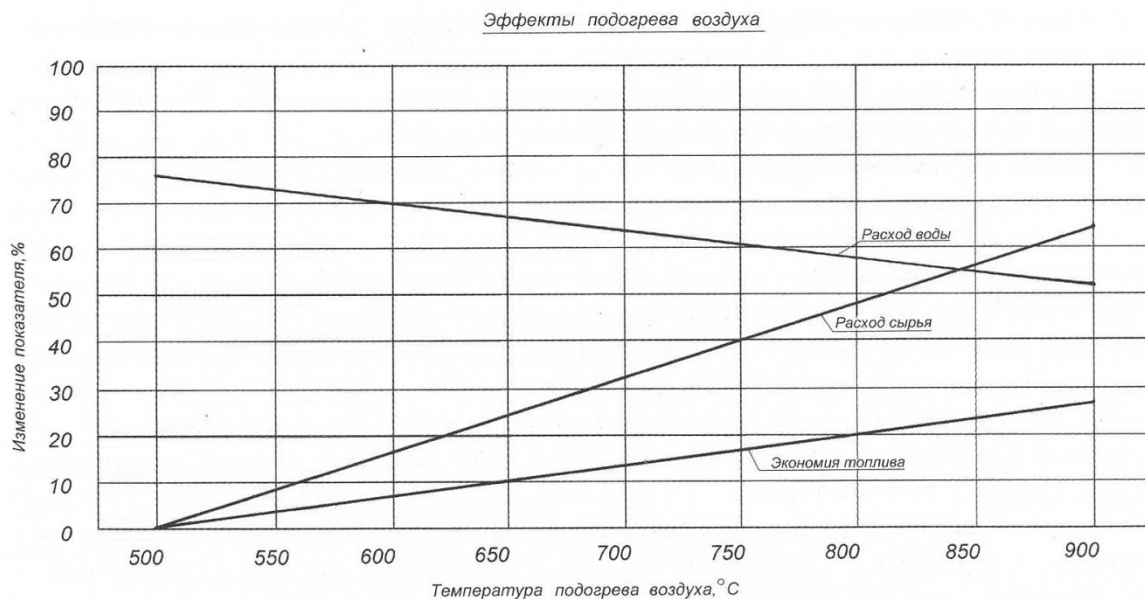


Рис. 3.10.

Из приведённых графиков видно, что увеличение подогрева воздуха с 500 до 800°C. даёт экономию природного газа, используемого в реакторах, в объёме 20%. С учётом того, что для получения техуглерода используется до 90% всего потребляемого природного газа, в целом по производству экономия газа составит 18%. Расход воды для охлаждения углеродогазовой смеси, выходящей из реактора, уменьшится примерно в 1,3 раза /20/. При этом влажность отходящих газов (с учётом подачи воды в холодильники) снизится примерно на 20%. Примерно на такую же величину увеличиться и теплота сгорания отходящих газов производства. Что касается увеличения расхода сырья, то реально его можно увеличить на 5 – 10%, так как количество выпускаемого техуглерода напрямую связано также с производительностью отделений улавливания и обработки. В таблице 3.2. показано, как повлияло повышение температуры подогрева воздуха на уменьшение расходов газа, воздуха, воды, подаваемых в реактор, при сопоставимых нагрузках реакторов по сырью. Следует отметить, что экономия газа достигнута при одновременном повышении температуры в зонах горения реакторов за счёт применения корундовых огнеупоров. В таблице приведены технологические параметры процессов получения техуглерода в технологических цехах Омского ЗТУ до и после установки высокотемпературных воздухоподогревателей и повышения температуры в камерах горения реакторов.

Если сравнить расходы газа и воздуха до и после повышения температуры в зоне горения реакторов и повышения температуры подогрева воздуха, подаваемого в реакторы, то можно установить, что расход природного газа уменьшился на 12,3%, а расход воздуха на 15,2%. Эти данные нужно рассматривать как ориентировочные, так как они получены в разное время при различных расходах сырья в реакторы. Результаты испытаний были пересчитаны на одну тонну сырья. Показания расходомеров воды нельзя признать достоверными из-за больших расхождений между испытаниями. Поэтому эти данные не рассматривались.

Табл.3.2.

Дата, марка т/у	Расход сырья, кг/час	Расход газа, нм ³ /час	Расход воздуха, нм ³ /час	Расход воды в зону предзакалки, кг/час	Расход воды в зону закалки, кг/час	Радиационная тем-ра в зоне горения, °С	Тем-ра в зоне реакции, °С	Тем-ра подогрева ВНД, °С	Соотношение ВНД/газ
Реактор №43 цех №2									
15.05.03 (до внедрения) N330	4050	950	14900	1470	5200	1670	1470	550	15,6
01.03.04 (после внедрения) N330	4150	835	12700	2150	1600	1825	1530	779	15,2
Реактор №13 цех №3									
07.12.02 (до внедрения) П324	4055	942	13630	1400	4350	1638	1486	522	14,5
26.02.04 (после внедрения) П324	4000	815	11400	1690	1990	1827	1500	785	13,98

На Рис.3.3. показаны результаты балансовых испытаний по повышению температуры в зонах горения реакторов и повышения температуры воздуха, подаваемого в реакторы. Здесь нужно подробнее остановиться на проведении балансовых испытаний. Сравнительные испытания по определению влияния температуры в зоне горения реактора на экономические показатели процесса получения техуглерода проводились на одном и том же реакторе с использованием одного и того же сырья из одной специально подготовленной ёмкости. Индекс корреляции сырья в этой ёмкости составлял 123,7 пунктов на всё время испытаний. Поэтому результаты этих испытаний не должны вызывать сомнений. Что касается сравнительных испытаний по определению влияния температуры подогрева воздуха на экономическую эффективность, то такие же условия для испытаний создать не удалось, (И.К. сырья составил 127 пунктов), однако это не могло повлиять на результаты испытаний. Увеличение температура подогрева ВНД (пункт 3.) за счёт установки новых воздухоподогревателей до 750°С., то есть всего на 200°С., привело к сокращению расхода воздуха на 16,4% и расхода воды на 15,87%. Эти данные позволяют понять необходимость дальнейшего повышения температуры подогрева технологического воздуха. Если учесть влияние обоих факторов, то за счёт повышения температуры в зоне горения реактора на 250°С. и увеличения температуры подогрева воздуха на 200°С. расход воздуха, подаваемого в реактор, уменьшился на 26%, а расход воды на 25,4%.

Рис. 3.3.

№ n/n	Условия проведения испытаний	Плотность, г/см ³ / индекс корреляции сырья	Выход техуглерода из сырья, %	Выход техуглерода на сумму сырья и топлива, %	Расход газа на 1 тонну техуглерода, нм ³	Расход сырья на 1 тонну техуглерода, т	Расход воздуха на 1 тонну техуглерода, нм ³	Расход воды на 1 тонну техуглерода, т
1	Режим получения техуглерода N326, применяемый в начале 2002 г. (до внедрения мероприятий по повышению эффективности процессов получения техуглерода). Температура в камере горения ($t_{к.г.}$) = 1590°C Температура воздуха ($t_{внд}$) = 550°C	$\rho=1,050$ / ИК=123,7	51,69	45,38	400,63	1,935	6 758	2,928
2	Режим получения техуглерода N326 при увеличении температуры в камере горения на 250°C (до 1840°C) при $t_{внд}=550^\circ\text{C}$.	$\rho=1,050$ / ИК=123,7	58,17	49,34	459,5	1,719	5 976	2,596
3	Режим получения техуглерода N326 при одновременном увеличении температуры в зоне горения ^{1840 °C} реактора и температуры подогрева ВНД. ^{до 750 °C}	$\rho=1,060$ / ИК=127	61,9	54,0	350,5	1,615	4 996	2,184

Существенное влияние на эффективность процесса получения техуглерода оказывает рекуперативный подогрев сырья и природного газа.

При рекуперативном подогреве сырья до 400°C. в процесс возвращается до 6% тепла выходящей из реактора углеводородной смеси. Подогрев природного газа ведёт к уменьшению расхода газа в реактор и улучшению процесса сжигания газа /15 /.

Одним из перспективных направлений повышения технико – экономических показателей процесса получения техуглерода является обогащение воздуха кислородом. Однако это дорогостоящее мероприятие, окупаемость которого нужно определять в каждом конкретном случае. При принятии решения о внедрении мероприятий, рекомендуемых на научных конференциях, необходимо учитывать условия безопасности при эксплуатации этих процессов и уровень подготовки обслуживающего персонала. Так, рекуперативный подогрев сырья достаточно обеспечить на уровне 280 - 320°C., а эффективность нагрева природного газа определить сначала при нагреве его перегретым паром.

4. Характеристика и значение огнеупоров, применяемых в промышленности технического углерода

Подробная информация об огнеупорах, применяемых в промышленности технического углерода, изложена в источнике «Технический углерод. Процессы и аппараты. Дополнительные материалы» (14 стр. 2 – 30). Источник размещён также в электронной форме на сайтах My Book, ЛИТРЕС, [techlibrary](http://techlibrary.ru) (научная электронная библиотека).

В начале 90-х годов, после того, как заводы техуглерода получили самостоятельность, выяснилось, что температура в камерах горения реакторов на отечественных заводах значительно ниже, чем на заводах лучших зарубежных фирм по производству техуглерода.

Разница в температурах и выходе техуглерода из сырья объяснялась различными классами применяемых огнеупоров.

По отечественной классификации в соответствии с ГОСТ 4385 изделия огнеупорные подразделяются на:

Огнеупорные — от 1580°C. до 1770°C.

Высокоогнеупорные — от 1770 до 2000°C.

Высшей огнеупорности — выше 2000°C.

И, если на отечественных заводах применялись изделия огнеупорные с температурой применения 1550 - 1600°C. (муллитокорундовые изделия), то на передовых зарубежных заводах использовались высокоогнеупорные корундовые изделия с содержанием оксида алюминия 99% с температурой применения 1840 - 1860°C.

В сложившихся в тот период условиях обеспечение отечественных заводов корундовыми огнеупорами, не уступающими по основным параметрам (огнеупорности, термостойкости) огнеупорам, применяемым зарубежными фирмами, стало задачей непосредственных производителей техуглерода. Это было необходимо во избежание проигрыша в конкурентной борьбе на внешнем рынке. Для промышленности техуглерода такие огнеупоры в то время не выпускались, поэтому специалисты Омского ЗТУ провели совместные работы с Верхнепышменский опытным огнеупорным заводом и Богдановичским огнеупорным заводом по получению и применению корундовых и хромкорундовых огнеупоров. Работы были проведены успешно, и с 2001 года Омский ЗТУ начал применять эти виды огнеупоров. Внедрение этого мероприятия позволило заводу увеличить температуру в камерах горения реакторов с 1550 - 1600 до 1840°C. и по эффективности использования сырья выйти на уровень ведущих мировых производителей техуглерода. В последующем Ярославский ЗТУ совместно с фирмой Поликор (г. Кинешма) также организовал производство корундовых огнеупоров и увеличил температуру в камерах горения реакторов. Другие заводы внедрились такие огнеупоры ещё позднее /14 стр.5/.

Различают 3 основных типа огнеупорной продукции:

- Формованные огнеупоры, изготавливаемые прессованием (готовые огнеупорные изделия);
- Неформованные огнеупоры (смеси для футерования и ремонта, а также для изготовления нестандартных блоков);
- Теплоизоляционные материалы.

Российские заводы техуглерода используют все типы этих огнеупоров, но определяющей продукцией являются неформованные огнеупоры – блоки, изготавливаемые на заводах из огнеупорных масс (порошков). Вся огневая поверхность реакторов футерована такими блоками. Для огнеупоров, находящихся в непосредственном контакте с высокотемпера-

турными газами, главными требованиями являются высокая огнеупорность и высокая термостойкость.

Огнеупорностью называют свойство материалов противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур.

Под термостойкостью понимают способность огнеупорных изделий сохранять целостность при резких колебаниях температуры.

Огнеупорность характеризует температуру, при которой огнеупор начинает размягчаться. Для определения огнеупорности используют температуру падения пирометрических конусов /21/. Эта температура может быть близка к температуре плавления применяемого материала. Так, температура плавления Al_2O_3 составляет $2050^{\circ}C$., а огнеупорность образцов, изготовленных из набивной массы (порошка) корунда Богдановичского завода с содержанием $Al_2O_3 >99\%$ составила $2030^{\circ}C$. (Определение проводилось «УКРНИО им. А.С. Бережного» по просьбе специалистов ОЗТУ).

Понятно, что чем выше огнеупорность, тем выше и допустимая температура применения огнеупоров. Однако это не означает, что огнеупорные блоки, изготовленные из этой массы, могут эксплуатироваться при температуре близкой к значению показателя огнеупорности материала. Во-первых, огнеупорность определяется когда образцы (конусы) находятся в свободном состоянии и не испытывают никакого постороннего воздействия. Во-вторых, огнеупорность может изменяться в связи с изменением состава массы даже в пределах спецификации, а определяется огнеупорность поставщиком крайне редко или совсем не определяется. Кроме того, огнеупорность определяется при использовании точных термпар, а при получении техуглерода применяются пирометры, которые дают существенные искажения. Температура, измеренная пирометром, всегда ниже действительной температуры. Так, если радиационный пирометр показывает $1950^{\circ}C$., то действительная температура может достигать $1990^{\circ}C$. и более. Изготовители огнеупоров, как российские, так и зарубежные показатель огнеупорности в спецификации не включают, не указывается в них и температура, при которой огнеупоры можно эксплуатировать. В спецификациях изготовителей огнеупоров, как российских, так и зарубежных, в которых изготовители гарантируют качество своей продукции, указан только один температурный показатель – температура начала деформации под нагрузкой $0,2MPa$. Он, как правило, для корундовых огнеупоров с содержанием Al_2O_3 99% составляет $1650 - 1700^{\circ}C$. Эта температура примерно на $150^{\circ}C$. ниже максимальной температуры применения огнеупоров, определённой на Омском ЗТУ опытным путём. Ранее уже сообщалось о тех последствиях для промышленности технического углерода, когда температуру деформации под нагрузкой $0,2MPa$ принимали за температуру применения огнеупоров /14/. Следует отметить, что помимо того, что в реакторе для получения техуглерода нет такой нагрузки, так ещё этот показатель определяется за рубежом только для огнеупоров, работающих в восстановительной среде /21 стр. 319/, что не может иметь никакого отношения к камерам горения реакторов для получения техуглерода. Отсюда следует, что температура применения огнеупоров должна определяться потребителем с учётом огнеупорности материала,

его температуры применения по справочным данным, учётом погрешности средств измерений и условий эксплуатации. Не смотря на то, что в спецификации Богдановичского огнеупорного завода на набивную корундовую массу была указана только температура деформации под нагрузкой 1750°C ., Омский ЗТУ сразу же после получения массы установил температуру применения изделий из неё $1830 - 1850^{\circ}\text{C}$. Правильность этого решения подтвердилась в процессе эксплуатации огнеупоров. При аварийных ситуациях выяснилось, что при температурах $1880 - 1890^{\circ}\text{C}$. огнеупоры начинают разрушаться. На заводах техуглерода максимальную температуру применения огнеупоров для условий любого завода можно определить перед остановкой реактора для капитального ремонта его футеровки.

Другим важным свойством огнеупоров, применяемым в промышленности технического углерода, является их термическая стойкость (термостойкость). Как уже отмечалось, под термостойкостью понимают способность огнеупоров сохранять целостность при резких изменениях температуры. Другими словами, способность выдерживать резкие колебания температуры не растрескиваясь и не разрушаясь. Причины растрескивания и разрушения огнеупоров подробно изложены в источнике /14/, поэтому здесь мы их касаться не будем. Термостойкость огнеупорного изделия определяется количеством теплосмен, то есть количеством попеременных нагревов до 1300°C . и охлаждения в проточной воде до потери 20% веса первоначального образца вследствие его растрескивания. Термостойкость огнеупорных изделий в основном зависит от их структуры и природы исходного сырья, причём, чем меньше происходит изменение объёма огнеупорных изделий при резком нагревании и охлаждении, тем выше их термостойкость.

Задача заводских технологов — не допускать резких изменений температуры, принимая необходимые меры при аварийных ситуациях. Необходимо также строго соблюдать графики разогрева реакторов, инструкции по пуску и остановке технологических потоков, не допускать попадания воды на футеровку. Что касается самих значений термостойкости, то 99%-ный корунд имеет термостойкость более 30-ти теплосмен /22/. Для сравнения — шамотные огнеупоры выдерживают только 6 теплосмен, а муллитокорундовые с содержанием окиси алюминия 90% — 12 теплосмен. Термостойкость циркониевых огнеупоров, применяемых на ОЗТУ при производстве активных марок техуглерода, составляет 25 теплосмен.

В реакторах для получения активных марок техуглерода в смесительном сопле развивается скорость газов 500м/сек и выше, поэтому в этой зоне огнеупоры подвергаются эрозии, то есть поверхностному разрушению (в прямом переводе с латинского — разъеданию). Считается, что эрозионное разрушение можно значительно уменьшить, применяя в переходной втулке хромистый корунд /22/. Это же отмечается и в зарубежной литературе по огнеупорам. Однако по данным источника /21/ бетон из хромистого корунда имеет такое же значение истираемости, как и бетон на основе корунда (устойчивость к истиранию определялась по DIN EN 102). Тем не менее, хромистый корунд нужно применять в смесительных соплах реакторов с циркониевой камерой горения и для устранения контакта чистого корунда с цирконием, что при определённых условиях приводит к образованию

оплава в месте контакта разнородных блоков /14/. Причины этого будут объяснены также в следующем разделе.

Изготовителем хромистого корунда является Верхнепышменский опытный завод огнеупоров. Огнеупорность набивной массы (порошка) хромистого корунда (хромкора), применяемого ОЗТУ, составила по данным УКРНИИО **2125°C**. при содержании оксида хрома в массе 12%, что позволяет применять такие огнеупоры при температуре 1900°C. Применение этих огнеупоров в переходных втулках реакторов и в начале зоны реакции снижает вероятность разрушения огнеупоров реакторов при авариях. **Особенно это важно в связи с необходимостью дальнейшего повышения температуры в камерах горения реакторов с циркониевой футеровкой.** В отношении эрозии нужно добавить, что она не может отразиться на работе реактора, если геометрические размеры втулки не изменились.

4.1. Изготовление огнеупорных блоков на заводах техуглерода.

В связи с тем, что при футеровке огневого слоя реакторов нельзя использовать стандартные огнеупоры, на заводах техуглерода были созданы собственные участки по изготовлению огнеупорных блоков из набивной массы (порошка) огнеупорных материалов. Так, на Омском ЗТУ такой участок был построен ещё в 1992-ом году и неоднократно модернизировался, при этом совершенствовался весь процесс изготовления огнеупоров — помол, смешение, трамбовка, сушка, а также был введён предварительный обжиг огнеупоров, что повысило их качество. Был усовершенствован и сам процесс обжига огнеупоров в реакторах. Здесь необходимо пояснить, что процесс окончательного обжига огнеупоров на большинстве заводов техуглерода производится непосредственно в реакторе продуктами полного сгорания природного газа по специальным графикам. Этот процесс обжига огнеупоров был разработан ранее специалистами ВНИИТУ и полностью себя оправдал.

Применение такой технологии изготовления огнеупоров позволило ОЗТУ обеспечить своё производство огнеупорными блоками высокого качества для футеровки реакторов. Кроме того, заводскими специалистами была разработана и внедрена технология использования корундового лома для изготовления новых огнеупоров, что значительно снизило потребность в покупных материалов для изготовления огнеупоров /14.стр. 9/.

Благодаря наличию участка по изготовлению огнеупоров заводу удалось в короткие сроки переоборудовать все реакторы для производства техуглерода, в том числе и реакторы для выпуска техуглерода серий 500 и 600. Без этого участка невозможно было быстро изменять конструкции реакторов, быстро проводить местные ремонты /14.стр. 9 /.

На этом же участке Омского завода технического углерода было организовано и изготовление циркониевых огнеупорных блоков для высокотемпературных процессов получения техуглерода.

4.2. применение циркониевых огнеупоров в реакторах для получения техуглерода.

Как указано в источнике /14/ и разделе 3.6. настоящего издания, замена муллитокорундовых огнеупоров корундовыми позволило увеличить температуру в камерах горения реакторов с 1590 до 1850°C. и увеличить выход техуглерода из сырья на 6,5%, что соответствовало уменьшению расхода сырья для производства 1т техуглерода на 11%. При этом расход воздуха на производство одной тонны техуглерода уменьшился на 11,5%, а расход воды на 11,3%. Это позволило вывести передовые отечественные заводы техуглерода по технико – экономическим показателям на мировой уровень.

Для дальнейшего повышения выхода техуглерода из сырья требовалось ещё более значительное повышение температуры в зонах горения реакторов, что можно было обеспечить только при применении огнеупоров с более высокой огнеупорностью и хорошей термостойкостью. Такими в настоящее время являются только циркониевые огнеупоры /22/, /23/.

Циркониевые огнеупоры, состоящие в основном из оксида циркония (ZrO_2), имеют высокую огнеупорность — 2300 – 2400°C., однако низкая термостойкость не позволяла ранее применять их в промышленности, так как при перепадах температур они быстро разрушались. Термостойкость циркониевых огнеупоров удалось повысить за счёт стабилизирующих добавок – MgO , CaO , Y_2O_3 . С учётом добавки к стабилизированному диоксиду циркония 10 – 12% моноклинной составляющей удалось повысить термостойкость циркониевых огнеупоров до 25-ти теплосмен. Это подробно изложено в источниках /22/ и /23/. Понятно, что такие огнеупоры могут применяться в промышленности технического углерода, однако выяснилось, что в России такие огнеупоры не производились, не смотря на наличие крупнейшего месторождения в Ковдоре (Мурманская область). Обращение к зарубежным изготовителям циркониевых огнеупоров тоже не дали результата. Положение изменилось только после обращения в «Украинский научно- исследовательский институт им. Бережного».

В январе 2003-го года между ОАО «техуглерод» (Омский ЗТУ) и ОАО «УкрНИИО им. Бережного» г. Харьков был заключен договор о совместной работе по применению циркониевых огнеупоров для футеровки реакторов. В соответствии с этим договором УКРНИИО разработал и изготовил набивную массу и мертель из диоксида циркония на фосфатной связке, стабилизированной окисью иттрия (Y_2O_3), с температурой применения до 2400°C. Изготовление огнеупорных циркониевых блоков производилось специалистами завода на заводском участке по изготовлению огнеупоров.

Первый реактор с камерой горения из циркониевых блоков был пущен в начале ноября 2003-го года и эксплуатировался 2 года и 7месяцев без ремонта при средней температуре в камере горения 1940°C. Это был первый промышленный реактор, камера горения которого была футерована циркониевыми огнеупорами, причём не только в отечественной, но и мировой промышленности техуглерода /14. стр.10./.

О применении циркониевых огнеупоров на Омском заводе технического углерода было сообщено специалистами ОАО «УкрНИИО им. А.С.Бережного» на международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (26 – 27 апреля 2005 года) /23/.

Уже первые результаты применения циркониевых огнеупоров показали, что выход техуглерода на установке, на которой эксплуатировался этот реактор, существенно выше, чем на другой аналогичной установке. Последующие балансовые испытания показали, что при выпуске техуглерода N347 при использовании коксохимического сырья выход техуглерода на реакторе с циркониевой камерой горения на 4,01% выше, чем на реакторе с корундовой футеровкой. Выход техуглерода из сырья составил 66,7%, а расход сырья на производство 1т. техуглерода уменьшился на 6,0%. Расход воздуха в реактор сократился на 7%, а расход воды уменьшился на 16%. Необходимо отметить, что по зарубежным данным выход техуглерода N347 при использовании чистого коксохимического сырья составляет 61 – 62%, что примерно на 5% ниже достигнутого при балансовых испытаниях.

В мае 2006 года на ОЗТУ были проведены сравнительные балансовые испытания при получении техуглерода серии 300 в реакторах с циркониевой и корундовой футеровкой камер горения с использованием нестандартного сырья. В связи с недостатком стандартных видов сырья для производства техуглерода в сырьевых смесях использовалось 50% мазута. Выход техуглерода из сырья составил 50,81% в реакторе с камерой горения из 99% корунда и 54,98% в реакторе с циркониевой камерой горения. То-есть, при использовании реактора с циркониевой футеровкой выход техуглерода из сырья выше на 4,17%. Расход сырья для получения 1т. техуглерода составил соответственно 1,9681т. и 1,8188т. Уменьшение расхода сырья для получения 1т.техуглерода составило:
$$\frac{1,9681 - 1,8188}{1,9681} = 7,6\%.$$

Как показали результаты балансовых испытаний, применение в камерах горения реакторов циркониевых огнеупоров приводит к увеличению выхода техуглерода из сырья на 4.01 – 4,17% абсолютных, а также уменьшению количества потребляемого сырья на производство 1т. техуглерода от 6 до 7,6% в зависимости от вида применяемого сырья. При этом, чем ниже индекс корреляции применяемого сырья, тем больше его экономится при использовании в реакторах циркониевых огнеупоров. Но это далеко не весь результат от применения циркониевых огнеупоров. Установлено уменьшение расходов воздуха и воды, подаваемых в реактор, на 7,0 и 16% соответственно. Исходя из этих данных, можно с уверенностью утверждать, что объём реакционных газов уменьшился не менее чем на 10%, а это позволяет увеличить количество сырья, подаваемого в реактор, тоже на 10%. Если использовать этот ресурс, то на эту же величину возрастёт и прибыль, получаемая от реализации техуглерода на этом потоке. Естественно, сокращение потребления воздуха и воды тоже даёт экономический результат, имеется он и от экономии электроэнергии. Однако всё это намеренно не учитывалось в расчётах экономического эффекта от применения циркониевых огнеупоров. В расчётах учитывался только экономический эффект, получаемый от экономии сырья за счёт повышения выхода техуглерода. При этом при дважды подтверждённом при балансовых испытаниях повышении выхода более 4-х процен-

тов в исходных данных расчёта увеличение выхода принято только на 3,0%. Даже при таком, заниженном выходе техуглерода из сырья, годовой экономический эффект от применения циркониевых огнеупоров на одном реакторе составляет 10,3млн. руб. /14. Стр. 28-29./. Срок окупаемости мероприятия составляет при этом 1,3 месяца.

Существенное значение имела и экономия самих огнеупоров, как прямая, так и косвенная. Прямая экономия огнеупоров была организована на участке по изготовлению огнеупоров /14. Стр. 16/ за счёт изготовления циркониевых огнеупорных блоков с включением в их состав отработанных циркониевых огнеупоров, так называемого огнеупорного лома. Это была совершенно новая разработка в мировой промышленности технического углерода. Целесообразность и возможность повторного использования отработанных циркониевых огнеупоров была подтверждена исследованиями специалистов «ОАО УкрНИИО имени А.С.Бережного», г. Харьков /24/. Следует отметить, что огнеупорный лом одинаково успешно используется при содержании в отработанных огнеупорах в качестве стабилизатора как оксида иттрия, так и оксида кальция.

Под косвенной экономией подразумевается реконструкция реакторов на высокопроизводительных установках с увеличением их производительности в 1,5 раза без увеличения размеров камер горения. В результате при одинаковых количествах циркониевых огнеупоров в реакторах до и после реконструкции производительность реакторов возросла в 1,5 раза, следовательно, в расчёте на тонну произведённого техуглерода количество циркониевых огнеупоров уменьшилось в 1,5 раза. Это стало возможным в результате полной реконструкции реакторных отделений установок в 2009 – 2012 годах.

К экономическим результатам внедрения циркониевых огнеупоров нужно отнести и тот факт, что наиболее дисперсные марки техуглерода (например, N121) удавалось получать только в реакторах с циркониевой камерой горения. Если бы не было таких реакторов, то не было бы и возможности получать такие марки техуглерода, не было бы и некоторых контрактов со всеми вытекающими отсюда последствиями.

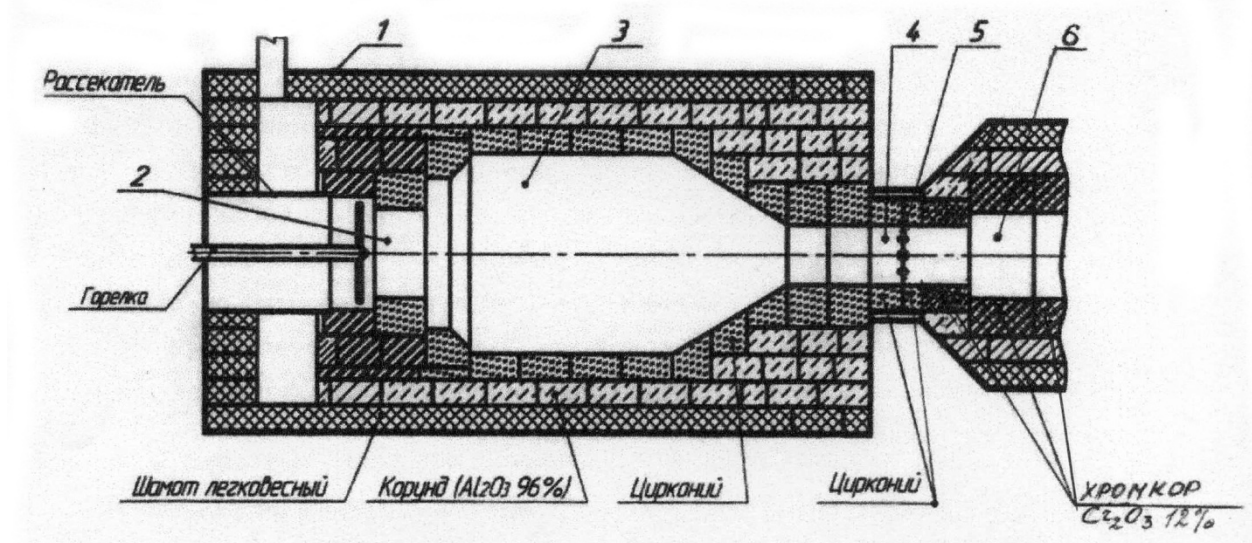
Необходимо отметить также, что достигнутый эффект от применения циркониевых огнеупоров может быть значительно увеличен за счёт дальнейшего повышения температуры в камерах горения реакторов /14 стр.15-16./.

4.3. Эксплуатация реакторов с циркониевой футеровкой.

Обслуживание реакторов с циркониевой камерой горения сложнее и требует дополнительного обучения обслуживающего персонала. Поэтому нужно рассмотреть необходимые условия правильной эксплуатации таких реакторов. На Рис.4.1.показан эскиз реактора с циркониевой камерой горения.

Реактор с циркониевой камерой горения Рис.4.1.

(Ивановский В.И. Бабич Г.В. Патенты на полезные модели № 149637 и № 149827).



На эскизе реактора показаны: 1 — корпус реактора; 2 — камера смешения топлива с воздухом; 3 — камера горения; 4 — смесительное сопло; 5 — плоскость ввода сырья в смесительное сопло; 6 — зона реакции (начальная часть).

На нём указаны основные огнеупорные материалы футеровки. Как показано на эскизе, огневой слой камеры горения (3) и основная часть смесительного сопла (4) футерованы циркониевыми блоками. Последний блок смесительного сопла и блоки начальной части зоны реакции изготовлены из хромистого корунда, содержащего 12% Cr_2O_3 . Огнеупорность этого материала, как уже указывалось, составляет 2125°C . Этот материал можно заменить шпинелью с содержанием 28,5% мас. MgO и 71,5% мас. Al_2O_3 . Целесообразно также испытать в этой зоне хромистый корунд с содержанием оксида хрома 20 – 25%. Остальная часть зоны реакции футерована корундовыми огнеупорами с содержанием оксида алюминия $>99\%$.

Применение циркониевых огнеупоров только в зоне горения и смесительном сопле обусловлено двумя факторами. Во-первых, температура в зоне реакции не превышает $1870 - 1890^\circ\text{C}$. даже в аварийных ситуациях, и применение дорогостоящих циркониевых огнеупоров не вызвано необходимостью. Во-вторых, и это главное, циркониевые огнеупоры разрушаются в восстановительной газовой среде, которая создаётся в зонах реакции реакторов в связи с наличием в её газах оксида углерода, водорода, сероводорода. Особенно быстро разрушаются циркониевые блоки при попадании на них капель или паров сырья.

Температура в камерах горения реакторов, футерованных циркониевыми огнеупорами, достигает 1990°C . по радиационному пирометру, при этом действительная температура будет превышать 2000°C ., поэтому при прекращении подачи сырья в зоне реакции реактора температура значительно превысит допустимую для корундовых огнеупоров

(1880°C.), если не принять необходимых мер. С учётом этого при переводе реактора на режим полного горения необходимо предварительно понизить температуру в камере горения реактора до 1600°C., уменьшив не только расход газа, но и расход воздуха. Следует отметить, что такую же операцию нужно проводить и при переводе на режим полного горения реакторов с камерами горения из корундовых огнеупоров. Если этого не делать, то при температуре в зоне горения реактора 1840 - 1860°C. во время перекрывания сырья температура в зоне реакции неизбежно повысится в течение какого-то времени выше 1900°C., так как сырьё не перекрывается мгновенно, более того, это может быть значительный период времени (до полного перекрытия запорной арматуры на сырьевые форсунки). Поэтому перед остановкой реактора необходимо понизить температуру не только в камере горения, но и в зоне реакции реактора уменьшением расхода воздуха. Понижать температуру в камере горения и в зоне реакции реактора необходимо и перед заменой сырьевой форсунки. Если же температуру в зоне реакции перед заменой сырьевой форсунки оставить без изменений, то при перекрытии сырья на одну из форсунок температура в зоне реакции резко увеличится и может превысить допустимую температуру для огнеупора. Правильный перевод реактора на режим полного горения и соблюдение инструкции по замене сырьевых форсунок исключают возможность оплавления футеровки реактора, однако каждое значительное изменение температурного режима сокращает срок службы любого огнеупора. Поэтому очень важно сократить количество переводов реакторов на режим полного горения, особенно в связи с заменой сырьевых форсунок. Для этого нужно исключить причины забивания сырьевых форсунок.

Забивание сырьевых форсунок связано, в основном, со следующими факторами:

- Наличием механических примесей в сырье, в том числе сырого антрацена при температурах сырья ниже регламентных норм;
- Подачей большого количества присадки для снижения показателя «абсорбция масла» техуглерода при неравномерном распределении присадки в сырьевой смеси;
- Значительное выдвижение корпуса сырьевой форсунки непосредственно в высокотемпературный поток продуктов полного горения природного газа.

Очистка сырья от механических примесей должна производиться как до печей подогрева сырья, так и после них. Необходимость очистки сырья после печей подогрева (или рекуперативных подогревателей сырья) связана с тем, что в процессе нагрева сырья могут образовываться коксовые частицы. Несмотря на двухступенчатую очистку сырьевых смесей до и после подогревателей сырья, не исключена возможность попадания механических примесей в трубопроводы сырья перед реакторами из-за порыва сеток фильтров, установленных после подогревателей сырья. Поэтому в технологических цехах и устанавливают фильтры с более мелкими ячейками сеток для очистки сырья перед подачей его в реакторы. Необходимо отметить, что только за счёт применения сетчатых фильтров полностью исключить забивание сырьевых форсунок не удаётся, так как на плохо изолированных участках сырьевых трубопроводов, корпусах клапанов и задвижек могут отлагать-

ся частицы сырого антрацена, которые затем срываются потоком сырья и забивают форсунки. Поэтому сырьевые трубопроводы должны быть хорошо изолированы и температура сырья должна поддерживаться не ниже 250°C. Но главным условием предотвращения забивания сырьевых форсунок механическими примесями является надлежащий надзор за фильтрами очистки сырья. Нельзя допускать порыва сеток, что приводит к концентрированному выбросу механических примесей из фильтров в сырьевые трубопроводы. На каждом фильтре должен измеряться перепад давления, который позволяет определить состояние сетки фильтра. При уменьшении перепада давления на фильтре нужно переходить на резервный фильтр, а на отключенном менять сетку. Необходимо также соблюдать график замены сеток фильтров.

Увеличение перепада давления фильтра указывает на то, что ячейки сеток фильтра забиваются. В этом случае фильтр тоже нужно заменить во избежание порыва сетки.

Подача водного раствора присадки (KCL или KOH) в сырьевой трубопровод приводит к тому, что из водного раствора постепенно происходит выделение и отложение в форсунках сухого остатка присадки, что и приводит к забиванию сырьевых форсунок. На степень забивания сырьевых форсунок оказывает влияние концентрация присадки в сырьевой смеси (мг. присадки на кг сырья). Как известно, на снижение показателя техуглерода «абсорбция масла» оказывают основное влияние ионы щелочных металлов, образующиеся в пламени. Количество ионов калия в пламени зависит от типа присадки, добавляемой к сырью. Поэтому для достижения одного и того же эффекта гидроксида калия (KOH) требуется на одну треть меньше, чем хлористого калия (KCL). Это объясняется тем, что в молекуле KOH содержание калия составляет 69,6%, тогда, как в молекуле KCL только 52,5%. Таким образом, при применении KOH концентрация присадки в сырьевой смеси будет на 30% меньше, чем при использовании хлористого калия (хлорида калия), что соответственно отразится и на степени забивания сырьевых форсунок. Кроме того, KOH частично взаимодействует с сырьём (с фенолами, содержащимися в коксохимическом сырье), что дополнительно снижает вероятность образования сухого остатка KOH в форсунках. Хлорид калия является нейтральной солью и с сырьём не взаимодействует. Определённое влияние на образование сухого остатка присадки в форсунках оказывает и концентрация присадки в водном растворе. Так, если необходимое количество присадки подавать дозирующим насосом с расходом 10л/час, что ранее рекомендовали проектировщики, то концентрация присадки будет в 10 раз выше, чем при использовании насоса с расходом 100л/час (НД-100). Естественно, что и вероятность образования сухого остатка в первом случае будет значительно выше. Это особенно важно учитывать при выпуске низкоструктурных марок техуглерода, когда требуется подавать в сырьё большое количество присадки. Необходимо также обеспечить равномерное распределение присадки в сырьевом трубопроводе, для чего нужно устанавливать смеситель (например, диафрагменный) для хорошего перемешивания раствора присадки с сырьём.

Коксование и обгорание сырьевых форсунок происходит при выдвижении распылителей сырьевых форсунок непосредственно в высокотемпературный поток продуктов полного сгорания газа. Это может происходить как в результате неправильного определения дли-

ны форсунок, так и в результате поверхностного износа (эрозии) смесительного сопла. В этом случае длина форсунок такого реактора должна определяться с учётом величины износа.

На рис.4.2. показан узел ввода сырья с сырьевой форсункой.

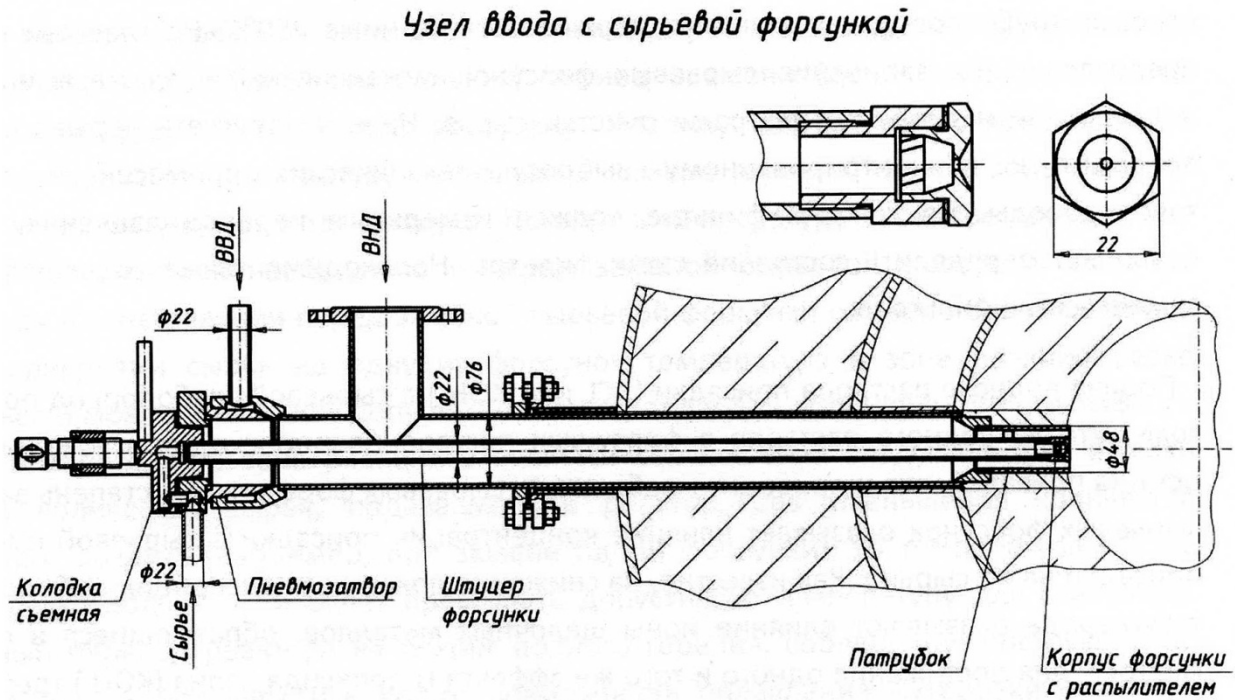


Рис 4.2.

Важным элементом узла ввода является его патрубок диаметром 48мм, смонтированный заподлицо (вровень) со стенкой смесительного сопла реактора. Корпус сырьевой форсунки должен располагаться вровень с патрубком узла ввода, как это показано на Рис.4.2. Патрубки узлов ввода диаметром 48мм изготавливаются из стали 15Х25Т, которая выдерживает температуру до 1000°C. Корпус и распылитель сырьевой форсунки также должны изготавливаться из жаропрочной стали, однако обычно они изготавливаются из стали 12Х18Н10Т, которая выдерживает температуру только до 750°C., что, естественно, сокращает срок службы форсунки. Следует отметить, что применяются и патрубки D=42мм. для повышения скорости истечения воздуха из форсунки и уменьшения его объёма в зоне образования техуглерода.

Продолжительность работы форсунки без замены зависит и от расхода сырья в реактор. Чем больше сырья поступает в форсунку, тем меньше вероятность забивания и закоксовывания распылителя и выходного отверстия форсунки.

Большое значение для обеспечения срока службы футеровки камеры горения реактора имеет состояние газовой горелки. Особенно это важно при применении циркониевых огнеупоров.

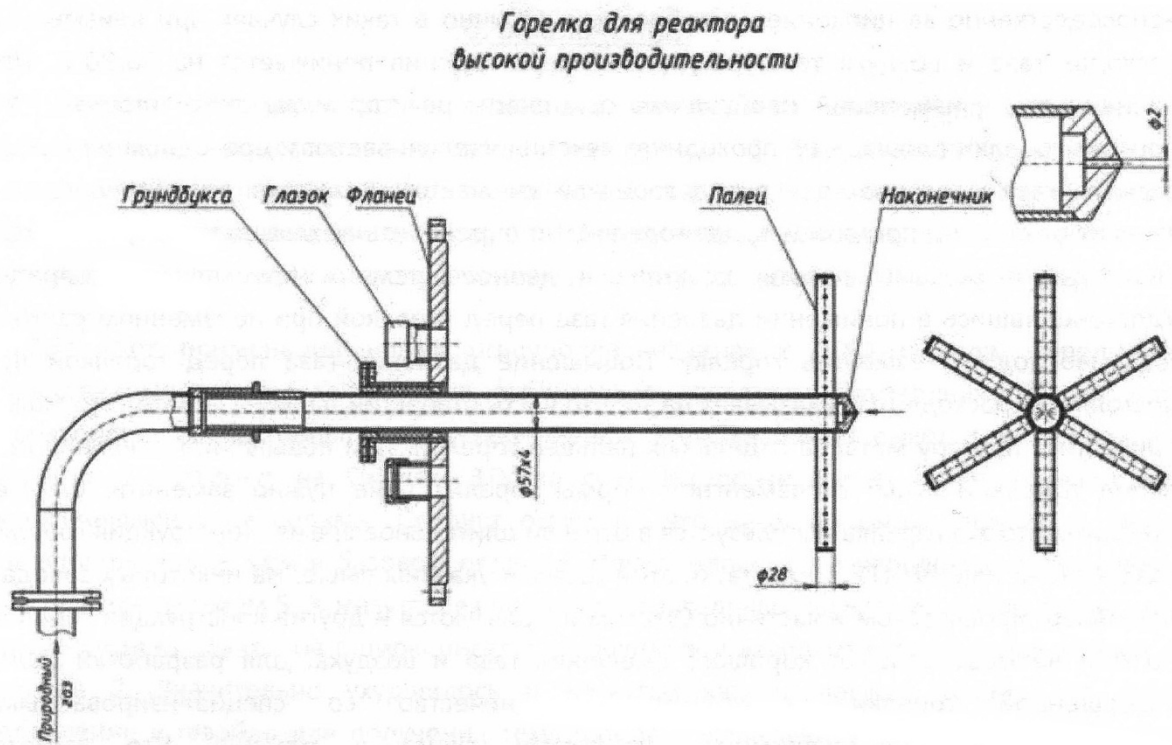


Рис. 4.3.

Общий вид горелки для реакторов высокой производительности (4700 – 5200кг/час) показан на Рис. 4.3.

Природный газ по трубе диаметром 57мм. поступает к пальцам горелки и через отверстия в них равномерно распределяется по сечению горелочного туннеля камеры горения реактора, где интенсивно перемешивается с горячим воздухом и сгорает. Пальцы в количестве шести штук расположены равномерно по окружности и представляют собой заглушенные с торца трубы диаметром 28мм. с отверстиями. В каждом пальце имеется по 8 сквозных отверстий различного диаметра (от 2 до 4,2мм.). Большое значение имеет наконечник, назначение которого заключается в предотвращении обгорания торца газовой трубы. Горелки должны изготавливаться из жаропрочной стали 15Х25Т, которая может выдерживать температуру до 1100°C. Однако на большинстве заводов, применяющих эти горелки, они изготавливаются из стали 12Х18Н10Т с температурой применения 750°C., что значительно снижает их надёжность, увеличивая вероятность прогара горелок как в процессе их эксплуатации, так и при остановке реакторов. После каждой остановки реактора горелку нужно заменить, так как после прекращения подачи газа и воздуха горелка подвергается воздействию высокотемпературной среды камеры горения, что обычно приводит к прогару металла отдельных элементов горелки. Как показывает практика, к особо опасным последствиям приводит прогар наконечника (конуса) горелки. В этом случае основная часть газа поступает в камеру смешения реактора непосредственно по трубе горелки, полноценного смешения газа и воздуха не происходит и горение смещается в коническую часть камеры горения реактора, что может привести к растрескиванию циркониевых огнеупоров и сокращению срока их службы. Возможно и смещение фронта горения в смесительное сопло, что наиболее опасно, так как может привести к оплавлению

огнеупоров, находящихся непосредственно за циркониевыми блоками. Обычно в таких случаях при неизменных расходах газа и воздуха температура в камере горения понижается на 30 - 80°C. При наличии таких изменений необходимо остановить реактор и заменить горелку. Как правило, это связано с прогаром горелки. При прогаре горелки площадь её проходного сечения увеличивается и при одном и том же расходе газа давление газа перед горелкой снижается. Величина падения давления зависит от степени прогара металла горелки, но установить её можно всегда, сравнивая аналогичные режимы работы реактора в данное время и в предыдущие периоды. Удостоверившись в понижении давления газа перед горелкой при неизменном расходе газа необходимо заменить горелку. Повышение давления газа перед горелкой при постоянном расходе газа указывает на то, что часть отверстий пальцев забита. Это может привести к прогару металла отдельных пальцев горелки. При повышении давления газа перед горелкой выше регламентной нормы горелку тоже нужно заменить. Следует ещё раз отметить, что для изготовления основных элементов горелки нужно использовать жаропрочную сталь, например, 15Х25Т. Необходимо также обеспечить хорошее качество сварки при соединении наконечника с корпусом горелки.

Как уже указывалось, важнейшее значение при эксплуатации реакторов имеет контроль за состоянием стёкол и каналов пирометров. При загрязнении стекла пирометра или частичном перекрытии канала пирометра, измеряющего температуру в зоне горения реактора, пирометр будет отображать температуру ниже действительной температуры в камере горения. В этом случае нужно срочно почистить стекло или канал пирометра. Недопустимо в подобных случаях производить подъём температуры на прежний уровень увеличением расхода природного газа, так как фактические технологические параметры не будут соответствовать заданным, а если камера горения реактора футерована корундовыми огнеупорами, то произойдёт их оплавление. При частичном перекрытии канала или загрязнении стекла пирометра, измеряющего температуру в зоне реакции реактора, показания температуры будут также искажены в сторону уменьшения, то есть фактическая температура в зоне реакции реактора будет значительно выше той, которую показывает пирометр. В этом случае нужно остановить реактор и почистить канал и стекло пирометра. В противном случае эксплуатация реактора будет осуществляться фактически без контроля температуры в зоне реакции, что может привести к выпуску бракованного техуглерода или оплавлению футеровки зоны реакции реактора. Более подробно раздел 4.3. изложен в источнике /14 стр.18 – 26/.

В заключение необходимо добавить, что возможности для экономии сырья и повышения эффективности производства техуглерода за счёт применения циркониевых огнеупоров далеко не исчерпаны. Требуется увеличить температуру в камерах горения циркониевых реакторов до 2080 – 2150°C., что позволит увеличить выход техуглерода из сырья на 3,0 – 3,5%, что соответствует уменьшению расхода сырья на 4,6 – 5,5% /14/.

5. Рекуперативный нагрев технологических агентов

Рекуперация (от лат. *recuperatio* — возвращение) — использование тепла горячих газов и материалов, выходящих из теплового агрегата, для нагрева воздуха, топлива, сырья и других технологических агентов, используемых в этих агрегатах. Рекуперативный нагрев технологических агентов значительно повышает экономичность тепловых агрегатов и технологического процесса в целом.

В промышленности технического углерода конечные продукты реакции — техуглерод и образующиеся газы процесса выходят из реактора с температурой 1200 – 1300°C. По регламентным нормам в рукавный фильтр углеродогазовая смесь должна поступать при температуре 260 – 280°C. Тепло углеродогазовой смеси, заключенное в разности этих температур, нужно использовать для нагрева технологических агентов. От того, насколько полно используется это тепло, зависит эффективность процесса получения техуглерода и себестоимость продукции. В настоящее время даже передовые заводы техуглерода США и Европы используют менее 50% этой энергии /25/, а заводы России не более 30%. Из этого ясно, какие большие резервы имеются для повышения эффективности производства техуглерода при рациональном использовании физического тепла продуктов реакции, образующихся при получении технического углерода. В источнике /20/, а также на рис. 3.10 указано, какую экономию обеспечивает рекуперативный нагрев воздуха, сырья и газа. При рекуперативном нагреве технологических агентов также значительно снижается влагосодержание отходящих газов, повышается их теплота сгорания, что позволяет осуществлять сжигание отходящих газов без применения вспомогательного топлива или с небольшой его добавкой. Уменьшение влагосодержания углеродогазовой смеси положительно сказывается и на работе рукавных фильтров, так как при этом снижается объём очищаемых газов и значительно уменьшается вероятность конденсации влаги в аппарате и газоходах, по которым транспортируются газы в котельные.

Особенно большое значение имеет рекуперативный подогрев воздуха, так как из массы всех технологических агентов, подаваемых в реактор, масса воздуха составляет наибольшую величину.

5.1. Рекуперативный подогрев воздуха, подаваемого в реактор

Нагрев воздуха, подаваемого в реакторы, осуществляется в рекуперативных воздухоподогревателях, в которых тепло переходит непрерывным потоком от высокотемпературной среды (углеродогазовая смесь) к нагреваемой среде (воздуху) через металлические стенки труб рекуператоров (воздухоподогревателей). На Рис. 5.1. показан наиболее распространённый в промышленности тип рекуперативного воздухоподогревателя.

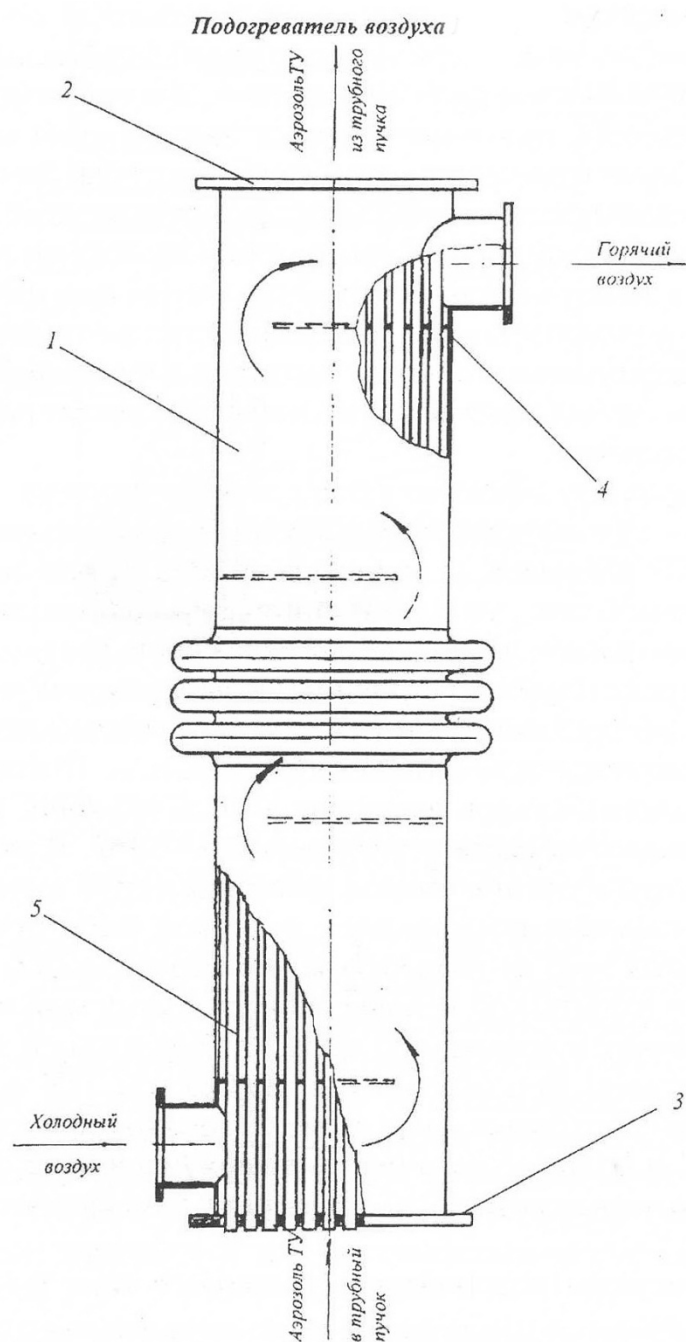


Рис. 5.1.

1 – корпус; 2,3 – верхняя и нижняя трубные доски; 4 – воздушные перегородки; 5 – трубный пучёк.

Конструкция этого подогревателя достаточно проста, поэтому он получил распространение для нагрева воздуха до умеренных температур (300 – 450°С.) в различных отраслях промышленности. В промышленности технического углерода такой воздухоподогреватель с поверхностью нагрева 88м² (ПВ – 88) использовался в 70-х годах для подогрева воздуха, подаваемого в реакторы. Он состоит из труб с внутренним диаметром 33мм, по которым проходит углеродогазовая смесь, и корпуса с перегородками, по которому проходит нагреваемый воздух. Трубы жёстко закреплены в трубных решётках (плитах). Температурная компенсация труб осуществляется только за счёт компенсатора корпуса подогревателя, то-есть, при температурном удлинении трубного пучка трубы перемещаются

вместе с трубной решёткой. Это перемещение передаётся на корпус подогревателя, на котором имеется трёхлинзовый компенсатор, который уравнивает изменения длины трубного пучка. Движение воздуха и газов в этом подогревателе осуществляется прямотоком, то-есть углеродогазовая смесь и воздух движутся в одном направлении. Холодный воздух подаётся в месте входа газов в подогреватель для предотвращения перегрева нижней трубной решётки. Если углеродогазовая смесь проходит по трубам подогревателя строго в одном направлении, то воздух меняет своё направление несколько раз на 180° за счёт наличия в корпусе специальных перегородок. Такие рекуператоры называют многоходовыми.

Вообще по характеру движения газов и воздуха рекуператоры подразделяются на три типа — *прямоточный, противоточный и перекрёстный*.

Максимальной температуры подогрева воздуха можно достичь в рекуператоре противоточного типа, а в прямоточном рекуператоре стенки труб имеют самую низкую температуру, что повышает надёжность рекуператора. В любом рекуператоре, где используются запылённые газы, движение газов осуществляется по трубам, а воздух движется в межтрубном пространстве. Это связано с необходимостью периодической чистки подогревателя. Подогреватели ПВ-88 (Рис. 5.1.) обеспечивали подогрев воздуха от 20°C . до $400 - 450^\circ\text{C}$. при температуре углеродогазовой смеси на входе в подогреватель 750°C . В эксплуатации они оказались ненадёжны в связи с частым забиванием труб техуглеродом и последующим вырыванием их из трубной доски. Трубы при расширении перемещаются вместе с трубной решёткой (всем пучком) и в случае забивания отдельных труб их температура, а, следовательно, и линейное удлинение становятся значительно меньше, чем остальных труб и трубного пучка в целом, что приводит к вырыванию таких труб из нижней трубной доски и нарушению герметичности подогревателя. На Омском ЗТУ эти подогреватели были переставлены на нисходящую ветвь колонки реактора по схеме, разработанной заводом (рис. 5.6.), что предотвратило дальнейшее разрушение подогревателей. Воздухоподогреватели подобной конструкции (ПВ-74, ПВ-92, ПВ-125) используются в настоящее время в качестве первой ступени в системах подогрева воздуха, подаваемого в реакторы. В отличие от ПВ-88 эти подогреватели имеют больший диаметр труб, что обеспечивает уменьшение отложений техуглерода на внутренних поверхностях труб. Внутренний диаметр труб подогревателей ПВ-74 и ПВ-92, конструкции которых отличаются только длиной труб, составляет 66мм, что в 2 раза превышает внутренний диаметр труб подогревателя ПВ-88. Диаметр труб воздухоподогревателя ПВ-125 составляет 50мм и превышает диаметр труб ПВ-88 в 1,5 раза.

Все эти подогреватели являются многоходовыми, а направление движения газов и воздуха определяется как перекрёстный противоток.

В связи с внедрением реакторов производительностью по сырью 3500кг/час, специалистами ВНИИТУ был разработан воздухоподогреватель ПВ – 185 (авторы — Кореньяк Н.К., Бабич Г.В., Волошин Г.А., Антоненко В.Ф. и др.).

На Рис.5.2 показан подогреватель уголкового типа ПВ-185 .

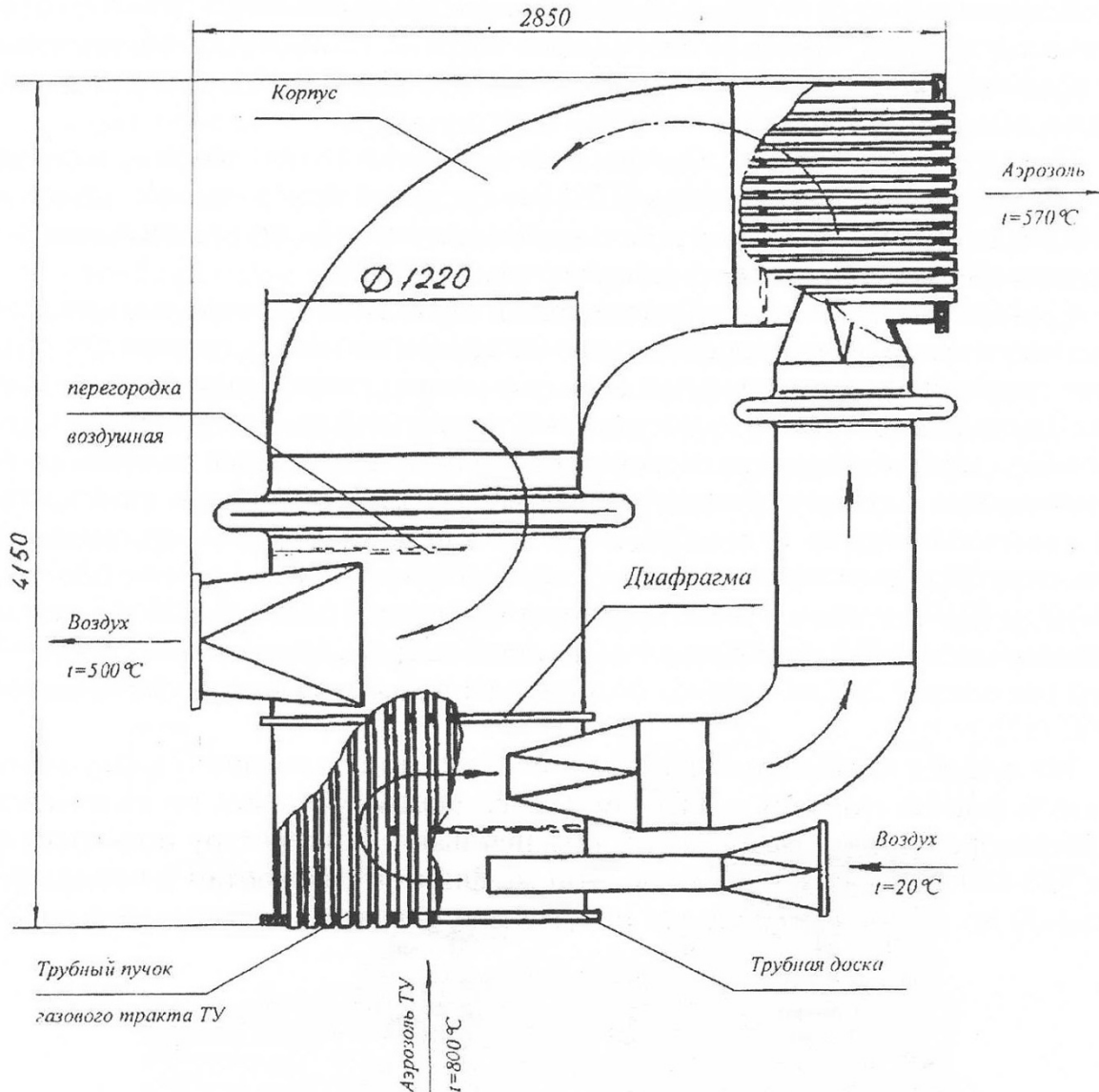


Рис.5.2.

Каждая труба в этом воздухоподогревателе изогнута под углом 90° , что помимо общей компенсации трубного пучка за счёт компенсатора корпуса обеспечивает компенсацию каждой отдельной трубы. Углеродогазовая смесь поступает в трубное пространство подогревателя с температурой $750 - 800^\circ\text{C}$., и выходит из него с температурой $550 - 650^\circ\text{C}$., нагревая воздух от 20 до $450 - 500^\circ\text{C}$. Воздух сначала подаётся в нижнюю часть подогревателя (прямоточную секцию) для охлаждения нижней трубной доски, а затем по трубопроводу диаметром 530мм поступает в верхнюю часть подогревателя и далее движется противотоком по отношению к углеродогазовой смеси.

Прямоточная и противоточная секции воздухоподогревателя разделены специальной диафрагмой для предотвращения смешивания холодного воздуха с нагретым. Помимо ПВ-185 на заводах техуглерода применялись и другие, аналогичные по конструкции, но разные по производительности уголкового воздухоподогреватели — ПВ-53, ПВ-85

(ПВ — подогреватель воздуха, цифра обозначает поверхность теплообмена, м^2). Установка того или иного подогревателя производится в зависимости от количества воздуха, которое необходимо нагреть. Подогреватель ПВ-185 обеспечивает нагрев 12000 – 15000 тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$ воздуха до 450 – 500°C. Такая температура подогрева воздуха достигается при температуре углеродогазовой смеси на входе в подогреватель 750 – 800°C.

Существенный недостаток подогревателя ПВ-185 заключается в перетоке части холодного воздуха через зазоры в диафрагме, что понижает конечную температуру подогрева воздуха. Другим его недостатком является периодическое забивание труб техуглеродом, что особенно проявляется при получении низкодисперсных и низкоструктурных марок техуглерода. Однако основным недостатком этого воздухоподогревателя оказалась низкая температура подогрева воздуха по сравнению с температурой подогрева воздуха на зарубежных заводах, которая достигала 800°C. На лучших европейских заводах техуглерода, в основном, применяются подогреватели фирмы Alstom (Альстом), специализирующейся на изготовлении рекуператоров. Эти воздухоподогреватели обеспечивают температуру подогрева воздуха, подаваемого в реакторы для производства активных марок техуглерода, в среднем 800°C. Разработаны и применяются подогреватели воздуха, обеспечивающие его нагрев до 900°C., температура углеродогазовой смеси на входе в подогреватель составляет 1300°C. Схематично, конструкция такого подогревателя показана на Рис. 5.3.

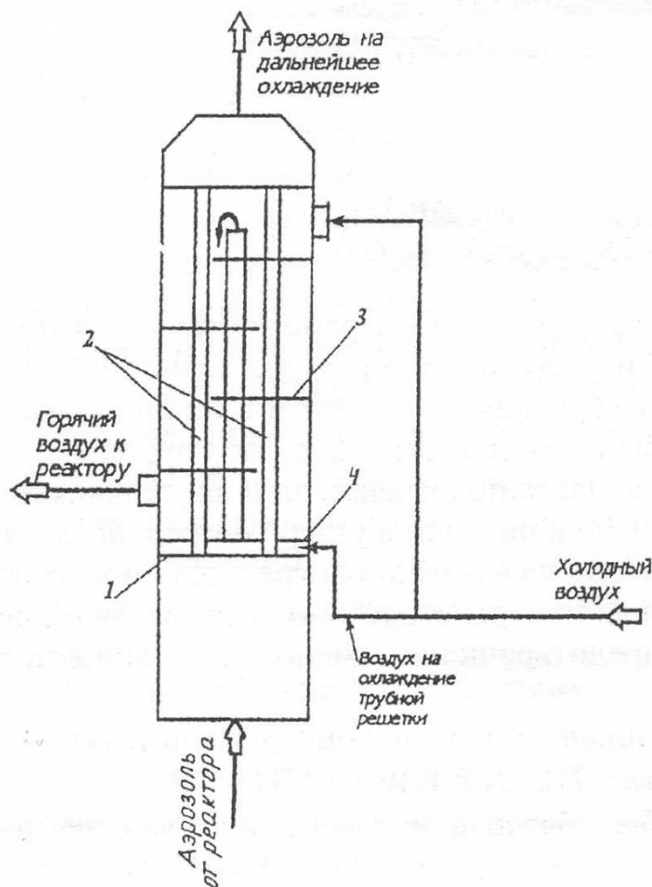


Рис.5.3. Принципиальная схема воздухоподогревателя фирмы «Alstom».

- 1- Охлаждаемая трубная решётка;
- 2 – трубный пучёк;
- 3 – перегородки, направляющие движение воздуха в межтрубном пространстве;
- 4 – диафрагма.

В подогревателе используется противоточная схема движения газов и нагреваемого воздуха. Часть холодного воздуха (10 – 20%) подаётся для охлаждения нижней трубной решётки — наиболее теплонапряжённого элемента воздухоподогревателя. Затем этот воздух по отдельной трубе выводится в верхнюю часть подогревателя, куда противотоком подаётся основное количество воздуха. Нижняя трубная доска в месте входа углеродогазовой смеси торкретируется (покрывается) огнеупорным бетоном. Внутренний диаметр труб воздухоподогревателя, применяемого для нагрева воздуха до 800°C., составляет 80мм. трубы подогревателя изготавливаются из жаропрочной стали, содержащей 25% хрома и 20% никеля /25/.

В источнике /26 стр. 195 – 196/ указывается, что принципиальная конструкция такого подогревателя и его применение известны ещё из статьи 1958-го года. В этой статье указано, что такие подогреватели работают устойчиво. В них используется противоточная схема движения газов и воздуха, воздух нагревается до 750°C. при температуре газов на входе в подогреватель 1200°C. Так же, как и в современных конструкциях, имеется двойное дно, в результате чего плита и нижние концы труб омываются холодным воздухом. Нижняя плита футеруется огнеупорным бетоном. Свободное удлинение труб, предохраняющее как трубы, так и плиты от температурных деформаций, достигается свободным перемещением всех труб в верхней трубной доске, уплотняя их поршневыми кольцами.

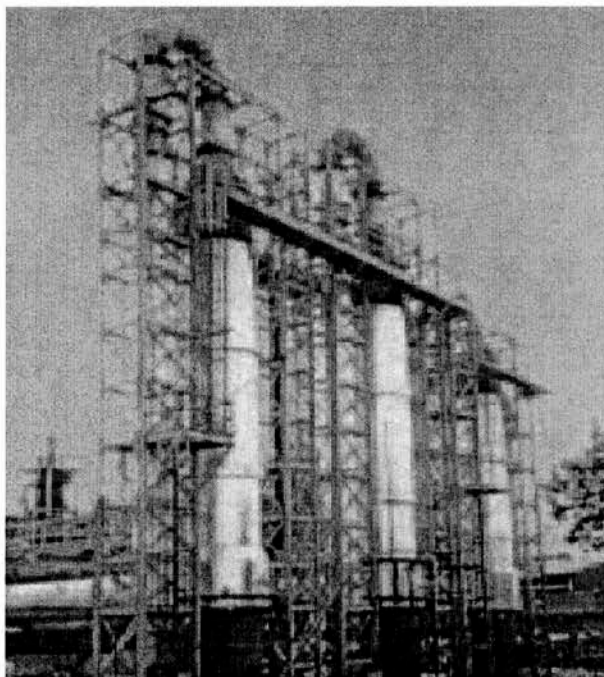
В современных подогревателях фирмы Альстом, изготавливаемых для заводов технического углерода, компенсация температурных удлинений обеспечивается за счёт установки на каждой трубе линзового компенсатора. Устанавливаются компенсаторы так же на корпусе подогревателя и на газоходе после подогревателя, на котором устанавливается специальный пилообразный компенсатор, который обеспечивает не только компенсацию термического расширения между воздухоподогревателем и газоходом, но и способствует уменьшению отложений на поверхности труб подогревателя.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что эта конструкция подогревателя совершенствуется более шестидесяти лет без внесения принципиальных изменений в саму конструкцию подогревателя. За счёт применения новых марок стали, оптимизации размеров подогревателя посредством применения компьютерного моделирования, внедрения пилообразных компенсаторов и других улучшений, в том числе описанных ниже, удалось повысить температуру подогрева воздуха в подогревателях этой конструкции до 900°C.

Системы подогрева воздуха Омского завода также необходимо совершенствовать, тем более, что способы повышения температуры подогрева воздуха определены.

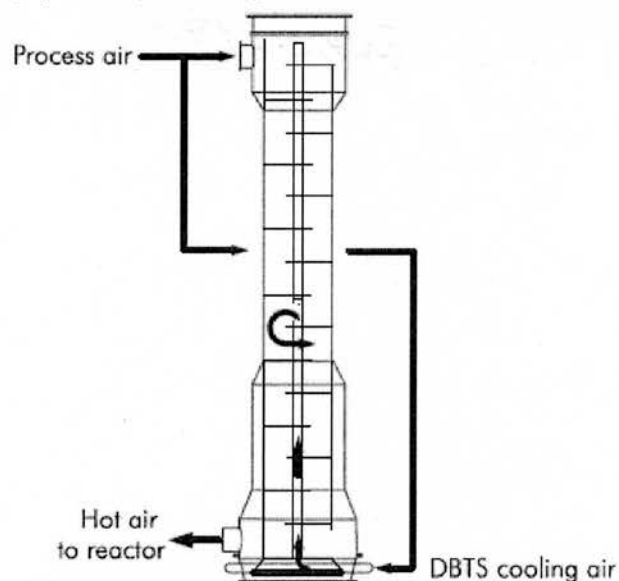
Для удаления отложений техуглерода в трубах подогревателя ALSTOM предусмотрена продувка труб паром. Продувка производится струями пара со сверхзвуковой скоростью через сопла Лавалья под давлением 10 бар. При этом, если для подогревателей, используемых в производствах протекторных марок техуглерода, предусматривается периодическая продувка труб, то для подогревателей, используемых в производстве каркасных марок техуглерода, предусматривается постоянная продувка при одновременной продувке 10% труб. Продувка труб производится с использованием программированного логического контроллера. Автоматизирована и подача воздуха для охлаждения нижней трубной доски (решётки). Количество воздуха для обдувки составляет 10 – 20% от общего объёма воздуха, подаваемого в подогреватель /27/. На Рис. 5.4. схематично показан воздухоподогреватель Schack® (ALSTOM) и установка воздухоподогревателей на линиях по производству протекторного и каркасного техуглерода. Описание схемы подогревателя дано изготовителем. Схема та же, что и на Рис. 5.3., только используются термины и описание изготовителя.

На Рис. 5.4 показана Установка воздухоподогревателей фирмы Schack® (ALSTOM) и схема воздухоподогревателя.



**Воздухоподогреватель Schack® на линиях по производству
твёрдого и мягкого техуглерода**

Воздухоподогреватели Schack®, используемые в производстве техуглерода, сконструированы так, что высокотемпературный аэрозоль проходит через трубы, а воздух для горения направляется по межтрубному пространству с помощью перегородочных пластин. Большая часть воздухоподогревателей Schack®, оборудована сдвоенной нижней трубной доской (DBTS), охлаждаемой частью воздуха, подлежащего нагреву. Воздух, использованный для охлаждения нижней трубной доски, поступает в основной воздушный поток внутри воздухоподогревателя без отвода во внешнюю среду.



**Воздухоподогреватель Schack® с предусмотренным возвращением
охлаждающего воздуха в процесс**

Process air – воздух для процесса; Hot air to reactor – подогретый воздух, поступающий в реактор; cooling air – воздух для охлаждения DBTS.

На Рис. 5.4. показана установка воздухоподогревателей на линиях по производству протекторного и каркасного техуглерода, откуда видна разница в габаритах подогревателей, что указывает на более низкую температуру подогрева воздуха при получении каркасных марок техуглерода (650°C.). Следует также отметить большую массу подогревателей (44,5т. составляет масса подогревателя для нагрева воздуха до 800°C.), что требует существенных затрат на установку и обвязку воздухоподогревателя, а это увеличивает срок его окупаемости.

Воздухоподогреватели фирмы ALSTOM имеют очень высокую стоимость. Приобретение такого аппарата нецелесообразно, так как срок окупаемости его значительно превышает срок его службы. Поэтому на Омском ЗТУ для обеспечения высокотемпературного нагрева воздуха была принята двухстадийная система подогрева воздуха собственной разработки.

Китайская компания «DORIGHT Co., Ltd.» изготавливает 4 серии подогревателей для нагрева воздуха на установках по производству техуглерода – до 600°C., 650°C., 800°C., и 950°C. Первые две серии (нагрев до 600 – 650°C.) предназначены для установок по производству каркасного техуглерода, подогреватели с температурой подогрева воздуха до 800 и 950°C. используются при производстве протекторных марок техуглерода.

Воздухоподогреватели, обеспечивающие температуру подогрева воздуха 800 и 950°C. так же, как и подогреватели фирмы Альстом имеют двойное дно для охлаждения нижней трубной доски, доска так же футеруется огнеупорным бетоном. Компания рекламирует новую конструкцию подогревателя, трубы которого установлены с зазором для обеспечения их свободного удлинения при нагревании, однако не указывается, как обеспечивается герметичность в месте входа трубы в трубную решётку. В первых подогревателях такой конструкции для этой цели применяли поршневые кольца, о чём было сказано ранее. Подогреватели фирмы DORIGHT также имеют большую массу, что затрудняет их монтаж и ремонт. Подогреватели изготавливаются с различным диаметром труб от 89 до 126мм. Однако проблема забивания труб остаётся. Что касается конструкции воздухоподогревателей, применяемых при получении каркасных марок техуглерода, то конструкция их не указывается в рекламных проспектах.

Следует отметить, что подогреватели Китайского производства в настоящее время значительно дешевле воздухоподогревателей фирм Германского и Шведского производства и приобретение их может рассматриваться при строительстве новых установок.

Основным в системе подогрева воздуха Омского ЗТУ является воздухоподогреватель ВПВ – 235 (ВПВ – высокотемпературный подогреватель воздуха). Он имеет принципиальные отличия от ПВ – 185. В его конструкции устранёна причина перетока холодного воздуха в зону нагретого воздуха, что снижало конечную температуру воздуха в воздухоподогревателе П185, и было одним из основных его конструктивных недостатков.

На рис.5.5. показана схема воздухоподогревателя ВПВ – 235.

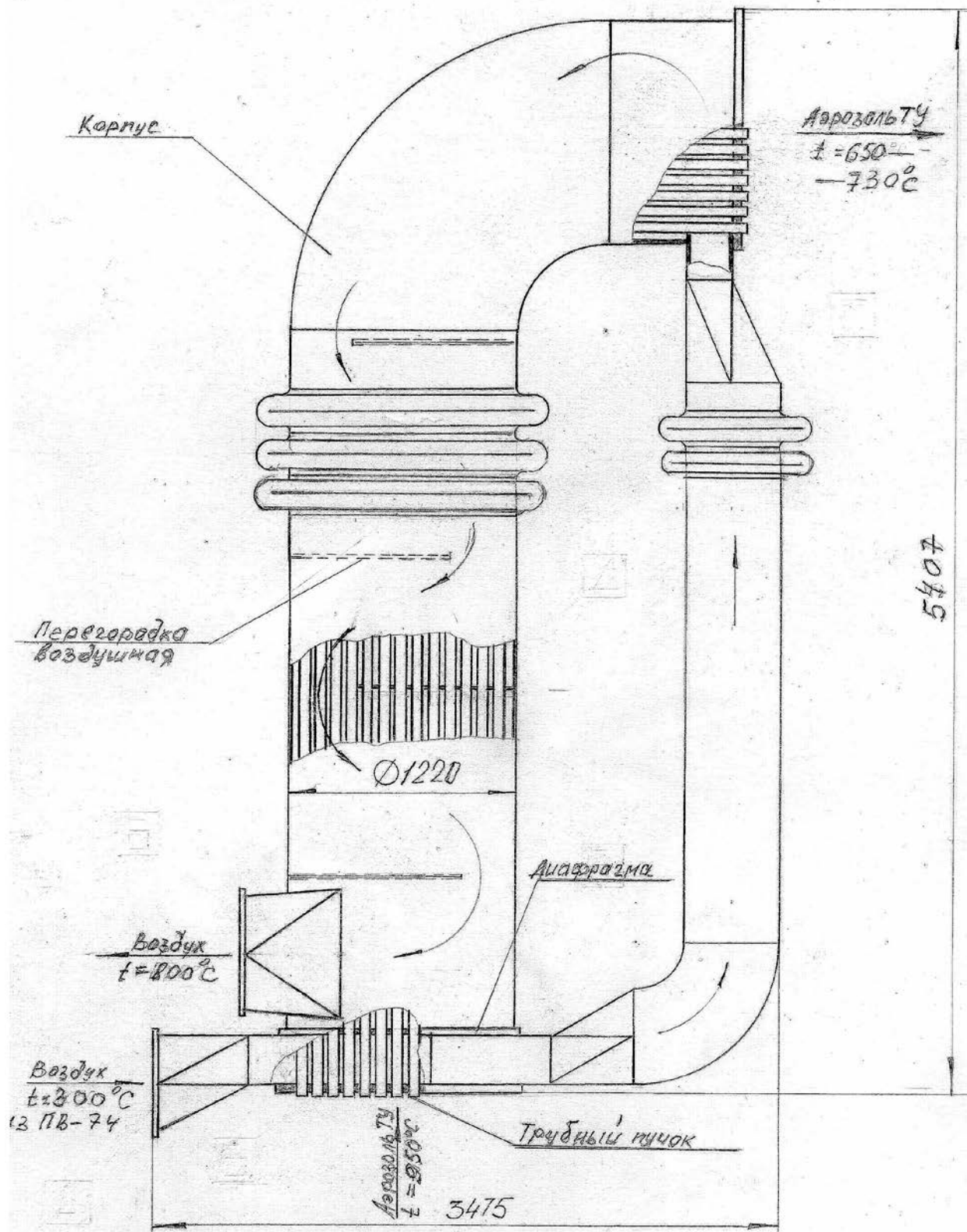


Рис. 5.5. Воздухоподогреватель ВПВ – 235

Для обеспечения высокотемпературного нагрева воздуха и более полного использования тепла углеродогазовой смеси, выходящей из реактора, подогреватели воздуха ВПВ – 235 и ВПВ – 250 изготавливаются из жаропрочной стали 10Х23Н18, выдерживающей тем-

пературу до 1000°C., тогда как ПВ – 185 изготавливался из коррозионностойкой стали 12X18H10T, температура применения которой не превышает 750°C. Была увеличена и поверхность теплообмена новых воздухоподогревателей, так как значительно увеличилась производительность реакторов.

Существенным недостатком подогревателя ПВ – 185 является также периодическое забивание труб техуглеродом, особенно это проявляется при получении низкодисперсных и низкоструктурных марок техуглерода. В высокотемпературных воздухоподогревателях отложения техуглерода в трубах удалось уменьшить за счёт повышения температуры углеродогазовой смеси с 750 – 800°C. до 950°C., что привело к повышению температуры стенок труб и, соответственно, к уменьшению отложений в трубах. Однако полностью устранить забивание труб только за счёт повышения температуры газов перед воздухоподогревателем не удалось. Для дальнейшего повышения температуры стенок труб ВПВ – 235 был осуществлён предварительный нагрев воздуха до 250 - 300°C. в обычных трубчатых рекуператорах из стали (12X18H10T) с температурой применения 750 - 800°C. Это позволило не только уменьшить количество отложений на стенках труб высокотемпературных воздухоподогревателей, но и увеличить конечную температуру подогрева воздуха до 750 – 820°C., что соответствовало среднему уровню подогрева воздуха на заводах зарубежных фирм.

Предварительный подогрев воздуха, подаваемого в реакторы, с использованием двух последовательно установленных подогревателей воздуха применялся на Омском ЗТУ и ранее.

5.1.1. Системы подогрева воздуха

Для повышения температуры подогрева технологического воздуха на Омском ЗТУ с 1976 по 1992 год применялась двухстадийная система подогрева воздуха.

На рис. 5.6.показан двухстадийный подогрев воздуха, внедрённый на заводе в 1976-ом году для повышения температуры воздуха, подаваемого в реакторы с расходом сырья 1500кг/час. По проекту подогрев воздуха осуществлялся в воздухоподогревателях ПВ – 88, установленных в вертикальной части реактора после зоны закалки. Подогрев воздуха производился по прямоточной схеме, при этом температура подогрева воздуха не превышала 450°C. Подогреватели ПВ – 88 часто выходили из строя из-за деформации нижней трубной доски, вырывания из неё труб.

Для повышения температуры подогрева воздуха и обеспечения надёжной работы основных подогревателей ПВ – 88 специалистами завода была разработана и внедрена на всех реакторах изображённая на рис. 5.6. двухстадийная система подогрева воздуха.

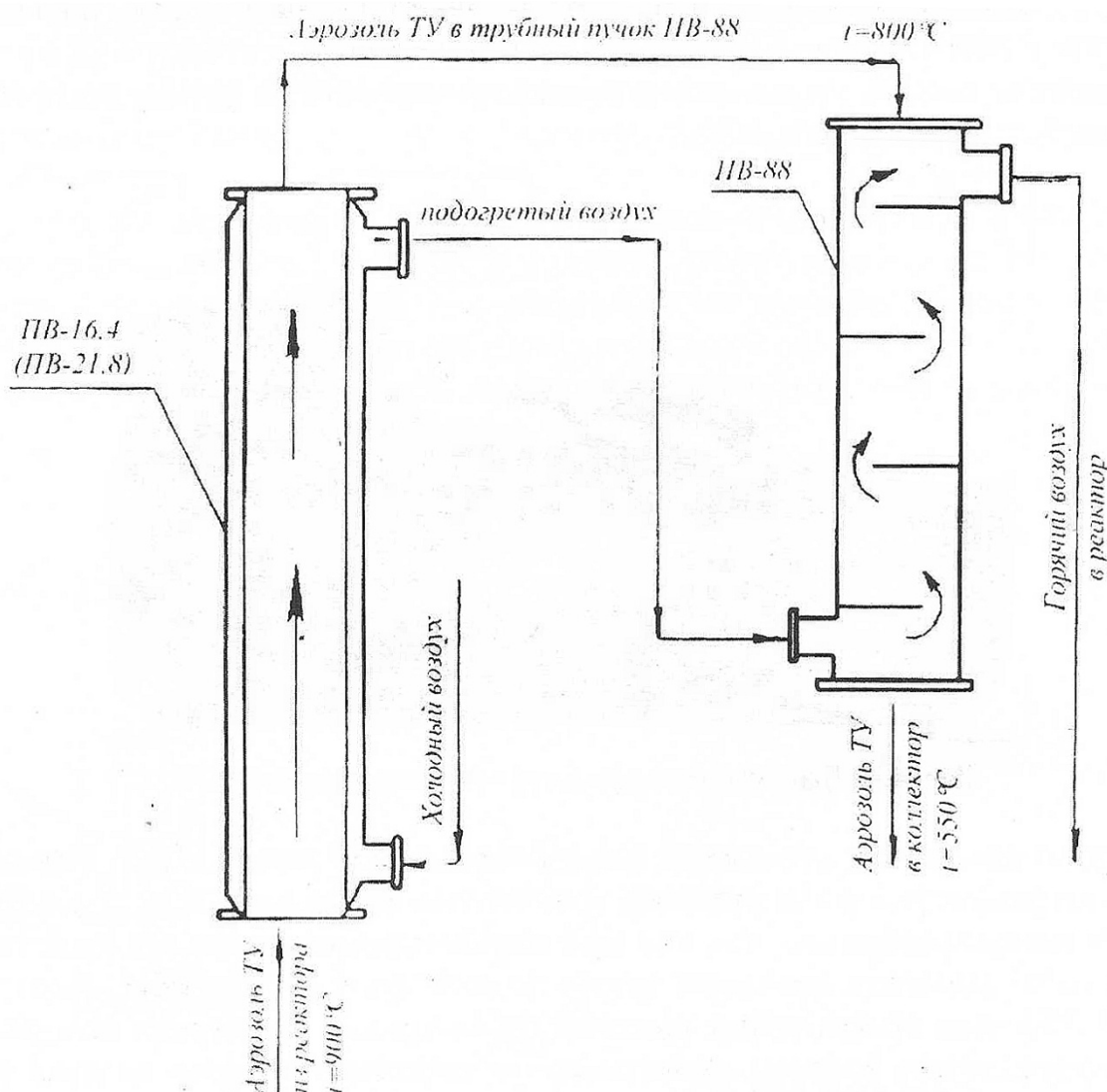


Рис. 5.6. Схема движения теплоносителей при двухстадийном подогреве воздуха.

Подогреватель ПВ – 88 был перенесён на нисходящую ветвь колонки реактора, а в вертикальной части реактора (между реактором и основным подогревателем ПВ – 88) был установлен радиационный кольцевой рекуператор с площадью поверхности 16,4м² (ПВ – 16,4 по чертежам завода). При этом подогреватель воздуха ПВ – 88 был обвязан по противоточной схеме для повышения его эффективности. После внедрения этой системы подогрева разрушение подогревателей ПВ – 88 прекратилось полностью, а температура подогрева воздуха увеличилась до 580 - 640°C. Подогрев воздуха в радиационном рекуператоре производился до 150°C., рекуператор был обвязан по прямоточной схеме для обеспечения надёжности его работы при использовании для его изготовления стали 12Х18Н10Т.

Радиационные рекуператоры или рекуператоры Эшера используются в металлургической промышленности. Принцип действия радиационного рекуператора основан на том, что газы проходят по трубе большого диаметра и теплоотдача от газов к стенке осуществляется, в основном, за счёт излучения (радиации) при высоких температурах (900 – 1400°C.). Кольцевой зазор между внутренней и наружными трубами рекуператора выбирается та-

ким образом, чтобы скорость проходящего по нему воздуха составляла в пределах 20 – 50 м/сек. Такая скорость требуется для улучшения теплоотдачи от внутренней стенки к воздуху. Подробно конструкция таких рекуператоров описана в литературе [26], [28]. На рис. 5.7. показан радиационный рекуператор конструкции Омского завода технического углерода – ПВ-16,4.

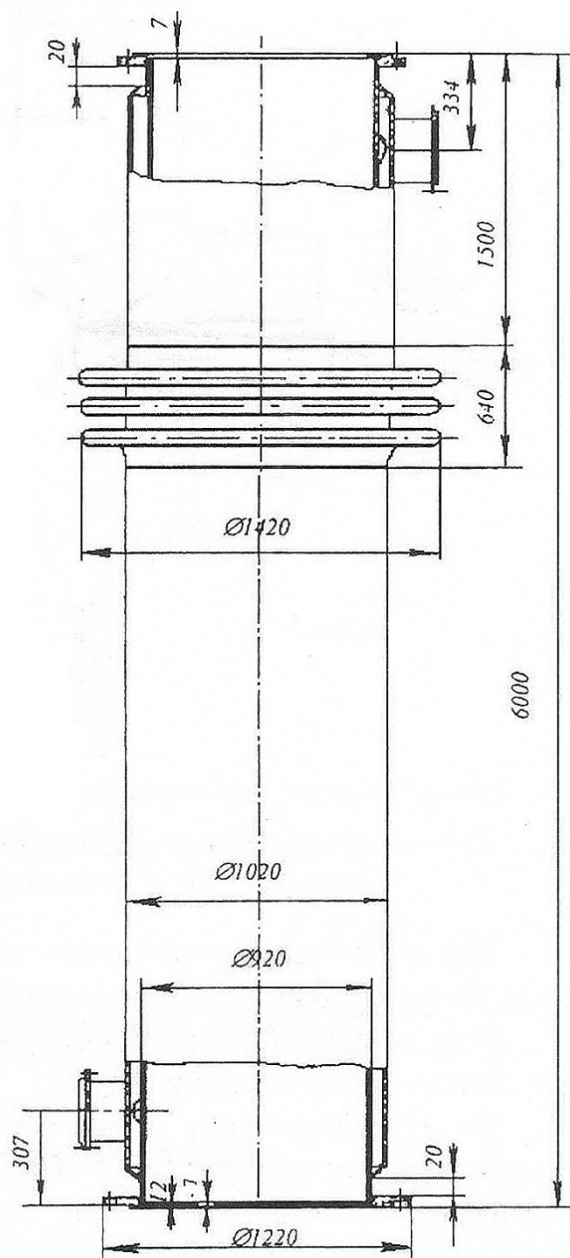


Рис. 5.7.

В последующем был разработан подогреватель ПВ-21,8 с большей поверхностью. При использовании жаростойких сталей эффективность таких рекуператоров может быть значительно повышена за счёт увеличения температуры углеводородогазовой смеси, и, как следствие, повышения коэффициента теплоотдачи от газов и раскалённых частиц техуглерода к стенке рекуператора.

Эта система двухстадийного подогрева воздуха с применением радиационного рекуператора использовалась более 10-ти лет и позволила не только значительно повысить тем-

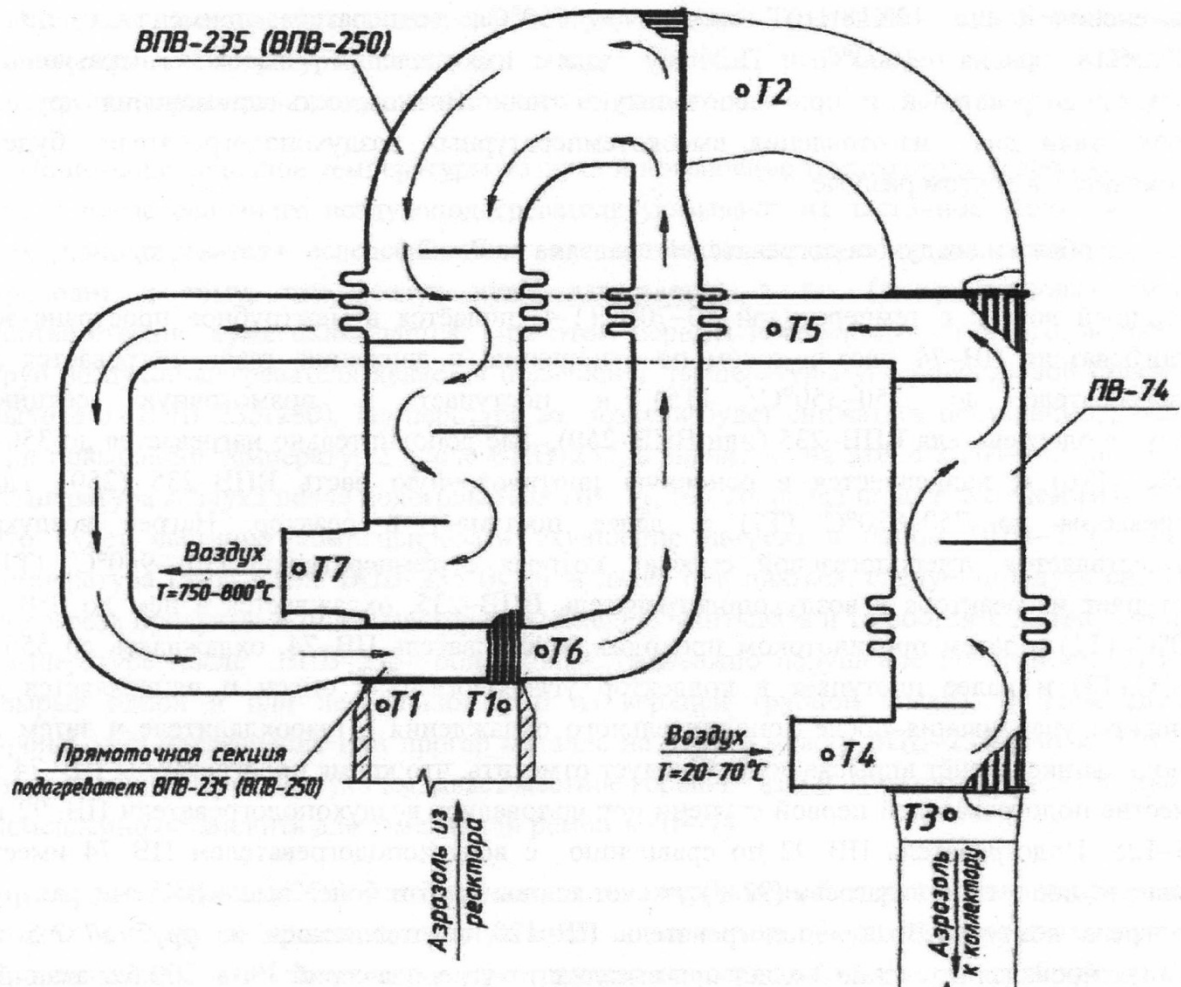
пературу воздуха, но и выяснить влияние предварительного подогрева воздуха на отложения техуглерода в трубах рекуператоров.

В последующем в связи с заменой реакторов производительностью 1500кг/час (РС105/1500) реакторами производительностью 3500кг/час (РС105/3500) эти системы подогрева были заменены воздухоподогревателями ПВ – 185, при этом температура нагрева воздуха, подаваемого в реактор, понизилась в среднем на 125°C. Поэтому заводам техуглерода нужно было принимать необходимые меры для подъёма температуры подогрева воздуха, так как отставание по этому параметру от заводов передовых зарубежных фирм составило 300°C., что существенно сказывалось на конкурентоспособности продукции на внешнем рынке. Омским заводом техуглерода эта проблема была решена за счёт применения двухстадийной системы подогрева воздуха с использованием подогревателей заводской конструкции ВПВ – 235 и ПВ – 74.

На рис. 5.8. показана схема подогрева воздуха, используемая Омским ЗТУ в производстве протекторных (активных) марок техуглерода /29/.

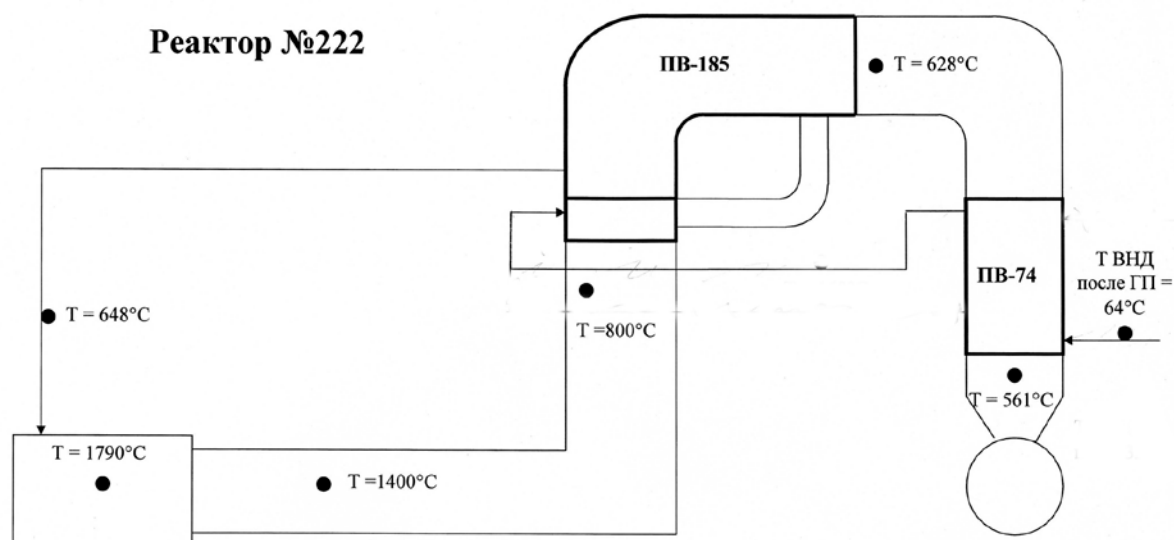
Если сравнить эту схему обвязки воздухоподогревателей со схемой, применяемой до 2004-го года, то в данной схеме воздух сначала подаётся в подогреватель ПВ – 74, и только затем в прямоточную секцию ВПВ – 235. При такой обвязке снижается вероятность забивания труб ВПВ – 235, особенно в зимнее время, так как повышается средняя температура стенок труб в прямоточной секции воздухоподогревателя ВПВ – 235.

Рис. 5.8.



Необходимо отметить, что схема подогрева воздуха в производстве каркасных марок техуглерода принципиально не отличается от схемы, показанной на Рис. 5.8., но в этой схеме воздух перед подачей его в подогреватель ПВ – 74 дополнительно нагревается в газоохладителе, а в качестве основного подогревателя применяется ПВ – 185 или подогреватели из жаропрочной стали с поверхностью нагрева 180 – 185м².

На Рис. 5.9. показана схема подогрева воздуха в производстве каркасных марок техуглерода на Омском ЗТУ.



$G_{\text{сырья}} = 4200 \text{ кг/ч}$; $P_{\text{сырья}} = 0,6 \text{ МПа}$;
 $F_{\text{газа}} = 730 \text{ м}^3/\text{ч}$; $P_{\text{газа}} = 0,12 \text{ МПа}$;
 $F_{\text{ВНД}} = 11600 \text{ м}^3/\text{ч}$;
 $F_{\text{ВНД т/о}} = 380 \text{ м}^3/\text{ч}$;
 $F_{\text{ВВД}} = 600 \text{ м}^3/\text{ч}$; $P_{\text{ВВД}} = 0,6 \text{ МПа}$;
 $G_{\text{воды в закалку}} = 4600 \text{ кг/ч}$; $P_{\text{воды в закалку}} = 1,0 \text{ МПа}$;
 $G_{\text{воды в х/и}} = 1750 \text{ кг/ч}$; $P_{\text{воды х/и}} = 1,0 \text{ МПа}$;
 соотношение $(F_{\text{ВНД}} - F_{\text{ВНД т/о}} + F_{\text{ВВД}}) / F_{\text{газа}} = 16.19$

№550 16.01.09 г.

Рис. 5.9.

Как видно из рисунка в качестве основного подогревателя используется подогреватель ПВ – 185 без изменения места его установки, а увеличение подогрева воздуха до 650°C . достигается за счёт установки дополнительного подогревателя первой ступени на нисходящей ветви колонки реактора с поверхностью нагрева 74 м^2 (ПВ – 74) или 92 м^2 (ПВ – 92). Для уменьшения отложений техуглерода на поверхности труб подогревателя ПВ – 74 (ПВ – 92) воздух предварительно нагревается в газоохладителе. Для увеличения температуры подогрева воздуха в производстве каркасных марок техуглерода до 750°C . достаточно в приведённой схеме заменить подогреватель ПВ – 185 подобным подогревателем, изготовленным из жаропрочной стали (ПВ – 185М или ПВ – 180 конструкции ОЗТУ).

В связи с тем, что система подогрева воздуха, применяемая в производстве протекторных марок техуглерода Омского ЗТУ (рис. 5.8), широко используется на практике (только на Омском заводе она применяется на восьми потоках по производству протекторных марок техуглерода), будет полезно кратко рассмотреть особенности её эксплуатации.

5.1.2. Условия эксплуатации системы подогрева воздуха в производстве протекторных марок техуглерода

Система высокотемпературного подогрева воздуха, разработанная специалистами Омского ЗТУ (Рис. 5.8.), состоит из воздухоподогревателя ПВ – 74, изготовленного из коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т и высокотемпературного воздухоподогревателя ВПВ – 235, изготовленного из жаропрочной стали 10Х23Н18. Допустимая температура применения стали 12Х18Н10Т составляет 750°C ., температура применения жаропрочной стали

10Х23Н18 равна 1000°C., поэтому для изготовления высокотемпературных воздухоподогревателей и применяют такую сталь. Возможность применения других марок стали для изготовления высокотемпературных воздухоподогревателей будет рассмотрена далее.

Описание работы системы подогрева (Рис. 5.8.).

Холодный воздух с температурой 20°C.(Т4) подаётся в межтрубное пространство подогревателя ПВ – 74 противотоком по отношению к движению газов, нагревается в воздухоподогревателе до 250 - 350°C. (Т5) и поступает в прямоточную секцию воздухоподогревателя ВПВ – 235, где дополнительно нагревается до 350 – 450°C. и направляется в противоточную секцию ВПВ – 235, в которой нагревается до 750 – 820°C. и затем поступает в реактор. Нагрев воздуха производится углеродогазовой смесью, которая с температурой 930 – 950° (Т1) поступает из реактора в воздухоподогреватель ВПВ – 235, отдаёт в нём тепло и охлаждается до 650 – 720°C.(Т2) и затем противотоком проходит подогреватель ПВ – 74, охлаждается до 550 – 600°C. и далее поступает в коллектор углеродогазовой смеси. Из коллектора углеродогазовая смесь поступает в аппараты улавливания с температурой 260 – 280°C. после дополнительного охлаждения в газоохладителе и в холодильнике-испарителе.

Следует отметить, что кроме подогревателя ПВ – 74 в качестве подогревателей первой ступени использовались воздухоподогреватели ПВ – 92 и ПВ – 125, а в качестве основного наряду с ВПВ – 235 применялся ВПВ – 250 /14.стр.42/.

5.1.3. Контроль технологических параметров высокотемпературного подогрева воздуха.

Температура углеродогазовой смеси перед воздухоподогревателем ВПВ – 235 должна поддерживаться в пределах 930 – 950°C. Учитывая важность этого параметра, измерение температуры осуществляется двумя термопарами. Термопары должны располагаться диаметрально по отношению друг к другу. При появлении расхождений в результатах измерений необходимо срочно организовать проверку термопар.

Температура углеродогазовой смеси после подогревателя ВПВ – 235 должна находиться в пределах 650 – 730°C. Значение этой температуры зависит от объёма нагреваемого воздуха и от состояния труб воздухоподогревателя. При повышении температуры после ВПВ – 235 выше 730°C. необходимо продуть трубы воздухоподогревателя продуктами полного сгорания. В случае, если продувка не даст результата, нужно остановить реактор для проверки воздухоподогревателя.

Конечная температура нагрева воздуха должна находиться в пределах 770 – 830°C. При понижении температуры воздуха менее 760°C. необходимо также продуть подогреватель ВПВ – 235 продуктами полного сгорания.

Понижение конечной температуры воздуха и повышение температуры углеродогазовой смеси после основного воздухоподогревателя (ВПВ – 235) указывает на частичное забивание труб воздухоподогревателя, вследствие чего ухудшается теплоотдача от газов к воздуху. Это приводит к тому, что воздух хуже нагревается, а газ (углеродогазовая смесь) со-

ответственно хуже охлаждается. При этом первым признаком частичного забивания труб воздухоподогревателя является повышение температуры углеродогазовой смеси на выходе из ВПВ – 235. Температура же воздуха будет снижаться постепенно, так как при повышении температуры после ВПВ – 235, а значит и на входе в ПВ – 74, повысится и температура воздуха после ПВ – 74, то есть перед подогревателем ВПВ – 235, что будет частично компенсировать ухудшение нагрева в самом ВПВ – 235. Если температура газов после ВПВ – 235 будет и далее повышаться, нужно продуть систему подогрева продуктами полного сгорания. Следует учитывать и то обстоятельство, что при температуре газов после ВПВ – 235 более 750°C. возможно нарушение целостности ПВ-74 (вырыв одной или нескольких труб из верхней трубной доски). В этом случае происходит покраснение или прогар металла на отводе между ВПВ-235 и ПВ-74. В этом случае реактор нужно немедленно остановить для замены или ремонта ПВ-74.

Аппарат ВПВ-235 изготавливается из жаропрочной ограничено свариваемой стали, поэтому в процессе эксплуатации возможно нарушение сварных швов и проникновение воздуха в газовое пространство непосредственно перед трубной доской, что может привести к горению газов перед трубной доской и даже в самих трубах. В этом случае увеличивается температура подогрева воздуха при неизменной температуре газов перед воздухоподогревателем за счёт местного горения газов перед трубной доской. Поэтому при разности температур перед воздухоподогревателем ВПВ – 235 и конечной температурой подогрева воздуха менее 105°C. реактор нужно остановить для проверки воздухоподогревателя ВПВ -235.

Таким образом, во избежание вывода из строя дорогостоящего оборудования и обеспечения нагрева воздуха в пределах 770 – 830°C. необходимо соблюдать следующие условия:

1. Обеспечить достоверный контроль температуры углеродогазовой смеси перед высокотемпературным воздухоподогревателем ВПВ-235 с использованием двух термопар, расположенных на одном уровне диаметрально по отношению друг к другу (Т1). При расхождении в показаниях термопар срочно организовать их проверку. Необходимо проверить также все ли водяные форсунки находятся в работе.

2. Обеспечить контроль температуры газов после воздухоподогревателя ВПВ - 235 (Т2).

3. Осуществлять продувку ВПВ – 235 при повышении температуры газов после него (Т2) более 750°C., а также при понижении конечной температуры подогрева воздуха (Т6) менее 760°C.

4. Контролировать разницу между температурой углеродогазовой смеси перед воздухоподогревателем ВПВ – 235 (Т1) и конечной температурой подогрева воздуха (Т6). При разнице температур менее 105°C. реактор нужно остановить для проверки ВПВ – 235.

5. При любом переводе реактора на режим полного горения необходимо продуть систему подогрева, увеличив количество воздуха, подаваемого в реактор.

5.1.4. Основные причины забивания труб воздухоподогревателей.

Так как проблема закупоривания труб воздухоподогревателей касается всех заводов теуглерода, необходимо определить причины этого явления.

Как известно из зарубежных источников, во избежание отложения теуглерода на внутренних поверхностях труб воздухоподогревателей нужно поддерживать температуру стенок труб не ниже 220°C., однако практика показала, что забивание труб происходит и при более высокой температуре стенок /14/, /27/. Температура стенок труб воздухоподогревателя определяется из основного уравнения теплообмена:

$$\frac{t_r - t_{ct}}{t_{ct} - t_b} = \frac{\alpha_b}{\alpha_g}, \text{ где}$$

t_{ct} — температура стенки; t_r и t_b — соответственно температуры газов и воздуха;

α_b и α_g — коэффициенты теплоотдачи со стороны воздуха и со стороны газов в Вт/(м²×град).

Чем меньше соотношение α_b/α_g , тем температура стенки ближе к температуре углеводородной смеси и наоборот, чем выше это соотношение, тем ниже температура стенки. Расчёты коэффициентов теплоотдачи производятся с применением критериев подобия – Рейнольдса(Re), Нуссельта(Nu), Прандтля(Pr). Используются также различные коэффициенты и номограммы. Понятно, что коэффициенты теплоотдачи сложно определить, да и точность результата нельзя гарантировать. На практике определение коэффициентов теплоотдачи не обязательно. Нужно знать основные параметры, от которых они зависят. По данным /28/ коэффициент теплоотдачи может быть определён по формуле:

$$\alpha = (1,163 \times A \cdot (w \rho d)^{0,8} / d) \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{град},$$

где w и ρ фактическая скорость и плотность движущегося газа (воздуха), определяемые по средней его температуре;

d – приведённый диаметр, м;

A – поправочный множитель.

Значение A определяется по графику (рис. 16), а значение $(w \rho d)^{0,8}$ по номограмме (рис. 17), приведённых в источнике /14/ (Технический Углерод. Процессы и Аппараты. Дополнительные материалы к учебному пособию.).

Из приведённой формулы ясно, что чем выше скорость воздуха и его плотность, тем выше коэффициент теплоотдачи со стороны воздуха (α_b), тем больше тепла отнимается от наружной поверхности трубы и тем ниже температура её стенки. Понятно, что наиболее низкая температура стенок будет в тех зонах, воздухоподогревателей, где подаётся холодный воздух с температурой 10 - 40°C. (плотность 1,247 – 1,128 кг/м³) и высокой скоростью (15 – 20 м/сек.). Такими зонами являются участки ввода холодного воздуха в воздухоподогреватели. Поступление холодного воздуха

приводит к местному понижению температуры стенок первых рядов труб по ходу движения воздуха. После того, как эти трубы частично или полностью закупорятся техуглеродом, создадутся условия для закупоривания следующих рядов труб. Локальные (местные) коэффициенты теплоотдачи со стороны воздуха (α_v) в зонах подачи холодного воздуха могут значительно превышать средние значения этих коэффициентов в подогревателях. Из приведённой формулы следует, что для того, чтобы понизить коэффициент теплоотдачи со стороны воздуха и увеличить температуру стенок труб в зонах подачи воздуха в подогреватели, нужно уменьшить скорость воздуха (w), понизить плотность воздуха (ρ) и увеличить диаметр труб (d). Чтобы уменьшить скорость воздуха в зоне подачи его в подогреватель, требуется равномерно распределить его по сечению подогревателя. Для этого нужно организовать подачу воздуха для подогревателей первой ступени ПВ – 74, ПВ – 92, ПВ – 125 не через один, а через 3 или 4 патрубка, расположенных на одном уровне. В результате скорость воздуха в зонах его подачи уменьшится пропорционально количеству патрубков, соответственно понизятся и локальные (местные) коэффициенты теплоотдачи со стороны воздуха (α_v) и повысится температура стенок труб в местах ввода воздуха. В конечном итоге уменьшатся отложения на внутренних поверхностях труб воздухоподогревателей. *Как один из приёмов уменьшения отложений техуглерода на стенках труб подогревателей первой ступени (ПВ – 74, ПВ – 92, ПВ – 125) можно применить прямоточную схему движения газов и воздуха.* При одной и той же начальной температуре воздуха при прямоточной схеме начальная температура газовой смеси будет на 100 - 130⁰С. выше, что приведёт к увеличению температуры стенок труб в зоне подачи воздуха в подогреватель и снижению образования на них отложений. Некоторое снижение эффективности подогревателя первой ступени будет компенсироваться за счёт повышения эффективности прямоточной секции основного подогревателя (ПВ – 185, ВПВ – 235) и газоохладителя. При такой схеме повышается надёжность подогревателя первой ступени (ПВ–74).

Что касается теоретического обоснования целесообразности применения предварительного подогрева воздуха перед подачей его в высокотемпературные подогреватели, то это определяется температурами стенок труб рекуператоров при различных соотношениях α_v/α_g и при различных температурах воздуха на входе в воздухоподогреватели. Расчёты производились по формуле: $t_g - t_{ct} / t_{ct} - t_v = \alpha_v / \alpha_g$. При соотношении $\alpha_v/\alpha_g = 2$, что может иметь место только при локальных (местных) условиях в зонах подачи воздуха в высокотемпературный подогреватель, температура стенок труб в зоне подачи воздуха при температуре воздуха 20⁰С. и температуре газов перед подогревателем 950⁰С. составит: $\frac{950 - t_{ct}}{t_{ct} - 20} = 2,0$.
 $950 - t_{ct} = 2,0 \cdot (t_{ct} - 20) = 950 - t_{ct} = 2t_{ct} - 40$. 990⁰С. = $3t_{ct}$ $t_{ct} = 330^0\text{C.}$

При подогреве воздуха до 300⁰С. температура стенок труб в зоне подачи воздуха составит 516⁰С. При такой температуре стенок труб отложения техуглерода на них не могут образоваться.

Впрочем, и без теоретических расчётов понятно, что при повышении температуры воздуха, подаваемого в рекуператор, температура стенок труб неизбежно повысится.

5.1.5. Совершенствование воздухоподогревателей и систем подогрева воздуха.

Используемые в настоящее время воздухоподогреватели и системы подогрева воздуха применяются с 2002-го года. Понятно, что их необходимо совершенствовать, чтобы не допустить серьёзного отставания от ведущих зарубежных фирм. Основные предложения, направленные на повышение эффективности этих аппаратов изложены в источнике /14/ стр. 54-57. Из них необходимо отметить главные:

— Обязательным условием применения высокотемпературных подогревателей воздуха с внутренним диаметром труб 33 – 43мм ($d_n = 42 - 50$ мм) является предварительный подогрев воздуха до 150 – 300⁰С. Это необходимо для предотвращения отложений на внутренних поверхностях труб подогревателей и повышения конечной температуры нагрева воздуха. *Необходимо отметить также, что чем меньше диаметр труб воздухоподогревателей, тем выше их эффективность.* Поэтому масса подогревателя ВПВ-235 с внутренним диаметром труб 33мм при одинаковой температуре подогрева воздуха значительно меньше массы подогревателей с диаметром труб >80мм.

— В производстве протекторных марок техуглерода целесообразно организовать первичный подогрев воздуха в рубашках газоохладителей до 150 - 200⁰С., что позволит повысить конечную температуру подогрева воздуха, подаваемого в реакторы.

Воздух, нагретый в газоохладителе до 150 – 200⁰С., сначала нужно подать в прямоточную секцию ВПВ – 235, затем в подогреватель ПВ – 74 (92), и далее в противоточную секцию ВПВ – 235. /30/. При такой схеме подачи воздуха и при подъёме температуры углеродогоазовой смеси перед ВПВ – 235 до 980 – 1000⁰С. температура воздуха, подаваемого в реактор, должна увеличиться до 850 - 970⁰С.

— Для повышения температуры нагрева воздуха в производстве каркасных марок техуглерода до 730 – 760⁰С. нужно, не меняя действующей схемы подогрева, заменить подогреватель ПВ – 185 высокотемпературными воздухоподогревателями ПВ – 185М или ПВ – 180 конструкции Омского завода технического углерода, изготовленными из стали 20Х23Н18 или 20Х25Н20С2. Можно из этих сталей также изготовить подогреватель типа ПВ – 185 с обеспечением устранения перетока воздуха из прямоточной секции в противоточную, как это сделано в подогревателе ВПВ – 235.

— Целесообразно усовершенствовать газоохладители и подогреватели ПВ – 74 (92), как это указано в источнике /14 стр.55-57/.

5.1.6. Подогрев воздуха высокого давления.

Воздух высокого давления (0,6Мпа) используется в пневматических форсунках для распыливания сырья в производстве каркасных марок техуглерода. Подогрев его преследует ту же цель, что и подогрев воздуха низкого давления – рекуперацию части тепла газов, выходящих из реактора. Кроме того, подогрев воздуха высокого давления приводит к уменьшению количества воздуха в нм³/час, используемого для распыливания сырья по сравнению с использованием холодного воздуха. Так как

компрессорный воздух достаточно дорог, подогрев его имеет определённое значение также для экономии электроэнергии.

Подогреватели воздуха высокого давления (подогреватель ВВД) конструктивно представляют собой, как правило, спиральные змеевиковые подогреватели из труб диаметром 57мм и 48мм., разработанные ВНИИТУ. Омский ЗТУ применяет подогреватель с поверхностью нагрева 6 м^2 (ПВ-6,0). Он состоит из наружного змеевика из труб $d_n=57\text{ мм}$ и внутреннего змеевика из труб диаметром 48мм. Материал труб — сталь 12X18H10T. Подогреватель высокого давления устанавливается перед воздухоподогревателем ПВ-185. Такой подогреватель обеспечивает нагрев $700 - 1000\text{ м}^3/\text{час}$ воздуха до 500°C . Недостатком такого подогревателя является достаточно высокое гидравлическое сопротивление ($0,05\text{ Мпа}$), что ухудшает распыливание сырья. При замене ПВ-185 на высокотемпературный подогреватель воздуха, подогреватель ВВД нужно также изготавливать из жаропрочной стали. Однако установка такого подогревателя при температуре газов $900 - 950^\circ\text{C}$. опасна, так как при его прогаре последует разрушение дорогостоящего высокотемпературного воздухоподогревателя. Поэтому подогреватель ВВД целесообразно устанавливать между высокотемпературным воздухоподогревателем и подогревателем ПВ – 74. При этом конструкция подогревателя должна быть изменена так, чтобы перепад давления составлял не более $0,01\text{ Мпа}$. Целесообразность применения такого подогревателя должна быть подтверждена расчётами.

5.2. рекуперативный нагрев сырья и природного газа.

Считается, что при рекуперативном нагреве сырья до 400°C . в процесс возвращается до 6% тепла углеродогазовой смеси, выходящей из реактора/15/. На зарубежных заводах передовых фирм, производящих техуглерод, подогрев сырья за счёт физического тепла углеродогазовой смеси используется почти повсеместно. На отечественных заводах подогрев сырья до $200 - 300^\circ\text{C}$. осуществляется в трубчатых нефтезаводских печах при использовании в качестве топлива природного газа. При этом следует учитывать, что перед подачей в печи сырьё нагревается во влагоиспарителе до $110 - 115^\circ\text{C}$. Понятно, что при этих условиях при использовании подогревателя сырья в потоке в процесс будет возвращаться не более 3% тепла углеродогазовой смеси — ($1,5 - 3,0\%$). Кроме того, необходимо исключить перегрев сырья в испарителях при работе потока на режиме полного горения как это имело место ранее на Омском заводе. Тем не менее нагрев сырья за счёт физического тепла углеродогазовой смеси нужно внедрять, и, прежде всего, на новых установках.

В настоящее время из всех иностранных фирм оборудование для промышленности технического углерода **по приемлемым ценам** производит только китайская фирма DORIGHT Company. Эта фирма изготавливает змеевиковые подогреватели сырья с поверхностью нагрева 35 м^2 для подогрева сырья от 110 до 240°C . Подогреватели сырья обычно устанавливаются после подогревателей воздуха в зоне, где температура углеродогазовой смеси не превышает 600°C .

Подогрев природного газа приводит к понижению расхода топлива в реактор, соответственно уменьшается содержание влаги в пламени и увеличивается содержание кислорода в продуктах полного горения газа. Понижение содержания влаги способствует некоторому увеличению выхода техуглерода, а избыточный кислород позволяет увеличить расход сырья в реактор и приводит к повышению его производительности. Понятно, что подогрев природного газа способствует сокращению времени для достижения смеси природного газа и воздуха температуры воспламенения.

Конструкция подогревателя природного газа фирмы «Alstom» показана на рис.5.9.

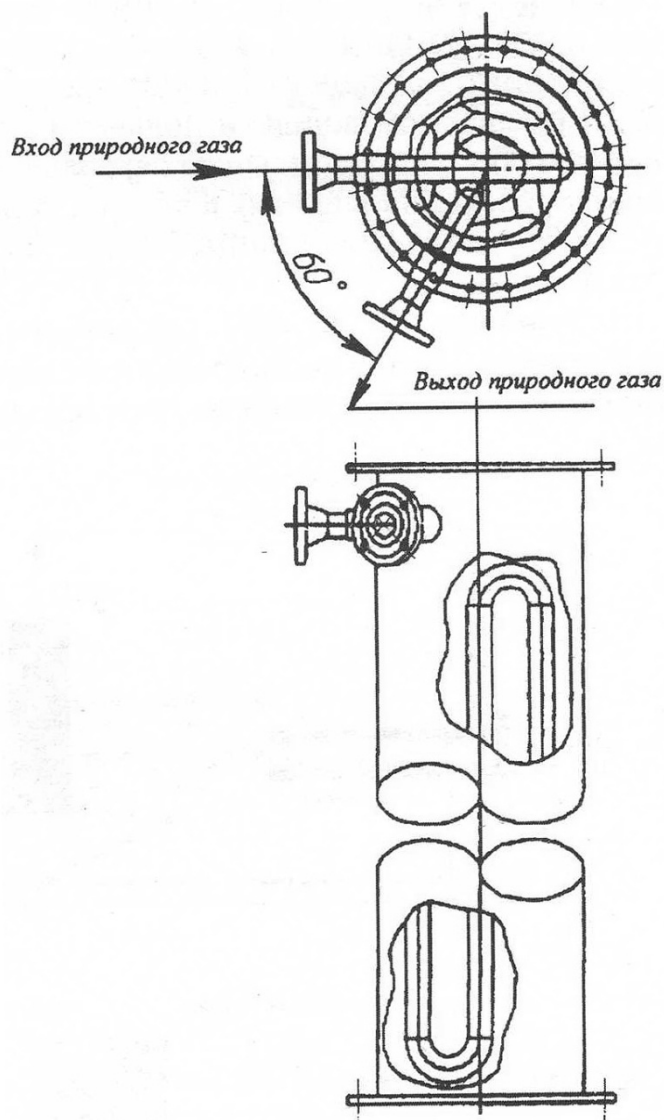


Рис. 5.9.

Подогрев газа можно производить и в змеевиковых подогревателях, используемых для подогрева воздуха высокого давления. Однако при сложившихся в настоящее время ценах на природный газ экономическая выгода от его нагрева вряд ли оправдает тот риск, который связан с возникновением аварийных ситуаций при разгерметизации такого подогревателя.

Следует отметить также, что в современных зарубежных схемах рекуперации энергии подогреватели природного газа, как правило, отсутствуют. Для того, чтобы

обеспечить безопасный подогрев природного газа его можно нагреть перегретым паром, который вырабатывается заводскими паровыми котлами.

5.3. Современные системы рекуперации энергии в производстве технического углерода.

На рис.5.10. показана схема наиболее полного использования физической и химической энергии углеводородной смеси, образующейся при получении технического углерода. На некоторых заводах ведущих зарубежных фирм по производству технического углерода эта схема внедрена почти полностью. На этих заводах вода в зону закалки реактора подаётся в значительно меньших количествах, чем раньше. Охлаждение реакционной смеси, выходящей из реактора, производится за счёт впрыска воды только до 1300°C ., дальнейшее понижение температуры газов осуществляется за счёт отбора тепла, так называемым, закалочным котлом, установленным в зоне закалки перед воздухоподогревателем. Температура в этой зоне понижается до $950 - 1050^{\circ}\text{C}$. и с такой температурой углеводородная смесь подаётся в воздухоподогреватель, в котором воздух, подаваемый в реактор, нагревается до $800 - 900^{\circ}\text{C}$. в зависимости от конструкции подогревателя. Далее в потоке устанавливается ещё один котёл – утилизатор, так называемый реакторный котёл, затем подогреватель сырья и подогреватель топлива. Очищенные в рукавном фильтре отходящие газы подаются для сжигания в паровые котлы и топки камер обогрева сушильных барабанов. Пар от основных котлов используется для выработки электроэнергии и теплофикационных целей. Часть электрической и тепловой энергии реализуется.

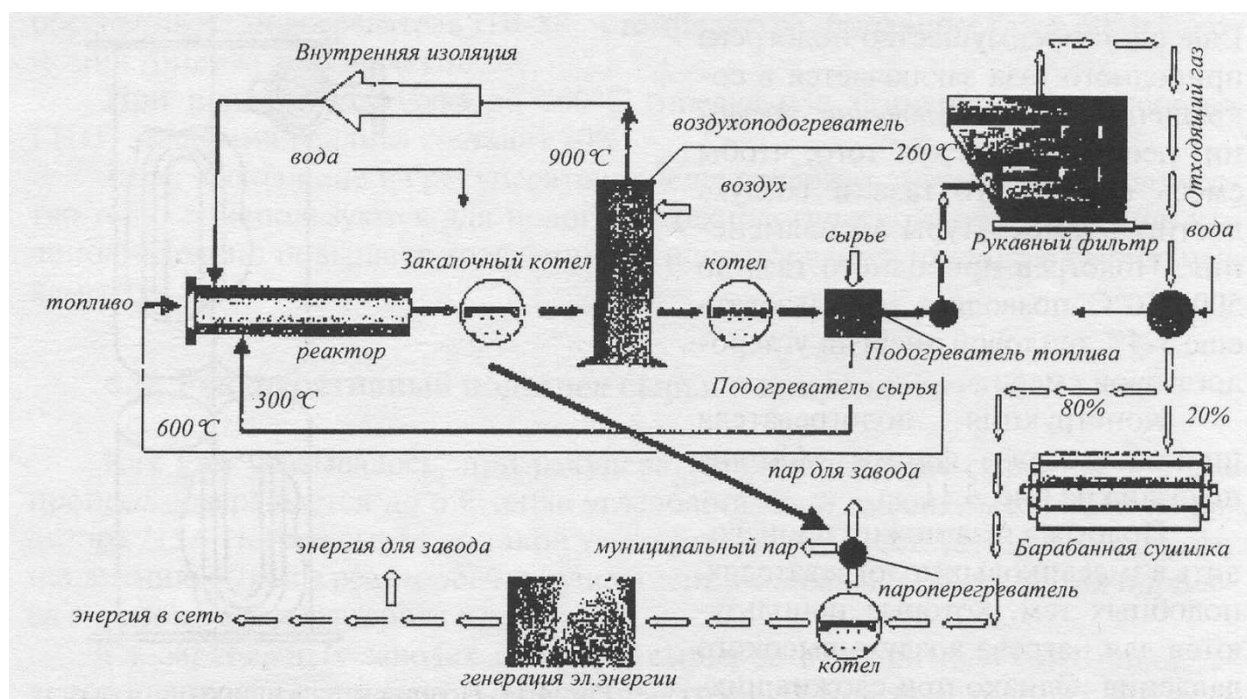


Рис 5.10.

Конечно, не часто эта схема применяется полностью и в таком же порядке расположения энергосберегающих аппаратов. Так, в некоторых схемах подогреватель сырья устанавливается сразу за воздухоподогревателем, а реакторный котёл после него /27/. Закалочный котёл, как правило, применяется только при строительстве но-

вой установки, подогреватель топлива (природного газа) обычно не устанавливается.

Отдельно нужно остановиться на применении реакторных котлов. Такие котлы можно установить на некоторых технологических потоках отечественных заводов. Однако нужно понимать, что они значительно отличаются от серийных паровых котлов, применяемых в промышленности. Они не имеют пароперегревателей и вырабатывают насыщенный пар, который можно использовать только на внутренние нужды. На рис. 5.11. показана конструкция такого котла. Это газотрубный (кожухотрубный) котёл, в котором технологический газ проходит по трубам, а пространство для пара находится в кожухе.



Рис. 5.11.

По данным изготовителя за счёт выработки пара в котле температура углеродогазовой смеси понижается с 600 до 400⁰С., при этом вырабатывается насыщенный пар с давлением 20кг/см². Температура насыщенного пара при таком давлении составляет 211⁰С. Пар с такими параметрами рекомендуется использовать для нагрева сырья.. При этом понятно, что имеется в виду не подогрев сырья, подаваемого в реактор, а использование пара на участке слива и приготовления сырьевых смесей. Уменьшение температуры углеродогазовой смеси с 600 до 400⁰С. за счёт использования части её тепла на производство пара приводит к уменьшению количества воды, расходуемой для охлаждения углеродогазовой смеси. Это в свою очередь приводит к уменьшению объёмов газов, поступающих в фильтр основного улавливания, а также к уменьшению влагосодержания газов. Однако надёжность работы такого котла напрямую зависит от надёжности работы технологического потока. Прежде,

чем принимать решение о приобретении такого котла, необходимо обеспечить требуемую температуру газов перед котлом, определиться с использованием насыщенного пара и разработать меры по обеспечению нормального теплоснабжения оборудования при остановке потока и котла.

Что касается использования отходящих газов производства, то их нужно использовать так, как это показано на схеме (рис. 5.10.) Так, на Омском заводе технического углерода отходящие газы производства сжигаются в топках паровых котлов и топках камер обогрева сушильных барабанов. Выработанный в котлах пар используется в турбинах электростанции, которая полностью обеспечивает потребности завода в электроэнергии. Избыток тепловой энергии используется на внутренние нужды и поставляется другим предприятиям и организациям, в том числе муниципальным для отопления жилых массивов и обеспечения их горячей водой. Продукты сгорания отходящих газов, получаемые в топках камер обогрева сушильных барабанов, используются для сушки влажного гранулированного техуглерода.

Химическая составляющая энергии отходящих газов на действующих производствах должна использоваться полностью.

Тепло, образующееся при сжигании отходящих газов с одного технологического потока в течение суток, равнозначно количеству тепла, образующемуся при сжигании 36 тыс. м^3 природного газа. Нетрудно рассчитать, насколько велики экономические потери (упущенная выгода) при утилизации отходящих газов в печах дожигания, на содержание которых требуются ещё и значительные дополнительные расходы.

Химическая энергия отходящих газов значительно (в 3–5 раз) превышает физическую энергию углеводородгазовой смеси, которую можно использовать на действующих производствах для рекуперативного нагрева технологических агентов. На отечественных заводах техуглерода увеличение объёмов выпуска пара лучше производить за счёт реконструкции действующих котлов, использующих в качестве топлива отходящие газы производства, а также строительства дополнительных котлов такого же типа. Такие котлы работают надёжнее, чем оборудование технологических потоков, кроме того они имеют резервное топливо, что позволяет стабильно обеспечивать паром заводские подразделения.

Котлы – утилизаторы можно применить для использования тепла, образующегося в печах дожигания газов. Отечественные котлы – утилизаторы, например, КУ – 50 имеют пароперегреватели и производят пар таких же параметров, как и котлы ПКК. Хотя наилучшим вариантом будет установка модернизированных котлов ПКК–30.

6. СЫРЬЁ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

6.1. Общие сведения

Сырьём для получения технического углерода являются углеводороды, как жидкие, так и газообразные. Из газообразных углеводородов в качестве сырья используется только природный газ, так как он широко распространён и дешевле других углеводородных газов. Однако основное количество техуглерода (>98%) производится из жидких углеводородов. Характеристика различных классов углеводородов приведена в таблице 6.1.

Название	Характерные признаки строения	Общая формула
Алканы (парафины)	Цепные, предельные; молекулы содержат только одинарные связи между атомами углерода, а также между атомами углерода и водорода.	$C_n H_{2n+2}$
Алкены (олефины)	Цепные, непредельные; молекулы содержат не менее одной двойной связи между атомами углерода и одинарные связи между остальными атомами.	$C_n H_{2n}$
Алкины (ацетилены)	Цепные, непредельные; молекулы содержат не менее одной тройной связи между атомами углерода и одинарные связи между остальными атомами.	$C_n H_{2n-2}$
Циклоалканы (нафтенy)	Кольцевые, предельные; молекулы содержат только одинарные связи между атомами углерода, а также между атомами углерода и водорода.	$C_n H_{2n}$
Ароматические углеводороды (арены)	Кольцевые; система связи бензола C_6H_6	—

Табл. 6.1.

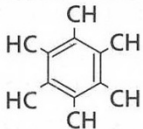
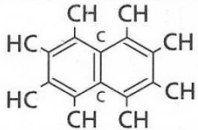
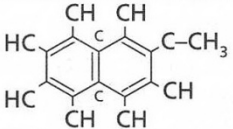
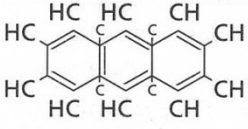
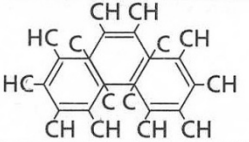
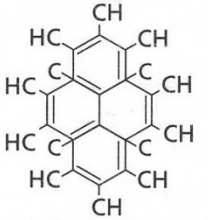
Из общих формул углеводородов видно, что в их молекулах имеется различное соотношение между атомами углерода и водорода. Меньше всего углерода содержится в парафиновых углеводородах, больше всего в ароматических.

В таблице 6.2. приведены данные об отдельных углеводородах, содержащихся в сырье для производства техуглерода.

Так как техуглерод представляет собой почти чистый углерод, то понятно, что чем больше углерода содержится в углеродном сырье, тем больше техуглерода из него может образоваться.

Табл.6.2.

**Типичные углеводороды, содержащиеся в сырье
для получения технического углерода**

Ароматические углеводороды (химическая формула)	Структурная формула	Отношение С/Н, масс. %	Содержание углерода, % масс.	Отношение атомов водорода к атомам углерода Н:С
1	2	3	4	5
Бензол C_6H_6 (ароматический ряд)		11,9	92,3	1,0
Нафталин $C_{10}H_8$ (ароматический ряд)		14,9	93,7	0,8
Метилнафталин $C_{11}H_{10}$ (ароматический ряд)		13,1	92,0	0,91
Атрацен $C_{14}H_{10}$ (ароматический ряд)		16,7	94,3	0,714
Фенатрен $C_{14}H_{10}$ (ароматический ряд)		16,7	94,3	0,714
Пирен $C_{16}H_{10}$ (ароматический ряд)		19,1	95,0	0,625
Гексадекан $C_{16}H_{34}$ (парафиновый ряд)	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	5,65	84,95	2,125
Додецен – 1 $C_{12}H_{24}$ (олефиновый ряд)	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	6,0	85,7	2,0

Из таблицы 6.2. видно, насколько отличаются ароматические углеводороды от парафиновых и олефиновых по содержанию углерода и отношению углерода к водороду. Это отражается и в разнице в выходе техуглерода при получении техуглерода из этих соединений.

Поэтому ароматические соединения являются наиболее ценным сырьём для получения техуглерода. Особенно ценным является сырьё, содержащее большое количество сконденсированных колец (антрацен, фенантрен, пирен), так как с увеличением количества колец повышается отношение углерода к водороду (C:H). Отсутствие боковых цепочек в ароматических кольцах также способствует повышению соотношения C:H.

Значительное количество сконденсированных ароматических соединений содержится в тяжёлых фракциях продуктов переработки нефтехимических и коксохимических производств, поэтому их и используют в качестве сырья для производства техуглерода. Естественно, что в этих высококипящих фракциях содержатся и гетероциклические соединения (соединения, содержащие в своей структуре помимо углерода и водорода атомы азота и серы).

6.2. Основные виды сырья, используемые для производства технического углерода

Для производства технического углерода в основном применяются следующие виды сырья:

- Каталитический газойль
- Смола тяжёлая пиролизная
- Коксохимическое сырьё – антраценовая фракция, антраценовое масло и пековые дистиллаты.

Каталитический газойль – это тяжёлая фракция процесса каталитического крекинга вакуумного газойля и экстрактов селективной очистки масел. Основное назначение процесса каталитического газойля — получение бензина и фракции дизельного топлива. В качестве побочного продукта получается тяжёлая фракция, называемая в отечественной промышленности тяжёлым каталитическим газойлем. Этот продукт используется для получения техуглерода и нефтяного кокса.

Смола пиролизная тяжёлая получается на установках по производству этилена в качестве побочного продукта при пиролизе бензинов. Пиролизная смола также используется для производства техуглерода и нефтяного кокса.

Продукты коксохимического производства получают при разгонке каменноугольной смолы, образующейся при получении металлургического кокса в коксовых батареях (печах).

Наиболее тяжёлые фракции, образующиеся при разгонке каменноугольной смолы — антраценовая фракция и антраценовое масло являются наиболее ценным сырьём для получения техуглерода.

Пековые дистиллаты – это продукты окисления каменноугольного пека. При окислении пека также образуется фракция тяжёлых ароматических углеводородов,

так называемая хризеновая фракция. Пековые дистиллаты также используются для получения технического углерода.

6.3. Основные свойства сырья

6.3.1. плотность сырья

Одной из основных характеристик любого жидкого углеводорода является его плотность.

Плотностью называется количество вещества, заключённого в единице объёма, другими словами — это масса единицы объёма вещества.

Плотность обычно выражается в г/см³. Для нефтепродуктов часто используется понятие относительной плотности, представляющей собой отношение плотности нефтепродукта при 20⁰С. к плотности воды при 4⁰С., её обозначают ρ_4^{20} . Эта величина безразмерная, поскольку плотность воды при 4⁰С. равна 1г/см³, поэтому величина относительной плотности нефтепродуктов совпадает с их плотностью при 20⁰С. в г/см³. Поэтому для сравнения различных нефтепродуктов их плотность определяют при 20⁰С. Плотность уменьшается с повышением температуры.

Зависимость плотности от температуры определяется по формуле Менделеева:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20), \text{ где}$$

α — коэффициент объёмного расширения, зависящий от плотности нефтепродукта. Для различных видов нефтяного сырья, используемого для получения технического углерода, $\alpha = 0,00065 - 0,0007$. Для коксохимического сырья $\alpha = 0,0007 - 0,00073$.

Для каждого вида сырья имеются специальные таблицы, по которым на практике и определяют плотность сырья при 20⁰С. по измеренной плотности при фактической температуре сырья. Метод определения плотности один из самых простых и быстрых методов определения качественных показателей нефтепродуктов и коксохимических продуктов. В настоящее время также широко распространено определение плотности сырья в трубопроводах с помощью автоматических плотномеров.

Плотность сырья даёт ценную первичную информацию о его качестве. Чем выше плотность сырья, тем больше в нём содержится сконденсированных ароматических углеводородов, тем выше выход техуглерода из сырья. Так, например, в антраценовой фракции, имеющей плотность 1,089г/см³, содержится более 20% нафталиновых (бициклических) углеводородов, тогда как во фракции с плотностью 1,12г/см³ их практически нет, но значительно больше содержится полиароматических углеводородов (ПАУ).

6.3.2. Средняя темпера кипения

Для технических расчётов обычно определяют среднюю объёмную температуру кипения сырья, для чего проводят разгонку сырья и определяют долю отгона через каждые 10⁰С.

$$t_{\text{ср.об.}} = \frac{t_{10} + t_{20} + t_{30} + t_{40} + t_{50} + t_{60} + t_{70} + t_{80} + t_{90}}{9}, \text{ где}$$

t_{10}, t_{20} — температуры отгона 10% объёма, 20% объёма и т.д. (в ⁰С.)

Средняя температура кипения обязательно учитывается при определении индекса корреляции сырья – основного показателя степени ароматизованности сырья.

В нормативно-технической документации на сырьё для производства техуглерода средняя температура кипения заменяется температурой 50%-го отгона, то-есть температура, при которой отгоняется 50% сырья, принимается за среднюю объёмную температуру кипения. Это, естественно, вносит определённые искажения в результат при определении индекса корреляции различных видов сырья. Для коксо-химического сырья эта погрешность будет составлять меньшую величину, чем для каталитического газойля.

6.3.3. Вязкость сырья.

Вязкостью называется внутренне трение жидкости, возникающее между молекулами при их перемещении. Различают вязкость динамическую, кинематическую и условную. Свойство жидкости оказывать сопротивление сдвигающим её силам называется динамической вязкостью. Динамическая вязкость (коэффициент динамической вязкости) обозначается μ и измеряется в пуазах, сотая часть пуаза называется сантипуазом.

Кинематической вязкостью ν называется отношение динамической вязкости к плотности: $\nu = \mu/\rho$.

Кинематическая вязкость измеряется в см²/сек (стоксах), 1 стокс = 1 см²/сек, *один сантистокс 1 мм²/сек (0.01 см²/сек) или 1 × 10⁻⁶ м²/сек*. В табличных данных в технической литературе обычно приводятся значения в системе СИ, то есть в м²/сек. В технических спецификациях на сырьё как в отечественных, так и в зарубежных, значения вязкости приводятся в сантистоксах (мм²/сек).

Вязкость жидких углеводородов обычно характеризуется кинематической, а также условной вязкостью, определяемых в специальных вискозиметрах. Кинематическая вязкость определяется при помощи капиллярных вискозиметров. Условная вязкость, определяемая в (⁰ВУ) или градусах Энглера, представляет собой отношение времени истечения 200 см³ нефтепродукта при определённой температуре ко времени истечения 200 см³ дистиллированной воды при 20⁰С. в одном и том же вискозиметре. Условная вязкость в градусах ВУ пересчитывается в кинематическую по формуле:

$$V_t = 0,0731^0 \text{BY}_t - \frac{0,0631}{\text{BY}_t} (\text{см}^2/\text{сек})$$

Определение условной вязкости в вискозиметре Энглера используется в европейских странах и России. В США (основном изготовителе сырья для производства технического углерода) вязкость условная определяется на вискозиметре Сейболта (SSU) при 100⁰С. и измеряется в секундах. Вязкость по вискозиметру Сейболта также может быть переведена в кинематическую вязкость: $\nu = 0,226S - \frac{195}{S}$ (при времени истечения менее 100сек.)

Для более полной характеристики сырья его изготовители определяют вязкость сырья в резервуарах на разных уровнях по универсальному вискозиметру Сейболта(SSU) при 100⁰С., а также определяют кинематическую вязкость по капиллярному вискозиметру/32/, /35/.

Во всех технических условиях на сырьё для производства технического углерода нормируется кинематическая вязкость мм²/сек или сантистоксах. Это удобно, так как вязкость при этом выражается в целых единицах. На заводах техуглерода кинематическую вязкость сырья определяют на вискозиметре ВПЖТ – 2, измерения которого также основаны на времени истечения продукта из капилляра.

Вязкость, также как и плотность и средняя объёмная температура кипения косвенно характеризуют качество сырья. Все эти косвенные характеристики основываются на различиях в свойствах разных классов углеводородов. Повышенной вязкостью отличаются тяжёлые парафиновые углеводороды и смолы. Высокая вязкость сырья указывает на значительное содержание в нём этих классов углеводородов.

Вязкость всех жидких углеводородов понижается с повышением температуры. Определив вязкость сырья при двух температурах, можно по специальным формулам определить вязкость его при других температурах. Для каждого вида сырья зависимость вязкости от температуры различна. Эта зависимость характеризуется на графиках специальными вязкостно-температурными кривыми, но уже при 200⁰С. вязкости различных видов сырья сопоставимы по абсолютной величине и при дальнейшем нагревании меняются незначительно.

Ниже приведены значения вязкости отдельных видов сырья для производства техуглерода при различных температурах (таблица 6.3.).

Как видно из таблицы, при 200⁰С. вязкости различных видов сырья близки по значению и составляют небольшую абсолютную величину. При такой вязкости обеспечивается хорошее распыливание сырья (для сравнения вязкость воды при 20⁰С. составляет 1,0мм²/сек.).

Зависимость вязкости сырья от содержания в нём ароматических углеводородов используется в комплексе с другими свойствами углеводородов для оценки его пригодности для получения технического углерода.

Вязкости различных видов сырья, применяемых для получения техуглерода

Таблица 6.3.

Наименование сырья	Вязкость мм ² /сек (сст)		
	50 °С	100 °С	200 °С
Антраценовая фракция	10	2,5	0,35
Каталитический газойль	15	2,7	0,8
Смола пиролизная	15	4,4	0,7
Пековые дистиллаты	10	2,0	0,4

6.4. критерии оценки качества сырья для получения технического углерода

6.4.1. Характеризующий фактор

Эта константа, учитывающая химическую природу нефтепродуктов, используется в нефтехимии с 1933-го года. Она применяется и для характеристики каменноугольной смолы и продуктов её переработки, а также сланцевой смолы.

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{T_{\text{кип}}}}{\rho_4^{20}}, \text{ где}$$

$T_{\text{кип}}$ — средняя объёмная температура кипения в градусах Кельвина,

ρ_4^{20} — плотность углеводородов при 20°С.

Характеризующий фактор позволяет оценить тот или иной нефтепродукт с точки зрения наличия в нём различных классов углеводородов. Для парафиновых углеводородов он составляет 12,5 – 13, для нафтеновых от 11 до 12, для ароматических от 9 до 11. Для антраценовой фракции характеризующий фактор составляет от 9,0 до 9,4 ед.

6.4.2. Индекс корреляции

Это основной показатель, характеризующий степень ароматизованности сырья для производства техуглерода. Он разработан в 1940 году шахтным бюро в Колорадо (США) и обозначается в зарубежной литературе BMCI (Bureau of Mines Correlation Index). Этот показатель определяет наличие ароматических углеводородов в сырье в зависимости от средней температуры кипения и плотности углеводородного сырья. Индекс корреляции рассчитывается по формуле:

$$\text{ИК} = 473,7 \cdot \rho_4^{20} - 456,8 + \frac{48640}{T_{\text{кип}}}, \text{ где}$$

ρ_4^{20} — плотность сырья при 20°С.

$T_{\text{кип}}$ — средняя объёмная температура кипения в градусах Кельвина ($T = t + 273$).

В нормативно-технической документации на сырьё для производства технического углерода, как уже указывалось ранее, при определении индекса корреляции сред-

няя объёмная температура кипения заменена на показатель температура 50% отгона. Из формулы видно, что чем выше плотность сырья и ниже температура его кипения, тем выше индекс корреляции сырья.

В связи с тем, что для некоторых видов сырья, содержащих значительное количество высококипящих фракций, среднюю температуру кипения обычной атмосферной разгонкой определить не удаётся, была разработана формула для определения индекса корреляции по плотности и вязкости сырья. Чем выше плотность и чем ниже вязкость сырья, тем выше индекс корреляции сырья. По этой формуле составлена номограмма, представленная на рис. 6.2.

Зная плотность и вязкость по этой номограмме легко определить индекс корреляции сырья.

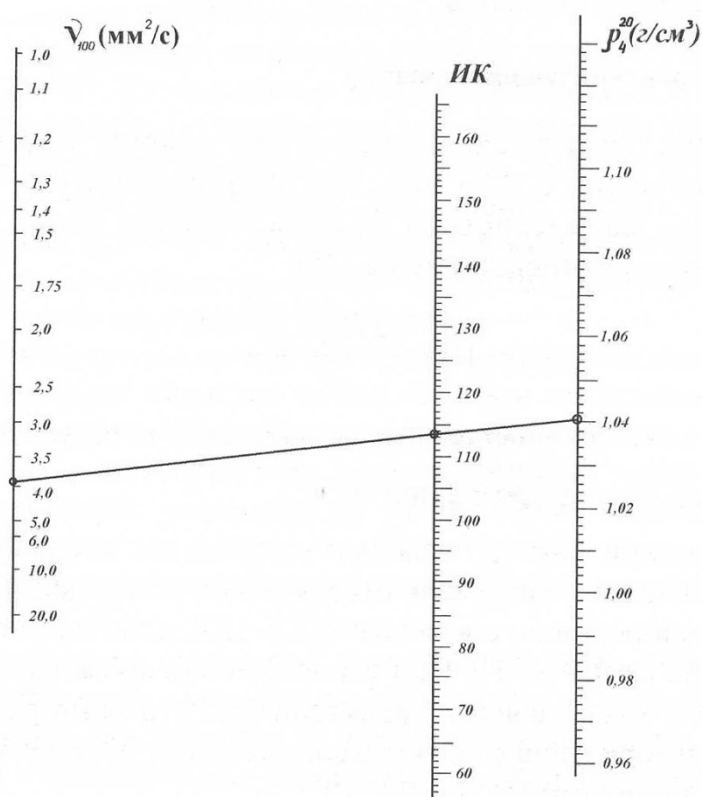


Рис. 6.2.

В зарубежной практике (в США) индекс корреляции определяют по номограмме, в которой вязкость сырья определяется по вискозиметру Сейболта, а плотность сырья в градусах API (американского нефтяного института).

Несмотря на многочисленные попытки более точно определить степень ароматизованности сырья самыми современными методами исследования, индекс корреляции сырья остаётся основным методом определения степени ароматизованности сырья.

6.4.3. метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Спектры ЯМР регистрируют с помощью радиоспектрометров. Этот метод позволяет установить содержание в сырье различных классов углеводородов, в том числе полиароматических углеводородов. Ниже приведены результаты анализов различных видов сырья для производства техуглерода, определённых этим методом/15/.

<i>Наименование</i>	<i>Алифатические углеводороды, % масс</i>	<i>Ароматические углеводороды, % масс</i>	<i>Ароматические углеводороды с числом колец, равное 4, % масс</i>
Антраценовое масло ИК=158	11	89	27
Тяжелый каталитический газойль ИК=105	61	39	11
Остаток с установки каталитического крекинга ИК=132	29	71	17

Необходимо пояснить, что здесь под алифатическими (ациклическими) углеводородами понимаются все углеводороды, не имеющие ароматических бензольных ядер (в том числе и нафеновые).

Приведённые результаты наглядно демонстрируют преимущество коксохимических продуктов перед другими видами сырья для производства технического углерода, а также показывают зависимость значения индекса корреляции сырья от содержания в нём ароматических углеводородов, в том числе полиароматических.

6.4.4. отношение углерода к водороду (C:H)

Отношение углерода к водороду характеризует свойства сырья с точки зрения получения приемлемого выхода техуглерода. Чем выше это соотношение, тем больше можно получить техуглерода из сырья. В таблице 6.2. показано это соотношение для различных углеводородов. Для получения техуглерода экономически целесообразно использовать сырьё с соотношением C:H не менее 11,5. Это соотношение определяется по данным элементного анализа сырья, при этом углерод и водород определяются в % массовых.

Это соотношение напрямую связано с содержанием углерода в сырье. Для конкретных видов сырья и сырьевых смесей достаточно определить только содержание углерода в сырье. Содержание углерода в сырье необходимо определять и для расчёта выхода техуглерода из сырья по газовому анализу. Сырьё с содержанием углерода менее 87% не обеспечивает необходимого выхода техуглерода и его применять нежелательно.

В литературе, особенно патентной, для характеристики сырья для производства технического углерода часто используют показатель отношения водорода к углероду (H:C). Этот показатель не является обратным показателю (C:H), в котором ис-

пользуется отношение массовых долей углерода и водорода. В данном случае имеется в виду отношение атомов водорода к атомам углерода:

$$\text{H} : \text{C} = \frac{12\text{H}}{\text{C}}, \text{ где } \text{C} \text{ и } \text{H} — \text{содержание углерода и водорода}$$

в сырье, %масс. Для некоторых индивидуальных углеводородов это отношение дано в таблице 6.2. Чем ниже этот показатель, тем более ценным является сырьё для получения технического углерода. Желательно применять для получения техуглерода, особенно активных марок, сырьевые смеси с отношением атомов водорода к атомам углерода (H:C) менее 0,95, при получении же средне и низкодисперсных марок техуглерода возможно использование сырьевых смесей с соотношением (H:C) до 1,15 /33. Стр. 101./.

Так для антраценовой фракции с индексом корреляции 161 пункт (табл. 6.5.) с содержанием углерода 92,1% и водорода 6,4% это соотношение составит:

$\text{H}:\text{C} = \frac{6,4 \times 12}{92,1} = 0,83$, а для каталитического газойля с плотностью 1,030 и содержанием углерода и водорода соответственно 88,5 и 7,7% H:C составит 1,04. Каталитический газойль с типичными для зарубежных производителей показателями характеризуется соотношением H:C равным 0,93. /исходные данные табл. 6.5./.

6.5. Физико-химические показатели основных видов сырья для производства технического углерода

В таблице 6.5. приведены основные показатели сырья, используемого для получения техуглерода на зарубежных заводах.

**Данные по типичным типам сырья,
получаемым при выполнении разных процессов**

Показатели	Процесс парофазного крекинга	Процесс каталитического крекинга	Дистилляция каменноугольной смолы
BMCI	127	132	161
Плотность при 15°C, г/см ³	1,07	1,101	1,136
Удельный вес в градусах API (американский нефтяной институт) при 15°C	Не применимо	-3,04	Не применимо
Вязкость в секундах по универсальному вискозиметру Сейболта (SSU) при 100°C	120	82	80
Средняя точка кипения, °C	Не применимо	Не применимо	355
Температура воспламенения, °C	70	130	90
Температура потери текучести, °C	30	30	60
Остаток при разгонке, масс %	21,8	Не применимо	2,7
Асфальтены, масс %	19	8	1,65
Вещества, не растворимые в толуоле, масс %	0,1	0,01	0,04
Вода, масс %	0,1	0,1	0,1
Зола, масс %	0,02	0,05	0,04
Содержание углерода, масс %	92,0	90,6	92,1
Содержание водорода, масс %	7,11	7,05	6,4
Отношение C/H, масс %	12,9	12,9	14,3
Сера, масс %	0,2	2,1	0,6
Натрий, части/миллион	0,8	1,2	1,6
Калий, части/миллион	0,3	0,1	0,2

Табл. 6.5.

В определённой мере эти показатели рассмотрены в предыдущих разделах, но некоторые из них требуют пояснений. Плотность сырья определяется на зарубежных заводах при 15°C., поэтому она несколько выше, чем при 20°C., однако эта разница невелика (в третьем знаке после запятой). Плотность указана в градусах API (американского нефтяного института), при характеристике отечественного сырья не применяется, и её не следует принимать во внимание. Содержание асфальтенов в отличие от зарубежных спецификаций, в отечественной нормативно-технической документации на сырьё для производства техуглерода не нормируется, однако это

не означает, что их не следует определять. К асфальтенам относятся вещества нерастворимые в пентане, методы определения их известны.

Вещества, нерастворимые в толуоле — это так называемые карбены и карбоиды. Карбены и карбоиды не переходят в процессе получения техуглерода в паровую фазу и являются источником грига. В спецификациях зарубежных фирм на сырьё для получения технического углерода количество веществ, нерастворимых в толуоле не допускается более 0,1% объёмных. В таблицах 6.6. – 6.8. представлены качественные показатели различных видов сырья, используемого фирмой Cabot.

Таблица 6.6.

Жидкие продукты перегонки угля — антраценовые масла

Плотность API при 60°F или удельный вес 60/60°F	-4,0 макс. 1,11 мин.	ASTM D 287-67
Асфальтены, % веса (растворитель - изопентан)	5,0 макс.	Методика Cabot § 1700
Вязкость по универсальному вискозиметру Сейболта, сек. при 210°F (98,9 °C) при 130°F (54,4 °C)	70 макс. 500 макс.	ASTM D 88-56
Осадок (толуол), % объема	0,10 макс.	Методика Cabot § 3100,1
Сера, % веса	0,8 макс.	ASTM D 2622
Температура вспышки (закрытая чашка Пенски-Мартенс)	80°C мин	ASTM D 93
Зольность, % веса	0,05 макс.	ASTM D 482-63
Натрий, число частей /мил.	10 макс.	Методика Cabot § 3301
Калий, число частей /мил.	1 макс.	Методика Cabot § 3301
*Индекс корреляции	150 мин.	
Температура разгрузки сырья	159°F мин. 70°C	

**ИК рассчитан по графикам Вязкости по универсальному вискозиметру Сейболта и Плотности API.*

Здесь необходимо отметить, что коксохимическое сырьё такого качества, какое указано в таблицах 6.5 и 6.6 отечественные заводы техуглерода почти не имеют возможности приобретать, так как с начала 80-х годов качество коксохимического сырья непрерывно ухудшалось. Если ранее производилась первая антраценовая фракция с плотностью 1,12 г/см³ и вторая антраценовая фракция с плотностью 1,14 г/см³, то в дальнейшем производители начали выпускать только первую антраценовую фракцию и антраценовое масло, а затем и «Сырьё единое коксохимическое», представляющее собой смесь антраценовой нафталиновой и фенольной фракций. Всё это делалось с согласия потребителя (ВПО «Союзтехуглерод») для увеличения объёмов сырья для производства техуглерода. Самое плохое в этом, что поставщики поняли, что антраценовую фракцию можно разбавлять и этим пользуется.

Таблица
6.7.

Остаток каталитического крекинга

Плотность API при 15,6/15,6°C или удельный вес 15,6/15,6°C	+4,0 макс. 1,073 мин.	ASTM D 287-67
Асфальтены, % веса (нерастворимые в изопентане)	5,0 макс.	Методика Cabot § 1700
Вязкость по универсальному вискозиметру Сейболта, сек. при 98,9 °C при 54,4 °C	90 макс. 900 макс.	ASTM D 88-56
Кинематическая вязкость, сантистокс при 98,9 °C при 54,4 °C	18 макс. 195 макс.	
Осадок (толуол), % объема	0,10 макс.	Методика Cabot § 3100,1
Сера, % веса	1,5 макс.	ASTM D 2622
Температура вспышки (закрытая чашка Пенски-Мартенс)	80°C мин	ASTM D 93
Зольность, % веса	0,05 макс.	ASTM D 482-63
Натрий, число частей /миллион	10 макс.	Методика Cabot § 3301
Калий, число частей /мил.	1 макс.	Методика Cabot § 3301
* Индекс корреляции	120 мин.	
Температура разгрузки (налива) сырья	57°C мин	

* ИК рассчитан по графикам Вязкости по универсальному вискозиметру Сейболта и плотности API.

Таблица 6.8. Остаток крекинга этилена

Плотность API при 15,6/15,6°C или удельный вес 15,6/15,6°C	1,0 макс. 1,084 мин.	ASTM D 287-67
Асфальтены, % веса (нерастворимые в изопентане)	15 макс.	Методика Cabot § 1700
Вязкость по универсальному вискозиметру Сейболта, сек. при 98,9 °C при 54,4 °C	90 макс. 900 макс.	ASTM D 88-56
Осадок (толуол), % объема	0,10 макс.	Методика Cabot § 3100,1
Сера, % веса	0,1 макс.	ASTM D 2622
Температура вспышки (закрытая чашка Пенски-Мартенс)	80°C мин	ASTM D 93
Зольность, % веса	0,05 макс.	ASTM D 482-63
Натрий, число частей /миллион	10 макс.	Методика Cabot § 3301
Калий, число частей /мил.	1 макс.	Методика Cabot § 3301
*Индекс корреляции	130 мин.	
Температура разгрузки (налива) сырья	57°C мин	

В таблице 6.9. приведены показатели качества аналогичных видов сырья для производства технического углерода, применяемого на российских заводах.

Физико-химические показатели сырья для производства технического углерода, используемого на отечественных заводах.

Показатели	Антраценовая фракция	Тяжелый каталитический газойль	Смола пиролизная тяжелая
1.Плотность при 20°C, г/см ³	1,100	1,030	1,035
2.Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /сек	4,0	18	25
3.Коксуемость, %, не более	2,0	6,0	16,0
4.Индекс корреляции	150	108	125
5.Массовая доля механических примесей, % масс.	0,02	0,01	0,01
6.Массовая доля ионов натрия, % не более	0,001	0,005 (не нормируется)	0,01
7.Массовая доля ионов калия, % не более	0,001 (в ГОСТе не нормируется)	0,001 (не нормируется)	0,001

Примечание: показатели указаны на основании фактических данных ОЗТУ и норм ГОСТ и ТУ.

Табл.6.9.

Рассматривая качественные показатели различных видов сырья зарубежного и отечественного производства нельзя не отметить, что отечественные производители техуглерода используют сырьё более низкого качества. В основном это связано с дефицитом в России сырья для производства технического углерода.

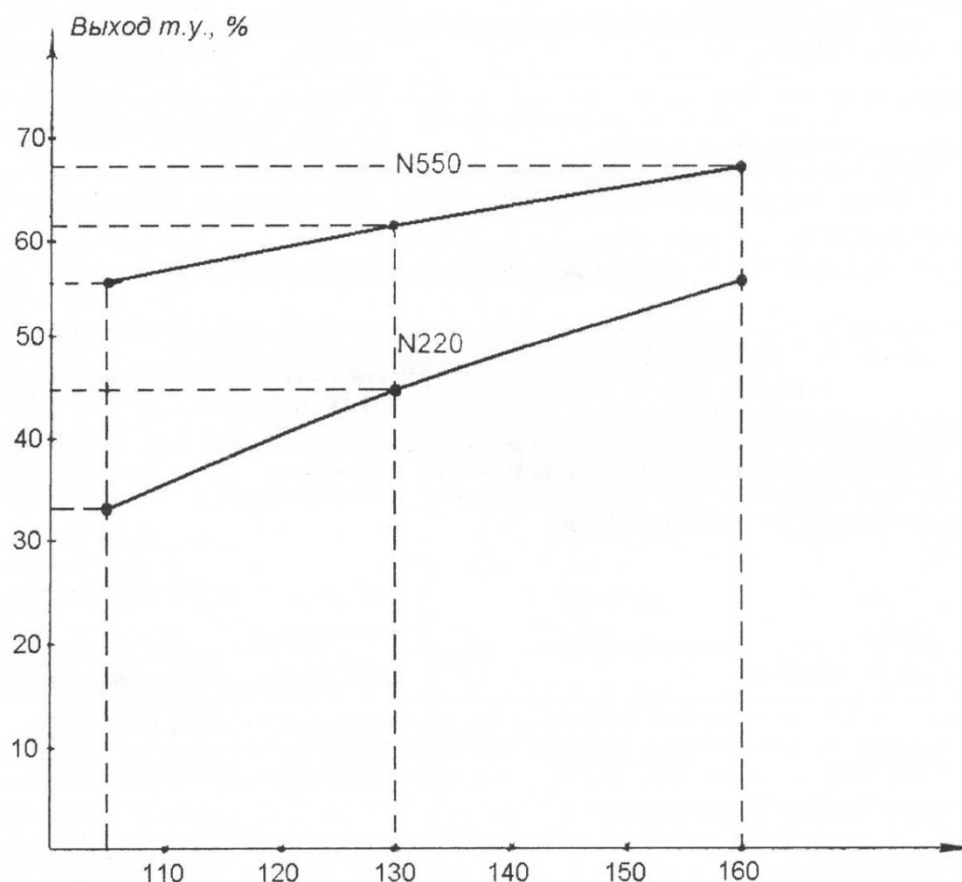
В настоящее время тяжёлый каталитический газойль отечественного производства, выпускаемого на установках КТ-1/1, не уступает по качеству газойлю, который применяют зарубежные заводы техуглерода. Однако этот продукт Омским НПЗ смешивается с газойлями, производимыми на устаревших установках, и индекс корреляции такого сырья составляет 112 – 114 пунктов вместо 125 – 127 пунктов. Качественный газойль используется, в основном, для получения нефтяного кокса.

6.6. Влияние физико-химических показателей сырья на выход и качество техуглерода

6.6.1. Выход техуглерода возрастает при увеличении плотности сырья, увеличении содержания в нём углерода и при уменьшении его вязкости и средней объёмной температуры кипения. Влияние этих свойств сырья на выход техуглерода находит отражение в эмпирическом показателе – индексе корреляции сырья. Чем выше индекс корреляции, тем выше выход техуглерода из сырья при одних и тех же условиях получения техуглерода.

На рис. 5.3. показана зависимость выхода техуглерода N220 и N550 от индекса корреляции сырья (использованы данные /15/ и других источников).

Рис. 6.3.



Из графика хорошо видно, что чем выше индекс корреляции сырья, тем выше выход техуглерода различных марок. Так же понятно, что влияние индекса корреляции зависит от дисперсности, выпускаемого техуглерода. Если при изменении индекса корреляции сырья от 104 до 160 пунктов выход полуактивного (каркасного) техуглерода N550 увеличился на 10%, то выход активного техуглерода N220 при таком же изменении индекса увеличился на 22%. Поэтому эффект от применения высокоиндексного сырья при получении высокодисперсных марок техуглерода значительно выше, чем при получении среднedisперсных марок. От рационального использования сырья с различными индексами корреляции зависят технико-экономические показатели в целом по заводу. В связи с тем, что на различных заводах уровни технологии получения техуглерода значительно отличаются, каждый завод должен определять выход техуглерода в зависимости от индекса корреляции сырья при проведении балансовых испытаний.

Теоретические результаты по выходу техуглерода из сырья можно получить, используя методику, основанную на уравнении материального баланса углерода /34/.

$$G_{т.у.} = G_{сырья} \cdot \frac{\%C_c}{100} + G_{пл.г.}^{угл.} - G_{отхл.г.}^{отхл.г.}, \text{ где}$$

G – масса техуглерода, сырья, природного газа и масса углерода в отходящих газах;

$\%C_c$ – содержание углерода в сырье в %масс.

Массу углерода в природном газе можно принять по формуле:

$$Q_{\text{угл.}}^{\text{п.г.}} = Q_{\text{п.г.}} \times 0,7 \times \frac{75}{100} = Q_{\text{п.г.}} \times 0,525, \text{ где}$$

$Q_{\text{п.г.}}$ – расход природного газа $\text{нм}^3/\text{час}$;

0,7 – плотность природного газа $\text{кг}/\text{нм}^3$;

75 – содержание углерода в природном газе, %масс.

Таким образом, масса углерода в природном газе составит: $Q_{\text{угл.}}^{\text{п.г.}} = Q_{\text{п.г.}} \times 0,525, \text{ кг.}$

Масса углерода в сырье определяется исходя из расхода сырья в реактор и процентного содержания углерода в сырье.

Содержание углерода в отходящих газах определяется по газовому анализу. Сначала определяют фактическое содержание в отходящих газах CO_2 , CO , H_2 и O_2 . Учитывая, что кислород не может присутствовать в газах, выходящих из реактора, и попадает в них за счёт подсосов или неплотностей в воздухоподогревателях, производят перерасчёт состава газов по каждому компоненту.

$$\% \text{CO}_2^i = \% \text{CO}_2 \times \frac{100}{100 - \% \text{O}_2}; \quad \% \text{CO}^i = \% \text{CO} \times \frac{100}{100 - \% \text{O}_2}; \quad \% \text{H}_2^i = \% \text{H}_2 \times \frac{100}{100 - \% \text{O}_2}$$

Содержание азота определяют по разности:

$$N_2^i = 100 - (\text{CO}_2^i + \text{CO}^i + \text{H}_2^i + 0,7), \text{ где}$$

0,7 – содержание в отходящих газах SO_2 , H_2S , CH_4 в %об, (принимается условно).

Затем по известным формулам определяют объём отходящих газов и содержание в них кислорода.

$$Q_{\text{отх.г.}} = Q_{\text{возд.}} \times \frac{79}{N_{2\text{отх.г.}}}, \text{ где}$$

$Q_{\text{возд.}}$ – расход воздуха в реактор, $\text{нм}^3/\text{час}$;

79 – содержание азота в воздухе, %об,

$N_{2\text{отх.г.}}$ – содержание азота в отходящих газах, %об.

$$Q_{\text{угл.}}^{\text{отх.г.}} = Q_{\text{отх.г.}} \times \left(\frac{\text{CO} + \text{CO}_2}{100} \right) \times \frac{12}{22,4} \text{ кг.}$$

Пример (получение техуглерода N326):

Расход сырья в реактор — 4000кг/час.

Расход природного газа — 887нм³/час.

Расход воздуха в реактор — 13200нм³/час.

Содержание углерода в сырье — 89%.

Состав отходящих газов:

CO_2 — 4% об; CO — 4% об; H_2 — 16% об; O_2 — 2% об; H_2S — 0,2% об; CH_4 — 0,2% об.

Определим состав и объём сухих газов, выходящих из реактора:

$$\text{CO}_2 = 4 \times 100 / 98 = 4,08\% \text{ об.}$$

$$\text{CO} = 14 \times 100 / 98 = 14,28\% \text{ об.}$$

$$\text{H}_2 = 16 \times 100 / 98 = 16,3\% \text{ об.}$$

$$\text{H}_2\text{S} = 0,2\% \times 100 / 98 = 0,204\% \text{ об.}$$

$$\text{CH}_4 = 0,2 \times 100 / 98 = 0,204\% \text{ об.}$$

$$\text{N}_2 = 100 - (4,08 + 14,28 + 16,3 + 0,204 + 0,204) = 64,93\% \text{ об.}$$

$$Q_{\text{отх.г}} = 13200 \times \frac{79}{64,93} = 16060 \text{ нм}^3 \text{ газа.}$$

Определим массу углерода в сухих отходящих газах:

$$Q_{\text{отх.г}}^{\text{г}} = 16060 \times \left(\frac{\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4}{100} \right) \times \frac{12}{24} = 16060 \times \left(\frac{4,08 + 14,28 + 0,2}{100} \right) \times \frac{12}{24} = 1476 \text{ кг.}$$

Количество углерода, поступившего в реактор с сырьём

$$4000 \times \frac{89}{100} = 3560 \text{ кг.}$$

Количество углерода, поступившего с природным газом:

$$887 \times 0,525 = 465,6 \text{ кг.}$$

Общий приход техуглерода с сырьём и топливом: $3560 + 465,6 = 4025,6 \text{ кг.}$

Количество углерода сырья, перешедшего в техуглерод: $4025,6 - 1476 = 2549,6 \text{ кг}$

Выход техуглерода из сырья составляет:

$$B = \frac{2549,6}{4000} \times 100 = 63,74\%.$$

Если сравнить результат приведённого расчёта с результатами балансовых испытаний /14/, то становится ясно, что расчётный выход техуглерода существенно отличается от результатов, полученных при балансовых испытаниях. Это может быть связано как с неточностью определения содержания углерода в сырье, так и с неверным определением состава отходящих газов, прежде всего водорода. Поэтому правильно определить выход техуглерода можно только при проведении балансовых испытаний.

6.6.2. Качество сырья и экономическая эффективность производства

Прежде всего, следует отметить, что наличие качественного высокоиндексного коксохимического сырья необходимо для получения техуглерода серии 100, например N121, который производится Омским ЗТУ в больших объёмах, а также электропроводного техуглерода. Требуется коксохимическое сырьё в значительных количествах и для приготовления сырьевых смесей для производства техуглерода N234, N339 и других марок активного (протекторного) техуглерода. Только наличие такого сырья и рациональное его использование позволяет обеспечить устойчивый выпуск этих марок техуглерода, расширить рынки сбыта и за счёт этого увеличить прибыль предприятий.

Качество сырья существенно влияет и на технико-экономические показатели производства, особенно на выход техуглерода, производительность оборудования, удельные расходы электроэнергии и воды.

Как уже отмечалось, увеличение индекса корреляции сырья при выпуске протекторных марок техуглерода оказывает гораздо большее влияние на выход техуглерода, чем при выпуске каркасных марок техуглерода. Поэтому в условиях дефицита высокоиндексного сырья марки техуглерода серий 500, 600 и 700 следует производить из газойля с индексом корреляции 112 – 116 ед., тем более, что для этих марок имеется технология получения техуглерода из такого сырья с выходом 62 – 65%. Эта технология применяется на ОЗТУ уже длительное время.

6.7. Влияние качества сырья на физико-химические показатели техуглерода

6.7.1. Структурность техуглерода

С увеличением индекса корреляции сырья увеличивается показатель абсорбции масла, то есть увеличивается размер агрегатов технического углерода за счёт срастания его частиц. Высокоструктурные марки дисперсного техуглерода, например, N121 при существующей технологии получения техуглерода можно получать только из коксохимического сырья с высоким индексом корреляции. В литературе приводятся различные графики зависимости структурности техуглерода от индекса корреляции сырья, но они отражают только общую тенденцию и не могут использоваться в практических целях. Естественно это касается только сырья, которое не содержит в своём составе щелочных металлов. Сырьё для производства техуглерода не должно содержать более 10 частей ионов натрия на миллион (0,001%) и одной части на миллион ионов калия (0,0001%). Влияние индекса корреляции на структурность техуглерода не может быть представлено в виде каких-либо таблиц или графиков без учёта других свойств применяемого сырья. Так, на практике постоянно применяется и оправдывает себя приём повышения абсорбции масла за счёт увеличения в сырьевой смеси содержания коксохимического сырья, в то же время повышение степени ароматизации каталитического газойля с индексом 112 – 115 пунктов до-

бавлением пиролизной смолы с индексом корреляции 140 – 145 не приводит к повышению структурности техуглерода. Это связано с наличием в смоле большого количества асфальтенов, которые неблагоприятно влияют на структурность образующегося техуглерода. Принято считать, что наличие гетероциклических соединений в сырье приводит к понижению структурности техуглерода /33/, /9/.

6.7.2. Дисперсность техуглерода

Ранее много работ было посвящено исследованию влияния степени ароматизованности сырья на дисперсность техуглерода. Все эти работы проводились на циклонных реакторах. В этих работах утверждается, что с повышением ароматизованности сырья дисперсность техуглерода увеличивается. На практике это подтверждается и в настоящее время при получении дисперсных марок техуглерода, так как при понижении индекса корреляции сырья приходится повышать температуру в зоне реакции реактора для достижения требуемого уровня удельной площади поверхности.

6.7.3. Содержание коксовых частиц

Во всех спецификациях и ГОСТ на техуглерод нормируются показатели — остаток на сите 05К и 045К для промышленности резиново-технических изделий, а также во многих отечественных и зарубежных спецификациях установлена норма и на содержание остатка на сите 014К (в зарубежных спецификациях 015К).

Многokратно доказано отрицательное влияние посторонних механических примесей в техуглероде на модуль, разрывную прочность и другие показатели резин, уровень которых значительно снижается. Ниже приведены данные, показывающие влияние содержания коксовых частиц (грита) в техуглероде на динамическую выносливость резин (выносливость при многократном растяжении).

<i>Содержание грита, размером более 500мк, %</i>	<i>Выносливость резин при многократном растяжении</i>
0	100%
0,01	85-90%
0,02	75%
0,04	60%

Поэтому содержание механических примесей в техуглероде строго нормируется. Для частиц размером $> 500\text{мк}$ норма составляет не более 0,001%, для частиц размером 140мк не более 0,02%, для частиц размером 45мк не более 0,1%.

Из приведённых данных понятно, насколько большое значение имеет чистота техуглерода. При наличии посторонних включений все остальные показатели техуглерода уже не имеют определяющего значения. Основную часть посторонних включений составляют коксовые частицы различного размера. И, если частицы футеровки, имеющие высокую плотность, сравнительно легко отделяются в аппаратах очистки, то коксовые частицы такого же размера имеют плотность в несколько раз

меньше и такие лёгкие частицы кокса отделяются значительно хуже. Поэтому в сырье нормируются соединения, которые способствуют образованию коксовых частиц в процессе получения техуглерода. К таким веществам относят, прежде всего, асфальтены, карбены и карбоиды. Эти вещества представляют собой продукты уплотнения высокомолекулярных смол, молекулярный вес которых в среднем составляет от 800 до 1000. Это соединения ароматического характера, содержащие кислород, серу, азот и непредельные группы. Асфальтены представляют собой тёмно-бурые или чёрные аморфные тела. В сырье для производства техуглерода асфальтены находятся в коллоидном состоянии в виде так называемых мицелл, в которых асфальтеновое ядро с высоким соотношением C:H окружено рядом оболочек из ароматических углеводородов с постоянно понижающимся соотношением C:H. При крекинге асфальтенов образуется до 60% кокса, в то время, как при крекинге смол выход кокса составляет 7 – 20%. Карбены являются продуктами с повышенным содержанием кислорода, ещё более конденсированными, чем асфальтены.

Карбоиды, подобно карбенам, также содержатся в тяжёлых нефтепродуктах в твёрдом состоянии и внешне отличаются от асфальтенов лишь более тёмной окраской. Установлены следующие характеристики карбоидов, содержащихся в тяжёлых нефтяных остатках /36/. Плотность $\rho_{\frac{20}{4}}^{\frac{20}{4}} = 1,228$. Элементный состав: C=87,52%, H=4,84%, S=1,17%, N=0,57%. В тяжёлых фракциях каменноугольной смолы содержание карбенов и карбоидов может достигать 0,5% /31/.

Асфальтены растворяются во многих органических растворителях, карбены только в сероуглероде, карбоиды не растворяются ни в каких растворителях, поэтому их иногда называют коксом.

Содержание асфальтенов в сырье определяется по количеству веществ, не растворимых в пентане. Содержание карбенов и карбоидов определяют по количеству веществ, нерастворимых в толуоле.

По данным /2/ неиспарившиеся молекулы высокомолекулярных соединений, в том числе и асфальтенов, при высокотемпературных окислительных процессах под действием кислорода разрушаются на более мелкие фрагменты и преобразуются в газовую фазу. Поэтому в зарубежных спецификациях содержание асфальтенов в сырье для производства технического углерода допускается 15% (иногда даже до 19%). Количество веществ, нерастворимых в толуоле, то есть карбенов и карбоидов, нормируется для различных видов сырья от 0,1 до 0,01%.

Продукты с высоким содержанием асфальтенов (пиролизная смола и др.) нужно использовать в более высокотемпературных процессах, например при получении техуглерода N220, применение их при получении полуактивных и малоактивных марок техуглерода увеличивает вероятность образования грига, а также коксования сырья в реакторе. Большое значение имеет и температура в зоне горения реактора. Поэтому при футеровке камер горения реакторов циркониевыми огнеупорами использование высокомолекулярных соединений в сырьевых смесях при получении техуглерода серии 300 не приводит к выпуску нестандартной продукции.

Причиной образования грита в реакторах являются и механические примеси в сырье, в основном, минерального происхождения (катализаторная пыль). Они являются центрами образования коксовых частиц. Поэтому в отечественных спецификациях на нефтяное сырьё содержание механических примесей не допускается более 0,02%. При этом необходимо отметить, что если первоначально механические примеси определялись на бумажном фильтре, то затем метод анализа был изменён и определение стали производить на сите 0045K, что привело к фактическому увеличению механических примесей в сырьё (если сито 0045 имеет размер ячеек 45мк, то бумажный фильтр – порядка 5-ти мк). Метод определения нерастворимых в толуоле одновременно устанавливает наличие в сырьё как карбенов и карбоидов, так и продуктов минерального происхождения.

Зарубежные фирмы при подготовке сырья для производства техуглерода CBO (Carbon black oil) большое внимание уделяют очистке сырья /35/.

Нормирование содержания золы в сырьё для производства технического углерода также способствует ограничению в нём минеральных примесей.

6.7.4. Содержание серы

Содержание серы в техуглероде не должно превышать 1,1%. Это связано с тем, что сера как в свободном, так и в связанном состоянии оказывает влияние на процесс вулканизации резин. При высоком содержании серы в техуглероде может происходить преждевременная вулканизация резин (скорчинг). Принято считать, что 50% серы, содержащейся в сырьё, переходит в техуглерод, а остальная часть в газы, в основном в SO_2 и SO_3 . В отечественном сырьё для производства техуглерода содержание серы, как правило, не превышает 1,5%.

6.7.5. Светопропускание толуольного экстракта

Наличие в сырьё смол и асфальтенов приводит к ухудшению этого показателя у различных марок техуглерода. Для приведения этого показателя в соответствии с нормами спецификаций потребителей обычно повышают температуру в зоне реакции реактора, что приводит к снижению выхода техуглерода. Значительно целесообразнее для повышения показателя «Светопропускание толуольного экстракта» увеличить температуру в зоне закалки реактора до 950 – 1100⁰С. и увеличить объём зоны закалки. Увеличение температуры в зоне закалки достигается посредством применения высокотемпературных подогревателей воздуха, а объём зоны закалки можно увеличить, заменив диаметр вертикальной части реактора с 1400мм до 1600мм. К значительному увеличению объёма зоны закалки реактора приводит и установка ловушки посторонних включений (рис 3.4., 3.4 а.).

6.7.6. Влияние на качество и выход техуглерода применение нестандартных видов сырья

В связи с дефицитом сырья для производства технического углерода российские заводы техуглерода для выполнения контрактов вынуждены включать в сырьевые смеси компоненты, не предназначенные для получения техуглерода. К таким продуктам относятся различные виды мазутов, каменноугольные смолы и другие жидкие углеводороды. Следует отметить, что каменноугольная смола применялась длительное время на ОЗТУ в составе сырьевых смесей при производстве техуглерода серий 200 и 300 без ухудшения качества техуглерода.

5.8. приготовление сырьевых смесей

В связи с использованием для получения технического углерода различных видов сырья, непосредственно в технологические производства подают специально приготовленные смеси, состоящие из 2 – 3-х компонентов. Состав смесей определяется технологическим регламентом или при недостатке отдельных компонентов сырья определяется приказом по заводу. От того, насколько правильно приготовлены сырьевые смеси зависит качество техуглерода и его выход.

Так как при приготовлении сырьевых смесей приходится иметь дело с объёмами компонентов, расчёт состава смеси определяется из равенства:

$$V_{см} = V_1 + V_2 + V_3,$$

где $V_1 + V_2 + V_3$ — Объёмы различных компонентов.

Состав смеси задаётся в массовых долях или процентах, поэтому объёмы выражают через массы и плотности:

$$\frac{M_{см}}{\rho_{см}} = \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{M_2}{\rho_2} + \frac{M_3}{\rho_3}$$

Разделив обе части уравнения на $M_{см}$ получим:

$$\frac{1}{\rho_{см}} = \frac{M_1/M_{см}}{\rho_1} + \frac{M_2/M_{см}}{\rho_2} + \frac{M_3/M_{см}}{\rho_3}$$

$M_1/M_{см}$; $M_2/M_{см}$; $M_3/M_{см}$ — весовые доли компонентов, которые обозначим через x_1 , x_2 , x_3 , тогда

$$\frac{1}{\rho_{см}} = \frac{x_1}{\rho_1} + \frac{x_2}{\rho_2} + \frac{x_3}{\rho_3}$$

Из этого уравнения легко определить плотность сырьевой смеси, если известны заданные доли компонентов в смеси и их плотность.

Пример 6.1.

Определить плотность сырьевой смеси и объёмы закачиваемых компонентов сырьевой смеси, содержащей 50% масс. антраценовой фракции, 30% масс. пиролизной

смолы и 20% масс. каталитического газойля. Плотности компонентов в резервуарах-хранилищах составляют соответственно 1,100г/см³; 1,060г/см³ и 1,015г/см³.

$$\frac{1}{\rho_{см}} = \frac{0,5}{1,100} + \frac{0,3}{1,060} + \frac{0,2}{1,015} = 0,4545 + 0,283 + 0,197 = 0,9345.$$

$$\rho_{см} = \frac{1}{0,9345} = 1,070 \text{ г/см}^3$$

Зная плотность сырьевой смеси, определим объёмные доли закачиваемых компонентов:

$$\%об = \frac{\rho_{см}\%масс.}{\rho_{комп.}}$$

$$\% об (антр.) = \frac{1,070 \times 50}{1,100} = 48,63\%$$

$$\% об (п.с.) = \frac{1,070 \times 30}{1,060} = 30,283\%$$

$$\%об (к.газ.) = \frac{1,070 \times 30}{1,015} = 21,1\%$$

Пример. 6. 2.

Определить, какое количество антраценовой фракции с плотностью 1,100г/см³ нужно закачать в ёмкость, в которой содержится сырьевая смесь в количестве 1000м³ с плотностью 1,060г/см³. Заданная плотность сырьевой смеси 1,068г/см³.

В данном случае необходимый объём закачиваемого продукта определяется по следующей формуле: $V_1 = \frac{V(\rho_{см} - \rho_v)}{(\rho_1 - \rho_{см})}$, где

V_1 – объём закачиваемого продукта, нм³

V – объём сырья в резервуаре (1000м³)

$\rho_{см}$ – плотность заданной сырьевой смеси (1,068г/см³)

ρ_v – плотность сырья, находящегося в резервуаре (1,060г/см³)

ρ_1 – плотность закачиваемой антраценовой фракции (1,100г/см³)

$$V_1 = \frac{1000(1,068 - 1,060)}{(1,100 - 1,068)} = 250\text{м}^3$$

Для того, чтобы увеличить плотность сырьевой смеси объёмом 1000м³ с 1,060г/см³ до 1,068г/см³ требуется дополнительно закачать 250м³ антраценовой фракции. Общий объём сырьевой смеси составит при этом 1250м³.

Пример 6.3.

Определить плотность и соотношение объёмов сырьевой смеси, состоящей из 70%масс. антраценовой фракции ($\rho_1 = 1,112\text{г/см}^3$) и 30%масс. пиролизной смолы ($\rho_2 = 1,053\text{г/см}^3$).

$$\frac{1}{\rho_{\text{см}}} = \frac{0,7}{1,112} + \frac{0,3}{1,053} = 0,629 + 0,285 = 0,914 \quad \rho_{\text{см}} = \frac{1}{0,914} = 1,094\text{г/см}^3.$$

Определим объёмные доли компонентов в сырьевой смеси:

$$\text{А.ф.} = \frac{1,094 \times 0,7}{1,112} = 0,6886 \text{ или } 68,86\% \text{ об.}$$

$$\text{П.с.} = \frac{1,094 \times 0,3}{1,053} = 0,3117 \text{ или } 31,17\% \text{ об.}$$

Отношение объёмов антраценовой фракции (V_1) и пиролизной смолы (V_2) составит:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{68,86\% \text{ об.}}{31,17\% \text{ об.}} = 2,21$$

Отношение объёмов двух компонентов можно определить и по формуле:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\rho_{\text{см}} - \rho_2}{\rho_1 - \rho_{\text{см}}} = \frac{1,094 - 1,053}{1,112 - 1,094} = \frac{0,041}{0,018} = 2,22$$

Следует отметить, что если при подготовке сырьевых смесей не учитывать небольшое изменение диаметра емкостей по поясам, то закачиваемый объём пропорционален уровню закачиваемых компонентов в метрах.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{h_1}{h_2} = 2,21,$$

То есть на каждый 1 метр пиролизной смолы нужно закачать 2,21м. антраценовой фракции.

Расчёт приготовления сырьевой смеси в свободной ёмкости показан в примере 6.4.

Пример 6.4.

Нужно приготовить сырьевую смесь в количестве 1700т, состоящую из 70% масс. А.ф., 20% масс. К.г. и 10% масс. П.с. Плотность компонентов в резервуарах-хранилищах составляет соответственно 1,100г/см³, 1,035г/см³ и 1,050г/см³.

Объём закачиваемой антраценовой фракции составит:

$$V_{\text{А.ф.}} = \frac{1700 \times 0,7}{1,100} = 1081,8\text{м}^3.$$

Объёмы каталитического газойля и пиролизной смолы определяем аналогичным образом:

$$V_{\text{к.г.}} = \frac{1700 \times 0,2}{1,035} = 328,5 \text{ м}^3.$$

$$V_{\text{п.с.}} = \frac{1700 \times 0,1}{1,050} = 161,9 \text{ м}^3$$

Общий объём сырьевой смеси составит $1572,2 \text{ м}^3$.

Определим плотность сырьевой смеси: $\rho_{\text{см}} = \frac{1700 \text{ т}}{1572,2 \text{ м}^3} = 1,081 \text{ т/м}^3 \text{ (г/см}^3\text{)}.$

Следует иметь в виду, что при закачивании компонентов сырья необходимо вносить поправку на их температурное расширение:

$$V_0 = \frac{V_t}{(1 - \alpha t)}, \text{ где } \alpha - \text{коэффициент объёмного расширения продукта.}$$

7. Улавливание технического углерода

В процессе производства техуглерода одной из основных операций является выделение его из углеродогозового потока, выходящего из реактора. Техуглерод необходимо отделять от газов в системах газотранспорта и сушки, а также выделять из воздуха в системах аспирации и пылеуборки.

Углеродогозовые и углеводородоздушные смеси, так же, как и любые газы, содержащие взвешенные частицы, относятся к аэродисперсным системам или аэрозолям.

***Аэрозолями** называют системы, в которых дисперсионной средой является газ, а дисперсной фазой твёрдые частицы.*

Аэрозоли в зависимости от размеров взвешенных частиц подразделяют по группам /37/. По этой классификации аэрозоли техуглерода относят к первой группе аэрозолей, содержавших взвешенные частицы наименьших размеров.

Поэтому для выделения техуглерода из аэрозолей требуется применение аппаратов улавливания, обеспечивающих высокую степень очистки. Необходимым условием является также квалифицированное обслуживание этих аппаратов.

7.1. характеристика аппаратов очистки газов

Работу аппаратов газоочистки (пылеулавливания) характеризуют следующие основные показатели:

- Степень очистки газов или коэффициент очистки, измеряется в относительных единицах или процентах. Иногда в качестве показателя работы аппарата принимают

абсолютную величину запылённости (концентрацию частиц) в очищенных газах г/м^3 или мг/м^3 .

- Гидравлическое сопротивление аппарата (перепад давления) измеряется в н/м^2 (Па) или кг/м^2 .

- Расход электроэнергии на очистку 1000нм^3 газов в час в Дж или (кВтч).

- Стоимость аппарата, рассчитанная на очистку 1000нм^3 газов в час.

- Стоимость очистки.

Степенью очистки или коэффициентом очистки называется отношение массы частиц аэрозоля, уловленной в аппарате, к массе частиц, содержащихся в газах до их поступления в аппарат.

$$\eta = \frac{M_{\text{ул}}}{M_{\text{вх}}} \times 100 = \frac{M_{\text{вх}} - M_{\text{вых}}}{M_{\text{вх}}} \times 100 = \left(\frac{C_{\text{вх}} \times Q_{\text{вх}} - C_{\text{вых}} \times Q_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}} \times Q_{\text{вх}}} \right) \times 100, (\%), \text{ где}$$

$M_{\text{вх}}$, $M_{\text{ул}}$, $M_{\text{вых}}$. — Соответственно массы частиц, содержащихся в газах до их поступления в аппарат, уловленных в аппарате и содержащихся в газах после их выхода из аппарата.

$C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вых}}$ – концентрация частиц в газах на входе в аппарат и на выходе из аппарата.

$Q_{\text{вх}}$, $Q_{\text{вых}}$ – Количество газов, поступающих в аппарат и выходящих из него.

Количество газов обычно измеряется в $\text{нм}^3/\text{час}$, концентрация частиц в г/нм^3 , иногда в мг/нм^3 .

Если $Q_{\text{вх}} = Q_{\text{вых}}$, что имеет место при отсутствии дополнительного поступления газов в аппарат или утечки газов из аппарата, то формула для определения коэффициента очистки газов примет вид:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} \right) \times 100 (\%)$$

Пример 1

Определить коэффициент очистки газов в фильтре ФР – 10000 при концентрации техуглерода на входе в фильтр 70 г/нм^3 и концентрации техуглерода на выходе из фильтра 100 мг/нм^3 ($0,1 \text{ г/нм}^3$).

Дополнительное поступление газов в фильтр ФР – 10000 отсутствует, продувка фильтра осуществляется очищенными газами, которые циркулируют в системе, поэтому степень очистки можно определять по формуле:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} \right) \times 100$$

$$\eta = \left(1 - \frac{0,1}{70} \right) \times 100 = 99,96\%.$$

Пример 2.

Определить степень очистки газов в фильтре доулавливания ФР – 650 по следующим результатам измерений:

- объём газов на входе в фильтр $9110\text{м}^3/\text{час}$;
- температура газов на входе в фильтр 175°С ;
- объём газов на выходе из фильтра $10671\text{м}^3/\text{час}$;
- температура газов на выходе из фильтра 164°С ;
- концентрация техуглерода в газах на входе в фильтр $C_{\text{вх}} - 4,3\text{г}/\text{нм}^3$;
- концентрация техуглерода в газах на выходе из фильтра $C_{\text{вых}} - 40\text{мг}/\text{нм}^3$.

Продувка рукавов фильтра ФР-650 производится газами из дымовой трубы камеры обогрева, поэтому объём газов на выходе из фильтра увеличивается по сравнению с объёмом газов, подаваемых на очистку.

Сначала необходимо привести объём газов к нормальным условиям, так как концентрация техуглерода в газах дана в $\text{г}/\text{нм}^3$:

$$Q_{\text{вх}} = \frac{9110 \times 273}{273 + 175} = 5551 \text{ нм}^3/\text{час}.$$

$$Q_{\text{вых}} = \frac{10671 \times 273}{273 + 164} = 6666 \text{ нм}^3/\text{час}.$$

$$\eta = \frac{C_{\text{вх}} \times Q_{\text{вх}} - C_{\text{вых}} \times Q_{\text{вых}}}{4,3 \times 5551} \times 100, \%$$

$$\eta = \frac{4,3 \times 5551 - 0,04 \times 6666}{4,3 \times 5551} \times 100 = 98,88\%.$$

Коэффициент очистки (степень очистки) является основным показателем, характеризующим работу аппаратов улавливания.

В промышленности технического углерода эффективное улавливание необходимо обеспечить как с экономической точкой зрения (для минимизации потерь дорогостоящего продукта), так и для обеспечения санитарных норм выбросов техуглерода в атмосферу.

Гидравлическое сопротивление аппарата представляет собой разность давлений газа на входе и выходе из аппарата:

$$\Delta P = P_{\text{вх}} - P_{\text{вых}}.$$

Гидравлическое сопротивление аппарата при расчётах определяют по формуле:

$$\Delta P = \xi \frac{w^2 \times \rho_{\text{г}}}{2} \text{ н}/\text{м}^2 \text{ (Па)} \text{ или } \Delta P = \xi \frac{w^2 \times \rho_{\text{г}}}{2g} \text{ кг}/\text{м}^2, \text{ где}$$

ξ — коэффициент гидравлического сопротивления, зависящий от конструкции аппарата (данные находятся в нормалях на аппараты).

w — скорость газового потока, м/сек.

ρ_t — плотность газа в рабочих условиях, кг/м³.

g — ускорение свободного падения, м/сек².

Гидравлическое сопротивление аппарата также является его важнейшей характеристикой, оно напрямую связано с производительностью аппарата, расходом электроэнергии. По гидравлическому сопротивлению аппарата, сравнивая его с проектным, определяют состояние аппарата.

Расход электроэнергии складывается из расхода её на преодоление гидравлического сопротивления аппарата и приведение в действие заслонок, шлюзовых питателей, продувочных вентиляторов.

Стоимость аппарата, отнесённая к 1000м³/час очищаемых газов, складывается из стоимости оборудования и строительно-монтажных работ.

Стоимость очистки 1000м³/час газов состоит из затрат на обслуживание, материалов на ремонт и амортизации оборудования и зданий.

7.2. классификация пылеулавливающих аппаратов

В зависимости от природы сил, действующих на взвешенную в газе частицу, для отделения её от газового потока используют пылеулавливающие аппараты различных конструкций. Условно их можно подразделить на четыре основные группы:

- Механические пылеуловители, в которых взвешенные частицы отделяются от газа при помощи внешней механической силой.
- Мокрые пылеуловители, в которых взвешенные частицы отделяются от газа за счёт промывки его жидкостью, как правило, водой.
- Фильтры (пористые перегородки, слои материала), задерживающие при пропускании через них запылённого газа взвешенные в нём частицы.
- Электрофильтры, в которых взвешенные частицы отделяются от газа за счёт электрических сил.

В промышленности техуглерода используются в той или иной мере все перечисленные группы улавливающих аппаратов.

7.2.1. Механические пылеуловители

Механические пылеуловители в свою очередь делятся на три группы:

- Аппараты, работа которых основана на действии сил тяжести (гравитационных сил) — пылеосадительные камеры. Такие аппараты имеют самую низкую степень очистки и в промышленности техуглерода не используются.

- Аппараты, работа которых основана на действии сил инерции. Действие аппарата основано на резком изменении направления газового потока, при этом частицы продолжают двигаться в прежнем направлении, и осаждаются в бункере аппарата. В промышленности техуглерода такие аппараты применяются только для выделения из углеродогазового потока посторонних включений.

- Аппараты, работа которых основана на действии центробежной силы — циклоны, батарейные циклоны, вращающиеся пылеуловители.

Циклоны длительное время используются в промышленности технического углерода, как в системах основного улавливания, так и в системах газотранспорта, доулавливания и аспирации. Отделение частиц аэрозоля от газового потока в циклоне основано на использовании центробежной силы, развивающейся при движении газового потока.

На рис.7.1. показан общий вид циклона и схема движения в нём газового потока.

Рис. 7.1.

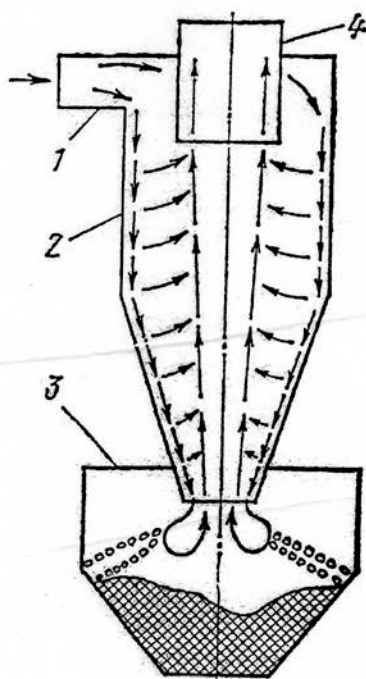


Схема осевых и радиальных течений в корпусе и бункере циклона.

1.- входной патрубок; 2- корпус циклона; 3 – пылевой бункер; 4 – отводящий патрубок.

По мере движения вращающегося газового потока вниз к конусной части корпуса, часть потока с уменьшающейся скоростью направляется к выхлопной трубе, а взвешенные в газах частицы отбрасываются к стенке корпуса и вместе с частью газов попадают в бункер. Отделение частиц от газов, попавших в бункер, происходит при перемене направления

движения на 180° под действием сил инерции. По мере движения этой части газов в сторону выхлопной трубы к ним постепенно присоединяются порции газов, не попавших в бункер.

Это не оказывает значительного влияния на вынос пыли в выхлопную трубу, так как распределённое по значительному отрезку длины циклона перетекание газов происходит со скоростью недостаточной для противодействия движению частиц к стенкам корпуса циклона.

Значительно большее влияние на полноту очистки газов оказывает их движение в зоне пылевыводящего отверстия навстречу выделяющейся пыли. Бункер циклона является неотъемлемой его частью, он непосредственно участвует в газодинамике циклонного процесса. Недопустимо использование циклона без бункера или с бункером уменьшенных размеров. Совершенно недопустимо использование бункеров и корпусов циклонов для накопления пыли, освобождение бункера от уловленной пыли должно производиться непрерывно.

Циклоны очень чувствительны к подсосам через бункер из-за увеличения объёмов газов, движущихся навстречу пыли. Даже при небольшом подсосе газов степень очистки циклона значительно снижается, а при подсосе через бункер 15% газов от количества газов, поступающих в циклон, эффективность циклона сводится к нулю /37/, /38/.

Известно много циклонов разных конструкций для улавливания различных пылей.

На рис. 7.2. показан стандартный американский циклон /39/.

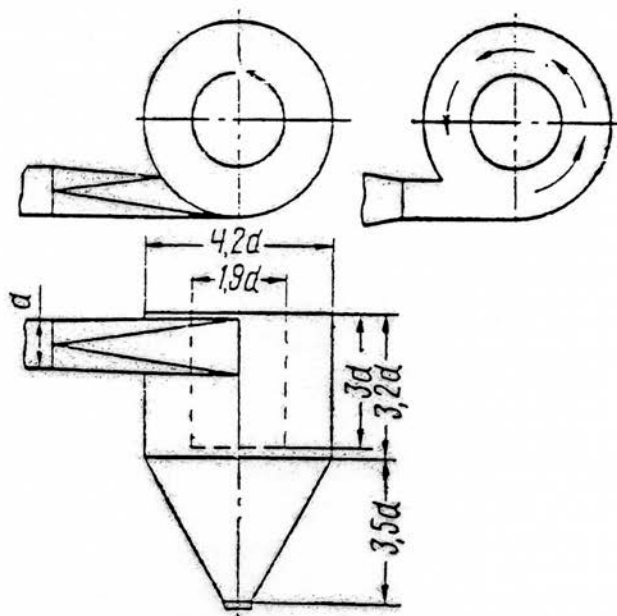


Рис. 7.2. Форма и размеры американского циклона в зависимости от диаметра.

В отечественной промышленности техуглерада хорошо себя зарекомендовал и применяется длительное время циклон СК-ЦН-34 (Рис. 7.3.).

Этот циклон был специально разработан для улавливания техуглерода /38/. В отличие от большинства циклонов других конструкций, в которых подвод газового потока осуществляется по касательной, в циклоне СК-ЦН-34 газ подаётся по спирали Архимеда, уравнение которой следующий вид:

$$r = \frac{D}{2} + a\varphi, \text{ где}$$

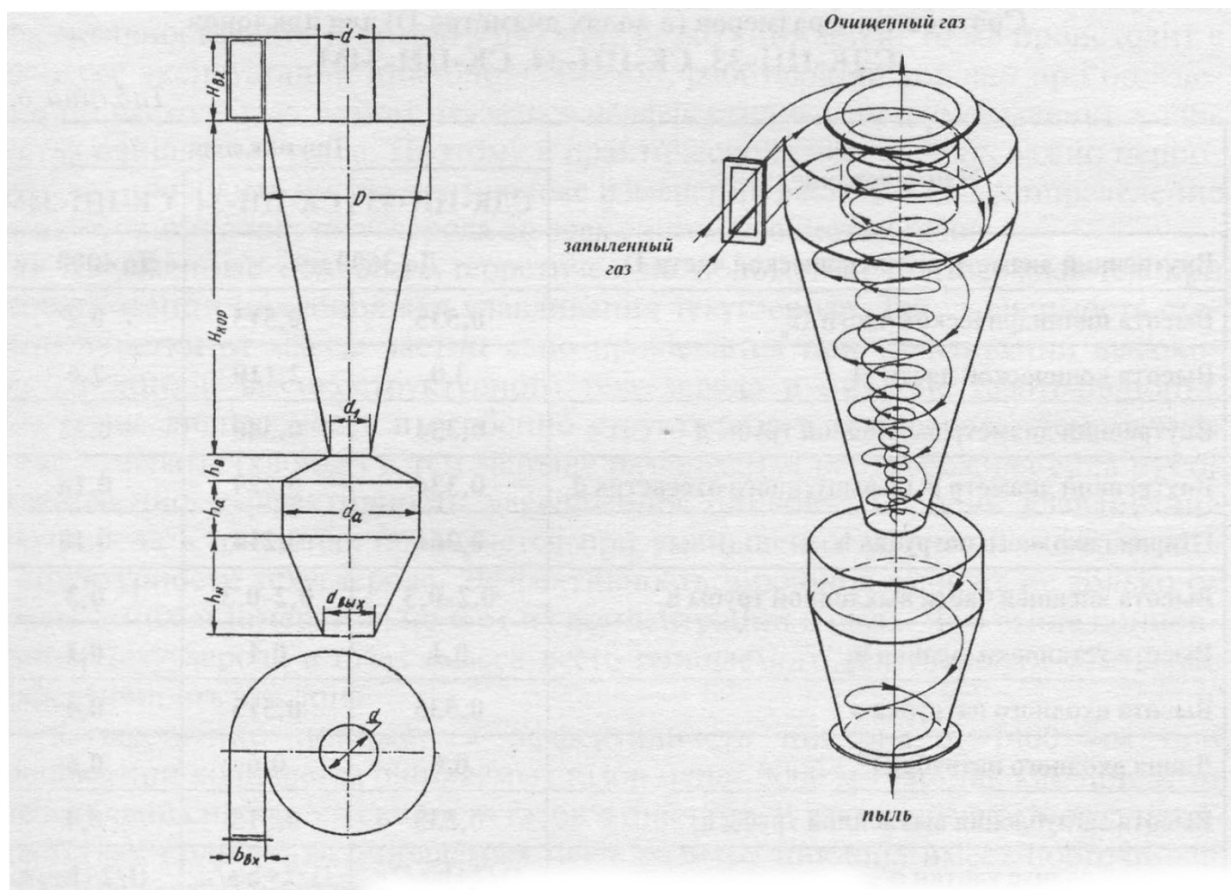
r – радиус-вектор,

D — диаметр циклона, м;

φ – угол поворота радиус-вектора от 0 до 180°

a – постоянная, равная половине ширины входного патрубка.

Рис. 7.3. Циклон СК-ЦН-34



Циклон разработан научно – исследовательским институтом очистки газов (НИИОГАЗ), что и нашло отражение в его названии — *спиральный конический циклон НИИОГАЗ*.

Цифра 34 характеризует отношение диаметра выхлопной трубы к диаметру цилиндрической части циклона (в %). По нормалям:

$$\frac{D_{\text{вых.тр.}}}{D_{\text{цикл.}}} = 0,34$$

В таблице 7.1. приведены соотношения размеров в (долях диаметра циклона) для спиральных конических циклонов НИИОГАЗ, разработанных для улавливания техуглерода

Табл.7.1.

**Соотношение размеров (в долях диаметра D) для циклонов
СДК-ЦН-33, СК-ЦН-34, СК-ЦН-34М**

Наименование	Тип циклона		
	СДК-ЦН-33	СК-ЦН-34	СК-ЦН-34М
Внутренний диаметр цилиндрической части D	До 3600 мм		До 4000 мм
Высота цилиндрической части H _ц	0,535	0,515	0,4
Высота конической части H _к	3,0	2,110	2,6
Внутренний диаметр выхлопной трубы d	0,334	0,340	0,22
Внутренний диаметр пылевывпускного отверстия d _л	0,334	0,229	0,18
Ширина входного патрубка b	0,264	0,214	0,18
Высота внешней части выхлопной трубы h _в	0,2-0,3	0,2-0,3	0,3
Высота установки фланца h _{ф.л.}	0,1	0,1	0,1
Высота входного патрубка a	0,535	0,515	0,4
Длина входного патрубка l	0,6	0,6	0,6
Высота заглубления выхлопной трубы h _т	0,535	0,515	0,4
Текущий радиус улитки ρ	D/2+bφ/2π	D/2+bφ/π	D/2+bφ/π

Эффективность отделения твёрдых частиц от газов в циклонах зависит от скорости очищаемых в циклоне газов и от диаметра самого циклона. Это объясняется тем, что центробежная сила, под действием которой происходит отделение твёрдых частиц, возрастает с увеличением окружной скорости и уменьшением радиуса вращения.

$$F_{ц} = \frac{M \times U^2}{r}, \text{ где}$$

M — масса материала, кг.

U — окружная скорость газов, м/сек.

r — радиус вращения (кривизны траектории), м.

Отсюда ясно, что чем больше масса очищаемых частиц, чем выше скорость газов в циклоне и чем меньше диаметр циклона, тем выше степень очистки газов в циклоне.

Однако при увеличении скорости значительно возрастает и гидравлическое сопротивление циклона (пропорционально квадрату скорости), а при скорости газов во входном патрубке циклона более 25м/сек. в циклоне возникает повышенная турбулентность, приводящая к срыву частиц со стенок циклона в обратный поток газов.

Рекомендуемая скорость газов во входном патрубке различных циклонов 12 – 22 м/сек., а в цилиндрической части циклонов 2,5 – 4,5 м/сек. /38/, /40/.

Для циклонов СК – ЦН – 34 рекомендуемая скорость газов во входном патрубке циклона составляет 10 – 15 м/сек., а в цилиндрической части 1,7 – 2,0 м/сек. /38/, /40/. Обычно при подборе циклона задаются только скоростью во входном патрубке циклона. Если скорость газов не соответствует рекомендуемым нормам, эффективность очистки газов в циклоне резко снижается. Это подтверждается и при эксплуатации циклонов. Циклон, работающий хорошо при определённом расходе газа, может оказаться неэффективным при уменьшении количества очищаемых газов. Поэтому в практической работе очень важно периодически проводить во всех системах очистки газов инструментальные измерения расхода газов и определение концентрации в них техуглерода.

Изложенные основные теоретические положения подтверждаются на практике при использовании циклонов для улавливания техуглерода. Так, зависимость степени очистки от массы частиц ясно проявляется при улавливании высокодисперсного и высокоструктурного техуглерода в циклоне газотранспорта. Чем выше дисперсность и особенно структурность техуглерода, тем «легче» его агломераты (хлопья) и тем меньше величина центробежной силы ($F_{ц}$) и ниже эффективность улавливания циклона. Степень улавливания техуглерода в циклонах повышается при уменьшении удельной поверхности и структурности техуглерода за счёт увеличения массы очищаемого техуглерода. Однако эффективность циклонов зависит не только от массы самих агломератов, но и от их концентрации в газах. Чем выше концентрация техуглерода в газах (масса всего очищаемого техуглерода), тем выше эффективность циклона.

Существенно понижается эффективность циклона $D = 1400$ мм при уменьшении расхода очищаемых газов менее $8000 \text{ м}^3/\text{час}$, так как при этом значительно снижается скорость газов в циклоне. В таких случаях, когда несоответствие количества очищаемых газов размерам циклона имеет постоянный характер, необходимо заменить циклон. Однако основной причиной снижения эффективности циклонов на практике является подсос газов через бункер циклона. В уплотнитель производится выгрузка техуглерода, как правило, из трёх циклонов различных систем улавливания, при этом в циклонах поддерживается различное давление газов. В случае, если из уплотнителя техуглерода не будет производиться эвакуация газов, проникающих в него через шлюзовые питатели, то в уплотнителе создастся давление и начнётся обратный переток газов в циклон, в котором поддерживается наименьшее давление. Эффективность этого циклона резко снизится. Более того, при большом перепаде давления в уплотнителе и циклоне циклон не только не будет улавливать техуглерод, а наоборот, через него часть техуглерода из уплотнителя будет попадать в соответствующую систему улавливания.

Такие случаи, как и любое увеличение поступления техуглерода в обратный трубопровод газотранспорта за счёт снижения эффективности циклонов, приводят к выводу из строя турбовоздуходувки и остановкам потоков. Поэтому в уплотнителе

техуглерода всегда должно поддерживаться небольшое разрежение для обеспечения эвакуации газов, проникших в уплотнитель через шлюзовые питатели циклонов. Одной из серьёзных неполадок в работе циклонов является забивание бункеров и пылевыводящих отверстий техуглеродом. Техуглерод относится к сильно слипающимся дисперсным материалам, и он имеет склонность налипать на поверхность металла аппаратов и трубопроводов. Особенно склонны к налипанию на поверхность металла низкоструктурные марки техуглерода (N326 и N660). На нагретую поверхность металла техуглерод не налипает, поэтому все трубопроводы и циклоны изолируются, однако это не даёт гарантии от налипания техуглерода. Поэтому на Омском ЗТУ бункера и участки в зоне пылевыводящих отверстий циклонов, а также корпуса шлюзовых питателей обогреваются горячими дымовыми газами.

Следует отметить, что на передовых зарубежных заводах по производству техуглерода циклоны в системе основного улавливания не используются. Такая же тенденция имеет место и на отечественных заводах техуглерода. Не применяются циклоны на установках с очисткой газов в фильтрах ФР-10000, в системах основного улавливания Ярославского ЗТУ, а также в отдельных системах аспирации и доулавливания Омского ЗТУ рис. 7. 12.

7.2.2. Рукавные фильтры

В промышленности технического углерода рукавный фильтр — это основной аппарат улавливания, используемый в системах основного улавливания, доулавливания, аспирации и пылеуборки. Преимущества рукавных (тканевых) фильтров перед всеми другими аппаратами сухого улавливания заключается в том, что эффективность их мало зависит от размеров улавливаемых частиц, и они могут очищать газы, содержащие самые мелкие частицы. Общий вид фильтра показан на рис. 7.4.

Фильтр состоит из ряда тканевых рукавов, подвешенных к металлической раме. Верхняя часть рукавов заглушена. Запылённый газ поступает в нижнюю часть аппарата и проходит через ткань рукавов. На поверхности ткани и в её порах осаждается пыль. По мере увеличения толщины слоя пыли возрастает сопротивление фильтра прохождению газа. Во избежание снижения расхода очищаемых газов осевшую на ткани пыль периодически удаляют.

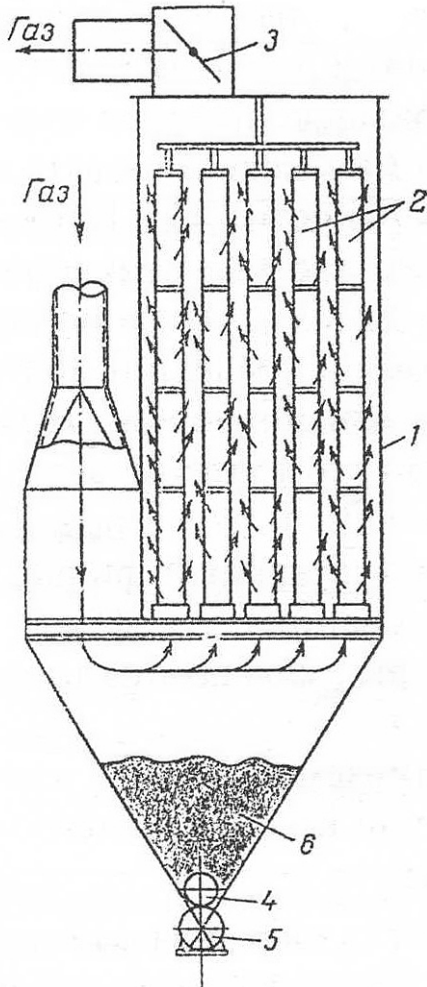


Рис. 7.4. Рукавный фильтр.

1 – корпус; 2 – рукава; 3 – дроссель;

4 – шнек; 5 – затвор; 6 – пыль.

К числу наиболее важных характеристик рукавных фильтров относятся:

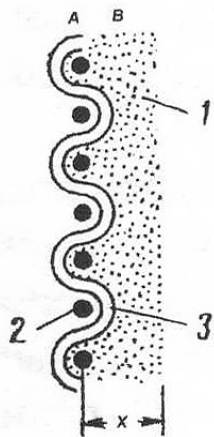
- Эффективность улавливания частиц.
- Гидравлическое сопротивление.
- Продолжительность работы до замены рукавов.

Эффективность улавливания рукавного фильтра зависит от многих факторов. Чистую фильтровальную ткань нельзя рассматривать как обычное очень мелкое сито, отсеивающее частицы размером больше размера пор. Если бы улавливание частиц происходило по такому же механизму, как просеивание, то размеры промежутков между волокнами должны были бы приближаться к размерам частиц, и сопротивление фильтров быстро возрастало бы вследствие закупорки пор частицами, а внутри ткани можно было бы обнаружить только те частицы, у которых размеры меньше промежутков между волокнами. На практике это не подтверждается, оказа-

лось, что наиболее проникающими являются частицы размером 0,1- 0,5 мкм, а частицы крупнее и меньше осаждаются значительно лучше /40/. Следовательно, в рукавных фильтрах частицы улавливаются в результате более сложных факторов. Частицы, взвешенные в газовом потоке, осаждаются на поверхности или в объёме ткани за счёт броуновской диффузии, эффекта касания (зацепления), инерционных, электростатических и гравитационных сил /39/. Присутствует, естественно, и ситовой эффект. Броуновская диффузия, или тепловое движение частиц, вызванное столкновениями их с газовыми молекулами, является преобладающим механизмом осаждения частиц размером менее 0,5мкм. /40/.

Это положение справедливо и для техуглерода, имеющего размеры частиц менее 0,5мкм. В типичных фильтровальных тканях размер сквозных пор между нитями утка и основы достигает 100 – 200мкм. Волокна ворса и нитей только частично перекрывают отверстия между нитями. Осаждение частиц пыли в начальный период происходит за счёт перечисленных факторов. В последующем наблюдается процесс осаждения частиц с образованием мостов над порами и в результате образуется сплошной слой пыли, который сам становится вторичной фильтрующей средой. Осаждение частиц в поверхностном слое и внутри запылённой ткани связано уже с ситовым эффектом. При очистке ткани удаляется значительная часть пылевого слоя, но внутри ткани, между нитями и волокнами остаётся значительное количество частиц пыли, сохраняется также и часть пылевого слоя, что и обеспечивает высокую эффективность очистки газов.

Рис. 7.5.



На рис. 7.5. показан элемент матерчатого фильтра со слоем пыли. 1 – слой пыли, временно находящийся в ткани; 2 – ткань со слоем пыли постоянно находящейся в ткани; 3 – граница между слоями пыли (А — ткань насыщенная) и пылью, временно задержанной (В – ткань встряхиваемая).

Так как при низких концентрациях пыли процесс образования слоя может занимать значительное время, то лучшие результаты достигаются при очистке газов с высокой запылённостью. При этом большое значение имеет способность большинства частиц размером менее 5мкм коагулировать с образованием агломератов в объёме ткани и на её поверхности /40/, /42/. В процессе улавливания техуглерода коагуляция частиц имеет особое значение, так как размеры частиц техуглерода очень малы (0,02 – 0,2мкм). В фильтрах улавливается уже скоагулировавший техуг-

лерод. Поэтому в современных установках по производству техуглерода циклоны в системах основного улавливания не применяются. Считается, что в циклоне улавливается масса хорошо скоагулировавшего техуглерода, а техуглерод с меньшей степенью коагуляции поступает в рукавный фильтр, что требует более продолжительного времени для образования слоя техуглерода на поверхности рукавов.

В рукавных фильтрах, в зависимости от вида улавливаемой пыли и температуры аэрозоля, применяются различные ткани. Обычно ко всем фильтровальным тканям предъявляются следующие требования:

- Высокая пылеемкость при фильтрации и способность удерживать после регенерации количество пыли, достаточное для обеспечения высокой степени очистки газов от высокодисперсных частиц.
- Высокая воздухопроницаемость.
- Высокая механическая прочность и стойкость к истиранию при многократных изгибах.
- Стабильность размеров и свойств при повышенных температурах.
- Способность к лёгкому удалению накопленной пыли.
- Приемлемая стоимость.

Ни один из фильтровальных материалов не может удовлетворять всем перечисленным требованиям, поэтому для определённых условий очистки газов выбирают рукава из наиболее пригодного материала, исходя из приведённых требованиям к ним.

В таблице 7.2. приведены характеристики тканей, рекомендуемых для применения на заводах технического углерода.

	Полипропилен	Полиэстер	Акрил	Стекло-волокно	Номекс	Rylon	P84	Тефлон
Максимальная постоянная рабочая температура	170°F (77°C)	275°F (135°C)	265°F (130°C)	500°F (260°C)	400°F (204°C)	375°F (190°C)	500°F (260°C)	500°F (260°C)
Истирание	отлично	отлично	хорошо	посредств.	отлично	хорошо	посредств.	хорошо
Абсорбция энергии	хорошо	отлично	хорошо	посредств.	хорошо	хорошо	хорошо	хорошо
Фильтрующие свойства	хорошо	отлично	хорошо	посредств.	отлично	отлично	отлично	посредств.
Влажная теплота	отлично	плохо	отлично	отлично	хорошо	хорошо	хорошо	отлично
Щелочи	отлично	посредств.	посредств.	посредств.	хорошо	отлично	посредств.	отлично
Минеральные кислоты	отлично	посредств.	хорошо	плохо	посредств.	отлично	хорошо	отлично
Кислород (15%+)	отлично	отлично	отлично	отлично	отлично	плохо	отлично	отлично
Относительная стоимость	\$	\$	\$	\$	\$	\$	\$	\$

Табл. 7.2.

Фактически широкое распространение получили как на отечественных, так и на зарубежных заводах техуглера только ткани из стекловолокна и полиэстера (лавсана). Стекловолоконная ткань применяется в фильтрах основного улавливания и доулавливания при высоких температурах очищаемых газов, лавсановая ткань — в фильтрах аспирации и пылеуборки.

Стеклоткани стойки при температуре до 280°C., при которой природные волокна (хлопок, шерсть) и синтетические волокна (лавсан, капрон, нитрон) разрушаются. Стекловолоконную ткань получают из алюмоборсиликатного бесщелочного стекла. Полученные волокна замасливают парафиновой эмульсией и скручивают в нити, из которых и изготавливают фильтровальные ткани.

Основным недостатком стекловолоконной ткани является низкое сопротивление изгибам, которые постоянно происходят при регенерации ткани в фильтрах. Для улучшения сопротивляемости к многократным изгибам стекловолоконные ткани подвергают термохимической обработке. Защитное покрытие наносится на ткань после удаления из неё замасливателя (парафина) в электрических или газовых печах. Затем производится обработка стеклоткани кремнеорганическими составами. Наилучшим составом является композиция, состоящая из силикона, графита и тефлона. Однако до сих пор некоторые производители обрабатывают ткань силиконо – графитовой композицией (СГФ). Обработанная этими препаратами стеклоткань становится эластичной, приобретает гладкую и гидрофобную поверхность, с которой легче удаляется слой уловленной пыли.

Лавсановая ткань может применяться до температуры 135⁰С., все остальные её свойства отвечают требованиям, предъявляемым к фильтровальным тканям, эта ткань устойчива к истиранию, имеет хорошую изгибоустойчивость, обладает хорошими фильтрующими свойствами и высокой воздухопроницаемостью.

В отечественной промышленности используют ткани из так называемого иглопробивного или иглопрошивного лавсана. Эти ткани относят к классу нетканых фильтрующих материалов (НФМ), то есть они представляют собой слоистую беспорядочно перепутанных волокон, равномерно распределённых в объёме. Уплотнение и перепутывание волокон производится на иглопробивных машинах. Затем ткань подвергается термической и механической обработке для получения гладкой поверхности. В отечественной литературе материалы, полученные таким методом, относят к войлокам или фетрам.

Как было объяснено выше, обычные ткани фильтруют газы за счёт наличия на их поверхности слоя пыли (шламовая фильтрация), нетканые фильтрующие материалы имеют трёхмерную структуру и процесс фильтрации происходит в объёме материала. При регенерации такой ткани внутри неё всегда остаётся часть пыли, за счёт чего обеспечивается очень эффективная фильтрация самых мелких частиц. Поэтому во многих отраслях промышленности НФМ вытесняют текстильные тканые материалы. Для улучшения фильтрующих свойств стеклоткани разработан материал из стеклоткани с нанесением на её поверхность вспененного политетрафторэтилена /42/, /43/. По данным изготовителя такой ткани производительность фильтра с рукавами из ламинированной вспененным политетрафторэтиленом стеклоткани повышается на 10 – 30%, увеличивается срок службы рукавов. Для хорошей очистки газов от частиц техуглерода не требуется наличия пылевого слоя. Однако, в связи с улучшением свойств композиций для пропитки фильтровальной стеклоткани срок службы рукавов действующих фильтров увеличен до 2-х лет и большинство заводов техуглерода продолжает променять рукава из обычной стеклоткани с пропиткой из композиции на основе графита, силикона и тефлона.

Устройства рукавных фильтров

Корпуса рукавных фильтров обычно изготавливаются из стали. Корпус фильтра должен быть герметичным во избежание выделения газов и пыли при работе фильтра под давлением или подсоса холодного воздуха при работе фильтра под разрежением. Особенно важна герметичность корпуса для фильтров основного улавливания техуглерода, так как очищаемые газы содержат вредные и взрывоопасные компоненты (СО, Н₂, SO₂, Н₂S). Поэтому фильтры изготавливают из коррозионностойкой стали (12Х18Н10Т) и испытывают на герметичность при давлении до 10кПа (1000мм. вод.ст.). Фильтры пылеуборки, работающие под большим разрежением, рассчитывают на давление до 50кПа. Для обеспечения прочности конструкции этого фильтра корпус его делают цилиндрическим.

Принципиально конструкция обычного рукавного фильтра соответствует той, что приведена на рис. 7.4.

Решётки для крепления рукавов изготавливают обычно из чугуна. Высокое содержание углерода в чугуне обеспечивает его коррозионную стойкость. Литые решётки из чугуна крепят к раме рукавного фильтра болтами с применением асбестографитовых прокладок (АГ), пропитанных лигносульфонатами. Такое крепление обеспечивает надёжное отделение бункеров с запылёнными газами от секций фильтра. Крепление рукавов в гнездах чугунной трубной решётки осуществляется с помощью тонких пружинных колец из специальной стали, которые после дополнительной обшивки вшиваются в рукава. На рис. 7.6. показан способ монтажа рукава с таким кольцом.



Рис. 7.6. Установка рукава с пружинящим кольцом в распределительной решётке.

Кольцо должно плотно и без перекоса облегать по периметру внутреннюю поверхность гнезда рукавной решётки (плиты). Верхнее кольцо рукава (верхняя манжета) плотно вставляется в тарелку рукава, которая подвешивается на крюк. Подвешенный на крюк рукав должен располагаться строго вертикально. Натяжение рукавов может производиться индивидуально или рамой верхнего подвеса рукавов. Натяжение рукава производится с усилием 10 кгс.

Указанные операции по навеске рукавов должны производиться самым тщательным образом, так как от их качественного исполнения зависит эффективность очистки газов и срок службы дорогостоящих рукавов. Срок эксплуатации рукавного фильтра основного улавливания фактически определяет межремонтный пробег всего технологического потока.

Диаметр рукавов может быть различным, но обычно он не превышает 600мм. Размеры рукавов обуславливаются конструктивными особенностями: чем больше вы-

сота рукавов, тем больше их диаметр, это делается для того, чтобы снизить износ ткани на входе газов в рукав.

Максимальное соотношение длины рукава к диаметру не должно превышать 30:1, наиболее распространено соотношение (16 – 20):1. Чаще всего диаметр рукавов составляет 127 – 300мм, а длина — 2400 – 3500мм /37/. В промышленности техуглерода в основном используются рукава диаметром 127мм и длиной 3090мм, 3700мм и 4700мм. Нетрудно заметить, что рукава длиной 4700мм не вписываются в рекомендуемые нормы соотношений между длиной и диаметром рукава, что, как показала практика, создаёт дополнительные сложности при их эксплуатации. Поэтому Омский завод техуглерода в фильтрах ФР – 10000 заменил рукава длиной 4700мм на рукава $L = 3700\text{мм}$. Общая поверхность фильтрации уменьшилась до 9000м^2 , но фильтр стал работать эффективнее.

Конструкция рукавов фильтров, применяемых в промышленности технического углерода, показана на рис. 7.7.

Рукав представляет собой тканевый цилиндр с открытыми верхними и нижними концами. Он имеет верхнюю и нижнюю манжеты с вшитыми пружинными кольцами. Верхняя манжета вставляется в тарелку, в которой прочно удерживается за счёт пружинного кольца, вшитого в манжету, и таким образом рукав в верхней части становится герметично закрытым. По длине рукава вшиваются промежуточные проволоочные кольца для предотвращения сжатия рукавов во время их продувки (регенерации). Крепление нижнего кольца рукава показано на Рис. 7.6.

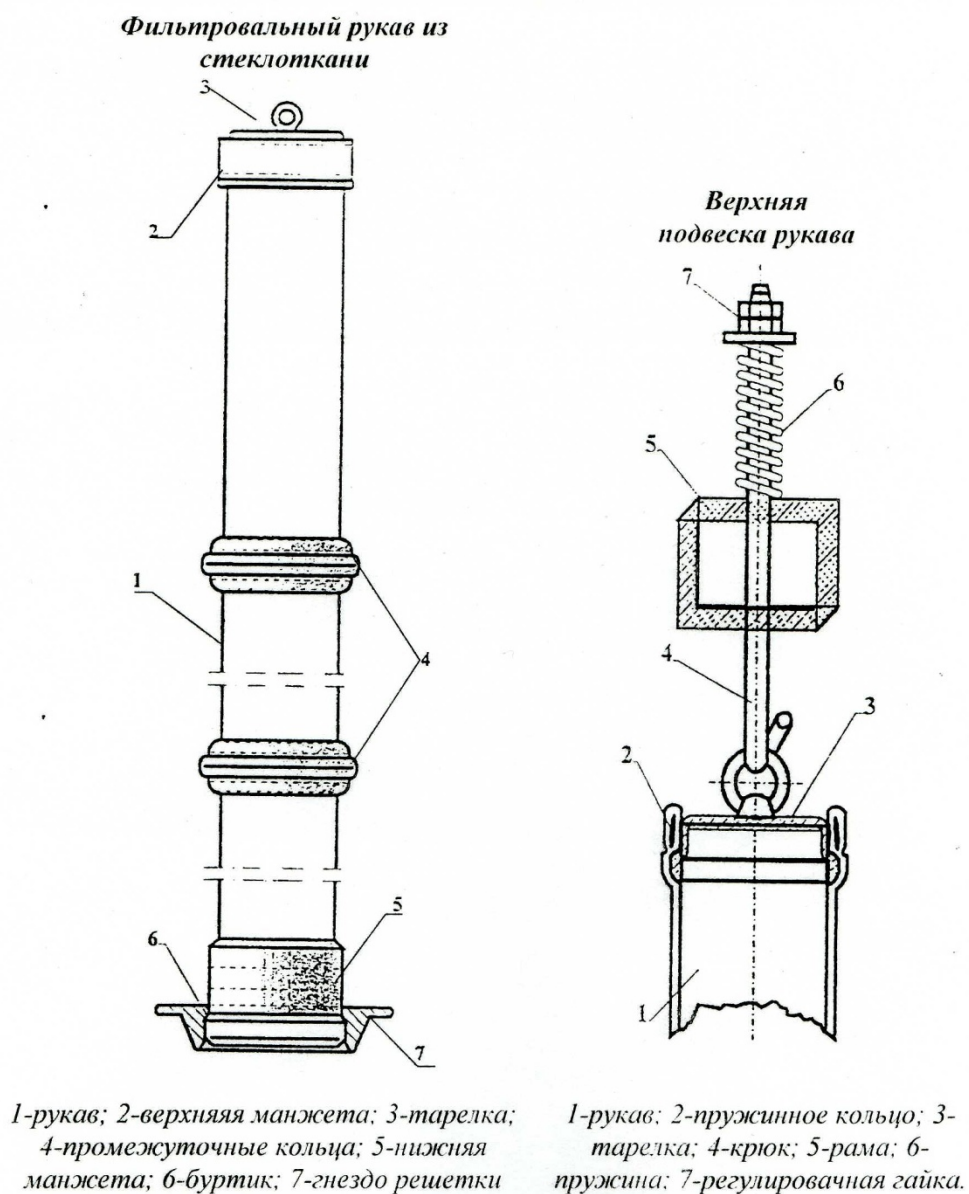
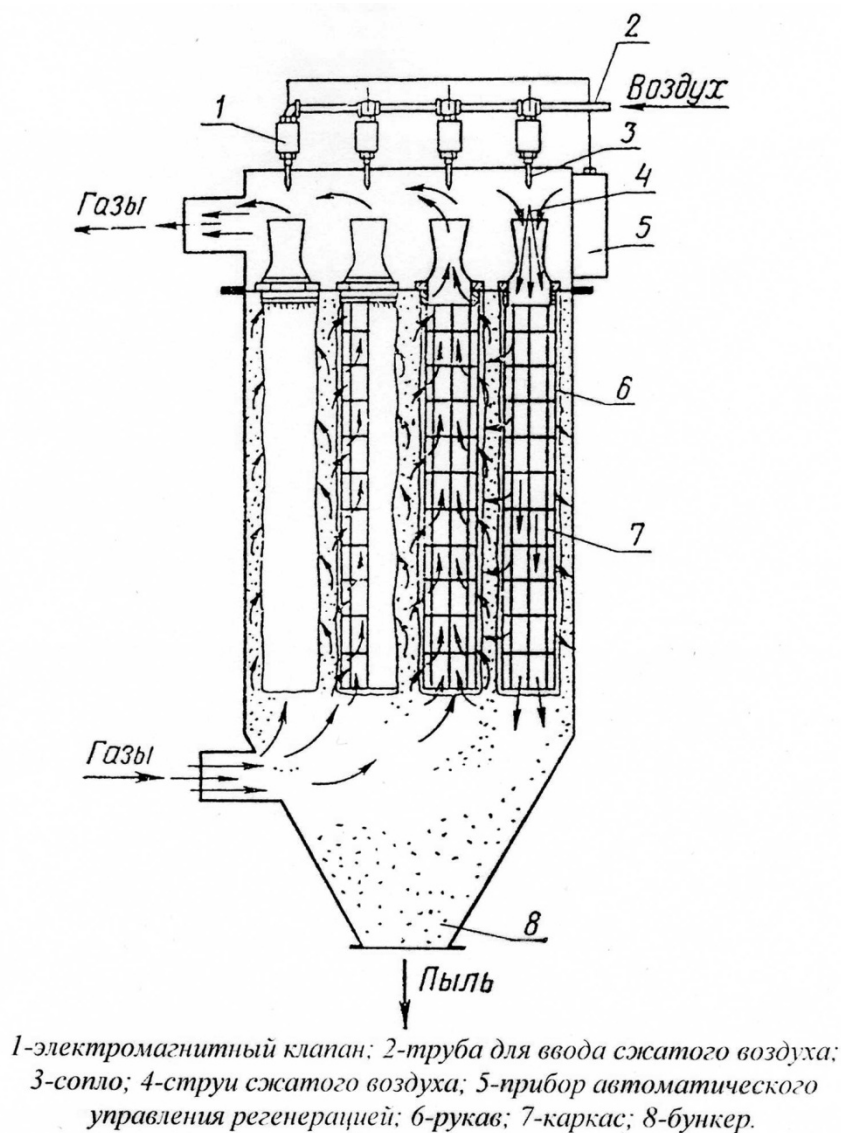


Рис. 7.7.

Существует много способов регенерации рукавов фильтров — механическое отряхивание рукавов, струйная продувка воздухом высокого давления и обратная продувка рукавов очищенными газами или воздухом. Механическое отряхивание производится в настоящее время только на небольших односекционных фильтрах, в которых используются рукава из износостойкой ткани (лавсан, капрон, шерсть). В последнее время всё шире используются каркасные рукавные фильтры с импульсной продувкой, в которой продувка рукавов осуществляется за счёт кратковременной подачи в них воздуха с давлением 0,6 МПа (6кг/см²). Эти фильтры имеют значительно меньшие габариты, чем фильтры с обратной продувкой рукавов очищенными газами. На некоторых зарубежных заводах техуглерода такие фильтры используются в системах основного улавливания, доулавливания и аспирации. На отечественных заводах техуглерода они применяются только в системах аспирации и доулавливания.

На рис. 7.8. показана принципиальная конструкция такого фильтра.



, Рис. 7.8.

В фильтре с импульсной продувкой частицы техуглерода оседают на внешней поверхности фильтра. Очистку рукавов осуществляют методом продувания сжатым воздухом (газом) изнутри рукава. Фильтры с таким эффективным способом очистки работают при более высоком отношении воздух/площадь ткани по сравнению с фильтрами с обратной продувкой, что и обуславливает их меньший размер.

Известные зарубежные фирмы предлагают российским заводам техуглерода приобрести такие фильтры для очистки основных технологических газов. Это, конечно, никак не является первоочередной задачей для российских заводов. Каркасные фильтры, пригодные для использования в системах доулавливания и аспирации, производятся отечественными заводами и применяются на российских заводах техуглерода.

Для очистки высокотемпературных газов в стандартных фильтрах (особенно при применении стеклотканевых рукавов) единственно приемлемым методом очистки

рукавов является обратная продувка рукавов очищенными газами. При этом подача очищенных газов обычно производится специальным вентилятором в секцию, из которой в это время прекращается эвакуация очищенных газов (закрывается дроссель, соединяющий секцию с коллектором чистого газа, и открывается дроссель, соединяющий секцию с продувочным коллектором). Такая система продувки хорошо иллюстрируется на примере фильтра ФР–10000. Продувка секции осуществляется в течение 15 – 20сек. Запылённые газы из рукавов поступают в общий бункер и распределяются по другим секциям фильтра.

Следует отметить, что здесь описана обычная, наиболее распространённая система продувки рукавов для рукавных фильтров с общим бункером. На Омском заводе техуглерода для продувки рукавов фильтров ФР–10000 используется усовершенствованный метод регенерации рукавов, который позволяет уменьшить в 2 раза нагрузку газового потока на фильтровальную ткань при регенерации и увеличить паузу между продувками секций в 1,5 раза. Всё это приводит к увеличению срока службы рукавов.

Для серийных фильтров ФР–5000, имеющих отдельные бункеры на каждую секцию, наибольшее распространение получила, так называемая, «нижняя» продувка рукавов, разработанная специалистами Омского завода технического углерода. Забор чистых газов в газотранспорт продувки осуществляется из коллектора чистого газа, загрязнённые продувочные газы подаются в циклон для очистки. Продувка рукавов осуществляется следующим образом: закрывается дроссель подачи запылённых газов в бункер секции и открывается дроссель, соединяющий бункер с газотранспортом продувки (трубопроводом $D=325\text{мм}$, соединённым с турбовоздуходувкой).

Определение необходимой площади поверхности фильтра для очистки газов.

Для очистки определённого объёма углеродгазовой смеси необходимо перед проектированием или приобретением фильтра определить необходимую площадь поверхности фильтра.

По технико-экономическим соображениям гидравлическое сопротивление фильтра не должно превышать 1,5 кПа и только в особых случаях может составлять 2,0 – 2,5 кПа. При более высоком значении сопротивления резко увеличивается проскок пыли и возможен срыв рукавов или их разрушение по шву в результате аэродинамических ударов при переключении секций на регенерацию /39/. Поэтому основным фактором, определяющим необходимую площадь фильтровальной ткани в аппарате, является перепад давления на ткани, а не эффективность очистки газа. Общая площадь поверхности фильтра определяется из соотношения:

$$S = \frac{Q_1 + Q_2}{w} + S_p, \text{ где}$$

Q_1 — расход очищаемых газов, $\text{м}^3/\text{мин}$;

Q_2 — расход продувочных газов, $\text{м}^3/\text{мин}$;

W — скорость фильтрации (нагрузка на ткань по газу), $\text{м}^3/\text{м}^2 \times \text{мин}$;

S_p — площадь ткани в регенерируемой секции, м^2 .

Площадью поверхности обычно задаются из конструктивных соображений, используя известные практические данные. Значение газовой нагрузки на ткань выбирают в зависимости от вида применяемой ткани /39/, /40/.

Вид ткани	Шерстяная или хлопчатобумажная	Синтетическая	Стеклянная
Нагрузка по газу, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \times \text{мин})$	0,6-1,2	0,5-1,0	0,3-0,45

Затем рассчитывается площадь поверхности фильтра (S) и число секций:

$$n = \frac{S}{S_p}$$

На практике, имея дело с фильтрами определённой конструкции, можно рассчитать скорость фильтрации (удельную нагрузку на ткань) и сравнить соответствие режима фильтрации регламентному:

$$W = \frac{Q_1 + Q_2}{S - S_p}$$

Многолетний опыт эксплуатации фильтров с рукавами из стеклоткани, а также последние данные зарубежных источников, показывают, что для обеспечения необходимого межремонтного пробега таких фильтров оптимальная удельная нагрузка на ткань при фильтрации должна составлять $0,2 - 0,25 \text{ м}^3/\text{м}^2 \times \text{мин}$, а при регенерации — $0,3 - 0,35 \text{ м}^3/\text{м}^2 \times \text{мин}$.

Удельную нагрузку по газу на ткань при фильтрации можно рассчитывать исходя из известного удельного газообразования при получении различных марок техуглерода. Для определения удельной нагрузки на ткань при регенерации необходимо производить инструментальные измерения расходов газов или устанавливать расходомеры газов. При увеличении удельной нагрузки на ткань при её регенерации выше приведённых норм не обеспечивается межремонтный пробег рукавов, так как стеклотканевые рукава при избыточном механическом воздействии начинают быстрее разрушаться (особенно нижняя часть рукавов). Недостаточная регенерация приводит к постепенному забиванию рукавов и повышению гидравлического сопротивления фильтра.

7.3. Технологические схемы улавливания техуглерода

Первоначально на всех заводах технического углерода использовались только электрофильтры или электрофильтры в комбинациях с циклонами. В производстве низкодисперсных марок техуглерода электрофильтры используются и в настоящее время. Для улавливания техуглерода дисперсных и среднedisперсных марок элек-

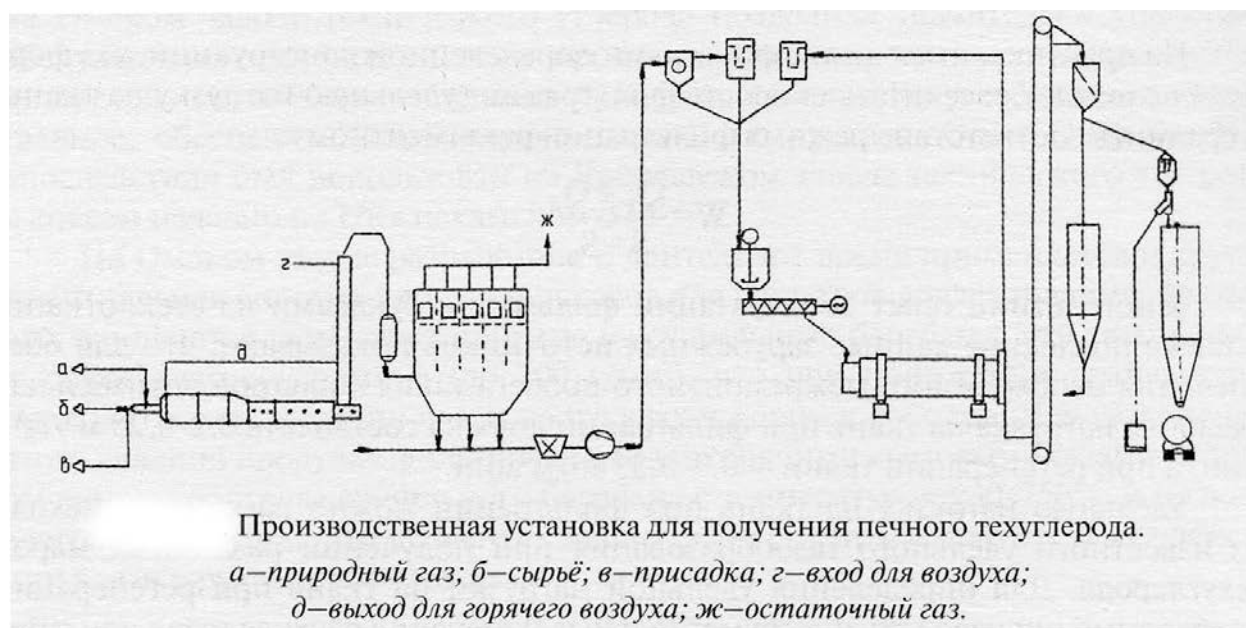
трофилтры оказались непригодными, так как не обеспечивали очистку газов до санитарных норм. Поэтому для Омского ЗТУ, впервые в стране осваивающем эти марки техуглерода, были запроектированы и эксплуатировались в течение 10-ти лет пенные аппараты и мокрые электрофилтры, установленные после обычных электрофилтров. В начале 60-х годов в системах улавливания начали применять рукавные филтры с рукавами из стеклоткани. В связи со сложностью процесса улавливания частиц дисперсного техуглерода этой проблемой занимались специализированные организации (НИИОГаз и др.)

Усовершенствование систем улавливания техуглерода развивалось параллельно с развитием газоочистной техники в стране. В среднем системы улавливания, применяемые на лучших российских заводах, не уступают системам зарубежных заводов, обеспечивая необходимую производительность установок и требуемую степень очистки отходящих газов.

В этом разделе будут рассмотрены только те системы улавливания, которые не потеряли свою актуальность.

На рис. 7.9. показана типичная установка для получения технического углерода, используемая до сих пор на зарубежных заводах техуглерода /2/.

**Рис.
7.9.**

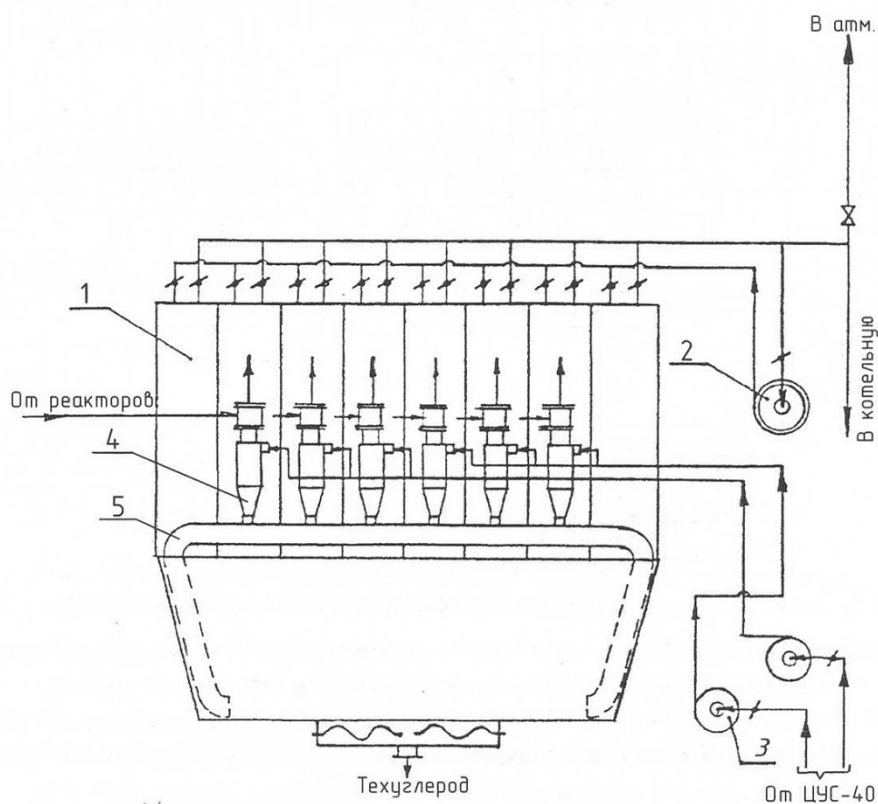


Система основного улавливания представляет собой один рукавный филтр. Транспортировка техуглерода в отделение обработки производится системой пневмотранспорта, включающей турбовоздуховку, микроизмельчитель, циклон и филтр с импульсной продувкой. Очистка газов, удаляемых из сушильного барабана, также производится в одном рукавном филтре. Техуглерод из циклона и филтров газотранспорта и доулавливания выгружается в бункер-уплотнитель. Система аспирации на схеме не показана, но хорошо известно, что в системах аспирации при-

меняются фильтры с рукавами из обычного тканого полиэстера (лавсана) /2/. В настоящее время на большинстве зарубежных заводах техуглерода для транспортировки техуглерода в отделение обработки используются системы газотранспорта, аналогичные отечественным. Для очистки газа, удаляемого из сушильного барабана, так же, как и ранее используются фильтры с импульсной продувкой рукавов, техуглерод выгружается непосредственно в бункер-уплотнитель /43/.

В отечественной отрасли техуглерода с начала 80-х годов было взято направление на использование высокопроизводительных установок для производства протекторных марок техуглерода. Такая установка показана на рис. 1.10. Для таких установок и был разработан рукавный фильтр ФР-10000.

Схема улавливания техуглерода в фильтре ФР-10000 показана на рис. 7.10.



1—фильтр рукавный ФР 10000; 2—вентилятор обратной продувки ВГДН-12,5;
3—турбовоздуходувка ЗТВ-150-1,12; 4—коагулятор;
5—коллектор аэрозоля техуглерода.

Рис. 7.10.

Фильтры ФР-10000 используются на двух установках Омского ЗТУ, а также на установках Волгоградского и Нижнекамского заводов технического углерода.

Аэрозоль техуглерода из реакторов, пройдя воздухоподогреватели, поступает в коагуляторы и затем по общему коллектору поступает в бункер фильтра и распределяется по секциям фильтра. Фильтр 8-ми секционный, общая площадь фильтрации 9000м². Фильтр комплектуется рукавами длиной 3700мм (8000шт). Первоначально применялись также

рукава длиной 4700мм., но они были заменены рукавами $L=3700\text{мм}$ (пояснение дано выше). Техуглерод из бункера фильтра шнеками выгружается в газотранспорт и направляется в циклон-уплотнитель ЦУС-40, где происходит улавливание основной массы техуглерода. Неуловленный техуглерод по обратному трубопроводу газотранспорта возвращается в бункер фильтра. (Рис. 1. 10.). Продувка рукавов фильтра производится вентилятором ВГДН-12,5.

Данная система улавливания является разработкой ВНИИТУ. Это первая система основного улавливания в отечественной промышленности техуглерода без предварительной очистки аэрозоля в циклонах. Система эксплуатируется на Омском заводе технического углерода с 1981-го года.

На рис. 7.11. показана система основного улавливания техуглерода, разработанная и применяемая Ярославским заводом технического углерода /17/.

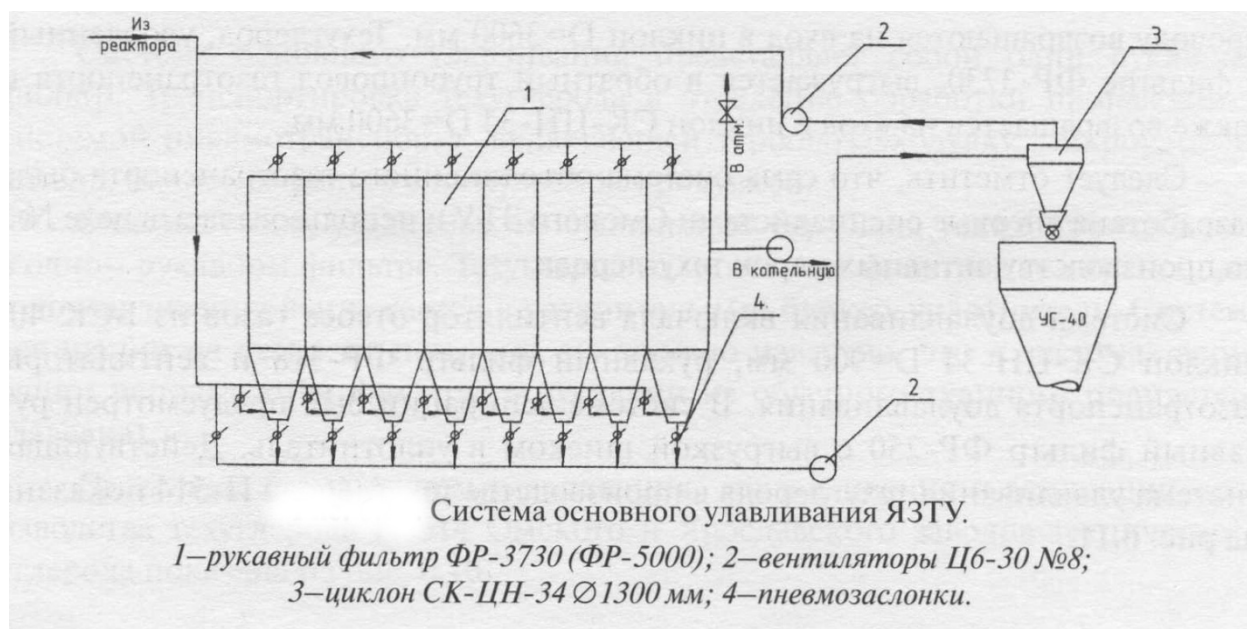


Рис 7.11.

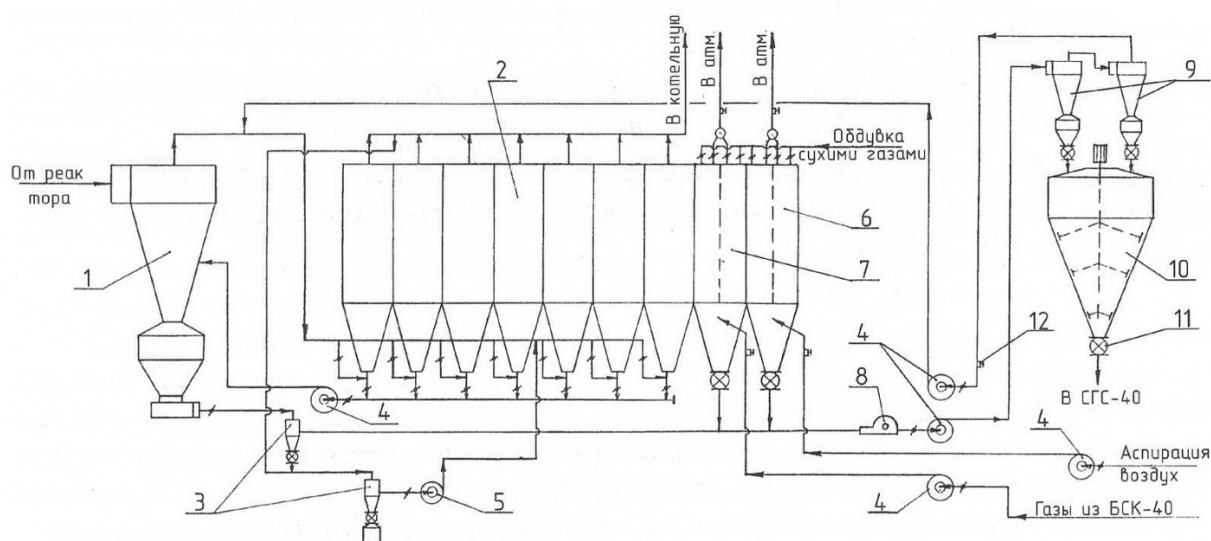
В отличие от стандартных схем основного улавливания циклон основного улавливания $D=3600\text{мм}$ исключен из схемы, а система газотранспорта совмещена с системой продувки рукавов.

Техуглерод из продуваемой секции фильтра вместе с продувочными газами поступает в систему газотранспорта и подается в циклон газотранспорта. Очищенные от основной массы техуглерода газы возвращаются на вход в фильтр.

К преимуществам этой разработки нужно отнести упрощение схемы основного улавливания (ликвидирован циклон $D=3600$ и отдельный вентилятор газотранспорта продувки). По данным завода увеличился срок службы рукавов, что объяснимо с точки зрения современных представлений о процессе фильтрации аэрозолей. К недостаткам этой схемы улавливания следует отнести ликвидацию в системе газотранспорта микроизмельчителя.

Это была вынужденная мера, так как при наличии микроизмельчителя нельзя обеспечить объём газов для обеспечения продувки рукавов. В последующем микроизмельчитель был установлен, а для преодоления дополнительного гидравлического сопротивления в трубопроводе газотранспорта был установлен дополнительный вентилятор.

Не имеет аналогов, как в отечественной, так и в зарубежной промышленности техуглерода схема основного улавливания, показанная на рис. 7.12. Эта схема разработана специалистами Омского ЗТУ и используется в одном из цехов по производству активных марок техуглерода с 1992 года /44/.



Система улавливания, доулавливания и аспирации и транспорта техуглерода тех. пот. №4 цеха №3.

- 1—циклон-концентратор СК-ЦН-34 Ø3600; 2—фильтр рукавный ФР-6000;
3—инерционная ловушка; 4—турбовоздуходувка ЗТВ-150-1, 12;
5—вентилятор ЦБ-30 №6,3; 6—фильтр рукавный аспирации ФР-750;
7—фильтр рукавный доулавливания ФР-750; 8—микроизмельчитель МГС-40;
9—циклон СК-ЦН-34 Ø1300; 10—уплотнитель техуглерода УС-40;
11—шлюзовой питатель; 12—штуцер для замеров.

Рис. 7.12.

Основное отличие этой схемы заключается в том, что фильтры доулавливания и аспирации смонтированы в одном блоке с основным фильтром. Фильтр основного улавливания 8-ми секционный с поверхностью фильтрации 5200м², фильтры аспирации и доулавливания имеют одинаковую конструкцию. Это 4-х секционные фильтры с поверхностью 750м² каждый. Продувка этих фильтров производится нагретыми дымовыми газами с температурой 200 – 250°С. Фильтр основного улавливания оборудован системой нижней продувки рукавов.

Техуглерод из фильтра основного улавливания по газотранспорту продувки подаётся в циклон СК-ЦН-34 D=3600мм, откуда, вместе с основной массой техуглерода, поступает в трубопровод основного газотранспорта, в который выгружается также техуглерод из фильтров доулавливания и аспирации. Далее турбовоздуходувкой весь техуглерод на-

Преимущества этой системы улавливания заключаются в следующем:

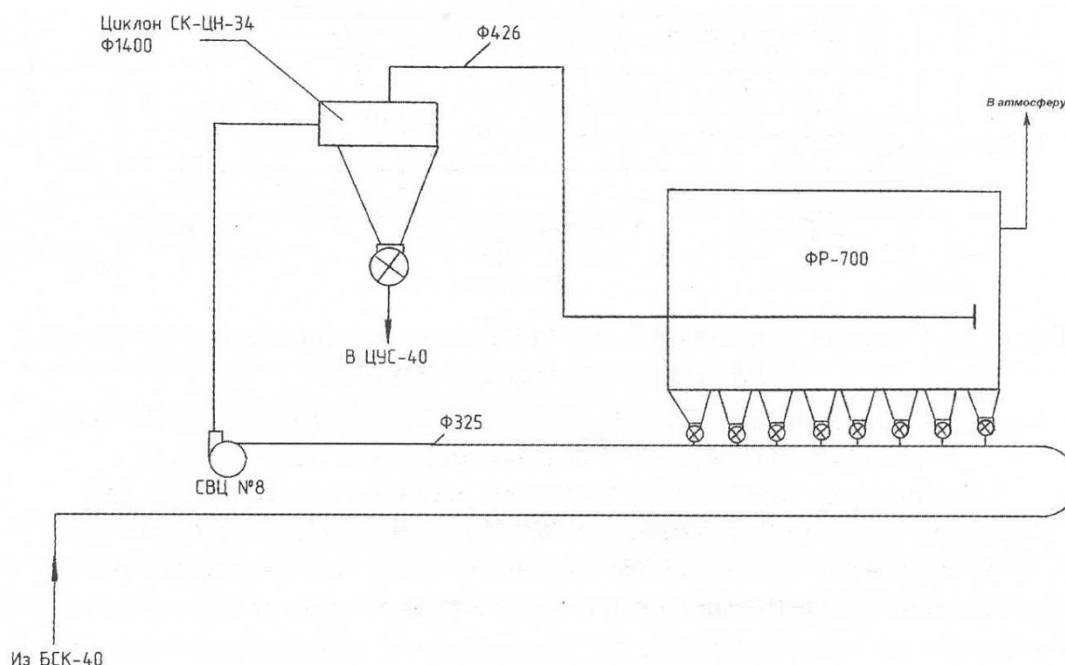
- Оборудование всех систем улавливания расположено в одном помещении.
- Из систем аспирации и доулавливания исключены циклоны.
- Весь техуглерод выгружается в один газотранспорт, что обеспечивает равномерное его поступление в уплотнитель и облегчает поддержание стабильной нагрузки на валу гранулятора.
- По этой схеме используется меньше тягодутьевых машин.

Эта схема внедрена на 4-х потоках ОЗТУ по производству активных марок техуглерода и на потоке Волгоградского завода техуглерода.

Омский ЗТУ на эту разработку имеет патент на полезную модель № 33115 /44/.

На рис. 7.14. показана наиболее оптимальная система доулавливания, применяемая на ОЗТУ в настоящее время на высокопроизводительных установках и в производстве каркасных марок техуглерода.

Рис. 7.14.



Эта система была разработана специалистами завода и внедрена ещё в 1974-ом году в производстве техуглерода П514, так как проектная система доулавливания работала крайне неустойчиво. В схеме используется одна турбовоздуходувка, обеспечивающая эвакуацию газов из сушильного барабана в необходимом количестве (9000 – 14000 м³/час). Более подробно эта схема показана на рис. 9.6.

7.4. Пневматический (газовый) транспорт технического углерода

7.4.1. Общие сведения

В учебных курсах по процессам и аппаратам химических производств не уделяется должного внимания способам транспортировки дисперсных материалов, практически не освещена эта тема и в специальной литературе по техническому углероду. Однако от работы пневматических и газотранспортных систем в промышленности технического углерода в значительной степени зависит стабильность работы технологических потоков. Поэтому определённые знания по этой теме необходимо иметь для обеспечения правильной эксплуатации таких установок, их расчёта и проектирования.

Пневматический транспорт сыпучих материалов широко распространён в промышленности. Этот вид транспорта основан на перемещении по трубопроводам твёрдого дисперсного материала во взвешенном состоянии в потоке воздуха или газа. Основным его преимуществом перед механическими способами транспортировки (шнеки, элеваторы, транспортёры) является возможность перемещения материала на значительные расстояния в любом направлении, сравнительная простота обслуживания, исключение пылевыделения в производственные помещения. Установки пневмотранспорта (газового транспорта) позволяют транспортировать материалы различного гранулометрического состава при достаточно высоких температурах. Они хорошо компануются с другими видами оборудования /45/, /46/, /47, /48/.

Следует отметить, что под термином «пневмотранспорт» понимается и газовый транспорт, как частный случай, хотя с теоретической точки зрения всё должно быть наоборот, так как воздух тоже газ. Но так как транспортировка воздухом получила наибольшее распространение, термин «пневмотранспорт» широко укоренился в специальной литературе и принят как основной при описании систем транспортировки дисперсных материалов в газовых потоках.

В промышленности техуглерода пневмотранспорт является основным способом перемещения техуглерода. Он используется для транспортировки пылящего техуглерода из отделения улавливания в отделение обработки, для транспортировки техуглерода из фильтра основного улавливания (газотранспорт системы продувки), из фильтра очистки газов, удаляемых из сушильного барабана, а также для транспортировки техуглерода в системах аспирации, пылеуборки и переработки техуглерода (в последнем случае транспортируется гранулированный техуглерод).

Необходимо отметить, что собственно пневмотранспорт, то есть транспортировка материала в воздушном потоке, используется на заводах техуглерода только в системах аспирации, пылеуборки и переработки некондиционного техуглерода, в остальных случаях используются системы газового транспорта. Эти системы отличаются от классических систем пневмотранспорта только видом носителя – вместо воздуха, в качестве транспортирующего агента, используются технологические газы производства техуглерода или влажные газы, удаляемые из сушильного барабана.

Любая установка пневматического (газового) транспорта сыпучих или порошкообразных материалов состоит из загрузочных устройств, транспортного трубопровода, пылеуловителя, воздуходувных машин, аппаратов регулирования (заслонок) и измерительных приборов. Системы пневмотранспорта в зависимости от давления газов в трубопроводе подразделяются на нагнетательные, всасывающие и смешанные. У нагнетательных систем давление газа во всём транспортном трубопроводе больше атмосферного. Такие системы в промышленности техуглерода не применяются. Установки всасывающего типа используются в системах пылеуборки и аспирации. В основном в промышленности техуглерода применяются системы пневмотранспорта смешенного типа, в которых загрузка материала производится во всасывающий трубопровод при разрежении в системе, а разгрузка при давлении.

7.4.2. Основные схемы пневмотранспорта, применяемые в промышленности техуглерода

Наибольшее распространение в промышленности техуглерода получили открытая система пневмотранспорта и замкнутая система газового транспорта.

Открытая система пневмотранспорта показана на рис. 7.15.

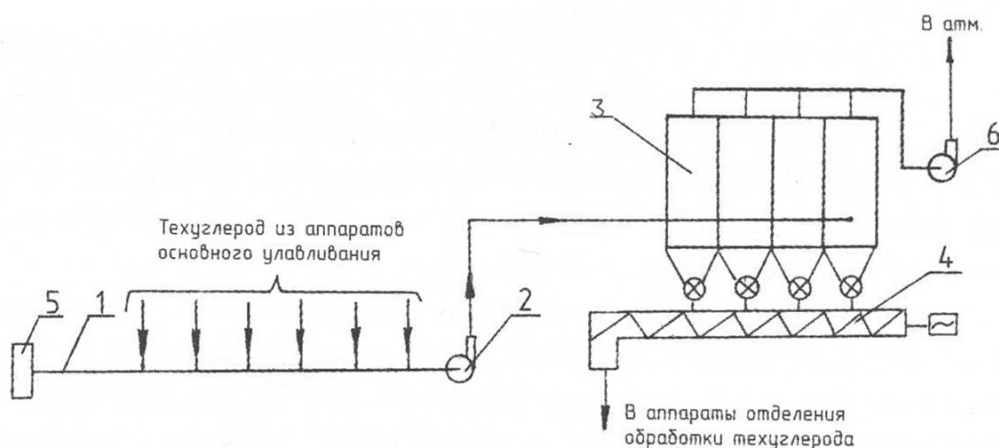


Рис. 7.15.

Пылящий техуглерод из аппаратов основного улавливания выгружается через шлюзовые питатели в трубопровод пневмотранспорта 1. Воздух в трубопровод пневмотранспорта поступает из атмосферы за счёт тяги, создаваемой вентилятором (турбовоздуходувкой) 2. Иногда, во избежание конденсации водяных паров, воздух предварительно нагревают в калорифере 5 до 60 - 80°C. Углеродовоздушная смесь турбовоздуходувкой 2 подаётся в рукавный фильтр 3. Очищенный воздух удаляется в атмосферу вентилятором 6, а уловленный в фильтре техуглерод винтовым конвейером (шнеком) 4 подаётся в мешалку-уплотнитель отделения грануляции техуглерода.

Это наиболее простая схема транспортировки пылящего техуглерода. Она используется на ряде зарубежных заводов для транспортировки техуглерода из отделения улавливания в отделение обработки /2/, а также в системах аспирации техуглерода и для удаления уг-

леродовоздушной смеси из сушильного барабана /45/. В отечественной промышленности техуглерода подобные системы также используются в системах аспирации, доулавливания и пылеуборки. В системах пылеуборки и некоторых системах аспирации применяется только один вентилятор 6 (рис.7.15.), в этом случае вся система находится под разрежением. Такие установки являются установками всасывающего типа. В системах очистки газов, удаляемых из сушильного барабана (системах доулавливания), используется только вентилятор, установленный перед фильтром (рис.7.12., 7.14.). Это уже установка всасывающе-нагнетательного (смешанного) типа. Такие же установки используются в отдельных системах аспирации (рис.7.12.).

Установка пневмотранспорта, показанная на рис. 7.15., а также на рис.7.9. применялась ранее на Омском ЗТУ для транспортировки техуглерода из отделения улавливания в отделение обработки. В связи со сложностями её эксплуатации, связанными с частыми забиваниями трубопроводов пневмотранспорта, сложностями с обслуживанием рукавных фильтров, она была заменена объединённой системой газотранспорта, разработанной специалистами завода. Впоследствии эта система газотранспорта (рис.7.16.) получила широкое распространение на большинстве заводов технического углерода.

7.4.3. система основного газотранспорта техуглерода

Системы основного газотранспорта техуглерода, применяемые в отечественной промышленности технического углерода, показаны на рис. 7.11., 7.12. и рис.1.10. Все они принципиально не отличаются друг от друга и повторяют схему, разработанную специалистами омского ЗТУ. Первая схема объединённой системы газотранспорта показана на рис.7.16. В качестве транспортирующего агента используются запылённые реакционные газы, поступающие в аппараты улавливания. Техуглерод выгружается из аппаратов улавливания (циклонов) в прямой трубопровод газотранспорта. Выделение техуглерода из газов производится в циклонах газотранспорта. Техуглерод поступает из циклонов в уплотнитель, а не полностью очищенные от техуглерода газы возвращаются по обратному трубопроводу во второй циклон улавливания. В этот же трубопровод выгружается техуглерод из рукавного фильтра.

После демонтажа трёх проектных циклонов и подачи техуглерода из обратного трубопровода газотранспорта на вход в циклон улавливания D=3600 схема окончательно приняла современный вид.

Схема реконструкции газотранспорта производства
ПМ-100

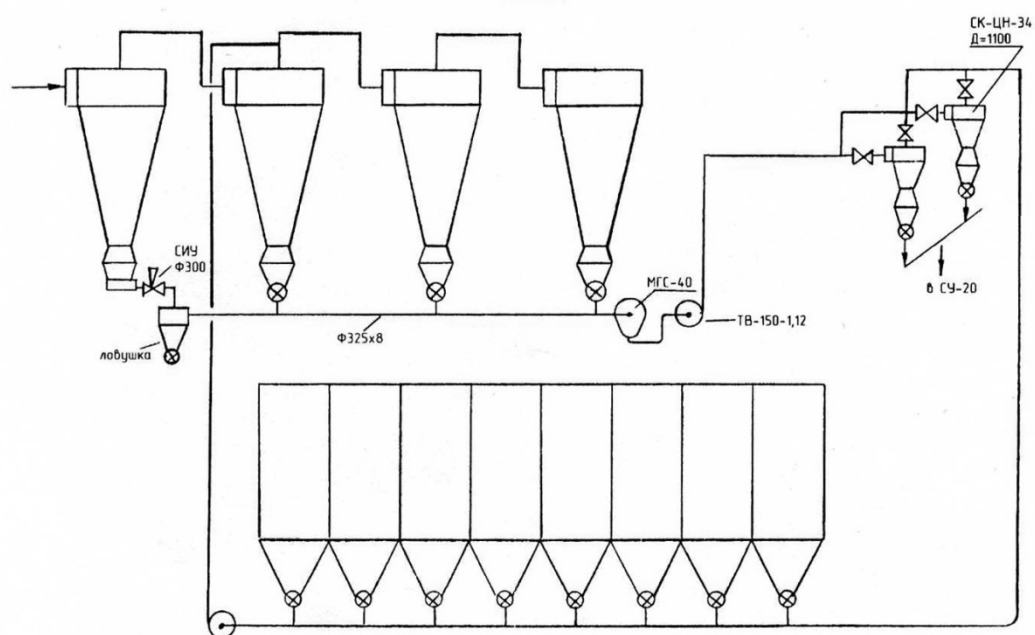


Рис.7.16.

На рис.7.17. показана технологическая производства техуглерода фирмы Cabot.

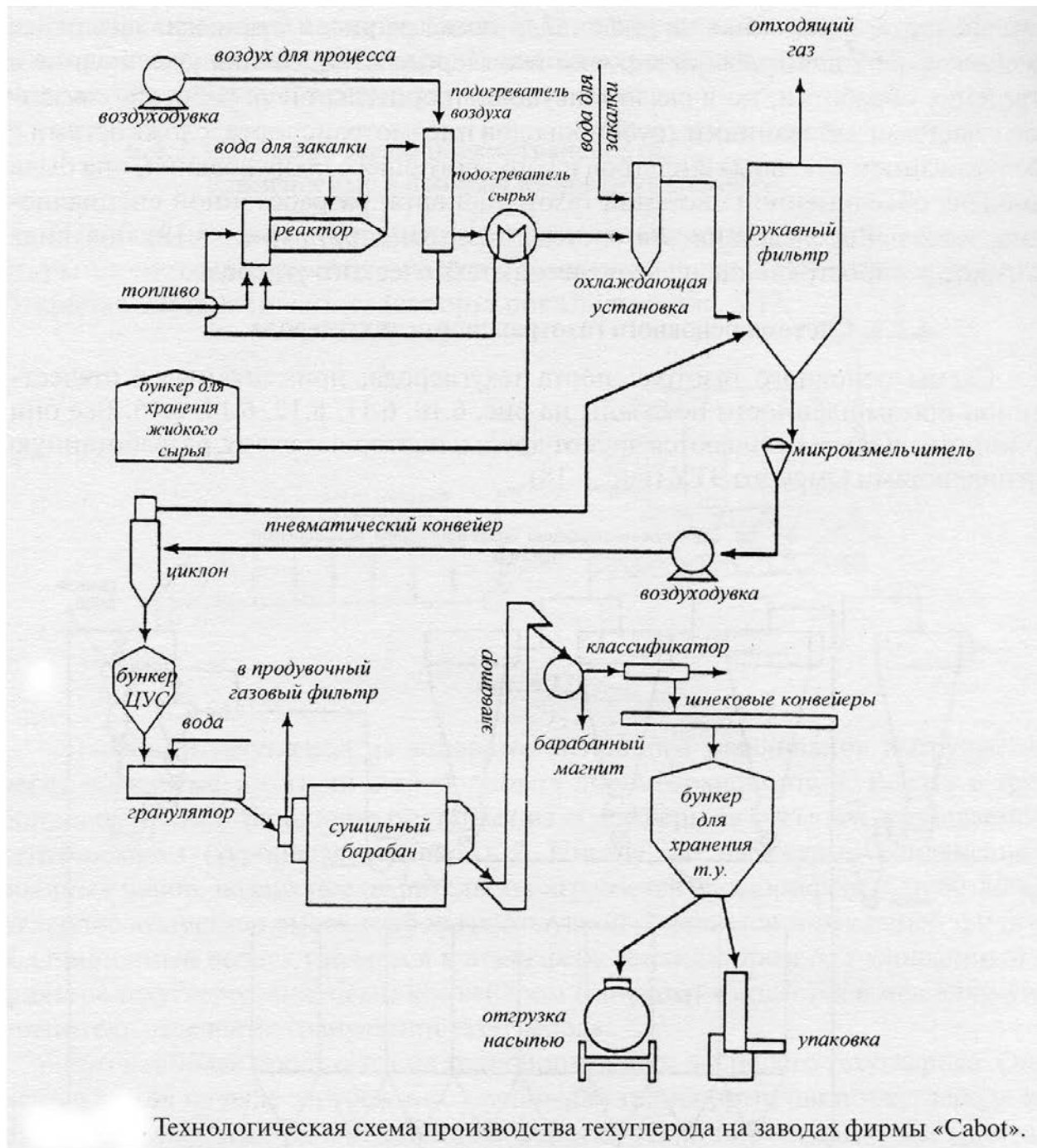


Рис.7.17.

Из схемы видно, что система основного газотранспорта техуглерода ничем не отличается от схем, применяемых на отечественных заводах, например, от схемы рис. 1.10.

Главное преимущество замкнутой системы газотранспорта заключается в том, что из схемы исключается фильтр пневмотранспорта с сопутствующим оборудованием, при этом также увеличилась производительность системы газотранспорта. Недостатком этой системы является зависимость от эффективности улавливания циклона газотранспорта. При выпуске высокоструктурных дисперсных марок техуглерода эффективность циклона сни-

жается, что приводит к большому возврату техуглерода. Поэтому, на тех потоках, где производится техуглерод таких марок, в системе газотранспорта установлено последовательно два циклона (рис.7.12.).

Разработка системы газотранспорта позволила обеспечить стабильную подачу пылящего техуглерода из отделения улавливания в отделение обработки и повысить производительность технологических потоков.

7.4.4. Основные параметры пневматического (газового) транспорта.

Скорость транспортирующего агента (газов или воздуха).

Скорость газов обычно измеряется в м/сек. Для обеспечения работы пневматического транспорта необходимо создать такие скорости транспортирующего агента, при которых твёрдый материал будет уноситься им. Теоретически транспорт материала по трубам возможен только в том случае, если скорость транспортирующего газа больше скорости витания наиболее крупных частиц сыпучих материалов. Под скоростью витания понимают скорость транспортирующего газа, при которой изолированная частица сыпучего материала будет переходить во взвешенное состояние. Для отдельных частиц пылящего техуглерода скорость витания в воздухе невысока 0,5 – 3,0 м/сек в зависимости от размеров частиц (агломератов) техуглерода, однако это не значит, что при такой скорости техуглерод можно транспортировать по трубам. Техуглерод склонен к коагуляции, образует крупные хлопья и даже комки, поэтому для техуглерода, как и для большинства других пылевидных материалов, скорость газов, при которой обеспечивается устойчивая транспортировка его по трубопроводам, определяется опытным путём.

Так для угольной пыли эта скорость определена в пределах 20 – 23 м/сек. /39/, а для систем пневмотранспорта техуглерода рекомендуется поддерживать скорость транспортирующих газов не менее 18м/сек. /47/. На Омском ЗТУ скорость газов в газотранспорте поддерживается в пределах 25 – 35м/сек. При меньшей скорости наблюдается ухудшение работы газотранспорта вплоть до периодической его закупорки, особенно при транспортировке техуглерода N326 и N772. В системах аспирации устойчивая транспортировка техуглерода обеспечивается и при меньшей скорости потока. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, в системе аспирации транспортируется пыль разрушенных гранул, которая гораздо меньше склонна к слипанию. Во-вторых, при одной и той же скорости потока в системах газотранспорта и аспирации расход транспортирующего газа в массовых единицах (кг/сек) значительно отличается. Плотность воздуха в системе аспирации при 40°C. составляет 1,12кг/м³, а плотность газов в системе газотранспорта при 200°C. составляет 0,6кг/м³. Теоретически это означает, что для устойчивой транспортировки техуглерода воздухом в системах аспирации скорость транспортирующего агента может допускаться в 1,8 раза ниже, чем в системах газотранспорта, что и подтверждается практикой. Однако для гарантированного обеспечения устойчивой работы системы аспирации, в которой наряду с пылящим техуглеродом транспортируются комки и крупные гранулы из классификатора, скорость воздуха нужно поддерживать не менее 18м/сек.

На практике скорость транспортирующего агента определяют посредством инструментальных замеров (с использованием пневмометрической трубки).

По скорости газов определяют другой основной параметр газотранспорта, необходимый для выбора тягодутьевой машины — *расход транспортирующего газа в единицу времени*.

Обычно объёмный расход газов измеряют в м³/час и при известной скорости газов определяют по формуле:

$$Q_r = W \times 3600 \times 0,785 D^2, \text{ где}$$

W – скорость газов, м/сек.

D – диаметр трубопровода, м.

Концентрация техуглерода в транспортирующих газах (μ)

Этот параметр представляет собой отношение массы транспортируемого материала к массе транспортирующего газа и измеряется в кг/кг. Определяется следующим образом:

$$\mu = \frac{G_m}{Q_{г\text{м}}} = \frac{G_m}{V \cdot \rho}, \text{ где}$$

G_m – масса транспортируемого техуглерода, кг/час.

$Q_{г\text{м}}$ – массовый расход газов, кг/час.

V – объёмный расход газов, м³/час.

ρ – плотность газов, кг/м³.

Эта величина очень важна для характеристики работы пневмотранспорта. Чем выше весовая концентрация техуглерода, тем сложнее его транспортировать. При перемещении в трубопроводе любого дисперсного материала скорость его (W_m) всегда меньше скорости газов (W_r) и газ протекает через плотную сеть твёрдых частиц с относительной скоростью $W = W_r - W_m$. Чем больше частиц материала находится поперечном сечении трубопровода, тем больше затраты энергии на преодоление сопротивления этого слоя частиц. При определённой концентрации техуглерода в газах энергии (напора), создаваемой воздуходувными машинами, становится недостаточно для преодоления сопротивления, создаваемого дисперсным материалом. В результате скорость газов в трубопроводе снижается, и становится недостаточной для транспортировки материала, что приводит к закупорке трубопроводов. Длительной практикой установлено, что весовая концентрация техуглерода в газах пневмотранспорта (μ) не должна превышать 0,6 кг. т.у./кг. газов. строго говоря, величина μ безразмерная, но для лучшего восприятия обычно подчёркивают её физический смысл ($\frac{\text{кг техуглерода}}{\text{кг газов}}$).

Гидравлическое сопротивление систем пневмотранспорта (газотранспорта)

При движении чистых газов по трубопроводам возникают потери давления, связанные с внутренним сопротивлением сети трубопроводов движению газов. Эти сопротивления возникают за счёт трения газов о стенки трубопроводов, а также за счёт препятствий, которые имеются на пути движения газов — поворотов, изгибов, изменений сечений в системах пневмотранспорта. Помимо потерь, имеющих при движении чистого воздуха (газа), возникают ещё и дополнительные сопротивления, вызываемые движением транспортных частиц. Гидравлическое сопротивление сети или отдельного трубопровода оценивается посредством определения потерь давления. Потери давления — это разность общих давлений (статического и динамического) в начале и конце транспортного трубопровода или же на отдельных его участках.

Следует напомнить, что динамическое давление (скоростной напор) определяется скоростью потока. Статическое давление действует в направлении перпендикулярном скорости потока и измеряется у стенки трубопровода. Как, правило, на практике измеряется **перепад давлений**. Перепад давлений (ΔP) представляет собой разность *статических* давлений транспортирующего газа в начале и конце определённого отрезка транспортного трубопровода. Но так как в системах пневмотранспорта скорость газов практически не меняется, а, следовательно, не изменяется и динамическое давление, значения измеренного перепада давления равны потерям давления на одном и том же участке трубопровода.

Основой для вычисления потерь давления в сети пневмотранспорта является определение потерь давления при движении чистого газа (воздуха).

Потери давления на трение в трубопроводах для чистого газа определяются по формуле:

$$\Delta P_{\text{тр}} = \lambda \frac{L}{D} \times \frac{W^2 \rho}{2}, \text{ н/м}^2 (\text{Па}), \text{ где}$$

λ — коэффициент трения чистого газа, величина его зависит от диаметра трубопровода и шероховатости его стенок. При расчёте трубопроводов газотранспорта техуглерода коэффициент трения (λ) обычно принимается равным 0,02;

L — длина трубопровода, м;

D — диаметр трубопровода, м;

W — скорость газов, м/сек;

ρ — плотность газов, кг/м³.

Потери давления при определении местных сопротивлений вычисляют по формуле: $\Delta P_{\text{м.с.}} = \sum \xi \frac{W^2 \rho}{2}$, н/м²(Па), где ξ — коэффициент местного сопротивления, определяемый по справочникам.

Потери давления на преодоление местных сопротивлений возникают при входе газов в трубопровод и выходе из него, при изменении направления движения потока в отводах и коленах, при местном изменении скорости потока (заслонки, диафрагмы), при слиянии и разделении потока в тройниках, а также в препятствиях, равномерно распределённых по сечению (различного вида решётки и сетки). В случаях пневматического и газового транспорта потери давления имеют место также в местах загрузки материала в трубопровод. Это потери давления на «разгон» материала.

По приведённым формулам можно рассчитать потери давления при перемещении по трубопроводам чистого газа. При транспортировке по трубопроводам газов с взвешенными частицами дисперсного материала потери давления на трение и преодоление местных сопротивлений умножают на величину $(1+k\mu)$, где μ – весовая концентрация твёрдых частиц в газе, а k – коэффициент, зависящий от вида транспортируемого материала и размеров его частиц. В расчётах газотранспорта техуглерода, как правило, коэффициент k принимают равным 1,0 [47]. Однако это не совсем верно, и распространяется только на техуглерод с нормальным уровнем структурности. Для низкоструктурных марок техуглерода этот коэффициент нужно принимать в пределах 1,2 – 1,3.

Потери давления в установленных в системах пневмотранспорта аппаратах (инерционные ловушки, микроизмельчители, циклоны) рассчитываются по той же формуле, как и местные сопротивления.

$$\Delta P = \xi \frac{W^2 \rho}{2}, \text{ н/м}^2,$$

Только в данном случае ξ – это коэффициент гидравлического сопротивления аппарата.

7.4.5. Порядок проведения расчёта сетей пневматического и газового транспорта

Обычно при проектировании системы пневмотранспорта известно количество техуглерода, которое необходимо транспортировать и свойства транспортирующего агента (температура, плотность). Скоростью газов и весовой концентрацией смеси μ задаются исходя из изложенных выше положений. Тогда из условий непрерывности струи, которое может быть записано в следующем виде:

$$Q_m = 3600 \times 0,785 \times D^2 \times W \rho \mu$$

Определяют внутренний диаметр трубопровода:

$$D = 0,019 \sqrt{\frac{Q_m}{W \rho \mu}}, \text{ м, где}$$

Q_m – производительность пневмотранспорта, кг/час;

W – скорость газов, м/сек;

ρ – плотность газов при рабочих условиях, кг/м³;

μ – весовая концентрация смеси, кг т.у./кг газов.

Пример.

Определить диаметр трубопровода газотранспорта для транспортировки 2900кг/час пылящего техуглерода реакционными газами с плотностью при рабочих условиях 0,6кг/м³.

Исходя из практического опыта, задаёмся скоростью газов 32м/сек и весовой концентрацией техуглерода в газах $\mu=0,5$ кг/кг.

$$D = 0,019 \sqrt{\frac{2900}{32 \times 0,6 \times 0,5}} = 0,33 \text{ м.}$$

Исходя из полученного результата, выбираем для системы газотранспорта стандартную трубу с наружным диаметром 325мм ($D_{вн} = 310$ мм).

После определения диаметра трубопровода проектируем трассу газотранспорта с нанесением всех отводов, заслонок, других местных сопротивлений и аппаратов. Производим расчёт потерь давления на трение и на преодоление местных сопротивлений, а также потерь давления в аппаратах.

Определяем $\Delta P_{общ}$ для чистого газа:

$$\Delta P_{общ}^{ч.г.} = \Delta P_{тр} + \Delta P_{мес} + \Delta P_{ап} = L \frac{\lambda}{D} \times \frac{W_p}{2} + \sum_{мс} \xi \frac{W_p}{2} + \sum_{ап} \xi \frac{W_p}{2}, \text{ н/м}^2 (\text{Па})$$

И затем $\Delta P_{общ}$ для смеси газов и техуглерода

$$\Delta P_{общ}^{см} = \Delta P_{общ}^{ч.г.} + (1 + k\mu), \text{ н/м}^2 (\text{Па})$$

Далее по принятой скорости определяем расход газов:

$$Q_r = W \times 3600 \times 0,785 \times 0,31^2$$

Для скорости газов 32м/сек и внутреннего диаметра трубопровода $D=310$ мм расход газа составит:

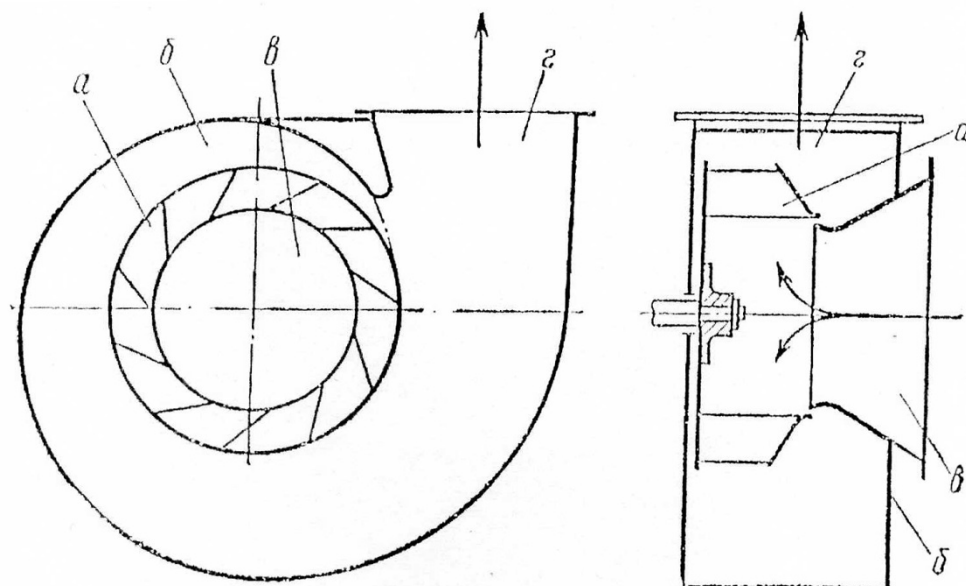
$$Q_r = 32 \times 3600 \times 0,785 \times 0,31^2 = 8690 \text{ м}^3/\text{час.}$$

По полученным результатам потерь давления $\Delta P_{общ}^{смеси}$ и часовому расходу газа подбираем тягодутьевую машину для создания необходимого напора для преодоления сопротивления сети и обеспечения необходимого расхода газа.

7.4.6. Воздуходувные машины и вентиляторы

Воздуходувки и вентиляторы предназначены для перемещения воздуха или газа и сообщения им энергии. В вентиляторах механическая энергия привода превращается в гидравлическую энергию перемещаемых газов. Вентиляторы делятся на вентиляторы низкого, среднего и высокого давления. В системах пневмотранспорта применяются только вентиляторы высокого давления, то есть вентиляторы, которые обеспечивают давление воздуха при 20°C. более 5кПа (500 мм.вод.ст.)

Схема центробежного вентилятора показана на рис. 7.18. /48/,



*а – рабочее колесо; б – спиральный кожух; в – входное отверстие;
г – выходное отверстие*

/49/.

Рис. 7. 18.

Вентилятор имеет расположенное в спиральном кожухе лопаточное колесо, при вращении которого воздух, поступающий через входное отверстие, попадает в каналы между лопатками колеса и под действием центробежной силы перемещается по этим каналам к периферии, выбрасывается в спиральную камеру и поступает в выходное отверстие (выходной патрубок). Передача энергии с вала вентилятора потоку газа происходит путём непосредственного силового воздействия лопастей на поток. В результате вентилятор превращает механическую энергию привода в гидравлическую энергию транспортируемого газа, то есть в статическое давление (повышение давления) и динамическое давление (перемещение газа).

Центробежные вентиляторы состоят из трёх основных элементов (рис. 7.19.): рабочего колеса, спирального кожуха (корпуса) и станины с валом и подшипниками.

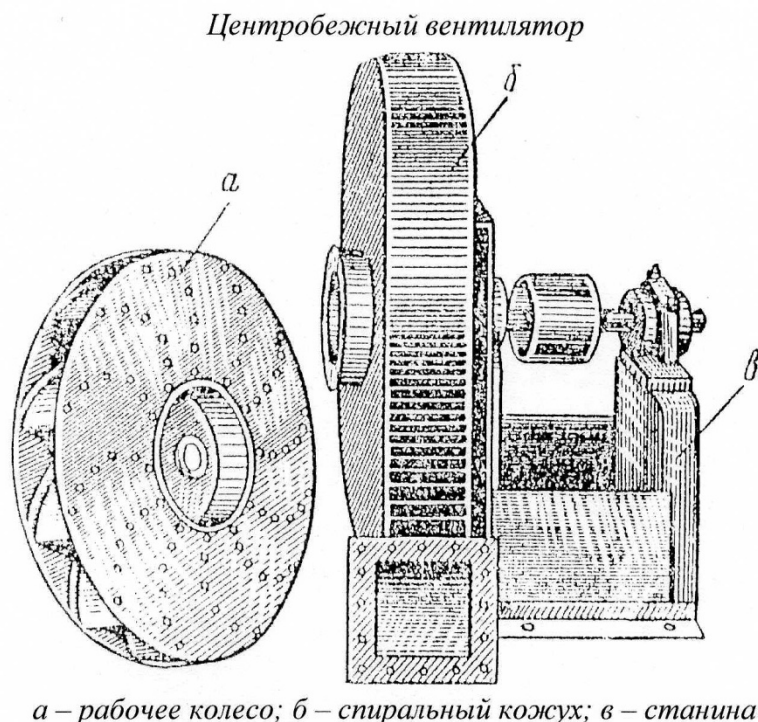
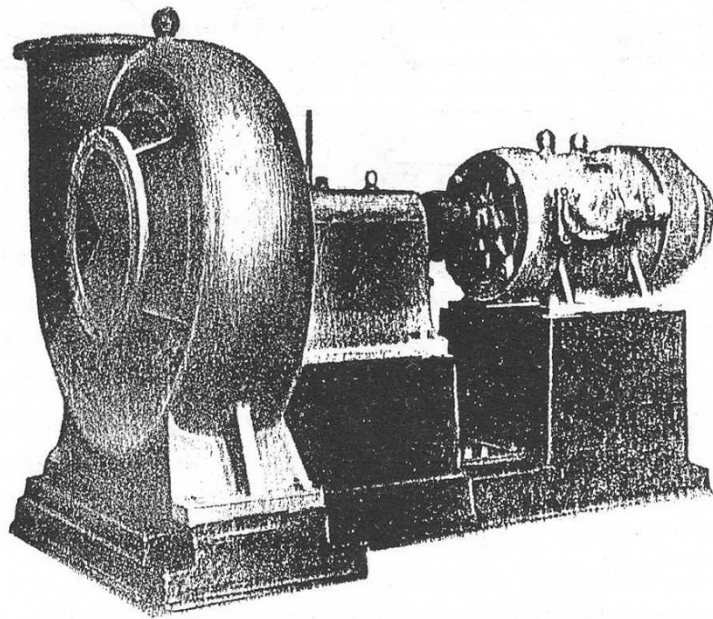


Рис. 7.19.

На отечественных заводах техуглерода в системах газотранспорта и пневмотранспорта используют высоконапорные вентиляторы Ц-6-30 с диаметром рабочего колеса 800 и 630мм (Ц-6-30 №8 и Ц-6-30 №6,3) и турбовоздуходувки ТВ-150-1,12 и ТВ-100-1,12.

Одноступенчатые турбовоздуходувки по конструкции принципиально не отличаются от высоконапорных центробежных вентиляторов, но более экономичны и надёжны в эксплуатации. Они имеют литой корпус и надёжный подшипниковый узел. На Омском заводе техуглерода турбовоздуходувки применяются с 1963-го года. Первая цифра в маркировке турбовоздуходувки указывает на оптимальную производительность в м³/мин, вторая обозначает давление, создаваемое турбовоздуходувкой – 1,12ата (атмосфер абсолютных) или 0,12 ати (атмосфер избыточных) — 12 кПа. На рис. 7.20. показана турбовоздуходувка в сборе и общий вид турбовоздуходувки /49/.

Вид турбовоздуходувки в сборе



Общий вид турбовоздуходувок ТВ-150-1,12 и ТВ-100-1,12

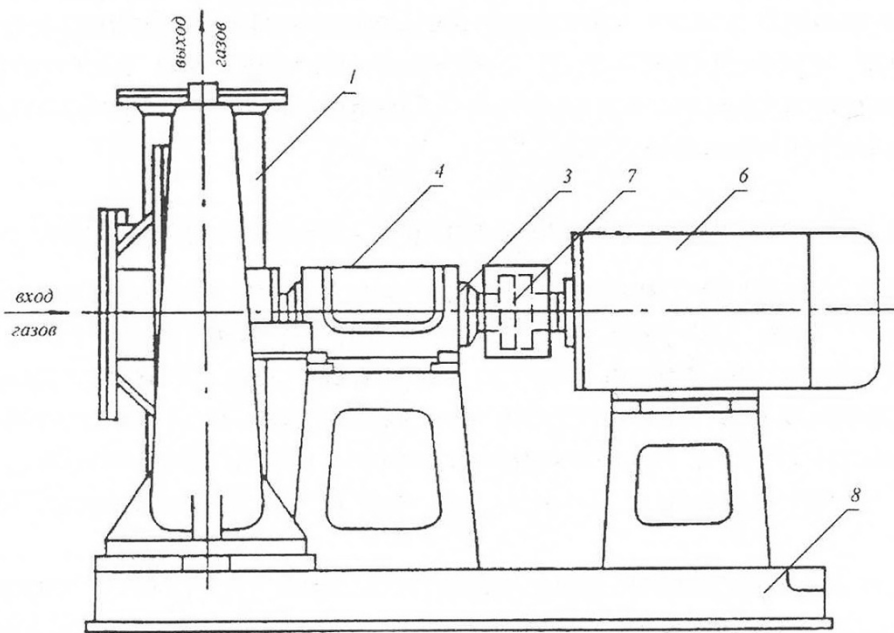


Рис. 7.20.

На рис. 7.21. изображён продольный разрез турбовоздуходувки. Турбовоздуходувка состоит из корпуса 1, представляющего собой улитку, отлитую из чугуна, рабочего колеса 2, вала 3, узла подшипников 4, включающего два подшипника качения, один из которых опорно-упорный воспринимает осевые усилия рабочего колеса. Рис. 7.20 и рис. 7.21 нужно рассматривать совместно.

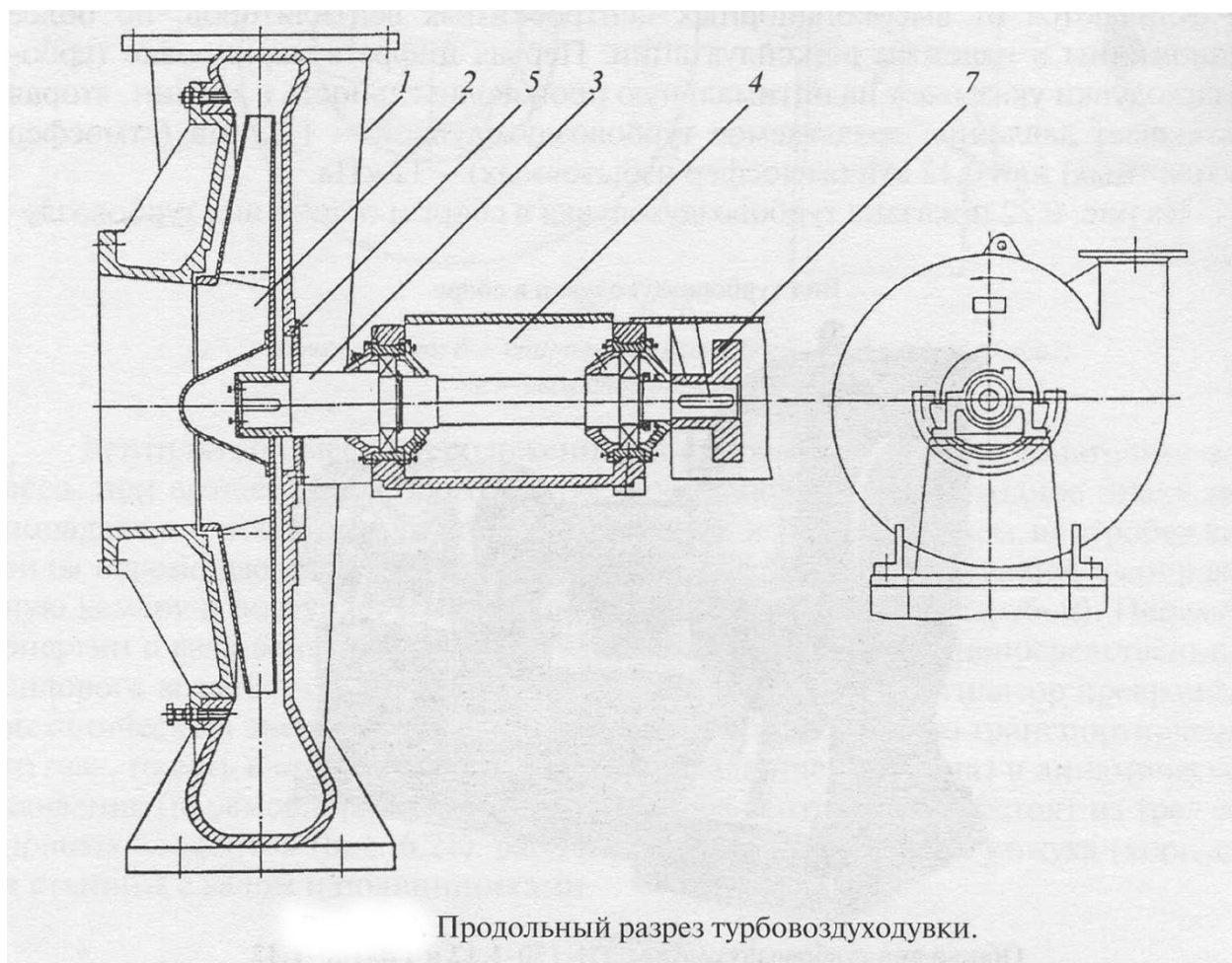
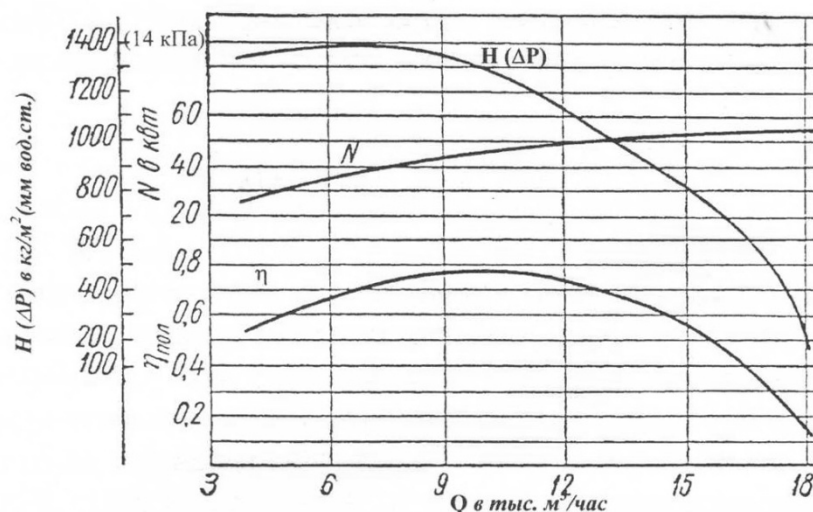


Рис. 7.21.

Рабочее колесо имеет лабиринтное уплотнение 5. Вращение вала и рабочего колеса осуществляется от электродвигателя 6. Вал электродвигателя и турбовоздуходувки соединены муфтой 7. Опорной частью турбовоздуходувки и двигателя является станина 8.

7.4.7. Характеристики вентиляторов (турбовоздуходувок)

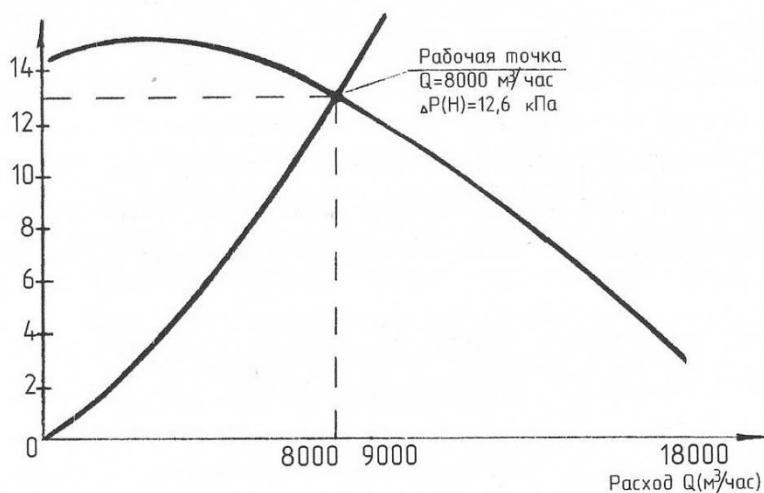
Характеристика вентилятора графически выражает связь между основными параметрами его работы. Полная характеристика вентилятора при постоянном числе оборотов ротора выражает зависимость давления (напора), создаваемого вентилятором, его коэффициента полезного действия (η) и мощности (N) от производительности вентилятора. На оси абсцисс откладывается производительность, на оси ординат — давление, мощность и КПД (η) машины. На рис 7.22. показана полная характеристика турбовоздуходувки ТВ-150-1,12. В зависимости от производительности по соответствующим графикам определяются напор (P), мощность (N) и КПД (η) машины.



Газодинамические характеристики воздуходувки типа ТВ-150-1,12 при условиях всасывания: $t_n = 20^\circ\text{C}$, $P_n = 1$ ата.

Рис. 7. 22.

Полную характеристику обычно определяют в лабораторных условиях с использованием специальной литературы. Наиболее важной с технологической точки зрения является кривая зависимости между производительностью и давлением (Q - H) – так называемая характеристика давления вентилятора (напорная характеристика). Из рассмотрения напорной характеристики тягодутьевой машины следует, что один и тот же вентилятор при постоянном числе оборотов ($n = \text{const}$) может подавать различное количество воздуха и развивать различные давления. При определении напорной характеристики вентилятора (турбовоздуходувки) расход воздуха изменяют за счёт введения дополнительных сопротивлений (например, заслонкой). Таким образом, производительность и давление вентиляторной установки зависит не только от характеристики самого вентилятора, но и от характеристики сети. Количество воздуха, подаваемого вентилятором в сеть, определяется её сопротивлением, равным давлению, развиваемому вентилятором. Графически это выражается точкой пересечения его характеристики и характеристики сети.



Точка, в которой пересекаются характеристики вентилятора и характеристика сети называется **рабочей точкой**.

Для чистого воздуха или газа характеристика сети будет иметь вид параболы, так как при различных расходах газов соблюдается квадратичная зависимость:

$$\frac{\Delta P_1}{\Delta P} = \left[\frac{Q_1}{Q} \right]^2 \text{ или } \Delta P_1 = \Delta P \left(\frac{Q_1}{Q} \right)^2$$

При транспортировке техуглерода $\Delta P_{\text{см}} = \Delta P \times (1 + k\mu)$, поэтому характеристика сети будет иметь другой вид, отличный от классической параболы. Для того чтобы её построить, нужно рассчитать $\Delta P_{\text{общ}}^{\text{смеси}}$ при различных расходах, по методике, указанной в разделе 3.

Переменными величинами будут скорость и концентрация смеси (μ). Обычно достаточно 4-х точек для того, чтобы построить кривую характеристики сети.

Всё сказанное выше относится к характеристикам вентиляторов при постоянном числе оборотов. При изменении числа оборотов (n) вентилятора зависимость его производительности Q , напора H и потребляемой мощности N определяется следующим соотношением:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad \frac{H_1}{H_2} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 \quad \frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^3$$

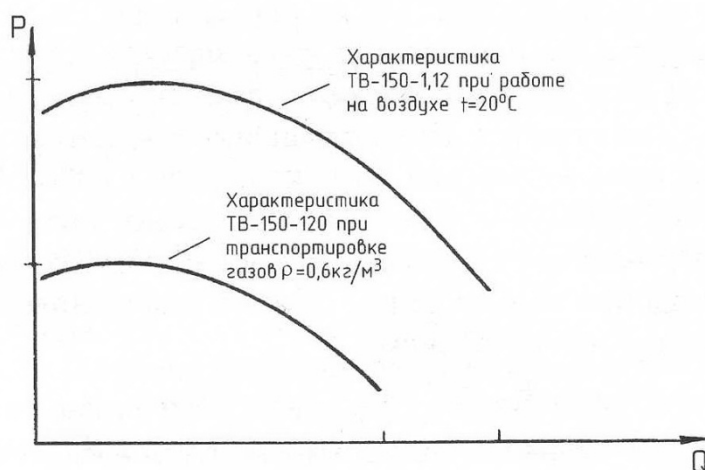
Например, если уменьшить число оборотов электродвигателя 3ТВ-150-1,12 в два раза, установив двигатель с числом оборотов $n=1500$ об/мин вместо двигателя с числом оборотов $n = 3000$ об/мин, то производительность турбовоздуходувки уменьшится вдвое и составит $9000/2 = 4500$ м³/час, а напор уменьшится в 4 раза и составит $1200/4 = 300$ мм.вод.ст. или 3кПа. Кратко нужно остановиться ещё на одной характеристике вентилятора — его коэффициенте полезного действия (η).

Энергия, подаваемая от электродвигателя к валу вентилятора, всегда больше полезной энергии, получаемой газом. Это объясняется тем, что в процессе преобразования энергии, осуществляемым центробежным вентилятором, часть механической энергии неизбежно теряется в результате гидравлического трения и вихреобразования в проточной части вентилятора. Часть энергии теряется из-за перетекания газа через зазоры между рабочим колесом и корпусом вентилятора из зоны повышенного давления в полость всасывания (объёмные потери).

Коэффициент полезного действия промышленных вентиляторов находится в пределах $\eta = 0,4 - 0,85$. Турбовоздуходувки ТВ-150-1,12 и ТВ-100-1,12, применяемые Омским ЗТУ, имеют коэффициент полезного действия при оптимальном расходе $\eta = 0,8$. Это наиболее экономичная машина для перемещения газов и транспортировки дисперсных материалов, которые используются для этих целей в отечественной промышленности.

7.4.8. Что необходимо обязательно учитывать при расчёте и проектировании систем газотранспорта

- Прежде всего, необходимо точно определить плотность транспортирующих газов. Характеристики турбовоздуходувки даны при температуре воздуха 20°C ., относительной влажности воздуха $\varphi = 50\%$ и атмосферном давлении. При этих условиях плотность воздуха составляет $1,2 \text{ кг/м}^3$. Плотность транспортирующих газов в системе основного газотранспорта составляет $0,6 - 0,65 \text{ кг/м}^3$ в зависимости от влагосодержания и температуры газов. Поэтому изменится и характеристика турбовоздуходувки. При тех же расходах напор её снизится пропорционально фактической плотности газов. Так, если при плотности воздуха $1,2 \text{ кг/м}^3$ и расходе $9000 \text{ м}^3/\text{час}$ напор турбовоздуходувки составляет 14 кПа (1400 мм. вод.ст.), то при плотности газов $0,6 \text{ кг/м}^3$ напор её составит только 7 кПа (700 мм. вод. ст.). Подобным же образом пересчитывают напор турбовоздуходувки при других расходах. В результате получится характеристика давления турбовоздуходувки от расхода газа. Она будет подобна паспортной характеристике, но будет находиться на более низком уровне.



Естественно, что действительная плотность газов используется и при расчёте характеристики сети. Таким образом, напор турбовоздуходувки при транспортировке газов снижается, но при этом уменьшается и гидравлическое сопротивление сети.

- В системах основного газотранспорта обычно применяется две тягодутьевые машины. Для нахождения суммарной характеристики ординаты их характеристик складываются, и строится суммарная характеристика, точка пересечения которой с характеристикой сети и будет рабочей точкой пневмотранспортной установки. При транспортировке техуглерода газами с плотностью $0,6 \text{ кг/м}^3$ суммарная характеристика двух последовательно работающих турбовоздуходувок будет практически совпадать с паспортной характеристикой одной ЗТВ-150-1,12, определённой для воздуха с плотностью $1,2 \text{ кг/м}^3$.

- Трубопроводная сеть для пневматического (газового) транспортирования техуглерода требует особо тщательного исполнения. Трубопровод должен быть выполнен так, чтобы потери давления, возникающие при движении углеродогазовой смеси по трубопроводу, были как можно ниже. Все повороты, отводы, переходы должны быть по возможности

плавными. Так, например, коэффициент сопротивления колена под углом 90° составляет $\xi = 1,0$, то плавный отвод с радиусом изгиба $R=3D$ имеет коэффициент сопротивления $\xi = 0,15$. Трубопроводы нужно проектировать так, чтобы они имели возможно меньшее количество колен, отводов, изменений сечений и других элементов, вызывающих потери давления. Трубопроводы должны быть хорошо изолированы во избежание конденсации паров и охлаждения внутренних стенок трубопроводов, что приводит к их забиванию.

7.4.9. Влияние концентрации тухлглерода в газах (μ) на характеристики вентиляторов газотранспорта

Ранее было рассмотрено влияние концентрации тухлглерода в газах на потери давления в транспортной системе. Чем выше концентрация тухлглерода в транспортирующих газах, тем больше перепад давления в системе газотранспорта:

$$\Delta P_{\text{смеси}}^{\text{общ}} = \Delta P_{\text{газа}}^{\text{общ}} (1 + k\mu)$$

Это происходит в связи с тем, что на преодоление сил трения частиц о поверхности трубопроводов и аппаратов затрачивается дополнительная энергия. Однако на этом влияние концентрации тухлглерода на работу системы газотранспорта не ограничивается. При повышении концентрации тухлглерода в транспортирующих газах возрастают потери энергии в рабочем колесе, подводах и отводах турбовоздуходувки, при этом давление, создаваемое тягодутьевой машиной, уменьшается, а потребляемая мощность возрастает. Изменение давления (напора) вентилятора при перемещении газов с взвешенными частицами определяется следующим соотношением:

$$P_{\text{см}} = P \times (1 - k_p \mu), \text{ где}$$

k_p – коэффициент, установленный опытным путём и имеет значения для различных видов пыли в пределах $0,1 - 0,45$ /46/. Для тухлглерода этот коэффициент не определялся и при проведении расчётов не учитывается.

Из указанных опытных величин k_p видно, что он оказывает на работу газотранспорта гораздо меньшее влияние, чем коэффициент k , применяемый при определении влияния концентрации тухлглерода на гидравлическое сопротивление сети ($k = 1,1 - 1,3$). Мощность на валу турбовоздуходувки, в зависимости от концентрации твёрдых частиц в газах, связана с её мощностью (N), потребляемой при транспортировке чистых газов следующим соотношением: $N_{\text{см}} = (1 + k_N \mu)$. Тот же источник /46/ рекомендует использовать для различных видов пылей коэффициент $k_N = 1,5 - 1,7$.

Опыт эксплуатации систем газотранспорта показывает, что при увеличении концентрации тухлглерода в газах нагрузка на валу электродвигателя турбовоздуходувки возрастает в большей степени, чем потери давления в сети. Поэтому коэффициент k_N для тухлглерода следует принимать на верхнем уровне рекомендаций, то есть $k_N = 1,7$.

7.4.10. Эксплуатация систем газо - и пневмотранспорта

Стабильная работа систем газо – и пневмотранспорта в промышленности технического углерода во многом определяет и стабильную работу технологических потоков. Остановки систем газотранспорта приводят к остановкам технологических потоков, уменьшению выпуска продукции и ухудшению её качества. Поэтому необходимо осуществлять постоянный контроль за режимом работы этих систем. О том, насколько соответствует режим работы газотранспорта регламентным нормам можно судить по следующим параметрам:

Перепад давления ΔP на определённом участке трубопровода.

При стабильной работе системы газотранспорта перепад давления (ΔP) должен иметь примерно постоянную величину. Если перепад давления увеличивается, то это означает, что либо увеличилась весовая концентрация техуглерода и увеличились потери давления на этом участке в соответствии с формулой $\Delta P_{\text{общ}} = \Delta P \times (1 + k_{\mu})$, либо в каком-то месте участка начинается закупорка трубопровода, что и привело к образованию дополнительного местного сопротивления (обычно это бывает на отводах и оголённых участках трубопровода).

Температура газов в газотранспорте.

Потери тепла в окружающую среду в действующем трубопроводе в основном зависят от поверхности изоляции и температуры наружного воздуха. При уменьшении расхода газов в трубопроводе, от него практически отнимается столько же тепла, что и при большом расходе газов, поэтому температура газов снижается. Понижение температуры газов в конце трассы газотранспорта указывает на уменьшение расхода газов в трубопроводе газотранспорта, а, следовательно, и снижение скорости транспортирующего агента. *Это один из основных контролируемых параметров установок газотранспорта.* Причины понижения температуры в газотранспорте могут быть те же, что указаны выше, а также это может быть связано с частичным забиванием аппаратов — циклона, аппаратов системы очистки, микроизмельчителя. Необходимо отметить, что понижение температуры в газотранспорте это уже следствие происшедших изменений, не обнаруженных своевременно другими способами.

Перепад давления в аппаратах системы газотранспорта.

В аппаратах системы газотранспорта необходимо контролировать перепады давления. Увеличение перепада давления в каком либо аппарате свидетельствует об отложениях техуглерода на внутренней поверхности аппаратов (обычно во входном и выходном патрубках). В этих случаях необходимо принимать меры для удаления закупорок при кратковременной остановке газотранспорта.

Повышение токовой нагрузки электродвигателя турбовоздуходувки.

Это свидетельствует о том, что произошло повышение мощности на валу турбовоздуходувки. Потребляемая из сети мощность пропорциональна силе тока и определяется по формуле:

$$N = \frac{IE \cos \varphi \sqrt{3}}{1000}, \text{ кВт, где}$$

I – отсчёт по амперметру, а

E – напряжение сети, в

$\cos \varphi$ – коэффициент мощности, зависящий от типа электродвигателя и степени его загрузки (обычно 0,7 – 0,8).

Увеличение мощности на валу турбовоздуходувки, как правило, связано с увеличением концентрации техуглерода (μ) в транспортируемых газах в соответствии с формулой $N_{\text{см}} = N \times (1 + (1 + k_N \mu))$. Это, в основном, свидетельствует о снижении эффективности циклона газотранспорта. При этом увеличивается количество техуглерода, циркулирующего в системе газотранспорта. Количество техуглерода, циркулирующего в системе, нетрудно определить из уравнения материального баланса, основываясь на том, что равновесие в системе наступает тогда, когда количество техуглерода, поступающего из реакторного отделения (примем за 1), будет равно количеству техуглерода, выгружаемого из циклона газотранспорта в аппараты отделения обработки.

$$(1 + B) \times n = 1, \text{ где}$$

n – эффективность циклона в долях единицы;

B – количество техуглерода, циркулирующего в системе газотранспорта, от количества техуглерода, поступающего из реакторного отделения (возврат техуглерода).

Тогда: $B = \frac{1-n}{n}$, то есть, если эффективность циклона составляет 0,9 (90%), то

$$B = \frac{1-0,9}{0,9} = 0,11(11\%)$$

При уменьшении эффективности циклона до 0,7 (70%) возврат составит:

$$B = \frac{1-0,7}{0,7} = 0,43, \text{ то есть}$$

43% от количества техуглерода, поступающего из реакторного отделения.

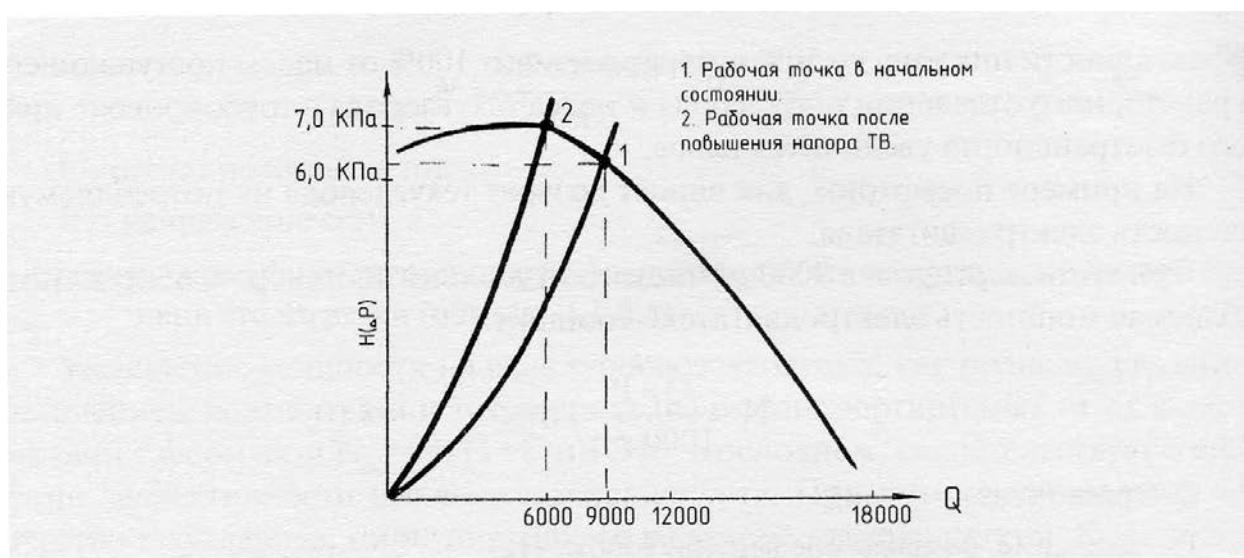
Таким образом, при эффективности циклона 70% в систему возвращается 43% техуглерода от исходного (а не 30%, как иногда ошибочно считают).

При степени улавливания циклона 60% возврат составит:

$B = \frac{1-0,6}{0,6} = 0,666$ (66,6%), то есть количество техуглерода, транспортируемого по прямому трубопроводу газотранспорта увеличится в 1,66 раза. Естественно при снижении эффективности циклона до 50% возврат составит 100% от массы поступающего из реакторного отделения техуглерода и масса техуглерода в трубопроводе прямого газотранспорта увеличится вдвое.

Таким образом, токовая нагрузка на турбовоздуходувку газотранспорта напрямую связана с концентрацией техуглерода в газотранспорте и является важнейшим параметром работы системы газотранспорта. Этот параметр необходимо постоянно контролировать.

Определённую информацию о работе системы газотранспорта может дать и измерение полного напора турбовоздуходувки H (ΔP). Полный напор турбовоздуходувки определяют как сумму давления на выходе из турбовоздуходувки и разрежения во всасывающем трубопроводе воздуходувки. Если напор турбовоздуходувки возрос, то это указывает на то, что за счёт дополнительных сопротивлений изменилась характеристика сети.



Из графика видно, что напор турбовоздуходувки возрос в связи с изменением характеристики сети и изменением рабочей точки турбовоздуходувки, при этом расход газов уменьшился, соответственно снизилась скорость газов в газотранспорте и ухудшилась устойчивость работы газотранспорта. Следует отметить, что для того, чтобы ориентироваться по изменению полного напора турбовоздуходувки нужно обеспечить точные его измерения.

Для выяснения имеющихся недостатков в работе системы газотранспорта и оценки устойчивости её работы необходимо периодически производить обследование системы с обеспечением инструментальных измерений скорости газов, определением перепадов давлений на трассе и в аппаратах.

7.5. Очистка пылящего техуглерода от посторонних включений

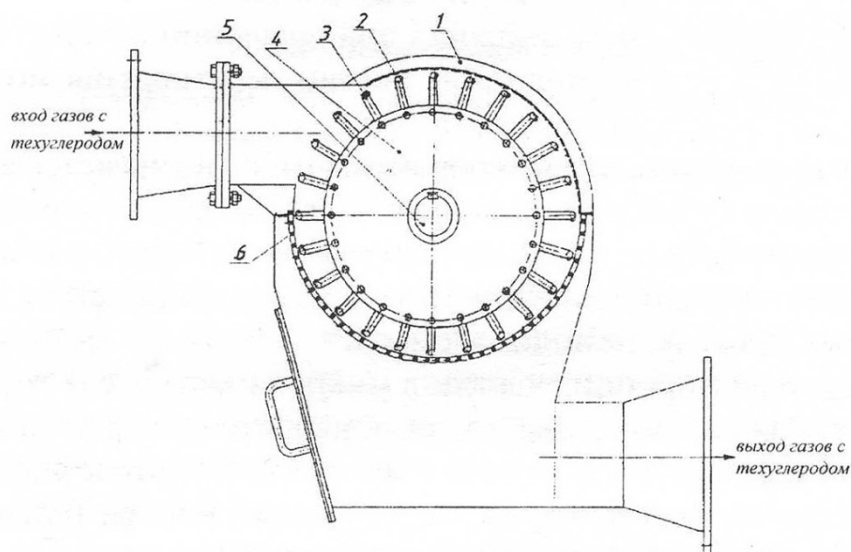
Под посторонними включениями понимают частицы кокса, футеровки, окалины и.т.д., загрязняющие техуглерод. Эти частицы могут иметь различный размер. Это могут быть и очень мелкие частицы микрококса, не определяемые стандартными испытаниями на сите 45 мкм, и крупные частицы кокса и футеровки размером 500мкм и более. Чем крупнее эти частицы и чем больше содержится их в техуглероде, тем хуже качество резин, изготовленных с таким техуглеродом. Снижаются прочностные характеристики резин, сопротивлению истиранию, многократному изгибу и.т.д., что в конечном итоге ведёт к значительному ухудшению эксплуатационных качеств резин. Влияние количества коксовых частиц в техуглероде на динамическую выносливость резин рассмотрено в разделе «Сырьё для производства технического углерода».

Практикой установлено, что для обеспечения удовлетворительного качества резиновых смесей содержание в техуглероде посторонних частиц размером более 500мкм (0,5мм) не должно превышать 0,001%, а частиц размером более 45мкм (0,045мм) не должно превышать 0,1%. Эти нормы содержатся во всех технических требованиях на техуглерод для производства шин. На техуглерод для производства резиново-технических изделий (РТИ) дополнительно установлена норма, ограничивающая наличие в техуглероде частиц размером более 140 мкм, содержание которых не должно превышать 0,02%. Это связано с тем, что в промышленности РТИ изготавливаются в значительных количествах тонкие резины. Следует отметить, что приведённые нормы характеризуют верхний допустимый предел содержания посторонних частиц в техуглероде, применяемом для изготовления массовых резиновых изделий (шин, транспортёрных лент, ремней и.т.д.). При изготовлении тонких резин, а также специальных резиновых изделий содержание посторонних включений размером >500 мкм вообще не допускается, а содержание частиц размером >140 мкм (150 мкм по зарубежным стандартам) ограничивается величиной 0,002%.

Учитывая, что наличие крупных частиц в техуглероде размером >500 мкм приводит к нарушению целостности резиновых изделий, в системе газотранспорта обязательно устанавливаются микроизмельчители, которые измельчают крупные частицы.

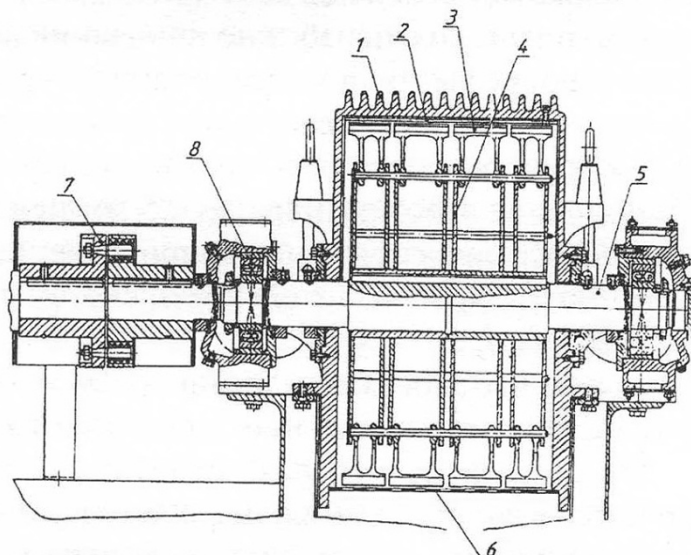
Микроизмельчитель представляет собой быстроходную молотковую дробилку, которая производит измельчение посторонних включений в потоке углеродогазовой смеси. На рис 7.23. показана схема микроизмельчителя и продольный разрез аппарата.

На роторе 4, вращающемся вместе с валом 5, свободно насажены молоточки 3 с пластинами из износостойкого металла. Вал приводится во вращение электродвигателем мощностью 55 кВт через соединительную муфту 7. Число оборотов электродвигателя – 2950 об/мин.



Микроизмельчитель (схема)

1—корпус; 2—бронеплита; 3—молоточки; 4—ротор; 5—вал; 6—сетка.

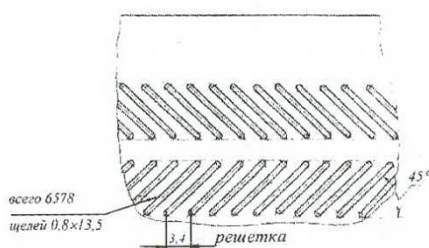


Микроизмельчитель (продольный разрез)

1—корпус; 2—бронеплита; 3—молоточки; 4—ротор;
5—вал; 6—сетка; 7—муфта; 8—подшипники.

Рис. 7.23.

В верхней части корпуса 1 аппарата находится броневая плита 2, на которой и происходит измельчение крупных посторонних частиц рабочей поверхностью молоточков 3. Измельчённые частицы удаляются из аппарата с углеродогазовым потоком через прорезы решётки 6.

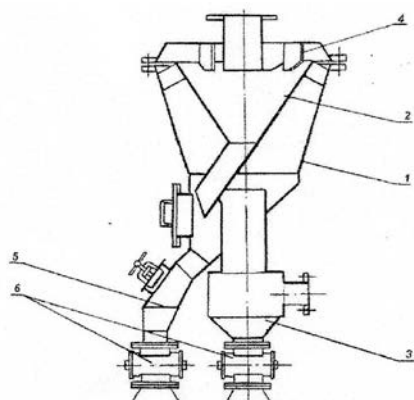


Решётка имеет 6578 прорезей размером 0,8X13,5мм. Живое (свободное) сечение решётки составляет 0,71м². Не прошедшие через решётку посторонние частицы снова возвращаются в ос-

новой газовой поток за счёт центробежных сил, создаваемых в корпусе аппарата при вращении ротора. Часть хрупких посторонних частиц перетирается молоточками на поверхности сетки.

Необходимо отметить, что микроизмельчитель не является аппаратом для очистки техуглерода от посторонних включений в строгом значении этого понятия. Масса включений не изменяется, изменяется только размер частиц, что уменьшает, но не ликвидирует полностью вредное воздействие механических примесей в техуглероде на резиновые смеси. Измельчение посторонних частиц в микроизмельчителе требует больших затрат энергии. Вал микроизмельчителя приводится во вращение от электродвигателя $N = 55$ кВт, потери давления в микроизмельчителе составляют от 2,8 до 4,2 кПа, что равнозначно в среднем 50% затрат напора турбовоздуходувки ТВ-150-1,12. При наличии в техуглероде частиц огнеупорной футеровки происходит быстрое разрушение решётки микроизмельчителя, так как корундовые частицы значительно твёрже металла и под действием молоточков просто «пробивают» металл решётки, после чего неизбежно попадание посторонних включений в готовую продукцию, что и происходит до замены решётки. Кроме того сама конструкция решётки не даёт полной гарантии от проникновения частиц размером более 500 мкм в продукцию, так как размер прорези составляет 0,8 мм (800 мкм). Уменьшение этого размера до 0,5 мм неизбежно поведёт к ещё большему повышению гидравлического сопротивления микроизмельчителя, что значительно снизит производительность системы газотранспорта и технологического потока в целом

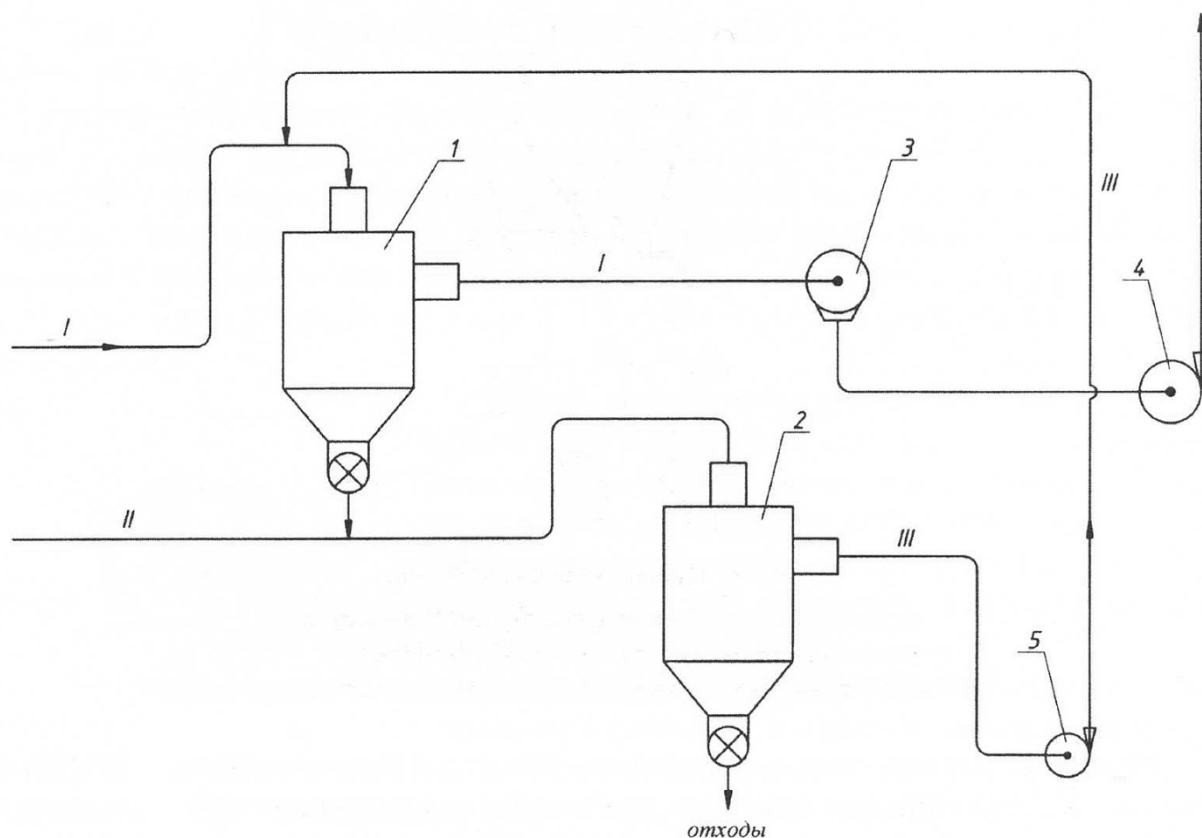
Из изложенного ясно, что для обеспечения требуемого уровня качества техуглерода и предотвращения попадания частиц футеровки в микроизмельчитель необходимо предварительно очищать техуглерод от посторонних включений в специальных аппаратах. На рис 7.24. показан инерционный сепаратор, который длительное время применялся на отечественных заводах техуглерода для очистки техуглерода от посторонних включений. Сложность отделения механических примесей от техуглерода заключается в том, что очень трудно обеспечить в этом аппарате эффективную очистку техуглерода от посторонних включений и минимизацию содержания техуглерода в отходах.



Инерционный сепаратор.

- 1—наружный конус; 2—внутренний конус; 3—ловушка;
4—завихрительные (отбойные) лопатки;
5—точка для выгрузки отходов; 6—щлюзовые питатели.

Это противоречие в значительной мере устраняется при проведении двухступенчатой очистки техуглерода. Система очистки включает два аппарата рис. 7.25. /50/.



Система очистки техуглерода от посторонних включений
(патент ОАО «Техуглерод» №1693006)

1—1-я ловушка; 2—2-я ловушка; 3—микроизмельчитель; 4—турбовоздуходувка газотранспорта; 5—вентилятор Ц-6-30 N 6.3 (ТВ-100-1, 12);

I—трубопровод газотранспорта; II—трубопровод очищенных газов;

III—трубопровод возврата очищенной от посторонних включений углеродогазовой смеси.

Рис.7.25.

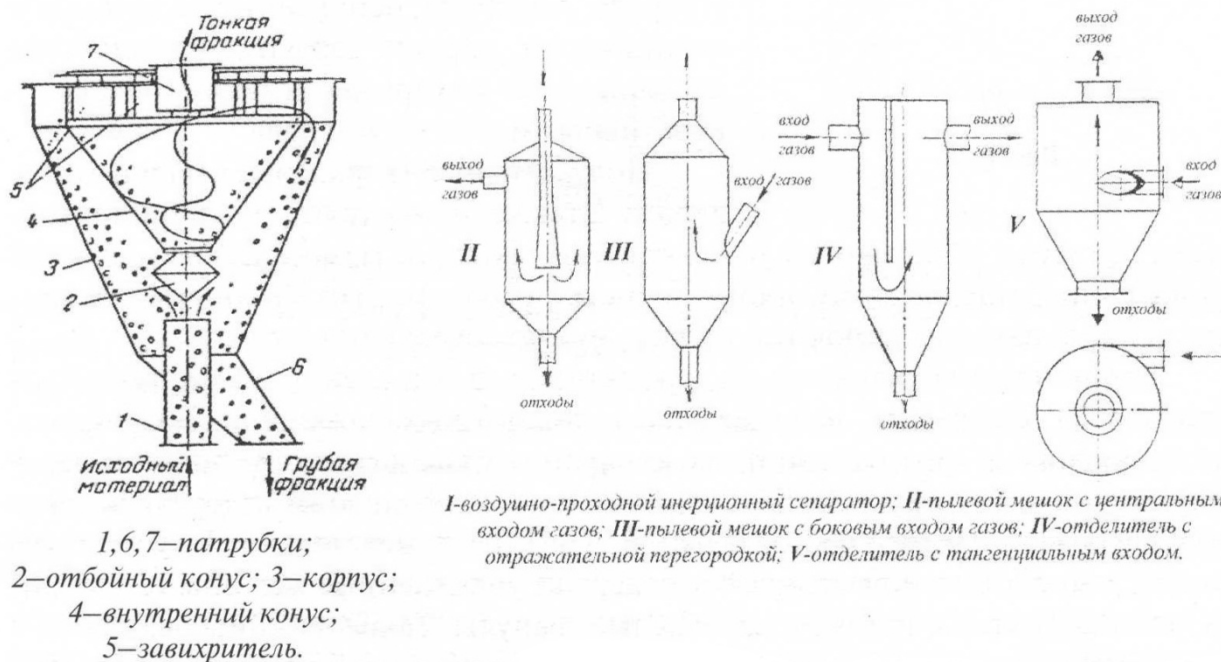
Аппарат (1) установлен в системе основного газотранспорта и в нём осуществляется очистка всей массы техуглерода от посторонних включений. Очищенный углеродогазовый поток поступает в микроизмельчитель (3), который служит для предотвращения попадания частиц размером $>500\text{мкм}$ при неисправности системы очистки. Отходы из первого аппарата очистки (ловушки), содержащие значительное количество техуглерода, непрерывно выгружаются в трубопровод (II) и направляются во второй аппарат очистки (2). Для снижения концентрации техуглерода в газах, направляемых во вторую ловушку, забор газов, поступающих в трубопровод (II), осуществляется из коллектора очищенных газов фильтра основного улавливания. В результате концентрация техуглерода в газах, поступающих во второй аппарат, значительно ниже, чем в системе основного газотранспорта (10 – 30) раз, что создаёт необходимые условия для чёткого отделения техуглерода от механических примесей. Очищенный от механических примесей техуглерод с газом-носителем по трубопроводу (III) подаётся в первый аппарат очистки или в распределительный коллектор газов, поступающих для очистки в рукавный фильтр (так называемый

коллектор грязного газа). В обоих случаях посторонние включения, не уловленные во второй ловушке, снова поступают в первую ловушку. Выгрузка техуглерода из второй ловушки производится непрерывно в специальный контейнер или мешок. Постоянная выгрузка отходов из аппаратов очистки техуглерода предотвращает унос механических примесей из бункеров аппаратов, который обязательно имеет место при периодической выгрузке отходов. Исключение вторичного уноса посторонних частиц повышает эффективность аппаратов по очистке техуглерода от механических примесей. Значительное уменьшение техуглерода в отходах, удаляемых из второй ловушки, объясняется, как уже отмечалось, тем, что концентрация техуглерода в газах, подаваемых в аппарат для очистки, в десятки раз меньше, чем концентрация техуглерода в углеводородном потоке, поступающем в аппараты одноступенчатой очистки из системы газотранспорта.

Двухступенчатая система очистки техуглерода разработана специалистами Омского ЗТУ и длительное время применяется на заводе для очистки техуглерода от механических примесей. На эту систему очистки завод имеет патент № 1693006 /50/.

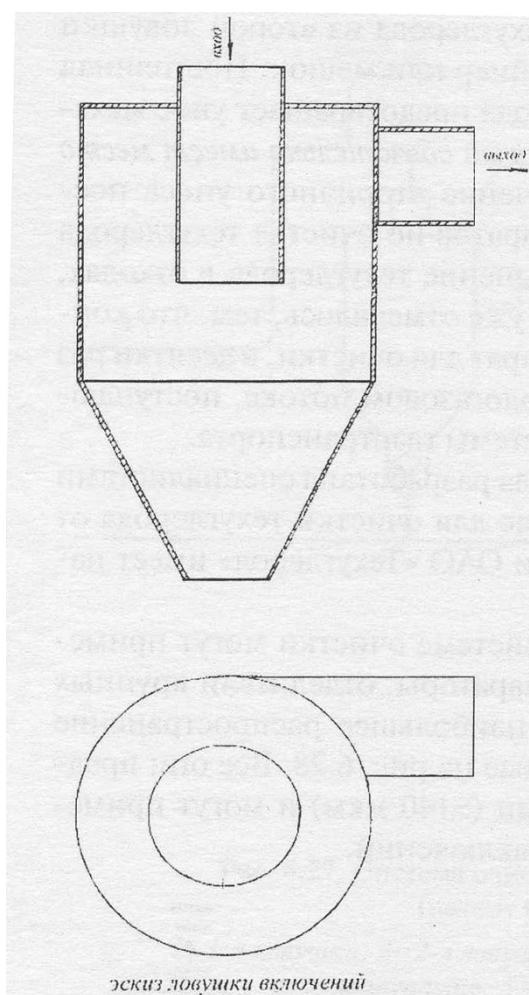
Для выделения механических примесей в системе очистки могут применяться различные аппараты. В промышленности наибольшее распространение получили отделители крупных частиц, показанные на рис. 7.26.

Рис. 7.26.



Все эти аппараты предназначены только для отделения крупных частиц (>140 мкм) и могут применяться для очистки техуглерода от посторонних включений. Целесообразность применения конкретной конструкции аппарата и оптимальные его размеры могут быть определены только опытным путём. На Омском ЗТУ для очистки техуглерода от посторонних включений используются инерционные ловушки в виде антициклона (рис. 7.27.).

Рис.7.27.



Аэрозоль техуглерода подаётся сверху вниз по оси аппарата. Под действием центробежных сил поток изменяет своё направление и выводится через патрубок, расположенный тангенциально. Тяжёлые частицы механических примесей за счёт сил инерции продолжают прямолинейное движение и осаждаются в бункере аппарата, откуда непрерывно удаляются шлюзовым питателем. Диаметр ловушки определяется исходя из расхода проходящей через неё газовой смеси. Первая ловушка, установленная в системе газотранспорта, имеет внутренний диаметр 800 мм, диаметр второй ловушки, предназначенной для более полного отделения мехпримесей от техуглерода, составляет 600 мм. Для более чёткого отделения механических примесей от техуглерода в бункер второго аппарата может подаваться *небольшое количество* очищенных от техуглерода газов. Небольшой встречный поток газов способствует лучшему отделению мехпримесей от техуглерода. Аппараты, основанные на принципе антициклона, хорошо зарекомендовали себя при очистке

от мехпримесей активных и среднеактивных марок техуглерода.

Отрицательное влияние на эффективность выделения мехпримесей из техуглерода оказывает наличие скоагулированных комочков техуглерода, поступающих из аппаратов улавливания, а также возврат техуглерода из систем аспирации и доулавливания. Последнее обстоятельство особенно нежелательно. Техуглерод из систем доулавливания и аспирации содержит уплотнённые частицы техуглерода, а также осколки гранул и целые гранулы. Такие частицы осаждаются в аппаратах очистки, что приводит к значительному увеличению содержания техуглерода в отходах. Возврат техуглерода в систему газотранспорта перед аппаратами очистки техуглерода должен быть исключен из технологии производства техуглерода.

Механические примеси, содержащиеся в полуактивном (каркасном) техуглероде, хуже отделяются от техуглерода в этих аппаратах создавая больше отходов, поэтому процесс очистки техуглерода этих марок от механических примесей нужно совершенствовать. Исходя из теоретических положений, и практического опыта можно сделать вывод, что наиболее целесообразно производить выделение механических примесей (частиц футеровки и грита) из углеродогазовой смеси до её поступления в аппараты улавливания. Частично такая очистка производится в вертикальной части реактора, нижняя зона которой представляет собой инерционную ловушку (рис. 7. 28.).

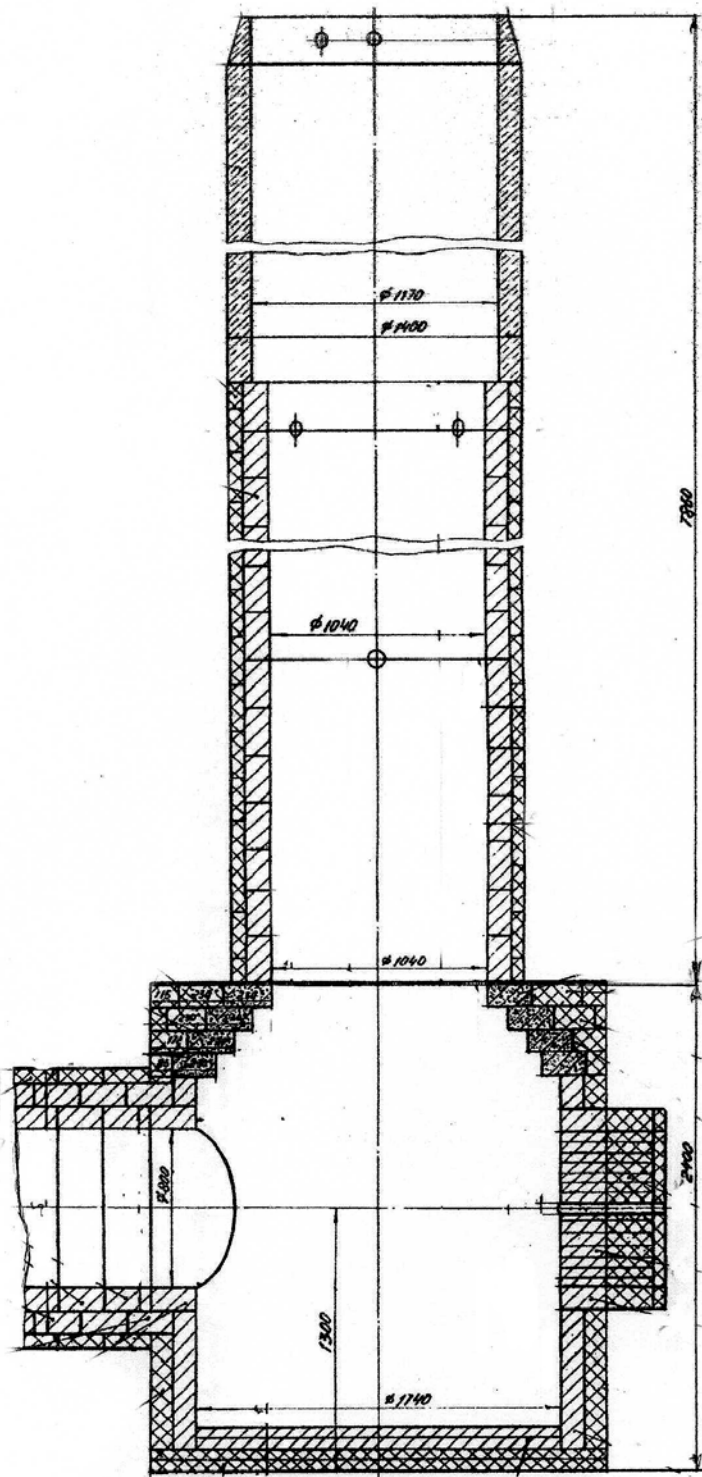


Рис. 7.28.

Поступая из реактора в ловушку, углеродогазовая смесь изменяет направление и теряет скорость, которая за счёт значительного увеличения диаметра ловушки по сравнению с диаметром зоны реакции реактора снижается в 4,5 раза. За счёт сил инерции и сил тяжести происходит выделение из аэрозоля техуглерода частиц футеровки и кокса (грита), которые осаждаются в нижней части ловушки.

В нижней части ловушки имеется специальное углубление, предназначенное для сбора уловленных механических примесей и предотвращения их выноса в поток. Частицы футеровки и грига удаляют из ловушки при периодической чистке (один раз в месяц). Частицы грига частично сгорают при любом переводе реактора на режим полного горения. Однако таким способом достигается только частичная очистка техуглерода от механических примесей, так как выше ловушки вертикальная часть реактора имеет значительный объём футеровки, которая тоже может разрушаться, особенно в зоне впрыска закалочной воды. Кроме того периодическая очистка не гарантирует полностью от вторичного уноса уловленных частиц.

Теоретически наиболее целесообразно проводить очистку техуглерода от посторонних включений в углеродогозовом коллекторе перед холодильником-испарителем, применяя двухступенчатую систему очистки.

Следует ещё раз подчеркнуть, что очистка техуглерода от механических примесей обязательный и очень важный элемент технологического процесса.

Усовершенствование системы очистки техуглерода для повышения производительности системы газотранспорта.

В связи с тем, что при выпуске техуглерода N326 и N772 производительность газотранспорта резко снижается, для её увеличения часть углеродогозовой смеси подавалась помимо микроизмельчителя. И хотя на обводном трубопроводе (байпаса) был установлен специальный расширитель-отбойник, возвращающий часть мехпримесей обратно в трубопровод перед МГС, наличие байпаса снижало надёжность всей системы очистки техуглерода.

Для обеспечения выпуска качественного техуглерода этих марок заводскими специалистами была разработана новая схема газотранспорта, показанная на рис. 7.29.

Как видно из схемы для обеспечения гарантированной очистки техуглерода от посторонних включений вместо байпаса установлен второй микроизмельчитель и турбовоздуходувка ТВ-100 производительностью 6000 м³/час.

В результате подачи примерно половины количества газов через дополнительный микроизмельчитель, потери давления на основном микроизмельчителе значительно уменьшились, и соответственно увеличился расход газов в сети газотранспорта (как известно, при уменьшении расхода газов в аппарате в 2 раза, перепад давления уменьшается в 4 раза). Что касается эффективности самих микроизмельчителей МГС-40, то она повышается за счёт того, что мехпримеси находятся в этих аппаратах вдвое дольше.

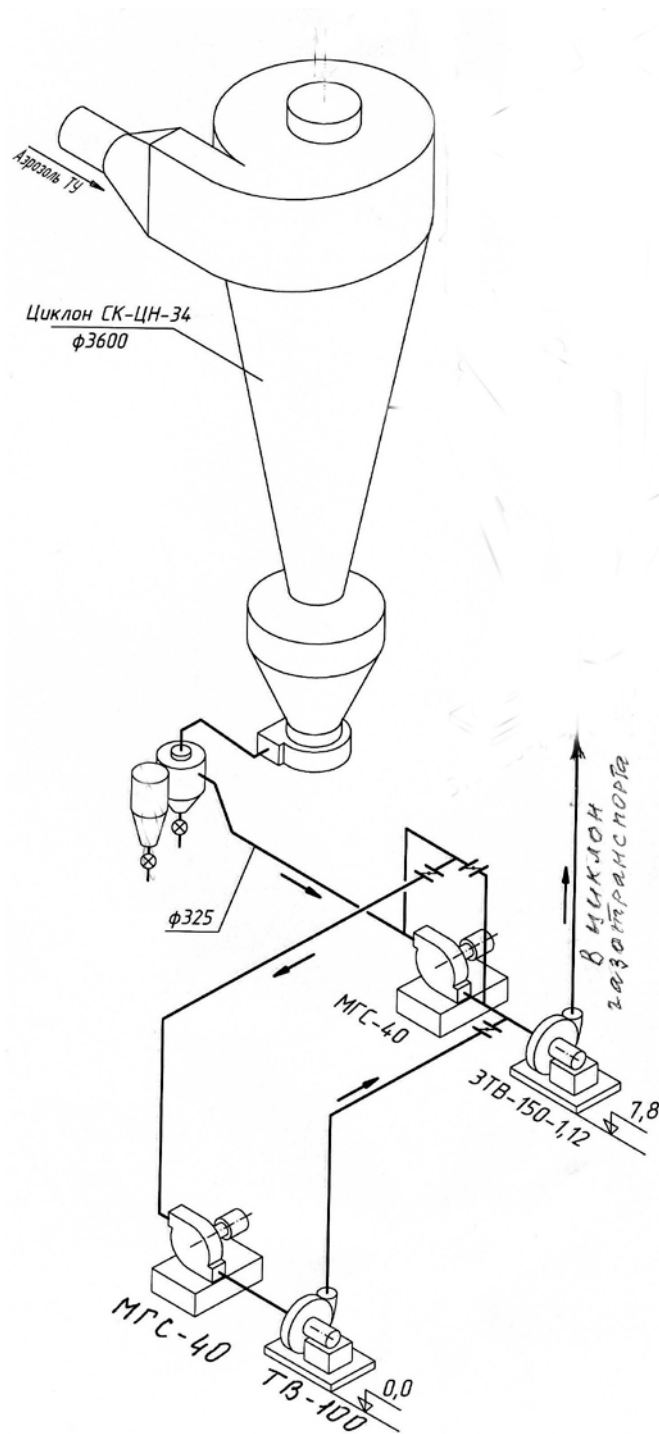


Рис. 7.29. (патент на полезную модель № 122090).

Таким образом, по этой схеме удалось обеспечить устойчивый выпуск техуглерода марок N326 и N772 и исключить попадание механических примесей в готовую продукцию.

Внедрение такой системы газотранспорта позволяет также увеличить производительность технологического потока /51/ (Ивановский В.И. Патент на полезную модель № 122090).

Определение содержания механических примесей в техуглероде

Содержание механических примесей в техуглероде определяется на проволочных ситах с заданным размером квадратных ячеек. Пробу техуглерода промывают водой или протирают через сито до тех пор, пока на сите не останется остаток не содержащий техуглерода. Остаток на сите определяют с точностью до мг/кг (частей на миллион):

$$R = \left(\frac{W}{S} \right) \times 10^6, \text{ где}$$

R – Остаток на сите, мг/кг (части/миллион);

W – Масса остатка на сите, г;

S – Масса пробы, г.

В спецификациях зарубежных фирм остаток на сите всегда выражается в частях на миллион (ppm – part per million). В отечественном ГОСТ остаток на сите выражается в процентах от массы техуглерода. Понятно, что абсолютные значения этих величин отличаются в 10000 раз (0,001% – 10 ppm; 0,05% - 500 ppm; 0,02% - 200 ppm и т.д.).

Для определения посторонних частиц различного размера в отечественной промышленности используются сита с отверстиями в свету соответственно 0,5мм, 0,14мм и 0,045мм.

Пример обозначения сита:

0045K — размер стороны квадратного отверстия составляет 0,045мм. Индекс K (контрольное) указывает, что сито изготовлено с особой точностью. В зарубежной литературе и спецификациях фирм часто встречается ситовая шкала с характеристикой сита в мешах.

Меш — число отверстий на один погонный дюйм сита (дюйм – 25,4 мм). Ниже приводится характеристика сит, используемых для проведения ситового анализа в промышленности технического углерода, в ммк, мм и мешах.

Размер сита в свету, мкм	Обозначение сита по ГОСТ 6613-73	Обозначение сита по DIN4188, мм	Число меш (отверстий на дюйм) по ASTM E-11-61
45	0045	0,045	325
125	0125	0,125	120
140	014	0,14	-
150	-	-	100
180	018	0,18	80
500	05	0,500	35
1000	1	1,0	18
2000	2	2,0	10

Стандартным методом определения посторонних частиц в техуглероде является метод определения остатка на сите по ASTM D 1514, суть которого, как уже указывалось, заключается в промывании пробы техуглерода водой через проволочное сито с заданным раз-

мером ячеек до тех пор, пока на нём не останется остаток, не содержащий техуглерод. Остаток сушат и взвешивают, выражая его массу в мг/кг (части/миллион) исходной пробы (расчёт приведён ранее).

Однако просто определить массу посторонних частиц и удовлетвориться тем, что соблюдаются нормы спецификаций и ГОСТ недостаточно. Задача технологов — полностью исключить наличие посторонних включений в техуглероде, а для этого нужно знать характер посторонних частиц и источники их поступления их в техуглерод. То есть требуется определить, сколько в остатке содержится коксовых частиц (грита), частиц разрушенной футеровки и окалины. Всё это нужно знать, чтобы определить, в каком направлении нужно вести работу по уменьшению содержания посторонних включений. Поэтому возникает необходимость просеивания достаточно больших количеств техуглерода для того, чтобы получить необходимую массу посторонних частиц для исследования. Для получения такой пробы посторонних частиц используется протирающее сухого техуглерода через сита 05K и 014K. Из остатка выделяют магнитом окалину, затем его прокалывают для определения грита и футеровки. Прокалённый остаток будет содержать только следы футеровки. Получив данные о составе посторонних включений, специалист должен определить основной источник загрязнения техуглерода посторонними частицами и принять меры для ликвидации источника загрязнения. Причин загрязнения может быть много. Это и качество сырья, и состояние футеровки реактора, и качество изготовления и сборки сырьевых форсунок, и коррозия оборудования и т.д.

Следует иметь в виду, что никакая система очистки не имеет 100%-ной эффективности, поэтому нужно своевременно выявлять источники образования посторонних включений и принимать меры для их ликвидации.

8. Гранулирование технического углерода

В настоящее время основное количество промышленного технического углерода выпускается в гранулированном виде, то есть в виде шариков размером 0,25 – 3 мм. Такой техуглерод хорошо транспортируется, обладает необходимой текучестью, не слеживается и поэтому может храниться в бункерах большого объёма, может транспортироваться насыпью в вагонах-хопперах и специальных автоцистернах. При упаковке и погрузке гранулированного техуглерода выделение пыли незначительно и её легко аспирировать, что позволяет обеспечить нормальные условия труда на рабочих местах.

Гранулированный техуглерод позволяет потребителям обеспечить нормальную его разгрузку, точную дозировку при подаче в смесители, хорошее смешение с каучуком.

Гранулирование — это процесс получения из пылящих материалов сравнительно однородных по размерам и плотности гранул. Гранулирование — широко распространенный процесс, используемый в различных отраслях промышленности [52], [53]. В промышленности техуглерода гранулирование можно рассматривать как принудительное соединение структур (агрегатов) техуглерода в сравнительно прочные шарики размером 0,25 – 3,0 мм.

Известно два способа гранулирования техуглерода – сухой и мокрый. Учитывая, что сухой способ гранулирования сейчас почти не применяется, его рассматривать не будем.

Для улучшения процесса гранулирования обычно предварительно производят уплотнение техуглерода.

8.1. Уплотнение техуглерода

Техуглерод, поступающий из отделения улавливания, находится в хлопьевидной форме, в таком виде его нельзя упаковывать и транспортировать. Такой техуглерод содержит значительное количество адсорбированных газов и имеет очень низкую насыпную плотность (30-70кг/м³). Для удаления газов и воздуха из техуглерода его уплотняют. Уплотнение техуглерода при его перемешивании. В результате сдвиговых усилий частицы и агломераты техуглерода сближаются друг с другом, что приводит к удалению значительной части газов и воздуха. Обычно уплотнение производят в специальных мешалках-уплотнителях или во вращающихся барабанах.

Различные марки техуглерода уплотняются по-разному. Низкодисперсный и низкоструктурный техуглерод уплотняются гораздо легче, чем высокодисперсный и высокоструктурный техуглерод. Так, ламповый техуглерод в обычном вращающемся барабане уплотняется до насыпной плотности 300кг/м³ и может упаковываться в мешки весом 20кг без проведения гранулирования. На Омском ЗТУ в течение 20 лет ламповый и форсуночный техуглерод упаковывался в мешки весом 18 – 20 кг после уплотнения в упаковочном автомате. Высокдисперсные марки техуглерода удаётся уплотнить только до насыпной плотности не более 170 кг/м³ даже при применении специального оборудования (вакуумные валки).

Для уплотнения применяются мешалки-уплотнители УС-40 и ЦУС-40. На рис. 8.1. показан уплотнитель УС-40.

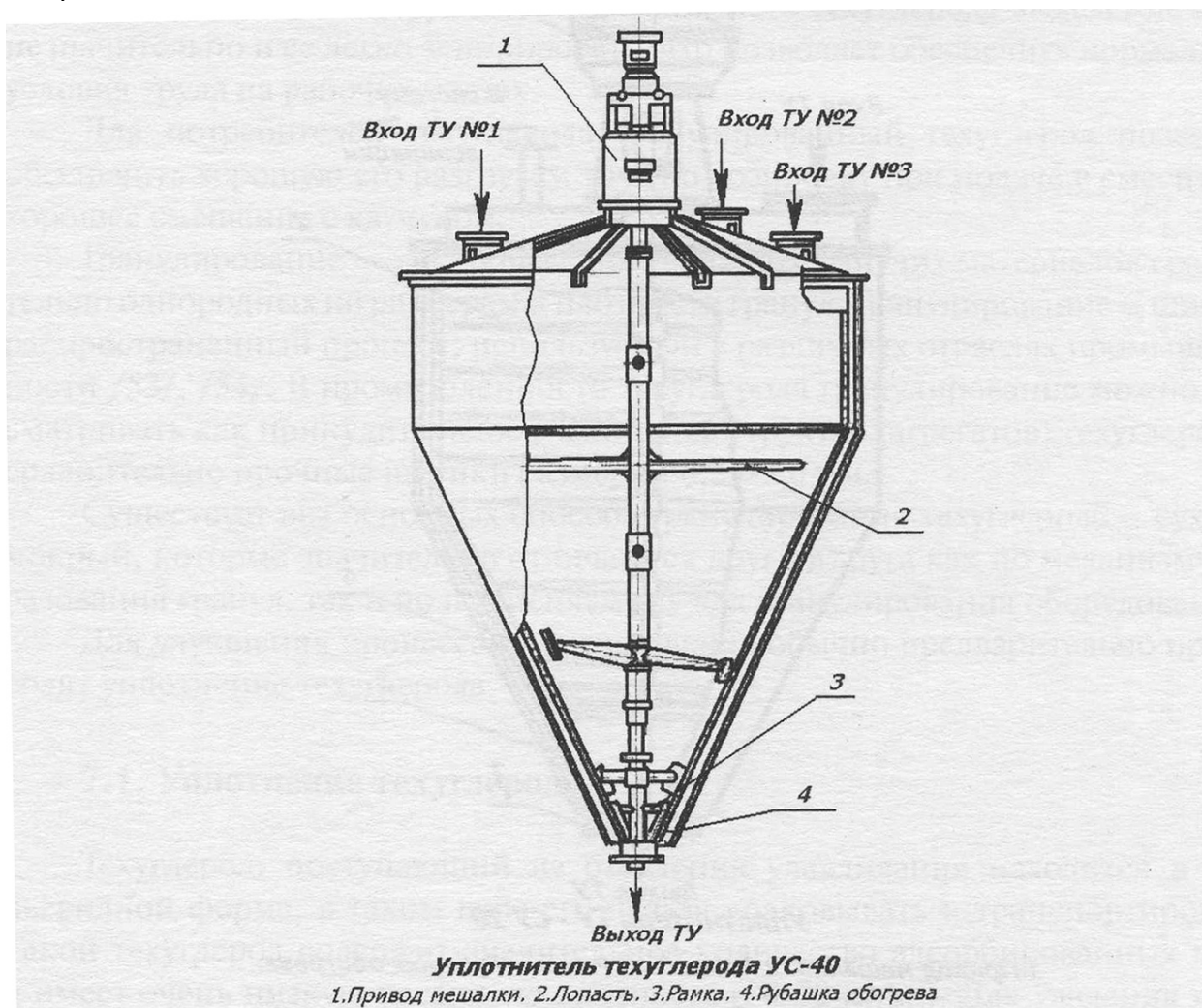


Рис. 8.1.

Уплотнитель имеет цилиндрический корпус и коническую часть, обогреваемые за счёт подачи горячих дымовых газов в рубашку 4. Внутри мешалки располагается вал с лопастями 2. Вращение вала производится приводом 1. Для достижения нужной степени уплотнения в мешалке нужно поддерживать определённый уровень техуглерода. Уровень техуглерода в уплотнителе поддерживается за счёт регулирования числа оборотов шлюзового питателя с помощью частотного привода. При перемешивании слоя техуглерода значительная часть газов и воздуха удаляется из него и эвакуируется в систему аспирации. Угол наклона лопасти в конической части уплотнителя оказывает определённое давление на слой техуглерода, что способствует дополнительному удалению газов. Ёмкость уплотнителя 70 м^3 , диаметр цилиндрической части — 3900 мм, высота цилиндрической части 1800 мм, конической — 4900 мм. В разгрузочной части уплотнителя расположена рамка 3 со штырями, которая служит для предотвращения налипания техуглерода на стенки нижней части бункера непосредственно перед шлюзовым питателем. Разрежение в корпусе допускается до 1,5 кПа (150 кг/м^2). Обычно в уплотнителе поддерживается разрежение в

пределах 300 – 600 Па (30 – 60 кг/м²). Такое разрежение необходимо для удаления газов и обеспечения нормальной выгрузки техуглерода из циклонов.

На рис. 8.2. показан уплотнитель ЦУС-40 (циклон-уплотнитель), в котором вал проходит через циклон газотранспорта.

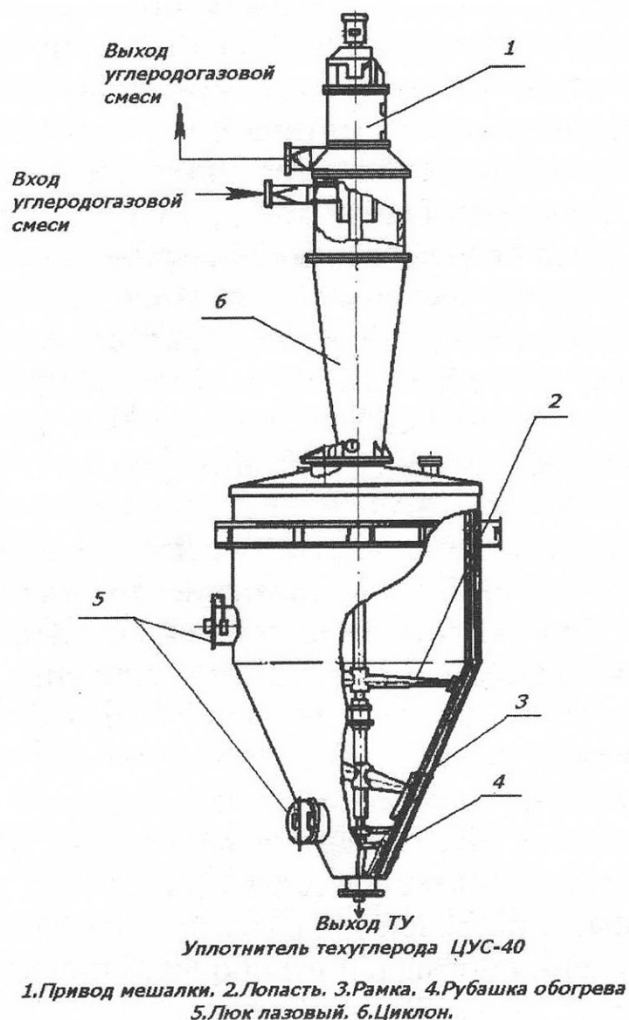


Рис. 8.2.

Это уплотнитель наиболее поздней модификации, но никаких преимуществ перед УС-40 он не имеет. Напротив, соединение полостей циклона и уплотнителя усложняет удаление адсорбированных газов из объёма техуглерода. Фактически, как показало обследование, этот аппарат не обеспечивает повышения насыпной плотности техуглерода и служит только в качестве уравнительной ёмкости перед подачей техуглерода в гранулятор. Уровень техуглерода в УС-40 поддерживается также за счёт изменения числа оборотов шлюзового питателя, подающего техуглерод в гранулятор. Объём аппарата 28м³, диаметр цилиндрической части 3000мм, высота цилиндрической части 3200мм, высота конической части – 2600мм. В этом аппарате применён циклон СИОТ, что не соответствует общепринятой практике применения циклонов на заводах техуглерода. Этот циклон разработан Свердловским институтом охраны труда и для улавливания техуглерода не предна-

значался. Тем не менее, циклон обеспечивает удовлетворительное улавливание техуглерода.

Эти уплотнители были разработаны в 60 – 70-е годы, об этом говорят и сами названия аппаратов. СУ-40 – сажевый уплотнитель, ЦУС-40 – циклон-уплотнитель саж. Цифра 40 обозначает производительность аппаратов в тн/сутки. Фактически уплотнители УС-40 и ЦУС-40 эксплуатируются с производительностью 60 – 80 тн/сутки.

Следует отметить, что и в зарубежных источниках нет данных о совершенствовании таких аппаратов. На зарубежных заводах по производству техуглерода такие аппараты, как УС-40, также служат только в качестве уравнильной ёмкости перед подачей техуглерода в гранулятор.

8.2. Гранулирование техуглерода мокрым способом

В процессе мокрого гранулирования техуглерода соединение агрегатов техуглерода в гранулы происходит за счёт применения связующей жидкости – воды. Вода заполняет структуры техуглерода, вытесняя оттуда адсорбированные газы и воздух. Между агрегатами техуглерода образуются жидкостные мостики, посредством которых происходит их соединение (слипание) с последующим образованием гранул под воздействием инициаторов перемешивания – пальцевых роторов грануляторов. В процессе мокрого (влажного) гранулирования решающим фактором становится гидродинамика жидкости, а воздействие свойств порошка и взаимодействие его частиц приобретают второстепенное значение /53/. Для улучшения связующих свойств воды в процессе мокрого гранулирования техуглерода в неё, как правило, добавляют 0,2 – 0,8% специальных связующих добавок.

Процесс мокрого гранулирования получил широкое распространение, прежде всего, потому, что этим способом можно гранулировать любые марки техуглерода, тогда как низкодисперсные и высокоструктурные марки техуглерода сгранулировать сухим способом практически невозможно (ламповый техуглерод, техуглерод марок N650, N660, N550, N115, N121 и др.).

Принято считать, что процесс мокрого гранулирования состоит из трёх стадий:

- смачивание;
- образование и рост гранул;
- уплотнение и шлифовка (обкатка) гранул.

Смачивание техуглерода водным раствором

Техуглерод относится к гидрофобным материалам и плохо смачивается водой в обычных условиях. Это ясно проявляется в лабораторных условиях. Для того, чтобы смочить техуглерод и получить водную суспензию применяют интенсивное перемешивание, ультразвук и поверхностно – активные вещества. В грануляторе смачивание техуглерода водой происходит за счёт механического воздействия пальцев ротора при высокой его ско-

рости (400 – 600 об/мин). Определённое влияние оказывает и распыливание воды, подаваемой в гранулятор. Чем больше давление воды перед форсунками, тем лучше распыливание, тем быстрее происходит смачивание техуглерода. Для улучшения смачиваемости техуглерода иногда нагревают воду и добавляют в неё поверхностно-активные вещества (сульфанол, ОП-7, ОП-10 и др.). Это способствует снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз «воздух-вода» и улучшает смачивание техуглерода.

Однако основной вклад в процесс смачивания техуглерода оказывает механическое воздействие пальцев ротора, приводящее к интенсивному перемешиванию техуглерода с водой. Следует отметить, что техуглерод, поступающий из систем доулавливания и аспирации, смачивается водой значительно лучше, так как он представляет собой осколки гранул, которые уже подвергались смачиванию и которые содержат на своей поверхности связующие добавки. Для смачивания различных марок техуглерода требуется различное количество водного раствора. Чем выше дисперсность и структурность техуглерода, тем больше требуется жидкости, чтобы заполнить пространства, имеющиеся в разветвлённых структурах техуглерода. Всё это очень хорошо подтверждается на практике.

Значительно ухудшается смачиваемость техуглерода при наличии на его поверхности остатков не полностью разложившегося сырья – смолистых соединений. При значительных количествах смолистых соединений гранулирование техуглерода вообще не происходит из-за плохого его смачивания (техуглерод не смешивается с водой). Обычно плохое смачивание связано с коксованием реакторов. Небольшое же количество чистых углеводородов (0,1 – 0,3% в водном растворе) наоборот способствует более равномерному смачиванию техуглерода, что приводит к получению более однородных гранул. Для этой цели на зарубежных заводах применялись керосиновые и бензиновые фракции, и особенно широкое распространение получил продукт под техническим названием «никлиноль» (алкилбензолы). Но уже длительное время сведения о применении этих углеводородов при гранулировании техуглерода отсутствуют. По-видимому, это связано с тем, что однородный фракционный состав техуглерода удалось обеспечить другими приемами, прежде всего, улучшением конструкции смесителей-грануляторов.

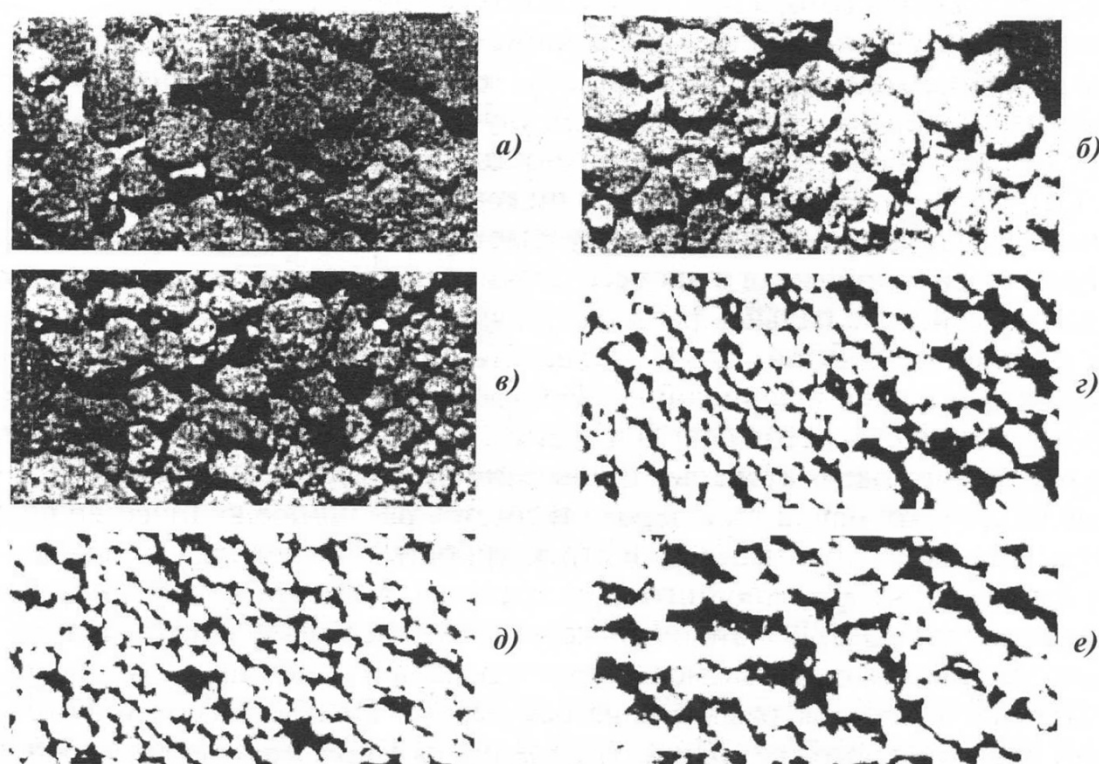
Образование и рост гранул

Теория мокрого гранулирования порошков в цельном виде не разработана. Общеизвестны только основные положения.

Для практической работы важно знать и понимать основные закономерности процесса мокрого гранулирования техуглерода, подтверждённые опытами и практикой.

В начальной стадии за сравнительно короткий промежуток времени происходит смачивание техуглерода с образованием тестообразных комков техуглерода различной формы. Затем эти комки под действием пальцевого ротора постепенно уменьшаются в размерах и образуются гранулы. Далее при длительном воздействии гранулы разрушаются, и техуглерод формируется в более крупные гранулы и комки. Это хорошо видно на рис. 8.3. Опыты проведены специалистами ВНИИТУ на лабораторном грануляторе с техуглеродом

П514 Омского завода техуглерода /54/.



Изменения структуры и формы гранул при гранулировании:
а) 5; б) 10; в) 150; г) 210; д) 240; е) 480 (время в сек.)

Рис. 8.3.

После того, как гранулы приобретут устойчивую форму и размеры, образование гранул завершается. Для различных аппаратов, марок техуглерода и условий гранулирования размеры гранул различны, но во всех случаях эти гранулы уже не подвергаются разрушению и слипанию с другими гранулами, т.е. получаются устойчивые образования.

Обкатка или шлифовка гранул

Практическими наблюдениями установлено, что образование гранул завершается примерно на $1/3$ длины гранулятора. Далее происходит шлифовка гранул, гранулы приобретают более ровную поверхность и уплотняются. Это подтверждается практикой. В начальный период освоения процесса мокрого гранулирования техуглерода, когда было установлено, что гранулы образуются довольно быстро, грануляторы длиной 3000мм укоротили до 2600мм, после чего у потребителей возникли большие сложности при разгрузке хопперов с техуглеродом. В связи с этим смесители потребовалось срочно заменить, восстановив прежнюю конструкцию. В скоростных смесителях-грануляторах при гранулировании некоторых марок техуглерода для полноценной обкатки гранул не хватает времени, поэтому на ОЗТУ после гранулятора $D=600\text{мм}$ последовательно устанавливался окатыватель $D=400\text{мм}$, $L=3000\text{мм}$. Такая двухстадийная система гранулирования применялась на заводе с 1984-го по 2004-й годы.

8.2.1. Конструкции грануляторов для мокрого гранулирования техуглерода

Основным аппаратом для гранулирования техуглерода является смеситель-гранулятор. На рис. 8.4. показан смеситель-гранулятор, применяемый длительное время на Омском ЗТУ. Гранулятор имеет внутренний диаметр корпуса 610мм, длина его составляет 3000мм.

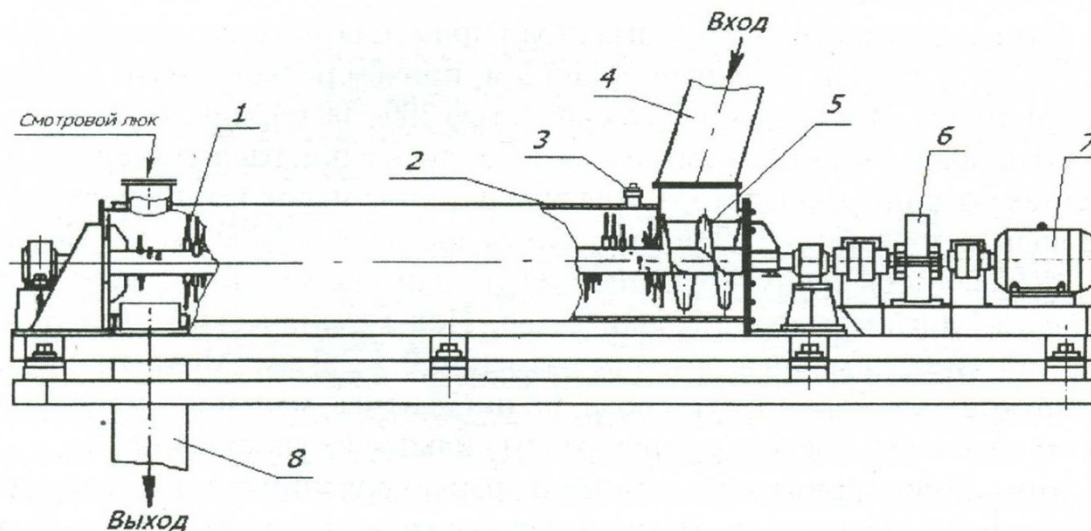


Рис. 8.4.

Пылящий технический углерод из УС-40 или ЦУС-40 поступает в смеситель-гранулятор через загрузочную течку 4, под которой расположен короткий шнек 5 для подачи техуглерода в зону смачивания. Шнек смонтирован на валу гранулятора. Вода в эту зону подается форсунками 3. Пальцевый ротор 1 вращается от электродвигателя 7 через редуктор 6. Влажные гранулы через выгрузочный патрубок 8 направляются в сушильный барабан. Расположение водяных форсунок радиальное, вода подается в зону смешения и начало зоны гранулирования. Пальцы ротора имеют на концах специальную заточку, хотя имеется опыт работы с пальцами без заточки и имеющими овальную форму (в основном в окатышателе). Зазор между концами пальцев и корпусом гранулятора составляет 3–5мм, концы пальцев должны наплавляться износостойкими материалами (стеллит, сормайт, электроды ОЗИ-1 и др.) и затем обрабатываться. Такая операция значительно удлиняет срок службы пальцев.

Корпус гранулятора, вал ротора и пальцы изготавливаются из коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т. Во избежание налипания техуглерода на внутреннюю поверхность корпуса гранулятора, а также на стенки входного и выходного патрубков (течек) гранулятора они обогреваются газами полного сгорания, подаваемыми из дымовой трубы камеры обогрева. С этой же целью производится обогрев бункера уплотнителя и шлюзового питателя.

Частота вращения ротора, принятая на ОЗТУ, обычно составляет 500 об/мин. Пальцы на валу, как правило, расположены по двухзаходной винтовой линии.

Гранулятор конструкции Омского завода, показанный на рис. 8.4., получил наибольшее распространение в отечественной промышленности техуглерода. Проектные смесители

ВНИИТУ СГГ– 40 с разъёмным корпусом и диаметром корпуса 500мм в настоящее время не применяются. Обогрев корпуса гранулятора, шлюзовых питателей, течек, бункеров уплотнителей дымовыми газами так же является разработкой Омского ЗТУ, на других заводах это внедрено значительно позднее.

В промышленности техуглерода зарубежных стран применяются грануляторы диаметром 0,5 – 0,7м и длиной приблизительно 3м, причём пальцы находятся от стенки корпуса на расстоянии 1,5 – 2,0мм. Вал вращается со скоростью 300 – 700об/мин. Вода впрыскивается по направлению к оси гранулятора через форсунки, расположенные в разных местах по длине гранулятора. Для большинства марок техуглерода соотношение воды и продукта 1:1. Для того, чтобы добиться определённой прочности гранул добавляются связующие агенты.

Следует отметить, что зазор 1,5 – 2,0 мм между пальцами и корпусом гранулятора в других источниках не встречается, обычно до 3,0 мм.

Приводим также данные конструкции гранулятора одного из зарубежных заводов:

Корпус гранулятора —	труба 610×5.
Длина корпуса —	3000мм.
Зазор между корпусом и пальцами —	3,0мм.
Вал ротора —	D = 150мм.
Диаметр пальцев ротора —	d = 16мм.
Количество пальцев на валу ротора —	112шт.
Корпус обогревается паром.	

Из приведённых данных видно, что конструкция этого гранулятора не отличается от конструкции гранулятора ОЗТУ, за исключением способа обогрева корпуса гранулятора и несколько меньшего зазора между корпусом гранулятора и пальцами (штифтами). Специалисты Омского завода технического углерода считают обогрев корпуса гранулятора продуктами полного сгорания газов более экономичным и надёжным, тем более, что требуется обогревать и все остальные поверхности аппаратов отделения грануляции (поверхности уплотнителей, бункеров циклонов, шлюзовых питателей, течек).

На заводе фирмы «PETRONIJA» применяют гранулятор с корпусом длиной 3000мм и диаметром 500мм. Такой диаметр гранулятора обусловлен низкой производительностью технологического потока (1,4 – 2,0т/час). Особенностью гранулятора этой фирмы является большой зазор между корпусом гранулятора и пальцами, который достигает 6,4мм.

В настоящее время гранулятор можно приобрести и у зарубежных фирм. Так китайская фирма «DORIGHT» выпускает следующие модели грануляторов в зависимости от производительности технологических потоков:

Технические характеристики гранулятора

Модель	Внутренний диаметр, мм	Диаметр вала, мм	Зазор между пальцами и стенкой, мм	Длина аппарата, мм	Мощность двигателя, кВт	Скорость вращения вала, обороты/м	Пропускная способность, т техуглерода/ч
DGT-PEL20	500	219	2-3	3000	37	300-600	1,5-2
DGT-PEL24	630	273	2-3	2500-3000	37-45	350-550	2-2,5
DGT-PEL30	750	325	2-3	2500-3000	45-55	300-550	2,5-3,5

Рассмотрев модели грануляторов можно сделать следующие выводы:

- гранулятор диаметром 500мм имеет низкую производительность и не подходит для отечественных заводов техуглерода;
- грануляторы D=630мм длиной 3000мм и D=750 можно приобрести для проведения испытаний и определения возможности использования подобных аппаратов.

Следует отметить, что производительность (пропускная способность) аппарата D=630мм меньше достигнутой производительности отечественных технологических потоков по производству техуглерода серий 500 и 600, которая на Омском заводе технического углерода достигает с учётом возврата 4,0т/час.

Необходимо также обратить внимание на процессе двухстадийного гранулирования, используемого фирмой Evonik Carbon Black (ранее Degussa). Фирма получила на этот способ гранулирования в 2011-ом году патент США US 20011/0244384 /Н/. /55/ Схема гранулирования показана на рис 8.5.

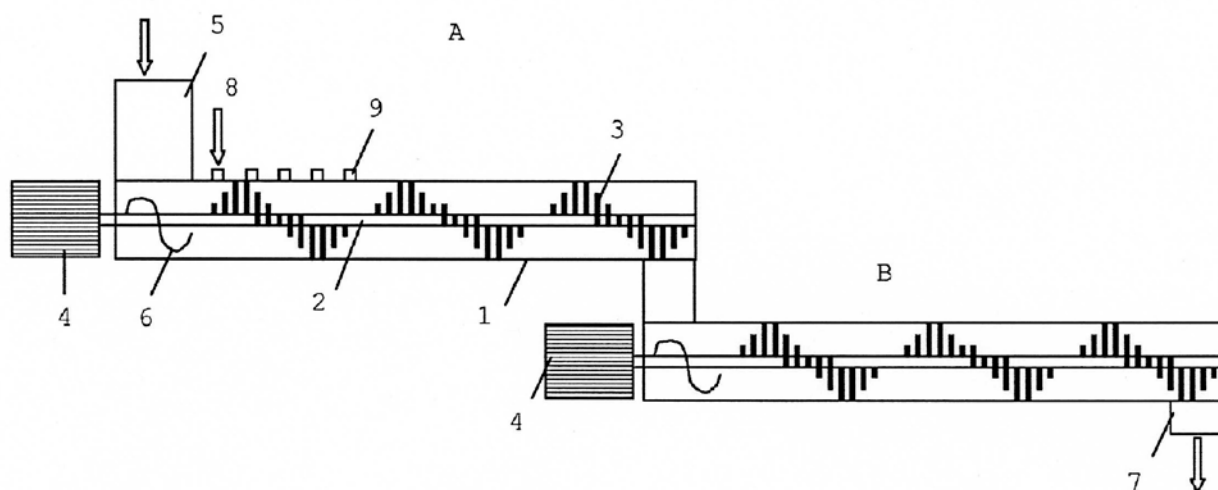


Рис 8.5.

1 – корпус; 2 – ротор; 3 – пальцы, установленные по трём винтовым линиям; 4 – электродвигатель; 5 – люк для загрузки пылящего техуглерода; 6 – шнек; 7 – выгрузочный патрубок; 8 – вода для нагрева корпуса; 9 – форсунки для гранулирующей жидкости. А – гранулятор; Б – окатыватель.

Процессы двухстадийного гранулирования известны давно. Однако ни в одном из них второй гранулятор не используется в качестве окатывателя (шлифователя) гранул. Обычно в первом смесителе происходит смешивание пылящего техуглерода с водой, а во втором происходит окончательное гранулирование за счёт подачи дополнительного количества воды. /61/. Использование второго гранулятора в качестве окатывателя (шлифователя) гранул применял только Омский завод технического углерода с 1984 года в течение 19-ти лет.

Как видно из схемы (рис. 8.5.) она полностью повторяет процесс двухстадийного гранулирования, применяемый ранее в течение длительного времени Омским заводом технического углерода. Следует только отметить, что шлифователь гранул ОЗТУ имел диаметр корпуса 400мм и овальные наконечники пальцев. Оба смесителя изготавливались на заводе по заводской документации.

8.2.2. Требования, предъявляемые к качеству гранулированного техуглерода

Гранулированный технический углерод должен удовлетворять следующим требованиям:

- Должен иметь достаточную прочность гранул для обеспечения нормальных условий его упаковки и погрузки насыпью у изготовителя и транспортировки у потребителя без разрушения гранул и образования пыли.
- Техуглерод должен хорошо загружаться и разгружаться из вагонов хопперов без образования комков.
- Должен иметь достаточную насыпную плотность, позволяющую обеспечить экономичную его транспортировку.
- Техуглерод должен хорошо диспергироваться в эластомерах (в том числе в жидких каучуках), а специальные марки техуглерода должны хорошо диспергироваться также в пластмассах, смолах и.т.д.

По этим причинам к качеству грануляции техуглерода предъявляются высокие требования. Рассмотрим влияние отдельных показателей качества грануляции техуглерода на процессы его упаковки, транспортировки и применения в резиновых смесях.

Насыпная плотность гранул. Определяется по ASTM D 1513. Характеризует массу техуглерода, которая может заполнить 1м^3 объёма, выражается в кг/м^3 . В зависимости от дисперсности и структурности техуглерода колеблется в пределах 300 – 600 кг/м^3 . Чем выше насыпная плотность, тем экономичнее транспортировка техуглерода насыпью. Для каждой марки техуглерода нормируются определённые пределы насыпной плотности. Это необходимо потребителю для обеспечения точности дозировки техуглерода при подаче его в резиносмесители.

При производстве техуглерода насыпная плотность косвенно характеризует качество грануляции техуглерода. Низкая плотность указывает на повышенное содержание крупных гранул. Этот показатель обязательно определяется в процессе производства.

Следует отметить, что при применении шлифователя гранул после основного смесителя насыпная плотность гранул увеличивается в среднем на 4 – 5%.

Массовая прочность гранул. Определяется по ASTM D 1937. Этот показатель измеряется в кг и характеризует усилие, при котором гранулированный техуглерод начнёт образовывать сплошную малоподвижную массу. Чем выше значение этого показателя, тем меньше вероятность того, что при транспортировке, хранении и разгрузке будут образовываться комки техуглерода. Этот показатель включается в спецификации многих фирм.

Содержание пыли (содержание гранул размером менее 0,125 мм). Определяется по ASTM D 1508.

Высокое содержание пыли не только ухудшает транспортабельные свойства техуглерода и неблагоприятно воздействует на условия труда при разгрузке техуглерода, но и оказывает отрицательное влияние на процесс диспергирования техуглерода в каучуке. Содержание пыли измеряется в процентах от массы техуглерода. В спецификациях отдельных фирм потребителей содержание пыли нормируется не более 4%. Следовательно, в процессе производства нужно поддерживать величину этого показателя не более 1.5%.

Индивидуальная прочность гранул (прочность отдельных гранул). Определяется по ASTM D 5230.

Характеризует усилие, при котором гранулы размером 1,4 – 1,7 мм раздавливаются. Измеряется в граммах, при этом определяется среднее и максимальное значение.

Обычно шинные фирмы в своих спецификациях устанавливают нормы, как на среднее значение, так и на максимальное. Некоторые шинные фирмы нормируют прочность гранул размером 2 – 3 мм. Обычно максимальная прочность гранул для фракции 1,4 – 1,7 мм устанавливается не более 80г, а для фракции 2 – 3 мм не более 130г. Прочность гранул очень важный показатель для потребителей. При высокой прочности гранул ухудшается диспергирование техуглерода в каучуках, появляются дефекты поверхности резин, ухудшается их внешний вид, ухудшаются эксплуатационные характеристики резин (износостойкость, сопротивление разрыву и т.д.). При наличии окатывателя уменьшается разница между максимальной прочностью гранул к средней прочностью гранул.

Фракционный состав. Распределение гранул по размерам. Определяется по ASTM D 1511.

Принято считать, что оптимальный размер гранул должен выдерживаться в пределах 0,5 – 2,0мм. Такая фракция получила название «товарная фракция». Техуглерод с более однородными гранулами имеет лучшие транспортабельные свойства и лучше диспергируется в полимерах.

8.2.3. зависимость качественных показателей техуглерода от технологических факторов процесса мокрого гранулирования техуглерода

При рассмотрении этих зависимостей рассматривается только процесс мокрого гранулирования техуглерода в смесителе-грануляторе $D = 610\text{мм}$ и $L = 3000\text{мм}$.

Насыпная плотность техуглерода возрастает с увеличением скорости вращения ротора гранулятора за счёт большего уплотнения гранул и уменьшения содержания крупных фракций гранул. В настоящее время все грануляторы имеют частоту вращения ротора около 500 об/мин.

Длительное время на ОЗТУ гранулирование проводилось при скорости вращения ротора 370 об/мин, что периодически приводило к выпуску техуглерода на нижнем пределе спецификаций по этому показателю. После увеличения числа оборотов ротора насыпная плотность техуглерода различных марок увеличилась на 10 – 20 кг/м³.

Другим методом повышения насыпной плотности техуглерода является увеличение времени нахождения техуглерода в зоне гранулирования. Это достигается наиболее просто посредством установки в грануляторе диафрагмы, что раньше применялось на ОЗТУ при скорости вращения ротора 370 об/мин. Для гранулятора $D = 610\text{мм}$ оптимальная высота диафрагмы составляет 90мм. Другой способ увеличения времени нахождения техуглерода в зоне гранулирования это двухстадийное гранулирование, которое приводит к увеличению насыпной плотности в среднем на 4%. По зарубежным данным имеются и другие методы увеличения нахождения техуглерода в зоне гранулирования, например, расположение гранулятора под углом к горизонту. Но это вряд ли может иметь практическое значение.

Что касается фактического нахождения техуглерода в зоне гранулирования, оно не велико. По данным /56/, полученным с помощью репера (индикаторной жидкости) техуглерод в грануляторе обновляется полностью в течение времени не более одной минуты. Если учесть, что гранулы образуются уже на 1/3 длины гранулятора, что подтверждается многократными визуальными наблюдениями, то время гранулирования составит 15 – 20 сек. это согласуется с данными других исследований.

Прочность отдельных гранул также увеличивается с увеличением скорости вращения ротора гранулятора, но это влияние не столь существенно. Главное значение здесь имеет концентрация связующей добавки и её тип. Наибольшее распространение в качестве связующих добавок при гранулировании техуглерода получили меласса (кормовая патока) и технические лигносульфонаты. Для получения гранул с прочностью достаточной для их нормальной транспортировки применение связующей добавки обязательно. Все связующие добавки, применяемые для мокрого гранулирования техуглерода, должны обладать клеящими свойствами и хорошо растворяться в воде или образовывать с ней устойчивые коллоиды (например, КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза). Так как соединение структур техуглерода при мокром гранулировании происходит через жидкостные мостики (или плёнки), наличие в водном растворе связующих веществ, обладающих клеящими свойст-

вами, значительно усиливает взаимодействие между структурными единицами техуглерода и гранулы получают значительно прочнее.

Известно много различных связующих добавок, которые могут использоваться для гранулирования техуглерода. Однако в промышленности наибольшее распространение получили меласса и технические лигносульфонаты. Это связано с тем, что эти продукты обладают хорошими клеящими свойствами, широко распространены и относительно дешёвы. Длительное время в отечественной промышленности технического углерода в качестве связующей добавки применялась только меласса (кормовая патока). В 1979 – 1980гг. в институте технического углерода (ВНИИТУ) был разработан процесс мокрого гранулирования техуглерода с использованием связующих добавок на основе лигносульфонатов /57, /58/, внедрённый впервые на Омском ЗТУ. На технические лигносульфонаты (ТЛС) были разработаны специальные технические условия для применения их в промышленности технического углерода /59/.

В процессе разработки и освоения технологии гранулирования было установлено, что ТЛС имеет ряд преимуществ перед мелассой: практически были исключены случаи загорания техуглерода в сушильных барабанах, что при использовании мелассы происходило довольно регулярно, улучшился гранулометрический состав гранулированного техуглерода, несколько повысилась его массовая прочность. При использовании мелассы имели место случаи так называемой «карамелизации», когда при неравномерном распределении мелассы в растворе поверхность отдельных гранул была покрыта твёрдой коркой, подобной карамели, такие гранулы не распределялись в резиновых смесях.

В настоящее время на всех отечественных заводах технического углерода в качестве связующей добавки при гранулировании техуглерода используются только технические лигносульфонаты (ТЛС).

Так же, как и меласса лигносульфонаты являются лиофильным коллоидом, но в отличие от мелассы являются также поверхностно-активными веществами, относящимся к классу полиэлектролитов, что способствует лучшему смачиванию техуглерода.

За счёт применения связующих добавок прочность отдельных гранул можно отрегулировать в требуемых пределах. Обычно для нормальной транспортировки техуглерода достаточно иметь среднее значение прочности отдельных гранул в пределах 35 – 50г. Этот уровень среднего значения прочности гранул гарантирует нормальное распределение техуглерода в эластомерах. Максимальное значение прочности гранул не должно превышать 85 г. Если из 20-ти анализируемых гранул хотя бы одна имеет более высокую прочность, то это говорит о наличии в техуглероде 5% гранул, плохо распределяющихся в резиновых смесях, что неизбежно приведёт к массовому выпуску брака у потребителя.

Появление отдельных гранул с более высокой прочностью при допустимом значении средней прочности гранул связано или с плохим распределением связующей добавки в водном растворе или с нарушением процесса гранулирования (неравномерная подача техуглерода в гранулятор, сильный износ пальцев ротора, понижение температуры кор-

пуса гранулятора из за ухудшения его обогрева, нарушение соотношения техуглерод:вода и.т.д.). Для гарантированного обеспечения равномерного распределения связующей добавки в водном растворе обычно в месте ввода связующей добавки в трубопровод воды устанавливают смесители (диафрагменный, циклонный и.др.). Стабильную прочность отдельных гранул можно обеспечить только при поддержании концентрации связующей добавки в водном растворе на постоянном уровне. Это достигается за счёт применения системы регулирования концентрации связующей добавки на заданном уровне.

Массовая прочность гранул так же, как и прочность отдельных гранул, в наибольшей степени зависит от концентрации связующей добавки в водном грануляционном растворе. Без применения связующей добавки вообще нельзя получить удовлетворительную массовую прочность гранул ($>20\text{кг}$). Однако массовая прочность зависит и от условий гранулирования, состояния ротора гранулятора. Массовая прочность возрастает, если техуглерод имеет узкий фракционный состав и небольшое количество мелких фракций (менее $0,25\text{мм}$). При стабильных условиях гранулирования между концентрацией связующей добавки, прочностью отдельных гранул и массовой прочностью гранулированного техуглерода имеется определённая зависимость. На рис. 8.6. показаны изменения этих показателей для техуглерода N550.

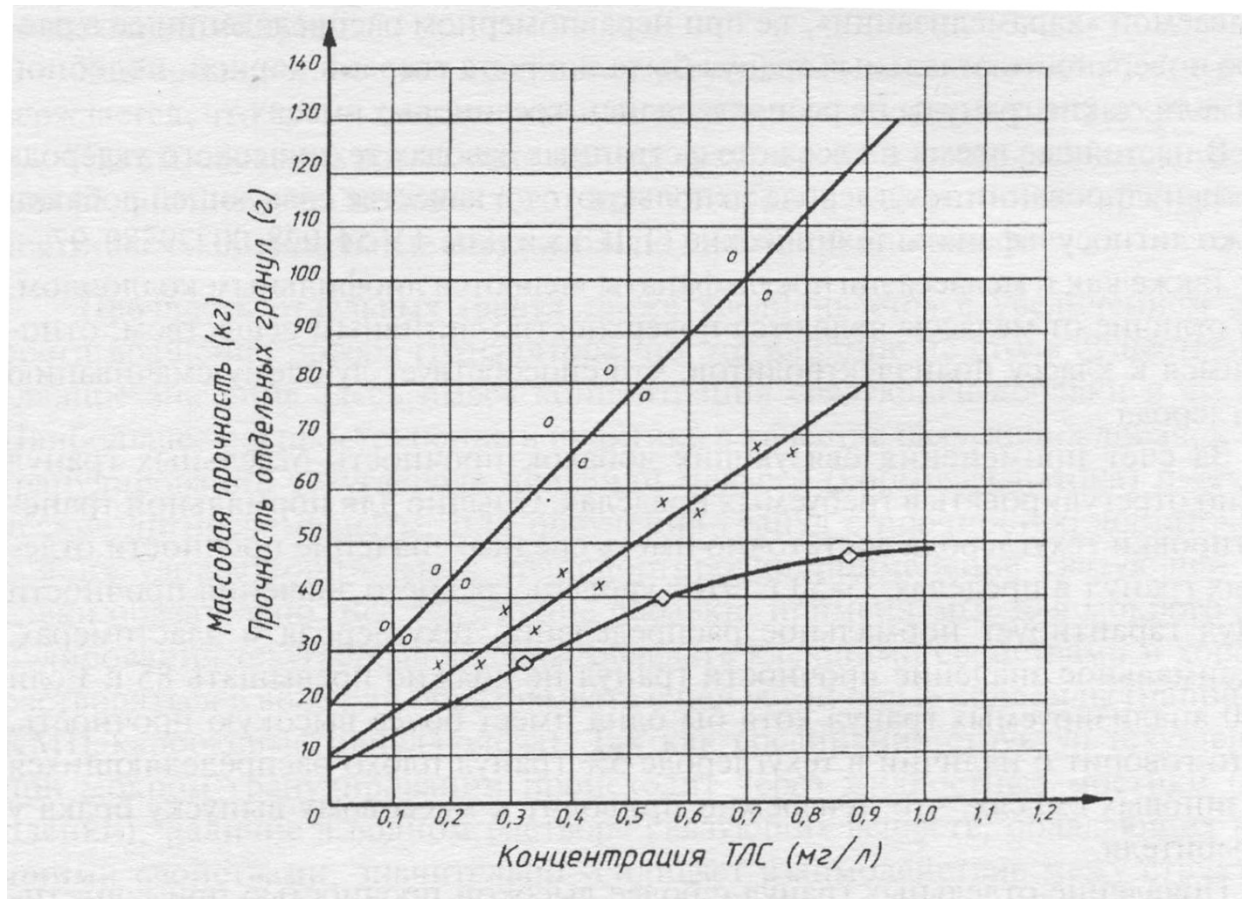


Рис. 8.6. Верхняя линия – максимальная прочность отдельных гранул. Средняя линия – средняя прочность отдельных гранул. Нижняя линия – массовая прочность гранул.

На графике видно, что прочность отдельных гранул, как средняя, так и максимальная, имеют практически линейную зависимость от концентрации связующей добавки. При

этом, при увеличении её концентрации разница между средней и максимальной прочностью непрерывно возрастает. Массовая прочность гранулированного техуглерода с увеличением концентрации связующей добавки сначала возрастает почти по линейной зависимости, а затем рост её замедляется.

Для нормальной транспортировки техуглерода, предотвращения его слеживания и комкования в бункерах и хопперах достаточно иметь значение массовой прочности техуглерода в пределах 22 – 28 кг. Дальнейшее повышение массовой прочности техуглерода нежелательно, так как это в основном осуществляется за счёт увеличения концентрации связующих добавок и, как следствие, повышения прочности отдельных гранул.

В отечественной литературе раньше массовая прочность гранул обозначалась термином «комкуемость»,

Распределение гранул по размерам и содержание мелких фракций напрямую связано с параметрами процесса гранулирования и состоянием гранулятора. Фракционный состав гранул зависит от числа оборотов гранулятора, конструкции и состояния ротора гранулятора (степени износа пальцев ротора). При увеличении числа оборотов ротора гранулятора количество «товарной фракции» (0,5 – 2,0 мм) в техуглероде увеличивается. Это касается изменения числа оборотов ротора от 330 до 370 и 500 об/мин. При износе пальцев ротора увеличивается зазор между ними и внутренней поверхностью гранулятора, что приводит к увеличению количества как крупных размером >2,5 мм, так и мелких гранул размером менее 0,125 мм. Поэтому один раз в три месяца производится замена ротора гранулятора. Этот срок межремонтного пробега ротора гранулятора определён опытным путём. Однако ротор необходимо менять в любых случаях при обнаружении постоянного ухудшения гранулометрического состава техуглерода. Зазор между стенкой гранулятора и пальцами ротора должен составлять не более 3,0 мм. Ранее в зарубежной литературе по техуглероду указывалось, что зазор между стенкой гранулятора и пальцами ротора должен составлять 1,0 – 1,5 мм [2]. В настоящее время этот зазор по разным источникам рекомендуется выдерживать от 2 до 6,4 мм, в основном от 2,0 до 5,0 мм. Меняются и теории об образовании гранул. Если раньше считалось, что гранулы образуются только на внутренней поверхности корпуса гранулятора, то сейчас допускается образование гранул и в объёме.

Тем не менее, практика показывает, что при износе пальцев качество грануляции техуглерода значительно ухудшается и ротор гранулятора нужно менять, обеспечивая зазор между пальцами и внутренней поверхностью корпуса не более 3,0 мм.

Первые (проектные) российские грануляторы имели разъёмный корпус, и после сборки корпус имел большую эллипсность и даже по проектной документации зазор между пальцами и корпусом гранулятора допускался до 13 мм. Омский ЗТУ изготавливал грануляторы собственной конструкции из стандартных труб сначала $D_n = 530$ мм, а затем $D_n = 630$ мм. Оказалось, что и стандартные трубы имеют определённую эллипсность, Поэтому

трубы для изготовления корпусов грануляторов пришлось заказывать по специальным договорам.

Распределение гранул по размерам зависит и от соотношения техуглерод:вода. Обычно это соотношение составляет для дисперсных марок техуглерода 1:1. Для среднedisперсных марок техуглерода воды требуется несколько меньше. На практике это соотношение устанавливается по нагрузке на валу гранулятора. Неправильное соотношение техуглерод:вода приводит к ухудшению фракционного состава гранулированного техуглерода и снижению выхода «товарной фракции» с размером гранул в пределах 0,5 – 2,0 мм.

Отрицательное влияние на фракционный состав гранулированного техуглерода оказывает большой возврат техуглерода из систем аспирации и доулавливания. Это обычно осколки ранее высушенных гранул различного размера, которые уже подвергались смачиванию в присутствии связующих добавок. Попадая в гранулятор, они быстрее смачиваются и являются ядрами для образования гранул крупного размера. Кроме того, значительное количество такого возврата сокращает время нахождения всей массы техуглерода в грануляторе и гранулы не успевают проходить необходимую обкатку. Проведённые ранее на заводе исследования показали, что из классификатора при определённых условиях может возвращаться до 50% техуглерода, при этом содержание гранул размером более 2,5 мм составляет от 40 до 50%.

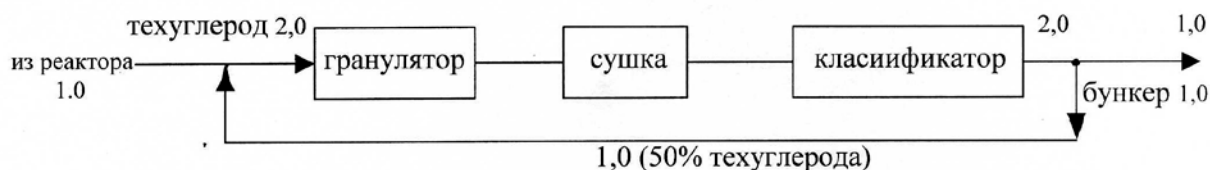
На теме возврата гранулированного техуглерода необходимо остановиться отдельно. Иногда бытует такое представление, что при возврате, например, 40% техуглерода из систем аспирации и доулавливания в гранулятор добавляется тоже 40% техуглерода. Это далеко не так. Если принять количество пылящего техуглерода, поступающего из реакторного отделения за 1, то при 40% возврата к одной части поступающего техуглерода добавиться:

$G_{\text{возвр.}} = \frac{0,4}{1-0,4} = 0,66$ частей или 66% гранулированного техуглерода, где G – доля возвращаемого техуглерода от количества исходного материала.

В случае, если из системы аспирации и доулавливания (в основном из классификатора) возвращается 50% гранулированного техуглерода, что имело место на практике, то в гранулятор будет поступать равное количество пылящего и возвратного техуглерода:

$$G_{\text{возвр.}} = \frac{0,5}{1-0,5} = 1,0$$

Это легко понять, рассмотрев следующую схему:



То есть, в данном случае за счёт возврата гранул в системе обработки находится вдвое больше техуглерода, чем поступает его из уплотнителя.

Это, разумеется, недопустимо. Нельзя неудовлетворительный гранулометрический состав техуглерода улучшать только за счёт классификации гранул.

Понятно, что большой возврат техуглерода после сушки и классификации отрицательно сказывается и на других качественных показателях гранулированного техуглерода, а также на экономических показателях процесса сушки и стабильности работы всего технологического оборудования.

8.2.4. Взаимосвязь качественных показателей пылящего и гранулированного техуглерода Наибольшее влияние на качество гранулированного техуглерода оказывает показатель «абсорбция масла» исходного техуглерода. При уменьшении этого показателя возрастает насыпная плотность гранулированного техуглерода, уменьшается средний размер гранул. Это легко объяснимо, так как при менее разветвлённой структуре техуглерода агрегаты имеют меньше пустот, они быстрее смачиваются водой и легче соединяются друг с другом, образуя плотные гранулы. Размеры самих агрегатов меньше и они легче соединяются друг с другом через жидкостные мостики или плёнки.

На рис. 8.7. показана зависимость насыпной плотности техуглерода от показателя «абсорбция масла».

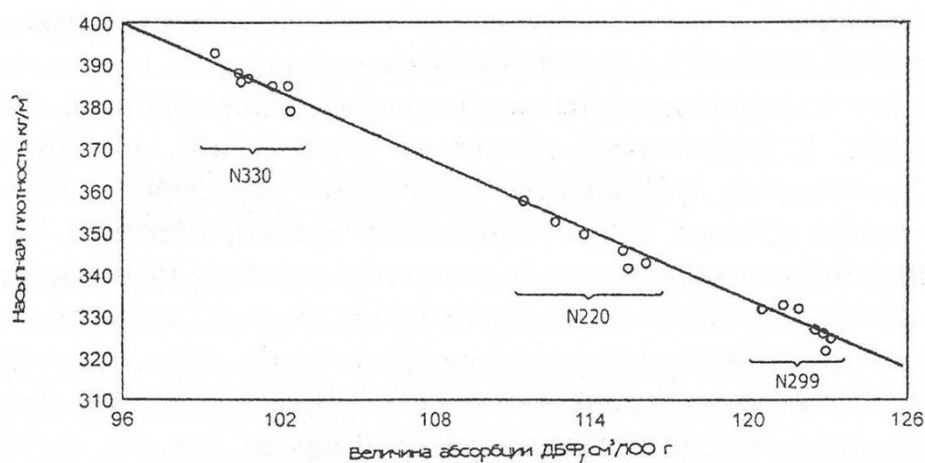


Рис. 8.7.

Размерами агрегатов объясняется и различное количество воды, необходимой для гранулирования технического углерода с различным уровнем абсорбции масла. Чем ниже этот показатель, тем меньше требуется воды для гранулирования техуглерода. По данным /60/ зависимость между количеством воды, необходимой для гранулирования техуглерода и показателем абсорбции масла (OAN) описывается следующей эмпирической формулой:

$$H_2O = 0,32 \text{ OAN} + 12,32, \text{ где}$$

H_2O – содержание воды в % от веса гранулируемого техуглерода.

Из формулы видно, что содержание воды для гранулирования техуглерода и показатель абсорбции масла имеют линейную зависимость. В производственных условиях количество воды для гранулирования техуглерода будет также зависеть также и от количества возврата гранулированного техуглерода и от того, насколько правильно задана нагрузка на вал гранулятора.

Вторым важным фактором, влияющим на качество гранул техуглерода, является содержание на поверхности пылящего техуглерода не полностью разложившихся углеводов, наличие которых значительно ухудшает смачивание техуглерода водой. На практике это имеет место при получении низкодисперсных и среднedisперсных марок техуглерода.

Оказывает влияние на процесс гранулирования техуглерода и его дисперсность (размер частиц). Чем меньше размер частиц гранулируемого техуглерода (при одинаковой абсорбции масла и идентичных условиях гранулирования), тем меньше размер образующихся гранул.

В свою очередь, в процессе гранулирования происходят изменения отдельных физико-химических показателей техуглерода.

Возрастает содержание золы за счёт солей, содержащихся в грануляционном растворе. В зависимости от состава воды и типа связующей добавки изменяется показатель «рН водной суспензии» техуглерода.

Если ранее, при низких нагрузках на сушильные барабаны была необходимость в повышении рН техуглерода, что достигалось за счёт подачи в гранулятор Na_2CO_3 , то после увеличения производительности сушильных барабанов до 80 – 85 тонн техуглерода в сутки, потребовалось снижение показателя рН техуглерода. Это достигается за счёт подачи в грануляционный раствор ортофосфорной кислоты или её производных (Авторское свидетельство СССР № 192198 – авторы Ивановский В.И., Медников М.М.). На Омском ЗТУ для снижения рН техуглерода используется двузамещённый фосфорнокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, который удобен в применении, так как имеет слабощелочную среду и не оказывает коррозионного действия на трубопроводы. В процессе сушки он разлагается сначала до однозамещённого фосфорнокислого аммония имеющего рН 4,4, а затем и до ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), что и приводит к снижению рН Техуглерода.

Особое значение имеет влияние процесса гранулирования на один из основных физико-химических показателей техуглерода – абсорбцию масла. Частицы техуглерода в агрегате прочно связаны друг с другом. Между агрегатами также имеются связи (более слабые как физические, так и химические). Наличие этих связей определяет так называемую вторичную структурность техуглерода. Показатель абсорбция масла характеризует как первичную, так и вторичную структурность техуглерода. Для определения первичной структурности техуглерода его образец предварительно подвергают четырёхкратному сжатию под определённым давлением, при этом слабые вторичные агрегаты и агломераты разрушаются. Этот метод 24М4-ОАН характеризует первичную (постоянную) структур-

ность техуглерода, которая и оказывает одно из основных влияний на свойства резиновых смесей. Присутствие же в техуглероде вторичных агрегатов и агломератов при приготовлении резиновых смесей нежелательно, поэтому в спецификациях на техуглерод нормируются обычно оба эти показателя. Чем меньше соотношение $\frac{OAN}{OAN_{упл.}}$, тем лучше ведёт себя техуглерод в резиновых смесях. Регулирование этого соотношения производится, в основном, в грануляторе. Оно снижается при увеличении числа оборотов ротора гранулятора, а также при увеличении времени нахождения техуглерода в зоне гранулирования за счёт проведения двухступенчатого гранулирования при изменении подачи воды в каждый гранулятор. /61/.

На практике, к сожалению, ещё иногда имеет место совершенно противоположный подход к этим показателям. В отдельных спецификациях показатель абсорбция масла после уплотнения отсутствует. Используя это обстоятельство общую абсорбцию масла «вытягивают» на нужный уровень посредством увеличения нагрузки гранулятора по техуглероду. Это сокращает время нахождения техуглерода в грануляторе и снижает степень разрушения вторичных агрегатов. Таким образом, показатель абсорбция масла номинально соответствует норме, хотя фактически первичные агрегаты не имеют необходимых размеров. Это, естественно, отрицательно отражается на показателях резиновых смесей. Такой подход к качеству идёт в разрез с основным положением системы качества ИСО-9001 – удовлетворение потребителя.

8.2.5. Автоматизация процесса гранулирования техуглерода

Для обеспечения стабильного качества гранулированного техуглерода необходимо выполнение следующих условий:

- Поддержание оптимального соотношения расходов пылящего техуглерода и грануляционного раствора.
- Обеспечение регулирования подачи пылящего техуглерода в гранулятор и контроля уровня техуглерода в уплотнителе.
- Поддержание концентрации связующей добавки в грануляционном растворе на требуемом уровне.

Наиболее широкое распространение, как на отечественных, так и на зарубежных заводах получила система автоматического регулирования соотношения грануляционного раствора и пылящего техуглерода, основанная на стабилизации мощности, потребляемой электродвигателем ротора гранулятора и расходом грануляционного раствора (воды). *Установлена чёткая зависимость между потребляемой мощностью гранулятора и соотношением техуглерод:вода.*

При вращении ротора пастообразная смесь техуглерода с водой и образующиеся гранулы создают определённое сопротивление пальцам ротора, что и фиксируется нагрузкой на электродвигателе гранулятора. Это сопротивление, а, следовательно, и нагрузка, зави-

сят от реологических (вязкостно-упругих) свойств смеси техуглерод-вода. Оптимальная нагрузка на валу гранулятора выбирается из условий, обеспечивающих наилучший гранулометрический состав сгранулированного техуглерода. Для различных марок техуглерода это достигается при различной влажности техуглерода после гранулятора, обычно от 40 до 52%. Для автоматического поддержания необходимой влажности гранул техуглерода и используется зависимость мощности (силы тока одной из фаз) на валу гранулятора от соотношения техуглерод:вода. Для этого задаётся определённая нагрузка (сила тока) на валу гранулятора и при её изменении (изменении количества подаваемого техуглерода) изменяется расход воды и нагрузка на валу гранулятора восстанавливается.

Однако при значительных и частых изменениях поступающего техуглерода в гранулятор необходимое качество гранул получить не удаётся, так как любая система регулирования имеет запаздывание и не может своевременно отреагировать на частые изменения подачи техуглерода в гранулятор. На практике это выражается в значительных колебаниях нагрузки (силы тока) электродвигателя гранулятора.

Поэтому при данной системе регулирования очень важно обеспечить равномерную подачу техуглерода в гранулятор. Для этого необходимо поддерживать в уплотнителе определённый слой пылящего техуглерода. Уровень поддерживается за счёт изменения количества подаваемого техуглерода в гранулятор посредством изменения числа оборотов шлюзового питателя с помощью частотно-регулируемого привода.

При увеличении уровня техуглерода в уплотнителе до определённого предела (что связано с увеличением количества поступающего в него техуглерода), частотно-регулируемый привод увеличивает число оборотов шлюзового питателя таким образом, что количество подаваемого в гранулятор техуглерода сравняется с количеством техуглерода, поступающего в уплотнитель.

При увеличении количества техуглерода, подаваемого в гранулятор, автоматически изменится расход воды в гранулятор и соотношение техуглерод:вода восстановится на заданном уровне. При уменьшении поступления техуглерода в уплотнитель соответственно уменьшится подача техуглерода в гранулятор, и уменьшится расход воды.

Здесь следует отметить, что при нормальном ведении технологического процесса уровень техуглерода в уплотнителе практически не меняется и техуглерод поступает в гранулятор равномерно. При отсутствии слоя техуглерода в уплотнителе поступление техуглерода в гранулятор происходит крайне неравномерно из-за неравномерной его выгрузки из фильтров улавливания, доулавливания и аспирации. Частотный привод не будет выполнять своей функции до тех пор, пока в уплотнителе не создастся определённый уровень техуглерода. Таким образом, уплотнитель (УС-40, ЦУС-40) выполняет функцию уравнивающего бункера (демпфера), практически это главная функция этого аппарата.

Особенно тяжёлые последствия для потребителя происходят при наличии в техуглероде прочных гранул, фактически это посторонние включения размером до 3,0мм. Поэтому для обеспечения равномерной концентрации связующей добавки в водном растворе в системе подачи грануляционного раствора в гранулятор должны применяться смесители связующей добавки с водой. К тяжелейшим технологическим авариям приводят ситуации, когда при закрытой воде в гранулятор продолжает работать насос-дозатор. Минимальное давление на насосе-дозаторе 40кг/см^2 , а максимальное давление в трубопроводе воды – 27кг/см^2 . Связующая добавка в этом случае заполняет трубопровод, в нём образуется концентрированный водный раствор технических лигносульфонатов. При пуске гранулятора образуются сверхпрочные гранулы, что приводит в конечном итоге к массовому выпуску бракованных резин. При остановке гранулятора нужно, прежде всего, убедиться, что насос-дозатор остановлен. Кроме того должна иметься блокировка, останавливающая автоматически насос-дозатор при прекращении подачи воды в гранулятор.

9. Сушка технического углерода

9.1. Общие сведения о процессе сушки

Гранулирование техуглерода мокрым способом обуславливает необходимость применения процесса сушки техуглерода. Техуглерод должен быть высушен до конечной влажности не более 0,9%, что связано с требованиями потребителей техуглерода.

Сушка – это процесс удаления влаги из твёрдого материала путём испарения содержащейся в нём жидкости за счёт подведения к материалу тепла.

Сушка термический процесс, требующий значительных затрат тепла. На сушку различных материалов расходуется 12% топлива, используемого в отечественной промышленности. Для сушки техуглерода используется в настоящее время до 30% природного газа, потребляемого на российских заводах техуглерода. От того, насколько правильно организован процесс сушки, в значительной мере зависит и качество готовой продукции.

Таким образом, сушка является одной из важнейших технологических операций, влияющих как на качество техуглерода, так и на технико-экономические показатели техуглерода в целом.

Для понимания процессов, происходящих при удалении влаги из гранулированного техуглерода, необходимо иметь представление об основных положениях теории сушки.

9.2. Основы теории сушки

9.2.1. Формы связи влаги с материалом

Форма связи влаги с материалом существенно влияет на процесс удаления влаги.

По общепринятой классификации различают три формы связи влаги с материалом:

- Химическая связь – связь в строго определённых количественных соотношениях как, например, в кристаллогидратах ($\text{CuSO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ и др.) Химически связанная вода участвует в строении кристаллической решётки вещества, при удалении химически связанной воды термическим путём материал разрушается. Задачей же сушки является удаление влаги из материала с сохранением всех его ценных физико-химических свойств. Поэтому в технологии сушки химически связанная вода не рассматривается.

- Физико-химическая связь – адсорбционно и осмотически связанная влага.

- Физико-механическая связь – поверхностная и капиллярная влага. Капиллярная влага занимает капилляры и открытые поры твёрдых тел.

Наиболее легко удаляется поверхностная влага, затем капиллярная влага. Труднее всего удаляется при сушке адсорбционно связанная влага /62/, /65/.

Во влажных гранулах техуглерода преобладает капиллярно связанная влага при наличии также поверхностной влаги (особенно при переувлажнении техуглерода). Техуглерод относят к капиллярно-пористым материалам. Отдельно следует сказать об абсорбционно-связанной влаге, которая в определённых количествах всегда находится в техуглероде и связана с материалом молекулярными силами. Это так называемая гигроскопическая влага, которую высушенный материал поглощает из воздуха. Для различных марок техуглерода гигроскопическая влажность различна. Чем выше удельная адсорбционная поверхность техуглерода и чем больше на его поверхности различных функциональных групп, тем выше способность техуглерода сорбировать влагу из воздуха и тем выше его гигроскопическая влажность. Обычно гигроскопическую влажность определяют при 100% относительной влажности воздуха. Для её определения в эксикатор, на дне которого находится вода, помещают открытый бюкс с высушенным техуглеродом и выдерживают его до постоянного веса (обычно 24 – 48 часов). Гигроскопическая влажность различных марок техуглерода приведена в таблице 9.1.

Гигроскопическая влажность техуглерода
(усредненные данные лаборатории контроля качества ОЗТУ)

Марка техуглерода	Массовая доля потерь при 125°C, %	Гигроскопическая влажность при 100% влажности воздуха, %
N234	0,19	5,57
N220	0,17	4,36
N326	0,19	2,8
N330	0,23	2,8
N550	0,26	1,77
N660	0,25	1,77
N650	0,30	1,57
Электропроводный техуглерод УМ-85	0,30	15,6

Табл. 9.1.

Гигроскопическая влажность техуглерода серии 500 находится в пределах 1,5-1,8%, гигроскопическая влажность техуглерода N234 превышает 5%, а электропроводного техуглерода достигает 12% и более. Это необходимо учитывать при хранении высушенного техуглерода.

В литературе по теории сушки не рекомендуется сушить материал ниже его гигроскопической влажности /62/, /63/. Это мотивируется тем, что при хранении материала его влажность возрастёт до гигроскопической, а затраты тепла на удаление части гигроскопической влаги составляют существенную величину. При сушке техуглерода его конечное влагосодержание, значительно ниже гигроскопической влажности. Техуглерод должен быть высушен с гарантией, так как содержание влаги более 1% может привести к выпуску бракованных резин (появление пузырей при их изготовлении).

Упакованный в полиэтиленовые мешки или биг-беги техуглерод не поглощает влагу из окружающего воздуха. При транспортировке в хопперах влажность техуглерода возрастает только в самом поверхностном слое и то в незначительных количествах. Это объясняется тем, что влага может поглощаться только из того объёма воздуха, который находится в хоппере, так как люки хопперов имеют эластичные уплотнения из специальной резины и обеспечивают достаточную герметичность хоппера.

Тем не менее, полностью гарантировать отсутствие проникновения влажного наружного воздуха в хоппер нельзя, поэтому при длительном хранении техуглерод перед отгрузкой необходимо проверять на содержание влаги, особенно это относится к маркам техуглерода N121, N234, N220.

Кинетика сушки

Под кинетикой сушки понимают зависимость скорости сушки от времени и зависимость влагосодержания материала от времени сушки. Экспериментально установлены следующие закономерности процесса сушки /63/, /65/:

- Скорость сушки характеризуется двумя периодами. В первом периоде, когда удаляется главным образом поверхностная влага, скорость постоянна и максимальна; во втором периоде, когда удаляется влага, перемещающаяся из внутренних слоёв за счёт диффузии, скорость убывает по мере высушивания материала.
- Температура материала в первый период сушки постоянна, так как всё тепло расходуется только на испарение влаги. Во втором периоде температура материала постоянно возрастает и под конец сушки может приблизиться к температуре теплоносителя.

В первом периоде скорость сушки постоянна, так как она обуславливается только испарением влаги с поверхности материала. В этот период скорость перемещения влаги из внутренних слоёв гранул выше, чем скорость испарения влаги с её поверхности. Скорость сушки в первом периоде не зависит ни от влажности материала, ни от его размеров, а

только от температуры и скорости теплоносителя. То есть чем выше температура газов и чем больше их объём, тем выше скорость сушки в первом периоде.

Во втором периоде сушки, когда значительная часть влаги удалена из материала, скорость сушки зависит не только от температуры и скорости теплоносителя, но и от скорости поступления влаги из внутренних слоёв материала на его поверхность. Во втором периоде лимитирующим фактором является скорость диффузии влаги на поверхность материала, что связано с размерами материала и с формой связи влаги с материалом.

Графически зависимость скорости сушки от времени называется **кривой скорости сушки**, а зависимость содержания влаги в материале от времени – **кривой сушки**. Для большинства материалов характерны зависимости содержания влаги в материале и его температуры от времени сушки, показанные на рис. 9.1.



Рис. 9.1

Сначала проходит прогрев материала (кривая 3) до температуры, при которой начинается испарение влаги (так называемая температура мокрого термометра). Температура материала остаётся постоянной на протяжении всего первого периода сушки (прямая 4). Затем во втором периоде сушки, когда лимитирующим фактором становится скорость поступления влаги из внутренних слоёв материала, температура его непрерывно повышается до достижения материалом конечной влажности, причём на поверхности материала (кривая 5) она растёт быстрее, чем в центре гранул (кривая 6). В конце процесса сушки температура материала на поверхности и в центре практически сравнивается.

Содержание влаги в материале в период его прогрева не меняется. Затем при достижении температуры мокрого термометра влага начинает испаряться и содержание её в материале убывает по прямой 1 (период постоянной скорости сушки). Затем содержание влаги убывает по кривой 2, характеризующей период падающей скорости сушки.

Точка С перехода от прямой к кривой находится на границе между первым и вторым периодом сушки и влажность материала в этой точке называется **критической влажностью ($U_{кр}$)**. Процесс сушки заканчивается, когда содержание влаги в материале достигнет заданной конечной влажности (U_2). При сушке гранул техуглерода критическая влажность по разным данным находится в пределах от 5 до 17%.

Следует иметь в виду, что критическая влажность не является константой для материала. Она зависит от плотности гранул, размеров гранул, и режима сушки – температуры и скорости теплоносителя.

На рис. 9.2. показано изменение влажности техуглерода по длине сушильного барабана МАС-1200, применяемого ранее на Омском ЗТУ.

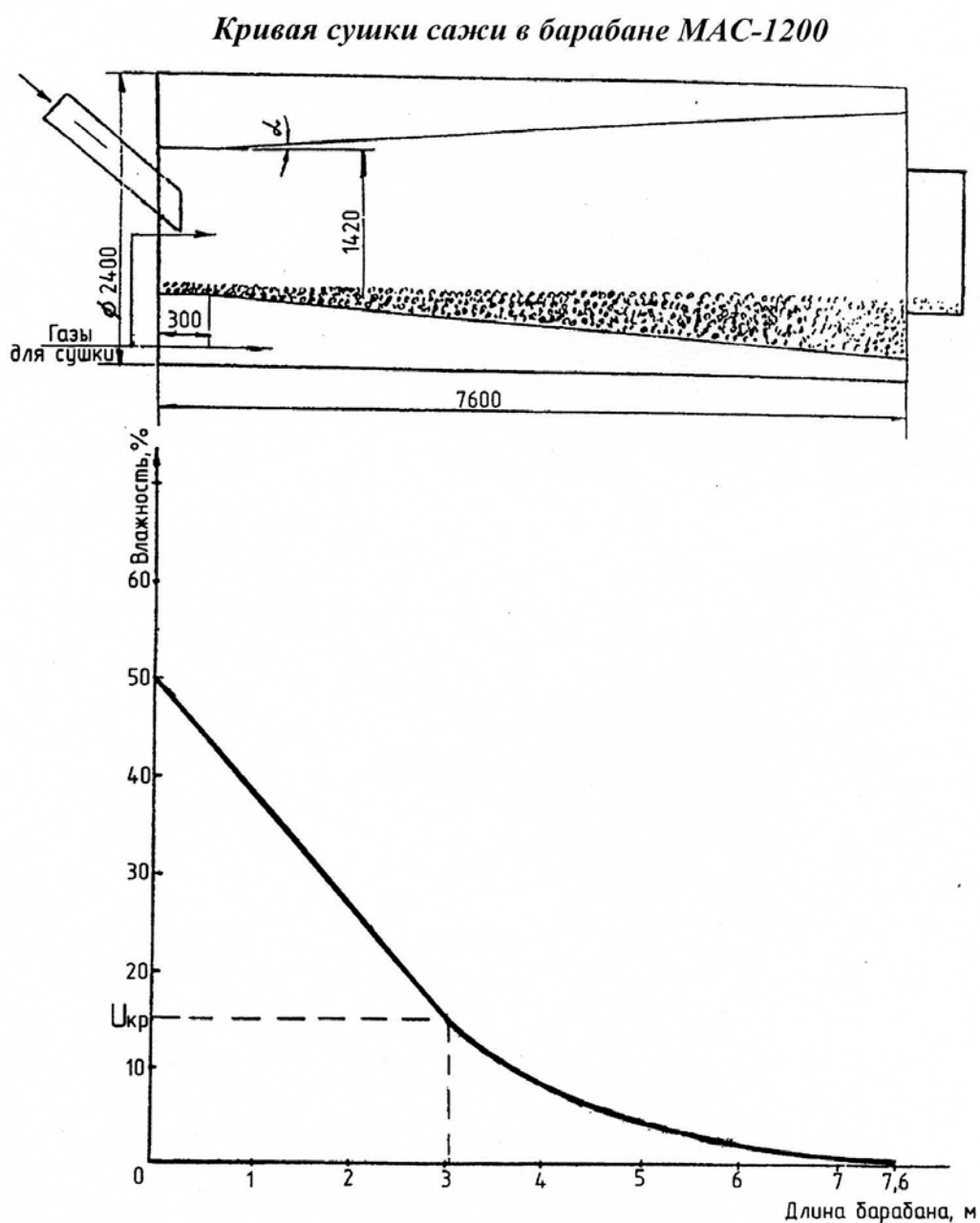


Рис. 9.2.

Скорость испарения воды с поверхности материала (кг/м³час) может быть рассчитана по уравнению /63/: $G = 0,04075 w^{0.8} (p_{\text{нас}} - p_{\text{п}})$, кг/м²час, где

w – скорость теплоносителя над материалом, м/сек;

$p_{\text{нас}}$ – давление водяного пара над материалом, мм рт.ст.

$p_{\text{п}}$ – давление водяного пара в проходящем над материалом теплоносителе, мм.рт.ст.

Из этой формулы видно, что количество удаляемой воды с поверхности материала в единицу времени увеличивается при увеличении расхода сушильного агента и повышения его температуры, так как при повышении температуры парциальное давление водяных паров в газах, используемых для сушки, снижается. Это уравнение не только устанавливает общие закономерности, но и используется при практических расчётах процессов сушки.

9.3. Материальный баланс процесса сушки

Материальным балансом процесса сушки называют уравнение, выражающее закон сохранения массы материалов, участвующих в процессе сушки.

Обозначим:

G_1 – масса влажного материала, поступающего на сушку.

G_2 – масса высушенного материала.

U_1 – начальное влагосодержание материала, %масс.

U_2 – конечное влагосодержание материала, %масс.

W – количество испарённой влаги.

Так как масса абсолютно сухого продукта (G_c) в процессе сушки не изменяется, она будет составлять:

$$G_c = G_1 \times \frac{100 - U_1}{100} = G_2 \times \frac{100 - U_2}{100} \quad \text{Из этого равенства следует } G_2 = G_1 \times \frac{100 - U_1}{100 - U_2}$$

Количество испарённой влаги составит $W = G_1 - G_2 = G_1 - G_1 \times \frac{100 - U_1}{100 - U_2} = G_1 \frac{U_1 - U_2}{100 - U_2}$ или

$$W = G_2 \times \frac{U_1 - U_2}{100 - U_1}$$

Это основное уравнение материального баланса процесса сушки, используемое во всех расчётах сушильных установок.

8.4. Баланс тепла сушильных установок

Тепло, вносимое сушильным агентом:

$$Q_{\text{прих}} = C_t L t_1, \text{ где}$$

C_t – теплоёмкость газов, кДж/(нм³·°C).

L – расход газов, нм³/час.

t_1 – начальная температура газов, поступающих в сушильную установку.

Тепло, расходуемое в процессе сушки, складывается из расхода тепла на испарение влаги и расхода тепла на нагрев материала

Расход тепла на испарение влаги равен /65/:

$$W(I_n - I_{\text{ж}}), \text{ где}$$

$I_{\text{ж}}$ – теплосодержание жидкости при начальной температуре материала, кДж/кг;

W – количество испарённой влаги, кг;

I_n – теплосодержание перегретого пара при температуре уходящих из сушилки газов, кДж/кг.

$$Q_{\text{исп.}} = W \times (2501 + 1,903t_2 - q_1), \text{ где}$$

t_2 – температура газов, выходящих из сушилки.

q_1 – начальная температура материала.

2501 – теплота испарения воды, кДж/кг.

1,903 – теплоёмкость пара кДж/кг.

Расход тепла на нагрев материала:

$$Q_m = G_2 C_m (q_2 - q_1), \text{ где}$$

G_2 – производительность сушилки по высушенному материалу, кг/час;

C_m – теплоёмкость высушенного материала, кДж/кг·°C.

q_1 – начальная температура материала.

q_2 – конечная температура высушенного материала.

Общее количество тепла, расходуемое на процесс сушки в сушильном барабане с наружным обогревом, выразится формулой:

$$Q_{\text{общ}} = W (2501 + 1,903t_2 - q_1) + G_2 C_m (q_2 - q_1) + Q_{\text{отх.газов}} + Q_{\text{обогрева. кам.}} + Q_{\text{пот}}, \text{ где}$$

$Q_{\text{отх. газов.}}$ — количество тепла парогазовой смеси, удаляемой из сушильного барабана;

$Q_{\text{обогрева. кам.}}$ — количество тепла газов, удаляемых через дымовую трубу камеры обогрева;

$Q_{\text{пот.}}$ — потери тепла в окружающую среду.

Количество влажных газов, выходящих из сушильного барабана, составит:

$V_g = L + V_p$, где V_p — Объём водяных паров, удалённых с поверхности материала.

$V_p = \frac{W}{\rho_p} = \frac{W}{0,805}$, где W — количество испарённой влаги, 0,805 — плотность паров воды.

Для определения расхода топливных газов на сушку влажного техуглерода необходимо знать теплоту сгорания газов (теплосодержание топливной смеси) и затем $Q_{\text{общ.}}$ разделить на теплосодержание топливного газа. Это подробно объяснено в приведённом далее расчёте процесса сушки техуглерода в барабане БСК-40.

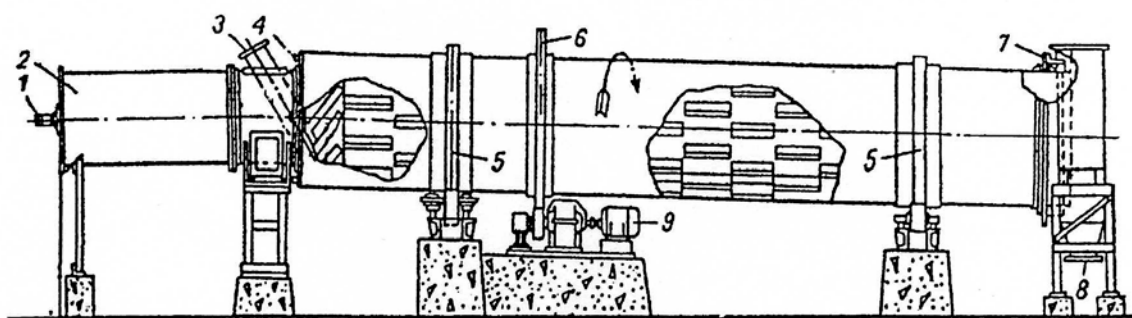
9.5. Сушильные установки для сушки технического углерода

Длительное время процесс сушки представлял серьёзную проблему для промышленности технического углерода. Здесь кратко рассмотрены этапы совершенствования процесса сушки техуглерода в отрасли. Рассматривать процесс в ретроспективе рекомендует и система качества ИСО-9001.

Первоначально при внедрении процесса мокрого гранулирования техуглерода для его сушки использовались сушильные барабаны МАС-1200. Впервые такой барабан был применён на Омском ЗТУ. Проектный барабан имел усложнённую конструкцию, предусматривающую подачу части газов под слой материала и части газов над слоем материала.

Схема подачи техуглерода в барабан показана на рис. 9.2. В связи с тем, что производительность аппарата была низкой, а регулирование параметров процесса сушки было сложным, что приводило к частому выпуску влажного техуглерода, барабан был заводом модернизирован. Вместо жалюзей была смонтирована лопастная насадка с высотой лопастей 400мм, а в конце барабана установлена диафрагма высотой 300мм. В результате увеличился объём активной части барабана и степень заполнения барабана высушиваемым продуктом. Производительность барабана была увеличена до 1400 кг/час. В качестве топлива использовались отходящие газы производства. В качестве вспомогательного топлива, которое использовалось только при разогреве топки и в качестве «подсветки» – дизельное топливо или термогазойль. Реконструированный барабан принял вид обычного, наиболее распространённого в промышленности сушильного барабана.(рис. 9.3.).

Прямоточная вращающаяся сушилка с прямым нагревом



1-горелка; 2-топка; 3-загрузочный желоб; 4-уплотнение на входе; 5-бандажки; 6-зубчатый венец; 7-уплотнение на выходе; 8-разгрузочное отверстие; 9-электродвигатель.

Рис. 9.3.

Реконструированные сушильные барабаны МАС-1200 с использованием в качестве топлива отходящих газов производства эксплуатировались более 10-ти лет и были демонтированы только во время реконструкции производства.

При реконструкции технологических потоков для сушки техуглерода были применены более производительные сушильные барабаны БСК-40 с камерами наружного обогрева. Подробно сушка техуглерода в этих барабанах будет рассмотрена отдельно.

Для повышения производительности и эффективности сушильных установок на некоторых заводах техуглерода применялись способы сушки гранулированного техуглерода в трубе-сушилке и сушилке кипящего слоя. Об этих способах сушки техуглерода дана подробная информация в источнике /17/. Добавить можно только в очередной раз, что нельзя улучшать технико-экономические показатели за счёт ухудшения качества продукции. В настоящее время эти способы сушки в промышленности техуглерода не применяются. Оба завода, использующие эти способы сушки, обанкротились и, прежде всего, из-за низкого качества грануляции техуглерода, что привело к значительному уменьшению спроса на продукцию.

В настоящее время практически на всех отечественных и зарубежных заводах влажный гранулированный техуглерод сушат в сушильных барабанах с наружным обогревом. Такие барабаны были установлены на Омском ЗТУ при реконструкции цеха по производству техуглерода ПМ-50 (514). В таком барабане сушка осуществляется как за счёт конвекции (непосредственного соприкосновения горячих газов и влажного техуглерода), так и за счёт передачи тепла от горячих газов через стенку барабана (контактный или кондуктивный способ сушки). При этом подвод газов в полость барабана осуществлялся по противоточной схеме (рис. 9.4.).

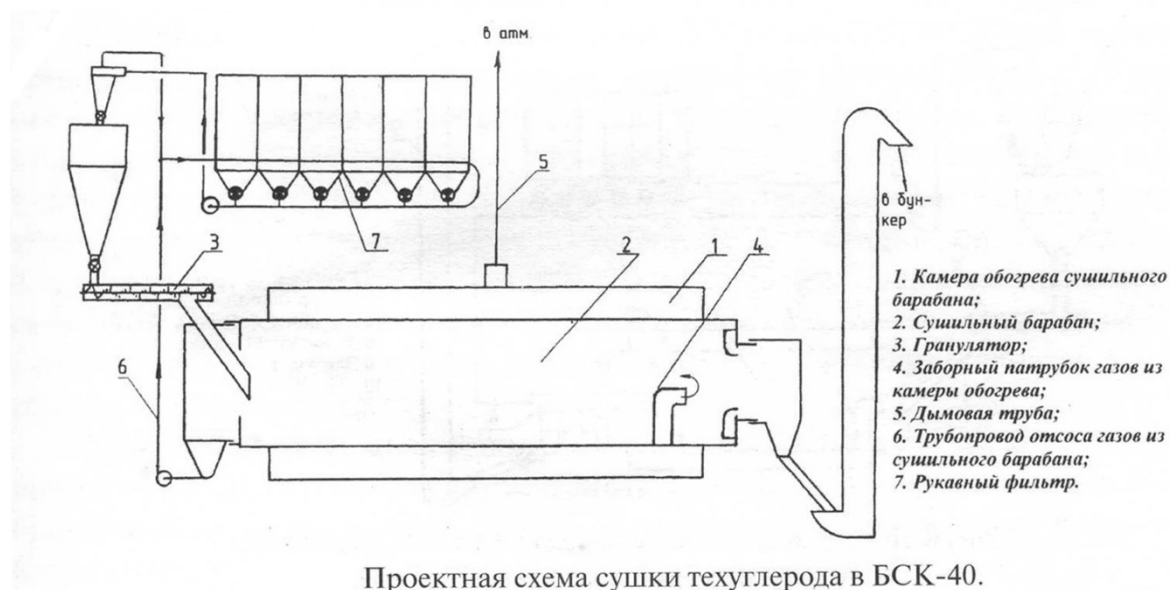


Рис. 9.4.

Такие же барабаны использовались и на зарубежных заводах. Конструкция барабана показана на рис 9.5.

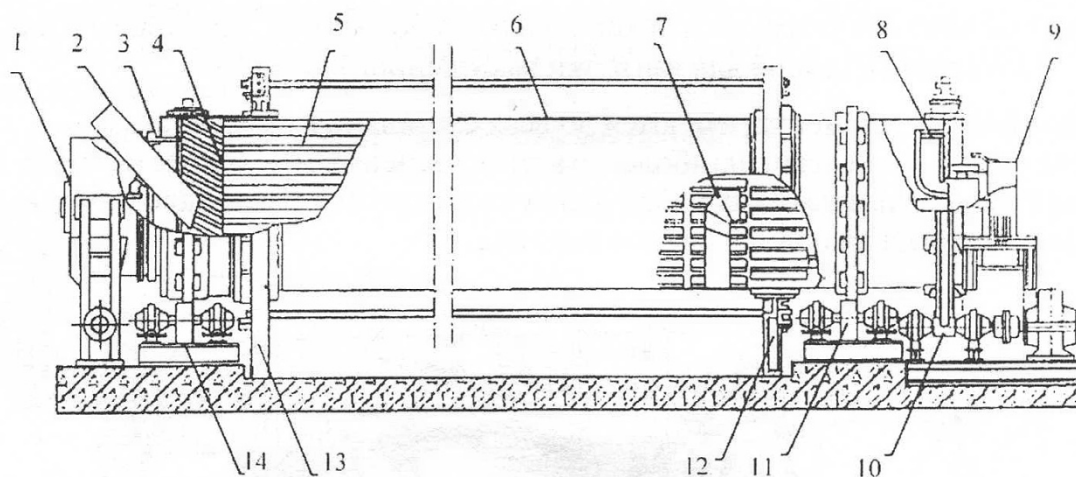


Рис. 9.5. Сушильный барабан БСК-40 (проектный).

1 – загрузочная коробка барабана; 2 – загрузочный патрубок; 3 – уплотнение; 4 – винтовая насадка; 5 – лопасти; 6 – корпус барабана; 7 – патрубок забора горячих газов из камеры обогрева; 8 – выгрузочные ковши; 9 – разгрузочная коробка; 10 – группа моторно-редукторная; 11 – станция опорно-упорная; 12 – плита фронтальная задняя; 13 – плита фронтальная передняя; 14 – опорная станция.

В процессе эксплуатации барабана с использованием этого способа сушки происходили массовые загорания техуглерода.

Выгружаемый техуглерод имел высокую температуру, так как не удавалось стабилизировать температуру техуглерода на выходе из барабана. На заводских путях скапливались целые составы хопперов с температурой находящегося в них техугле-

рода более 100°C ., не редко техуглерод в таких хопперах загорался, и его приходилось перегружать или утилизировать.

В 1976 году по рационализаторскому предложению специалистов Омского ЗТУ конструкция была изменена. Процесс сушки был организован по прямоточной схеме, как показано на рис. 9.6.

Помимо изменения способа сушки техуглерода были внесены изменения и в саму конструкцию сушильного барабана. Для увеличения времени нахождения техуглерода в зоне сушки в барабане была установлена диафрагма $h=250\text{мм}$ с зубцами для предотвращения попадания в готовую продукцию не полностью высушенных комков техуглерода (что ранее часто происходило).

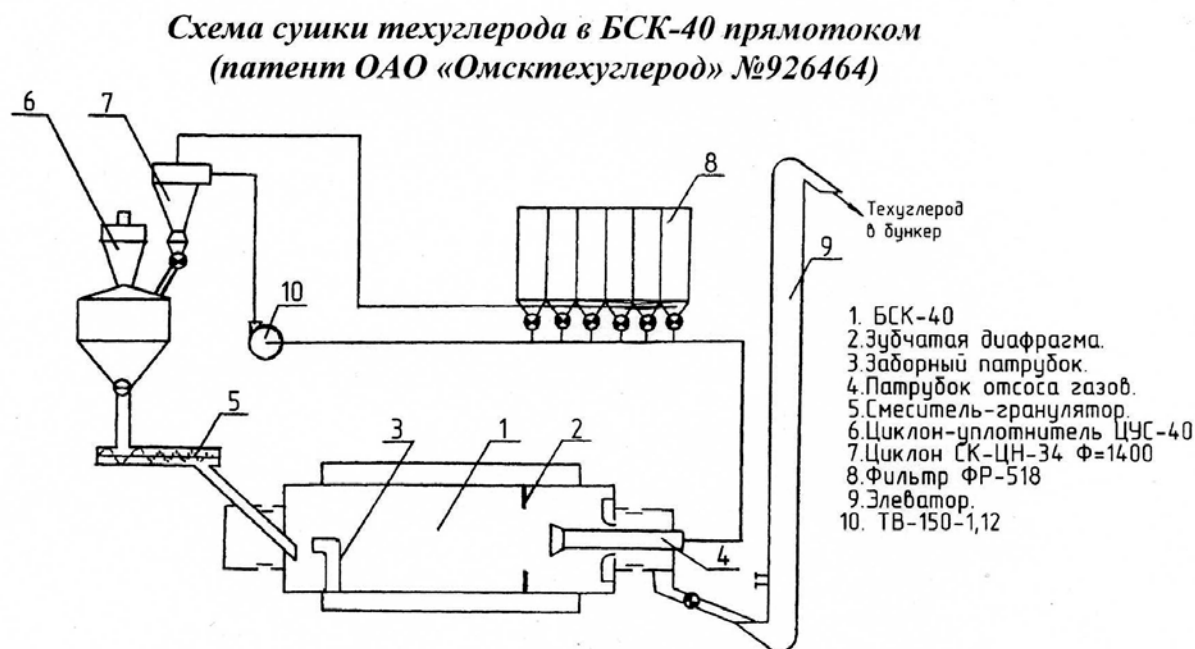


Рис. 9.6.

Впоследствии рационализаторское предложение было переоформлено в изобретение и патент /66/. Была изменена и схема отсоса газов из сушильного барабана, так как проектная система (Рис 9.4.) работала неудовлетворительно. Данный опыт был распространён на все заводы отрасли. В настоящее время сушка техуглерода этим способом осуществляется на всех отечественных заводах отрасли. До сих пор на ОЗТУ используется и схема эвакуации (отсоса) газов из сушильного барабана.

Внедрение данного изобретения позволило увеличить производительность барабана в 1,5 – 2,0 раза, устранить случаи загорания и перегрева техуглерода, так как при такой организации подачи газов в барабан исключен контакт сухого материала с горячими газами. Подача газов в зону загрузки влажного техуглерода позволила повысить температуру газов, поступающих в сушильный барабан, что обеспечило повышение средней разницы температур высушиваемого материала и теплоноси-

теля (повышение потенциала сушки) и, как следствие, увеличение производительности барабана. При использовании схемы сушки техуглерода прямотоком легко осуществляется автоматическое регулирование конечной температуры техуглерода, так как между температурой техуглерода на выходе из БСК-40 и температурой газов, удаляемых из сушильного барабана, имеется корреляционная зависимость. Внедрение данной схемы сушки позволило также стабилизировать работу фильтра доулавливания.

При сушке противотоком температура газов, отсасываемых из сушильного барабана, понижалась до 110 и даже до 80⁰С., что приводило к конденсации влаги в рукавах фильтра ФР-518 и выходу их из строя. При прямоточной схеме температура отсасываемых газов из БСК-40 составляет 180 – 230⁰С., что обеспечивает нормальные условия эксплуатации рукавного фильтра. За счёт нормализации работы рукавного фильтра, а также за счёт изменения схемы очистки газов, эвакуируемых из сушильного барабана, удалось существенно увеличить количество газов проходящих через полость сушильного барабана, что значительно увеличило конвективную составляющую процесса сушки техуглерода.

Внедрение этой разработки Омского ЗТУ позволило в 1,5 – 2,0 раза повысить производительность технологических потоков на заводах отрасли. Следует отметить, что указанное изобретение является новым только для сушки конкретного материала – техуглерода (как в отечественной, так и в зарубежной промышленности). В этой разработке использованы теоретические и практические данные о процессах сушки различных материалов. Так, известно, что термочувствительные материалы следует сушить только по прямоточной схеме /64/, /65/, а техуглерод следует относить именно к таким материалам из-за склонности к загоранию. Известно положительное влияние наличия слоя материала в барабане и.т.д. Одним словом, для совершенствования технологических процессов требуются определённые теоретические знания.

В дальнейшем специалистами завода был разработан и внедрён на одном потоке процесс, который предусматривал в одном барабане сушку техуглерода противотоком до влажности 10 – 15%, и прямотоком до конечной влажности. (**патент ОАО «Омсктехуглерод» № 1175233**). Данную систему использовали только на одном потоке, так как, действующая длительное время схема сушки техуглерода проще. Тем не менее, следует отметить, что на момент получения патента это изобретение являлось новым не только для процессов сушки техуглерода, но и для процессов сушки других материалов в барабане с наружным обогревом. Необходимо отметить, что эта система позволяет увеличить производительность сушильного барабана за счёт увеличения объёма газов, подаваемых в сушильный барабан.

Следует кратко остановиться на технико-экономических показателях различных процессов сушки техуглерода. Такая работа была проведена ВНИИТУ в конце 70-х годов, хотя было ясно, что из всех проверенных процессов применять можно только сушку в сушильном барабане БСК-40 по прямоточной схеме. Обследование различных процессов сушки техуглерода показало, что по производительности процесс

сушки в сушильном барабане прямотоком значительно превосходит процесс сушки в трубе-сушилке и не уступает процессу сушки в установке кипящего слоя.

Необходимо отметить, что в настоящее время после разработки высокопроизводительных барабанов ни один из применяемых ранее процессов сушки техуглерода не может сравниться по производительности с сушкой техуглерода в барабанах с наружным обогревом.

Однако с точки зрения расхода топлива на 1 кг удаляемой влаги сушка техуглерода в барабане с наружным обогревом является недостаточно эффективным процессом и требовалось принятие дополнительных мер для сокращения расхода топлива.

Основным способом повышения эффективности процесса сушки техуглерода в прямоточном барабане с наружным обогревом является использование отходящих газов производства в процессе сушки техуглерода вместо природного газа. На рис. 9.7. показана схема сушки техуглерода с применением отходящих газов производства техуглерода, применяемая на Омском заводе технического углерода/14/.

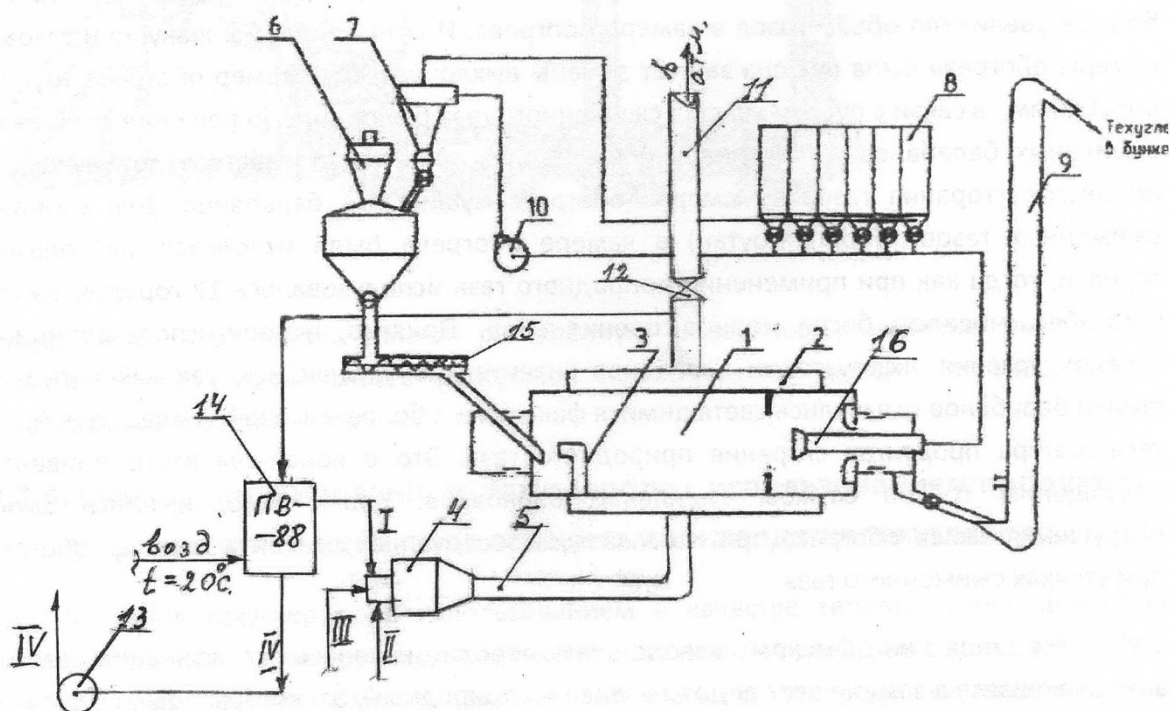


Рис. 9.7. Схема сушки техуглерода с использованием в качестве топлива отходящих газов производства техуглерода.

1 – сушильный барабан БСК-40; 2 – камера обогрева барабана; 3 – заборный патрубок; 4 – топка сушильного барабана; 5 – боров топки; 6 – циклон-уплотнитель; 7 – циклон доулавливания; 8 – фильтр доулавливания; 9 – Элеватор; 10 – турбовоздуходувка отсоса газов из сушильного барабана; 11 – выхлопная труба камеры обогрева; 12 – дроссель; 13 – турбовоздуходувка эвакуации газов из дымовой трубы; 14 – воздухоподогреватель; 15 – гранулятор; 16 – патрубок отсоса газов из сушильного барабана; I – трубопровод подачи воздуха в горелку топки; II – трубопровод подвода

отходящих газов; III – подвод природного газа; IV – отработанные газы из камеры обогрева.

На рис. 9.7. показана схема сушки техуглерода продуктами сгорания отходящих газов, образующихся при производстве техуглерода. Отходящие газы с температурой $190 - 220^{\circ}\text{C}$. по трубопроводу II подаются в горелку топки сушильного барабана 4, туда же по трубопроводу I подаётся воздух, нагретый в воздухоподогревателе 14 до $350 - 400^{\circ}\text{C}$., по трубопроводу III к горелке подводится природный газ. При обычном режиме сжигания отходящих газов природный газ может подаваться в небольших количествах для стабилизации процесса горения отходящих газов, а также для повышения температуры газов, поступающих в камеру обогрева сушильного барабана. Используется природный газ также при розжиге горелки и при разогреве топки.

В топке происходит полное сгорание отходящих газов, и продукты их сгорания с температурой $1100 - 1300^{\circ}\text{C}$. по борову 5 поступают в камеру обогрева сушильного барабана. Часть газов из камеры обогрева по заборному патрубку 3 поступает в сушильный барабан для удаления водяных паров, образующихся при сушке техуглерода, другая часть газов используется для наружного обогрева барабана (передачи тепла от горячих газов влажному техуглероду через стенку барабана). Газы с водяными парами из полости барабана через патрубок 16 турбовоздуходувкой 10 направляются в систему доулавливания. Отработанные газы из камеры обогрева с температурой $500 - 550^{\circ}\text{C}$. поступают в дымовую трубу 11 и далее, пройдя воздухоподогреватель 14, поступают во всасывающий трубопровод турбовоздуходувки 13. В межтрубное пространство воздухоподогревателя 14 подаётся воздух, который за счёт тепла газов, проходящих по трубам воздухоподогревателя, нагревается до $330 - 450^{\circ}\text{C}$. и по трубопроводу I поступает в горелку топки 4. Отработанные газы из воздухоподогревателя 14 с температурой 300°C . поступают во всасывающий трубопровод турбовоздуходувки 13 и далее по трубопроводу IV направляются в рубашки обогрева гранулятора, бункеров уплотнителя и циклонов, шлюзовых питателей, течек и т.д. Обогрев поверхностей технологического оборудования производится для предотвращения налипания техуглерода на внутренние поверхности аппаратов. Избыточная часть газов через дроссель 12 и дымовую трубу сбрасывается в атмосферу.

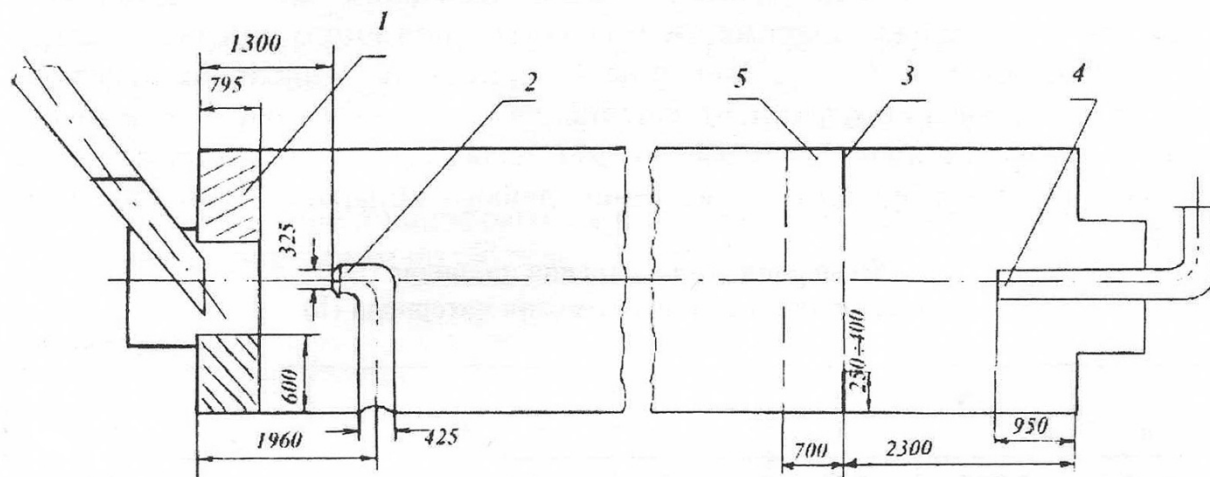
Следует отметить, что по сравнению с первоначальным проектом в схему сушки техуглерода для обеспечения надёжности её эксплуатации были внесены существенные изменения. По сравнению с первоначальным проектом был увеличен диаметр выхлопной трубы камеры обогрева сушильного барабана с 720 до 1050мм, ликвидирован подвод воды в боров топки. Была заменена шамотная футеровка топки, борова топки, распределительного коллектора и «окон» в камере обогрева на корундовую для обеспечения возможности сушки техуглерода природным газом при временном отсутствии отходящих газов.

Другим приёмом, повышающим эффективность процесса сушки (конечно в значительно меньшей степени), является использование тепла газов, удаляемых в атмосферу через трубу камеры обогрева. Это тепло на ОЗТУ уже длительное время ис-

пользуется для подогрева воздуха, подаваемого в топку камеры обогрева, для продувки фильтров доулавливания, а также для обогрева технологического оборудования (корпусов грануляторов, уплотнителей, шлюзовых питателей и т.д.).

9.6. влияние отдельных элементов конструкции барабана БСК-40 на процесс сушки техуглерода

На рис. 9.8. показаны отдельные элементы сушильного барабана БСК-40.



Размеры технологических элементов сушильного барабана БСК-40.

1—распределительные лопасти; 2—заборный патрубок;
3—диафрагма; 4—патрубок отсоса газов;
5—зазор между перемешивающими лопастями и диафрагмой.

Рис. 9.8.

Ввод газов для сушки осуществляется через заборный патрубок 2. Диаметр патрубка составляет 426 мм. Вводное отверстие для входа газа имеет сужение диаметром 325 мм для создания в барабане несколько большего разрежения, чем в камере обогрева. Расстояние от вводного отверстия до стенки загрузочного конца барабана – 1300 мм. Такое расстояние принято для исключения возможности заброса гранул техуглерода в патрубок загрузочными лопастями. Газы, поступающие через заборный патрубок противотоком, изменяют своё направление и движутся в одном направлении с высушиваемым техуглеродом. Для создания слоя техуглерода в барабане на расстоянии 2300 мм от торцевой стенки разгрузочного конца барабана установлена диафрагма. Высота диафрагмы составляет от 250 до 400 мм. Чем выше слой техуглерода в барабане, тем больше время нахождения в нём техуглерода, тем больше производительность барабана. Наличие слоя техуглерода также благоприятно сказывается на процессе регулирования температуры техуглерода на выходе из барабана. Это объясняется тем, что чем больше в барабане находится техуглерода, тем меньше влияет изменение количество подаваемого техуглерода на параметры процесса сушки. Находящийся в барабане техуглерод выполняет роль демпфера. В случае же отсутствия слоя техуглерода в барабане любое изменение количества подаваемого техуглерода сразу же отразится на температурах отсоса газов и выгружаемого те-

хуглерода. Регулирование процесса сушки в этом случае значительно усложняется. Время нахождения техуглерода в барабане зависит от объёма барабана, коэффициента его заполнения и объёма подаваемого материала в м³/час.

Коэффициент заполнения – это отношение объёма, заполненного высушенным материалом, к полному объёму барабана (или отношение площади диафрагмы к площади поперечного сечения барабана). Обычно коэффициент заполнения барабана составляет $\beta = 0,05 - 0,235 / 63 / 65$. В таблице 9.2. приведены данные, позволяющие быстро определить коэффициент заполнения барабана. Эта таблица может использоваться для определения коэффициента заполнения любого аппарата цилиндрической формы.

**Коэффициент заполнения цилиндра (β)
в зависимости от высоты слоя материала (h)**

$\frac{h}{d}$	β	$\frac{h}{d}$	β	$\frac{h}{d}$	β	$\frac{h}{d}$	β
0,02	0,005	0,28	0,229	0,54	0,551	0,78	0,837
0,04	0,013	0,30	0,252	0,56	0,576	0,80	0,858
0,06	0,025	0,32	0,276	0,58	0,601	0,82	0,877
0,08	0,038	0,34	0,300	0,60	0,627	0,84	0,898
0,10	0,052	0,36	0,324	0,62	0,651	0,86	0,914
0,12	0,069	0,38	0,349	0,64	0,676	0,88	0,932
0,14	0,085	0,40	0,374	0,66	0,700	0,90	0,948
0,16	0,103	0,42	0,399	0,68	0,724	0,92	0,963
0,18	0,122	0,44	0,424	0,70	0,748	0,94	0,976
0,20	0,142	0,46	0,449	0,72	0,771	0,96	0,987
0,22	0,163	0,48	0,475	0,74	0,793	0,98	0,995
0,24	0,185	0,50	0,500	0,76	0,816	1,00	1,000
0,26	0,207	0,52	0,526				

Таблица 9.2.

Время нахождения техуглерода в барабане приближённо определяется по формуле:

$$\tau = \frac{V_{\text{бар}} \cdot \beta}{V_{\text{под}}}, \text{ где}$$

$V_{\text{под}}$ – объём подаваемого материала в единицу времени (мин, час).

$V_{\text{бар}}$ – объём барабана.

β – коэффициент заполнения барабана.

Приближённость определения времени нахождения техуглерода в барабане с диафрагмой связана, прежде всего, с невозможностью точного определения объёма вытесняемого материала, так как в процессе сушки насыпная плотность техуглерода меняется (уменьшается по мере его продвижения по длине барабана). Однако для практических целей эту формулу можно применять. По этой формуле с достаточной степенью точности можно определить разницу во времени нахождения материала при различных коэффициентах заполнения барабана (различной высоте диафрагм). На Омском ЗТУ применяются сушильные барабаны с высотой диафрагм 250мм, 300мм и 400мм.

Определим время нахождения техуглерода в барабане с диафрагмой $h=250$ мм.

Объём барабана до диафрагмы составляет 62м^3 . Коэффициент заполнения барабана определим по таблице 9.2.

$$\frac{h}{d} = \frac{0,25}{2,2} = 0,11 \quad \beta = 0,06.$$

Объём слоя составит: $62 \times 0,06 = 3,72\text{м}^3$.

Объём загружаемого техуглерода в количестве 3500кг/час при средней насыпной плотности 450кг/м^3 составит:

$$\frac{3500\text{кг/час}}{450\text{кг/м}^3} = 7,77\text{м}^3.$$

Определим время нахождения техуглерода в барабане:

$$\tau = \frac{V_6 \times \beta}{V_{\text{под}}} = \frac{3,72}{7,77} = 0,48 \text{ часа (28,7мин)}.$$

Время нахождения техуглерода в барабане при тех же условиях и высоте диафрагмы 400мм составит:

$$\frac{h}{d} = \frac{0,4}{2,2} = 0,18 \quad \beta = 0,122.$$

$$\tau = \frac{V_6}{V_{\text{под}}} = \frac{62 \times 0,122}{7,77} = \frac{7,564}{7,77} = 0,97 \text{ часа (58мин.)}$$

Таким образом, при увеличении слоя техуглерода в барабане с 250 до 400мм время нахождения техуглерода в барабане увеличилось вдвое.

Высота слоя техуглерода в барабане зачастую лимитируется предельной высотой слоя в загрузочной части барабана, при которой начинается просыпание техуглерода через уплотнение на входе.

В случае, если пересыпающие лопасти будут примыкать непосредственно к диафрагме, то необходимый слой техуглерода в барабане не будет образовываться, так как лопасти будут перебрасывать техуглерод через диафрагму. Поэтому на расстоянии 700 – 1000мм до диафрагмы лопасти удаляют.

После диафрагмы тоже не должно быть пересыпающих лопастей во избежание большого уноса материала через патрубок отсоса газов. Для этой же цели патрубок отсоса заглубляют внутрь барабана на 950мм от торцевой стенки разгрузочного конца барабана. Это исключает попадание техуглерода в патрубок при выгрузке техуглерода. Ковши должны быть отрегулированы на полную выгрузку техуглерода, чтобы за диафрагмой не образовывался слой техуглерода.

Следует отметить, что в связи с использованием в качестве топлива для сушки техуглерода отходящих газов производства, температура газов, омывающих сушильный барабан, значительно ниже, чем при использовании для сушки природного газа, поэтому возрастает срок службы корпусов сушильных барабанов. В этой связи необходимо отметить также и одну из самых распространённых причин снижения сроков службы сушильных барабанов, не связанной непосредственно с видом применяемого топлива для сушки техуглерода. Такой причиной является остановка барабана без своевременного отключения подачи топлива, что приводит к перегреву металла, из которого изготовлены барабаны, и последующему их разрушению. Это происходило по той причине, что автоматическое прекращение подачи топлива в камеру обогрева проектом предусматривалось только при остановке электропривода барабана. Однако при разрушении муфтовых соединений блокировка не срабатывает, так как в этом случае двигатель продолжает работать и после того, как барабан остановится, при этом топливо продолжает поступать. Это и являлось одной из основных причин разрушения сушильных барабанов. Такие аварии были устранены после установки на все барабаны датчиков движения, разработанных специалистами Омского Технического Университета. В этом случае блокировка срабатывает сразу же при прекращении вращения корпуса барабана. На эту блокировку нужно обращать особое внимание, хотя и проектная блокировка должна быть в действии. Необходимо также контролировать температуру стенки барабана, что не всегда осуществлялось. Температура стенки барабана является важным параметром и позволяет своевременно определить уменьшение или прекращение поступления техуглерода в сушильный барабан и принять необходимые меры. Эта температура должна измеряться в нескольких точках по длине барабана.

9.7. Расчёт процесса сушки техуглерода в сушильном барабане БСК–40

9.7.1. Исходные данные.

Количество высушенного техуглерода с учётом возврата G_2 — 3500кг/час.

Начальная влажность техуглерода U_1 — 50%вес.

Конечная влажность техуглерода U_2 — 0,3%вес.

Температура техуглерода на входе в барабан q_1 — 90°C.

Температура техуглерода на выходе из барабана q_2 — 160°C

Начальная температура продуктов сгорания отходящих газов, поступающих в камеру обогрева сушильного барабана T — 1100°C.

Температура газов на выходе из камеры обогрева T_1 — 600°C .

Температура газов, поступающих в полость сушильного барабана t_1 — 800°C .

Температура газов на выходе из сушильного барабана t_2 — 250°C .

Теплоёмкость продуктов сгорания отходящих газов в зависимости от температуры:

При 250°C . — $C_1 = 1,405 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$;

При 800°C . — $C_2 = 1,52 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$;

При 1100°C . — $C_3 = 1,57 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$;

Теплоёмкость водяных паров при 250°C . составит $1,532 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$ или $1,903 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$.

Теплоёмкость техуглерода C_m — $1,256 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$.

Тепловые потери через стены камеры обогрева, потери тепла через смотровые глазки, корпус барабана, а также на нагрев воздуха, подсасываемого в камеру обогрева, примем в количестве 12% от тепла газов, омывающих сушильный барабан.

9.7.2. Расчёт.

Количество влаги, испарённой в сушильном барабане:

$$W = G_2 \cdot (U_1 - U_2) / (100 - U_1) = 3500 \cdot (50 - 0,3) / (100 - 50) = 3500 \cdot (49,7 / 50) = 3479 \text{ кг/час.}$$

Количество тепла, расходуемого на испарение влаги и нагрев материала:

$$(Q_{\text{и}} + Q_{\text{м}}) = W \cdot (2501 + 1,903 \cdot t_2 - q_1) + G_2 \cdot C_m \cdot (q_2 - q_1) = 3479 \cdot (2501 + 1,903 \cdot 250 - 90) + 3500 \cdot 1,256 \cdot (160 - 90) = 10043003 + 307720 = 10350723 \text{ кДж/час.}$$

Определим количество тепла, передаваемому высушиваемому материалу конвекцией, то есть за счёт непосредственного контакта влажного материала и сушильных газов. Примем количество газов, необходимых для удаления паров воды из сушильного барабана, в объёме $3000 \text{ м}^3/\text{час}$. Такой объём газов определён исходя из максимальной производительности турбовоздуходувки, удаляющей парогазовую смесь из сушильного барабана и объёма удаляемых водяных паров.

$$Q_1 = 3000 \cdot (800^\circ\text{C} \cdot 1,52 - 250 \cdot 1,405) = 2594250 \text{ кДж/час, где } 1,52 \text{ и } 1,405 - \text{теплоёмкости продуктов сгорания отходящих газов при этих температурах } 800 \text{ и } 250^\circ\text{C.}$$

Количество тепла, передаваемое влажному техуглероду контактными методом, составит: $Q_2 = 10350723 - 2594250 = 7756473 \text{ кДж/час.}$

Количество газов, омывающих сушильный барабан, составит.

$V_T = 7756473 / (1100 \cdot 1,57 - 600 \cdot 1,47) = 7756473 / 845 = 9179,257 \text{ м}^3/\text{час}$. С учётом компенсации теплопотерь количество газов составит: $9179,257 + 9179,257 \cdot 0,12 = 9179,257 + 1101,5 = 10281 \text{ м}^3/\text{час}$.

Количество тепла, уносимое из сушильного барабана с газами и парами воды:

$$Q_3 = 3000 \cdot 1,405 \cdot 250 + (3479 / 0,805) \cdot 1,536 \cdot 250 = 1053750 + 1659548 = 2713298 \text{ кДж/час.}$$

Потери тепла с газами, удаляемыми из камеры обогрева через дымовую трубу:

$$Q_4 = (9179,257 - 3000) \cdot 1,47 \cdot 600 = 5450104 \text{ кДж/час.}$$

Потери тепла через корпус камеры обогрева, корпус барабана, смотровые глазки, а также за счёт подсоса воздуха составят $Q_5 = 7756473 \cdot 0,12 = 930776,76 \text{ кДж/час}$.

Общее количество тепла, затраченного в процессе сушки техуглерода.

$$(Q_{\text{и}} + Q_{\text{м}}) + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 10350723 + 2713298 + 5450104 + 930777 = \underline{19444902 \text{ кДж/час.}}$$

Объём отходящих газов, использованных в топке камеры обогрева сушильного барабана, составит:

$$Q_{\text{общ.}} / 2666 = 19444902 / 2666 = 7293 \text{ м}^3/\text{час.}, \text{ где } 2666 - \text{теплосодержание продуктов сгорания влажных отходящих газов, подаваемых в камеру обогрева сушильного барабана в кДж/м}^3.$$

Количество влажных отходящих газов, сжигаемых в топке камеры обогрева, можно определить также из соотношения объёмов сжигаемых газов и образующихся продуктов сгорания этих газов: $10281 / 1,38 = 7450 \text{ м}^3/\text{час}$. отходящих газов. Разница между этими результатами составляет 2,1%, что допустимо.

Пояснение к расчёту процесса сушки техуглерода.

— В качестве сушильного агента используются продукты сгорания отходящих газов следующего состава: CO – 10,182%, H₂ – 8,727%, N₂ – 50,691%, CO₂ – 2,18%, CH₄ – 0,0727%, H₂S – 0,145%, O₂ – 0,727%, H₂O – 27,27%. Итого 100%. Здесь указан состав влажных (рабочих) газов из приведённого ранее примера. Низшая теплота сгорания рабочих газов составляет: $Q_p^H = 0,126 \cdot 10,282 + 0,108 \cdot 8,727 + 0,238 \cdot 0,145 + 0,385 \cdot 0,073 = 2285,8 \text{ кДж/м}^3$. Теплосодержание рабочих газов при температуре газов 170°C., температуре воздуха 340°C. и $\alpha = 1,1$ составляет 2666 кДж/м³.

— Объём продуктов сгорания отходящих газов при сжигании их в топке с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,1$ составляет в м³: $V_{\text{CO}_2} = 0,12435$, $V_{\text{SO}_2} = 0,00145$, $V_{\text{N}_2} = 0,8832$, $V_{\text{O}_2} = 0,0091$, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,363$. Итого общий объём продуктов сгорания составит $1,38 \text{ м}^3$ на 1 м^3 сожжённых отходящих газов.

— Теплота испарения складывается из теплоты парообразования, равной 2501 кДж/кг и теплосодержания перегретого пара при температуре его на выходе из сушилки (в этом расчёте 250°C).

— Количество тепла на испарение и нагрев материала рассчитаны в одном уравнении.

— Нужно учитывать, что в расчёте применяются значения как объёмной, так и массовой теплоёмкостей.

— При анализе результатов расчёта данного процесса сушки создаётся впечатление, что этот процесс сушки имеет невысокую эффективность за счёт потерь тепла с газами, удаляемыми через дымовую трубу камеры обогрева. Но это не верно, так как тепло газов, поступающих в дымовую трубу, используется для нагрева воздуха, подаваемого в топку, обогрева корпусов грануляторов и уплотнителей, бункеров циклонов, корпусов шлюзовых питателей, течек и других поверхностей технологического оборудования. Это необходимо для предотвращения налипания техуглерода на внутренние поверхности оборудования. Газы из трубы камеры обогрева используются также для повышения температуры продувочных газов фильтров доулавливания.

Значительный экономический эффект достигается при использовании в процессе сушки техуглерода в качестве топлива отходящих газов производства техуглерода. При этом в среднем на каждом технологическом потоке экономится не менее $400 \text{ нм}^3/\text{час}$ природного газа. Годовой экономический эффект для одного технологического потока составит: $E = 0,4 \cdot 4800 \cdot 7200 = 13,8 \text{ млн. руб.}$ При четырёх работающих потоках в цехе экономия составит $55,2 \text{ млн руб.}$ В целом по заводу, имеющему четыре таких потока, экономия составит 220 млн. руб.

10. Охлаждение и очистка гранулированного техуглерода

Техуглерод выгружается из сушильного барабана с температурой $120 - 180^\circ\text{C}$. Как и любую продукцию его нужно охлаждать до температуры, безопасной для хранения и транспортировки. По ГОСТ техуглерод можно транспортировать в вагонах-хопперах при температуре не выше 80°C . Подобные требования содержатся и в спецификациях зарубежных потребителей. Поэтому охлаждение техуглерода после сушки является обязательной операцией технологического процесса.

Охлаждение любого материала это теплообменный процесс, при котором нагретый материал охлаждается, а охлаждающий агент нагревается. Основное охлаждение техуглерода осуществляется за счёт прямого контакта с атмосферным воздухом. Попытки охлаждать техуглерод через стенки корпуса элеватора воздухом по рекомендациям ВНИИТУ, и водой через корпус шнека (по рекомендациям специалистов Миннефтехимпрома) не дали результатов, так как техуглерод налипает на холодную поверхность и создаёт теплоизолирующий слой. Такие рекомендации возникли потому, что охлаждение техуглерода за счёт прямого контакта с воздухом считалось неприемлемым из-за возможности загорания техуглерода. Впервые охлаждение те-

хуглерода за счёт прямого контакта с воздухом было осуществлено в элеваторе специалистами ОЗТУ. Было выяснено, что гранулированный техуглерод при таких температурах при контакте с воздухом не загорается.

10.1. Охлаждение техуглерода в элеваторе

Воздух подаётся в нижнюю часть шахты элеватора. Запылённый воздух из верхней части элеватора удаляется в систему аспирации (рис. 10.1.)

Охлаждение техуглерода происходит как за счёт непосредственного контакта с воздухом (конвекцией), так и за счёт передачи тепла теплопроводностью через металлические стенки ковшей. Металл ковша охлаждается как при движении заполненных, так и пустых ковшей. Применение такого способа охлаждения было вынужденной мерой, так как проектом реконструкции завода не были предусмотрены специальные аппараты для охлаждения техуглерода. В начале применения этого способа охлаждения техуглерода удалось понизить температуру выгружаемого техуглерода на 50 - 70°C., что улучшило ситуацию с поставками техуглерода. Однако охлаждение техуглерода только в элеваторе не позволяет обеспечить требуемую температуру охлаждения техуглерода, поэтому этот способ охлаждения техуглерода используется в настоящее время только для предварительного охлаждения техуглерода, что повышает общую эффективность систем охлаждения техуглерода.

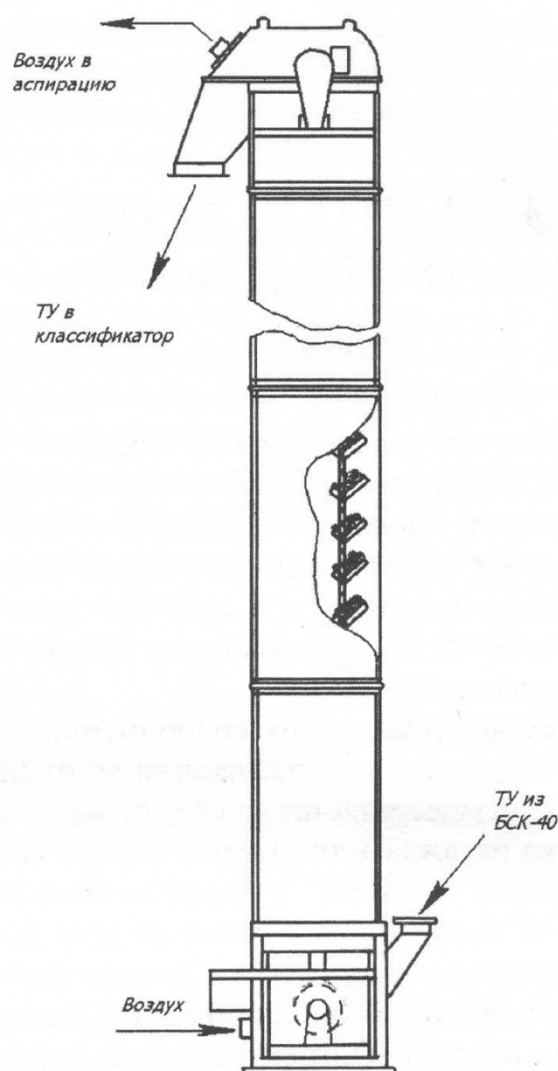
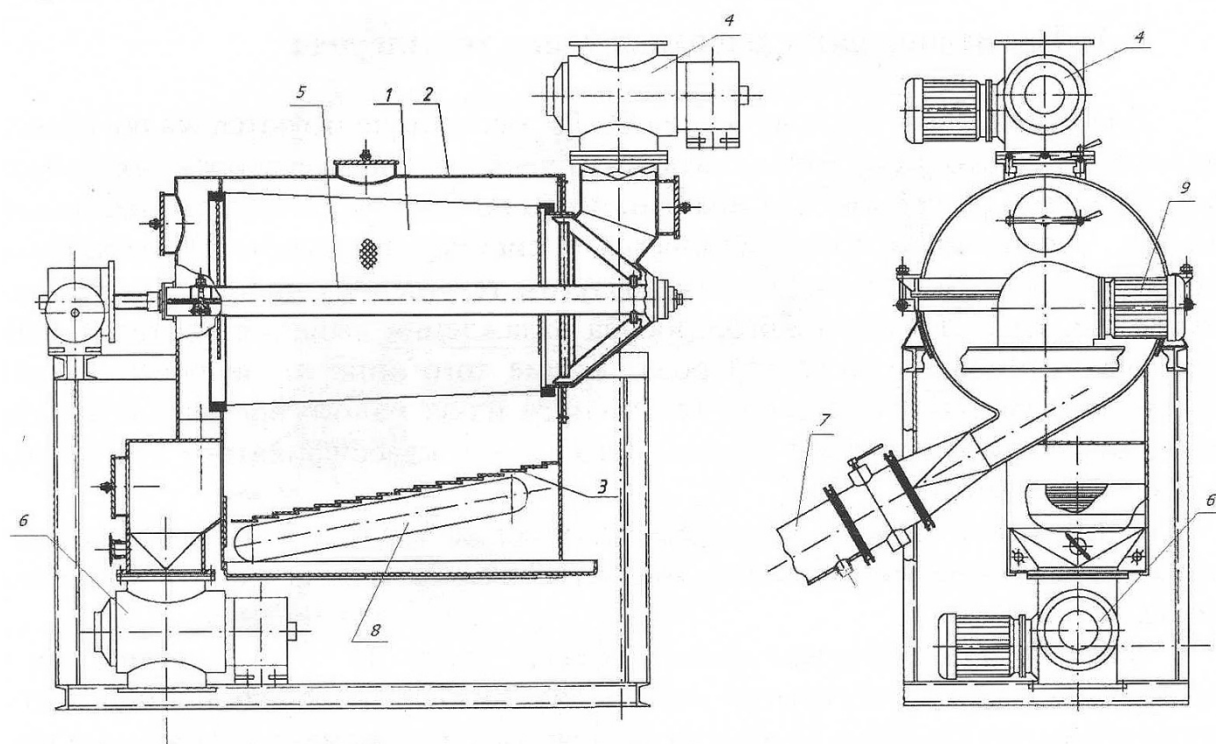


Рис. 10.1.

10.2. Охлаждение техуглерода в классификаторе

Классификатор РУ-50 (рассеивающее устройство производительностью 50тн/сутки) разработан специалистами ВНИИТУ ещё в 1977 году и применяется до сих пор для охлаждения техуглерода и удаления из него крупных гранул и комков. Устройство классификатора показано на рис. 10.2.



Классификатор РУ-50

1-сетчатый барабан; 2-корпус; 3-жалюзи;
4-шлюзовой питатель; 5-вал; 6-шлюзовой питатель;
7-патрубок для удаления комков; 8-прорезы для забора воздуха;
9-двигатель.

Рис. 10.2.

Гранулированный техуглерод подаётся во вращающийся сетчатый барабан классификатора 1 шлюзовым питателем 4. Вал барабана 5 приводится во вращение электродвигателем 9 с редуктором. Размеры ячеек сетки барабана 4×4мм. При вращении барабана техуглерод перемещается в направлении разгрузки и просыпается через ячейки сетки на жалюзи 3, по которым высыпается в разгрузочную точку и шлюзовым питателем 6 подаётся в бункер готовой продукции. Гранулы техуглерода размером более 4 мм и комки техуглерода скатываются по вращающейся сетке барабана 1 в патрубок 7 и воздушным потоком удаляются в систему аспирации. Воздух в классификатор поступает через прорезы 8 в корпусе аппарата. В результате контакта холодного воздуха с горячим техуглеродом, пересыпающимся по жалюзи 3 происходит охлаждение техуглерода. В связи с увеличением производительности технологических потоков на Омском ЗТУ классификаторы модернизированы с увеличением размеров сетчатого барабана и других элементов классификатора.

Следует отметить, что попытки получить «товарную фракцию» размером 0,5 – 2,5мм за счёт классификации гранул в этом аппарате не дали результата, о чём подробно изложено в разделе 8. Товарную фракцию размером 0,5 – 2,0 мм нужно получать в процессе гранулирования техуглерода.

10.3. Другие аппараты для охлаждения техуглерода

Для охлаждения техуглерода также используются жалюзийные охладители, которые устанавливаются в течке после элеватора. Техуглерод пересыпается по наклонным жалюзи, через которые проходит атмосферный воздух. Запылённый воздух удаляется в систему аспирации. Недостатком такого способа охлаждения является значительный унос гранулированного техуглерода. Кроме того аппарат не обеспечивает требуемого уровня охлаждения техуглерода из-за небольшого времени контакта с воздухом (2 -4 сек), тогда как в классификаторе техуглерод находится не менее минуты.

Наибольшей степени охлаждения техуглерода удалось достичь в барабане-охладителе техуглерода на высокопроизводительной установке Омского ЗТУ.

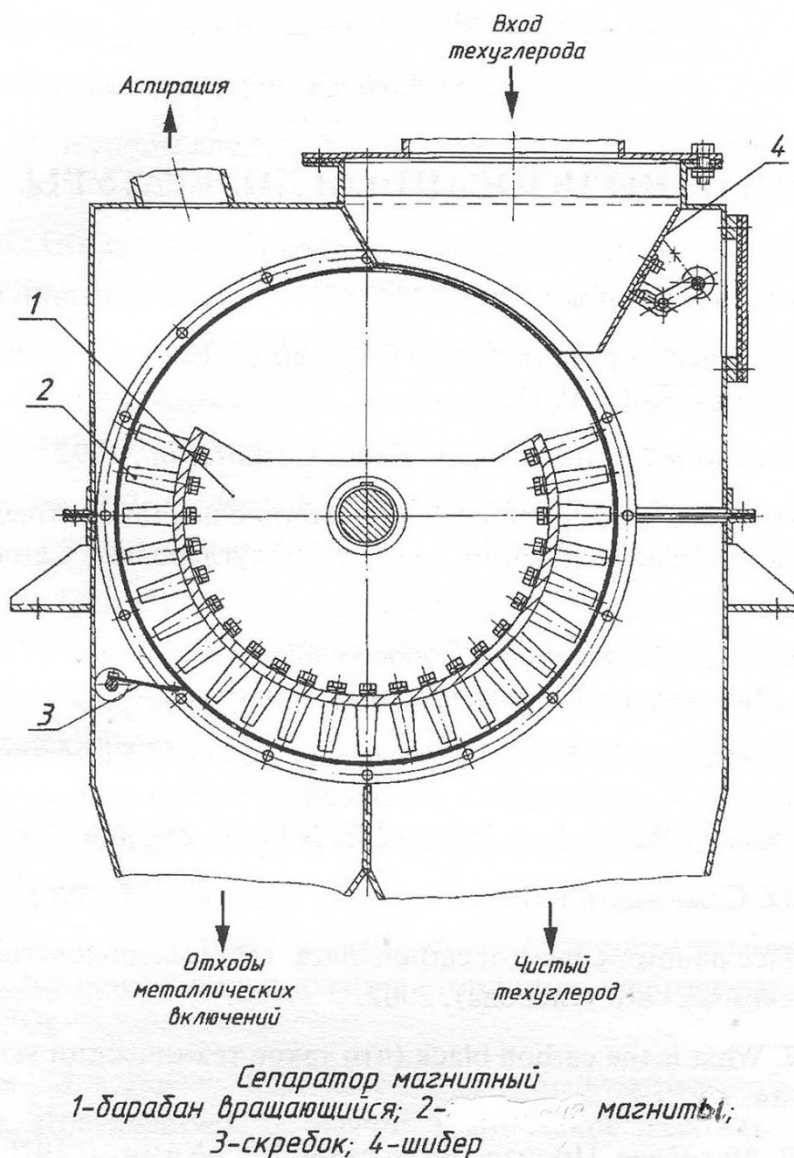
Аппарат спроектирован специалистами завода по типу применяемых в промышленности строительных материалов барабанных холодильников. Скорость вращения барабана 12об/мин. Для увеличения времени нахождения техуглерода в барабане в нём установлена диафрагма $h=300\text{мм}$. За счёт большого времени контакта воздуха с пересыпающимися гранулами техуглерода, которое составляет 18 – 20 мин, обеспечивается наибольший уровень охлаждения техуглерода.

10.4. Очистка гранулированного техуглерода от посторонних включений

Гранулированный техуглерод необходимо очищать от ферромагнитных примесей (окалины) и не допускать попадания в готовую продукцию комков техуглерода и случайных посторонних предметов.

Всё оборудование, в котором имеется прямой контакт техуглерода с металлом, изготавливается из коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т. Однако это не означает, что коррозия металла такого оборудования не происходит. Коррозионностойкая сталь тоже подвержена коррозии, только скорость коррозии значительно ниже, чем у обычной углеродистой стали. Поэтому техуглерод необходимо очищать от окалины, образующейся при коррозии металла. Основным аппаратом для очистки гранулированного техуглерода от окалины в промышленности технического углерода является магнитный сепаратор, показанный на рис. 10.3.

Рис. 10.3.



Техуглерод подаётся на вращающийся барабан 1, в котором закреплены постоянные магниты 2. В результате контакта техуглерода с поверхностью барабана окалина притягивается к поверхности барабана, очищается скребком 3 и направляется в отходы. Очищенный от окалины и других металлических включений техуглерод направляется в классификатор, где отделяется от комков и крупных гранул. Образование комков техуглерода и окалины может происходить и в бункере готовой продукции, поэтому в загрузочных точках техуглерода в вагоны-хоппера и упаковочные полуавтоматы устанавливаются специальные магнитные решётки, предотвращающие попадание в готовую продукцию металлических включений и комков размером более 10мм. Решётки периодически очищаются.

Перечень использованной литературы

1. Э. Дак. Пластмассы и резины. «Мир», М., 1976. Перевод с английского.
2. Carbon Black. Science and Technology. (Техуглерод. Наука и Технология), Нью-Йорк, Базель, Гонконг. 1993.
3. J.B/ Donnet. Do we need more research in the carbon black field? (Требуется ли дальнейшее проведение исследований в области техуглерода?).
4. В. Мендель. (Degussa). Техуглерод и аэросил для авторемонтных лакокрасочных материалов. Лакокрасочные материалы и их применение. №4, 2003.
5. Andrtw Schuch (Degussa AG). Lamp black carbon pore FPDM applications. (Ламповый техуглерод – техуглерод для смесей на основе этилен- пропиленового мономера). Rubber World, June 2003, V. 228, №3 p 18 – 31, 36.
6. К А. Печковская. Сажа как усилитель каучука «Химия», М., 1968.
7. T.K. Wang. Surface nanoroughness of carbon black. (Наношероховатость поверхности частиц техуглерода, 2002.
8. G. Kuchner, Wolf. What is the carbon black (что такое технический углерод).
9. В.П. Зуев, В.В. Михайлов. Производство сажи. «Химия», 1970.
10. Справочное руководство. Использование газа в промышленных печах. Л., «Недра», 1967.
11. Ф.Ф. Винтовкин и др. Современные горелочные устройства. Справочник. М., «Машиностроение 1», 2001.
12. О.Н. Брюханов, В.А. Жила. Природные и искусственные газы. Москва. АКАДЕМА. 2004.
13. А.А. Щукин Газовое и печное хозяйство заводов. М-Л., «Энергия», 1966.
14. В.И. Ивановский. Технический углерод. Процессы и аппараты. Дополнительные материалы к учебному пособию. Омск, 2017.
15. Probst Nikolas. Технический углерод: процессы и продукция. Доклад на конференции Carbon black World – 99, апрель 1999.
16. Краткая химическая энциклопедия, том 3, М., 1964.
17. М.Ю. Орлов, А.М. Комаров, Д.А. Ляпина. Производство и использование техуглерода для резин. Ярославль, 2002.
18. В.А. Бородин и др. Распыливание жидкостей. М., «Машиностроение», 1967.

19. А.Г. Гейдон. Х.Г. Вольфгард. Пламя, его структура, излучение и температура. М. «Металлургиздат». 1959.
20. Anil Kumar. Hi – Tech Carbon. Перспективы процесса регенерации и экономии в промышленности технического углерода. Carbon Black World – 2001.
21. Справочник Огнеупорные материалы. Москва Интернет Инжиниринг 2010.
22. В.С. Стариков, М.В. Темлянцев, В.В. Стариков. ОГНЕУПОРЫ И ФУТЕРОВКИ В КОВШОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ, МИСИС, 2003.
23. Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» Тезисы докладов. Харьков 2005. В.И. Ивановский, Г.В. Бабич (ОАО «Техуглерод» г. Омск), В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, И.Г. Шулик, Т.Г. Гальченко (ОАО «УкрНИИО им А.С. Бережного Харьков»). **Применение циркониевых огнеупоров в футеровках реакторов производства технического углерода.**
24. Исследование набивной массы из диоксида циркония, стабилизированного окисью иттрия, после эксплуатации в реакторе для производства техуглерода.
Авторы: В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, И.Г. Шулик, Е.Б. Протсак, Н.Г. Привалова. (Украинский научно – исследовательский институт огнеупоров им А.С. Бережного. Харьков Украина).
- В.И. Ивановский, Г.В. Бабич. Омский завод технического углерода (Омск Р.Ф.). 2012.
- 25, Регенерация тепловой энергии. Технические достижения в области высокотемпературных теплообменников. Материалы 11-ой международной конференции по техническому углероду. Рим. Ноябрь. 2010.
26. И.М. Лемлах, В.А. Гордин. Высокотемпературный нагрев воздуха в чёрной металлургии. М., 1963.
27. Изделия SCHACK для промышленности технического углерода. 2012.
28. В.П. Тебенёков. Рекуператоры для промышленных печей. Металлургия, М., 1975.
29. Патент на полезную модель № 108558 (авторы: Ивановский В.И., Бабич Г.В., Демаков Л.А., Бардушко С.И.).
30. Патент на полезную модель № 104686 (авторы: Ивановский В.И., Юрченко Г.А., Тараканчиков Н.А., Бабич Г.В., Кокорин В.В.).
31. М.Ф. Гофман. Прикладная химия твёрдого топлива, М., 1963.
32. John Kennely. Количество, качество и транспортировка сырья для производства технического углерода. Carbon Black World 2000 (США).

33. Т. Г. Гюльмисарян, Л.П. Гилязетдинов. Сырьё для производства углеродных печных саж. Химия, М., 1975.
34. В.Ф. Суровикин. Математическое описание, расчёт и термохимический анализ процессов активных и полуактивных саж. Производство и свойства углеродных саж. Омск., 1972.
35. Frank W. Denison. Повышение качества суспензии катализатора в нефтепродукте, полученном на установке каталитического крекинга. Carbon Black World, 2000 (США).
36. Б.С. Белосельский, В.Н. Покровский. Сернистые мазуты в энергетике, М., 1969.
37. В.Н. Ужов. Борьба с пылью в промышленности. «Госхимиздат», М.. 1962.
38. А.А. Русанов, И.И. Урбах, А.П. Анастасиади. Очистка дымовых газов в промышленной энергетике. «Энергия», М., 1983.
39. Я. Зайончковский. Обеспыливание в промышленности. «Издательство литературы по строительству» М., Перевод с польского, 1969.
40. Справочник по пыли – и золоулавливанию. «Энергоатомиздат», М., 1983.
41. В.Н. Ужов, Б.И. Мягков. Очистка промышленных газов фильтрами. «Химия», М., 1970.
42. Энди Миллер. Фирма ВНА Group inc. Улавливание пыли с помощью тканевого фильтра в промышленности технического углерода. Carbon Black World 2000, Япония, ноябрь 1999.
43. Ole Petzoldt. Optimization of Filtration Systems in the Carbon Black industry Carbon Black World – 2010. (Оптимизация фильтровальных систем в промышленности технического углерода Рим, ноябрь, 2010).
44. В.И. Ивановский, В.Е. Дмитриев, С.И. Барадушко, В.В. Кокорин, С.В. Коленчук. «Рукавный фильтр» Патент на полезную модель № 33115, 2003 г.
45. Я. Урбан. Пневматический транспорт на предприятиях химической промышленности. «Машиностроение», М., 1967.
46. В.М. Черкасский, Т.М. Романова, Р.А. Кауль. Насосы, Компрессоры, Вентиляторы. М – Л, Госэнергоиздат, 1962.
47. В.В. Волков, В.Г. Ляпин. Проектирование пневмотранспорта сажи на сажевых заводах. «ЦНИИТЭнефтехим», М., 1971.
48. М.П. Калинушкин. Вентиляторные установки. М., 1967.
49. М.Д. Сидоров. Справочник по воздуходувным и газодувным машинам. М – Л, Машгиз. 1962. 260 с. с ил.

50. В.И.Ивановский, В.Е. Дмитриев, В.У. Яфаев, Р.Г. Кильтау, А.Я. Есин, В.В. Шубин. Способ очистки сажи. Патент № 1693006, Омск, 1988.
51. В.И. Ивановский. Патент на полезную модель № 122090. Аппарат для измельчения посторонних включений в производстве технического углерода. 2004.
52. А.Д. Зимон, Е.И. Андрианов. Аутогезия сыпучих материалов. «Металлургия», М., 1978.
53. Н.Г. Вилесов и др. Процессы гранулирования в промышленности. «Техника», Киев, 1976.
54. И.Г. Зайдман, Г.П. Щетинин, Ю.В. Гимаутдинов. Механизм гранулообразования в аппаратах с инициаторами перемешивания (в смесителях-грануляторах). Статья из сборника «Совершенствование технологии производства активных и среднеактивных марок технического углерода», стр. 99 – 110, «ЦНИИТЭнефтехим», М., 1986.
55. Патент США US 2011/0244384 /Н/.
56. А.М. Комаров. Математическая модель процесса мокрого гранулирования технического углерода. Из сборника «Автоматизация производства технического углерода». Сборник научных трудов, сир.41, М.,1982.
57. В.И. Ивановский, С.В. Орехов и др. Способ получения гранулированной сажи. Патент. А.С. СССР № 887604 от 16. 01. 1980.
58. В.И.Ивановский и др. Авторские Свидетельства СССР№№ 790754, 887604, 926927.
59. В.И. Ивановский, В.Л. Попова, Т.И. Шеховцова, Т.А. Макарова. Использование концентратов на основе лигносульфонатов при гранулировании технического углерода, статья из сборника «Совершенствование технологии производства технических лигносульфонатов», Пермь, 1981.
60. Технические усовершенствования, касающиеся способа получения технического углерода. Huang Jingbin (Китайский институт технического углерода), доклад на конференции Carbon Black World 2001.
61. Патент ФРГ № 2703016, выдан 27. 07. 1978.
62. П.Д. Лебедев. Теплообменные сушильные и холодильные установки «Энергия», М-Л., 1966..
63. И.И. Чернобыльский, Ю.М. Тонанайко. Сушильные установки в химической промышленности. «Техника», Киев, 1969.
64. А.В.Лыков. Теория сушки. «Энергия», М., 1968.
65. В.М. Лыков. Сушка в химической промышленности. «Химия», М., 1970.

66. Р.Г. Кильтау, В.И. Ивановский, В.Е. Дмитриев и. др. Способ сушки гранулированной сажи. Патент №926464, Омск, 1980.
67. Б.С. Сажин. Основы техники сушки. «Химия», М., 1984.
68. Раздъяконова. Г.И. Дисперсный углерод. Омск. Издательство ОмГТУ, 2013.

Содержание

Введение	2
1. Основные понятия о техническом углероде	3
2. Основы процессов горения	25
3. Получение технического углерода в реакторах.....	52
4. Характеристика и значение огнеупоров в промышленности техниче- ского углерода	80
5. Рекуперативный нагрев технологических агентов	94
6. Сырьё для производства технического углерода	120
7. Улавливание технического углерода	144
8. Гранулирование технического углерода	201
9. Сушка технического углерода	223
10. Охлаждение технического углерода	243
11. Перечень использованной литературы	249

В. И. Ивановский

Технический углерод. Процессы и аппараты. Учебное пособие.
Издание второе. Переработанное и дополненное.

Отпечатано в полном соответствии
с предоставленным оригинал-макетом.

Печать лазерная. Формат 54x84 1/8
Усл. печ. л. 32. Тираж 50 экз.
Подписано в печать 08.02.2019 г.

Отпечатано в Типографии БЛАНКОМ
644042, г. Омск, пр. К. Маркса, 20