

Автоматизация производства технического углерода с помощью экологически чистого печного реактора

Ю.Н. Хижняков, П.В. Ефимов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет.

Аннотация: В статье рассматривается автоматизация управления экологически чистого печного реактора вертикального типа для производства различных марок техуглерода. Сложность автоматизации вызвана разновидностью печных реакторов и разбросом параметров технологических процессов в зависимости от выпускаемой продукции. Рассмотрены химические уравнения процессов и особенности управления во всех зонах реактора. Предложенная система автоматического управления реактора выполнена с применением нечеткой логики.

Ключевые слова: печной реактор, техуглерод, зона горения, зона смешения, зона пиролиза, зона закалки, гранулирование, химические уравнения, аммиак.

Введение

Цель статьи - выявить необходимость и сложность создания системы регулирования производственного процесса получения технического углерода. Технический углерод (техуглерод, сажа) используется в качестве усиливающего наполнителя при производстве резин, в качестве черного пигмента при производстве печатных красок и лакокрасочных изделий, в качестве наполнителя пластмасс оболочек кабеля (фторопласт) и в других отраслях промышленности. Примерно 70% техуглерода потребляется шинной промышленностью. Мировое производство техуглерода превышает 11 млн. тонн. В общепринятой международной классификации техуглерод обозначается **Carbon Black**. В природе чистый углерод встречается только в виде алмаза и графита. Термодинамически устойчив только графит. Алмаз при атмосферном давлении и температуре 1200 К (927 °С) переходит в графит. Существуют разные способы производства техуглерода: печной, канальный, ламповый, плазменный и др. Предприятия по выпуску техуглерода в России следующие: ОАО «Ярославский технический углерод»; ПКФ «Экопольза»; ОАО «Туймазытехуглерод»; АО «Ивановский техуглерод»; ЗАО «Технографит»; ОАО «Омсктехуглерод»; Нижнекамский завод технического углерода; Компания «Эко Карбо»; Электроуглинский

завод технического углерода; Сосногорский ГПЗ, Стахановский завод технического углерода (СЗТУ) в Украине и др.

Принципы работы установки получения технического углерода

Учитывая сложность технического процесса производства необходимо решить следующие задачи:

- провести химический анализ производства технического углерода;
- разработать структурную схему автоматизации экологически чистого производства техуглерода применительно к различному типу реакторов.
- применить экстремальное и нечеткое управление производства технического углерода с учетом неопределенностей, связанных с переменной концентрацией метана природного газа, переменной влажности воздуха для окисления, переменным составом сырья, качеством перемешивания сырья.

Рассмотрим технологию производства печным способом на примере ОАО «Омсктехуглерод» [1]. На рис. 1 приведен пример печного реактора для получения усиливающих марок углерода.

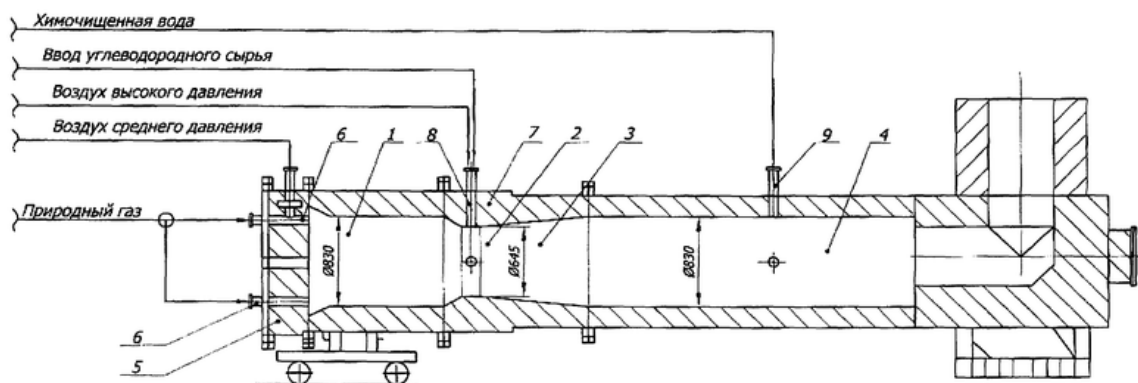


Рис.1. - Реактор для получения усиливающих марок углерода (1- камера горения. 2- зона перемешивания. 1 – реактор, 4 – зона закалки, 5 – горелка, 6 – горелка, 7 – диафрагма. 8 – форсунка впрыска сырья, 9 – форсунка впрыска воды)

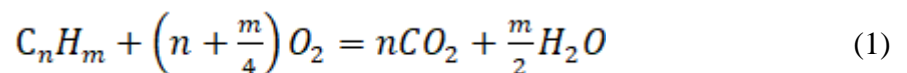
Печной способ получения технического углерода (техуглерода) в реакторах является процессом термоокислительного пиролиза,

отличающийся наибольшей глубиной превращения исходного сырья (парафин, природный газ). В реактор, футерованный высокоогнеупорным материалом, подается природный газ и нагретый воздух до 1073 К (800 °С). За счет сжигания природного газа в камере горения образуются продукты неполного сгорания, содержащие СО, СО₂ и свободный кислород. В высокотемпературные продукты горения впрыскивается жидкое углеводородное сырье (парафин), предварительно нагретый до температуры 473 К (200 °С) под давлением 0,2 МПа. Пиролиз сырья происходит при строго контролируемой температуре, которая в зависимости от выпускаемого марки техуглерода имеет различные значения от 1673 К до 1973 К (от 1400 °С до 1700 °С). На определенном расстоянии от места подачи сырья (газообразный парафин) протекает реакция газификации (образование твердого углерода). Далее начинают протекать окислительно-восстановительные реакции из-за присутствия в отводящихся газов СО, СО₂, которые прекращается посредством впрыска воды. У образовавшихся продуктов пиролиза (газообразный техуглерод.) необходимо снижать поэтапно температуру с 1973 К до 873 К. После охлаждения до температуры 453 К за счет дополнительного впрыска воды газообразный техуглерод направляется в рукавный фильтр, где идет отделение от газов (молекулярный азот и др.) и отправляется в бункер-фильтр. Далее техуглерод из бункера-фильтра через микроизмельчитель по трубопроводу подаётся вентилятором в отделение гранулирования. В трубопроводе происходит отделение посторонних включений. Отделение от транспортирующих газов в циклоне техуглеводород поступает в мешалку-уплотнитель с целью уплотнения перед его гранулированием. Из мешалки регулируемое количество подается в гранулятор и смешивается с водой в отношении 1:1. Для обеспечения прочности гранул в воду подаются связывающие добавки в строго контролируемом соотношении. Мокрые гранулы сушатся в барабанной сушилке продуктами сгорания природного газа. Высушенные гранулы через

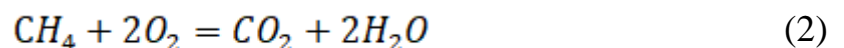
магнитную решетку подаются на элеватор, который подает продукт в бункеры для хранения готовой продукции с последующим охлаждением атмосферным воздухом до температуры 333 К (60 °С). Техуглерод из бункера загружается насыпью в вагоны–хопера или упаковывается в большие мешки (бит-беги).

Природный газ, применяемый для сжигания в камере горения печного реактора, содержит метана 97,915 %, этана 0,466%, пропана 0,244%, пентана 0,011%, углекислого газа 0,028%, кислорода 0,013% и азота 1, 213% [2].

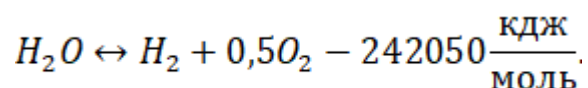
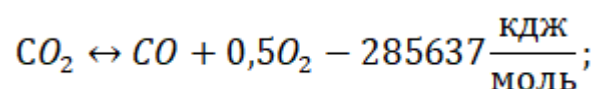
Количество кислорода, необходимого для сжигания основного топлива (метана) в камере горения реактора, определяется согласно выражению общего вида (1) или выражению (2) [3]:



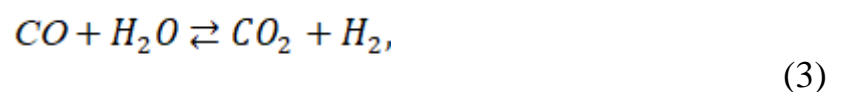
Или:



Образовавшиеся при горении природного газа двуокись углерода и водяные пары при температуре более 1873 К (1600 °С) разлагаются (диссоциируются) по химической реакции с поглощением тепла [4]:



В области низких температур наиболее важную роль играет реакция по формуле (3) [5]:



Большое количество CO образуется в результате неполного сгорания продуктов горения по причине:

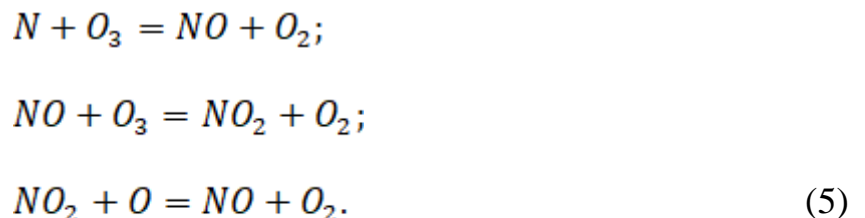
- нехватки времени пребывания в зоне горения реактора;
- недостаточном перемешивания топлива и воздуха, в результате чего образуются зоны, в которых смесь слишком бедна, чтобы в них поддерживалось горение, а также зоны с излишне богатой смесью, горение в которых приводит к высоким местным концентрациям CO ;
- замораживанием продуктов горения, вовлекаемых в слои воздуха, охлаждающего стенки камеры горения реактора.

При высоких температурах CO преобразуется в CO_2 в химической реакции (4)[6]:



которая протекает быстро.

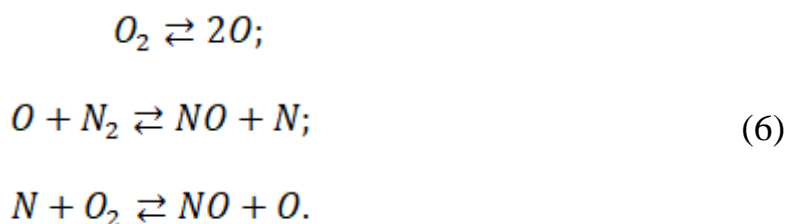
При подаче воздуха в камеру горения реактора подается автоматически молекулярный азот. Образование вредных веществ на основе азота воздуха (окислителя) подтверждается уравнениями химических реакций(5) [7]:



Первая и вторая реакция отражает процесс потребления озона из воздуха, а третья – процесс производства окислов азота, благодаря которому молекулы окислов азота могут вновь и вновь вступать в реакции с молекулами озона.

Механизм образования топливного и термического окислов азота следующий. Топливная окись азота NO образуется из топлива при горении бедных смесей с повышением температуры и уменьшением при горении

богатых смесей. Термическая окись азота NO образуется согласно механизма Зельдовича (6)[8]:

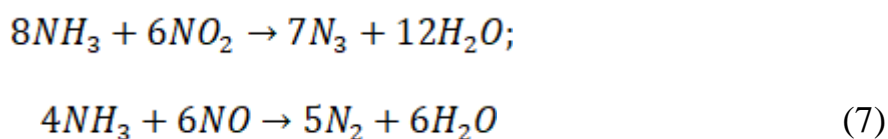


Она начинается с высвобождения атомов кислорода при термической диссоциации молекул кислорода (первая реакция). Вторая реакция поясняет образование атомарного азота с помощью атомарного кислорода. Появляющиеся затем атомы азота реагируют с молекулярным кислородом и образуют окись азота NO (третья реакция), которая является вредным продуктом производства.

Выбросы дыма, включающие твердые частицы, нежелательны, так как снижают прозрачность атмосферы. Несгоревшие UNC являются источником неприятного запаха на месте месторождения и его окрестностях. Окислы серы токсичны, вызывают коррозию и являются источником серной кислоты в атмосфере. Водяной пар и двуокись углерода образуют в атмосфере «парниковый эффект». Окислы азота разрушают озоновый слой в атмосфере, что приводит к увеличению ультрафиолетовой радиации на поверхности Земли [9].

Механизм образования двух-трех -валентного азота достигается впрыскиванием газообразного аммиака.

В дальнейшем газообразный аммиак, попадая в камеру горения, вступает в реакцию с компонентами окислов азота согласно уравнениям (7) [10]:



Таким образом, в камере горения реактора образуются продукты окисления азота и углерода, которые нужно свести в дальнейшем к минимуму.

На рис. 2 приведена статическая характеристика камеры горения реактора.

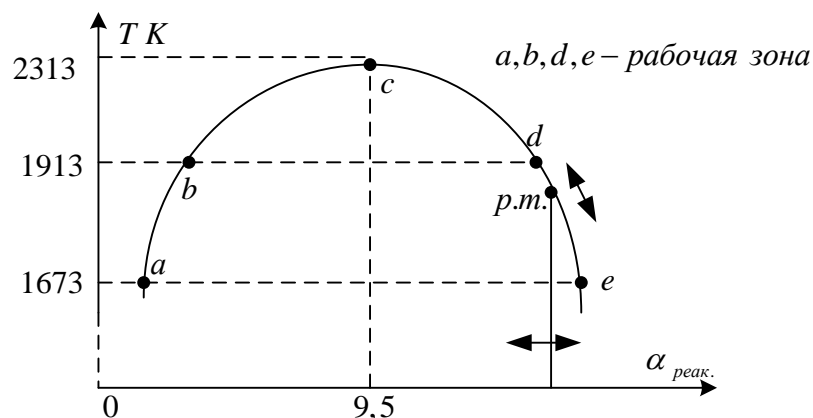


Рис. 2. - Статическая характеристика камеры горения реактора

Статическая характеристика камеры окисления (горения) реактора имеет экстремальный характер. Левая половина ветви статической характеристики (ветвь *a, b, c*) соответствует богатой топливовоздушной смеси (ТВС), а правая ветвь (ветвь *c, d, e*) – бедной ТВС. Температура горения метана достигает теоретически (без потерь) до максимального значения (2 313 К) при оптимальном значении коэффициента избытка воздуха 9,5. При этом происходит полное сгорание вредных веществ, связанных с углеродом. Расход топлива (природный газ) определяется положением рабочей точки (р. т.) на статической характеристике камеры горения реактора.

Текущее значение коэффициента реактора при перемешивании рассчитывается по формуле (8):

$$\alpha_{\text{реак.}} = \frac{\text{реальное соотношение воздух : газ}}{\text{теоретически необходимое количество воздуха}} = \frac{13,5 \text{ нм}^3 / \text{нм}^3}{9,5 \text{ нм}^3 / \text{нм}^3}. \quad (8)$$

где нм^3 - один кубический метр при нормальном (атмосферном) давлении.

При значениях коэффициента меньше 9,5 смесь называется богатой топливом, где снижение температуры в камере горения реактора происходит за счет охлаждения топливно-воздушной смеси (ТВС) расходом топлива (метан) с максимальным образованием вредных веществ на основе азота и не полным сгоранием окислов углерода.

При значениях коэффициента больше 9,5 смесь называется бедной топливом, где снижение температуры в камере горения происходит за счет охлаждения ТВС расходом воздуха с неполным сгоранием вредных веществ на основе углерода и также с максимальным образованием вредных веществ на основе азота.

На рис.3 показана комбинированная статическая характеристика камер пиролиза и закалки печного реактора.

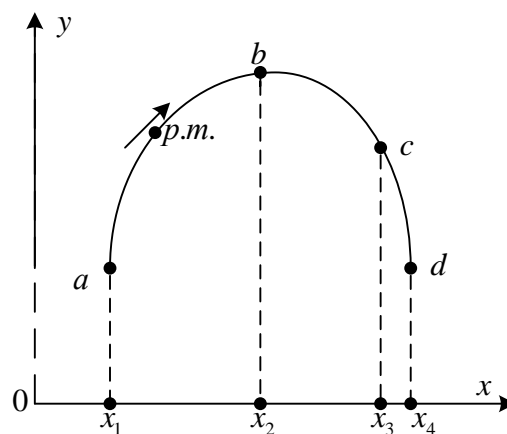


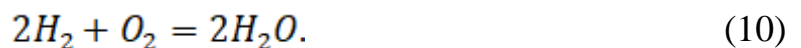
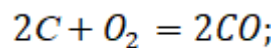
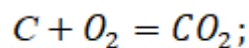
Рис.3. - Комбинированная статическая характеристика камер пиролиза и закалки: ветвь $(a-b)$ - ветвь камеры пиролиза; ветвь $(b-c)$ – ветвь камеры предварительной закалки; ветвь $(c-d)$ – ветвь камеры окончательной закалки; ось y - масса аэрозоли; ось x – расстояния между камерами печного реактора; (x_1, x_2) – расстояние между камерой пиролиза и предварительной закалки; (x_2, x_3) - расстояние между камерами пиролиза и предварительной закалки; (x_3, x_4) - расстояние между камерами окончательной закалки и предварительной закалки

Рассмотрим разложение сырья (парафина), подаваемое в камеру пиролиза ректора, которое происходит при заданной температуре согласно формуле (9) [11]:

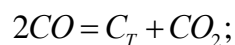
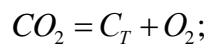


Расход сырья (твердый парафин с химической формулой $C_n H_{2n+2}$, где $n = 18...35$) определяется конструкцией реактора и диаметром смесительного сопла в зоне смешения реактора (см. рис.1). Строгое задание времени на операцию пиролиза обеспечивается строго заданной температурой в зоне пиролиза, настройкой смесительного сопла и определяется заданным значением числа Маха (скорость отводящихся газов). В процессе получения техуглерода в камере пиролиза реактора дополнительно протекают следующие химические реакции, а именно:

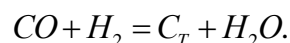
- химические реакции горения части сырья при ограниченном количестве кислорода, которые влияют на температуру в зоне пиролиза (10) [12]:



- химическая реакция газификации образования техуглерода, которая определяет производительность реактора(11):



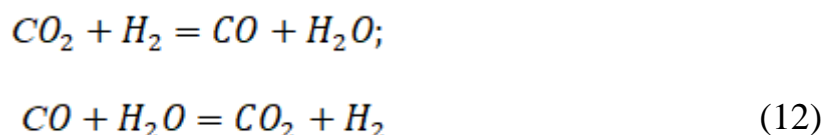
(11)



Скорость протекания реакций пиролиза и окислительно-восстановительных реакций различная. Для снижения влияния окислительно-восстановительных реакций необходимо снижать температуру. Двухэтапное

снижение температуры происходит в зонах предварительной и окончательной закалки путем впрыска воды под давлением 2 МПа.

Окислительно-восстановительные реакции пиролиза завершаются в зоне управляемой закалки (12) [13]:



Пары воды вводятся для уменьшения химически активных газовых компонент (кислорода, углекислого газа) (первые две реакции уравнений (11)). На поверхности образовавшихся частиц (агрегатов) сразу же по окончании процессов разложения сырья и формирования техуглерода оседает твердый углерод с требуемыми физико-химическими свойствами.

Таким образом, при производстве углерода печным способом устранение продуктов окисления азота и окиси углерода позволяет получить экологически чистое производство.

Отходящие газы, содержащие горючие компоненты: окись углерода CO и водород сжигаются в топках паровых котлов-утилизаторов согласно химическим реакциям с молекулярным кислородом [14]:



Выработанный пар используется в турбинах электростанций или используется на внутренние нужды предприятия.

В зоне горения газов в реакторе различают калориметрическую и действительную температуру.

Калориметрическую температуру горения называют температурой, до которой нагрелись бы газы при полном сгорании топлива без потерь. Для метана это температура 2313 К (2040 °С).

Действительную температуру горения называют температурой, до которой нагрелись бы газы с потерями, связанными с переменным влагосодержанием воздуха, изменением состава природного газа (нагрев инертных газов), наличием реакции диссоциации, а также с потерями тепла через зазоры в футеровке реактора и недостаточным перемешиванием продуктов горения.

На рис.3 приведена структурная схема автоматизации производства технического углерода с помощью экологически чистого печного реактора с применением нечеткой логики.

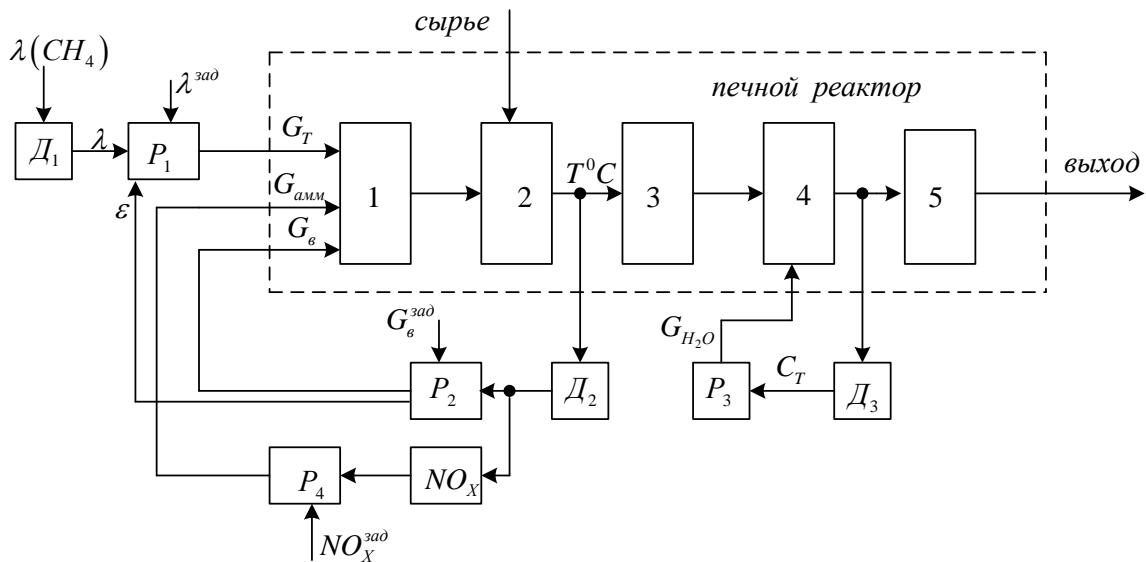


Рис.4. - Структурная схема автоматизации производства технического углерода: D_1, D_2, D_3, NO_x – датчики метана, температуры, расхода воздуха, твердого углерода, соответственно; P_1, P_2, P_3, P_4 – нечеткие регуляторы расхода метана, расхода воздуха, образования твердого углерода и расхода аммиака, соответственно; 1,2,3,4,5 – камеры горения, смешения, пиролиза, закалки и гранулирования печного реактора, соответственно

Система управления производством технического углерода с помощью печного реактора работает в условиях неопределенности. Неопределенность заложена в переменном содержании метана в природном газе, переменном содержании влаги в воздухе и наличии примесей в сырье.

Подача топлива (природный газ) осуществляется следующим образом. Измерение содержания метана в природном газе выполняется встроенным датчиком переменного тока (зонд), сигнал с которого сравнивается с заданной уставкой в нечетком ПИ-регуляторе расхода топлива, выход которого управляет расходомером подачи топлива (природного газа).

Подача воздуха (окислитель) управляется нечетким ПИ-регулятором температуры, выход которого через компрессор управляет расходом окислителя. Нечеткий ПИ-регулятор температуры сравнивает заданное значение температуры с температурой в зоне пиролиза, измеренной радиационным пирометром под контролем оператора. Настройка регулятора допускает подачу избыточного кислорода из-за недостаточного перемешивания компонент топлива в камере горения, а также сжигания водорода, выделяемого при разложении сырья в камере пиролиза. Расход воздуха измеряется расходомером для определения коэффициента камеры горения (коэффициент избытка кислорода).

Подача газообразного аммиака в камеру горения управляется нечетким ПИ-регулятором, выход которого управляет расходом аммиака под давлением 0,02 МПа в зависимости от сигнала с датчика концентрации аммиака. Чем выше концентрация окислов азота на выходе газов печного реактора, тем больше подача аммиака в зону горения. Концентрация аммиака пропорциональна измеренной температуре пирометром. Коэффициент пропорциональности предварительно определяется при проведении активного эксперимента с применением анализатора. Настройка регулятора выполнена из допустимого содержания окислов азота.

Для управляемого расхода воды в зоне закалки печного реактора применен лазерный измеритель аэрозоли (газообразный техуглерод), который с высоким быстродействием реагирует на процесс завершения процесса газификации (окисление техуглерода). Луч лазера, проходя через

аэрозоль, теряет часть оптической энергии не зависимо от температуры, давления и скорости движения аэрозоли. Информация о текущей плотности аэрозоли через фотоэлектрический преобразователь подается на экстремальный регулятор, который, регулируя заслонкой, обеспечивает одновременный впрыск воды по давлением 2 МПа в зонах закалки печного реактора. Аэрозоль после окончательной закалки поступает на гранулирование, которое рассмотрено во введении.

Заключение

1. Выполнен химический анализ формирования окислов углерода и азота в процессе производства технического углерода.
2. Предложена методика подавления окислов азота с применением аммиака с целью охраны окружающей среды на территории производства технического углерода.
3. Предложена структурная схема автоматизации экологически чистого производства технического углерода с применением нечеткой логики и экстремального регулятора не зависимо от структуры реактора.
4. Поставлены задачи разработки вновь введенных датчиков и нечетких регуляторов.

Литература

1. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск, Издательство «Техуглерод», 2002 г. – 227 с.
2. Орлов В.Ю., Комаров А. М., Ляпина Л.А. Производство и использование углерода для резин. Ярославль. Издательство Александр Рутманов, 2002. – 512 с.

3. Феоктистова О.Г., Феоктистова Т.Г., Экзерцева Е.В. Безопасность жизнедеятельности (медико-биологические основы: Учебное пособие. Ростов на Дону: Феникс, 2006. – 320 с. (Высшее образование).
 4. Волошин Г.А. Производство технического углерода и охрана окружающей среды. Сб. материалов всесоюзн. совещания. М. ЦНИИТЭнефтехим., 1987, С. 24–29.
 5. Циханович М.С. // Производство технического углерода и охрана окружающей среды. Сб. материалов всесоюзн. совещания. М. ЦНИИТЭнефтехим., 1987, С. 20–23.
 6. Гульмисарян Т.Г. Основы сажаобразования // Учебное пособие. М. Госакадемия нефти и газа им. И.М. Губкина, 1996 г., 66 с.
 7. Тенер П.А. Образование углеводорода из углеводородов газовой фазы. М. Химия, 1972 г., 132 с.
 8. Капустин С.М. // Проблемы для получения эффективного использования сырья для получения технического углерода. Материалы всесоюзн. научного совещания по сырью. М. ЦНИИТЭнефтехим, 1991, С.121–128.
 9. Сурувикин В.Ф. // Пути развития промышленности технического углерода. М. ЦНИИШП, 1976, С. 126–136.
 10. Борозняк И. Г. Производство технического углеводорода. Принципы подготовки и термического разложения сырья. М., Химия, 1981, 227 с.
 11. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. М. Химия.1970 г., 318 с.
 12. Иссерлин А.С. Основы сжигания газового топлива. Л. Недра, 1967. 336 с.
 13. Белянкин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Л. Химия. 342 с.
 14. Сурувикин В.Ф. Процессы получения технического углерода на высокопроизводительном оборудовании, его свойства и применение. М. ЦНИИТЭнефтехим., 1987, С. 3–21.
-

15. Пегат А. Нечеткое моделирование и управление / А. Пегат; пер. с англ.– 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 798 с.

References

1. Ivanovskij V.I. Texnicheskij uglerod. Processy` i apparaty`. [Carbon black. Processes and devices]. Omsk, Izdatel`stvo «Texuglerod», 2002 g. 227 p.
2. Orlov V.Yu., Komarov A. M., Lyapina L.A. Proizvodstvo i ispol`zovanie ugleroda dlya rezin. [Production and use of carbon for rubbers]. Yaroslavl`. Izdatel`stvo Aleksandr Rutmanov, 2002. 512 p.
3. Feoktistova O.G., Feoktistova T.G., E`kzerceva E.V. Bezopasnost` zhiznedeyatel`nosti (mediko-biologicheskie osnovy`. [Life safety (medical and biological fundamentals.) Uchebnoe posobie. Rostov na Donu: Feniks, 2006. 320 p.
4. Voloshin G.A. Proizvodstvo texnicheskogo ugleroda i ohrana okruzhayushhej sredy`. Sb. materialov vsesoyuzn. soveshhaniya. M. CzNIITE`neftexim., 1987, pp. 24–29.
5. Cixanovich M.S. Proizvodstvo texnicheskogo ugleroda i ohrana okruzhayushhej sredy`. Sb. materialov vsesoyuzn. soveshhaniya. M. CzNIITE`neftexim., 1987, p. 20..23.
6. Gul`misaryan T.G. Osnovy` sazhaobrazovaniya [Fundamentals of carbon black education]. Uchebnoe posobie. M. Gosakademiya nefti i gaza im. I.M. Gubkina, 1996 g., 66 p.
7. Tener P.A. Obrazovanie uglevodoroda iz uglevodorodov gazovoj fazy` [Formation of hydrocarbons from hydrocarbons of the gas phase]. M. Ximiya, 1972, 132 p.
8. Kapustin S.M. Problemy` dlya polucheniya e`ffektivnogo ispol`zovaniya sy`r`ya dlya polucheniya texnicheskogo ugleroda. Materialy` vsesoyuzn. nauchnogo soveshhaniya po sy`r`yu. M. CzNIITE`neftexim, 1991, pp.121-128.

9. Surovikin V.F. Puti razvitiya promy`shlennosti texnicheskogo ugleroda. M. CzNIIShP, 1976, pp. 126-136.
10. Boroznyak I. G. Proizvodstvo texnicheskogo uglevodoroda. Principy` podgotovki i termicheskogo razlozheniya sy`r`ya. [Production of technical hydrocarbon. Principles of preparation and thermal decomposition of raw materials.] M., Ximiya, 1981, 227 p.
11. Zuev V.P., Mixajlov V.V. Proizvodstvo sazhi. [Production of soot.] M. Ximiya.1970., 318 p.
12. Isserlin A.S. Osnovy` szhiganiya gazovogo topliva. [The basics of burning gas fuel]. L. Nedra, 1967. 336 p.
13. Belyankin B.V., E`rix V.N. Texnicheskij analiz nefteproduktov i gaza. [Technical analysis of petroleum products and gas]. L. Ximiya. 342 p.
14. Surovikin V.F. Processy` polucheniya texnicheskogo ugleroda na vy`sokoproizvoditel`nom oborudovanii, ego svoystva i primenenie. M. CzNIITE`neftexim., 1987, pp. 3-21.
15. Pegat A. Nechetkoe modelirovanie i upravlenie. [Fuzzy modeling and control]. A. Pegat; per. s angl. 2-e izd. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007. 798 p.

Дата поступления: 6.05.2024

Дата публикации: 5.07.2024