

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГАЗОВОМ ПОТОКЕ

Гринчук П.С., Дмитриев С.И., Павлюкевич Н.В.

*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

*E-mail: terapool@gmail.com, gps@hmti.ac.by*

Технический углерод (ТУ) – это высокодисперсный углеродный продукт. Он широко используется в промышленности в качестве усиливающего наполнителя для производства резин и автомобильных покрышек, а также применяется в качестве черного пигмента в производстве печатных красок и тонеров.

Физико-химические характеристики ТУ влияют на качество и свойства конечного продукта, например прочность и эластичность резин при растяжении, сопротивление истиранию протекторов шин, электропроводность и т.д. Основными характеристиками ТУ являются средний диаметр частиц и удельная площадь поверхности. Эти величины служат критерием разделения ТУ по маркам. Например, согласно широко используемому американскому стандарту ASTM D1765-03 классификация приводится по величине удельной поверхности. Также существует классификация по физико-химическим показателям и по степени усиливающего эффекта для резин [1]. Получение каждой марки ТУ зависит от исходного материала и метода производства. Большинство этих методов известны давно, но использование современных технологий и материалов позволяет разработать более эффективные способы получения ТУ.

В данной работе приводятся экспериментальные и теоретические данные по получению ТУ в высокотемпературном проточном реакторе печным способом, а также характеристики ТУ.

В Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси создана экспериментальная установка для исследования режимов получения ТУ печным способом. Этим способом получают около 96 % ТУ от общего объема его производства [1]. Созданное экспериментальное оборудование работает на основе известного технологического приема – высокотемпературного безокислительного пиролиза углеводородного сырья. При этом в оборудовании используются современные технические решения (автоматическая система управления, волокнистые теплоизоляционные материалы, легковесные огнеупорные бетоны и т.д.). Производительность установки по ТУ до 10 кг/ч.

Канал реактора имеет цилиндрическую геометрию и выполнен из легковесного огнеупорного бетона. Снаружи бетон изолирован теплоизоляционными волокнистыми материалами. На газовую горелку (2 на рис. 1), установленную в начале реактора подается природный газ и воздух с контролируемыми расходами. В результате сжигания смеси природного газа и воздуха создается высокотемпературная смесь дымовых газов, содержащая определенное количество свободного кислорода. Образующаяся смесь газов прокачивается по каналу реактора за счет работы высокотемпературных дымососов (8, 9 на рис. 1). В зону реакции (3 на рис. 1) через водоохлаждаемые центробежные форсунки подается жидкое углеводородное сырье (УВС). Мелкодисперсные капли сырья попадают в газовый поток с температурой около 1500 °С, испаряются и пиролитически разлагаются, образуя при этом пересыщенную углеродом газовую смесь. Рост мелкодисперсного углерода происходит посредством дальнейшей нуклеации углерода из газовой фазы пересыщенной смеси. Смесь газов и ТУ после прохождения по реактору попадает в скруббер (4 на рис. 1), где происходит ее охлаждение до 250 °С посредством распыла воды непосредственно в газовый поток.

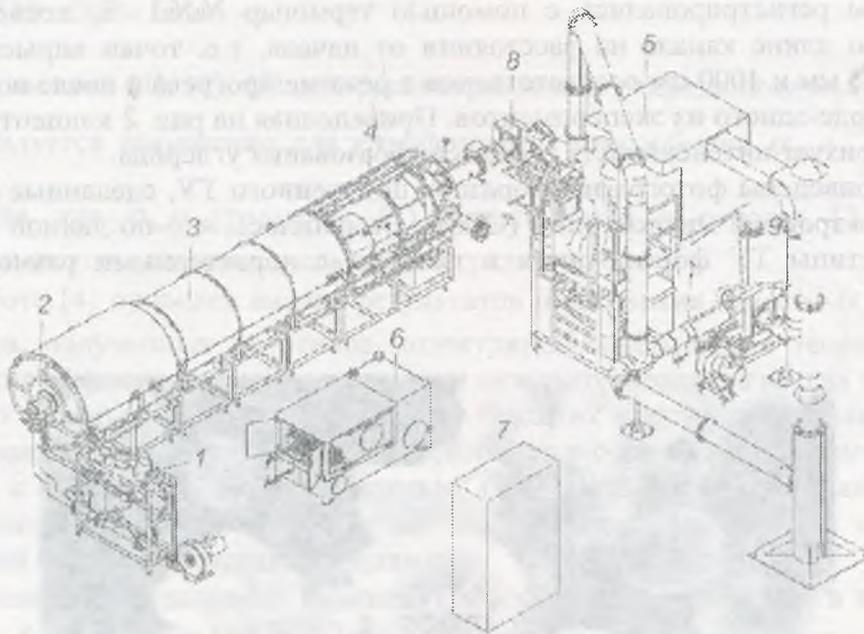


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки по получению ТУ:  
 1 – газораспределительная система, 2 – газовая горелка, 3 – реактор, 4 – скруббер, 5 – фильтр для улавливания ТУ, 6 – система подачи углеводородного сырья и воды на охлаждение, 7 – шкаф автоматизированной системы управления, 8 – высокотемпературный дымосос после скруббера, 9 – дымосос после рукавного фильтра.

Далее рукавным фильтром (5 на рис. 1) из охлажденной смеси улавливается технический углерод. Отработанные газы каталитически дожигаются и выбрасываются в атмосферу.

В качестве примера приведем значения температур (рис. 2) по каналу реактора.

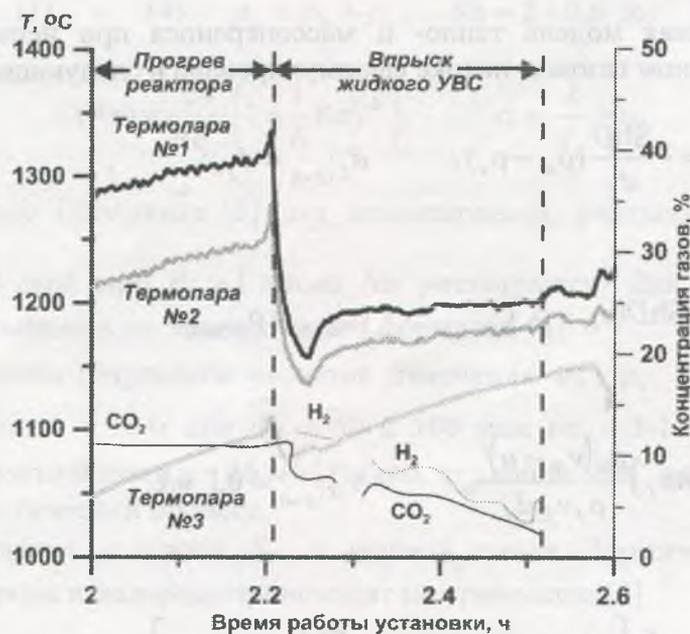


Рисунок 2 – Температуры и концентрации газов на УППС-2 в ходе прогрева реактора и подачи жидкого УВС. Расход природного газа на горение –  $14,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ , расход воздуха –  $160 \text{ м}^3/\text{ч}$ , коэффициент избытка воздуха 1,2, расход УВС –  $25 \text{ кг}/\text{ч}$ .

Температуры регистрировались с помощью термопар №№1 – 3, последовательно установленных по длине канала на расстоянии от начала, т.е. точки впрыска жидкого УВС, 870 мм, 1425 мм и 4000 мм соответственно в режиме прогрева и после подачи в него жидкого УВС в ходе одного из экспериментов. Приведенная на рис. 2 концентрация газов  $H_2$  и  $CO_2$  характеризует интенсивность процесса образования углерода.

На рис. 3 приведены фотографии образцов полученного ТУ, сделанные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Выяснилось, что по данной технологии производства частицы ТУ формируются в глобулы с характерными размерами 120 – 300 нм.

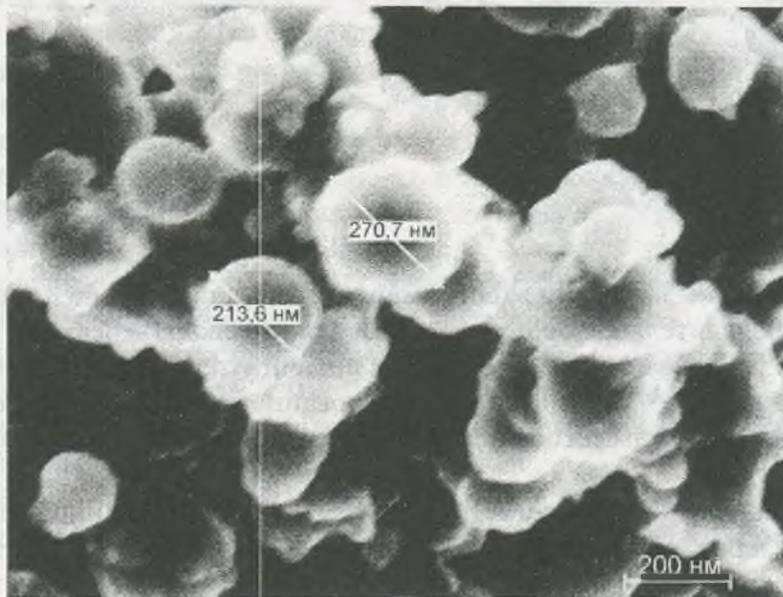


Рисунок 3 – Фото электронным микроскопом образцов ТУ, полученного на экспериментальной установке.

Математическая модель тепло- и массопереноса при испарении капель УВС в высокотемпературном газовом потоке сформулирована в следующем виде:

$$\frac{1}{2} \rho_f v_{fz} \frac{dd_f}{dZ} = -\frac{ShD}{d_f} (\rho_{ev} - \rho_v), \quad d_f|_{z=0} = d_{f0}; \quad (1)$$

$$u \frac{d\rho_v}{dZ} = \pi d_f n_f ShD (\rho_{ev} - \rho_v), \quad \rho_v|_{z=0} = \rho_v|_{300K}; \quad (2)$$

$$\frac{dv_{fz}}{dZ} = -\frac{3}{4} C(Re_f) \frac{\rho_g (v_{fz} - u)^2}{\rho_f v_{fz} d_f}, \quad v_{fz}|_{z=0} = 0,1 \text{ м/с}; \quad (3)$$

$$c_{pf} \rho_f v_{fz} \frac{dT_f}{dZ} = \frac{6}{d_f} \left[ \alpha(T - T_f) - (Q_v + Q_l) \frac{ShD}{d_f} (\rho_{ev} - \rho_v) \right], \quad T_f|_{z=0} = 300^\circ \text{ К}, \quad (4)$$

$$T = 1500 - 20Z. \quad (5)$$

В уравнениях (1), (2), (4) для рассматриваемых гидродинамических условий ( $p \sim 1$  атм) используется выражение для коэффициента массообмена  $\alpha_m = \frac{ShD}{d_f}$ . Аналогичное соотношение для  $\alpha_m$  и уравнение (1) используются в работах [2, 3] при расчете испарительного охлаждения капель воды в градирне.

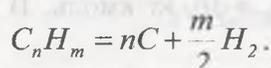
В работе [4] проведен анализ результатов применения (вместо  $\alpha_m$ ) выражений для потока пара, полученных на основе молекулярно-кинетической теории. Отмечено, что кинетические эффекты по испарению капли дизельного топлива всегда заметны, несмотря на то, что испарение происходило при больших давлениях. Кинетические модели предсказывают более длительное время испарения и более высокую температуру капли по сравнению с гидродинамической моделью для капель достаточно малых размеров ( $\sim 5$  мкм). Однако это относится к случаю одной капли, постоянной плотности пара в окружающей среде и отсутствия течения газа.

Уравнение (2) описывает изменение плотности пара топлива в канале в процессе испарения облака капель ( $n_f = 10^{10}$  1/м<sup>3</sup>), а уравнение (3) – изменения скорости частицы вдоль канала, при этом для коэффициента сопротивления используется выражение  $C(Re) = \frac{24}{Re_f} \left( 1 + \frac{1}{6} Re_f^{\frac{2}{3}} \right)$ . В балансовом уравнении (4) для температуры капли первый член справа описывает конвективный теплообмен, а второй – охлаждение капли за счет фазового перехода и теплоты разложения углеводородного сырья [5]. При этом следует отметить, что хотя разложение молекул пара капли на H<sub>2</sub> и C происходит в газовом потоке, эти затраты тепла включаем в уравнение для  $T_f$ , так как теплообмен в потоке газа не рассматривается (распределение температуры дымовых газов в канале считалось известным из экспериментов (5)).

В уравнениях (1) – (4)  $\rho_g = \rho_B + \rho_v$ ,  $Sh = 2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} Sc^{1/3}$ ,  $Sc = \frac{\nu}{D}$ ,  
 $Re_f = \frac{d_f \sqrt{(v_{fz} - u)^2}}{B_f}$ ,  $C(Re) = \frac{24}{Re_f} \left( 1 + \frac{1}{6} Re_f^{\frac{2}{3}} \right)$ ,  $\alpha = \frac{\lambda}{d_f} Nu$ ,  $Nu = \frac{\ln(1+B_T)}{B_T}$ ,  
 $B_T = \frac{c_{pv}(T - T_f)}{Q_v}$  – число Сполдинга [6] для теплопереноса, учитывающее влияние  $\alpha$  вдува более холодного пара (при  $B_T > 1$  число  $Nu$  уменьшается). Давление насыщенных паров УВС  $P_{ev}$  рассчитывалось по эмпирическим формулам [6].

На рис. 4 приведены результаты расчетов изменения  $d_f$ ,  $\rho_v$ ,  $v_{fz}$  и  $T_f$  по длине канала реактора длиной  $L = 3$  м при  $d_{f0} = 50$  и  $100$  мкм ( $n_f = 3 \cdot 10^{10}$  и  $0,4 \cdot 10^{10}$  1/м<sup>3</sup> соответственно) и скорости потока  $u = 16$  м/с. Видно, что капли УВС испаряются быстро и не лимитируют технологический процесс.

Оценим пересыщение углерода  $S_C$  в газовой смеси. Термическое разложение углеводородов до углерода и водорода происходит по уравнению [5]



Формула паров дизельного топлива –  $C_{14}H_{27}$  [8]. Пересыщение  $S_C$  определяется как отношение давления углерода  $p_C$  к давлению насыщения углерода  $p_{Ce}$  при  $T = 1500$  °К, которое равно  $p_{Ce} \approx 10^{-11} \text{ атм} = 10^{-6} \text{ Н / м}^2$ . Тогда

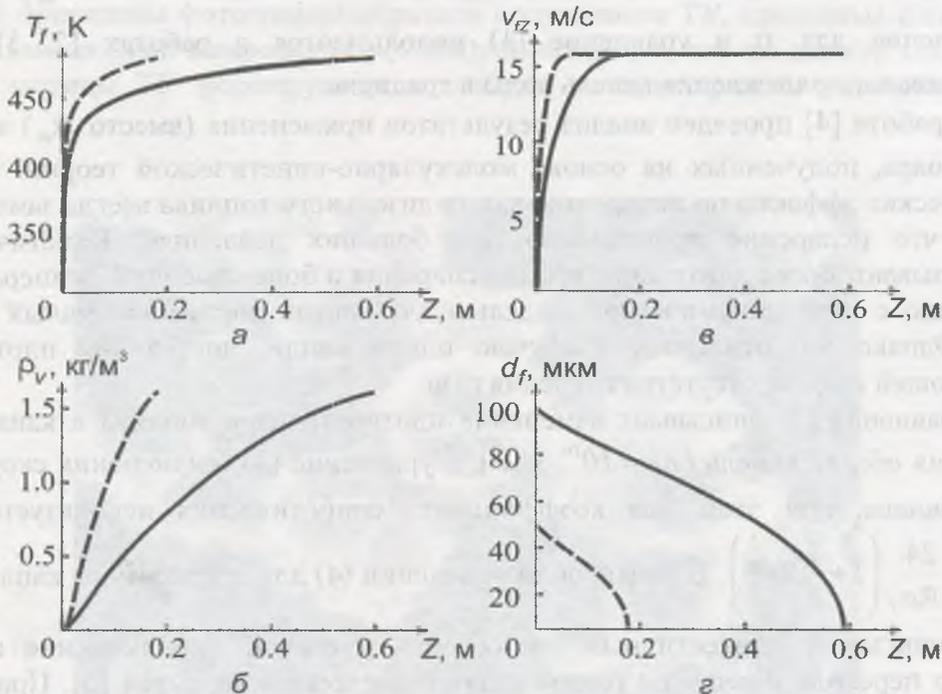


Рисунок 4 – Результаты расчетов: а – температура капли  $T_f$ , б – плотность паров  $\rho_v$ , в – скорость  $v_{fz}$ , г – диаметр капли  $d_f$ . Пунктирная линия – результат для диаметра  $d_{f0} = 50$  мкм, сплошная –  $d_{f0} = 100$  мкм.

$$S_C = \frac{p_C}{p_{Ce}} = \frac{n_C}{n_{Ce}} = \frac{n_v \cdot 14}{n_{Ce}} = \frac{p_v \cdot 14}{p_{Ce}} = \frac{\rho_v \cdot R}{p_{Ce}} = \frac{0,46 \cdot 10^5 \text{ Н / м}^2}{10^{-6} \text{ Н / м}^2} = 0,46 \cdot 10^{11}.$$

При таком столь высоком пересыщении следует ожидать спонтанного образования кластеров ТУ. Для подтверждения сказанного можно оценить число «тройных столкновений», способствующих образованию кластеров ТУ, т.е. число столкновений атома углерода с молекулой дымовых газов с учетом объема третьего атома углерода в процессе столкновения:

$$\xi = \left[ \frac{4}{3} \pi \left( \frac{d_C}{2} \right)^3 n_C \pi \left( \frac{d_C}{2} + \frac{d_B}{2} \right)^2 v_T n_C n_B \right] V,$$

где  $V = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$  – объем части реактора, где происходит образование частиц сажи,  $d_C = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  – диаметр атома углерода,  $d_B = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  диаметр молекулы

дымовых газов,  $v_T = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_v} + \frac{1}{M_B} \right)}$ ,  $M_v = 200 \text{ кг/кмоль}$ ,  $M_B = 30 \text{ кг/кмоль}$ . В этом

случае  $\xi = 1,6 \cdot 10^{27} \text{ 1/с}$ . В то же время частота обычных двойных столкновений молекул двух газов в таком же объеме примерно равна  $\xi = 10^{32} \text{ 1/с}$  [7]. Таким образом, хотя число

столкновений с учетом объема третьего атома значительно уменьшается, однако остается достаточно высоким и образование частиц ТУ можно считать спонтанным.

Авторы выражают благодарность С.П. Фисенко за внимание к работе и полезные замечания.

#### Обозначения

$Z$  – координата на оси реактора в продольном направлении с началом в точке впрыска УВС, м;  $T$  – температура дымовых газов в реакторе, К;  $u$  – скорость дымовых газов, м/с;  $T_f$  – температура капли УВС, К;  $v_{fz}$  – скорость капли УВС, м/с;  $Sh$  – число Шервуда;  $Sc$  – критерий Шмидта;  $Re$  – критерий Рейнольдса;  $Nu$  – число Нуссельта;  $Pr$  – критерий Прандтля;  $B_T$  – безразмерный критерий;  $D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $\nu$  – вязкость газовой смеси, м<sup>2</sup>/с;  $Q_1$  – удельная теплота распада молекулы УВС,  $842 \cdot 10^3$  Дж/кг;  $Q_v$  – теплота испарения УВС,  $254 \cdot 10^3$  Дж/кг;  $P_{ev}$  – давление насыщенных паров УВС, Па;  $\rho_{ev}$  – плотность насыщенного пара УВС, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_v$  – плотность дымовых газов с паром УВС, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_f$  – плотность жидкого УВС, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_B$  – плотность дымовых газов без пара УВС, кг/м<sup>3</sup>;  $d_f$  – диаметр капли УВС, м;  $d_{f0}$  – начальный диаметр капли УВС, м;  $n_f$  – концентрация капель УВС, 1/м<sup>3</sup>;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $c_{pv}$  – теплоемкость пара УВС, Дж/К;  $c_{pf}$  – теплоемкость капли жидкого УВС, Дж/К;  $\lambda$  – молекулярная теплопроводность дымовых газов, Вт/(м·К).

#### Список литературы

1. Ивановский В. И. Технический углерод. Процессы и аппараты: учеб. пособие. Омск: ОАО «Техуглерод», 2004. – 228 с.
2. Бринь А.А., Петручик А.И., Фисенко С.П. Математическое моделирование испарительного охлаждения воды в вентиляционной градирне // ИФЖ. -2002. -т.75, №6. - С. 68–73.
3. Fisenko S.P., Brin A.A., Petruchik A.I. Evaporative cooling of water in a mechanical draft cooling tower // Int. Journal of Heat and Mass transfer. 2004. V. 47. PP. 165 – 177.
4. Krykov A.P., Levashov V.Yu., Sazhin S.S. Evaporation of diesel fuel droplets: kinetics versus hydrodynamic models // Int. Journal of Heat and Mass transfer.- 2004. -V. 47. -PP. 2541–2549.
5. Кельцев В.В., Теснер П.А. Сажа: свойства, производство и применение. М.-Л.: Гостоптехиздат, 1952.
6. Sazhin S. S. Advanced models of fuel droplet heating and evaporation // Progress in energy and combustion science. -2006. -Vol. 32. - Pp. 162 – 214.
7. Бакиров Ф.Г., Захаров В.М., Полещук И.З., Майхутдинов З.Г. Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородных топлив. М.: Машиностроение, 1989.
8. Шиллинг Г. Статистическая физика в примерах. М.: Мир, 1976.

## ПРОЧНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК, ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИФОЙ

Шукова Е.В., Неверов А.С.

УО БелГУТ, г. Гомель, Беларусь, shukova.yekaterina@yandex.by

Известно, пластификация изменяет структуру полиэтилена, обуславливая следующие изменения: во-первых, введение пластификатора увеличивает пластичность полимерного композита; во-вторых, структура, образованная жидкостью, практически не