

УДК 66.011

МЕТОДИКА ПРОЕКТИРОВАНИЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И НАНОВОЛОКОН

Рухов А.В.

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,
Тамбов, e-mail:artem1@inbox.ru*

С позиции системного анализа и теории оптимального проектирования предложен подход к разработке аппаратного оформления промышленного производства углеродных нанотрубок и нановолокон методом газофазного химического осаждения. Выполнена декомпозиция технологической схемы производства нанотрубок и нановолокон с выделением основных стадий: получения катализатора, подготовка углеродсодержащих веществ, синтез нанотрубок и нановолокон, утилизации газообразных продуктов пиролиза, обработка материала после синтеза. Проведен анализ материальных потоков производства нанотрубок и нановолокон показавший их взаимосвязь. Сформулированы глобальный и локальные экономические критерии оптимальности – себестоимость продукта. Показана взаимосвязь исходных данных проектирования (мощность производства, комплексный показатель качества и морфология углеродных нанотрубок и нановолокон, качественный состав исходных углеродсодержащих веществ) и основных конструктивных и режимных параметров аппаратного оформления промышленных производств углеродных нанотрубок и нановолокон.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки и нановолокна, оптимальное проектирование, нанотехнологии

METHOD OF CREATION OF THE EQUIPMENT FOR SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES AND NANOFIBRES

Rukhov A.V.

The Tambov state technical university, Tambov, e-mail: artem1@inbox.ru

From a position of the system analysis and the theory of optimum designing the approach to working out of hardware registration of industrial production carbon nanotubes and nanofibres by a method chemical vapour deposition. Decomposition of the technological circuit design of manufacture carbon nanotubes and nanofibres with allocation of the basic stages is executed: catalyst receptions, preparation of substances containing carbon, synthesis nanotubes and nanofibres, salvaging of gaseous products, machining of a material after synthesis. The analysis of material streams of manufacture carbon nanotubes and nanofibres shown their interconnection is carried out. Are formulated global and a local economic optimisation – the product cost price. The interconnection of initial data of designing (power of manufacture, complex figure of merit and morphology carbon carbon nanotubes and nanofibres, qualitative composition of initial substances containing carbon) and the cores constructive and operating conditions of hardware registration of industrial productions carbon nanotubes and nanofibres is shown.

Keywords: carbon nanotubes and nanofibres, optimum designing, nanotechnology

В настоящее время углеродные нанотрубки и нановолокна (углеродные волокнистые наноматериалы – УВНМ) находят все более широкое применение в самых различных областях. Это обусловлено специфическими свойствами УВНМ (способность к холодной эмиссии электронов, хорошая электропроводность, сорбционные свойства, химическая и термическая стабильность, высокая прочность). Постоянно возрастает количество изделий и материалов, полученных с применением УВНМ: смазочные вещества, бетоны специального назначения, присадки для моторных топлив, антистатические, фотоустойчивые и радиопоглощающие покрытия, компоненты электронной аппаратуры, сенсоры и многое другое. Соответственно решение задач проектирования промышленных производств УВНМ является весьма актуальным. Отечественный и зарубежный опыт показал, что наиболее адаптированным способом получения УВНМ в промышленных объемах является газофазное химическое осаждение [3, 4, 6].

Постановка задачи

Проектирование и создание сложных химико-технологических систем, к которым относится и производство УВНМ, подразумевает наличие информации о количественных закономерностях, свойственных рассматриваемым объектам системы. Основные процессы получения УВНМ являются сложной совокупностью элементарных стадий, а их рассмотрение совместно со вспомогательными процессами, реализуемых в рамках технологической схемы, еще более увеличивают сложность взаимосвязей и размерность системы в целом.

Поэтому для технологической схемы производства УВНМ комплексный выбор ее оптимальных конструктивных и режимных параметров означает, с одной стороны, рассмотрение всех физико-химических, тепло-, массообменных и экономических факторов, а с другой, полный учет многообразия связей для тех или иных конкретных условий, связанных со спецификой основных и вспомогательных процессов.

Принимая во внимание широкое разнообразие аппаратного оформления технологических схем производства УВНМ, количество варьируемых параметров, характеризующих каждый аппарат схемы, число возможных структурных соединений аппаратов, легко убедиться в том, что число возможных вариантов исполнения промышленного производства наноматериалов значительно велико. Чтобы найти приемлемые варианты, необходимо проверить их техническую реализуемость, экономическую целесообразность и, сравнивая их между собой, выбрать наилучший из вариантов.

Решение подобной задачи сопряжено с определенными трудностями даже в случае исчерпывающих сведений о составе, внутренних связях и особенностях физико-химических взаимодействий технологической схемы.

При поиске путей решения указанной задачи представляется целесообразным использовать методологию системного подхода к исследованию сложных и не полностью формализованных систем. Система состоит из множества связанных сложными взаимосвязями и взаимодействующих аппаратов и представляет собой не простое суммирование, а особое их соединение, придающее технологической схеме производства УВНМ в целом новые качества, отсутствующие у каждого аппарата в отдельности.

Методология системного анализа существенно облегчает решение таких проблем, и на его основе можно осуществлять следующие этапы исследования проблемы, оптимизации конструктивных и режимных параметров технологической схемы производства УВНМ.

Соответственно, проектирование технологической схемы производства УВНМ можно разделить на ряд задач.

1. Определение внутренней структуры исследуемой системы производства УВНМ, состава ее элементов и видов взаимосвязей между ними. Цель данного этапа – выявление иерархии технологической схемы и формирование базовой схемы.

2. Формулирование состава задач с целью распределения по уровням иерархии всего многообразия конкретных задач оптимизации.

3. Формулирование иерархии технико-экономической информации с целью определения состава тех показателей, которые необходимы для оптимизации системы.

4. Использование комплекса математических моделей физико-химических взаимодействий, который служит инструментом для решения задач оптимизации основной и вспомогательного аппаратного оформления стадий производства УВНМ.

Таким образом, исключается основная трудность оптимизации – высокая размерность задачи.

При постановке задач оптимизации необходимо выбрать критерий качества, параметры оптимизации, ограничения на эти параметры, методику расчета критериев качества и функций ограничений.

В соответствии с постановкой задачи проектирования технологической схемы производства углеродных наноматериалов выполнена декомпозиция второго уровня. Выделены пять блоков, соответствующих стадиям: получение катализатора, подготовка исходных углеродсодержащих веществ, синтез УВНМ, утилизация газообразных продуктов пиролиза, обработка наноматериалов (очистка, измельчение, классификация, аттестация и фасовка).

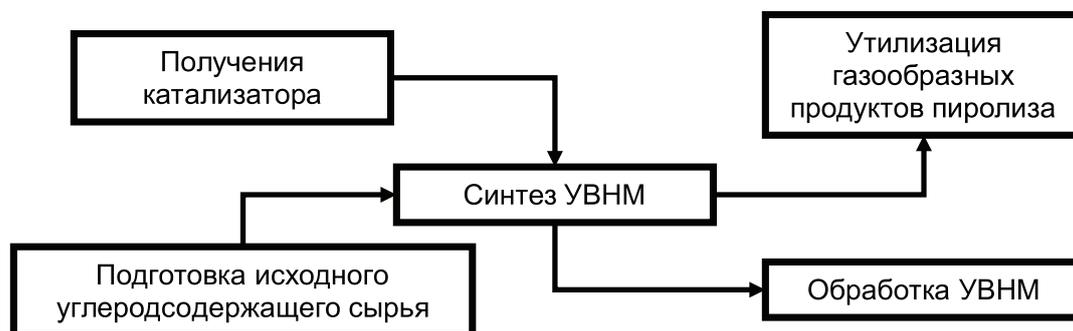


Рис. 1. Второй уровень декомпозиции задачи проектирования производства УВНМ

Материальные потоки, представленные на рис. 1 стрелками, включают следующие:

– материальный поток катализатора со стадии получения катализатора на стадию синтеза УВНМ;

– материальный поток углеродсодержащих веществ со стадии подготовки исходного сырья на стадию синтеза УВНМ;

– материальный поток со стадии синтеза УВНМ на стадию утилизации газообразных продуктов пиролиза;

– материальный поток со стадии синтеза на стадию обработка УВНМ.

Кратность материальных потоков находится в прямой взаимосвязи с параметрами процессов. Норма расхода катализатора определяется удельным выходом углерода по катализатору:

$$G_k = \frac{W}{K_y^B + 1}, \quad (1)$$

где G_k – расход катализатора; W – мощность проектируемого производства по УВНМ.

Норма расхода углеродсодержащих исходных веществ и материальный поток от стадии синтеза УВНМ на стадию утилизации газообразных продуктов пиролиза определяются степенью конверсии сырья на стадии синтеза УВНМ:

$$G_c = \frac{W}{c_{УВНМ}}; \quad (2)$$

$$G_p = \frac{W}{1 - c_{УВНМ}}, \quad (3)$$

где $c_{УВНМ}$ – степень конверсии на стадии синтеза УВНМ; G_p – расход газообразных продуктов пиролиза, поступающих на стадию утилизации.

Проведенный обзор [1, 2, 5] показал, что в теории принятие решения не соответствует общей методике выбора критерия оптимальности. В то же время от обоснованности выбора данного критерия зависит успех поиска оптимального решения.

В качестве глобального и локальных критериев оптимальности предлагается экономический критерий – себестоимость продукции. Так как, по мнению автора, данный критерий является единственным применимым при разработке промышленного производства в реалиях общества потребления. Таким образом, глобальный критерий оптимальности собирается как совокупность локальных с учетом норм расхода и соотношения материальных потоков. Глобальный и локальные критерии оптимальности имеют следующий вид:

$$C_k = \sum_i (\Pi_{p_i}^{(B)} N_{p_i}^{(B)} k_1 + \Pi_{p_i} N_{p_i} (1 - k_1)) + \frac{K_{3,k} K_y^B + 1}{\tau_3 W} + \sum_i (\Pi_{э_{k_i}} N_{э_{k_i}}) + \frac{3 \cdot K_y^B + 1}{W}; \quad (4)$$

$$C_{C_{xHy}} = \sum_i (\Pi_{c_i}^{(B)} N_{c_i}^{(B)} k_2 + \Pi_{c_i} N_{c_i} (1 - k_2)) + \frac{K_{3,c} c_{УВНМ}}{\tau_3 W} + \sum_i (\Pi_{э_{c_i}} N_{э_{c_i}}) + \frac{3 \cdot c_{УВНМ}}{W}; \quad (5)$$

$$C_{CNT} = \frac{C_k W}{K_y^B + 1} + \frac{C_{C_{xHy}} W}{c_{УВНМ}} + \frac{K_{3,s}}{\tau_3 W} + \sum_i (\Pi_{э_{s_i}} N_{э_{s_i}}) + \frac{3}{W}; \quad (6)$$

$$C_y = \sum_i (\Pi_{y_i} N_{y_i}) + \frac{K_{3,y} (1 - c_{УВНМ})}{\tau_3 W} + \sum_i (\Pi_{э_{y_i}} N_{э_{y_i}}) + \frac{3 \cdot (1 - c_{УВНМ})}{W} - \frac{\Pi_{ty} c_{ty} + \Pi_{H_2} (1 - c_{ty})}{1 - c_{УВНМ}}; \quad (7)$$

$$C_{оч} = \sum_i (\Pi_{o_i} N_{o_i}) + \frac{K_{3,o}}{\tau_3 W} + \sum_i (\Pi_{э_{o_i}} N_{э_{o_i}}) + \frac{3}{W}, \quad (8)$$

где $C_k, C_{C_{xHy}}, C_{CNT}, C_y, C_{оч}$ – себестоимости получения единицы массы катализатора, подготовки единицы массы углеродсодержащего сырья; синтеза единицы массы УВНМ, утилизации единицы массы газообразных продуктов пиролиза, очистки единицы массы наноматериалов, соответственно; $\Pi_{p,c_i}^{(B)}$ – цена реактивов, прошедших рециркуляцию для стадий получения катализатора и подготовки углеродсодержащего сырья соответственно; Π_{p,c,o,y_i} – цена реактивов для стадий получения катализатора и подготовки углеродсодержащего сырья, очистки УВНМ, утилизации газообразных продуктов пиролиза соответственно; $k_{1,2}$ – доля использования реактивов прошедших рециркуляцию получения катализатора и подготовки углеродсодер-

жащего сырья соответственно; N – нормы расхода веществ; K_3 – капитальные затраты на аппаратное оформление стадий для стадий получения катализатора и подготовки углеродсодержащего сырья, очистки УВНМ, утилизации газообразных продуктов пиролиза; τ_3 – срок эксплуатации технологической схемы производства УВНМ (необходимо учитывать не только физическое старение, но и моральное); $\Pi_{э_i}$ – цена энергоносителей, текущий ремонт, запасные части для стадий получения катализатора и подготовки углеродсодержащего сырья, очистки УВНМ, утилизации газообразных продуктов пиролиза; 3 – норма заработной платы; c_{ty} – степень превращения газообразных продуктов пиролиза в технический углерод; Π_{ty,H_2} – цена на технический углерод и водород соответственно.

Следовательно, общая себестоимость получения УВНМ будет складываться из себестоимости синтеза УВНМ, их очистки и утилизации газообразных продуктов пиролиза (себестоимости получения катализатора и подготовки углеродсодержащих веществ уже включены в себестоимость синтеза):

$$Cб = C_{CNT} + C_y + C_{оч}. \quad (9)$$

Методика проектирования

Задача разработки технологической схемы производства УВНМ и ее аппаратного оформления в рамках предлагаемой методики декомпозируется на три уровня (рис. 2).

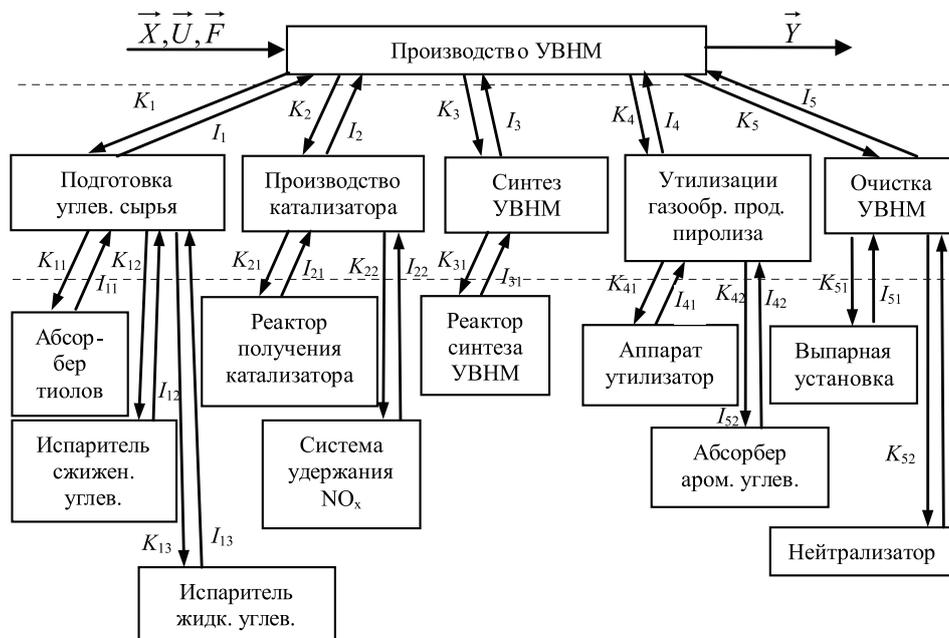


Рис. 2. Декомпозиции задачи разработки основного и вспомогательного оборудования производства УВНМ

Первый уровень принимает входной и вырабатывает выходной вектор, а также определяет работу нижнего уровня по средству координирующих и информационных сигналов. Второй уровень – уровень технологических стадий. Третий уровень – уровень технологического оборудования.

Каждый нижестоящий уровень формирует свой локальный набор собственных конструктивных C_{ij} и режимных R_{ij} параметров, вместе с соответствующим им значением локального критерия оптимизации передает на верхний уровень, который обрабатывает полученные данные и при необходимости изменяет условия для нижних уровней по средству координирующих сигналов. Самый верхний уровень вырабатывает

выходной вектор \bar{Y} и координационные сигналы на основе входного \bar{X} , управляющего \bar{U} векторов, вектора возмущения \bar{F} и информационных векторов I_i нижних уровней. Процесс повторяется до тех пор, пока глобальный критерий оптимизации не достигнет своего экстремума. Результатом решения является набор конструктивных C_{ij} и режимных параметров R_{ij} всех элементов технологической схемы.

Наиболее целесообразным представляется использование экономического критерия оптимизации – себестоимость производства единицы продукции.

Векторы, представленные на рис. 2, имеют следующий вид:

$$\bar{Y} = \{Cб, \bar{C}_{ij}, \bar{R}_{ij}\}; \quad \bar{X} = \{W, K_{УВНМ}, M\}; \quad \bar{U} = \{\bar{C}_{с.н.у.}\}; \quad \bar{F} = \{\bar{П}, K_s\}; \quad (10)$$

$$K_1 = \{M, \bar{C}_{с.н.у.}, K_s, K_{УВНМ}, R_{31}, \bar{П}\}; \quad I_1 = \{Cб_1, C_{1j}, R_{1j}\}; \quad (11)$$

$$K_2 = \{M, K_s, K_{УВНМ}, R_{31}, \bar{П}\}; \quad I_2 = \{Cб_2, C_{2j}, R_{2j}, S_k\}; \quad (12)$$

$$K_3 = \{W, \bar{C}_{с.н.у.}, S_k, K_{УВНМ}, M, R_{1j}, R_{2j}, \bar{П}\}; \quad I_3 = \{Cб_3, C_{3j}, R_{3j}\}; \quad (13)$$

$$K_4 = \{R_{31}, \bar{\Pi}\}; I_4 = \{C\bar{b}_4, C_{4j}, R_{4j}\}; \quad (14)$$

$$K_5 = \{R_{31}, K_{УВНМ}, \bar{\Pi}\}; I_5 = \{C\bar{b}_5, C_{5j}, R_{5j}\}, \quad (15)$$

где $C\bar{b}$ – себестоимость; W – мощность производства; $K_{УВНМ}$ – набор качественных характеристик углеродных наноматериалов; $\bar{C}_{C_{xH_y}}$ – состав исходных углеводородов; $\bar{\Pi}$ – цены на материалы, сырье, энергоресурсы и услуги; K_s – набор показателей качества сырья; M – показатель морфологии УВНМ.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-6578.2013.8.

Список литературы

1. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. – М.: Академкнига, 2006. – 416 с.
2. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
3. Неволин В.К., Симунин М.М. Получение углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза этанола из газовой фазы // Наноиндустрия. – 2007. – № 3. – С. 34–36.
4. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 1. – С. 3–26.
5. Самойлов Н.А. Моделирование в химической технологии и расчет реакторов. – М.: ООО «Монография», 2005. – 112 с.
6. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур: монография. – М.: Изд-во «Машиностроение-1», 2007. – 316 с.

References

1. Gartman T.N., Klushin D.V. Bases of computer modeling of chemical and technological processes//M. : Akademkniga, 2006. 416 p.
2. Zakgeym A.Yu. Introduction in modeling of chemical and technological processes / the 2nd prod. reslave. and additional M: Chemistry, 1982, 288 p.
3. Nevolin V.K. Simunin M. M. Receiving carbon nanotubes by a method of catalytic pyrolysis of ethanol from a gas phase // the Nanoindustry, 2007, no. 3, pp. 34–36.
4. Crayfish E.G.Polucheniye of thin carbon nanotubes catalytic pyrolysis on the carrier//Successes of chemistry. 2007. T. 76. no. 1. pp. 3–26.
5. Samoilov N.A. Modeling in chemical technology and calculation of reactors, M: JSC Monografiya, 2005, 112 p.
6. Tkachev A.G. Zolotukhin I.V. The equipment and methods of synthesis of solid-state nanostructures a:monografiya. M: Mashinostroyeniye-1 publishing house, 2007. 316 p.

Рецензенты:

Промтов М.А., д.т.н., профессор кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», декан факультета международного образования, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов;

Карпушкин С.В., д.т.н., профессор кафедры «Автоматизированное проектирование технологического оборудования», Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов.

Работа поступила в редакцию 19.07.2013.