

# Automatska metoda kontrole jodnog adsorpcijskog broja u industrijskim pećima za proizvodnju uljno-pećne čađe

KUI – 23/2008  
Prispjelo 29. veljače 2008.  
Prihvaćeno 20. lipnja 2008.

N. Zečević

Petrokemija d. d. Profitni centar Proizvodnje čađe  
Sisačka bb, HR 44320 Kutina, Hrvatska

Uvjeti rada industrijske peći za proizvodnju uljno-pećne čađe pod utjecajem su raznih ulaznih procesnih varijabli, koje je potrebno kontinuirano i automatski podešavati radi osiguravanja stabilnosti kvalitete krajnjeg proizvoda. Maseni protok ugljikovodične sirovine jedan je od bitnijih ulaznih procesnih veličina kojima se prilagođava adsorpcijska aktivnost uljno-pećne čađe. Adsorpcijska moć uljno-pećnih čađa u industrijskom postupku proizvodnje određuje se laboratorijskom analizom jodnog adsorpcijskog broja. Da bi se postigla što učinkovitija kontrola nad adsorpcijskom kvalitetom čađe, prikazana je kontinuirano-automatska metoda kontrole jodnog adsorpcijskog broja u industrijskim pećima za proizvodnju uljno-pećne čađe. Metoda se temelji na ovisnosti kvalitativno-kvantitativnog sastava otpadnih procesnih plinova nastalih u procesu proizvodnje uljno-pećne čađe o odnosu obujma zraka za gorenje i mase ugljikovodične sirovine ( $V_{\text{zrak}} : m_{\text{CH}_4}$ ). Pokazano je da je relacija između količine sagorijevanja zraka za gorenje i ugljikovodične sirovine presudna za adsorpcijsku aktivnost izraženu pomoću jodnog adsorpcijskog broja, s obzirom na BMCI-indeks ugljikovodične sirovine, pri čemu BMCI-indeks opisuje aromatski karakter ugljikovodične sirovine. Od ukupnog sastava otpadnih procesnih plinova najbolju ovisnost za kontinuirano i automatsku kontrolu jodnog adsorpcijskog broja pokazuje obujmni udjel metana. Obujmni udjel metana ( $\varphi_{\text{CH}_4}$ ) u otpadnim procesnim plinovima linearno se povećava sa smanjenjem vrijednosti jodnog adsorpcijskog broja uljno-pećnih čađa. Linearna ovisnost može se primijeniti u kontinuirano-automatskoj metodi kontrole proizvodnje uljno-pećne čađe s vrijednostima jodnog adsorpcijskog broja u području od 30 do 140 mg kg<sup>-1</sup>. Obujmni udjel metana u otpadnim procesnim plinovima kontinuirano i automatski se mjeri odgovarajućim analizatorom. Izmjereni obujmni udjel metana povezan je izravno-povratnom spregom s regulacijskim ventilom i masenim mjerilom ugljikovodične sirovine, čime se ostvaruje postizanje željene vrijednosti obujmnog udjela metana, odnosno jodnog adsorpcijskog broja.

Ključne riječi: *Industrijske peći za proizvodnju uljno-pećne čađe, jodni adsorpcijski broj, kontinuirano-automatska kontrola, obujam, specifična površina, obujmni udjel metana*

## Uvod

Kontinuirani proces proizvodnje uljno-pećnih čađa provodi se u industrijskim pećima sagorijevanjem odgovarajućih ugljikovodičnih sirovina. Prilikom sagorijevanja ugljikovodične sirovine u industrijskim pećima, nastaje uljno-pećna čađa željenih karakteristika u obliku praha i otpadni plinovi procesa. U daljnjem dijelu procesa uljno-pećna čađa se hladi, odvaja od procesnih otpadnih plinova te naknadnim procesima obrade dovodi u krajnji oblik. Dio procesa u kojem se postižu željene fizikalno-kemijske karakteristike uljno-pećne čađe su sagorjevni i reakcijski dio industrijskih peći. Da bi došlo do reakcije stvaranja čestica uljno-pećne čađe, potrebno je osigurati temperaturu reakcije od  $\vartheta = 1500$  do  $1600$  °C, što se postiže sagorijevanjem predgrijanog zraka za gorenje, prirodnog plina i dijela ugljikovodične sirovine. Tijekom reakcije nastanka čestica uljno-pećne čađe nastaju i otpadni plinovi procesa, čiji je kvalitativan sastav konstantan, dok se kvantitativan sastav mijenja ovisno o kemijskim karakteristikama proizvedene uljno-pećne čađe. U tablici 1. prikazan je uobičajeni kvalitativno-kvantitativan sastav suhih otpadnih plinova procesa.<sup>1</sup>

Budući da se u proces proizvodnje uljno-pećne čađe za hlađenje procesnog toka dodaje određena količina vode, otpadni procesni plin sadrži i  $\varphi = 35$  do  $45 \cdot 10^{-2}$  vodene pare.

Da bi se reakcije nastajanja čestica uljno-pećne čađe kontrolirano provodile u industrijskim pećima potrebno je konstantno nadzirati šest osnovnih ulaznih parametara:<sup>1</sup>

1. obujmni protok procesnog zraka za sagorijevanje
2. temperaturu procesnog zraka za sagorijevanje
3. obujmni protok prirodnog plina za osiguravanje potrebne topline reakcije pretvaranja ugljikovodične sirovine u čestice uljno-pećnih čađa
4. maseni protok ugljikovodične sirovine
5. vrstu i količinu aditiva za podešavanje strukture uljno-pećne čađe
6. količinu i položaj ubacivanja procesne vode za termodinamičko prekidanje reakcija nastajanja čestica uljno-pećne čađe.

T a b l i c a 1 – Kvalitativno-kvantitativan sastav suhih otpadnih plinova procesa tijekom proizvodnje uljno-pećnih čađa<sup>1</sup>

T a b l e 1 – Qualitatively-quantitatively composition of the dried process tail gasses during the production of oil-furnace carbon black<sup>1</sup>

Suhi otpadni procesni plin Dried process tail gas	$\varphi/10^{-2}$ $\varphi/10^{-2}$
dušik, N <sub>2</sub>	61 do 67
nitrogen, N <sub>2</sub>	61 to 67
ugljičkov dioksid, CO <sub>2</sub>	3 do 5
carbon dioxide, CO <sub>2</sub>	3 to 5
ugljičkov monoksid, CO	11 do 15
carbon monoxide, CO	11 to 15
vodik, H <sub>2</sub>	12 do 24
hydrogen, H <sub>2</sub>	12 to 24
metan, CH <sub>4</sub>	0,02 do 1,5
methane, CH <sub>4</sub>	0,02 to 1,5
acetilen, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,02 do 0,5
acetylene, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,02 to 0,5
sumporovodik, H <sub>2</sub> S	0,01 do 0,1
hydrogen sulphide, H <sub>2</sub> S	0,01 to 0,1

Kontinuiranim nadziranjem navedenih ulaznih veličina omogućava se ostvarivanje preduvjeta za kvalitetno vođenje procesa proizvodnje. Promjena i odstupanje ulaznih procesnih veličina od zadanih vrijednosti može uzrokovati narušavanje kvalitete krajnjeg proizvoda. Zbog toga je potrebno osigurati sofisticirani sustav kojim bi se osim navedenih veličina kontinuirano i automatski pratile fizikalno-kemijske karakteristike uljno-pećne čađe.

Uobičajeno je da se fizikalno-kemijske karakteristike uljno-pećne čađe prate s vremenskom odgodom različitim laboratorijskim ispitivanjima. Povremenim uzimanjem i laboratorijskim ispitivanjem uzoraka uljno-pećne čađe tijekom industrijskog procesa proizvodnje osigurava se kvalitativno praćenje procesa. Proces uzorkovanja i laboratorijskog ispitivanja uzoraka uljno-pećne čađe relativno je vremenski dug. Radi međuintervalu i kasnijeg odziva proces nastajanja čestica uljno-pećne čađe jednim dijelom ostaje bez kontrole.

Jedna od bitnijih fizikalno-kemijskih karakteristika uljno-pećne čađe je njezina adsorpcijska moć. Specifična površina uljno-pećne čađe određuje na koji način i u kojoj mjeri će doći do spajanja uljno-pećne čađe s kaučukom tijekom procesa vulkanizacije gume. Zbog toga je potrebno adsorpcijsku aktivnost uljno-pećne čađe, ovisno o njezinoj vrsti, održavati u određenim granicama kvalitete. Tijekom industrijskog procesa proizvodnje, najpogodnija metoda određivanja adsorpcijske moći uljno-pećne čađe laboratorijsko je ispitivanje adsorpcijom vodene otopine joda poznate koncentracije.<sup>2</sup> Laboratorijsko ispitivanje temelji se na volumetrijskoj analizi neadsorbirane količine joda. Za izvođenje laboratorijske analize potrebno je određeno trajanje, dok je sama metoda pod utjecajem različitih pogrešaka od strane izvoditelja analize. Pogreške se jednim dijelom mogu izbjeći uvođenjem automatske laboratorijske opreme, što uzrokuje povećanje trajanja tijekom samog ispitivanja.

Da bi se udovoljilo uvjetima postizanja produktivnosti proizvodnje, obično se proizvodne linije sastoje od dvije ili tri industrijske peći. Dakle, potrebno je u svakoj industrijskoj peći osigurati identične uvjete kontrole ulaznih parametara, kako bi se na izlazu svake dobio kvalitativno ujednačeni krajnji proizvod.

U različitim industrijskim postrojenjima razvijeno je nekoliko metoda kontinuirane i automatske kontrole reakcije nastajanja čestica uljno-pećne čađe za praćenje različitih fizikalno-kemijskih karakteristika. Predložena je kontrola obojenja otapala kontinuiranim plinsko-kromatografskim mjerenjem obujmnih udjela metana, vodika i acetilena u otpadnim plinovima procesa.<sup>3</sup> Zatim se pokušalo kontinuirano uzorkovati uljno-pećne čađe iz industrijskih peći i određivati vrijednosti obojenja otapala<sup>4</sup> te pH-vrijednosti kondenzata otpadnih procesnih plinova automatskom pripremom uzoraka.<sup>5</sup> Dalje je bila razvijena metoda praćenja adsorpcijske moći uljno-pećne čađe određene adsorpcijom plinovitog dušika kontinuiranim plinsko-kromatografskim mjerenjem obujmnog udjela ugljičkovog monoksida u otpadnim procesnim plinovima.<sup>6</sup> Isto tako predložena je metoda kontinuiranog praćenja termalne vodljivosti pojedinih komponenata otpadnog procesnog plina i dovođenje iste u ovisnost s adsorpcijskim karakteristikama.<sup>7</sup>

Sve predložene metode u određenoj su mjeri dale zadovoljavajući rezultat, međutim i dalje se nije moglo bez relativno čestog laboratorijskog ispitivanja potpuno osigurati kontrola nad adsorpcijskom moći uljno-pećne čađe.

Zbog toga je dan prijedlog kontinuirane i automatske kontrole rada industrijskih peći za proizvodnju uljno-pećnih čađa koji je uključivao linearnu ovisnost između obujmnog udjela metana u otpadnim procesnim plinovima i adsorpcijskom moći uljno-pećne čađe izražene jodnim adsorpcijskim brojem.

## Eksperimentalni dio

Postrojenje za proizvodnju uljno-pećne čađe u Kutini sastoji se od dviju proizvodnih linija. Na dvije proizvodne linije je moguće proizvoditi različite vrste uljno-pećnih čađa sa vrijednostima jednog adsorpcijskog broja od  $q = 30$  do  $140 \text{ mg kg}^{-1}$ . Prva proizvodna linija sastoji se od tri industrijske peći, dok se druga sastoji od dvije industrijske peći. Glavni dijelovi industrijskih peći su: zona za sagorijevanje, reakcijska zona i zona termodinamičkog prekidanja reakcija nastajanja čestica uljno-pećne čađe. Nakon što se reakcijska temperatura smanji s oko  $\vartheta = 1600 \text{ °C}$  na temperaturu od oko  $\vartheta = 800 \text{ °C}$ , dolazi do prekidanja svih procesa između čestica uljno-pećnih čađa i otpadnih plinova procesa. Nakon prekidanja procesa nastajanja čestica uljno-pećnih čađa na daljnje fizikalno-kemijske karakteristike krajnjega proizvoda može se vrlo malo utjecati u daljnjem toku proizvodnog procesa.

Tijekom kontinuirane industrijske proizvodnje uljno-pećnih čađa N220, N330, N375, N550, N660 i N772 uzorkovani su otpadni procesni plinovi i uljno-pećne čađe u prahu. Navedenim tipovima uljno-pećnih čađa pokriveno je područje adsorpcijskih kapaciteta izraženih putem jednog adsorpcijskog broja od  $q = 30$  do  $140 \text{ mg kg}^{-1}$ . Uzorkovali se izravno iz industrijskih peći nakon zone

termodinamičkog prekidanja reakcija. Otpadni procesni plinovi uzorkovani su u gumene balone obujma 1 L, dok su uljno-pećne čađe u prahu uzorkovane u metalne spremnike volumena 1 L propisanim standardnim postupcima.<sup>8,9</sup> U trenutku uzorkovanja uzeti su u obzir svi ulazni procesne veličine u industrijsku peć. Relevantne procesne veličine bile su: obujmni protok predgrijanog zraka za sagorijevanje, temperatura predgrijanog zraka za sagorijevanje, obujmni protok prirodnog plina za sagorijevanje, maseni protok ugljikovodične sirovine, položaj ubacivanja ugljikovodične sirovine u zonu reakcije, temperatura reakcije te položaj i količina procesne vode za prekidanje reakcija između čestica uljno-pećnih čađa i otpadnih plinova procesa.

Na uzetim uzorcima uljno-pećnih čađa laboratorijski su ispitivane vrijednosti jednog adsorpcijskog broja.<sup>2</sup>

Uzorki otpadnih procesnih plinova ispitivani su u laboratoriju na plinskom kromatografu ATIUNICAM 610, s molekulskim sitom, detektorom termalne vodljivosti i plinom nosiocem helijem. Protok kroz plinski kromatograf iznosio je  $Q = 37,8 \pm 0,2 \text{ mL min}^{-1}$ . Temperaturni radni uvjeti plinskog kromatografa bili su: kolona 105 °C, injektor 105 °C i detektor 125 °C.

Na uzorcima otpadnih plinova procesa ispitivani su obujmni udjeli: ugljikova(IV) oksida, ugljikova monoksida, vodika, metana, dušika i kisika.

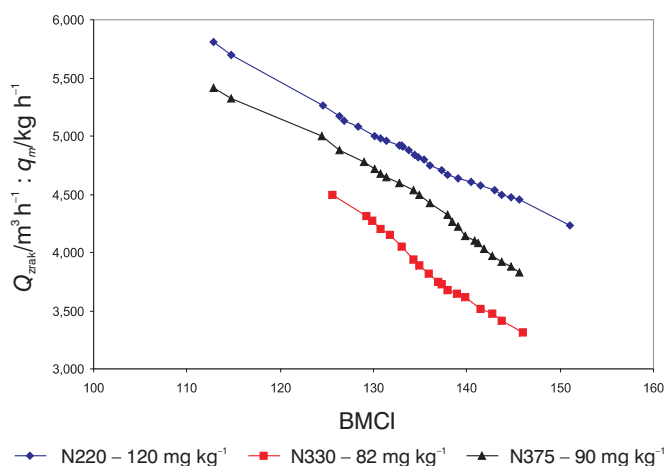
## Rezultati

Tražena kvaliteta uljno-pećnih čađa u zoni reakcije ostvaruje se kvalitetom i masenim protokom ugljikovodične sirovine, temperaturom reakcije te položajem ubacivanja vode u procesni tok radi prekidanja reakcija nastajanja čestica uljno-pećnih čađa. Prije ubacivanja ugljikovodične sirovine u tok vrućih sagorjivih plinova u zoni reakcije industrijske peći za proizvodnju uljno-pećne čađe prevladavaju uvjeti suviška kisika. Ovisno o željenoj temperaturi reakcije, suvišak kisika održava se u području od  $\varphi = 7,0$  do  $9,0 \cdot 10^{-2}$ . Kontrola suviška kisika u zoni reakcije, odnosno temperatura reakcije postiže se adekvatnom mjerno-regulacijskom opremom, kojom se kontroliraju protoci predgrijanog zraka za sagorijevanje i prirodnog plina.

U trenutku uvođenja ugljikovodične sirovine u zonu reakcije, jedan dio ugljika iz ugljikovodične sirovine oksidira se sa suviškom kisika. Reakcije oksidacije ugljika iz ugljikovodične sirovine sa suviškom kisika odvijaju se do trenutka potpunog utroška kisika. U toj fazi proizvodnog procesa dolazi samo do stvaranja ugljikova dioksida i vode. U trenutku postizanja redukcijских uvjeta dolazi do nastajanja čestica uljno-pećne čađe i otpadnih plinova procesa. Postizanje redukcijских uvjeta izravno je povezano s odnosom između obujma zraka za sagorijevanje i mase ugljikovodične sirovine. Ovisno o udjelu ugljika u ugljikovodičnoj sirovini, definiranoj BMCI-indeksom<sup>10</sup>, mijenja se odnos sagorijevanja, odnosno postižu se različite fizikalno-kemijske karakteristike uljno-pećne čađe. BMCI-indeks čini korelacijski indeks koji ukazuje na stupanj aromatičnog karaktera ugljikovodične sirovine. Što je veća vrijednost BMCI-indeksa, ugljikovodična sirovina je aromatičnija, odnosno sadrži veći maseni udjel ugljika u usporedbi s ugljikovodičnom sirovinom, koja posjeduje manje vrijednosti BMCI-indeksa. Na

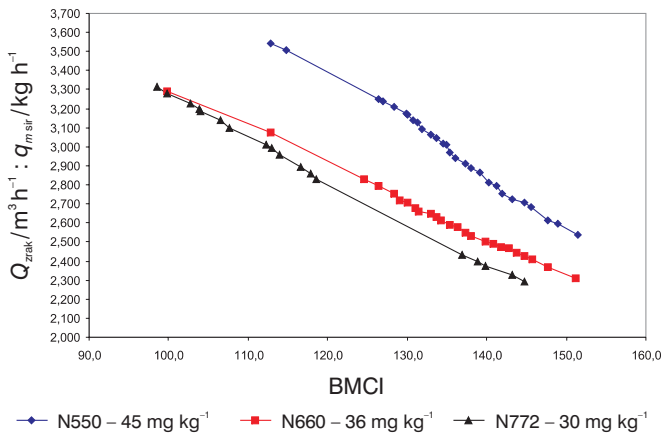
slici 1. prikazana je ovisnost relacija sagorijevanja između predgrijanog zraka za sagorijevanje i BMCI-indeksa ugljikovodične sirovine za "tvrde" tipove uljno-pećnih čađa. Podaci su dobiveni kod jednakih uvjeta proizvodnje obujmnog protoka zraka od  $Q = 6500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , obujmnog protoka prirodnog plina od  $Q = 420 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  i temperature predgrijanog zraka od  $\vartheta = 260 \text{ °C}$ . Na slici 2. prikazana je ovisnost omjera sagorijevanja između predgrijanog zraka za sagorijevanje i BMCI-indeksa ugljikovodične sirovine za "meke" tipove uljno-pećnih čađa, pri čemu su podaci dobiveni kod obujmnog protoka predgrijanog zraka za sagorijevanje od  $Q = 3800 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , obujmnog protoka prirodnog plina od  $Q = 238 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  i temperature predgrijanog zraka od  $\vartheta = 260 \text{ °C}$ . Iz prikazanih ovisnosti može se zaključiti da odnos sagorijevanja između obujma predgrijanog zraka za gorenje i mase ugljikovodične sirovine neovisno o vrsti uljno-pećne čađe opada s povećanjem vrijednosti BMCI-indeksa ugljikovodične sirovine. Isto tako može se zaključiti da u slučaju ugljikovodičnih sirovina s manjim BMCI-indeksom, odnosno manjim masenim udjelom ugljika kasnije nastaju čestice uljno-pećne čađe, što uzrokuje smanjenje iskorištenje reakcije. Suprotno tome kod ugljikovodičnih sirovina s većim BMCI-indeksom, odnosno većim masenim udjelom ugljika ranije dolazi do uspostavljanja redukcijских uvjeta te većeg iskorištenja reakcije. Također je vidljivo da uljno-pećne čađe sa većom specifičnom površinom, odnosno manjim česticama nastaju kod većih odnosa sagorijevanja predgrijanog zraka za sagorijevanje i ugljikovodične sirovine, dok uljno-pećne čađe s manjom specifičnom površinom, odnosno većim česticama nastaju kod manjih odnosa sagorijevanja predgrijanog zraka za sagorijevanje i ugljikovodične sirovine.

Dakle, ovisno o masenom udjelu ugljika u ugljikovodičnoj sirovini kod konstantnog suviška kisika uvijek će biti potrebna određena količina ugljika iz ugljikovodične sirovine koja će reagirati sa suviškom kisika, dok se ne postignu redukcijски uvjeti. Nakon toga slijedi početak reakcija nastajanja



Slika 1 – Ovisnost odnosa sagorijevanja predgrijanog zraka za gorenje o BMCI-indeksu ugljikovodične sirovine prilikom proizvodnje "tvrdih" tipova uljno-pećnih čađa s vrijednostima adsorpcijske moći  $q = 82, 90$  i  $120 \text{ mg kg}^{-1}$

Fig. 1 – Dependence of relationship between preheating air for combustion and BMCI index of oil feedstock during the production of "hard" grade oil-furnace carbon blacks with adsorption capacity of  $q = 82, 90$  and  $120 \text{ mg kg}^{-1}$



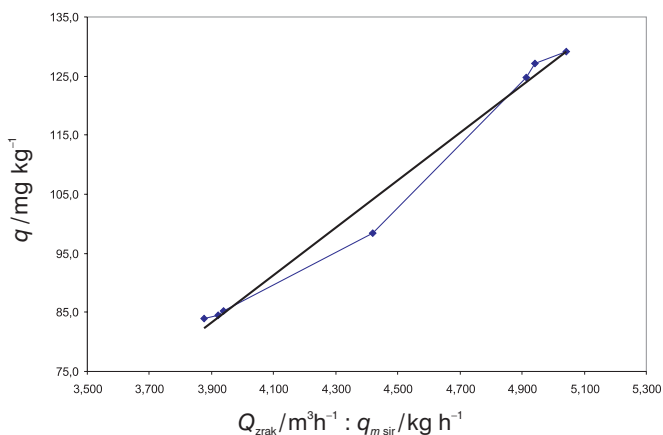
Slika 2 – Ovisnost odnosa sagorijevanja predgrijanog zraka za gorenje o BMCI-indeksu ugljikovodične sirovine prilikom proizvodnje "mekih" tipova uljno-pećnih čađa s vrijednostima adsorpcijske moći od  $q = 30, 36$  i  $45 \text{ mg kg}^{-1}$

Fig. 2 – Dependence of relationship between preheating air for combustion and BMCI index of oil feedstock during the production of "soft" grade oil-furnace carbon blacks with adsorption capacity of  $q = 30, 36$  and  $45 \text{ mg kg}^{-1}$

janja čestica uljno-pećne čađe, čije će fizikalno-kemijske karakteristike biti određene odnosom obujma predgrijanog zraka i mase ugljikovodične sirovine.

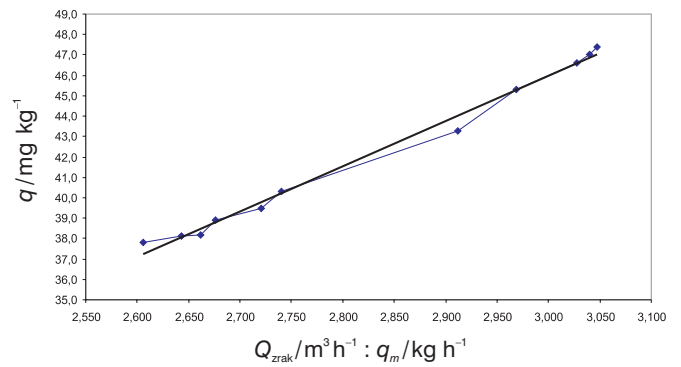
Zbog toga pokušalo se ustanoviti ovisnost između odnosa sagorijevanja predgrijanog zraka za sagorijevanje, adsorpcijske moći uljno-pećne čađe izražene jednim adsorpcijskim brojem i jednom od komponenti otpadnog procesnog plina.

Na slici 3. prikazana je ovisnost između adsorpcijskog kapaciteta "tvrdih" tipova uljno-pećnih čađa izražene adsorpcijom vodene otopine joda i omjera sagorijevanja predgrijanog zraka za gorenje i ugljikovodične sirovine ( $V : m$ ), dok je na slici 4. prikazana identična ovisnost, ali za "meke"



Slika 3 – Ovisnost jednog adsorpcijskog broja o odnosu sagorijevanja predgrijanog zraka za gorenje i ugljikovodične sirovine prilikom proizvodnje "tvrdih" tipova uljno-pećnih čađa s vrijednostima adsorpcijskog kapaciteta od  $q = 82, 90$  i  $120 \text{ mg kg}^{-1}$

Fig. 3 – Dependence of iodine adsorption number and relationship between preheating air for combustion and oil feedstock during the production of "hard" grade oil-furnace carbon blacks with specific surface area of  $q = 82, 90$  i  $120 \text{ mg kg}^{-1}$



Slika 4 – Ovisnost jednog adsorpcijskog broja o odnosu sagorijevanja predgrijanog zraka za gorenje i ugljikovodične sirovine prilikom proizvodnje "mekih" tipova uljno-pećnih čađa s vrijednostima adsorpcijskog kapaciteta od  $q = 30, 36$  i  $45 \text{ mg kg}^{-1}$

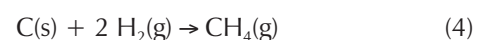
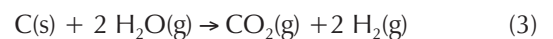
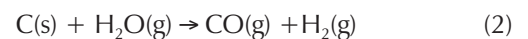
Fig. 4 – Dependence of iodine adsorption number and relationship between preheating air for combustion and oil feedstock during the production of "soft" grade oil-furnace carbon blacks with specific surface area of  $q = 30, 36$  i  $45 \text{ mg kg}^{-1}$

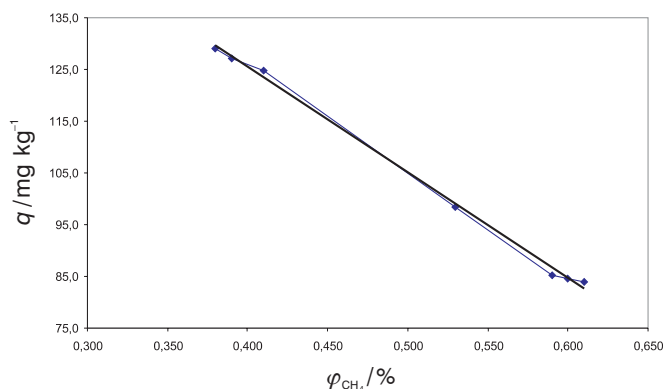
tipove uljno-pećnih čađa. Uvjeti proizvodnje bili su identični uvjetima proizvodnje navedenim kod dobivanja podataka za slike 1. i 2.

Iz prikazanih ovisnosti vidljivo je linearno povećanje vrijednosti jednog adsorpcijskog broja s povećanjem vrijednosti odnosa obujma predgrijanog zraka za sagorijevanje i mase ugljikovodične sirovine ( $V_{\text{zrak}} : m_{\text{CH}}$ ), bez obzira na vrstu uljno-pećne čađe.

Usporedo s nastankom čestica uljno-pećnih čađa dolazi do stvaranja i otpadnih plinova procesa. Ispitivanjem kvalitativno-kvantitativnog sastava otpadnih procesnih plinova došlo se do rezultata da se kvalitativni sastav ne mijenja, dok se kvantitativni sastav mijenja s obzirom na vrstu uljno-pećne čađe. Od svih ispitivanih komponenti otpadnih procesnih plinova prikazanih u tablici 1., najbolju ovisnost o adsorpcijskom kapacitetu uljno-pećne čađe izraženom jednim adsorpcijskim brojem pokazao je obujmni udjel metana. Na slici 5. prikazana je ovisnost adsorpcijske moći "tvrdih" tipova uljno-pećnih čađa izraženih jednim adsorpcijskim brojem o obujmnom udjelu metana u otpadnim procesnim plinovima, dok je na slici 6. prikazana identična ovisnost, ali za "meke" tipove uljno-pećnih čađa.

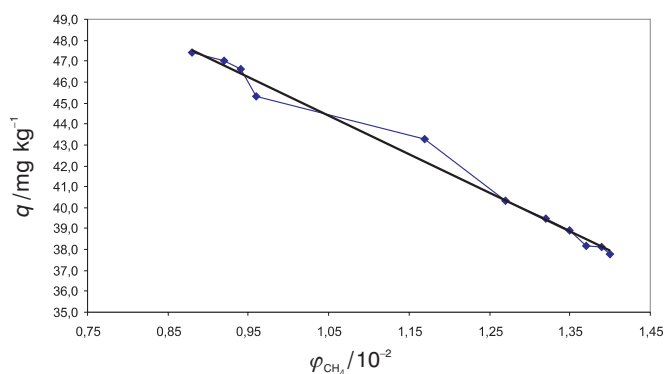
Kao što je rečeno, prije reakcije ugljika iz ugljikovodične sirovine sa suviškom kisika sva količina prirodnog plina oksidirana je do ugljikova dioksida i vode. Preostali suvišak kisika služi se za zaštitu industrijske peći od visokih temperatura. Kako počinju teći reakcije nastajanja čestica uljno-pećne čađe određenih fizikalno-kemijskih karakteristika, tako dolazi do uspostavljanja reakcija ravnoteže između otpadnih plinova procesa i nastalih čestica uljno-pećne čađe. Reakcije čestica uljno-pećne čađe s otpadnim plinovima procesa mogu se prikazati sljedećim nizom reakcija:





Slika 5 – Ovisnost adsorpcijskog kapaciteta "tvrdih" tipova uljno-pećnih čađa izražene jodnim adsorpcijskim brojem o obujmnom udjelu metana u otpadnim procesnim plinovima tijekom kontinuirane industrijske proizvodnje

Fig. 5 – Dependence of adsorption capacity area oil-furnace carbon black summarized through iodine adsorption number and volume fraction of methane in process tail gas during the industrial production of "hard" grades oil-furnace carbon blacks



Slika 6 – Ovisnost adsorpcijskog kapaciteta "mekih" tipova uljno-pećnih čađa izražene jodnim adsorpcijskim brojem o obujmnom udjelu metana u otpadnim procesnim plinovima tijekom industrijske proizvodnje

Fig. 6 – Dependence of adsorption capacity area oil-furnace carbon black summarized through iodine adsorption number and volume fraction of methane in process tail gas during the industrial production of "soft" grades oil-furnace carbon blacks

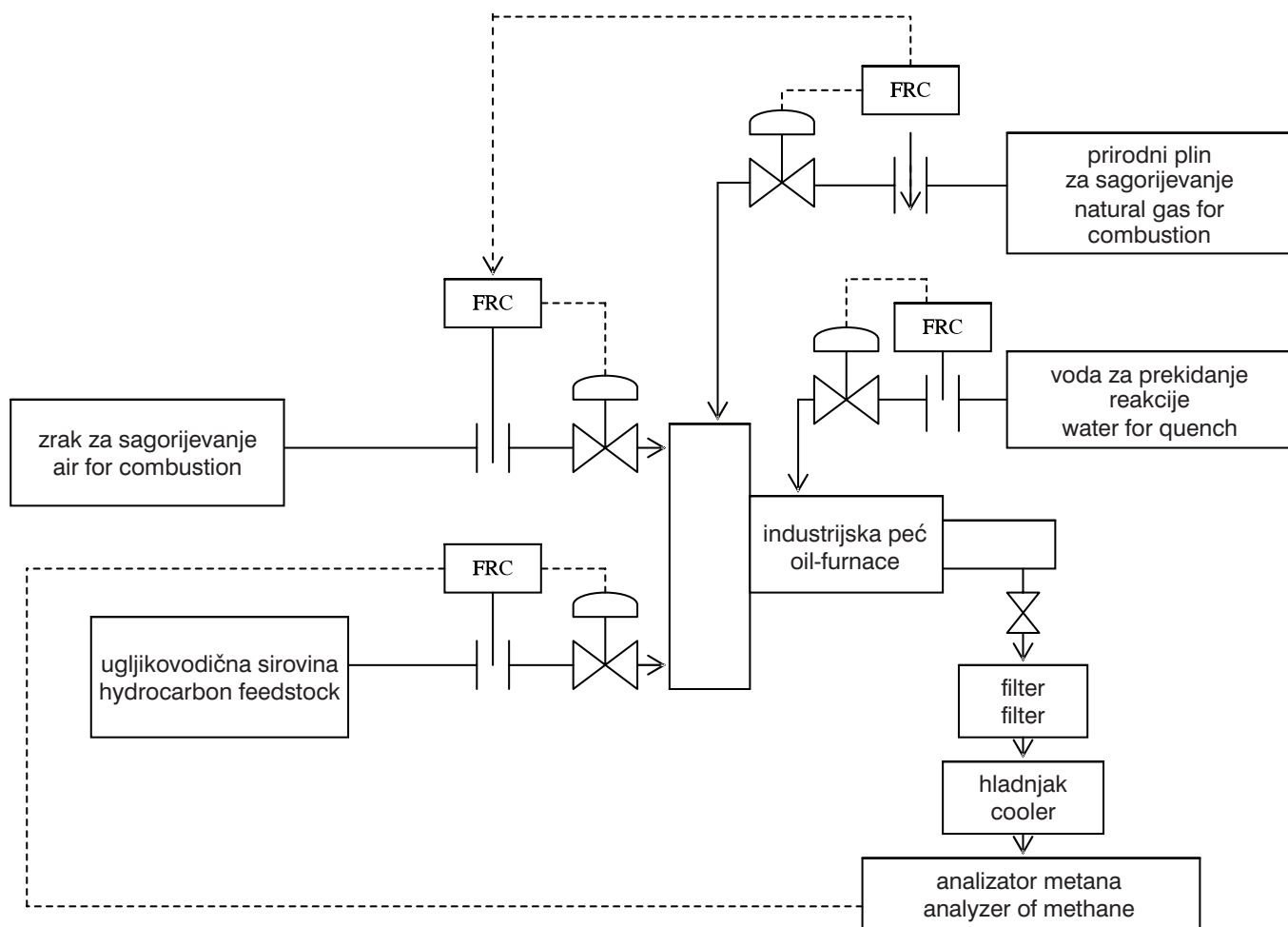
Sve prikazane reakcije uzrokuju do određenog stupnja isplinjavanje, poroznost čestica uljno-pećne čađe. Stupanj isplinjavanja ovisi o uvjetima u zoni reakcije kao što su: temperatura reakcije, udjel ugljika u ugljikovodičnoj sirovini, geometriji industrijske peći, poziciji uvođenja ugljikovodične sirovine u zonu reakcije i poziciji ubacivanja vode radi prekidanja reakcija nastajanja čestica uljno-pećnih čađa. Reakcija pod rednim brojem (4) uzrokuje isplinjavanje čestica uljno-pećne čađe s plinovitim vodikom nastalim iz prirodnog plina, dodane vode i vodika iz ugljikovodične sirovine. Rasplinjavanje čestica uljno-pećne čađe s plinovitim vodikom na temperaturama od  $\vartheta = 1500$  do  $\vartheta = 1700$  °C i tlakovima od  $p = 1,25$  do  $p = 1,50$  bara relativno, bez kisika omogućava kontrolirano podešavanje specifične površine čestica uljno-pećne čađe. Rezultati ispitivanja pokazali

su da isplinjavanje čestica uljno-pećne čađe s plinovitim vodikom do metana u odnosu na ugljikov monoksid i ugljikov dioksid specifičnije uzrokuje nastajanje različitih adsorpcijskih površina uljno-pećnih čađa. Ugljikov monoksid i ugljikov dioksid, osim što rasplinjavaju čestice uljno-pećne čađe, sudjeluju i u sporednim reakcijama uspostavljanja Boudourdove ravnoteže te ravnoteže vodenog plina.

Budući da su konstante ravnoteže navedenih reakcija pod velikim utjecajem tlaka i temperature, obujmni udjeli ugljikovog monoksida i ugljikovog dioksida ne pokazuju toliko izraženu ovisnost o adsorpcijskoj aktivnosti uljno-pećnih čađa, pa se s toga ne mogu iskoristiti za kontinuiranu i automatsku kontrolu procesa.

Prikazana linearna ovisnost jednog adsorpcijskog broja o obujmnom udjelu metana u otpadnim plinovima procesa mogla bi poslužiti za kontinuiranu i automatsku kontrolu jednog adsorpcijskog broja u industrijskim pećima prilikom industrijske proizvodnje uljno-pećnih čađa. Kontinuiranim i automatskim uzimanjem plinovitih uzoraka iz industrijskih peći za proizvodnju uljno-pećnih čađa te plinsko kromatografskim određivanjem obujmnog udjela metana u otpadnim procesnim plinovima mogla bi se uspostaviti izravno-povratna sprega između masenog protoka ugljikovodične sirovine i jednog adsorpcijskog broja. Na slici 7. prikazan je prijedlog logike regulacijskog kruga za kontinuiranu i automatsku kontrolu jednog adsorpcijskog broja u industrijskim pećima za proizvodnju uljno-pećne čađe.

Kod konstantnog omjera sagorijevanja predgrijanog zraka za gorenje i prirodnog plina kontrola jednog adsorpcijskog broja provodi se podešavanjem masenog protoka ugljikovodične sirovine. Za postizanje veće adsorpcijske moći uljno-pećne čađe, odnosno veće vrijednosti jednog adsorpcijskog broja potrebno je kod konstantnog odnosa sagorijevanja smanjivati, maseni protok ugljikovodične sirovine, dok je za postizanje manjih vrijednosti potrebno isti povećavati. Navedeni odnos u skladu je s linearnim ovisnostima prikazanim na slikama 3. i 4. Nakon podešavanja masenog protoka ugljikovodične sirovine, s određenim vremenskim odmakom ovisno o proizvodnoj iskoristivosti, uzima se iz procesa uzorak uljno-pećne čađe te se laboratorijskim putem određuje jodni adsorpcijski broj. Tijekom uzorkovanja iz procesa proizvodnje i laboratorijskog ispitivanja adsorpcijskog kapaciteta uljno-pećne čađe reakcije nastajanja čestica uljno-pećne čađe mogu biti pod utjecajem nehomogenosti ugljikovodične sirovine u spremniku, nestabilnosti regulacijskih krugova te operatera zaduženog za praćenje procesa proizvodnje. Isto tako obično se proizvodne linije sastoje se od više industrijskih peći, pri čemu je od iznimne važnosti voditi računa o postizanju ujednačenog rada svih proizvodnih jedinica. Na taj način postiže se ujednačen izlaz kvalitete uljno-pećne čađe iz svake industrijske peći prilikom spajanja u zajednički cjevovod. Na navedeni način postigla bi se stabilnija kontrola vođenja proizvodnog procesa, što bi olakšalo primjenu statističkog vođenja procesa. Osim toga, na laboratorijsko ispitivanje utječe način uzimanja uzorka iz procesnog toka, priprema uzorka za analizu te samo laboratorijsko izvođenje analize. Subjektivni utjecaj izvođenja laboratorijske analize prilikom prijelaza boje u točki ekvivalencije može se izbjeći



Slika 7 – Regulacijski krug za kontinuiranu i automatsku kontrolu jodnog adsorpcijskog broja u industrijskoj peći za proizvodnju uljno-pećne čađe

Fig. 7 – Regulation loop for continuous and automatic control of iodine adsorption number in oil-furnace carbon black

uvođenjem automatske laboratorijske opreme za izvođenje volumetrijske titracije.

S obzirom na sve navedeno, pojavljuje se potreba za uvođenjem kontinuirane i automatske metode kontrole adsorpcijske moći uljno-pećne čađe izražene jodnim adsorpcijskim brojem u industrijskim pećima za proizvodnju uljno-pećne čađe, kako bi se postigla što ujednačenija kvaliteta krajnjeg proizvoda.

Prijedlog kontinuiranog i automatskog vođenja kontrole jodnog adsorpcijskog broja uključuje istodobnu analizu obujmnog udjela metana u otpadnim plinovima procesa, putem odgovarajuće opreme za pripremu i analizu uzorka te uspostavljanja izravno-povratne sprege između izlaznog signala obujmnog udjela metana i masenog protoka ugljikovodične sirovine. Za uspostavljanje izravno-povratne sprege uporabile bi se linearne ovisnosti prikazane na slikama 5. i 6. Dakle, signali izmjerene obujmnog udjela metana izravno bi, putem regulacijskog ventila, podešavali maseni protok ugljikovodične sirovine, čime bi se kontinuirano i automatski kontrolirala adsorpcijska moć uljno-pećne čađe. Na taj bi način proces proizvodnje uljno-pećne čađe putem više industrijskih peći na jednoj proizvodnoj liniji bio

pod kontinuiranom i automatskom kontrolom, čime bi se ostvarila ujednačenija kvaliteta krajnjeg proizvoda.

## Zaključak

Ispitivanjem kvalitativno-kvantitativnog sastava otpadnih plinova procesa ustanovila se međusobna linearna ovisnost obujmnog udjela metana u otpadnim procesnim plinovima i adsorpcijske moći uljno-pećne čađe određene metodom jodnog adsorpcijskog broja. Linearna ovisnost poslužila je za razvoj regulacijskog kruga kojim se postiže kontinuirana kontrola nad masenim protokom ugljikovodične sirovine. Podaci dobiveni plinsko kromatografskim mjerenjem obujmnog udjela metana u otpadnim procesnim plinovima služe se za ostvarivanje izravno-povratne sprege sa regulacijskim ventilom, odnosno mjerilom masenog protoka ugljikovodične sirovine. Predloženom metodom omogućava se kontrola rada nad više industrijskih peći u simultanom načinu rada, radi dobivanja kvalitativno ujednačenog krajnjeg proizvoda. Isto tako omogućava se kontinuirana kontrola reakcija nastajanja čestica uljno-pećne čađe u vremenskom intervalu između laboratorijskih ispitivanja adsorpcijske

moći adsorpcijom poznate koncentracije vodene otopine joda. Na takav način vremenska učestalost ispitivanja jodnog adsorpcijskog broja mogla bi biti provedena svakih 12 sati za razliku od uobičajene dvosatne analize. Kontinuiranom i automatskom kontrolom uvelike bi se smanjile pogreške prilikom vođenja procesa uzrokovane od strane rukovoditelja procesa i opreme te pogreške uzrokovane uzorkovanjem i laboratorijskim ispitivanjem uzoraka uljno-pećne čađe.

#### Literatura:

#### References:

1. J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, Carbon Black, Second Edition Revised and Expanded, Science and Technology, New York, 1993, str 62–64.
2. D1510–03, Standard Test Method for Carbon Black-Iodine Adsorption Number, Volume 09.01, 2003.
3. C. M. Kron, United States Patent Office, Appl. 2,953,436, September 20, 1960; C. A. 501 (1960) 252.
4. D. C. Williams, United States Patent Office, Appl. 3,005,688, October 24, 1961; C. A. 43 (1961) 58.
5. S. A. Cunningham, G. J. Forseth, United States Patent Office, Appl. 3,592,598, July 13, 1971; C. A. 50 (1971) 09c.
6. G. J. Forseth, United States Patent Office, Appl. 3,390,960, July 2, 1968; C. A. 548 (1968) 473.
7. J. D. Lehr, J. L. Wells, United States Patent Office, Appl. 3,471,260, October 7, 1969; C. A. 48 (1969) 09c

8. QA-dokument broj 48-05-2-5-9-472, Lp231, Uzimanje uzoraka procesnih plinova u proizvodnji uljno-pećne čađe, 2001.
9. QA-dokument broj 48-05-2-9-5-431, Lp200, Uzimanje uzoraka uljno-pećne čađe u proizvodnji uljno-pećne čađe, 2001.
10. H. M. Smith, Correlation index to aid in interpreting crude oil analyses, Technical Paper 610, Bureau of Mines, Washington, 1940.

#### Popis simbola

#### List of symbols

- |             |  |
|-------------|--|
| $m$         | – masa, g, kg<br>– mass, g, kg   |
| $q$         | – adsorpcijski kapacitet, mg kg <sup>-1</sup><br>– adsorption capacity, mg kg <sup>-1</sup>  |
| $q_m$       | – maseni protok, kg h <sup>-1</sup><br>– mass flow rate, kg h <sup>-1</sup>  |
| $Q$         | – obujmni protok, m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> , mL min <sup>-1</sup><br>– volume flow rate, m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> , mL min <sup>-1</sup> |
| $s$         | – specifična površina, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup><br>– specific surface area, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>                                     |
| $V$         | – obujam, mL, L, m <sup>3</sup><br>– volume, mL, L, m <sup>3</sup>   |
| $\vartheta$ | – Celzijusova temperatura, °C<br>– Celsius temperature, °C   |
| $\varphi$   | – obujmni udjel, 10 <sup>-2</sup><br>– volume fraction, 10 <sup>-2</sup>   |

**SUMMARY****Automatic Method for Controlling the Iodine Adsorption Number in Carbon Black Oil Furnaces***N. Zečević*

There are numerous of different inlet process factors in carbon black oil furnaces which must be continuously and automatically adjusted, due to stable quality of final product. The most important six inlet process factors in carbon black oil-furnaces are:

1. volume flow of process air for combustion
2. temperature of process air for combustion
3. volume flow of natural gas for insurance the necessary heat for thermal reaction of conversion the hydrocarbon oil feedstock in oil-furnace carbon black
4. mass flow rate of hydrocarbon oil feedstock
5. type and quantity of additive for adjustment the structure of oil-furnace carbon black
6. quantity and position of the quench water for cooling the reaction of oil-furnace carbon black.

The control of oil-furnace carbon black adsorption capacity is made with mass flow rate of hydrocarbon feedstock, which is the most important inlet process factor. Oil-furnace carbon black adsorption capacity in industrial process is determined with laboratory analyze of iodine adsorption number. It is shown continuously and automatically method for controlling iodine adsorption number in carbon black oil-furnaces to get as much as possible efficient control of adsorption capacity. In the proposed method it can be seen the correlation between qualitatively-quantitatively composition of the process tail gasses in the production of oil-furnace carbon black and relationship between air for combustion and hydrocarbon feedstock. It is shown that the ratio between air for combustion and hydrocarbon oil feedstock is depended of adsorption capacity summarized by iodine adsorption number, regarding to BMCI index of hydrocarbon oil feedstock. The mentioned correlation can be seen through the figures from 1. to 4. From the whole composition of the process tail gasses the best correlation for continuously and automatically control of iodine adsorption number is show the volume fraction of methane. The volume fraction of methane in the process tail gasses is increased with the decreasing values of iodine adsorption number of the oil-furnace carbon black which can be seen through the Figs. 5. and 6. These linear correlation can be applied in continuously and automatically method of control during the production of carbon black oil-furnace process with the range of the iodine adsorption number between  $q = 30$  and  $140 \text{ mg kg}^{-1}$ . The volume fraction of methane in the process tail gasses are measuring continuously and automatically with adequate analyzer. The measured values of volume fractions of methane are connected through direct-reverse connection with regulation valve and mass micro motion of hydrocarbon feedstock thereby this conjunction is served for adjusting the set point of volume fraction of methane and iodine adsorption number. The proposed control loop is shown on the Fig. 7.

*Petrokemija d. d., Carbon black production  
Sisačka bb, 44320 Kutina, Croatia*

*Received February 29, 2008*

*Accepted June 20, 2008*