

УДК 544.723

Бирюков А.Б., Кравцов В.В., Новикова Е.В., Алехина Н.В.

Донецкий национальный технический университет

Системы диагностики тепловой работы лабораторных, полупромышленных и
промышленных реакторов синтеза углеродных наноматериалов

<i>Запропоновано концепцію експертної системи для аналізу теплової роботи реакторів піролітичного синтезу УНМ, засновану на побудові моментальних теплових балансів реактора</i>	<i>Предложена концепция экспертной системы для анализа тепловой работы реакторов пиролитического синтеза УНМ, основанная на построении моментальных тепловых балансов</i>	<i>Concept of expert system for carbon nanomaterials pirolytic synthesis reactors thermal work analysis based on momentary heat balances considering is proposed</i>
--	---	--

V – расход газообразного потока (н.ф.у.);

t – температура газообразной среды;

c – теплоемкость газообразной среды;

Q – статья теплового баланса;

τ – время.

индексы верхние

эл. нагр. – электрический нагреватель;

пот. реак. – тепловые потери реактора;

энд – указатель эндотермического эффекта;

Σ – указатель того, что берется интегральное значение величины за некоторый период времени.

нижние индексы

исх. угл. – исходный углеводород;

газ. прод. – газообразные продукты, покидающие реактор;

пр – указатель принадлежности к приходной статье теплового баланса;

расх – указатель принадлежности к расходной статье теплового баланса.

Имеется множество сведений о синтезе углеродных наноматериалов (УНМ), в частности углеродных нанотрубок (УНТ), при помощи различных методов

(электродуговое осаждение, CVD-синтез, каталитический пиролиз на поверхности подложек с катализатором и т.д.) [1]. При обилии информации о результатах применения каждого из методов в различных модификациях сложно определиться с выбором оптимальных условий работы каждого конкретного реактора.

Особенностью данной зарождающейся области промышленности, по мнению авторов, должен служить высокий уровень способности к перестройке на новые технологические параметры не только опытных, но и опытно-промышленных и промышленных реакторов. Причиной тому является постоянное уточнение сведений о рациональных параметрах реализации каждого из методов получения УНМ (например, выбор углеводорода). Таким образом, особую роль приобретает система АСУ ТП реактора, которая должна приобрести также функции экспертной системы, позволяющей интерпретировать информацию, получаемую от датчиков, для динамического «доисследования» процесса.

В работе внимание сосредоточено на создании экспертной системы для анализа тепловой работы реакторов **каталитического пиролиза УНМ на подложках с катализатором**. Поскольку как в этой, так и в других технологиях, процесс получения УНМ представляет собой эндотермический процесс с одной стороны, а выбор температуры процесса в значительной мере определяет его эффективность с другой стороны, важна роль правильного выбора тепловых параметров реализации технологии. Особенно актуальным является этот вопрос, учитывая, возможность ситуации, при которой реактор, используемый как промышленный, будет адаптироваться для новых параметров (например, другой углеводород) и появиться необходимость определения рациональных (оптимальных) тепловых параметров работы в новых условиях.

Для замера температуры в реакционной зоне реакторов каталитического пиролиза углеводородов на подложках с катализатором в большинстве работ используются **термопары**, а в работе [2] предложено применять средства пирометрии. Для поддержания заданной температуры в реакционной зоне при использовании электрического нагревателя традиционно используется регулятор температуры, корректирующий выделяемую тепловую мощность на основании обратной связи.

Особенностью предлагаемой в данной работе экспертной системы для управления тепловой работой реакторов синтеза углеродных нанотрубок является расчетная обработка информации, получаемой от стандартно применяемых в этой технологии датчиков (термопары, расходомеры и т.д.).

Функции предложенной системы:

– оперативное управление тепловыми параметрами технологии;

- построение моментальных и усредненных тепловых балансов реактора;
- анализ тепловых балансов для случая использования различных углеводородов и других параметров технологии с целью выбора рациональных (оптимальных) условий реализации технологии в каждом конкретном случае.

Построение моментального теплового баланса

Приходная часть

1. Теплота с исходным углеводородом, Вт

$$Q_{\text{пр}}^{\text{исх угл}} = V^{\text{исх угл}} \cdot c(t^{\text{исх угл}}) \cdot t^{\text{исх угл}},$$

(1)

2. Теплота от нагревателя

$Q_{\text{пр}}^{\text{элнагр}}$ – моментальная мощность источника тепла, Вт

Расходная часть

1. Теплота с уходящими газообразными продуктами, Вт

$$Q_{\text{расх}}^{\text{газпрод}} = V^{\text{газпрод}} \cdot c(t^{\text{газпрод}}) \cdot t^{\text{газпрод}},$$

(2)

2. Тепловые потери реактора

$Q_{\text{расх}}^{\text{потреак}}$ – моментальные тепловые потери реактора, Вт.

Эта величина определяется при помощи расчетной модели с учетом геометрических и теплофизических характеристик ограждения реакторов и замеряемого значения температуры в реакционной зоне. Вторым вариантом определения этой величины может служить обработка сигналов термопар, заделанных в стенках реактора, позволяющих идентифицировать величины потоков теплопотерь.

3. Покрытие эндотермического эффекта реакций

$Q_{\text{расх}}^{\text{энд}}$ – тепловой поток, расходуемый на покрытие эндотермического теплового эффекта реакций пиролиза углеводородов, Вт.

Основным компонентом газовой смеси, покидающей реактор, является водород, остальные компоненты представлены недоразложенными углеводородами, в случае добавления в исходную газовую смесь инертных газов последние полностью уходят с газовым потоком, покидающим реактор. Для автоматической работы предлагаемой системы диагностики необходимо наличие библиотеки зависимостей теплоемкостей газовых компонентов от температуры, для газов, которые могут присутствовать во

входящем и выходящем газовых потоках. Такие зависимости могут быть либо найдены в справочной литературе в функциональном виде готовом к использованию, либо в табличном виде. Использование современных вычислительных пакетов типа MathCAD позволяет сравнительно просто получить функциональные зависимости на основании обработки табличных данных.

Уравновешивание моментального теплового баланса производится путем определения величины $Q_{расх}^{энд}$:

$$Q_{расх}^{энд} = Q_{пр}^{исх\ угл} + Q_{пр}^{эл\ нагр} - Q_{расх}^{газ\ прод} - Q_{расх}^{пот\ реак} \quad (3)$$

Графическое представление теплового баланса реактора приведено на рис. 1.

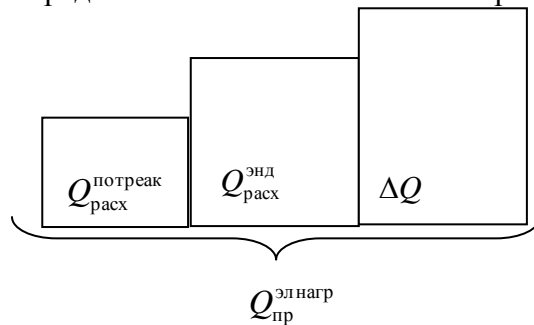


Рис. 1. Графическое представление моментального теплового баланса реактора (ΔQ – разница теплосодержаний выходящего и входящего в реактор газовых потоков)

Изменение величины расхода тепла на покрытие эндотермического эффекта реакций во времени $Q_{расх}^{энд}(\tau)$ позволяет судить об истощении реакционной способности катализатора.

Общее количество тепла, израсходованного на покрытие эндотермического эффекта реакций, за весь период работы реактора:

$$Q_{расх}^{энд\ сум} = \int_0^{\tau_p} Q_{расх}^{энд}(\tau) \cdot d\tau$$

(4)

Сопоставление величины $Q_{\text{расх}}^{\text{энд}\Sigma}$ с количеством образовавшихся нанотрубок и аморфного углерода, позволяет уточнять тепловые эффекты каталитического пиролиза для различных углеводородов и катализаторов.

На рис. 2. представлена одна из традиционных схем реактора полунепрерывного действия для синтеза УНМ на подложках с катализатором: цилиндрический реактор (поз. 1) имеет патрубки для подвода и отвода газообразных сред, в нижней части реакционной зоны установлен электрический нагреватель (поз. 2), позволяющий поддерживать заданную температуру, которая контролируется при помощи специальной термопары (поз.4). Кроме того имеется следующий набор контрольно-измерительного оборудования: расходомеры на каждом из патрубков газообразных сред (10), термопары в каждом из патрубков (поз. 12), газоанализатор для определения состава среды, покидающей реактор (поз. 11). Сигналы от всех датчиков передаются на контроллер, где динамически производится расчет всех составляющих теплового баланса, определение расхода тепла на покрытие эндотермического эффекта реакций (3) и интегрирование этой величины по времени (4).

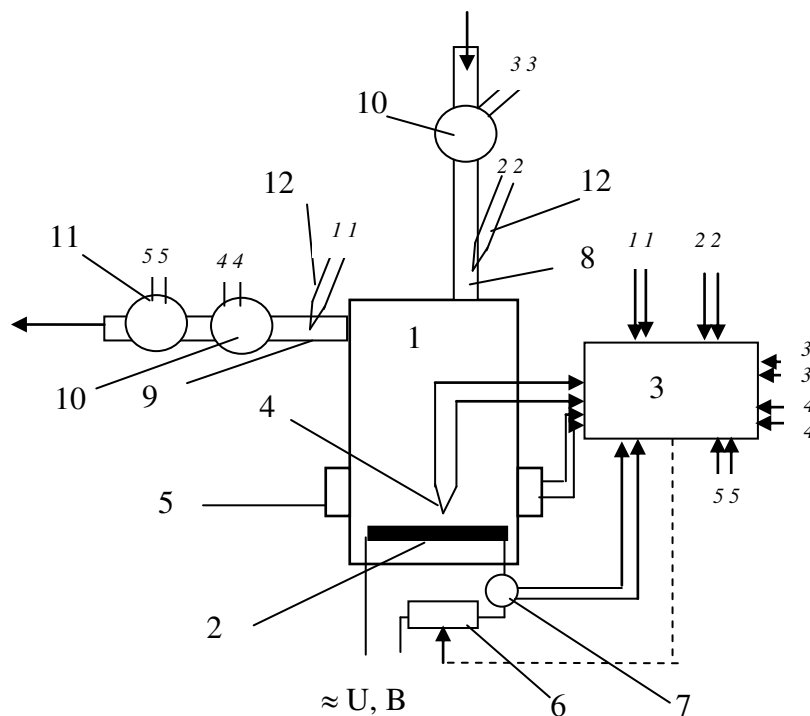


Рис. 2. Структурная схема системы диагностики тепловой работы реактора УНМ

(1 – реактор; 2 – электрический нагреватель; 3 – контроллер; 4 – термопара в реакционной зоне; 5 – датчики диэлектрической проницаемости реакционного пространства; 6 – реостат, для управления тепловой мощностью, выделяемой на нагревателе реактора; 7 – прибор для замера мощности, потребляемой нагревателем; 8 – патрубок подвода углеводорода; 9 – патрубок отвода газообразных продуктов; 10 – расходомеры; 11 – газоанализатор; 12 – термопары; 1-1, 2-2, 3-3, 4-4, 5-5 сигналы от соответствующих чувствительных элементов)

Применение предложенной системы диагностики позволяет исследовать влияние различных технологических параметров на интенсивность протекания процесса образования УНМ:

- вид углеводорода или состав углеводородной смеси;
- доля инертных разбавляющих газов в случае добавки последних;
- температура в реакционной зоне;
- характер подачи газов в реактор (скорость истечения, параметры пульсации и т.д.);
- состояние подложки с катализатором (неподвижное, кипящий слой, виброоживленное состояние и т.д.).

Если в реакторе удастся свести к минимуму образование аморфного углерода, то изменение величины $Q_{расх}^{энд}$ во времени дает представление о скорости протекания реакций образования нанотрубок, что представляет возможность определить значения констант скорости реакции и энергий активации для пиролиза различных углеводородов на различных катализаторах.

Для исследования динамики роста УНМ в работе [3] предложен способ, базирующийся на измерении диэлектрической проницаемости реакционного пространства, что позволяет идентифицировать динамику нарастания УНМ.

Взаимное дополнение предложенной системы диагностики тепловой работы и метода определения скорости роста УНМ при помощи замера диэлектрической проницаемости расширяет возможности углубленного исследования процессов синтеза УНМ.

Кроме того, анализ состава уходящих газов, позволяет судить о количестве выделившегося в реакторе углерода и оценивать возможные пути использования этих газов: повторное направление в реактор, сжигание, заправка баллонов.

Выводы:

1. Предложена экспертная система для углубленного исследования тепловой работы реакторов пиролитического синтеза УНМ на подложках с катализатором
2. Применение данной системы дает возможность «доисследования» процесса в плане определения важных параметров процесса на

основании сигналов от стандартного набора датчиков, что важно для оптимизации работы реакторов.

3. Вероятно, что предложенная концепция для диагностики тепловой работы реакторов пиролизического синтеза УНМ на подложках с катализатором может быть с некоторыми изменениями использована для реакторов другого типа.

Литература

1. *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены: Учебн. Пособие. – М.: Университетская книга, Логос, 2006.– 376 с.
2. *Ткачев А.Г.* Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / *А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин.* – М.: Машиностроение-1, 2007.– 316с.
3. *Мищенко С.В.* Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / *С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев.*–М.: Машиностроение, 2008.–320 с.