

В.И. ИЗВОНОВСКИЙ

ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД.
ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
К РУЧЕБНОМУ ПУРСЕБИКУ

ИЗДАНИЕ ПЕРВОЕ

Владимир Ивановский

**Технический углерод.
Процессы и аппараты.
Дополнительные материалы**

«Автор»

2018

Ивановский В. И.

Технический углерод. Процессы и аппараты. Дополнительные материалы / В. И. Ивановский — «Автор», 2018

В книге рассмотрены наиболее актуальные для производителей технического углерода процессы: применение циркониевых огнеупоров в реакторах для получения техуглерода; обеспечение высокотемпературного нагрева воздуха, подаваемого в реакторы, и использование отходящих газов, образующихся при производстве техуглерода.

© Ивановский В. И., 2018

© Автор, 2018

Введение.

В учебном пособии, изданном ранее, недостаточно полно были отражены некоторые важные материалы. Прежде всего, это касается использования новых огнеупоров с температурой применения более 2000°C .; применения отходящих газов производства техуглерода для сушки гранулированного техуглерода; внедрения новых типов воздухоподогревателей и улучшение работы действующих; изменения в системах улавливания и газотранспорта. Наиболее существенные результаты получены за счёт внедрения циркониевых огнеупоров с температурой применения до 2200°C . В связи с тем, что дополнительные материалы к учебному пособию (так же как и само пособие) рассчитаны, в основном, на технических работников заводов по производству технического углерода, в материалах кратко освещаются периоды развития отдельных направлений в совершенствовании технического состояния предприятий по производству техуглерода и отрасли техуглерода в целом.

1. Значение огнеупоров в промышленности технического углерода.

Производство техуглерода относится к высокотемпературным процессам, поэтому огнеупоры являются важнейшим элементом оборудования для производства технического углерода. До начала 60-х годов прошлого века в нашей стране выпускался низкодисперсный техуглерод (сажа) при температурах в печах— $1200\text{-}1300^{\circ}\text{C}$. Понятно, что при таких температурах особых требований к огнеупорам не предъявлялось, использовался обычный шамотный кирпич стандартных размеров. Протекторные марки техуглерода с удельной поверхностью $80\text{-}85\text{ м}^2/\text{г}$. (ПМ-70 и ПМ-70А) начал производить первым в стране Омский завод технического углерода в 1961 году. Эти марки техуглерода отличались высоким качеством и экспортировались в Германскую демократическую республику, во Вьетнам и на Кубу. Однако эффективность такого процесса была низкой, выход техуглерода из сырья составлял всего $23\text{--}25\%$.

Получение техуглерода производилось в цилиндрических реакторах, куда подавалось чистое коксохимическое сырьё (антраценовое масло и антраценовая фракция), которое сжигалось при недостатке воздуха при температуре в реакторе $1390\text{-}1420^{\circ}\text{C}$. Естественно, при остановках реакторов температура могла подниматься и выше, поэтому для футеровки этих реакторов применялись диасовые огнеупоры с температурой применения 1600°C . Однако эти огнеупоры отличались невысокой термостойкостью, так как изготавливались из окиси кремния (SiO_2). Они не выдерживали резких перепадов температур, но тогда это были лучшие огнеупоры для футеровки реакторов. Основное требование, предъявляемое к этим огнеупорам, состояло в том, чтобы они выдерживали температуру, которая создаётся в реакторе при получении техуглерода.

В середине 60-х годов было построено несколько новых заводов по производству техуглерода (Сызранский, Волгоградский и др.), оснащённых с учётом зарубежного опыта циклонными реакторами, в которых камера горения и зона реакции были разделены. Этот процесс уже принципиально не отличался от современного. Нужно было увеличивать температуру в камере горения для повышения выхода техуглерода, а также увеличивать температуру и в зоне реакции для получения более дисперсных марок техуглерода. Это потребовало поиска огнеупоров с более высокими значениями огнеупорности и термостойкости. Были испытаны различные виды огнеупоров, большинство из них разрушались через 3-4 месяца эксплуатации из-за низкой термостойкости. Удовлетворительный результат показали только муллитокорундовые огнеупоры с содержанием окиси алюминия 62% . В 70-е годы промышленность огнеупоров начала производить муллитокорундовые огнеупоры с содержанием Al_2O_3 73% , затем 83% , и в конце 80-х годов содержание окиси алюминия в муллитокорундовых огнеупорах было увеличено до $85\text{-}90\%$. Для промышленности техуглерода Семилукским огнеупорным заводом выпускались набивные массы МКС-85 и КС-90 с содержанием Al_2O_3 соответственно 85 и 90% . Огнеупорные блоки, изготовленные из этих масс, применялись в 90-е годы на всех отечествен-

ных заводах техуглерода. Большинство заводов применяло массу КС-90, содержание окиси алюминия в которой составляло 87—90%.

По регламентам Всесоюзного Научно-исследовательского Института технического углерода (ВНИИТУ) допустимая температура применения огнеупоров, изготовленных из этой массы, ограничивалась величиной 1550 °С. При температуре в камерах горения реакторов 1530-1550 °С выход техуглерода N220 из сырья составлял не более 47% даже при применении чистого коксохимического сырья. Средний выход техуглерода по Омскому заводу технического углерода не превышал 54%. Увеличение среднего выхода по сравнению с выходом техуглерода N220 объясняется тем, что полуактивный (каркасный) техуглерод N550 за счёт мероприятий, внедрённых в 90-е годы, имел выход 60-61%/1.7.1/.

На других заводах техуглерода выход был ещё ниже, а на Волгоградском, использующем технологию ВНИИТУ вплоть до конца 2006 года, выход техуглерода серий 200 и 300 составлял всего 42%. Положение было исправлено только после приобретения фактически обанкротившегося завода собственником Омского ЗТУ, после чего на этом заводе была внедрена технология получения техуглерода, разработанная специалистами Омского ЗТУ. Необходимо отметить, что выход техуглерода из сырья на ведущих зарубежных фирмах Cabot и Degussa был существенно выше уровня выхода на отечественных заводах и составлял для протекторных марок техуглерода 55-61%. Одной из основных причин такой разницы в выходе техуглерода являлось использование зарубежными фирмами для футеровки реакторов огнеупоров с более высокой температурой применения (до 1850°С.) – корундовых огнеупоров с содержанием окиси алюминия 99% и хромкорундовых огнеупоров /1.7.2/. Фактически разность температур в камерах горения зарубежных и отечественных реакторов достигала 300°С., что и обусловило такую большую разницу в выходе техуглерода из сырья. Если взять наиболее распространённую марку протекторного техуглерода N220, то разница в выходе составляла примерно 8%, а это означает, что для выпуска 1т. техуглерода этой марки зарубежными фирмами затрачивалось на 14,3% меньше сырья, чем на лучших наших заводах. Такое положение сложилось потому, что неправильно была определена максимальная температура применения огнеупоров, изготавливаемых из массы КС-90. Конечно, она значительно уступала по температуре применения 99% корунду, но не на такую же величину (300°С). Устанавливая максимальную температуру применения огнеупоров, изготавливаемых из КС-90, Институт ориентировался на температуру начала деформации под нагрузкой 0,2МПа, которая по данным изготовителя – Семилукского завода огнеупоров составляла 1620°С., отсюда и появилась в регламентах норма, ограничивающая температуру в зоне горения реактора температурой 1550°С. Как показал расчёт, проведённый специалистами ОЗТУ, такой нагрузки на огнеупоры в реакторах нет, она значительно ниже, следовательно, этот показатель при применении огнеупоров в промышленности техуглерода не должен учитываться. Поэтому в 90 х годах температура в камерах реакторов ОЗТУ была повышена до 1590-1620°С., что позволило увеличить выход техуглерода протекторных марок примерно на 1,0–1,5%.

Понятно, что этого было недостаточно, поэтому во избежание проигрыша в конкурентной борьбе на внешнем рынке требовалось применять огнеупоры, не уступающие по основным параметрам (огнеупорности, термостойкости) огнеупорам, применяемыми зарубежными фирмами по производству техуглерода. Для промышленности техуглерода такие огнеупоры в то время на отечественных заводах не выпускались, поэтому специалисты Омского ЗТУ провели совместные работы с Вернепышменским опытным огнеупорным заводом и Богдановичским заводом огнеупоров по получению и применению огнеупоров с содержанием 96–99% корунда (Al₂O₃). Сначала корундовая масса была изготовлена на Верхнепышменском заводе, а затем на Богдановичском заводе огнеупоров, откуда ОЗТУ получает корундовую огнеупорную массу и в настоящее время. Верхнепышменский опытный огнеупорный завод изготавливает для Омского ЗТУ хромкорундовую набивную массу с содержанием окиси хрома (Cr₂O₃) до

12% масс. Работы по получению и применению корундовой массы были закончены в 2001 году, в этом же году был запущен и первый реактор, футерованный блоками из корундовой массы Верхнепышменского завода. В результате использования корундовых огнеупоров с содержанием окиси алюминия (Al_2O_3) >99% удалось повысить температуру в камерах горения реакторов с 1590-1620⁰С. до 1840–1850⁰С, что позволило увеличить выход техуглерода из сырья по заводу с 56% в 2001 году до 60,1% в конце 2003 года. При этом основной эффект был получен за счёт повышения выхода наиболее ценных протекторных марок техуглерода.

Как показали проведённые в дальнейшем балансовые испытания, при замене в камерах горения огнеупоров с содержанием окиси алюминия 87–90% корундовыми огнеупорами с содержанием окиси алюминия 99% увеличение выхода техуглерода из сырья для протекторных марок техуглерода серии 300 (N326) составило 6,5%, что соответствует уменьшению расхода сырья на производство на 11%. Это очень важно ещё и потому, что сырьё для производства техуглерода является не только дорогим, но и дефицитным продуктом.

Внедрение этого мероприятия позволило заводу по эффективности использования сырья выйти на уровень ведущих мировых производителей техуглерода и значительно опередить отечественных производителей. Так, основной конкурент Омского завода Ярославский ЗТУ первую партию корундовых огнеупоров приобрёл за рубежом у фирмы Дюко (DUKO) из Германии, что конечно не решало проблемы, тем более, что температуру в камере горения реактора они поддерживали не выше 1680⁰С., хотя применяемые огнеупоры содержали 99,3% окиси алюминия/1.7.4.стр.217/. Учитывая время издания источника /1.7.4./– конец 2002 года, можно сделать вывод, что в 2002 году температуру в камерах горения реакторов выше 1680⁰С. на Ярославском заводе ещё не повышали. Объяснить это можно только всё той же путаницей, когда за максимальную температуру применения принимают температуру начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа. В спецификации Дюко эта температура составляет 1700⁰С., отсюда и температура в камере горения. В последующем Ярославский ЗТУ совместно с ОАО Поликор (г. Кинешма) организовал производство огнеупоров с содержанием окиси алюминия 98% и увеличил температуру в камерах горения реакторов. Другие заводы внедрили такие огнеупоры ещё позднее. Волгоградский завод техуглерода вообще не занимался внедрением корундовых огнеупоров до смены собственника (конец 2006 года). Что касается заводов СНГ, то самый крупный завод Украины Кременчугский завод технического углерода ещё в апреле 2005 не имел корундовых огнеупоров с содержанием окиси алюминия 96-99%. Для этого завода ещё только разрабатывался огнеупорный бетон с температурой применения 1800-1850⁰С./1.7.5. стр.34/. Здесь необходимо остановиться на свойствах огнеупоров.

1.1. Краткие сведения об огнеупорах.

В соответствии с международным определением огнеупорами называют неметаллические керамические материалы, содержащие некоторое количество металлов /1.7.6./. Общеизвестно, что о материалах говорят как об огнеупорных, если они эксплуатируются при температурах от 600 до 2000⁰С. в печах и агрегатах различных отраслей промышленности. Основу огнеупорных материалов составляют шесть базовых оксидов – SiO_2 ; Al_2O_3 ; CaO ; MgO ; Cr_2O_3 и ZrO_2 , или точнее их соединения. Во всех огнеупорах, применяемых в промышленности техуглерода, они содержатся, за исключением MgO . По отечественной классификации в соответствии с ГОСТ 4385 изделия огнеупорные подразделяются на:

Огнеупорные – от 1580⁰С. до 1770⁰С.

Высокоогнеупорные – от 1770 до 2000⁰С.

Высшей огнеупорности – выше 2000⁰С.

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.

Омский завод техуглерода использует все типы этих огнеупоров, но определяющей продукцией являются неформованные огнеупоры – блоки, изготавливаемые на заводе из огнеупорных масс (порошков). Вся огневая поверхность реакторов футерована такими блоками. Для огнеупоров, находящихся в непосредственном контакте с высокотемпературными 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.

Вообще огнеупоры могут подвергаться большому количеству различных испытаний. По международным стандартам ASTM и DIN предусмотрено 25 испытаний для определения различных характеристик огнеупоров. Большинство из них не имеют существенного значения для нашей отрасли, поэтому необходимо подробнее разобраться с огнеупорностью и термостойкостью используемых в промышленности техуглерода огнеупоров. Огнеупорность характеризует температуру, при которой огнеупор начинает размягчаться. Для определения огнеупорности используют температуру падения пирометрических конусов/1.7.6./.. Эта температура может быть близка к температуре плавления применяемого материала. Так, температура плавления Al_2O_3 составляет $2050^{\circ}C$., а огнеупорность набивной массы (порошка) корунда Богдановичского завода с содержанием $Al_2O_3 >99\%$ составила $2030^{\circ}C$., определение проводилось «УКР-НИИО 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 она поставщиком крайне редко или совсем не определяется. Кроме того, огнеупорность определяется при использовании точных термометров, а при получении техуглерода используются пирометры, которые дают существенные искажения. Температура, измеренная пирометром, всегда ниже действительной температуры. То есть если, например, пирометр показывает $1950^{\circ}C$., то действительная температура может достигать $1990^{\circ}C$ и выше. Изготовители огнеупоров как российские, так и зарубежные показатель огнеупорности в спецификации не включают, не указывается в них и температура, при которой огнеупоры можно эксплуатировать (температура службы огнеупоров по зарубежной классификации). Для огнеупоров, которыми футеруются реактора заводов по производству технического углерода, температура службы огнеупоров указывается в докладах фирм изготовителей огнеупоров на международных конференциях по техуглероду (Carbon Black World), но эти доклады имеют рекламный характер. Для изделий из неформованных огнеупорных материалов из корунда максимальная температура службы по зарубежным данным составляет $1800^{\circ}C$. /1.7.6. стр. 177, 181/. 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 0,2МПа. Она, как правило, составляет $1650–1700^{\circ}C$. для корундовых огнеупоров с содержанием Al_2O_3 99%. Эта температура примерно на $150^{\circ}C$ ниже максимальной температуры службы огнеупоров (температуры применения по российской классификации), определённой опытным путём. Ранее уже сообщалось о тех последствиях для промышленности технического углерода, когда тем-

температуру деформации под нагрузкой 0.2МПа принимали за температуру применения огнеупоров. Следует отметить, что помимо того, что в реакторах для получения техуглерода нет такой нагрузки, так ещё этот показатель определяется за рубежом только для огнеупоров, работающих в восстановительной среде /1.7.6./ (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 1750⁰С., Омский ЗТУ сразу же после получения массы установил температуру её применения в пределах 1830–1850⁰С., обоснованность этого решения подтвердилось в процессе эксплуатации огнеупоров. При аварийных ситуациях выяснилось, что при температурах 1880–1890⁰С. огнеупоры начинают плавиться. На заводах техуглерода максимальную температуру применения огнеупоров для условий любого завода определить несложно перед остановкой реактора на капитальный ремонт.

Другим важным свойством огнеупоров, применяемых в промышленности технического углерода, является термическая стойкость (термостойкость). Как уже отмечалось, под термостойкостью понимают способность огнеупоров сохранять целостность при резких колебаниях температуры. Другими словами, способность выдерживать резкие колебания температуры не растрескиваясь и не разрушаясь. Растрескивание или разрушение огнеупорных изделий при резких изменениях температуры объясняется возникновением в них напряжений при увеличении или уменьшении объёма. При нагревании температура наружных слоёв огнеупорных изделий значительно выше, чем внутренних, причём эта разница тем больше, чем выше скорость подъёма температуры при нагревании. Под влиянием термического расширения при нагревании, то есть увеличении объёма, наружные слои огнеупорных изделий расширяются значительно больше, чем холодные слои внутренней их части, при этом в определённых слоях огнеупорных изделий появляются скалывающие напряжения и, если по своей величине они превосходят силы сцепления частиц изделий между собой, то в них появляются трещины и отколы. При охлаждении наружные слои остывают быстрее, чем внутренние, причём уменьшение объёма наружных слоёв всегда происходит с опережением изменения объёма внутренних, более нагретых слоёв. Возникающие при этом растягивающие напряжения так же приводят к растрескиванию и разрушению огнеупоров. Термостойкость огнеупорного изделия определяется количеством теплосмен, то есть количеством попеременных нагревов до 1300⁰С. 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.

Для заводских технологов самое главное не допускать таких резких изменений температуры, принимая соответствующие 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 самого значения термостойкости, то 99%ый корунд имеет высокую термостойкость—более 30 теплосмен/1.7.7./. Для сравнения шамотные огнеупоры выдерживают только 6 теплосмен, а муллитокорундовые с содержанием окиси алюминия 90%—12 теплосмен/1.7.7./. Кроме того, в этом же источнике указывается, что неформованные огнеупоры имеют меньший коэффициент объёмного расширения и более высокую термостойкость, то есть это непосредственно относится и к огнеупорам, изготавливаемым на заводах техуглерода. Это же отмечается и в источнике/1.7.9./.

В современных реакторах по получению техуглерода в смесительном сопле развивается скорость газов 500м/сек и выше, поэтому в этой зоне реактора огнеупоры подвергаются эро-

зии, то есть поверхностному разрушению (в прямом переводе с латинского – разъеданию). Считается, что эрозионное разрушение можно значительно уменьшить, применяя в переходной втулке хромистый корунд /1.7.7./ . Это же отмечается и в зарубежной информации по огнеупорам. Однако по данным источника/1.7.6./ бетон из хромистого корунда имеет такое же значение истираемости, как и бетон на основе корунда. Устойчивость к истиранию определялась по DIN EN 102. Омский ЗТУ использовал хромистый корунд с содержанием 12% окиси хрома в переходных втулках реакторов с целью исключить контакт чистого корунда с цирконием, что приводит при определённых условиях к образованию оплава в месте контакта разнородных блоков. Причины этого будут подробно объяснены в следующем разделе. Основной цели удалось добиться, но оказалось, что блоки из хромистого корунда подвергались такой же эрозии, что и чистый корунд. Почему это происходит пока не ясно, но это необходимо установить. Хромистый корунд изготавливает для Омского завода Верхнепеченский опытный завод огнеупоров. Огнеупорность набивной массы (порошка) определена УКРНИИО и она составила 2125⁰С., что позволяет применять такие огнеупоры при температуре 1900–1920⁰С. Применение этих огнеупоров в переходных втулках реакторов и в начальной части зоны реакции должно снизить вероятность разрушения огнеупоров реакторов при авариях. Особенно это важно в связи с необходимостью дальнейшего повышения температуры в камерах горения реакторов. В отношении эрозии нужно добавить, что она не может отразиться на работе реактора, если геометрические размеры втулки не изменились.

Конец ознакомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «Литрес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на Литрес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.