

На правах рукописи



ШОПИН ВИКТОР МИХАЙЛОВИЧ

**СОЗДАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ
УЛАВЛИВАНИЯ ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ
В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА**

Специальность: 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН)

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор

Мозговой Иван Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор,
Институт катализа СО РАН,
заместитель директора, г. Новосибирск

Носков Александр Степанович

доктор технических наук, доцент, Ангарская
государственная техническая академия,
проректор по научной работе

Бальчугов Алексей Валерьевич

доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный
университет путей сообщения», профессор
кафедры «Техносферная безопасность»

Асламова Вера Сергеевна

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск, Алтайского края

Защита состоится 20 января 2015г. В 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>.

Автореферат разослан «___» _____ 2014г.

Ученый секретарь диссертационного
совета доцент, д.т.н.

 Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Современное состояние промышленного производства технического углерода в России характеризуется переработкой 1,5-2,0 млн. тонн углеводородов в год с получением огромных объёмов аэрозолей, содержащих во взвешенном состоянии целевой продукт – нанодисперсный углерод. Эффективное извлечение его из аэрозольных потоков, охрана окружающей среды от выбросов углеводородов и дисперсного углерода представляет собой сложную научно-техническую проблему, а её решение требует немалых материальных ресурсов.

С освоением к началу 60-х годов прошедшего столетия печного метода получения дисперсного углерода термоокислительным пиролизом углеводородного сырья с каждым годом расширяется диапазон дисперсности и структурности технического углерода, используемого для усиления эластомеров и других целей. Диапазон дисперсности технического углерода, оцениваемой средним диаметром глобулярных частиц, составляет от 20 до 90 нм, структурности по абсорбции дибутилфталата от 70 до 200 см³/100 г, а температуры образования частиц углерода достигают 1600°C. При этом в многостадийной технологии производства технического углерода не исключены выбросы аэрозолей дисперсного углерода. Для получения аэрозолей дисперсного углерода с заданными свойствами привлекаются углеводороды коксохимического происхождения, слив и подготовка которых при температуре 90-100°C приводит к выбросу паровоздушных смесей углеводородов в атмосферу, загрязнению окружающей среды вредными веществами.

В связи с отсутствием теоретических основ и практического опыта проектирования основного нестандартного оборудования для получения дисперсного углерода термоокислительным пиролизом углеводородов первая установка фильтрации аэрозолей в рукавном фильтре с предварительным осаждением дисперсного углерода в четырёх последовательно установленных циклонах осваивалась с использованием рукавного фильтра со стеклотканевыми рукавами английской фирмы «Tilthman» (установка первого поколения – базовая) с высокими выбросами целевого продукта в окружающую среду. Такое состояние отечественной промышленности по производству сажи - технического углерода требовало глубокого анализа научных проблем и недостатков технологических процессов, разработки путей совершенствования технологических основ осаждения высокодисперсных аэрозолей, создания новых теоретических подходов в решении задач предварительной подготовки аэрозолей к осаждению и повышению эффективности улавливания целевых продуктов. За последние десятилетия приобретён значительный опыт создания и совершенствования процессов получения и осаждения дисперсного углерода из аэрозольных потоков. На основе идеи «блочности» технологических установок, предложенной и развиваемой профессором Сурувикиным В.Ф.¹, были разработаны и освоены в

¹ Суруикин В.Ф. Современные тенденции развития методов и технологии получения нанодисперсных углеродных материалов // Российский химический журнал. 2007. Т. LI, № 4.

промышленном производстве высокопроизводительные процессы получения и осаждения аэрозолей всех современных марок дисперсного углерода.

В течение последних десяти лет в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН развиваются новые направления в создании технологических процессов осаждения углеводородов из паровоздушных смесей, улучшенных высокоструктурных марок дисперсного углерода из аэрозольных потоков. Однако реализация этих технологических разработок в промышленном производстве в настоящее время ограничена, что связано с целым рядом особенностей получения технического углерода и требует дополнительных исследований.

Актуальность диссертационной работы по созданию и освоению в промышленном производстве технического углерода процессов улавливания целевых продуктов обусловлена необходимостью научных обоснований механизмов коагуляции аэрозолей, эффективного улавливания и снижения загрязнения окружающей среды выбросами дисперсного углерода. Для снижения удельных затрат на осаждение дисперсного углерода из аэрозольных потоков необходимы исследования в области повышения производительности технологических аппаратов, оптимизации их работы, увеличения срока службы фильтрующих материалов. Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, результаты которых положены в основу диссертации, выполнялись по госбюджетным темам 1980-1989 г.г. Реализация результатов НИР и ОКР по освоению фильтрующих рукавов новой конструкции, оптимизации конструктивных элементов аппаратов и технологических процессов на промышленных установках заводов технического углерода осуществлялась в 1990-2010 гг. по хозяйственным договорам с предприятиями.

Актуальность темы диссертационного исследования подтверждают также задания по приоритетным направлениям фундаментальных исследований ИППУ СО РАН по созданию научных основ технологий получения и применения практически важных веществ и материалов специального назначения в 2004-2008 гг.

В настоящей работе представлены результаты исследований, полученные в рамках выполнения Государственного контракта № 02.523.12.3005 от 06.08.2007 г. по теме «Разработка технологий получения и создание опытных производств нового поколения адсорбционно-каталитических материалов для разделения и очистки природных и техногенных газов и жидкостей» (Создание и испытание зернистого фильтра с использованием углеродного фильтрующего материала АКМ-УФ). Создание и испытание процесса и установки улавливания углеводородов из паровоздушной смеси выполнено в рамках Государственного контракта от 20.10.2011 г. № 14.527.12.0024 по теме: «Разработка промышленной технологии и создание производства технического углерода нового поколения с повышенной электропроводностью и регулируемой наноструктурой широкого спектра применения методом термоокислительного пиролиза углеводородов».

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы – создание систем осаждения целевых продуктов из аэрозольных потоков на основе углеводородов и дисперсного углерода.

Для достижения поставленной цели решались следующие научные, методологические и технологические задачи:

1. Установить закономерности коагуляции дисперсного углерода при получении и осаждении аэрозоля. Установить взаимосвязь константы коагуляции аэрозоля и физико-химических свойств дисперсного углерода.

2. Установить закономерности процесса осаждения аэрозоля дисперсного углерода в циклоне-концентраторе.

3. Разработать теоретические и технологические основы процесса фильтрования аэрозоля в рукавном фильтре с предварительным осаждением дисперсного углерода в циклоне-концентраторе.

4. Создать технологический процесс фильтрования аэрозоля в рукавном фильтре с предварительной коагуляцией дисперсного углерода.

5. Обосновать выбор термостойкой стеклоткани для фильтрования аэрозоля дисперсного углерода и создания промышленного производства фильтрующих рукавов.

6. Установить закономерности процесса фильтрования аэрозоля дисперсного углерода в стационарном слое пористых углеродных гранул. Установить основные закономерности процесса фильтрования аэрозолей дисперсного углерода в фильтрующем слое углеродных гранул.

7. Создать процесс улавливания углеводородов из паровоздушной смеси коксохимического сырья, используемого для получения аэрозолей дисперсного углерода.

8. Разработать высокоэффективные технологии и оборудование для улавливания целевых продуктов в производстве технического углерода.

Научная новизна

1. Установлено, что в процессе получения дисперсного углерода действуют механизмы тепловой (броуновской) коагуляции аэрозоля дисперсного углерода в реакционном канале и зоне закалки реактора, градиентной коагуляции в воздухоподогревателе, кинематической и турбулентной коагуляции в газоохладителе. Показано, что медианы аэрозольных частиц в процессе коагуляции растут от 20-90 нм до 7-10 мкм, что создаёт условия для эффективного осаждения дисперсного углерода из аэрозольного потока. Установлена линейная зависимость между константой коагуляции аэрозоля и структурностью дисперсного углерода. Чем выше структурность дисперсного углерода, тем выше константа коагуляции аэрозоля.

2. Впервые установлено, что эффективность процесса осаждения аэрозоля дисперсного углерода в циклоне-концентраторе экспоненциально растёт при снижении величины α (отношения расходов аэрозоля во внутренней и внешней спирали) за счёт снижения влияния стока из внешней спирали аэрозольного потока во внутреннюю при $\alpha < 1$. Установлено, что при оптимальном значении $\alpha = 0,85$ эффективность осаждения аэрозоля среднеструктурного дисперсного углерода в циклоне-концентраторе составляет 90-92%.

3. Установлено, что процесс фильтрования аэрозолей с предварительной коагуляцией в пористом слое дисперсного углерода с использованием термостойких ворсистых стеклотканей облегчённой структуры саржа 3×1 из

волокна диаметром 5-7 мкм ТСФТ-4 с термохимической обработкой силиконо-графито-фторопластовой композицией (СГФ) или (СФБМ), в состав которой входит сульфат бисэтилендиаминмеди, представленный как сочетание повторяющихся циклов образования и роста пористого фильтрующего слоя дисперсного углерода на ворсистой внутренней поверхности стеклотканевого рукава и периодической регенерации стеклоткани, обеспечивает повышение эффективности улавливания дисперсного углерода из аэрозольного потока от 99,0 до 99,9%.

4. Впервые установлено, что процесс фильтрования аэрозолей дисперсного углерода в пористом слое углеродных гранул с периодической регенерацией слоя в режиме псевдооживления потоком очищенного газа, обеспечивает эффективность фильтрования аэрозоля до 99,5%.

5. Установлено, что различие в процессах проникновения аэрозольных частиц в слой углеродных гранул при осаждении аэрозолей дисперсного углерода связано с их размером и кажущейся плотностью. Чем ниже значения размеров и кажущейся плотности аэрозольных частиц дисперсного углерода, тем выше их проникающая способность в объём слоя гранул. Аэрозоли дисперсного углерода с «крупными» агрегатами частиц высокой кажущейся плотности при осаждении образуют на поверхности слоя гранул плотный слой дисперсного углерода, который является высокоэффективной фильтрующей средой.

6. Впервые установлено, что процесс улавливания углеводородов из многокомпонентной паровоздушной смеси с конденсацией и кристаллизацией на охлаждаемой поверхности и адсорбцией углеводородов синтетическим углеродным сорбентом «Техносорб-1» с периодической регенерацией кристаллизатора и сорбента водяным паром и сушкой сорбента воздухом, обеспечивает эффективность улавливания углеводородов из паровоздушной смеси от 90 до 95% и более.

Практическая ценность. Установленные закономерности осаждения аэродисперсных систем в многостадийной технологии производства технического углерода обеспечили создание эффективных технологических процессов улавливания целевых продуктов и снижение промышленных выбросов в атмосферу. На основе теоретических и экспериментальных исследований, выполненных автором, предложены научно обоснованные технологические решения, реализация которых в процессах улавливания дисперсного углерода из аэрозольных потоков и углеводородов из паровоздушных смесей внесла значительный вклад в развитие научных представлений о производстве технического углерода. При этом:

1. Циклон-концентратор для осаждения дисперсного углерода из аэрозольных потоков с использованием изобретения по А.с. № 580914 СССР «Центробежное устройство для очистки газового потока» с эффективностью ~ 90% заменил четыре последовательно установленных циклона СК-ЦН-34 в установках второго поколения при снижении аэродинамического сопротивления от 4,5 до 2,5 кПа, удельной металлоёмкости от 4,0 до 2,4 кг/м³ аэрозоля. Применяется на двенадцати технологических установках ООО «Омсктехуглерод» общей мощностью более 200 тыс. тонн технического углерода в год. Процесс и аппарат осаждения

аэрозоля дисперсного углерода нашёл широкое применение на ряде других заводов технического углерода.

2. Разработана, испытана и внедрена в опытном производстве высокоструктурного нанодисперсного углерода специального назначения система осаждения аэрозолей в двух последовательно установленных циклонах-концентраторах с использованием изобретений по Пат. № 2285025 РФ и Пат. № 2290420 РФ с эффективностью осаждения аэрозоля 90% и более.

3. Разработан и освоен процесс фильтрования аэрозолей технического углерода в усовершенствованной системе по Пат. № 1173593РФ «Рукавный фильтр» с рациональным подводом аэрозоля и использованием фильтровальных рукавов из стеклотканей облегчённой структуры по А.с. № 1391684 СССР «Фильтрующий материал», А.с. № 718390 СССР «Состав для обработки фильтровальных материалов из стеклянного волокна», А.с. № 674768 СССР «Устройство для крепления фильтровального рукава» при скорости фильтрования 0,25-0,30 м/мин и регенерации стеклоткани за 20 с при скорости 0,30 м/мин по заданному циклу, который обеспечивает эффективность очистки газов до 99,9% и повышение срока службы стеклотканевых рукавов от 5-7 месяцев до 12-18 месяцев и более и нашёл широкое применение в технологических установках второго поколения с единичной мощностью, увеличенной в сравнении с базовой установкой первого поколения в 1,5-2,0 раза.

4. Разработан и освоен рукавный фильтр с коагуляторами центробежного типа с использованием изобретения по А.с. № 674768 СССР «Устройство для крепления фильтровального рукава» и № 1285666 СССР «Рукавный фильтр для выделения сажи из газов» в установке с единичной мощностью 30 тыс. тонн технического углерода в год. При эффективности улавливания целевого продукта 99,9% срок службы рукавов достигает 24 месяцев. Фильтр внедрён на трёх установках третьего поколения ООО «Омсктехуглерод» и одной установке Нижнекамского ЗТУ.

5. Разработан и освоен на заводах технического углерода процесс и аппарат фильтрования дымовых газов, удаляемых из сушильного барабана системы грануляции дисперсного углерода с использованием изобретения по А.с. № 812317 СССР. Фильтр используется в установках второго и третьего поколения с эффективностью 99,9%.

6. Разработан и освоен технологический процесс промышленного изготовления фильтровальных рукавов из стеклотканей ТСФТ-4П-СГФ и ТСФТ-4П-СФБМ с использованием изобретений по А.с. № 1391684 СССР «Фильтрующий материал», А.с. № 718390 СССР «Состав для обработки фильтровальных материалов из стеклянного волокна» и А.с. № 674768 СССР «Устройство для крепления фильтровального рукава». Применение 170-200 тысяч указанных стеклотканевых фильтровальных рукавов в год в действующих установках второго и третьего поколения значительно сокращает потери рабочего времени на замены комплектов рукавов и вынужденные простои технологических установок.

7. Разработан, испытан в опытно-промышленных условиях процесс и аппарат фильтрования аэрозолей дисперсного углерода в стационарном слое

пористых углеродных гранул с размером 0,7-1,0 мм, насыпной плотностью 0,3-0,4 г/см³ и высотой 170-200 мм по заданной циклограмме при скорости фильтрования в пределах 0,2-0,4 м/с и скорости регенерации фильтрующего слоя 0,5-0,6 м/с с использованием изобретений по А.с. № 833285, № 869797 СССР и Пат. № 2317134 РФ и рекомендован для промышленного использования как в производстве технического углерода, для технологических установок второго и четвёртого поколения, так и в ряде других отраслей промышленности (например, в производстве активированного угля, для улавливания сажи из отходящих газов мощных дизельных двигателей, в цветной металлургии для улавливания вельцоокси, окиси свинца).

8. Испытанные на ООО «Омсктехуглерод» процесс и опытно-промышленная установка улавливания углеводородов из паровоздушной смеси углеводородного сырья для получения аэрозолей дисперсного углерода с охлаждением и кристаллизацией на первой стадии, адсорбцией углеводородов синтетическим углеродным сорбентом «Техносорб-1» на второй стадии процесса с периодической регенерацией кристаллизатора и сорбента водяным паром и сушкой сорбента подогретым воздухом с использованием изобретения по Пат. № 2344870 РФ обеспечивают очистку выбросов от углеводородов до нормативов ПДВ. Процесс и установка улавливания паров углеводородов при сливе коксохимического сырья рекомендованы для промышленного использования в производстве технического углерода.

9. Материалы диссертационной работы внедрены в учебный процесс Омского Государственного технического университета. Теоретические основы коагуляции, осаждения и фильтрования дисперсного углерода использованы для изложения разделов дисциплины «Теоретические основы синтеза углеродных материалов».

Достоверность полученных результатов. Достоверность результатов исследований, полученных расчётным путём и экспериментами на модельных установках, проверялась сравнением с данными, полученными в ходе опытных и опытно-промышленных испытаний разработанных процессов на действующих технологических установках при получении аэрозолей дисперсного углерода и подтверждается небольшими значениями погрешности исследований.

На защиту выносятся

1. Закономерности коагуляции дисперсного углерода на всех стадиях процесса: тепловой (броуновской) коагуляции аэрозоля дисперсного углерода в реакционном канале и зоне заделки реактора, градиентной коагуляции аэрозоля в воздухоподогревателе, кинематической и турбулентной коагуляции в газоохладителе, циклоне и коагуляторе, рассматривающиеся как совокупность явлений, вызывающих рост медиан аэрозольных частиц от 20-90 нм до 7-10 мкм и более, что создаёт условия для эффективного осаждения дисперсного углерода из аэрозольного потока. Взаимосвязь между структурностью дисперсного углерода по абсорбции дибутилфталата и константой коагуляции аэрозоля.

2. Технологические основы процесса осаждения аэрозоля в циклоне-концентраторе с экспоненциальным ростом эффективности улавливания

дисперсного углерода при снижении величины α (отношения расходов аэрозоля во внутренней и внешней спирали).

3. Технологические рекомендации по применению стеклоткани облегчённой структуры и закономерности процесса фильтрования аэрозолей в пористом слое дисперсного углерода, представленного как сочетание повторяющихся циклов образования и роста пористого фильтрующего слоя агломератов дисперсного углерода на ворсистой поверхности стеклотканевого рукава и удаления слоя дисперсного углерода (регенерации стеклоткани).

4. Кинетические закономерности процесса фильтрования аэрозолей дисперсного углерода в стационарном зернистом слое углеродных гранул. Оптимизация конструкции зернистого фильтра и процесса фильтрования аэрозолей дисперсного углерода и регенерации фильтрующего слоя.

5. Двухстадийный процесс улавливания паров углеводородов из паровоздушной смеси углеводородного сырья для получения аэрозоля дисперсного углерода с предварительным охлаждением, конденсацией, кристаллизацией и адсорбцией углеводородов синтетическим углеродным сорбентом «Техносорб-1».

6. Анализ результатов опытно-промышленных испытаний и внедрения выполненных научно-технических разработок на действующем производстве технического углерода.

Личный вклад автора состоит в выборе направлений научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, постановке задач и методов их решения, проведении исследований процесса улавливания углеводородов из паровоздушных смесей и дисперсного углерода из аэрозольных потоков и сравнении полученных результатов с результатами промышленных испытаний, в обобщении установленных закономерностей и основных положений диссертационной работы.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись и обсуждались на Всесоюзных конференциях «Проблемы экономической оценки создания и внедрения безотходных промышленных производств» (Ворошиловград, 1978 г.), «Очистка газовых выбросов на предприятиях различных отраслей промышленности» (Москва, 1983 г.), «Вопросы охраны природы в промышленности, строительстве и на транспорте» (Барнаул, 1983 г.), «Проблема охраны воздушного бассейна от выбросов предприятий химической промышленности и промышленности строительных материалов» (Ереван, 1985 г.), «Производство технического углерода и охрана окружающей среды» (Омск, 1987 г.), на 4-м международном симпозиуме по адсорбции и жидкостной хроматографии макромолекул (Омск, 1994 г.), на научно-практической конференции с международным участием «Углеродные материалы», (Новокузнецк, 1995 г.), на международной научно-практической конференции «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2004 г.), на VIII, IX, XI, XII международных научно-практических конференциях «Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2005 г., 2006 г., 2008 г., 2009 г.), VIII международной научно-технической конференции «Динамика систем, механизмов и машин» (Омск, 2012 г.), Всероссийской

научной молодёжной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2012 г.), Всероссийской научно-практической конференции, посвящённой 75-летию со дня рождения Заслуженного деятеля науки РФ, профессора А.В. Кравцова «Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья» (Томск, 2013 г.).

Награды за научно – исследовательские работы по диссертации

Грамота Президиума Центрального правления Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева по конкурсу Общества за 1988 г. Постановление от 30 июня 1988 г. За «Разработку и внедрение процесса высокотемпературной фильтрации аэрозоля техуглерода с использованием фильтровальных рукавов из облегчённой стеклоткани марки ТСФТ-4П-СГФ (СФБМ)».

Золотая медаль X Московского международного Салона инноваций и инвестиций (Москва, Выставочный комплекс «Гостиный двор», 7-10 сентября 2010 г.) за разработку «Процесс фильтрации высокодисперсных аэрозолей в слое пористого углеродного материала и установка для его осуществления».

Золотая медаль X Московского международного Салона инноваций и инвестиций (Москва, ВК «Гостиный двор», 7-10 сентября 2010 г.) за разработку «Установка улавливания паров углеводородов сырья для производства дисперсного углерода».

Публикации. По теме диссертации представлено 120 работ, из которых опубликовано 106 (14 – ДСП), в том числе 14 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ на соискание учёной степени доктора наук, 16 статей в центральных журналах и научно-технических реферативных сборниках, 12 статей в сборниках научных трудов, 33 авторских свидетельств и патентов на изобретения, в том числе 7 зарубежных.

Структура и объём работы. Диссертация представлена на 422 страницах, состоит из введения, 6 глав, выводов по работе, списка литературы из 474 наименований, содержит 145 рисунков, 88 таблиц и 30 приложений на 92 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении даётся обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе дан анализ современного состояния многоступенчатой технологии получения и осаждения аэрозолей в производстве технического углерода в России и за рубежом. Отмечается, что объём производства технического углерода в мире достиг 11 млн. тонн в год, выпускается более 70 марок, Россия с объёмом производства около 800 тыс. тонн в 2012 г. занимала 4 место в мире (после Китая, США и Японии). При этом спрос на технический

углерод, произведённый в России, остаётся на высоком уровне, так как около 50% ежегодно экспортируется в Европу, где потребность в техническом углероде превышает объёмы производства. Поэтому в России наблюдается рост производительности установок получения технического углерода.

Анализ теоретических основ образования аэрозолей дисперсного углерода методом термоокислительного пиролиза углеводородов, а также состояния технологии производства технического углерода в нашей стране и за рубежом, показал, что высокие удельные газообразования в процессах получения дисперсного углерода из углеводородного сырья (от 5,0 до 10,0 м³ аэрозоля и более на 1,0 кг сырья) требуют высоких затрат на выделение целевого продукта из аэрозольных потоков.

Обоснована необходимость повышения эффективности технологических процессов и единичной мощности аппаратов, снижения затрат и потерь сырья и целевого продукта на всех стадиях производства. Показано, что наличие высоких концентраций паров углеводородов в паровоздушных смесях, выбрасываемых в атмосферу при сливе и подготовке сырья для получения аэрозолей дисперсного углерода, приводит не только к загрязнению окружающей природной среды обитания, созданию дискомфорта в близлежащих к производству жилых кварталах, но и потерям части дорогого сырья производства целевых продуктов. Это требует создания процессов и аппаратов улавливания углеводородов из паровоздушной смеси.

Известно, что процесс образования наноглобулярного дисперсного углерода (НДУ) из углеводородов имеет сложный и малоизученный механизм. Считают, что процесс образования нанодисперсных частиц углерода состоит из трех одновременно протекающих процессов:

- образование радикалов-зародышей;
- рост радикалов-зародышей и превращение их в зародыши наночастиц, способных к росту углерода на поверхности;
- рост зародышей наночастиц с превращением в наночастицы углерода.

Скорость образования радикалов-зародышей состоит из четырех членов:

$$\frac{dn}{dt} = V_0 + F \times m - G_0 \times n^2 - K, \quad (1)$$

где V_0 – скорость образования радикалов-зародышей, $F \times n$ – член, учитывающий разветвление зародышеобразования, а F – коэффициент разветвления, $G_0 \times n^2$ – член, учитывающий уничтожение радикалов зародышей при их соударении, а G_0 – фактор соударений радикалов-зародышей друг с другом, и член K – учитывающий уничтожение радикалов-зародышей при их соударении с поверхностью растущих зародышей наночастиц.

Показано, что высокая дисперсность твёрдой фазы в процессе образования аэрозоля дисперсного углерода в реакторе (от 20 до 90 нм) ставит задачи по изучению условий объединения наноглобул дисперсного углеродного материала

в агрегаты и агломераты аэрозольных частиц. Решению этих задач посвящены исследования В.Ф. Суровикина, Л.П. Гилязетдинова, Г.Л. Горюнова. В них рассматривается процесс коагуляции аэрозоля при образовании первичной структуры дисперсного углерода. Коагуляция аэрозолей дисперсного углерода за пределами реактора в их работах не рассматривается. Установлено, что склонность аэрозолей к коагуляции, образованию агломератов частиц создаёт благоприятные условия для эффективного осаждения и фильтрования аэрозолей. Этой проблеме посвящены целые разделы книг Н.А. Фукса, В.Г. Левича, В.Н. Ужова, Н. Green, W. Lane и многих других. Однако необходимо знание механизмов коагуляции и особенностей осаждения и фильтрации аэрозолей дисперсного углерода для обеспечения оптимальных условий ведения технологического процесса получения дисперсного углерода. Рассмотрению особенностей процессов осаждения и фильтрования аэрозолей дисперсного углерода посвящены книги В.П. Зуева и В.В. Михайлова, В.Н. Ужова и Б.И. Мягкова, работы Ш.К. Ашратовой, К.И. Вершининой, Е.К. Луговской. Однако в них даётся лишь описание процесса без анализа недостатков и технических решений по их устранению. Эффективность улавливания дисперсного углерода в системе четырёх циклонов СК-ЦН-34 Ду3600 с высокими показателями по удельной металлоёмкости и аэродинамическому сопротивлению не превышала 90%, срок службы фильтрующих рукавов из стеклотканей со штапельным и текстурированным утком, освоение которых отечественной промышленностью только начиналось, составлял 4-5 месяцев.

Фильтрованию аэрозолей в зернистом слое посвящены работы Ю.В. Красовицкого, В.П. Куркина, В.Е. Волобуева, В.Я. Башкардина, В.К. Гончаренко, Н.М. Самохвалова, V Henriquez, A. Macias-Machin, Pikon J., Nehlmann J, Peng He, Hongxia Qin, Yanbing Zong.

Накоплены значительные научные, экспериментальные и практические результаты, созданы испытаны и применяются в различных отраслях промышленности установки зернистых фильтров. Однако надёжность их работы остаётся недостаточной. Несмотря на целый ряд несомненных преимуществ зернистых фильтров в сравнении с рукавными, для широкого использования фильтрования аэрозолей в стационарном зернистом слое необходимо решить целый ряд задач с целью повышения надёжности работы промышленных аппаратов.

Решение проблем по изучению особенностей получения аэрозолей дисперсного углерода в современном промышленном производстве и устранению недостатков многостадийной технологии в установках первого поколения (таблица 1) позволило создать и освоить эффективные процессы и аппараты осаждения целевых продуктов в установках второго и третьего поколения, подготовить рекомендации для создания установок будущего с высокими технико-экономическими, экологическими и социальными показателями.

Таблица – 1. Показатели работы установки первого поколения (базовой)

Годовая мощность тысяч т/г	Состав основного технологического оборудования	Удельная металлоёмкость, кг/м ³ аэрозоля	Аэродинамическое сопротивление, кПа	Температура процесса, °С	Срок службы фильтрующего материала, ч
8-10	4 циклона СК-ЦН-34 Ду3600 + рукавный фильтр ФР-3730,	4,0	4,0-4,5	230-240	3000-3500
	2 циклона СК-ЦН-34 Ду1200 + рукавный фильтр ФВ-90.		4,0-4,5	80-100	2000-3000

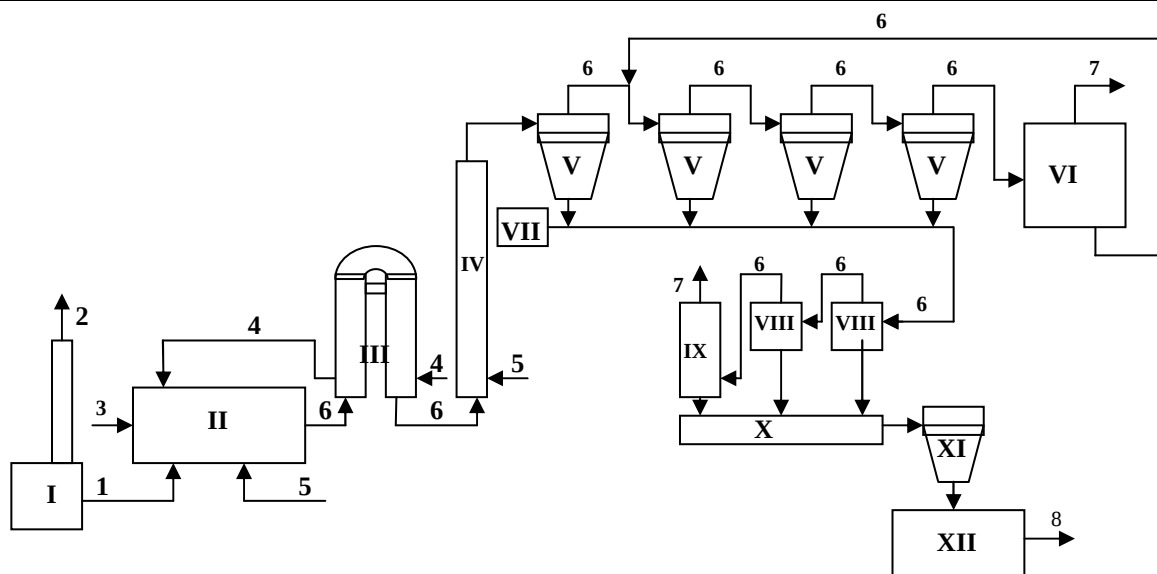


Рисунок – 1. Технологическая схема производства НДУ первого поколения (базовая 8-10 тыс. тонн в год):

I – приёмочный резервуар сырья; II – 8 реакторов (по 500 кг/ч); III – 8 подогревателей технологического воздуха; IV – газоохладитель; V – циклон Ду 3600; VI – рукавный фильтр ФР-3730; VII – паровой калорифер; VIII – циклон Ду 1200; IX – фильтр МФВ – 204; X – винтовой конвейер; XI – уплотнитель НДУ; XII – блок грануляции; 1 – углеводородное сырьё; 2 – паровоздушная смесь углеводородов; 3 – природный газ; 4 – технологический воздух; 5 – вода; 6 – аэрозоль НДУ; 7 – очищенный газ; 8 – гранулы технического углерода

Недостатки базовой установки:

1. Время «жизни» аэрозоля для эффективного осаждения дисперсного углерода от 2 до 3 с. Длина коллектора Ду 1200 мм ~ 40 м.
2. Четыре циклона Ду 3600, суммарная эффективность 90%. Зависание продукта в бункерах, потери в системе пневмотранспорта.
3. Зависание продукта в бункерах рукавного фильтра, неудовлетворительная регенерация рукавов, не эффективное использование рабочего объёма фильтра.
4. Недостаточный срок службы рукавов, закупаемых за рубежом (5 - 7 мес.).
5. Перебои поставок рукавов по импорту из Англии и Японии, потери продукта и простои оборудования.

6. Высокие удельные затраты на фильтрование аэрозолей в рукавных фильтрах, отсутствие гарантий долговременной эффективной работы без замены рукавов, использование ручных операций по изготовлению рукавов, их периодическому монтажу и демонтажу в фильтрах, потери технологического времени.

7. Высокие выбросы в атмосферу углеводородов для получения аэрозолей дисперсного углерода.

Во второй главе представлены методологические основы исследований процессов улавливания углеводородов, коагуляции и осаждения аэрозолей дисперсного углерода.

Рассмотрены основные положения экспериментальных исследований с использованием стандартных методов определения физико-химических свойств углеводородного сырья и технического углерода и методов исследований параметров паровоздушных и аэрозольных потоков. При этом концентрации углеводородов в паровоздушных смесях определяли хроматографическим методом, а фенол фотоколориметрическим методом. Применяли методы исследований экспериментальных образцов электронной и оптической микроскопией. Физико-химические свойства образцов дисперсного углерода определяли по методикам в соответствии с ГОСТ 25699.1-90 и Техническими условиями на опытные партии. Аналитические исследования проводились с использованием приборной техники Омского регионального центра коллективного пользования. Особое внимание уделено экспериментальным исследованиям дисперсного состава аэрозолей в потоке с использованием ротационного анализатора дисперсности аэрозоля. Показано, что перед выделением твёрдой фазы из аэрозольного потока в действующих технологических установках предусмотрен целый ряд технологических приёмов подготовки высокодисперсного аэрозоля к осаждению и фильтрованию, результатом которой является снижение температуры дисперсионной среды до 300°С и коагуляция плотных дисперсных углеродных частиц в рыхлые, пористые агрегаты с низкой кажущейся плотностью.

Броуновская коагуляция характерна для высокодисперсных частиц с размерами менее 100 нм, которые образуются в реакционном канале реактора (таблица 2). Коагуляция частиц способствует образованию агрегатов частиц всё большего размера. В соответствии с принятой теорией коагуляции Смолуховского процесс образования агрегатов описывается уравнением:

$$K\tau = \frac{1}{n} - \frac{1}{n_0}, \quad (2)$$

где n_0 – начальная концентрация частиц, 1/м³; n – концентрация частиц, 1/м³ через некоторое время τ , с, а K – константа скорости коагуляции, м³/с.

Таблица 2 – Анализ механизмов коагуляции аэрозоля дисперсного углерода²

Механизм коагуляции, Стадия процесса	Уравнение для константы скорости коагуляции аэрозоля	Константа скорости коагуляции, м ³ /с	Время жизни, с	Значения медианного размера агрегата, м
Броуновская (тепловая) Реактор, зона закалки	$K_6 = 8\pi \cdot r_a \cdot D_a$ (3) $K_6 = \frac{RT}{3\mu N} \left(\sqrt{\frac{r_a}{r_k}} - \sqrt{\frac{r_k}{r_a}} \right)^2$ (4)	10^{-16}	10^{-2}	$(25-70) \times 10^{-9}$ $(70-300) \times 10^{-9}$
Градиентная Теплообменник	$K_r = 5,33 \cdot \frac{W_0^2}{v_k} \cdot r_a^3$; (5)	10^{-15}	10^{-1}	$(3-8) \times 10^{-7}$
Кинематическая Холодильник	$K_k = \frac{3 \cdot \eta \cdot W_s \cdot z_k \cdot d_a^3 \cdot \rho_a}{16 \cdot z_a \cdot r_k \cdot \rho_k}$ (6)	$10^{-12}-10^{-13}$	0,2	$(0,8-5,0) \times 10^{-6}$
Турбулентная Холодильник Коагулятор	$K_{10} = \frac{\pi \cdot \eta \cdot \rho_k \cdot W_0^{9/4} \cdot r_k^4}{\rho_r \cdot v_k^{5/4} \cdot D_r}$ (7)	$10^{-8}-10^{-10}$	0,2	$(7-10) \times 10^{-6}$ $(10-60) \times 10^{-6}$

На рисунке 2 представлены электронно-микроскопические снимки образца дисперсного углерода П 267–ХИТ с высокой структурностью и разветвленностью агрегатов. Установлено, что средний размер глобул – 25 нм, расстояние между графеновыми слоями, d_{002} – 0,37 нм, истинная плотность – 1,974 г/см³; при этом средний размер агрегатов первичной структуры – 227 нм. При этом, как установлено экспериментально (рисунок 3), в полидисперсном аэрозоле в конце зоны закалки частиц с размером более 1 мкм может быть до 20%, что создаёт условия для повышения эффективности градиентной коагуляции в теплообменнике – воздухоподогревателе, где потоку аэрозоля задают скорость до 80 м/с по трубкам внутренним диаметром 33 мм.

Показано, что значения константы турбулентной коагуляции в холодильнике-испарителе составляют $10^{-8}-10^{-10}$ м³/с, а медианные размеры агрегатов дисперсного углерода в аэрозольном потоке при времени эффективного осаждения агрегатов на каплях воды, равном 0,2 с, достигают 7-8 мкм, а перед

² В уравнениях (3) – (7) – $D_a = RTB/N$ – коэффициент диффузии частиц, а r_a – радиус аэрозольных частиц, м; T – температура, °К; $B = 1/6\pi r_a \mu$ – величина, характеризующая подвижность частиц в аэрозоле, м·с/Н, μ – коэффициент динамической вязкости, Н·с/м²; r_k – радиус капли; $W_{тр}$ – скорость аэрозольного потока у стенки, равная ~ 5% скорости осевого потока (Н.А. Фукс. Механика аэрозолей. М. Изд-во АН СССР, 1955); v_k – кинематическая вязкость, м²/с; η – эффективность захвата аэрозольных частиц каплями воды; W_s – относительная скорость движения капель воды и аэрозольных частиц, м; z_k – концентрация капель, кг/м³; d_a и z_a – диаметр аэрозольных частиц, м и их концентрация в аэрозоле, кг/м³; ρ_a и ρ_k – плотность аэрозольных частиц и капель воды, кг/м³; W_0 – осевая скорость потока, м/с; ρ_r – плотность дисперсионной среды, кг/м³; D_r – диаметр газохода, м. Расчётами по уравнениям (3) – (7) установлено, что в процессе броуновской (тепловой) и градиентной коагуляции аэрозоля дисперсного углерода размеры аэрозольных частиц достигают значений ($d_a > 1$ мкм), для которых становится эффективным механизм кинематической и ускоренной (по Левичу) турбулентной коагуляции (Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1959).

осаждением аэрозоля – 10-15 мкм, что создаёт условия для эффективного улавливания дисперсного углерода в циклоне-концентраторе.

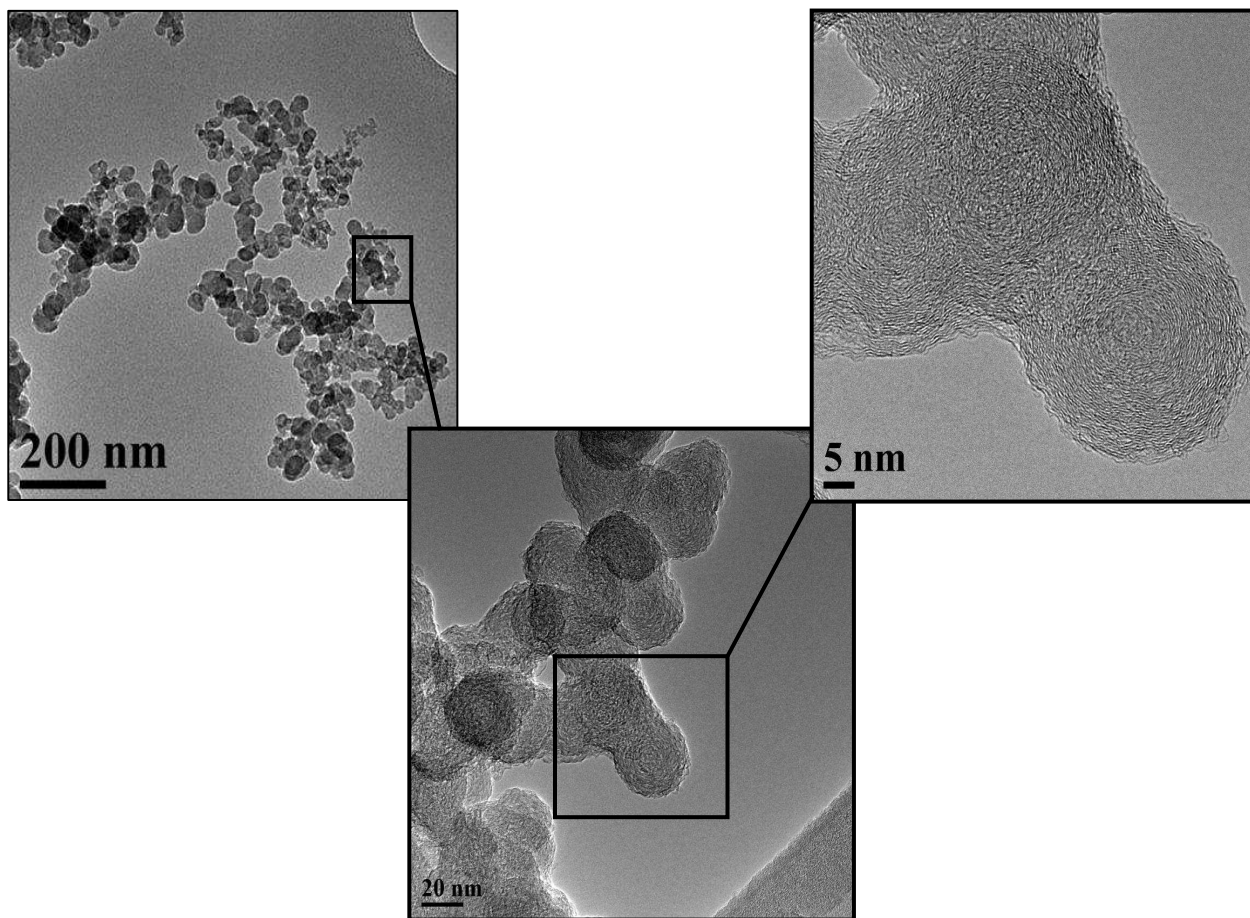


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические (ПЭМ) снимки образца технического углерода П 267–ХИТ

Исследованиями процесса коагуляции четырех образцов дисперсного углерода с различной структурностью по абсорбции дибутилфталата при содержании сфероидальных и эллипсоидальных агрегатов от 8% до 80%, а разветвлённых и линейных соответственно от 92% до 20%, экспериментально установлена линейная зависимость константы коагуляции аэрозоля от структурности дисперсного углерода, а также суммарного содержания разветвлённых и линейных форм агрегатов аэрозольных частиц (рисунок 4).

Для экспериментальных исследований процессов коагуляции, осаждения аэрозоля в циклоне и фильтрации аэрозолей дисперсного углерода с использованием стеклотканей и стационарного фильтрующего слоя пористых гранул были созданы лабораторные (модельные), опытные и опытно-промышленные установки, а также разработаны методы контроля физико-механических свойств стеклотканей и стеклонитей, а также методики экспериментальных исследований, технологические регламенты проведения опытных и опытно-промышленных испытаний новых процессов, материалов и аппаратов.

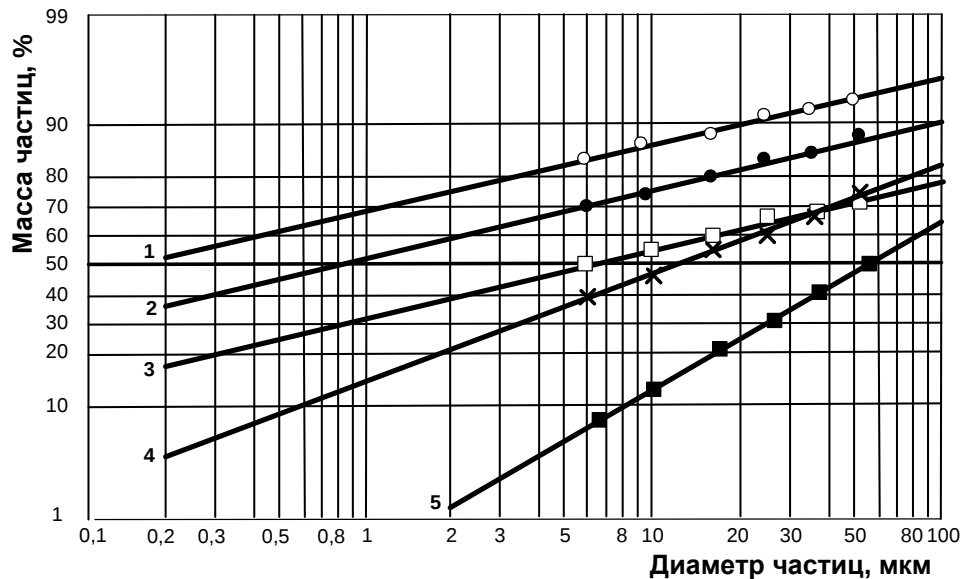


Рисунок 3 – Логарифмически нормальное распределение дисперсного состава аэрозоля:

1 – в реакторе после зоны заделки аэрозоля; 2 – после воздухоподогревателя; 3 – после газоохладителя; 4 – перед циклоном-концентратором; 5 – на выходе из циклона в систему газового транспорта, после коагулятора

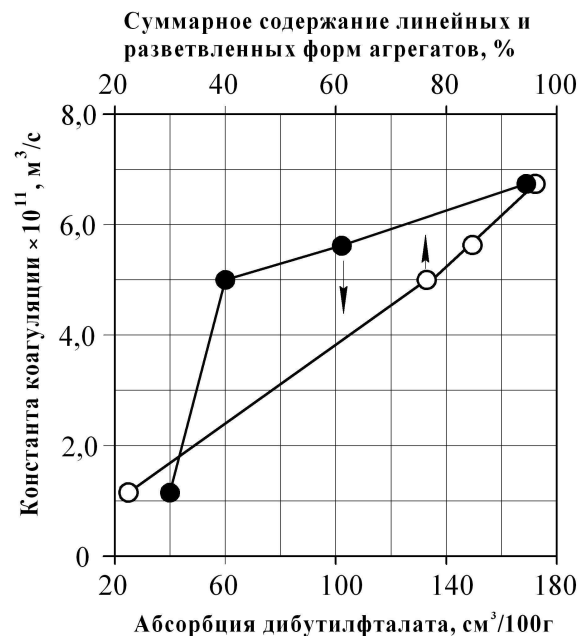


Рисунок 4 – Зависимость константы коагуляции аэрозоля от физико-химических свойств технического углерода

В третьей главе представлены результаты исследований осаждения и фильтрования аэрозоля дисперсного углерода в стеклотканевых фильтрах с предварительным осаждением в циклоне-концентраторе (установки второго поколения) и рукавном фильтре с предварительной коагуляцией аэрозоля (установки третьего поколения). Показано, что для расчёта минимального диаметра аэрозольных частиц, улавливаемых в циклоне – концентраторе на 100%, можно применить уравнение:

$$D^2 = \frac{9 \cdot \mu \cdot R \cdot \alpha^{0,25} (1 - \beta)}{\pi \cdot N \cdot \rho_a \cdot W}, \quad (8)$$

где $\alpha = \frac{V}{(V + v)}$, а V – расход осаждаемого аэрозоля; v – расход концентрированного аэрозоля в систему газового транспорта (рисунки 5 и 6); μ – динамическая вязкость газа; R – радиус цилиндрической части циклона; $\beta = \frac{R_{\text{тп}}}{R}$; N – число витков аэрозольного потока в циклоне; ρ_a – кажущаяся плотность частицы; W – скорость аэрозольного потока во входном сечении циклона. Для расчёта эффективности осаждения аэрозоля в циклоне – концентраторе с учётом турбулентного перемешивания получено уравнение:

$$\eta = \frac{(n_1 - n_2)}{n_1} = 1 - \exp\left(-\frac{A}{\alpha^{1,5}}\right), \text{ а } A = \frac{4\pi \cdot W \cdot r_a \cdot \rho_a \cdot H}{9 \cdot \mu \cdot b \cdot h}, \quad (9)$$

где b и h – ширина и высота входного сечения циклона.

Установлено, что эффективность осаждения аэрозоля в циклоне – концентраторе экспоненциально растёт при снижении величины α (рисунок 7) и при значении $\alpha = 0,85$ эффективность циклона – концентратора составляет $\sim 90\%$ для технического углерода со средними показателями структурности. В системе двух последовательно установленных циклонов-концентраторов с использованием изобретений по Пат. № 2285025 РФ и Пат. № 2290420 РФ за счёт эффективной коагуляции аэрозоля степень улавливания дисперсного углерода достигает 92-94%. При осаждении аэрозоля высокодисперсных и высокоструктурных электропроводных марок технического углерода эффективность осаждения аэрозоля в циклонах-концентраторах снижается до 85-90%. Показано, что средняя относительная погрешность определения эффективности осаждения аэрозоля в циклоне – концентраторе по уравнению (9) не превышает 3%.

Обобщены результаты исследований процесса фильтрования аэрозоля дисперсного углерода в рукавном фильтре с предварительным осаждением в циклоне-концентраторе. Представлены результаты экспериментальных исследований по оптимизации процесса фильтрования аэрозоля, дисперсный состав которого показан на рисунке 8, качественная картина процесса – на рисунке 9, секция фильтра с рациональным подводом аэрозоля к рукавам (Пат. № 1173593 РФ) (рисунок 9) и верхнее крепление рукава с использованием изобретения по А.с. № 674768 (рисунок 10), обеспечивающие надёжную работу аппарата в течении межремонтного периода, возросшего от 4-5 до 12 месяцев и более.

Показано, что регенерация стеклотканевых рукавов очищенным газом должна осуществляться периодически в каждой из восьми секций фильтра по заданной циклограмме за 20 с через 15-16 минут. При этом аэродинамическое сопротивление фильтра не превышает 1,5 кПа (рисунок 11), а медианные размеры агломератов при разрушении слоя НДУ достигают 80 мкм, что создаёт благоприятные условия для коагуляции и осаждения аэрозоля в циклоне-концентраторе установки второго поколения (рисунок 13).

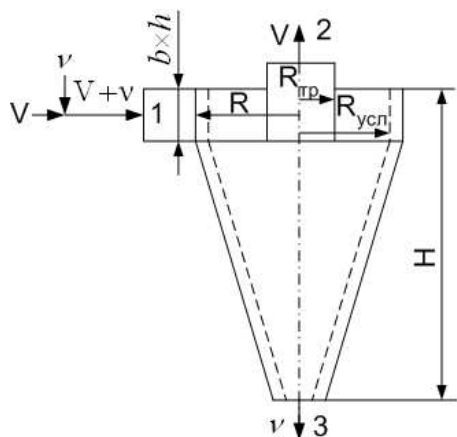


Рисунок 5 – Расчётная схема циклона-концентратора

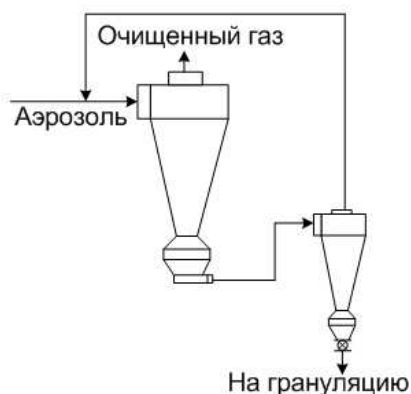


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема работы циклона-концентратора

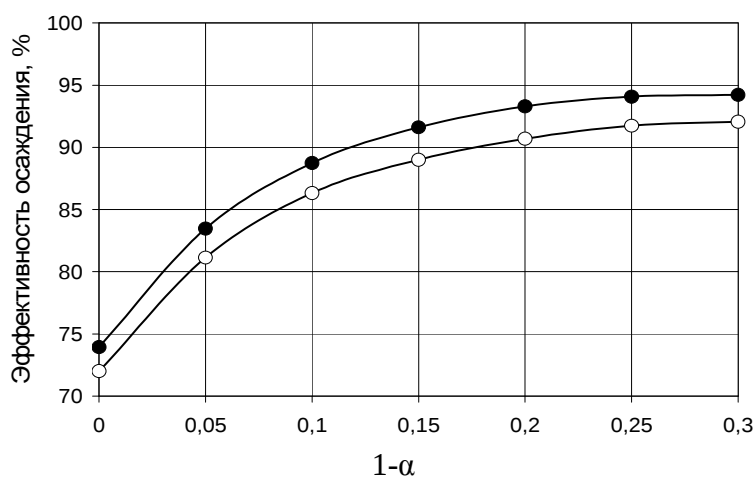


Рисунок 7 – Зависимость эффективности осаждения аэрозоля в циклоне-концентраторе от величины α : $\circ$ - экспериментальная; $\bullet$ – расчётная

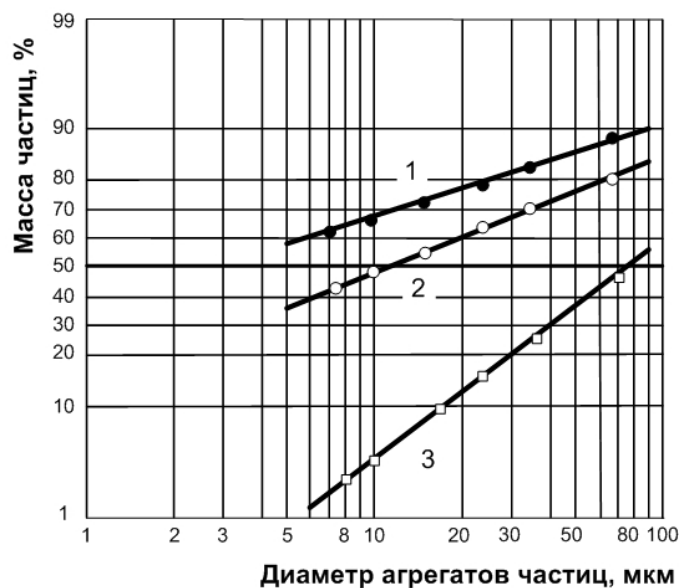


Рисунок 8 – Дисперсный состав аэрозоля:
1 – перед циклоном-концентратором; 2 – перед рукавным фильтром; 3 – на выходе из циклона-концентратора в систему газового транспорта

Показано, что в новой конструкции верхнего крепления фильтрующего рукава с использованием изобретения по А.с. № 674768 СССР в качестве новых элементов для верхнего крепления рукава предложено пружинное кольцо из стальной ленты (ЭП - 414), установленное в верхнюю манжету рукава и крышка новой конструкции с внутренним буртиком, обеспечивающие удобство монтажа рукавов и надёжность в эксплуатации: исключаются случаи срыва рукавов с крышек верхнего крепления и выбросов дисперсного углерода по этой причине.

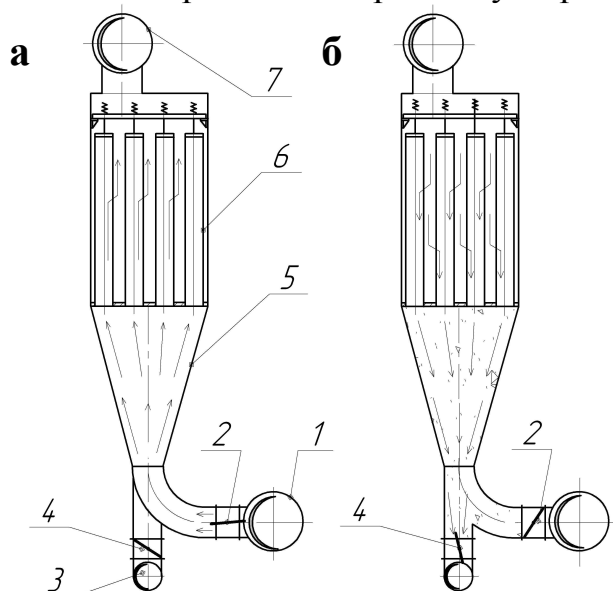


Рисунок 9 – Секция рукавного фильтра ФРО – 5000 и ФРО – 650 при фильтрации аэрозоля (а) и регенерации рукавов (б):

1 – коллектор аэрозоля; 2, 4 – клапан с пневмоприводом; 3 – коллектор регенерации; 5 – конфузор секции; 6 – рукава; 7 – коллектор чистого газа

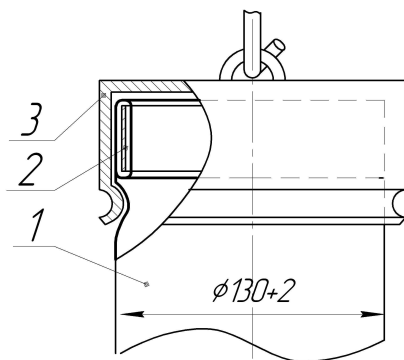


Рисунок 10 – Верхнее крепление рукава (А.с. № 674768):

1 – фильтровальный рукав; 2 – пружинное кольцо; 3 – крышка с внутренним буртиком

Показано, что реализация технических решений по замене в технологических установках четырёх последовательно установленных крупногабаритных и металлоёмких циклонов СК-ЦН-34 одним циклоном-концентратором, а также применению рукавных фильтров с рациональным подводом аэрозоля к стеклотканевым рукавам при оптимальном размещении и креплении рукавов в секциях фильтров позволило создать установку второго поколения с увеличением производительности в 1,5 раза при снижении её металлоёмкости от 4,0 до 2,4 кг/м³ аэрозоля (таблица 3).

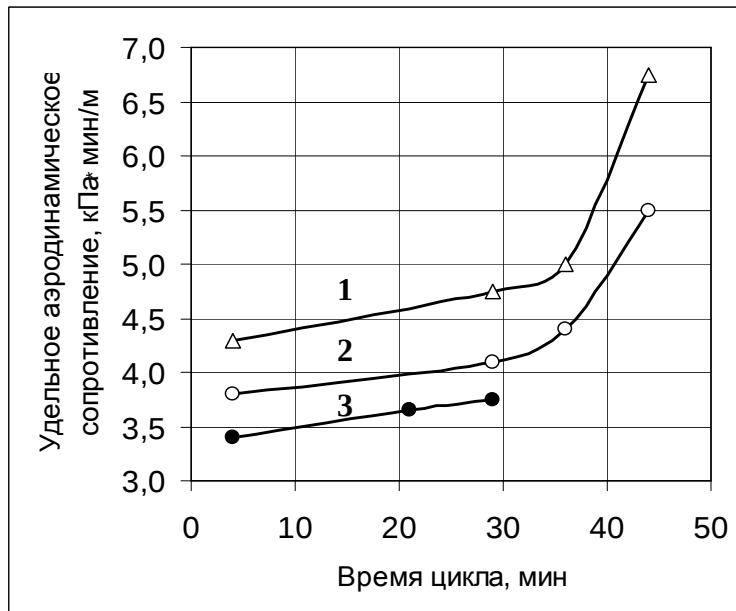


Рисунок 11 – Зависимость аэродинамического сопротивления фильтра от времени цикла фильтрации аэрозоля:
1 – $W = 0,24$ м/мин; 2 – $W = 0,29$ м/мин; 3 – $W = 0,36$ м/мин

Установлено, что при фильтровании аэрозоля дисперсного углерода аэрозольные частицы накапливаются в порах стеклоткани и образуют пористый слой на ворсистой поверхности стеклоткани и общее сопротивление системы из равномерно запылённой стеклоткани и слоя осаждённых на ней агрегатов углеродных частиц может быть принято равным сумме остаточного сопротивления ткани после регенерации ΔP_1 и сопротивления пористого слоя агрегатов дисперсного углерода, осаждённых на стеклоткани в период между регенерациями рукавов ΔP_2 :

$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2. \quad (10)$$

При этом сопротивление стационарного пористого слоя дисперсного углерода при ламинарном режиме движения среды определяется известным уравнением Козени - Кармана:

$$\Delta P_2 = \frac{45\mu(1 - m_{cl})W\Pi}{\rho_a m_{cl}^3 r_a^2}, \quad (11)$$

где m_{cl} – пористость слоя осадка; W – скорость фильтрации, м/с; r_a – медианный размер агрегата частиц, м; μ – динамическая вязкость, кгс/м²; Π – пылеемкость, кг/м.

Чем выше размеры агрегатов r_a и пористость слоя осадка дисперсного углерода m_{cl} на ворсистой поверхности стеклоткани, тем ниже аэродинамическое сопротивление слоя ΔP_2 , тем реже и эффективнее регенерация стеклоткани и выше срок службы рукавов.

Основной характеристикой, описывающей работу фильтра в реальных условиях, является зависимость удельного сопротивления $\Delta P/W$ фильтрующего слоя от пылеемкости $\Pi = W\tau(z_n - z_k)$, где z_n и z_k – концентрация дисперсного углерода перед и после фильтра.

Поэтому в установках второго поколения для создания фильтрующего слоя из агломератов дисперсного углерода необходимо наращивать время между

регенерацией стеклоткани до 15 мин и более (в зависимости от физико-химических свойств дисперсного углерода).

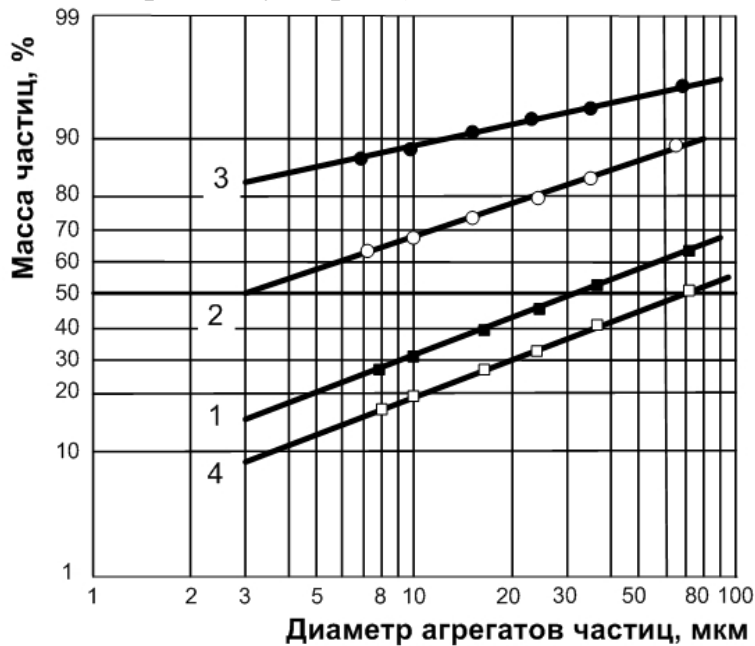


Рисунок 12 – Дисперсный состав в системе фильтрации аэрозоля: 1, 4 – в системе регенерации рукавного фильтра при паузе между регенерациями в соседних секциях 20 с и 100 с; 2 – на входе в фильтр, 3 – в очищенных газах после фильтра

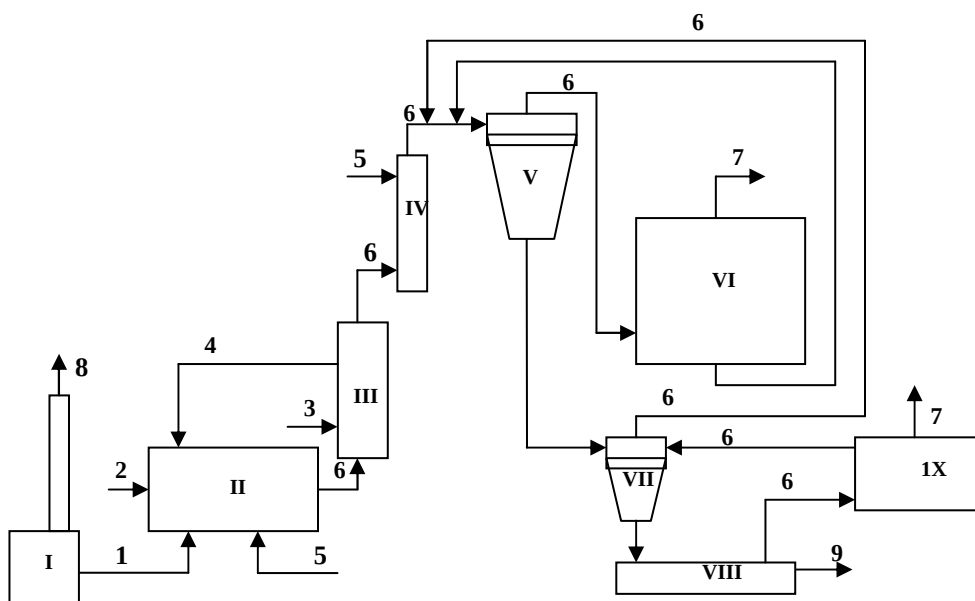


Рисунок 13 – Структурная схема действующего производства
(установка второго поколения 16-20 тыс. тонн в год):

I – приёмочный резервуар сырья; II – 2 реактора (2000 кг/ч); III – 2 воздухоподогревателя; IV – газоохладитель; V – циклон-концентратор Ду3600; VI – рукавный фильтр ФРО-5000; VII – уплотнитель НДУ; VIII – блок грануляции; IX – рукавный фильтр ФРО-650; 1 – сырьё; 2 – природный газ; 3 – технологический воздух (20-25°C); 4 – технологический воздух (подогретый до 600 – 900°C); 5 – вода; 6 – аэрозоль НДУ; 7 – очищенный газ; 8 – паровоздушная смесь; 9 – гранулы технического углерода

Установлено, что процесс фильтрования аэрозолей дисперсного углерода может быть осуществлён без предварительного осаждения в циклоне-концентраторе в рукавном фильтре с коагуляторами центробежного типа,

обеспечивающими рост медианных размеров аэрозольных частиц от 1,5 мкм до 40 мкм и более (рисунок 14) и увеличение пористости слоя осадка на ворсистой поверхности стеклоткани, что создаёт условия для снижения ΔP_2 . При этом скорость фильтрации аэрозоля и регенерации стеклоткани составляет не более 0,3 м/мин, время регенерации 20 с, а пауза между регенерациями стеклоткани в секциях фильтра – 30 с.

Таблица 3 – Показатели работы установки второго поколения

Годовая мощность тысяч т/г	Состав основного технологического оборудования	Удельная металлоёмкость, кг/м ³ аэрозоля	Аэродинамическое сопротивление кПа	Тем-ра процесса °С	Срок службы фильтрующего материала, ч
15-18	Циклон-концентратор, рукавные фильтры ФРО-5000 и ФРО-650	2,4	2,0-2,5	270-280	8000-12000

Установлено, что аэродинамическое сопротивление фильтра с предварительным осаждением аэрозоля в циклоне-концентраторе выше аэродинамического сопротивления фильтра с предварительной коагуляцией в установке третьего поколения и эта разница тем больше, чем выше скорость фильтрации аэрозоля (рисунок 15). В связи с высокой концентрацией дисперсного углерода в аэрозоле перед фильтром установки третьего поколения значительно более высокой является пылеемкость фильтра с предварительной коагуляцией аэрозоля (рисунок 16), что создаёт благоприятные условия для регенерации стеклоткани. На элемент пылевого слоя при регенерации фильтрующей ткани действуют силы, удерживающие его на поверхности фильтровального рукава, и силы, отрывающие его от ткани. Чем выше масса дисперсного углерода и пористость слоя на поверхности стеклоткани, тем меньше необходима внешняя сила при регенерации рукавов, следовательно, меньше износ стеклоткани. Установлено, что для повышения качества фильтровальных рукавов необходимо создание и освоение промышленного производства стеклотканей облегченных структур саржа 3×1 из волокна диаметром 5-7 мкм (вместо 8-9 мкм) с увеличенной плотностью текстурированных уточных нитей. За счёт использования в утке нити 136 текс (вместо 272) поверхностная плотность ткани ТСФТ-4 на 30% меньше в сравнении с тканью ТСФТ-2, ранее освоенной отечественной промышленностью. Для повышения прочности ткани в уточном направлении плотность уточных нитей увеличена от 11 до 13 нитей на 1см (таблица 4). Установлено, что для защиты фильтровальной стеклоткани от химического разрушения при температуре эксплуатации до 280°С необходимо использовать силиконографито-фторопластовую композицию СГФ, в состав которой входят компоненты полиметилфенилсилоксаны ПФМС-4, водный коллоидно-графитовый препарат марки В-0, водная суспензия политетрафторэтилена Ф-4Д.

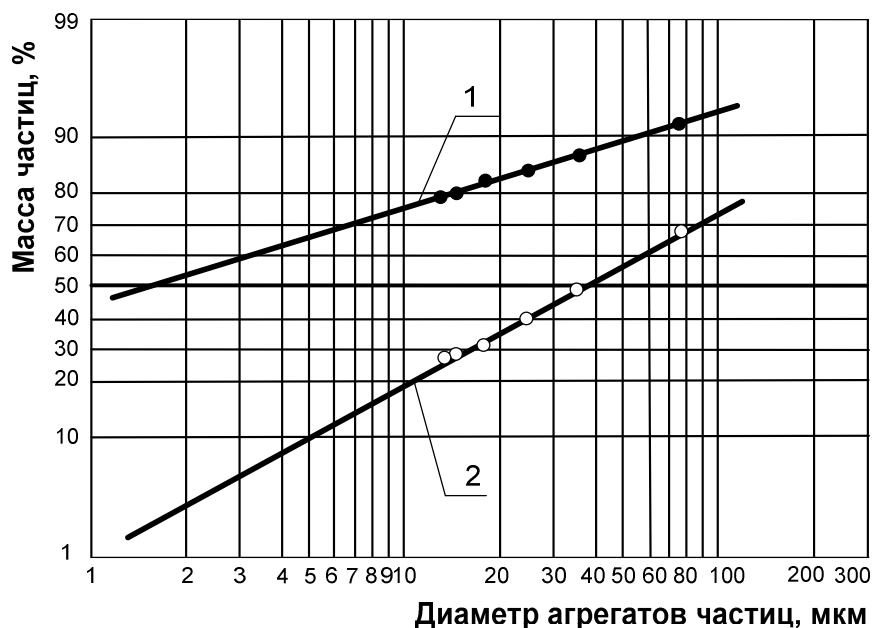


Рисунок 14 – Логарифмически нормальное распределение аэрозольных частиц технического углерода:

1 – перед коагулятором рукавного фильтра; 2 – после коагулятора

Показано, что для замены дефицитного водного коллоидного графита, входящего в состав покрытия СГФ, можно использовать защитное покрытие СФБМ, в состав которого входят недефицитные компоненты композиции: полиметилфенилсилоксанов марки ПФМС-4 (ГОСТ 15866-70), водной суспензии политетрафторэтилена Ф-4Д (ТУ 6-05-1246-76) и сульфат бисэтилендиаминмеди.

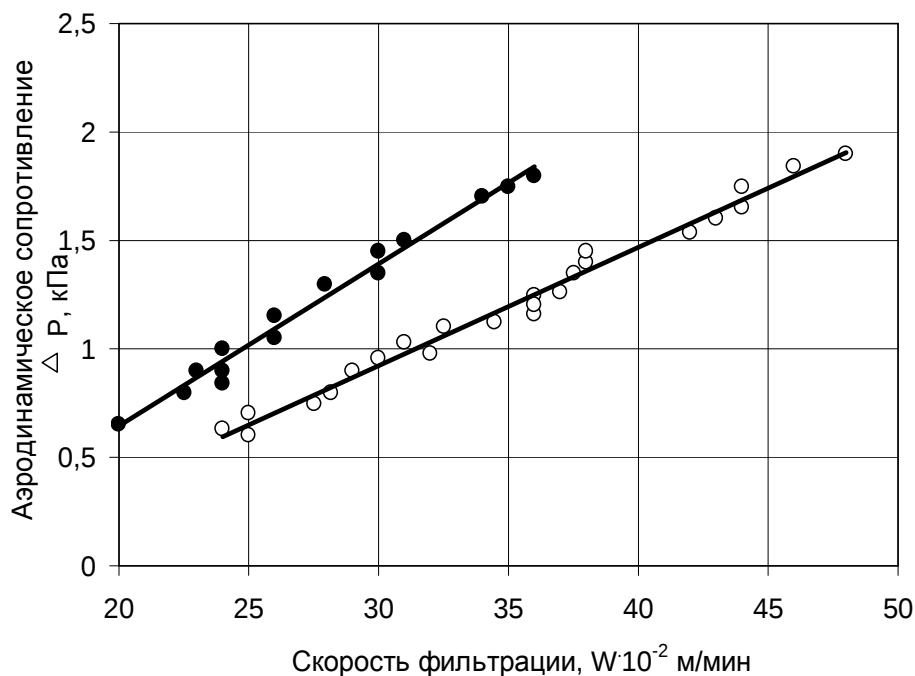


Рисунок 15 – Зависимость сопротивления фильтра от скорости фильтрации:

- – фильтрование после предварительного осаждения в циклоне-концентраторе;
- – фильтрование аэрозоля с предварительной коагуляцией

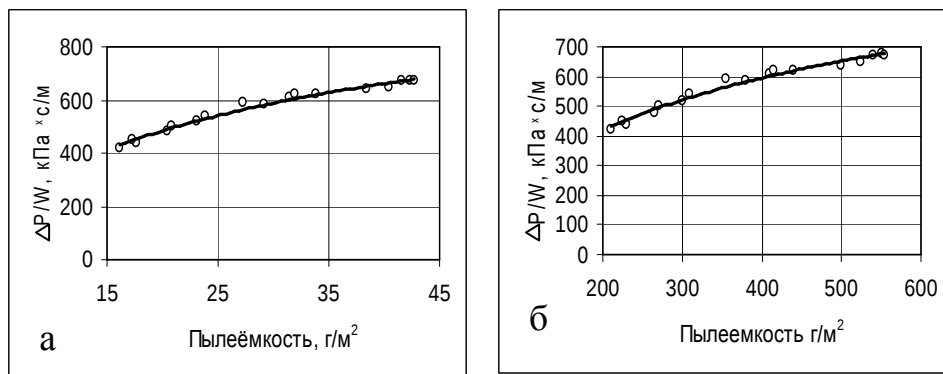


Рисунок 16 – Зависимость удельного аэродинамического сопротивления фильтра от пылеемкости:

а – фильтрование после предварительного осаждения аэрозоля в циклоне-концентраторе; б – фильтрование высококонцентрированного аэрозоля с предварительной коагуляцией

Таблица 4 – Характеристика образца стеклоткани облегченной структуры

Линейная плотность нитей, текс		Крутка нитей, кр/м		Плотность ткани		Разрывная нагрузка, кгс		Изгибоустойчивость, число циклов		Воздухопроницаемость, $\text{дм}^3/\text{м}^2 \times \text{с}$
осн.	уток	осн.	уток	осн.	уток	осн.	уток	осн.	уток	
34×1×4	34×1×4т	150	100	16	13	201	87,6	2141	860	268

Опыт эксплуатации установок третьего поколения (рисунок 17) показал, что предварительная коагуляция аэрозоля и использование фильтровальных рукавов из облегчённых стеклотканей ТСФТ-4П-СГФ (СФБМ) в рукавном фильтре ФР-10000 позволили увеличить годовую мощность установки в 1,5-2,0 раза в сравнении с установками второго поколения, при снижении удельной металлоёмкости от 2,4 до 1,4 $\text{кг}/\text{м}^3$ и увеличении межремонтного пробега до 18 месяцев и более (таблица 5).

В последние годы за рубежом ведутся исследования по созданию фильтрующей стеклоткани, ламинированной тонкой мембранной плёнкой из политетрафторэтилена, что по данным американской компании ВНА Group, Inc. улучшает технологические параметры рукавного фильтра. Известно, однако, что указанная технология производства фильтрующей стеклоткани стоит чрезвычайно дорого, но не устраняет основные недостатки применения данных материалов для фильтрования аэрозолей.

К ним относятся: низкая скорость фильтрации аэрозолей (0,005-0,01 м/с) и связанная с ней высокая металлоёмкость аппаратов фильтрования, недостаточная надёжность улавливания аэрозольных частиц (в крупных промышленных установках 4000-6000 фильтрующих рукавов, дефект даже 1-2 из них приводит к резкому снижению эффективности улавливания аэрозольных частиц). Дороговизна фильтрующих стеклотканей требует высоких затрат на очистку газов, сохраняется неизбежность сложного ручного труда при замене фильтрующих элементов.

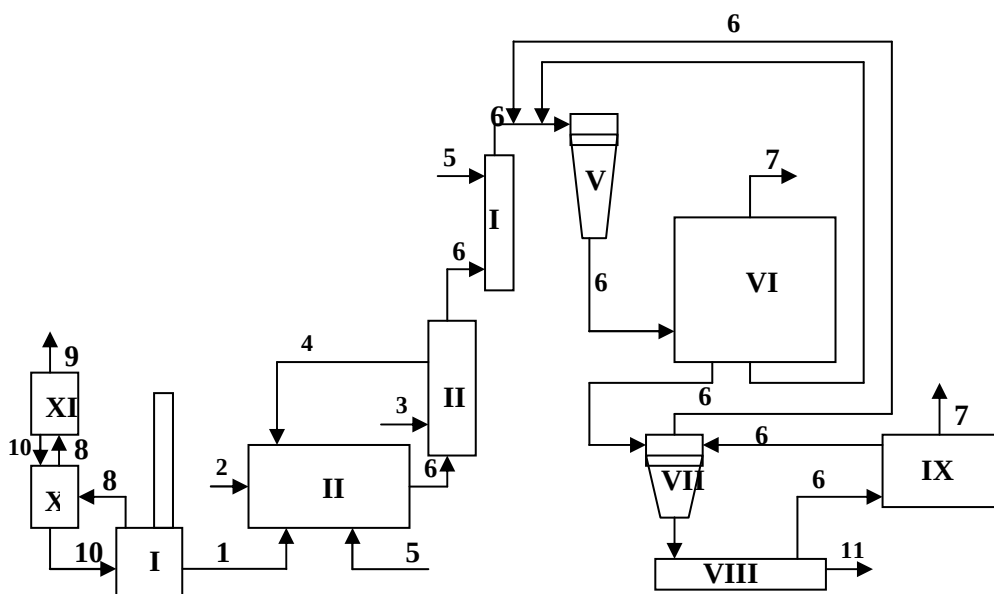


Рисунок 17 – Структурная схема действующего производства НДУ
(установка третьего поколения 30 тыс. тонн в год)

I – приёмочный резервуар сырья; II – 6 реакторов (по 2000 кг/ч); III – 6 подогревателей технологического воздуха; IV – газоохладитель; V – 6 коагуляторов Ду800;
VI – рукавный фильтр ФР-10000; VII – уплотнитель НДУ; VIII – блок грануляции;
IX – рукавный фильтр ФР-650; X – кристаллизатор; XI – сорбционный фильтр; 1 – сырьё;
2 – природный газ; 3 – технологический воздух (20-25°C); 4 – технологический воздух (подогретый до 600-900°C); 5 – вода; 6 – аэрозоль НДУ; 7 – газ очищенный;
8 – паровоздушная смесь; 9 – очищенный воздух; 10 – продукты регенерации кристаллизатора и сорбционного фильтра; 11 – гранулы технического углерода

Таблица 5 – Показатели работы установки третьего поколения

Годовая мощность, тысяч т/г	Состав основного оборудования	Удельная металлоёмкость, кг/м ³ аэрозоля	Аэродинамическое сопротивление, кПа	Температура процесса, °C	Срок службы фильтрующего материала, ч
28-30	Рукавный фильтр ФР-10000 с коагулятором, 2 ФРО-650	1,4	2,0-2,5	270-280	15000-17000

В четвёртой главе представлены результаты разработки и создания принципиально нового зернистого фильтра с использованием изобретений по А.с. № 833285, № 869797 СССР и Пат. № 2317134 РФ, а также исследований процесса осаждения аэрозолей в стационарном слое пористых углеродных гранул, который обладает целым рядом преимуществ в сравнении с фильтрацией аэрозолей в тканевых фильтрах. К этим преимуществам относятся высокая эффективность фильтрования аэрозолей, скорость фильтрации в 50 - 100 раз выше, чем в тканевых фильтрах, что позволяет снизить удельную материалоемкость аппаратов, обеспечена эффективная регенерация запылённого фильтрующего слоя.

Основным недостатком известных конструкций зернистых фильтров является их забивание вследствие накопления пыли в поровом пространстве слоя и сложность их регенерации. При определённых условиях может быть эффективной регенерация зернистого фильтра псевдоожижением запылённого слоя. Образованию хорошо псевдоожиженных систем благоприятствуют низкая плотность и малые размеры зёрен слоя, узкий гранулометрический состав слоя, близость формы зёрен слоя к сферической.

Важное значение для эффективного и равномерного псевдоожижения по объёму запылённого фильтрующего зернистого слоя имеют распределители оживающего газа.

Модель фильтра (рисунок 18) общей площадью 3 дм^2 (длина – 3,0 дм, ширина – 1,0 дм) снабжена аэродинамической решёткой состоящей из труб диаметром 32 мм с шириной щелей между ними 0,8-1,0 мм, на которой расположена подложка и фильтрующий слой. В качестве подложки, обеспечивающей равномерное распределение газового потока по объёму фильтрующего слоя, использовали гранулы углеродного материала с размерами от 3,0 до 5,0 мм и насыпной плотностью от 500 до 1000 г/дм^3 .

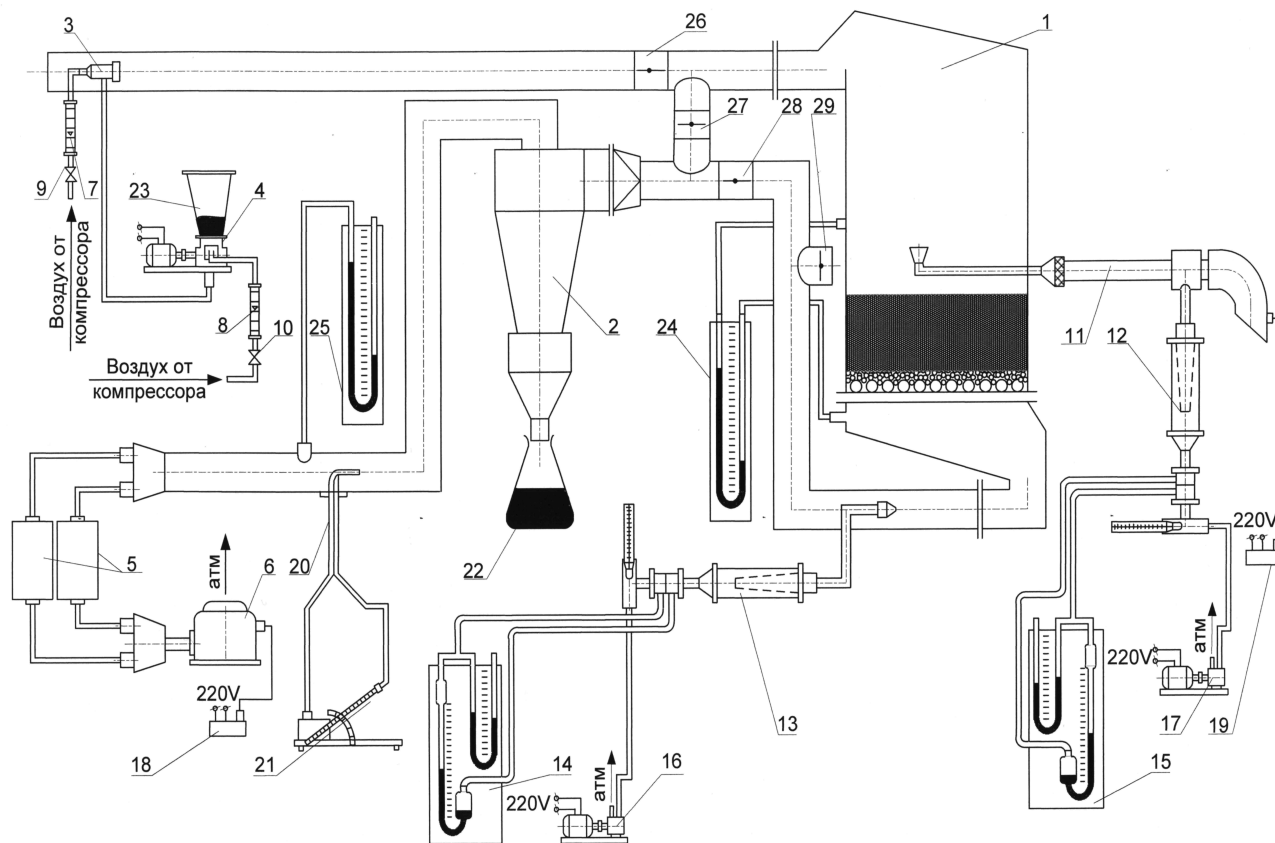


Рисунок 18 – Схема установки фильтрации аэрозоля в зернистом слое:

- 1 – зернистый фильтр; 2 – циклон; 3 – генератор аэрозоля; 4 – дозатор углерода;
- 5 – фильтр тканевый; 6 – пылесос; 7,8 – ротаметр; 9,10 – вентиль; 11 – РАД-1;
- 12,13 – фильтрующий патрон; 14,15 – реометр; 16,17 – воздуходувки; 18,19 – ЛАТР;
- 20 – пневмометрическая трубка; 21 – микроманометр; 22 – колба; 23 – бункер дозатора;
- 24,25 – манометр; 26,27,28,29 – дроссельная заслонка

В качестве фильтрующего зернистого слоя использовали два опытных образца гранул углеродного материала округлой формы: № 1 – с размерами гранул от 0,63 мм до 2,0 мм, насыпной плотностью 300 г/дм³ и порозностью слоя 0,45; № 2 – с размерами гранул от 0,63 до 1,6 мм, насыпной плотностью 270 г/дм³ и порозностью слоя 0,47.

Качественная картина процесса фильтрации аэрозоля и регенерации слоя представлена на рисунке 19.

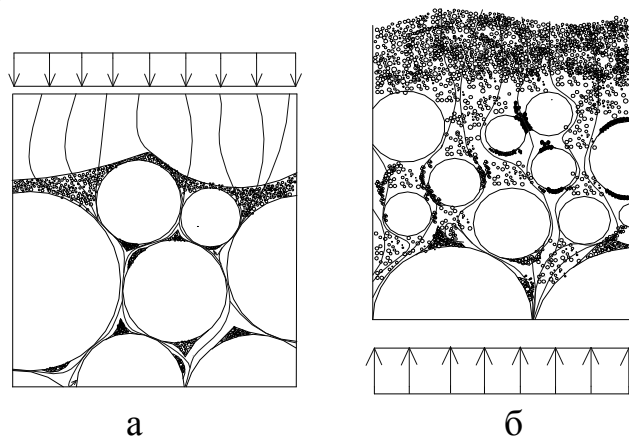


Рисунок 19 – Фрагменты осаждения аэрозоля в слое (а) и регенерации слоя (б)

Для уточнения основных аэродинамических характеристик фильтра были установлены зависимости сопротивления решетки, подложки с аэродинамической решеткой, а также фильтрующего слоя с подложкой на аэродинамической решетке от скорости газового потока (рисунок 20).

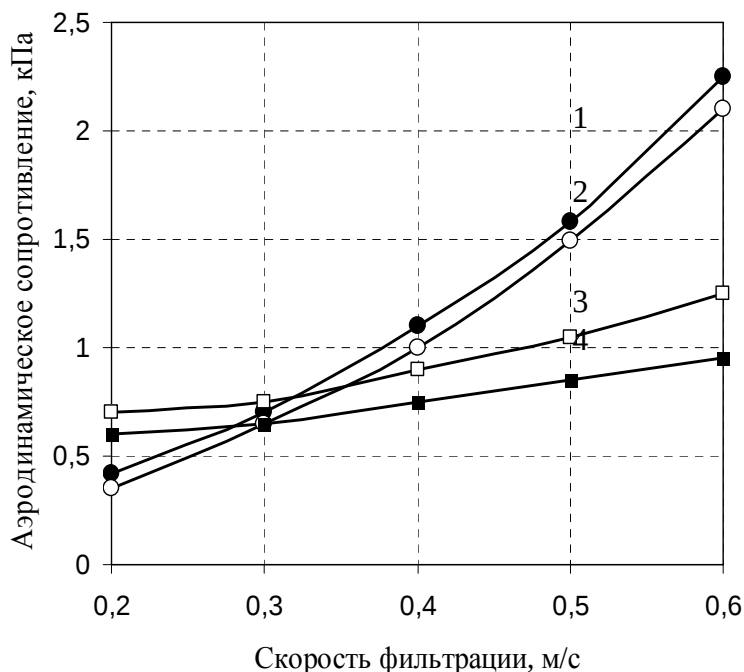


Рисунок 20 – Зависимость аэродинамического сопротивления элементов фильтра от скорости газового потока:

1 – при фильтровании, 2 – при регенерации (фильтрующий слой – углеродный материал $h = 200$ мм, $D = 0,63-1,0$ мм, $\rho_n = 370$ г/дм³, подложка – углеродный материал $h = 50$ мм, $D = 3,5-4,0$ мм, $\rho_n = 500$ г/дм³); 3 – при фильтровании, 4 – при регенерации (фильтрующий слой – углеродный материал $h = 200$ мм, $D = 0,63-2,0$ мм, $\rho_n = 300$ г/дм³, подложка – углеродный материал $h = 40$ мм, $D = 3,5-5,0$ мм, $\rho_n = 870$ г/дм³)

При фильтрации аэрозоля со скоростью от 0,2 до 0,8 м/с агрегаты дисперсного углерода, осаждаясь в слое гранул и на его поверхности, образуют пористый фильтрующий слой. С целью восстановления начального аэродинамического сопротивления зернистого слоя после цикла фильтрования проводили регенерацию фильтрующего слоя очищенным воздухом, поступающим через газораспределительное устройство снизу вверх при скорости 0,4-0,6 м/с в течение 15-25 с. При псевдооживлении фильтрующего слоя, осаждённые на его поверхности и в слое агрегаты частиц дисперсного углерода с потоком газа направлялись из фильтра 1 на улавливание в циклон.

Впервые установлено, что проникающая способность аэрозольных частиц зависит от свойств осаждаемого дисперсного углерода. Для технического углерода с низкой и средней дисперсностью и структурностью характерно осаждение аэрозоля с образованием осадка на поверхности фильтрующего слоя. При этом протекают процессы соосаждения и закупоривания поровых каналов, что предотвращает проникновение частиц вглубь слоя гранул и наибольший прирост аэродинамического сопротивления наблюдается в верхнем пятимиллиметровом слое гранул (рисунок 21 а).

В начальный момент процесса осаждения он составляет 20% от общего прироста аэродинамического сопротивления, а в конце эксперимента, перед регенерацией слоя – около 90%. Это свидетельствует о том, что основная часть аэрозольных частиц не проникает в объём фильтрующей среды.

На графике изменения концентрации аэрозольных частиц на выходе из слоя (рисунок 21 б) основной проскок наблюдается в первые минуты процесса осаждения, когда на лобовой поверхности фильтрующего материала ещё не успел сформироваться слой осаждённой пыли. После его образования, концентрация на выходе уменьшается и остаётся постоянной в течение времени эксперимента, определяемого аэродинамическим сопротивлением слоя.

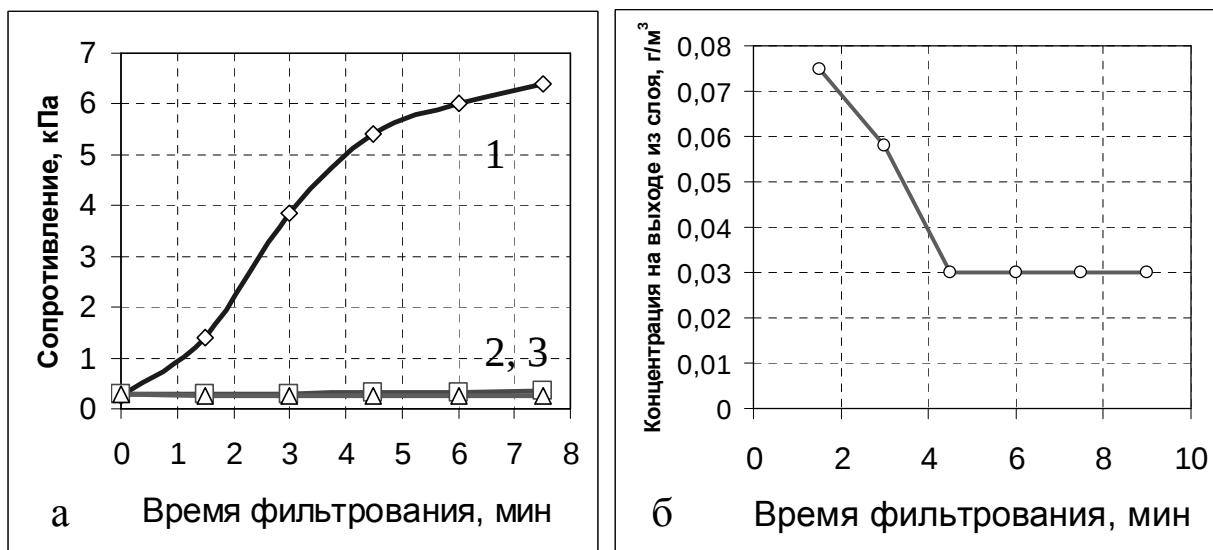


Рисунок 21 – Зависимость: а) аэродинамического сопротивления по высоте слоя (1 – 5 мм, 2 – 70 мм, 3 – 100 мм); б) концентрации частиц на выходе из слоя от времени осаждения аэрозоля технического углерода П 514

Для высокодисперсного и высокоструктурного технического углерода характерно осаждение с постепенным закупориванием поровых каналов, процесс осаждения протекает непосредственно в объеме слоя гранул. Аэрозольные частицы проникают в глубину слоя, постепенно осаждаются на стенках поровых каналов. На графиках изменения сопротивления (рисунок 22 а) зафиксировано проникновение дисперсных частиц в слой углеродных гранул на глубину 170 мм, а на 7 минуте процесса осаждения аэрозоля наблюдается резкий скачок концентрации частиц на выходе из фильтрующего слоя (рисунок 22 б), свидетельствующий об их проникновении через слой гранул. Исследованиями процесса фильтрования высокодисперсного аэрозоля в слое пористых углеродных гранул в модельных условиях (таблица 6) и условиях производства различных марок технического углерода подтверждена эффективность улавливания дисперсного углерода от 99,0 до 99,5%. Концентрация дисперсного углерода в аэрозоле на выходе из зернистого фильтра при этом не превышала 50 мг/м^3 (оптимальной величины с точки зрения эффективного обезвреживания аэрозоля в топке дожига реакционных газов).

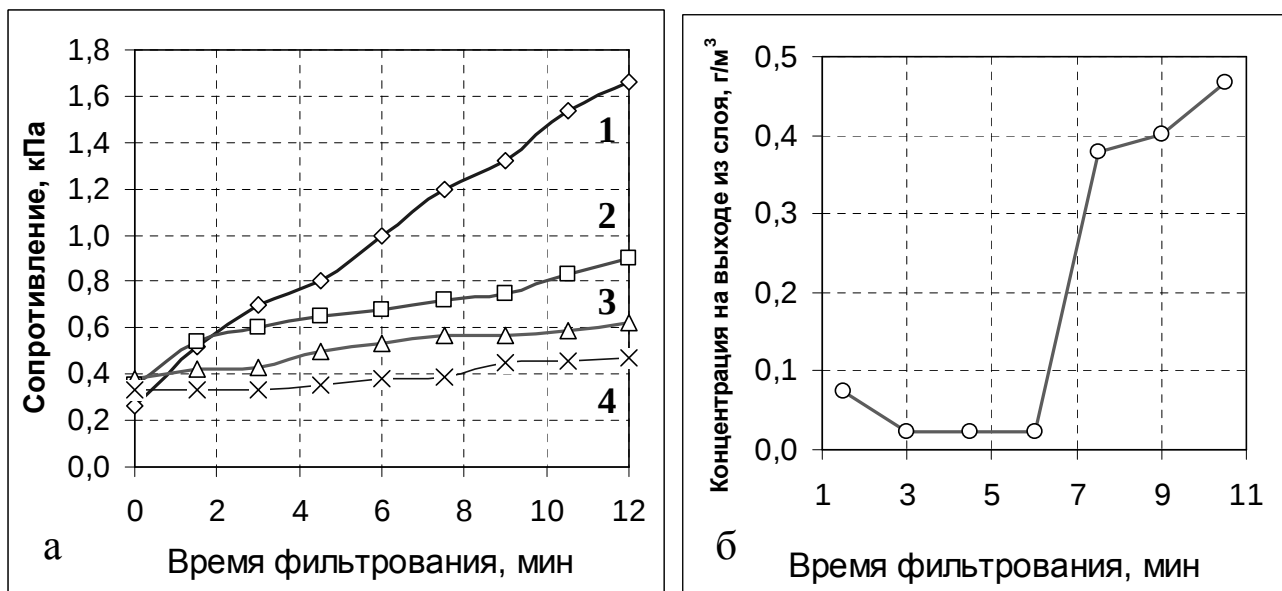


Рисунок 22 – Зависимость: а) аэродинамического сопротивления по высоте слоя (1 – 5 мм, 2 – 70 мм, 3 – 130 мм, 4 – 170 мм) и б) концентрации частиц на выходе из слоя от времени осаждения аэрозоля технического углерода П 267-Э

Таблица 6 – Результаты исследования процесса фильтрования аэрозоля

Скорость фильтрации аэрозоля, м/с	Время фильт-рации, с	Аэродинамическое сопротивление, кПа		Концентрация НДУ, г/м ³		Эффек-тивность фильтрации аэрозоля, %
		После регене-рации	Перед регене-рацией	на входе в фильтр	на выходе из фильтра	
0,2	180	0,4	1,0	6,2	0,050	99,20
0,3	200	0,7	1,1	3,0	0,006	99,80
0,4	273	1,1	1,9	4,6	0,009	99,80
0,5	197	1,5	2,1	5,1	0,001	99,98

В условиях опытно-промышленной установки отработаны основные элементы технологии фильтрации аэрозоля высокодисперсного электропроводного углерода в слое пористых углеродных гранул.

Установлены основные технологические параметры процесса:

- концентрация дисперсного углерода перед фильтром – не более $5,0 \text{ г/м}^3$;
- скорость фильтрации аэрозоля – $0,2\text{-}0,4 \text{ м/с}$;
- скорость регенерации запылённого слоя – $0,5\text{-}0,6 \text{ м/с}$;
- время фильтрации аэрозоля – не более 300 с ;
- время регенерации запылённого слоя – $20\text{-}25 \text{ с}$;
- аэродинамическое сопротивление фильтра – $1,5\text{-}3,0 \text{ кПа}$.

В пятой главе приведены результаты разработки, создания и исследований процесса и установки улавливания углеводородов из паровоздушной смеси при сливе и подготовке коксохимического сырья в производстве технического углерода.

Показано, что использование углеводородного сырья коксохимического происхождения для получения аэрозолей дисперсного углерода сопровождается в настоящее время значительными выбросами вредных веществ в атмосферу. С целью снижения выбросов в настоящей работе предложен способ улавливания углеводородов из паровоздушной смеси с использованием изобретения по Пат. № 2344870 РФ, включающий охлаждение парогазовой смеси в теплообменнике-кристаллизаторе и сорбции углеводородов в слое пористого синтетического углеродного материала «Техносорб-1» (таблица 7) с периодической регенерацией поверхности труб теплообменника-кристаллизатора и углеродного сорбента водяным паром.

Установлено, что равновесная статическая активность сорбента «Техносорб-1» по парам антраценовой фракции каменноугольной смолы, его сорбционная ёмкость близка к $0,37 \text{ г/г}$. Результаты исследований приведены в таблице 8. Десорбцию углеводородов проводили паром при температуре $120\text{-}130^\circ\text{C}$ и давлении $0,2\text{-}0,3 \text{ МПа}$.

Результаты исследований процесса десорбции сорбента Техносорб-1 приведены в таблицах 9 и 10.

Состав осадка нафталина определяли газохроматографическим методом на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 6890/5973N с капиллярной колонкой HP5ms. Для анализа осадок растворили в бензоле (рисунок 23). Эффективность регенерации адсорбента определяли по изменению его объёма пор. Образцы адсорбента, взятые до и после регенерации, анализировали в соответствии с ГОСТ 17219-71 «Метод определения суммарного объёма пор по воде». Результаты исследований процесса улавливания углеводородов в опытной установке представлены в таблицах 11-12.

Установлено, что двухстадийный процесс улавливания углеводородов из парогазовых смесей коксохимического сырья при его сливе в подземный резервуар (кристаллизация нафталиновых углеводородов в конденсаторе и сорбция летучих в слое углеродного материала «Техносорб-1») обеспечивает снижение выбросов углеводородов в атмосферу, в том числе наиболее вредных: этилбензола – на $80\text{-}95\%$, фенола – на $95\text{-}99\%$, нафталина – на $85\text{-}95\%$.

Таблица 7 – Характеристики сорбента «Техносорб-1»

Наименование показателей	Значение
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	367±11
Общий объем пор по азоту, см ³ /г	0,6322
Объем мезопор по азоту, см ³ /г	0,5549
Объем микропор по азоту, см ³ /г	0,0246
Гранулометрический состав (от 1,25 до 2,00 мм), %	85, 3

Таблица 8 – Результаты сорбции углеводородов сорбентом «Техносорб-1»

Масса испаренного сырья, г	Масса осадка, г	При-вес слоя, г	Эффек-тивность, %	Темпе-ратура, °С	Концентрация, г/м ³	
					Вход	Выход
26,5	22,7	3,8	99,9	210	4,15	0,002
35,2	30,4	2,6	92,7	210	4,88	0,31
12,7	10,9	1,2	93,0	110	3,03	0,15
10,9	9,55	1,0	96,7	110	3,36	0,108

Таблица 9 – Результаты исследований процесса десорбции сорбента

Время десорбции, минут	Параметры пара			Количество десорбированных углеводородов, г	Эффек-тивность десорбции, %
	Давление, МПа	Темпе-ратура, °С	Расход, кг/ч		
36	0,1	114	8,14	24,75	91,6

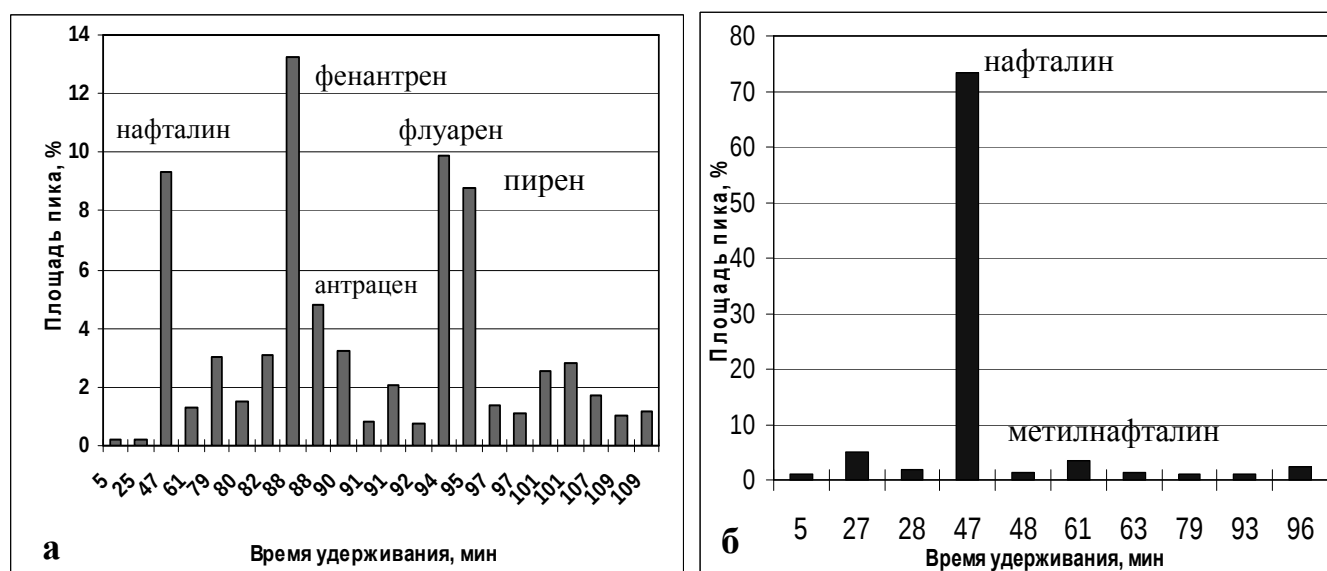


Рисунок 23 – Хроматограммы:

а – бензольный раствор коксохимического сырья; б – бензольный раствор осадка с поверхности кристаллизатора.

Установлено, что удаление кристаллических углеводородов со змеевика конденсатора через 4-8 часов и регенерация слоя углеродного сорбента водяным паром через 48 часов обеспечивают восстановление эффективной работы установки.

Таблица 10 – Результаты исследований углеродного сорбента «Техносорб-1» в опытной установке улавливания углеводородов

Насыпная плотность сорбента, г/см ³		Влажность сорбента после регенерации и сушки, %	Время работы установки без регенерации, ч
перед регенерацией	после регенерации		
0,680	-	-	19
0,720	0,620	1,0	49
0,695	0,599	1,2	101

Таблица 11 – Результаты исследований процесса улавливания углеводородов

Вещество пробы	Концентрация вещества в паровоздушной смеси, мг/м ³			Температура сырья, °С	Эффективность улавливания , %
	Перед установкой	После конденсатора	После установки		
Через 24 часа после регенерации сорбента					
Алканы C ₆ -C ₁₀	49,5	47,8	20,0	98	59,7
Бензол	120,0	53,5	16,0	98	86,7
Этилбензол	711,2	516,3	154,6	98	78,3
Толуол	97,0	39,8	37,9	98	60,9
Мезитилен	56,2	18,7	14,0	98	75,0
Тетралин	1349,6	1000,6	25,8	98	98,1
Нафталин	2959,6	2021,5	116,3	98	96,1
Фенол	102,8	21,8	2,1	98	97,9
Через 72 часа после регенерации					
Алканы C ₆ -C ₁₀	8,8	4,5	1,8	95 - 97	79,2
Бензол	646,9	541,2	351,5	95 - 97	45,7
Этилбензол	184,6	155,3	22,3	95 - 97	87,9
Толуол	902,5	759,2	511,2	95 - 97	43,4
Мезитилен	678,0	613,4	0,0	95 - 97	100,0
Тетралин	379,4	298,2	71,4	95 - 97	81,2
Нафталин	2233,5	2009,5	246,1	95 - 97	89,0
Фенол	110,6	73,3	4,5	95 - 97	96,0

Таблица 12 – Результаты исследований процесса регенерации установки

Скорость потока водяного пара, м/с		Время регенерации, ч.		Эффективность регенерации, %	
в змеевиках конденсатора	перед кассетой	змеевиков конденсатора	кассеты с сорбентом	змеевиков конденсатора	кассеты с сорбентом
25,1	0,110	0,25	1,5	100	85,6
25,0	0,109	0,25	1,5	100	87,7

В шестой главе дано описание реализации результатов исследований по теме диссертации в промышленном производстве технического углерода, позволивших создать на ряде предприятий (в Омске, Волгограде, Нижнекамске, Ярославле) действующие технологические установки второго и третьего поколений. Разработаны и освоены на заводах рукавные фильтры для очистки дымовых газов ФР-518 и ФРО-650, а также ФР-250 для очистки воздуха при

аспирации технологического оборудования. Характеристики созданных рукавных фильтров представлены в таблице 13. Реализована технология изготовления фильтровальных рукавов по ТУ 38 11534-87 из ворсистых стеклотканей облегчённой структуры по ТУ 6-19-382-87.

В рукавных фильтрах технологических установок по производству технического углерода в России одновременно используется более 170 тыс. указанных рукавов из стеклотканей, срок службы которых составляет от 12 до 24 месяцев.

Таблица 13 – Техническая характеристика разработанных и освоенных рукавных фильтров

№ п/п	Наименование параметров	Ед. изм.	Тип фильтра					
			ФР- 250	ФРО- 650	ФР- 3730	ФР- 5000	ФРД- 6500	ФР- 10000
1	Производительность фильтра	м ³ /ч	4500	9700	56000	75000	97500	150000
2	Температура газа на входе в фильтр	°С	70- 110	160- 200	260- 280	260- 280	250- 270	260-280
3	Концентрация углерода: - на входе в фильтр - после фильтра	г/м ³	5-20	10	5-10	5-10	5-10	до 100
		мг/м ³	40	40	100	100	100	100
4	Аэродинамическое сопротивление	кПа	2,0	2,0	2,0	1,5	1,6	1,5
5	Количество рукавов: - в секции - в фильтре	шт.	72	90	384	504	212	720
			288	540	3072	4032	2102	5760
6	Размеры рукавов - диаметр - длина	мм	135	130	130	130	130	130
			2300	3090	3090	3090	8000	3700 4700

Создана и испытана в производстве канального технического углерода К 354 опытно-промышленная установка зернистого фильтра ФЗГОР-85/16×3, обеспечивающая высокую эффективность очистки дымовых газов (средняя величина 93 %) при скорости фильтрации 0,35-0,40 м/с, скорости регенерации фильтрующего слоя 0,55-0,70 м/с, сопротивлении фильтра 2,9-3,2 кПа, времени фильтрации 12 мин 48 с и времени регенерации фильтрующего слоя 48 с (рисунок 24).

Результаты исследований процесса улавливания углеводородов из паровоздушной смеси легли в основу исходных данных для создания промышленной установки улавливания углеводородов (рисунок 25).

Установлено, что процесс улавливания углеводородов из парогазовых смесей коксохимического сырья при его сливе в подземный резервуар (кристаллизация нафталиновых углеводородов в конденсаторе и сорбция летучих в слое углеродного материала «Техносорб-1») обеспечивает снижение выбросов углеводородов в атмосферу, в том числе наиболее вредных: этилбензола – на 80-90%, фенола – на 95-97%, нафталина – на 85-95%.



Рисунок 24 – Опытно-промышленная установка зернистого фильтра ФЗГОР-85/16×3



Рисунок 25 – Опытно-промышленная установка улавливания паров коксохимического сырья на ООО «Омсктехуглерод»

Показано, что периодическое удаление кристаллических углеводородов со змеевика кристаллизатора (через 4-8 часов) и регенерация слоя углеродного сорбента (через 48 часов) водяным паром с температурой 120-130°C с последующей сушкой сорбента подогретым до 70°C воздухом в технологических блоках обеспечивают восстановление эффективной работы установки.

Таблица 14 – Результаты промышленных испытаний установки улавливания углеводородов на ООО «Омсктехуглерод»

Расход воздуха м ³ /ч	Ед. изм.	C ₆ -C ₁₀	Бензол	Толуол	Этил-бензол	Мезитилен	Тетралин	Нафталин	Фенол
510	мг/м ³	1,020	4,710	9,900	8,350	6,570	36,01	126,6	0,10
	г/с	0,0001	0,0006	0,001	0,0011	8×10 ⁻⁴	0,0047	0,017	1×10 ⁻⁵
ПДВ	г/с	4,487	2,003	2,14	0,134	0,304	0,112	0,040	0,095

Предлагаемая структурная схема установки четвертого поколения в производстве технического углерода представлена на рисунке 26. Аэрозоль дисперсного углерода из реакторного отделения поступает на вход в циклон-концентратор (V). Уловленный в циклоне-концентраторе дисперсный углерод в потоке высококонцентрированного аэрозоля из его бункера транспортируется в отделение грануляции. Аэрозоль после циклона-концентратора направляется в зернистый фильтр ФЗГОД-85/16×3 (VI). Очищенные газы после фильтра мельничным вентилятором подаются на утилизацию в топку котельной установки. Регенерация фильтрующего слоя гранулированного технического углерода осуществляется очищенными газами. Аэрозоль дисперсного углерода при регенерации фильтрующего слоя направляется в циклон-концентратор (V). В циклон-концентратор подаются также газы из уплотнителя НДУ (VII). Влажные дымовые газы процесса сушки гранул направляются в зернистый фильтр ФЗ-24/8×3 (IX) с регенерацией фильтрующего слоя сухими дымовыми

газами с температурой 230-250°С. Углеводороды из паровоздушной смеси при сливе и подготовке сырья улавливаются кристаллизаторами (X) и сорбционными фильтрами (XI). Продукты регенерации слоя сорбента направляются в резервуар с сырьём или в зону заделки реактора.

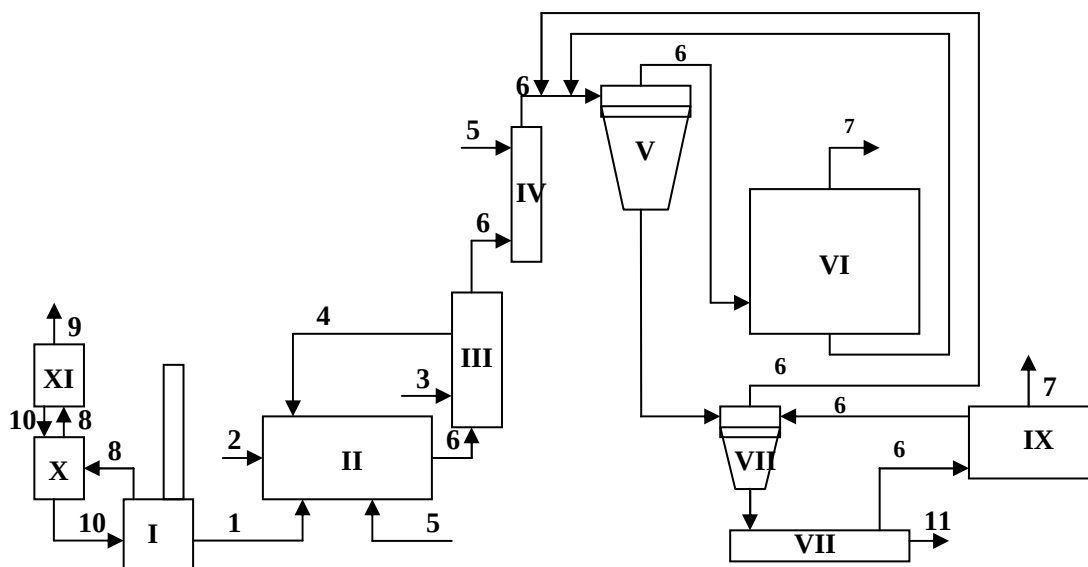


Рисунок 26 – Структурная схема производства НДУ
(проект установки четвёртого поколения):

I – приёмочный резервуар сырья; II – 3 реактора (по 2000 кг/ч); III – 3 подогревателя воздуха; IV – газоохладитель; V – циклон-концентратор; VI – зернистый фильтр ФЗГОД- 85/16×3; VII – уплотнитель НДУ; VIII – блок грануляции; IX – зернистый фильтр ФЗ-24/8×3; X – кристаллизатор; XI – сорбционный фильтр.

1 – углеводородное сырьё; 2 – природный газ; 3 – технологический воздух (20-25°С); 4 – технологический воздух (подогретый до 600-900°С); 5 – вода; 6 – аэрозоль НДУ; 7 – очищенный газ; 8 – паровоздушная смесь; 9 – очищенный воздух; 10 – продукты регенерации кристаллизатора и сорбционного фильтра; 11 – гранулы НДУ

Таблица 15 – Показатели работы установки четвёртого поколения (проект)

Годовая мощность, тысяч т/г	Состав основного технологического оборудования	Удельная металлоёмкость, кг/м ³ аэрозоля	Аэродинамическое сопротивление, Па	Температура процесса, °С	Срок службы фильтрующего материала, ч
18-20	Циклон-концентратор. Зернистый фильтр ФЗГОД- 85/16×3 Зернистый фильтр ФЗ-24/8×3	1,0	2,5-3,5 1,5-2,0	270-280 200-220	Не установлен Замена фильтрующего слоя механизирована

Основные выводы

1. Процесс коагуляции дисперсного углерода на всех технологических стадиях: тепловой (броуновской) коагуляции аэрозоля дисперсного углерода в реакционном канале и зоне закалки реактора, градиентной коагуляции аэрозоля в воздухоподогревателе, кинематической и турбулентной коагуляции в газоохладителе, циклоне и коагуляторе, представляет собой совокупность взаимосвязанных явлений, вызывающих рост медиан аэрозольных частиц от 20-90 нм до 7-10 мкм и более, что создаёт условия для эффективного осаждения дисперсного углерода из аэрозольного потока. Установлена линейная зависимость между константой коагуляции аэрозоля и структурностью дисперсного углерода по абсорбции дибутилфталата. Чем выше структурность дисперсного углерода, тем выше константа коагуляции аэрозоля.

2. Эффективность осаждения аэрозоля дисперсного углерода в циклоне-концентраторе, когда отношение расходов аэрозоля во внутренней и внешней спирали процесса $\alpha < 1$, экспоненциально растёт при снижении α за счёт снижения влияния стока из внешней спирали аэрозольного потока во внутреннюю. Установлено, что при оптимальном значении $\alpha = 0,85$ эффективность осаждения аэрозоля среднеструктурного дисперсного углерода в циклоне – концентраторе составляет 90-92%.

3. Процесс фильтрования аэрозолей в пористом слое дисперсного углерода на поверхности ворсистых стеклотканей облегчённой структуры, представленный как сочетание повторяющихся циклов образования и роста пористого фильтрующего слоя агрегатов дисперсного углерода на ворсистой внутренней поверхности стеклотканевого рукава при скорости фильтрации 0,25-0,3 м/мин и регенерации стеклоткани за 20 с при скорости 0,3 м/мин по заданной циклограмме, обеспечивает эффективную очистку газов до концентраций ниже 100 мг/м³.

4. Закономерности фильтрования аэрозолей дисперсного углерода в слое углеродных гранул подтверждают существующие представления о механизмах процесса как «с отложением осадка на поверхности слоя», так и «с постепенным закупориванием пор». Показано, что различие в процессах проникновения аэрозольных агрегатов в слой углеродных гранул при осаждении аэрозолей дисперсного углерода связано с их размером и кажущейся плотностью. Чем ниже значения кажущейся плотности аэрозольных агрегатов технического углерода, тем выше их проникающая способность в объём слоя гранул. Аэрозоли технического углерода с крупными агрегатами высокой кажущейся плотности при осаждении образуют на поверхности гранул плотный слой из осаждённых агломератов дисперсного углерода, который является высокоэффективной фильтрующей средой.

5. Оптимальные характеристики аэродинамической щелевой решётки с подложкой и фильтрующего слоя углеродных гранул с гранулометрическим составом 0,7-1,0 мм, насыпной плотностью 350-400 кг/м³ и высотой 170-200 мм, а также параметры процесса фильтрования аэрозоля и регенерации слоя (скорость фильтрации 0,2-0,4 м/с; время фильтрации 3-15 мин; скорость регенерации 0,5-0,7 м/с; время регенерации 20 с обеспечивают эффективность процесса осаждения аэрозоля от 99,0 до 99,9% и остаточную концентрацию дисперсного углерода в очищенных газах не более 50 мг/м³.

6. Процесс улавливания углеводородов для получения аэрозолей дисперсного углерода с охлаждением паровоздушной смеси до 40-60°C, кристаллизацией на охлаждаемой поверхности на первой стадии и адсорбцией углеводородов синтетическим углеродным сорбентом «Техносорб-1» на второй стадии процесса, с периодической регенерацией кристаллизатора (через 8 часов) и сорбента (через 48 часов) водяным паром с температурой 120-130°C и сушкой сорбента воздухом с температурой не менее 70°C, обеспечивает эффективность улавливания углеводородов из паровоздушной смеси на 90-95% и более.

7. Разработанные и реализованные в производстве технического углерода рекомендации позволили:

- создать установки второго поколения для фильтрования аэрозоля с предварительным осаждением в циклоне – концентраторе с использованием изобретений по А.с. № 580914, 674768, 1139478, а также Пат.1173593 РФ со снижением аэродинамического сопротивления в 1,5-2,0 раза, удельной металлоёмкости в 1,5-2,0 раза и увеличением производительности в 1,5-2,0 раза в сравнении с базовой установкой;

- освоить технологические процессы промышленного изготовления фильтровальных рукавов для всех типов используемых на заводах технического углерода рукавных фильтров и отказаться от закупок фильтровальных рукавов за рубежом. Изготовление рукавов освоено на ООО «Омсктехуглерод» и ЗАО «Технологические фильтры», г. Нижнекамск, что позволило обеспечить фильтровальными рукавами все действующие технологические установки по производству технического углерода в России мощностью более 600 тыс. тонн технического углерода в год.

- организовать промышленное производство термостойкой фильтрующей стеклоткани облегчённой структуры саржа 3×1 из волокна диаметром 5-7 мкм с термохимической обработкой силиконографитопластовой композицией (СГФ) или (СФБМ), в состав которой входит вместо дефицитного коллоидного графита сульфат бисэтилендиаминмеди с использованием изобретений по А.с. № 1391684, 718390, что позволило создать условия для наращивания мощности действующих установок второго и третьего поколения, а совершенствование узлов крепления и натяжения рукавов, рационального подвода аэрозоля к рукавам при оптимальном использовании объёма фильтра, оптимизации процессов фильтрования позволили увеличить срок службы рукавов от 4-5 месяцев до 12-18 месяцев и более.

- освоить серию рукавных фильтров с улучшенными по сравнению с базовой установкой техническими характеристиками с производительностью от 4500 м³/ч до 150000 м³/ч с использованием изобретений по А.с. № 674768, 812317, а также Пат. № 1173593 РФ и 1285666 РФ, в установках второго и третьего поколения на предприятиях по производству технического углерода и обеспечивающих межремонтный пробег установок до 12 месяцев и более и улавливание целевых продуктов с эффективностью от 99,0% до 99,9%.

- увеличить в 1,5-2,0 раза производительность технологических установок третьего поколения в сравнении с установками второго поколения;

- снизить на 90-95% выбросы углеводородов при сливе коксохимического сырья для получения аэрозолей дисперсного углерода.

8. Процесс и установка фильтрования аэрозоля в слое пористых углеродных гранул с предварительным осаждением целевого продукта в циклонах-

концентраторах (с использованием изобретений по Пат. № 2285025 РФ, № 2290420 РФ и № 2317134 РФ) позволили на 10-15% снизить потери высокодисперсного электропроводного технического углерода в опытном производстве ИППУ СО РАН.

Проверенные в производственных условиях технологические параметры фильтрации аэрозолей высокодисперсных марок технического углерода в стационарном слое гранул технического углерода, а также элементы конструкции зернистого фильтра позволяют рекомендовать процесс и аппарат для реализации в технологических установках четвёртого поколения, а также для фильтрации высокодисперсных аэрозолей в других отраслях промышленности.

Основные публикации по теме диссертации

В рецензируемых журналах:

1. Шопин, В.М. Исследование процессов выделения дисперсного углерода из аэрозольных потоков / В.М. Шопин // Российский химический журнал. – 2007. – № 4. – С. 104-110.

2. Шопин, В.М. Осаждение и фильтрация аэрозоля в производстве дисперсного углерода / В.М. Шопин, К.И. Дмитриев. // Мир нефтепродуктов. – 2007. – № 5. – С. 22-29.

3. Шопин, В.М. Исследование фильтрации аэрозоля в слое пористых углеродных гранул / В.М. Шопин, К.И. Дмитриев // Каучук и резина. – 2009. – № 4. – С. 22-26.

4. Шопин, В.М. Особенности получения и осаждения аэрозоля электропроводного технического углерода с улучшенными физико-химическими свойствами / В.М. Шопин, К.И. Дмитриев, Л.Г. Пьянова, В.А. Дроздов, Д.Б. Федотов // Каучук и резина. – 2013. – № 3. – С. 20-23.

5. Шопин, В.М., Изучение коагуляции аэрозольных частиц и дезагрегации порошка наноглобулярного дисперсного углерода при движении в воздушном потоке / В.М. Шопин, К.И. Дмитриев // Каучук и резина. – 2013. – № 3. – С. 44-46.

6. Шопин, В.М. Улавливание паров углеводородов при сливе коксохимического сырья в производстве технического углерода / В.М. Шопин, К.И. Дмитриев, С.А. Змейков, А.Н. Поддубняк, Е.П. Пушкарёва // Каучук и резина. – 2013. – № 3. – С. 48-51.

7. Дмитриев, К. И. Исследование коагуляции аэрозоля дисперсного углерода в турбулентном потоке / К.И. Дмитриев, В.М. Шопин // Каучук и резина. – 2010. – № 6. – С. 20-23.

8. Лихолобов, В.А. Роль Суrowикина В.Ф. в становлении и развитии отечественной промышленности технического углерода / В.А. Лихолобов, В.М. Шопин, Ю.В. Суrowикин, Л.Г. Пьянова, Г.И. Раздьяконова // Каучук и резина. – 2013. – № 3. – С. 4-9.

9. Дмитриев, К.И. Исследование осаждения технического углерода из аэрозольного потока в слое углеродных гранул / К.И. Дмитриев, С.А. Змейков, В.М. Шопин // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 10. – С. 51-56.

10. Гладков, О.А. Очистка отработавших газов дизеля от сажи зернистым фильтром / О.А. Гладков, В.М. Шопин, А.Н. Медяник, В.К. Шпраер // Двигателестроение. – 1984. – № 12. – С. 22-23.

11. Энтин, В.Г. Рекуперативный подогрев воздуха в производстве сажи / В.Г. Энтин В.Ф. Суrowикин, Н.К. Кореньяк, В.И. Добрынин, В.М. Шопин // Каучук и резина. – 1967. – № 7. – С. 42-45.

12. Филиппева, А.А. Исследование процесса формирования плотноупакованного материала на основе глобулярного дисперсного углерода / А.А. Филиппева, Г.И. Раздьяконова, В.М. Шопин, В.А. Лихолобов // Перспективные материалы. – 2010. – № 3. – С. 84-90.

13. Шопин, В.М. Изучение условий получения плотноупакованных материалов из наноглобулярного углерода с различной морфологией агрегатов / В.М. Шопин, С.А. Змейков, К.И. Дмитриев, В.А. Лихолобов // Перспективные материалы. – 2014. – № 1. – С. 77-81.

14. Шопин, В.М. Получение целевого продукта из аэрозольных потоков в производстве технического углерода / В.М. Шопин // Химия твёрдого топлива. – 2014. – № 3. – С. 36-54.

Патенты и авторские свидетельства на изобретения

15. Пат. 2285025 Российская Федерация. МПК⁸ C09C1/48. Способ производства технического углерода (сажи) / В.М. Шопин, К.В. Супонев; патентообладатель ИППУ СО РАН. – № 2004137195; заявл. 20.12.2004; опубл. 10.10.2006, Бюл. № 28. – 7 с.

16. Пат. 2290420 Российская Федерация. МПК⁸ C09C1/50. Способ производства технического углерода (сажи) / В.М. Шопин, К.В. Супонев, В.Ф. Суровикин; патентообладатель ИППУ СО РАН. – № 2005111676; заявл. 19.04.2005; опубл. 27.12.2006, Бюл. № 36. – 5 с.

17. Пат. 2344870 Российская Федерация. МПК⁸ B01D53/00, B65D90/30. Способ и устройство улавливания углеводородов из парогазовой смеси / В.М. Шопин, К.В. Супонев, М.С. Цеханович, К.И. Дмитриев; патентообладатель ИППУ СО РАН. – № 2007116604; заявл. 02.05.2007; опубл. 27.01.2009, Бюл. № 3. – 10 с.

18. Пат. 2317134 Российская Федерация. МПК⁸ B01D46/30. Зернистый фильтр для выделения высокодисперсной сажи из аэрозольных потоков / В.М. Шопин, К.В. Супонев, К.И. Дмитриев; патентообладатель ИППУ СО РАН. – № 2006118495/15; заявл. 29.05.2006; опубл. 20.02.2008, Бюл. № 5.

19 Пат. 4295867 США. МПК³ B01D39/06, B01D46/30, B01D50/00, C09C1/48. Устройство для выделения сажи из сажевого аэрозоля / изобретатели и заявители Shopin Viktor M; Turenko Leonid G; Surovikin Vitaly F; Suponev Konstantin V. – № 19790046650; заявл. 08.06.1979; опубл. 20.10.1981.

20. Пат. 2522620 Российская Федерация. Способ и установка улавливания углеводородов из парогазовой смеси / В.М Шопин, К.В. Супонев, К.И. Дмитриев, В.А. Лихолобов; патентообладатель ИППУ СО РАН. – Заявл. 25.12.2012; опубл. 20.07.2014. Бюл. № 20.

21. А.с. 1496055 СССР. МПК⁶ B01D46/30. Зернистый фильтр для очистки газов от сажи / В.М. Шопин, Л.Г. Туренко, В.Ф. Суровикин. – № 4315010/26; заявл. 24.08.1987; опубл. 10.03.1997. – Бюл. № 36. – 2 с.

22. А.с. 580914 СССР. МПК² B04C5/14. Центробежное устройство для очистки газового потока / В.М. Шопин, К.В. Супонев. – № 2425205; заявл. 10.12.1976; опубл. 25.11.1977. – Бюл. № 43. – 2 с.

23. А.с. 674768 СССР. МПК² B01D46/42. Устройство для крепления фильтровального рукава / В.С. Ерохина, В.М. Шопин, В.В. Супонев, К.В. Супонев. – № 2579737; заявл. 04.02.1977; опубл. 09.02.1978. – Бюл. № 27. – 4 с.

24 А.с. 737326 СССР. МПК² В65G53/04, В65G53/60. Пневмоподъёмник зернистых и гранулированных материалов [Текст] / В.М. Шопин, В.Ф. Суровикин В.Ф., С.Ф. Степанов, Л.Г. Туренко, Д.И. Рябинков, И.Г. Борозняк, К.В. Супонев. – № 2477813; заявл. 21.04.1977; опубл. 30.05.1980. – Бюл. № 20. – 6 с.

25. А.с. 812317 СССР. МПК³ В01D46/02. Способ подогрева фильтра при производстве сажи / В.М. Шопин, И.Г. Зайдман, М.Д. Недозим, Р.Г. Кильтау, В.Ф. Суровикин, С.Ф. Степанов, Д.И. Рябинков, В.В. Супонев, В.М. Осипов, В.И. Ивановский, К.В. Супонев, А.Ф. Гаврилов, В.У. Яфаев В.У. – № 2713739; заявл. 11.01.1979; опубл. 15.03.1981. – Бюл. № 10. – 4 с.

26. А.с. 833285 СССР. МПК⁵ В01D46/00, С09С1/48. Способ выделения сажи из сажевого аэрозоля / В.М. Шопин, Л.Г. Туренко, В.Ф. Суровикин, К.В. Супонев. – № 2437403; заявл. 20.01.1977; опубл. 30.05.1981. – Бюл. № 20. – 2 с.

27. А.с. 869797 СССР. МПК³ В01D46/30. Фильтр для очистки газов от сажи / В.М. Шопин, Л.Г. Туренко, В.Ф. Суровикин В.Ф., К.В. Супонев. – № 2444103; заявл. 04.02.1977; опубл. 07.10.1981. – Бюл. № 37. – 6 с.

28. А.с. 1139478 СССР. МПК⁴ В01D46/02. Устройство для улавливания сажи / В.М. Шопин, К.В. Супонев, В.П. Кожин, В.К. Шпраер, С.И. Никифоров, В.Н. Ткаченко, А.В. Шидловский. – № 3599056; заявл. 30.05.1983; опубл. 15.02.85. – Бюл. № 6. – 4 с.

29. А.с. 1173593 СССР. МПК³ В01D46/02. Рукавный фильтр / В.М. Шопин, К.В. Супонев, В.С. Ерохина. – № 3635283; заявл. 15.04.1985.

30. А.с. 1285666 СССР. МПК⁴ В01D46/02, 46/42. Рукавный фильтр для выделения сажи из газов / В.М. Шопин, К.В. Супонев, С.Я. Рябчиков, В.П. Никитин. – № 3883550; заявл. 11.02.1985. – Д.с.п.

31. А.с. 1391684 СССР. МПК⁴ С03С25/02, D06M15/66. Фильтрующий материал / Е.К. Луговская, В.С. Ерохина, В.М. Шопин, О.В. Мартынов, Л.М. Чистякова, А.М. Клопов. – № 4157258; заявл. 11.11.1986; опубл. 30.04.1988. – Бюл. № 16. – 6 с.

32. А.с. 718390 СССР. МПК³ С03С25/02, D06M15/66. Состав для обработки фильтровальных материалов из стеклянного волокна / К.И. Вершинина, Е.К. Луговская, В.Н. Лисицын, В.М. Шопин, В.С. Ерохина, О.П. Шиман, Л.И. Гришаева. – № 2658191; заявл. 08.08.1978; опубл. 28.02.80. – Бюл. № 8. – 6 с.

33. А.с. 858890 СССР. МПК⁵ В01D46/42. Способ очистки газов от сажи / К.И. Вершинина, А.Ф. Камалетдинова, И.В. Гудвилович, В.Ф. Викулов, В.М. Шопин, В.С. Ерохина. – № 2523714; заявл. 11.08.1977; опубл. 30.08.1981. – Бюл. № 32. – 2 с.

34. Пат. 125439 ПНР. МПК С09С1/48, В01D. Sposob wydzielania sadzy z aerosolu sadzowego oraz filtr do wydzielania sadzy z aerosolu sadzowego / V.M.Sopin, L.G.Turenko, V.F. Surovikin., K.V.Suponev; заявитель VNII TEKHN UGLERODA [SU]. – № 19790216592; заявл. 25.06.1979; опубл. 13.02.1981.

35. Пат. 151430 Индия МПК³ В01D39/02. Способ и фильтровальное устройство для выделения сажи из сажевого / Shopin V; Turenko L; Surovikin V; Suponev K; заявитель VNII TEKHN. – № 1979CA00535; заявл. 23.05.1979; опубл. 16.04.1983. – 6 с.

36. Пат. 74164 Румыния. МПК С01В31/02; С09С1/56; С09С1/60; С09С. Procedeu defabricare a negrului de fum granulat / M.M. Mednikov, D.I. Ryabinkov, S.V. Orekhov, J.N. Nikitin, V.M. Osipov, V.M. Shopin, I.G. Zaidman, G.N.

Sadovnichuk; заявитель VNII TEKHN UGLERODA [SU]. – № 19770091886; заявл. 19.10.1977; опубл. 30.03.1981.

37. А.с. 213820 ЧССР. МПК B01D46/30. Spusob odlucovani sazi z aerosolu sazi a filtr k provadeni tohoto zpusobu / В.М. Шопин, Л.Г. Туренко, В.Ф. Суровикин, К.В. Супонев. – № 19790003906; заявл. 06.06.1979; опубл. 09.04.1982.

38. А.с. 189521 ЧССР. МПК C01B31/02; C09C1/56; C09C1/60; C09C. Zpusob vyroby granulovanych sazi / Mednikov M.M., Ryabinkov D.I., Orekhov S.V., Nikitin J.N., Osipov V.M., Sopin V.M., Zaidman I.G., Sadovnichuk G.N. – №19770006840; заявл. 20.10.1977; опубл. 30.04.79.

39. А.с. 245725 ЧССР. МПК C09C1/48. Production method of soots / Surovikin V.F., Sasin G.V., Rogov A.V., Babic G.V., Antonenko V.F., Novikov V.V., Rjabinkov D.I., Boguslavskij A.S., Sopin V.M. – №19810008922; заявл. 02.12.1981; опубл. 16.10.86.

Публикации в других изданиях

40. Суровикин, В.Ф. Сооружение блочных линий с высокопроизводительным оборудованием – путь повышения производительности труда и снижения капитальных затрат на строительство сажевых заводов / В.Ф. Суровикин, Д.И. Рябинков, Н.К. Кореньяк, В.М. Шопин // Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий. – 1972. – № 11. – С. 25-27

41. Шопин, В.М. К вопросу об осаждении аэрозолей в циклоне / В.М. Шопин // Производство и свойства углеродных саж : науч. тр. ВНИИСП. – Омск, 1972. – Вып. 1. – С. 252-258.

42. Шопин, В.М. Исследование фильтрации сажевого аэрозоля в рукавном фильтре с коагулятором центробежного типа / В.М. Шопин, К.В. Супонев // Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий. – 1973. – № 5. – С. 18-20.

43. Шопин, В.М. Совершенствование системы улавливания и транспортировки сажи на Омском опытно-промышленном сажевом заводе / В.М. Шопин, К.В. Супонев, А.Р. Кельн, В.И. Ивановский // Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий. – 1973. – № 11. – С. 21-23.

44. Шопин, В.М. Пути повышения производительности рукавного фильтра ФР-3730 / В.М. Шопин, К.В.Супонев. // Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий. – 1975. – № 10. – С. 16-19.

45. Шопин, В.М. Исследование фильтрации сажевого аэрозоля в рукавном фильтре с двухсторонней подачей аэрозоля в рукава / В.М. Шопин, Л.Г. Туренко. // Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий. – 1976. – № 1. – С. 32-34.

46. Шопин, В.М. Особенности коагуляции и осаждения аэрозоля в производстве технического углерода / В.М. Шопин, В.П. Исаков // Пути развития промышленности технического углерода : сб. статей. – М., 1976. – С. 136-144.

47. Шопин, В.М. Рукавные фильтры и фильтровальные материалы, применяемые для улавливания технического углерода / В.М. Шопин, В.В. Супонев, В.С.Ерохина // Промышленная и санитарная очистка газов. – 1977. – С. 1-3.

48. Ерохина, В.С. Промышленные испытания фильтровальных рукавов из стеклоткани / В.С. Ерохина, В.М. Шопин, К.И. Вершинина, А.Ф. Камалетдинова // Промышленная и санитарная очистка газов. – 1978. – № 5. – С. 1-2.

49. Ерохина, В.С. Исследование физико-механических и фильтрующих свойств стеклотканей / В.С. Ерохина, В.М. Шопин, К.И. Вершинина, Е.К. Луговская // Промышленная и санитарная очистка газов. – 1979. – № 1. – С. 8-10.
50. Ерохина, В.С. Сравнительные испытания тканых и нетканых материалов из лавсановых и шерстяных волокон / В.С. Ерохина, В.М. Шопин, В.А. Гудкова // Промышленная и санитарная очистка газов. – 1980. – № 4. – С. 1-2.
51. Ерохина, В.С. Результаты исследования фильтровальных стеклотканей и рукавов в производстве технического углерода / В.С. Ерохина, В.М. Шопин, К.В. Супонев, В.В. Супонев // Достижения в области производства и применения технического углерода : сб. науч. тр. ВНИИТУ. – Омск, 1980. – С. 116-124.
52. Шопин, В.М. Исследования процессов фильтрации аэрозоля технического углерода в высокопроизводительных рукавных фильтрах / В.М. Шопин, В.П. Исаков, К.В. Супонев, В.С. Ерохина // Достижения в области производства и применения технического углерода : сб. науч. тр. ВНИИТУ. – Омск, 1980. – С. 124-143.
53. Ермолин, Е.В. Оптимизация процесса фильтрации аэрозоля в тканевом рукаве / Е.В. Ермолин, В.М. Шопин. // Автоматизация производства технического углерода : сб. науч. тр. ВНИИТУ. – Омск, 1982. – С. 27-37.
54. Шопин, В.М. Использование высокопроизводительных рукавных фильтров в производстве технического углерода / В.М. Шопин, В.С. Ерохина // Процессы получения технического углерода на высокопроизводительном оборудовании, его свойства и применение : сб. науч. тр. ВНИИТУ. – Омск, 1983. – С. 48-55.
55. Шопин, В.М. Особенности процесса фильтрации аэрозолей технического углерода в слое гранулированного технического углерода / В.М. Шопин, К.В. Супонев, В.Л. Теплоухов // Совершенствование технологии производства активных и среднеактивных марок технического углерода : сб. науч. тр. ВНИИТУ. – Омск, 1986. – С. 58-76.
56. Шопин, В.М. Совершенствование систем фильтрации аэрозолей в рукавных фильтрах / В.М. Шопин, С.Я. Рябчиков, И.К. Горячев // Производство технического углерода и охрана окружающей среды : материалы Всесоюзного научно-технического совещания. ЦНИИТЭнефтехим. – М., 1987. – С. 29-35.
57. Шопин, В.М. Результаты работ по созданию принципиально нового процесса и аппарата фильтрации аэрозолей в зернистом фильтре / В.М. Шопин, К.В. Супонев, В.Л. Теплоухов // Производство технического углерода и охрана окружающей среды : материалы Всесоюзного научно-технического совещания. ЦНИИТЭнефтехим. – М., 1987. – С. 51-59.
58. Шопин, В.М. Будущее промышленной очистки газов – за фильтрацией в слое пористых гранулообразных материалов / В.М. Шопин, К.В. Супонев // Сантехника, отопление, кондиционирование. – 2005. – № 1. – С. 98-99.
59. Шопин, В.М. Исследование процесса фильтрации аэрозоля дисперсного углерода в слое пористых углеродных гранул / В.М. Шопин // Сантехника, отопление, кондиционирование. – 2005. – № 1. – С. 100-101.
60. Шопин, В.М. Исследование осаждения паров углеводородов из их выбросов в атмосферу / В.М. Шопин, М.С. Цеханович, К.В. Супонев, К.И. Дмитриев // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты : тр. IX международной науч.-практ. конф. – Кемерово, 2006. – С. 300-302.

Подписано в печать 07.10.2014 г.
Формат А4/2. Ризография
Печ. л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ № 03/10-14
Отпечатано в ООО «Позитив-НБ»
634050 г. Томск, пр. Ленина 34а