

## Badania i analiza możliwości stosowania kolumny z wypełnieniem komórkowym w procesie selektywnej absorpcji benzolu

**Treść:** Omówiono możliwości zastosowania nowego typu kolumn z wypełnieniem komórkowym pracujących w reżimie barbotażowym, w procesie absorpcji benzolu z gazu koksowniczego w oleju płuczkowym. Opracowano nową procedurę projektowania i eksploatacji węzła absorpcji benzolu.

### Wprowadzenie

W większości koksowni absorpcja benzolu jest prowadzona w kolumnach pracujących w układzie szeregowym, przy czym węzeł absorpcji benzolu jest zwykle poprzedzony węzłami absorpcji siarkowodoru i amoniaku. Zarówno pod względem technologicznym, jak i procesowym, rozwiązanie takie jest

korzystne, gdyż w poszczególnych węzłach realizuje się selektywną absorpcję jednoskładnikową. W węźle I następuje absorpcja siarkowodoru za pomocą wody amoniakalnej, przy czym pozostałe składniki można uznać za inertne. W węźle II absorbuje się amoniak za pomocą wody, zaś pozostałe składniki są inertami. W węźle III następuje absorpcja benzolu za pomocą oleju płuczkowego, gdzie pozostałe składniki gazu koksowniczego są inertami.

Węzeł absorpcji benzolu, który jest przedmiotem oceny, składa się z dwóch kolumn absorpcyjnych, pracujących w układzie szeregowym. Kolumny o średnicy 6 m i wysokości całkowitej około 32 m, zawierają po pięć stopni z cyrkulacją oleju.

\*) Instytut Inżynierii Chemicznej i Budowy Aparatury Politechniki Śl., Gliwice

\*\*) Zakłady Koksownicze im. Powstańców Śl., Zdziechowice

przy czym ilość oleju świeżego wynosi  $120 \text{ m}^3/\text{h}$ , dla wydajności linii  $65000 \text{ m}^3/\text{h}$  (dane dotyczące objętości gazów podano w całości pracy w przeliczeniu na ciśnienie  $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  i temperaturę  $273,15 \text{ K}$ ). Stopnie utworzone są przez usypane pierścienie Raschiga o wymiarze  $50 \times 50 \times 5 \text{ mm}$ , a wysokość warstw w stopniach wynosi  $1,6 \text{ m}$ .

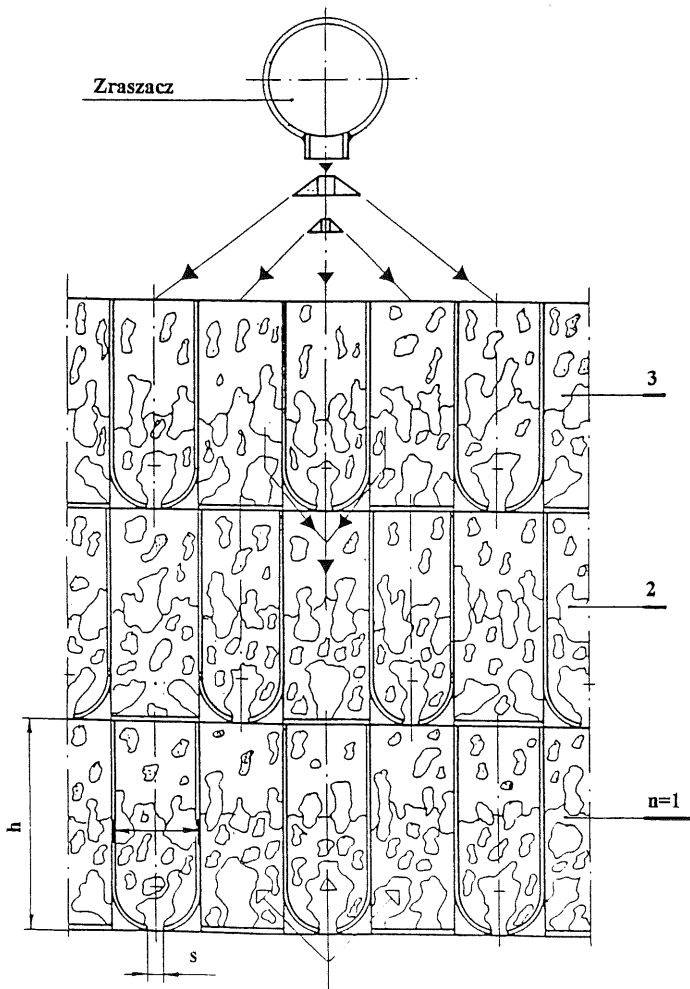
Do tradycyjnych rozwiązań płuczek benzolowych należą kolumny z wypełnieniami kształtkowymi, tj. wypełnieniem spiralnym i pierścieniami Raschiga. Do nowszych rozwiązań należą: kolumny rozpyłowo-kropłowe, kolumny z wypełnieniem płasko-równoległym i kolumny z wypełnieniem kształtkowym, pracującym w reżimie emulsyjnym, a także kolumny półkowe typu sitowego.

Podjęte badania mają na celu analizę możliwości aplikacji kolumny nowego typu, wysokoprędkościowej, która zawiera wypełnienie komórkowe.

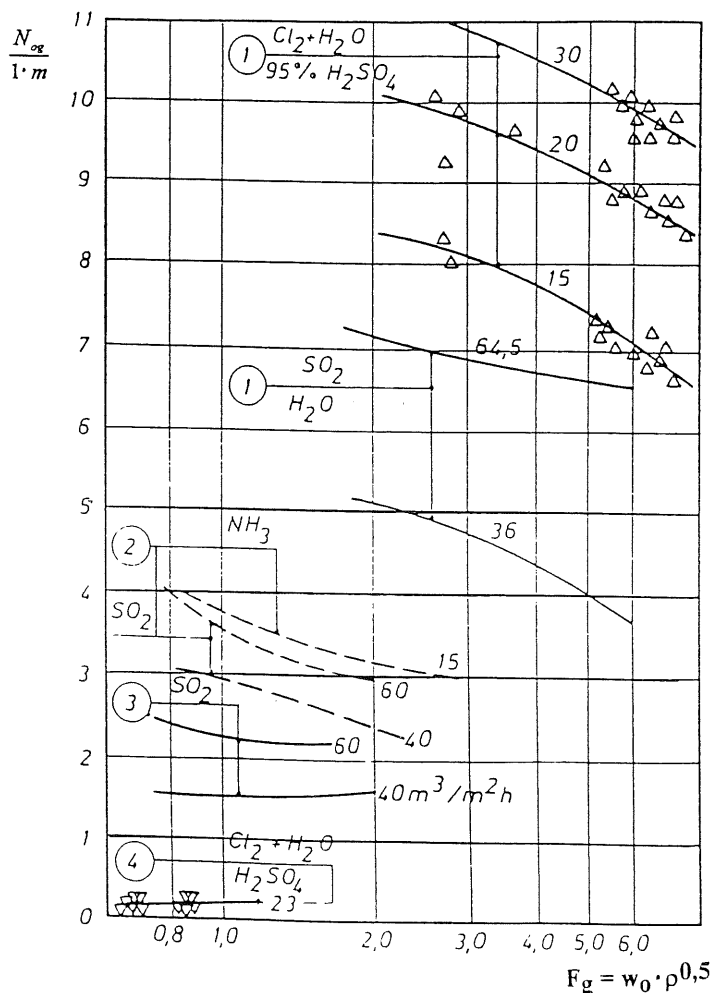
Wypełnienie komórkowe jest strukturalnym wypełnieniem warstwowym, pracującym w reżimie barbotażowym. Wypełnienie jest układane w aparacie w postaci warstw o strukturze komórkowej, przy czym komórki w dolnej części mają promieniowe bądź skośne zagięcia, tworzące szczeliny: centralną i dwie boczne (rys. 1). Ciecz zraszająca i gaz przepływają przeciwnie-runkowo. Stabilna praca wypełnienia jest podyktowana osiągnięciem w polu szczelin stanu dynamicznej równowagi cieczy i gazu. Wiąże się z tym quasi-statyczna akumulacja pewnej ilości cieczy w każdej komórce, gdzie ulega ona intensywnemu barbotażowi, kropłowej dyspersji i deflektorowemu odbiciu od

sąsiedniej, górnej warstwy wypełnienia. Taki łańcuchowy przebieg mechanizmów hydraulicznych, stymulujący procesy międzyfazowe, jest niezwykle intensywny i nieosiągalny w dotychczas stosowanych rozwiązaniach. Wypełnienie komórkowe charakteryzuje się elastyczną pracą, umożliwia ono: zmianę czynnika przepływowego gazu  $F_g \in (0,3 \dots 7,0) \text{ m/s} \cdot (\text{kg/m}^3)^{0,5}$ , zmianę objętościowej gęstości zraszania cieczą  $\dot{g}_{cv} \in (2 \dots 160) \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ . Porównanie wypełnienia komórkowego z nowoczesnymi wypełnieniami kolumnowymi (rys. 2, tabl. 1) wskazuje na istotny wzrost intensywności procesowej wypełnienia komórkowego oraz widoczne przesunięcie zakresu pracy w kierunku większych czynników przepływowych. Oznacza to, że przy identycznym efekcie technologicznym istnieje możliwość: redukcji niezbędnej wysokości wypełnienia, a zatem i redukcji całkowitej wysokości kolumny, odpowiednio do wzrostu liczby jednostek wymiany masy ( $N_{og}/1 \text{ m}$  wysokości wypełnienia), redukcji średnicy kolumny o około  $20\text{--}40\%$ , znacznego obniżenia kosztów inwestycyjnych i zużycia materiałów konstrukcyjnych.

Z analizy rysunku 2 oraz tablicy 1 wynika zwielenokrotniona procesowa skuteczność wypełnienia komórkowego, w odniesieniu do innych wypełnień kolumnowych, a także rozwiązań półkowych. Przedstawione wskaźniki określają korzyści techniczno-ekonomiczne nowego rozwiązania.



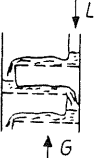

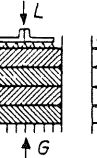
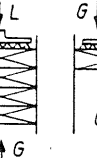
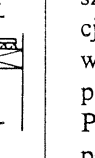
Rys. 1. Wypełnienie komórkowe z przykładową ilustracją reżimu hydraulicznego



Rys. 2. Liczba jednostek wymiany masy ( $N_{og}/1 \text{ m}$ ), jako funkcja czynnika przepływowego  $F_g$  i gęstości zraszania, dla różnych typów wypełnień

1 - wypełnienie komórkowe, 2 - wypełnienie Sulzera typu Mellapak 260Y, 3 - pierścienie Palla, 4 - pierścienie Raschiga

Tablica 1  
Porównanie różnych systemów kolumnowych

Przykład	Kolumna z półkami sitowymi	Kolumna z pierścieniami Palla 50 mm	Kolumna z wypełnieniem Sulzer BX	Kolumny z wypełnieniem komórkowym	
				przeciw prąd	współprąd
					
Czynnik $F_g = w \cdot \rho^{0,5}$	2,4	2,4	2,4	2-7	2-25
$\frac{N_{og}}{1 \cdot m}$	1,5	1,2	5	7-11	22-280*)
$\frac{\Delta p}{N_{og}}, \text{Pa}$	200-1500	80-400	10-40	maks. 90	maks. 2

\*) – wartość dotyczy bezprzeponowego chłodzenia wody, przy wysokich temperaturach wlotowych wody

**Analiza wpływu parametrów procesowych na skuteczność absorpcji benzolu w oleju płuczkowym.** Największy wpływ na skuteczność absorpcji posiadają następujące parametry:

- ciśnienie gazu  $p$ ,
- temperatura gazu  $t_1$  i temperatura oleju płuczkowego  $t_o$ ,
- właściwości oleju płuczkowego, tj. stężenie benzolu w oleju świeżym  $c_{v1}$  i masa molowa oleju  $M_o$ ,
- jednostkowe zapotrzebowanie oleju  $\bar{m}_o$ ,
- rodzaj wypełnienia kolumny i wielkość powierzchni  $F$ .

Analiza wpływu wyszczególnionych parametrów jest istotna, zarówno w fazie projektowej, jak i w czasie eksploatacji wężła absorpcyjnego. Analiza ta może być oparta na klasycznym algorytmie procesu absorpcji składnika przez mieszaninę składników inertnych [1]  $\{H_2, CH_4, CO, CO_2, N_2, O_2, NH_3, H_2S, H_2O \text{ (para)}\}$ , przy czym składnik dyfundujący, którym jest benzol surowy, stanowi mieszaninę węglowodorów aromatycznych (przedgon, benzen, toluen, ksylen, solwentnafta). W ocenie zjawiska przyjmuje się założenia upraszczające ten skomplikowany przypadek wymiany masy do dyfuzji jednego składnika przez inert. Ilość dyfundującego składnika:

$$n_A = k'_A \cdot F \cdot \Delta \Pi_A = k'_A \cdot F \cdot \ln \frac{y_i^*}{y_i} = k'_A \cdot F \cdot \frac{y_A - y_A^*}{(y_{im})_{og}} \quad (1).$$

Opory wnikania masy występują w obu fazach, toteż obowiązują zależności:

$$\frac{1}{k'_A} = \frac{1}{\beta_{Ag}} + \frac{n_z}{\beta_{Ac}} \quad (2).$$

$$n_z = m_y \cdot \frac{x_i}{y_i^*} = m_y \cdot \frac{1 - x_A}{1 - y_A^*} \quad (3).$$

Układ ten dla niskociśnieniowej absorpcji benzolu w oleju płuczkowym, pochodzącym z destylacji smoły, podporządkowuje się prawu Raoult'a, zaś współczynniki wnikania masy mogą

być obliczane w oparciu o standardowe równanie kryterialne typu:

$$Sh = C \cdot Re^A \cdot Sc^B \cdot \Pi_i^D \quad (4).$$

Zmiany parametrów procesowych są interpretowane poprzez: moduł napędowy  $\Delta \Pi_A$ , współczynnik przenikania masy  $k'_A$ , zamiennik stężeń  $n_z$ .

W praktyce występuje jednoczesna zmienność wszystkich wyszczególnionych na wstępie parametrów, toteż uzyskanie szybkiej informacji decyzyjnej o sposobie prowadzenia absorpcji wg skomplikowanej procedury obliczeniowej, a przedstawionej jedynie w ogólnym zarysie, jest zwykle niemożliwe, co powoduje nieracjonalne prowadzenie wężła absorpcji benzolu. Parametry decyzyjne, za które można uznać: ilość i jakość oleju płuczkowego ( $\bar{m}_o$ ,  $M_o$ ,  $c_{v1}$ ,  $t_o$ ), natężenie przepływu gazu i jego temperaturę, wielkość powierzchni wymiany masy, zwłaszcza w kolumnach wielosekcyjnych, występują w przedstawionym algorytmie w postaci uwikłanej, posiadając charakter parametrów dyskretnych.

Waga tej problematyki spowodowała opracowanie szczególnego modelu matematycznego [2], opisującego skuteczność absorpcji benzolu w oleju płuczkowym. Niezależnie od rodzaju wypełnienia kolumny wpływ parametrów decyzyjnych ujmuje równanie:

$$\eta_A = 1 - \frac{b + n [\exp(m \cdot b) - 1]}{b + \exp(m \cdot b) - 1} \quad (5),$$

w którym czynniki modelowe posiadają następującą formułę:

$$m = 0,27 \cdot p \cdot \frac{k'_A \cdot F}{\bar{V}} \quad (6),$$

$$b = 1 - \frac{1 \cdot 10^5}{p \cdot \bar{m}_o} \quad (7),$$

$$n = \frac{10 \cdot 10^5}{p} \cdot \frac{c_{v1}}{c_A} \quad (8).$$

Przedstawione równanie analityczne (5) umożliwia ocenę wpływu parametrów konstrukcyjnych i procesowych na skuteczność działania wężła absorpcji benzolu, zaś analiza tych wpływów pozwala racjonalizować decyzje w zakresie prowadzenia ruchu oraz modernizacji aparaturowej całego ciągu absorpcyjnego oczyszczania gazu koksowniczego.

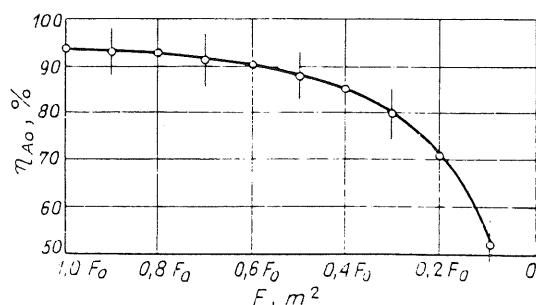
**Wpływ wielkości powierzchni wymiany masy.** Analiza wpływu wielkości powierzchni, odpowiada możliwości wyłączenia wybranych stopni cyrkulacyjnych lub jednej z kolumn. W kompleksie równań od (5) do (8) czynnikiem zmiennym jest  $m$  poprzez  $F = \text{var}$ , zaś czynniki  $b$  i  $n$  są stałe, co odpowiada niezmienności parametrów procesowych w czasie ruchu instalacji. Jednocześnie istnieje możliwość śledzenia następujących wielkości:

- końcowego stężenia benzolu w gazie:

$$c_{A2} = \frac{m_{A1}(1 - \eta_A)}{\bar{V}_2} \quad (9),$$

- wskaźnika strat produkcyjnych benzolu:

$$k_s = \left(1 - \frac{\eta_{Ai}}{\eta_{Ao}}\right) \cdot 100\% \quad (10).$$



Rys. 3. Wpływ powierzchni wypełnienia na sprawność absorpcji  $\eta_{Ao}$

Wyniki analizy przedstawiono w formie graficznej na rysunku 3. W analizie przyjęto następujący zbiór rzeczywistych parametrów:

$c_{v1} = 0,18\%$  obj.;  $c_{A1} = 29,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ ;  $p = 1,13 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  
 $\dot{V} = 21,09 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $F_o = 95\,000 \text{ m}^2$ ;  $\dot{m}_o = 28,25 \text{ kg/s}$ ;  
 $t_1 = 30^\circ\text{C}$ ;  $k_A = 7,501 \cdot 10^{-8} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \cdot \text{Pa}$ ;  $\bar{m}_o = 1,34 \text{ kg/m}^3$   
 obliczając wg równań (5) do (8):

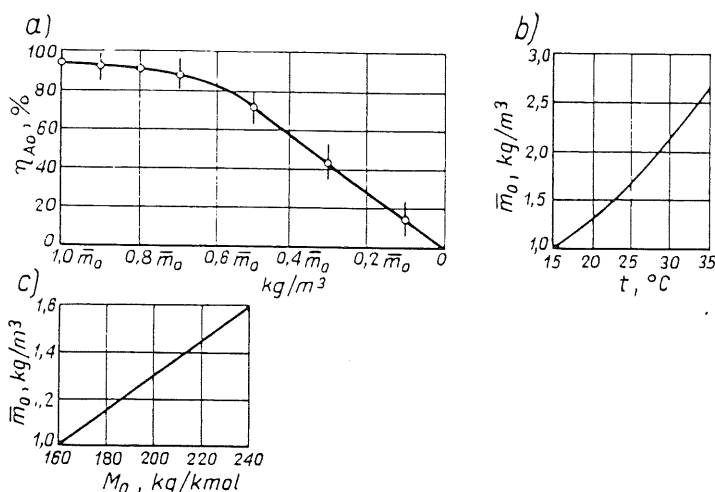
$m = 10,3$ ;  $b = 0,339$ ;  $n = 0,0543$ ;  $\eta_{Ao} = 0,9356$ .

Przyjmując, że węzeł absorpcyjny posiada powierzchnię  $F_o$ , gwarantującą osiągnięcie wymaganej, obliczeniowej skuteczności  $\eta_{Ao}$ , można sformułować następujący wniosek praktyczny, odniesiony do sekcyjnego rozwiązania kolumn: obniżenie wielkości powierzchni wypełnienia, np. poprzez wyłączenie zraszania sekcji, wpływa na obniżenie skuteczności absorpcyjnej, jednakże dla  $F < 0,5 \cdot F_o$  spadek ten wynosi tylko 5,36%, dalsze obniżenie powierzchni powoduje gwałtowny spadek skuteczności.

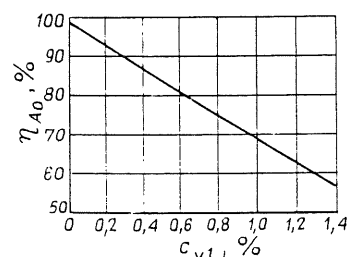
Wniosek ten posiada określone sprzężenie z wartością końcowego stężenia benzolu w gazie, jak i ze wskaźnikiem strat produkcyjnych benzolu. Podkreślić należy, że wobec zmienionych relacji ekonomicznych czynników surowcowych i energetycznych, celowe jest rozważenie możliwości wyłączania sekcji, a nawet jednej kolumny w układzie dwójkowym, gdyż przy nieznacznym spadku skuteczności absorpcji, osiąga się zmniejszenie zużycia energii z tytułu obniżenia oporów przepływu i wyłączenia stosownej ilości pomp. Jakość procesu absorpcyjnego może być jednocześnie kompensowana poprawą innych parametrów, reprezentowanych w równaniu modelowym.

**Wpływ jednostkowego zapotrzebowania oleju  $\bar{m}_o$ .** Wpływ jednostkowego zapotrzebowania oleju płuczkowego jest reprezentowany poprzez czynnik  $b$  równania modelowego, przyjmując pozostałe czynniki jako stałe. Wyniki obliczeń przedstawiono w formie graficznej na rysunku 4. Z przedstawionej analizy wynika, że racjonalny obszar regulacji jest organiczny wartością  $0,7 \cdot \bar{m}_o$ , powodując obniżenie skuteczności tylko o 5,06%. Przeprowadzona analiza odpowiada wartości  $\bar{m}_o$ , ustalonej dla określonej temperatury  $t_o$  i masy molowej oleju  $M_o$ . Jednocześnie rysunki 4b i c ilustrują wpływ temperatury procesu absorpcji oraz wpływ wartości masy molowej oleju na jednostkowe zapotrzebowanie oleju  $\bar{m}_o$ , gwarantujących zachowanie identycznej skuteczności absorpcji. Zmiany stężenia benzolu w gazie wylotowym i wskaźnika strat produkcyjnych benzolu, jako czynników związanych z wymogami technologicznymi i oceną ekonomiczną procesu, można prześledzić wg równań (9) i (10).

**Wpływ stężenia benzolu  $c_{v1}$  w oleju świeżym.** Zawartość benzolu w oleju płuczkowym świeżym decyduje o wartości siły napędowej procesu absorpcji, a wpływ na skuteczność absorpcji



Rys. 4. Wpływ: a – jednostkowego zapotrzebowania oleju  $\bar{m}_o$  na sprawność absorpcji  $\eta_{Ao}$ , b – temperatury procesu absorpcji na jednostkowe zapotrzebowanie oleju  $\bar{m}_o$ , c – wartości masy molowej oleju na jego jednostkowe zapotrzebowanie



Rys. 5. Wpływ stężenia benzolu  $c_{v1}$  w oleju świeżym na sprawność absorpcji  $\eta_{Ao}$

może być przeanalizowany poprzez czynnik  $n$ , zdefiniowany równaniem (8).

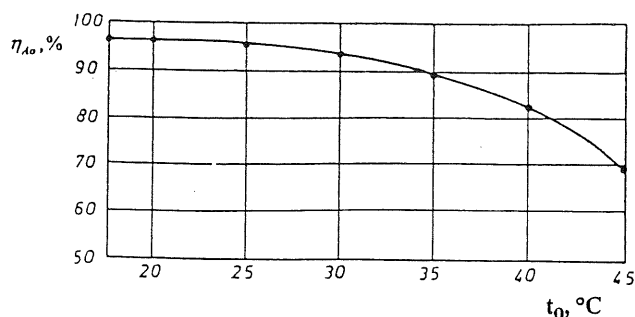
Na rysunku 5 przedstawiono graficzną interpretację analizowanego wpływu w rozszerzonym zakresie stężeń  $c_{v1} \in (0 \dots 1,5)\%$  obj. Wykres wskazuje, że wzrost  $c_{v1}$  jest bardzo niekorzystny, mianowicie jeżeli  $c_{v1}$  wzrasta z 0,18% obj., będącego wartością wskazującą na poprawną pracę benzolowni, do wartości 0,4% obj. to straty produkcyjne benzolu w gazie odlotowym rosną dwukrotnie, bo z 1,91 do 3,80 g/m<sup>3</sup>, a produkcja benzolu maleje o 7,4%. Przeprowadzona analiza zawiera więc ważne wskazanie ruchowe, dotyczące właściwego przygotowania oleju płuczkowego w cyklu regeneracyjnym.

**Wpływ temperatury oleju płuczkowego –  $t_o$ .** Wpływ temperatury oleju płuczkowego analizuje się poprzez czynnik  $m$  wg równania (6), uwzględniający wpływ wielkości fizykochemicznych, a szczególnie wpływ prężności par na iloczyn  $(k_A \cdot F)$ , wyrażający wydajność strumienia przenikającej masy, odniesiony do jednostki siły napędowej  $\Delta p_{Am}$ . Absorpcja benzolu w oleju płuczkowym, pochodzącym z destylacji smoły, podporządkowuje się prawu Raoult'a:

$$p_A^* = 1,25 \cdot p_A \cdot x_A \quad (11).$$

Cisnienie nasyconej pary benzolu w stanie czystym obliczono wg wzoru opracowanego w oparciu o metodę Düringa:

$$p_A = 0,3533 \cdot 10^4 + 61,0881 \cdot (1,078 \cdot t_o - 7,8)^{1,5808} \quad (12).$$

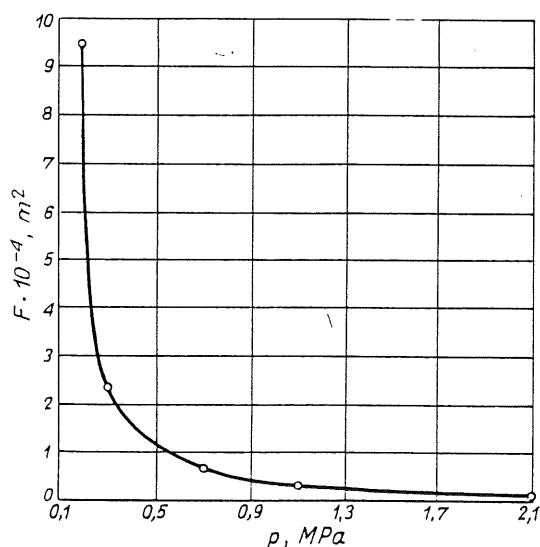


Rys. 6. Wpływ temperatury oleju płuczkowego na sprawność absorpcji  $\eta_{A0}$

Analizę graficzną przedstawiono na rysunku 6, z którego wynika, że wpływ temperatury jest zauważalny zwłaszcza dla  $t_o > 25^\circ\text{C}$ . Wzrost temperatury oleju do  $45^\circ\text{C}$  oznacza spadek skuteczności absorpcji do 69,6%, zaś stężenie benzolu w gazie wylotowym wzrasta do  $8,85 \text{ g/m}^3$ , a wskaźnik strat produkcyjnych benzolu rośnie do 26%.

**Wpływ ciśnienia gazu.** Wpływ ciśnienia na proces absorpcji jest znany i realizowany w praktyce poprzez budowę węzła absorpcji niskociśnieniowej dla zakresu ciśnień  $[p \in (0,11 \dots 0,125) \text{ MPa}]$  oraz odrębnej absorpcji ciśnieniowej dla zakresu ciśnień  $[p \in (0,4 \dots 1,2) \text{ MPa}]$ .

Analizę przeprowadzono przy założeniu projektowych stężeń benzolu w gazie:  $c_{A1} = 29,4 \text{ g/m}^3$ ,  $c_{A2} = 1,91 \text{ g/m}^3$  i przedstawiono graficznie na rysunku 7. Interesująca wydaje się



Rys. 7. Wpływ ciśnienia absorpcji na wielkość powierzchni wymiany masy

możliwość podwyższenia ciśnienia absorpcji w przedziale  $(0,1 \dots 0,2) \text{ MPa}$ , gdyż niezbędna powierzchnia wymiany masy ulega czterokrotnej redukcji. Przy istniejącym urządzeniu tłocznym podwyższenie ciśnienia w instalacji jest możliwe przez zmniejszenie oporów przepływu. Rezerw takich można poszukiwać poprzez uprzednio analizowane wpływy, a więc poprawę parametrów oleju ( $t_o$ ,  $M_o$ ,  $c_{o1}$ ), zmniejszenie gęstości zraszania, a także wyłączenie części sekcji absorpcyjnych. Budowa instalacji ciśnieniowej, o ciśnieniu np.  $1,0 \text{ MPa}$ , umożliwia zredukowanie niezbędnej powierzchni do 3,2%, wartości porównawczej  $F_o$ .

**Badania przemysłowe kolumny z wypełnieniem komórkowym.** Schemat technologiczno-pomiarowy kolumny przed-

stawia rysunek 8. Gaz koksowniczy doprowadza się do kolumny 1 króćcem K1, o średnicy nominalnej  $d_n = 1400 \text{ mm}$ . Kolumna o średnicy  $\varnothing 2000/2400 \text{ mm}$  i wysokości  $8080 \text{ mm}$ , posiada trzy pakiety wypełnienia komórkowego; sekcje I i II są sekcjami absorpcyjnymi, a sekcja III stanowi separator kropeł. Gaz przepływa kolejno przez sekcje I i II, gdzie następuje absorpcja benzolu, a unoszone krople oleju płuczkowego są wydzielane w separatorze komórkowym III i wypływa z kolumny króćcem K2, o średnicy nominalnej  $d_n = 1400 \text{ mm}$ . Sekcja II jest zraszana olejem płuczkowym świeżym poprzez króćcie K3 ( $d_n = 150 \text{ mm}$ ), za pomocą pompy 2, a regulacja natężenia przepływu odbywa się zaworem Z1. Zraszanie sekcji II można uzupełnić olejem cyrkulacyjnym za pomocą zaworu Z2. Sekcja I zraszana jest olejem ściekającym z sekcji II oraz olejem cyrkulacyjnym poprzez króćcie K4 ( $d_n = 100 \text{ mm}$ ), za pomocą pompy 3, z możliwością regulacji natężenia przepływu zaworem Z3. Obieg cyrkulacyjny służy uzupełnianiu zraszania oraz podwyższeniu stężenia benzolu w oleju nasyconym. Pompa cyrkulacyjna 3 jest połączona z segmentem olejowym kolumny poprzez króćcie K6 ( $d_n = 100 \text{ mm}$ ). Regulator poziomu (LCR  $\times 41$ ), sprzężony z zaworem regulacyjnym Z4, pozwala utrzymać stały poziom oleju w kolumnie. Kolumna posiada przelew awaryjny połączony z króćcem K7 ( $d_n = 200 \text{ mm}$ ). Olej płuczkowy nasycony jest odbierany pompą 4 poprzez króćcie K5 ( $d_n = 150 \text{ mm}$ ) i przesyłany do benzolowni. Kolumna została wyposażona w układ pomiarowy i regulacyjny, który pozwalał określać bilansowe i procesowe parametry strumieni węzła absorpcyjnego.

Poszczególne próby prowadzono dla stałego natężenia przepływu gazu i stałych natężeń przepływu oleju w poszczególnych sekcjach, a czas prowadzenia próby odpowiadał osiągnięciu stabilnego rozkładu stężeń w gazie i oleju płuczkowym.

Podstawowym kryterium, umożliwiającym obiektywną ocenę funkcjonowania kolumny, jest sprawność równowagowa absorpcji:

$$\eta_r = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{c_{A1} - c_{A2}^*} \quad (13)$$

Drugim parametrem, który pozwala ocenić skuteczność działania kolumny absorpcyjnej, jest sprawność technologiczna definiowana jako:

$$\eta_t = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{c_{A1}} \quad (14)$$

lub

$$\eta_t = \eta_r \left( 1 - \frac{c_{A2}^*}{c_{A1}} \right) \quad (15)$$

Sprawność technologiczna jest uzależniona od możliwości procesowych kolumny, określonych iloczynem ( $k_A \cdot F$ ), jak również od rzeczywistej siły napędowej  $\Delta p_{Am}$ , związanej z jednostkowym zapotrzebowaniem oleju  $\bar{m}_o$  oraz początkowym stężeniem benzolu w oleju świeżym  $c_{o1}$ . Wielkość wpływu tych parametrów została przeanalizowana wcześniej i zweryfikowana w oparciu o wyniki pomiarów kolumny w wersji eksploatacyjnej. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabelicy 2. Natomiast wyniki obliczeń, stanowiące analityczną ocenę procesu absorpcji w badanej kolumnie, przedstawiono w tabelicy 3.

W wyniku przeprowadzonych badań i ich analitycznej oceny, można sformułować następujące tezy:



Tablica 3

Wyniki obliczeń będące analityczną oceną procesu absorpcji

L.p.	$\dot{m}_{Ag}$ kg/h	$\dot{m}_{Ao}$ kg/h	$\delta$ %	$p_A \cdot 10^{-5}$ Pa	$X_1$ % mas.	$p_{A2} \cdot 10^{-5}$ Pa	$c_{A2}^*$ g/m <sup>3</sup>	$\eta_r$	$\eta_i$	$\epsilon_k$	$\dot{V}$ m <sup>3</sup> /s	$w_1$ m/s	$w_2$ m/s	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	$\dot{g}_1$ kg/m <sup>2</sup> s	$F_1^*$	$F_2^*$	$\dot{g}_{o1}$ m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h	$\dot{g}_{o2}$ m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h	$\bar{m}_o$ kg/m <sup>3</sup>	$m$	$b$	$n$	$\eta_z$
1	456,7	180,2	60,54	0,1417	0,6665	1,0414	8,54	0,7704	0,5490	0,7126	8,37	2,66	1,85	0,4488	1,1938	1,7820	1,2394	75,12	13,05	1,55	23,9373	0,3805	0,2586	0,7414
2	1421,2	864,9	39,14	0,1410	0,3999	1,0557	5,04	0,7372	0,6446	0,8744	16,21	5,16	3,58	0,4552	2,3488	3,4814	2,4154	108,23	38,20	2,30	12,5293	0,5882	0,1134	0,8863
3	1414,8	509,8	63,97	0,1051	0,5832	1,0560	5,47	0,7674	0,6531	0,8511	17,20	5,48	3,80	0,4602	2,5219	3,7175	2,5779	108,54	36,92	2,07	11,8126	0,5426	0,1805	0,8188
4	1236,5	1272,6	2,92	0,1707	0,5249	1,0571	7,99	0,8509	0,6381	0,7499	18,10	5,76	4,00	0,4498	2,5909	3,8631	2,6827	109,50	36,29	1,98	11,2366	0,5223	0,1866	0,8122
5	917,2	917,5	0,033	0,1618	0,5249	1,0434	7,67	0,8746	0,6485	0,7415	14,39	4,58	3,18	0,4445	2,0358	3,5035	2,1201	118,22	36,51	2,54	13,9499	0,6227	0,2035	0,7964
6	717,6	717,3	0,042	0,1403	0,5249	1,0377	6,69	0,8587	0,6638	0,7730	11,01	3,51	2,43	0,4467	1,5679	2,3459	1,6241	108,73	32,88	2,97	18,1323	0,6755	0,2059	0,7941
7	561,1	560,9	0,036	0,1282	0,6082	1,0357	7,09	0,8090	0,6110	0,7553	9,46	3,01	2,09	0,4498	1,3539	2,0187	1,4017	96,03	22,82	2,39	21,0626	0,5960	0,2433	0,7567

\*) czynnik przepływowy gazu – [m/s · (kg/m<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>]

$$F = \frac{1}{3,5365 \cdot 10^{-10} \cdot p - 2,4839 \cdot 10^{-5}}, \text{ m}^2 \quad (17),$$

dla zakresu ciśnień  $p \in (1,01 \dots 21,01) \cdot 10^5$  Pa, z tym, że równanie (16) posiada większą dokładność w podanym zakresie ciśnień. Wpływ ciśnienia gazu okazuje się interesujący, ponieważ wg założeń projektowych, przyjętych w przykładzie obliczeniowym, ciśnienie gazu wynosi  $p = 1,13 \cdot 10^5$  Pa, natomiast w trakcie prowadzonych badań, ciśnienie gazu było zawarte w zakresie ciśnień  $p \in (1,0357 \dots 1,0571) \cdot 10^5$  Pa. Na podstawie wzoru (16) określono więc stosunek powierzchni niezbędnej dla osiągnięcia

identycznego efektu procesowego:  $\frac{F_o}{F} \in (0,7924 \dots$

0,8399). Zatem różnica ciśnień  $\Delta p \in (9430 \dots 7290)$  Pa, posiada podobny wpływ na skuteczność procesową jak ubytek powierzchni do wartości  $F_o \cdot (0,7924 \dots 0,8399)$ . Wynika stąd, że prowadzenie ruchu instalacji przy ciśnieniach gazu mniejszych od  $1,13 \cdot 10^5$  Pa jest niekorzystne i jest powodem dodatkowego obniżenia skuteczności absorpcyjnej;

– w przeprowadzonych badaniach stosowano wskaźnik jednostkowego zapotrzebowania oleju  $\bar{m}_o \in (1,55 \dots 2,97)$  kg/m<sup>3</sup>, który był dostosowany do natężenia przepływu gazu w funkcji jego temperatury  $t_1$  (wg rys. 4 b). Sposób ten jest technologicznie racjonalny i winien być stosowany w praktyce. W rezultacie uzyskano skuteczności technologiczne  $\eta_t \in (0,5490 \dots 0,6638)$ , co oznacza wykorzystanie możliwości fizykalnych procesu w zakresie efektywności procesowej kolumny  $\epsilon_k \in (0,7126 \dots 0,8744)$ , gdyż zredukowana skuteczność absorpcji tworzy zbiór  $\eta_z \in (0,7414, \dots, 0,8863)$ , świadczący o osiągnięciu granicznej dla powyższych warunków skuteczności absorpcyjnej badanej kolumny z wypełnieniem komórkowym.

Analiza porównawcza przeprowadzonych badań wraz z wyborem optymalnych parametrów projektowych. Zgodnie z oceną zagadnień procesowo-ruchowych można stwierdzić, że skuteczność absorpcji jest funkcją wielu parametrów technologiczno-procesowych:

$$\eta_A = f(t_1, t_o, p, \dot{V}, k_A, F, \bar{m}_o, c_{o1}, c_{A1}) \quad (18).$$

Ten wieloparametrowy zbiór jest opisany równaniem modelowym (5)

$$\eta_A = 1 - \frac{b + n [\exp(m \cdot b) - 1]}{b + \exp(m \cdot b) - 1}$$

wraz z równaniami towarzyszącymi (6), (7), (8), tworzącymi podstawę algorytmu optymalizacyjnego, umożliwiającego określenie najkorzystniejszych parametrów pracy kolumny przemysłowej. Równanie (5) przekształcamy do postaci:

$$m = \frac{1}{b} \ln \frac{\eta_A \cdot (1 - b) + n - 1}{\eta_A + n - 1} \quad (19),$$

określającej wartość parametru  $m$ , umożliwiającego osiągnięcie wymaganej skuteczności technologicznej  $\eta_t$  przy określonych wartościach parametrów  $n$  i  $b$ . Parametry te są charakterystyczne dla danej linii technologicznej.

Procedura inicjuje określenie hipotetycznego, równowagowego stężenia benzolu w gazie  $c_{A2}^*$  dla istniejących parametrów technicznych, które w kolumnie rzeczywistej nie może być jednak osiągnięte. Stężenie równowagowego benzolu w gazie

wylotowym ( $c_{A2}^*$ ) określa równanie:

$$c_{A2}^* = \frac{55,7538 \cdot p_A \cdot M_A}{p_2 \left( 1 + \frac{M_A}{M_o} \cdot \frac{100 - x_A}{x_A} \right)} \quad (20),$$

gdzie:  $p_2$  – jest ciśnieniem gazu poza sekcją absorpcyjną:

$$p_2 = p - (\Delta p_1 + \Delta p_2) \quad (21).$$

Zakłada się więc osiągnięcie pewnego stężenia projektowego:

$$c_{p2} = n_1 \cdot c_{A2}^*, \text{ g/m}^3 \quad (22),$$

gdzie wg literatury [3] przyjmuje się  $n_1 = (1,1 \dots 1,2)$ , średnio  $n_1 = 1,15$ .

Schemat stężeniowy absorbera dla celów algorytmu optymalizacyjnego przedstawia rysunek 9, na którym zaznaczono dwie linie operacyjne: rzeczywistą (technologiczną) oraz projektową. Wyboru wersji spełniającej założenia projektowe dokonuje się w trybie następującej procedury:

- wyznaczenie sprawności projektowej

$$\eta_p = \frac{c_{A1} - c_{A2p}}{c_{A1}} \quad (23);$$

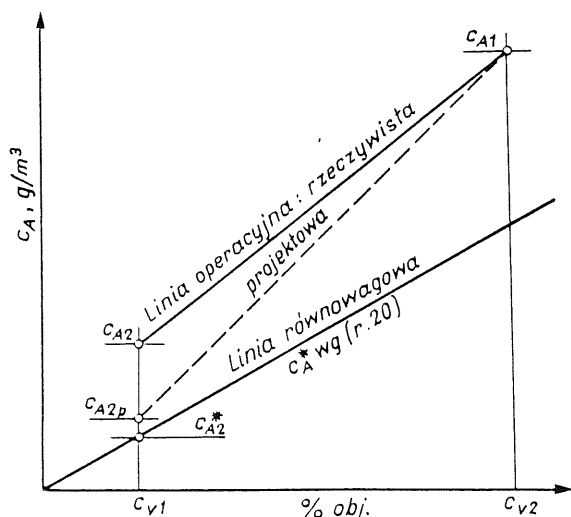
– wyznaczenie projektowego parametru  $m_p$  wg równania (19), dla sprawności projektowej  $\eta_p$  wg równania (21) i wartości projektowych  $b$  i  $n$ ;

– wyznaczenie technologicznego parametru  $m_t$  wg równania (19) dla technologicznych wartości  $b$  i  $n$  oraz sprawności technologicznej  $\eta_t$ , obliczonej ze wzoru:

$$\eta_t = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{c_{A1}} \quad (24);$$

– określenie współczynnika  $k_r$ , który oznacza redukcję iloczynu procesowego  $(k_A \cdot F)$  jako:

$$k_r = \frac{m_p}{m_b} = \frac{(k_A \cdot F)_p}{(k_A \cdot F)_b} \quad (25),$$



Rys. 9. Schemat stężeniowy absorbera wg algorytmu optymalizacyjnego

gdzie:  $(k_A \cdot F)$  – jednostkowa wydajność wymiany masy kolumny projektowej (indeks  $p$ ) i kolumny badawczej (indeks  $b$ ), do której odnoszą się wartości pomiarowe, zebrane w tablicach 2 i 3;

– wielkość węzła absorpcyjnego spełniającego założenia projektowe jest odniesiona do jednostki badawczej:

$$(k_A \cdot F)_p = k_r \cdot (k_A \cdot F)_{bi} \quad (26),$$

gdzie:  $(k_A \cdot F)_{bi}$  – oznacza kolumnę badawczą w  $i$ -tym pomiarze, tj. przy określonych parametrach technologiczno-procesowych. Jeżeli  $k_r < 1$ , tzn., że dla zrealizowania założeń projektowych wystarcza jedna kolumna badawcza. Wartość  $k_r > 1$ , odpowiada niezbędnej, całkowitej liczbie jednostek badawczych lub sekcji absorpcyjnych;

– wybierając optymalne parametry projektowe kolumny przemysłowej w oparciu o przedstawioną procedurę otrzymujemy zbiór wartości:

$$k_r \in (a_1, a_2, \dots, a_i, \dots, a_{n-1}, a_n) \quad (27),$$

w którym infimum ( $a_i$ ) określa optymalny wariant. Wartości elementów zbioru przedstawia tablica 4. Na rysunku 10, przedstawiono parametr optymalizacyjny  $k_{ri}$  w funkcji tylko jednego parametru, a mianowicie natężenia przepływu gazu  $\dot{V}$ , gdyż wg tablicy 2, pozostałe wielkości jako mało zmienne, traktuje się w tej analizie jako parametryczne. Analiza graficzna zbioru wskazuje, że cechy optymalne posiada pomiar 5, zaś wymagania projektowe spełniają pomiary o warunku  $k_{ri} < 2$ , a więc w zakresie natężeń przepływu gazu  $\dot{V} \in (30 \dots 55) \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$ , co jednoznacznie określa parametry kolumny przemysłowej, odwzorowującej modelową konstrukcję kolumny badawczej.

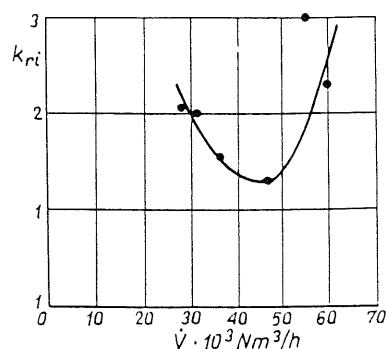
#### Podsumowanie i wnioski

Podjęte badania pozwoliły, poprzez praktyczną weryfikację, adaptować model absorpcji benzolu w oleju płuczkowym

Tablica 4

Wartości elementów zbioru optymalizacyjnego

Pomiar	$c_{p2}$ g/cm <sup>3</sup>	$\eta_p$	$m_p$	$m_b$	$k_r$
1	9,82	0,6695	3,9779	1,9320	2,0590
2	5,80	0,8553	4,8241	1,6026	3,0102
3	6,29	0,8287	–	–	–
4	9,19	0,7123	4,7133	2,0393	2,3112
5	8,82	0,7027	2,7851	2,1134	1,3178
6	7,69	0,7392	3,4228	2,2072	1,5507
7	8,15	0,7188	4,2112	2,1016	2,0018



Rys. 10. Graficzna interpretacja zbioru optymalizacyjnego



w kolumnach z wypełnieniami kształtkowymi, do nowego typu kolumny z wypełnieniem komórkowym, o odmiennym, barbotażowym reżimie pracy. W oparciu o opracowany algorytm, zracjonalizowano procedurę projektowania i eksploatacji wężla absorpcji benzolu. Podsumowując, należy stwierdzić, że:

– przeprowadzone badania potwierdziły przydatność innowacyjnego rozwiązania jakim jest kolumna z wypełnieniem komórkowym do adsorpcji benzolu z gazu koksowniczego, umożliwiającą osiągnięcie końcowego stężenia benzolu w gazie około  $1,6 \text{ g/m}^3$ ;

– zmodernizowany węzeł o przepustowości  $65\,000 \text{ m}^3/\text{h}$  gazu koksowniczego powinien zawierać dwie kolumny o średnicy  $\varnothing 2400/2800 \text{ mm}$  i wysokości  $9500 \text{ mm}$ , dając w stosunku do rozwiązania tradycyjnego redukcję pojemności około 25-krotną oraz około 22-krotne zmniejszenie masy kolumn;

– stosując kolumny z wypełnieniem komórkowym, istnieje możliwość głębszego oczyszczania gazu koksowniczego, co posiada określone implikacje w zakresie ochrony środowiska i relacji ekonomicznych;

– odmienny reżim hydrauliczny kolumny powoduje głębsze oczyszczanie gazu koksowniczego z zanieczyszczeń stałych, penetrujących kolumny poprzedzające kolumnę badawczą. Zanieczyszczenia kumulowały się w obiegu cyrkulacyjnym i wymagały okresowego usuwania z części retencyjnej kolumny;

– kolumna tego typu może być zastosowana jako jednostka zunifikowana do selektywnego oczyszczania gazu koksowniczego z: zanieczyszczeń stałych za pomocą wody obiegowej, siarkowodoru za pomocą wody amoniakalnej, amoniaku za pomocą wody obiegowej i benzolu za pomocą oleju płuczkowego. Rozwiązanie takie umożliwi podwyższenie jakości gazu koksowniczego oraz istotnie obniży koszty eksploatacyjne poprzez eliminację znacznej ilości pomp cyrkulacyjnych;

– intensywność procesowa wypełnienia komórkowego występuje również w obrębie niskich stężeń w przedziale (1000...20) ppm. Szersze badania w zakresie absorpcji dwutlenku siarki, amoniaku, jak i aplikacje przemysłowe w zakresie głębokiego osuszania chloru stężonym kwasem siarkowym oraz absorpcja fluorowodoru z wytworzeniem 20-procentowego kwasu fluorowodorowego, a także chemisorpcji tlenków azotu w roztworach sody, potwierdzają intensywność procesów absorpcyjnych w specyficznym reżimie hydraulicznym, generowanym przez wypełnienie komórkowe.

### Wykaz oznaczeń

$\dot{V}_o$	– objętościowe natężenie przepływu oleju świeżego,	$\text{m}^3/\text{h}$
$m_o$	– masowe natężenie przepływu oleju świeżego,	$\text{kg/s}$
$\dot{g}_{o1}$	– gęstość zraszania sekcji I,	$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$
$\dot{g}_{o2}$	– gęstość zraszania sekcji II,	$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$
$\dot{V}_{c1}$	– natężenie przepływu oleju w cyrkulacji,	$\text{m}^3/\text{h}$
$t_o$	– temperatura oleju świeżego,	$^{\circ}\text{C}$
$t_c$	– temperatura oleju cyrkulującego,	$^{\circ}\text{C}$
$c_{o1}$	– stężenie objętościowe benzolu w oleju świeżym,	%
$c_{o2}$	– stężenie objętościowe benzolu w oleju wylotowym,	%
$x_1$	– stężenie masowe benzolu w oleju świeżym,	%

$\dot{m}_{Ao}$	– ilość benzolu absorbowanego w oleju,	$\text{kg/h}$
$x_A$	– ułamek molowy benzolu w oleju płuczkowym,	$\text{kmol A/kmol}$
$\bar{m}_o$	– jednostkowe zapotrzebowanie oleju,	$\frac{\text{kg (oleju)}}{\text{m}^3 (\text{gazu})}$
$\dot{V}$	– natężenie przepływu gazu,	$\text{m}^3/\text{s}, \text{m}^3/\text{h}$
$\dot{g}_1$	– masowa prędkość przepływu gazu,	$\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$
$\rho$	– gęstość gazu,	$\text{kg/m}^3$
$t_1$	– temperatura gazu wlotowego,	$^{\circ}\text{C}$
$t_2$	– temperatura gazu wylotowego,	$^{\circ}\text{C}$
$w_1$	– prędkość przepływu gazu w przekrojach I i II,	$\text{m/s}$
$w_2$	– prędkość przepływu gazu w przekroju III,	$\text{m/s}$
$F_1$	– czynnik przepływowy gazu w przekrojach I i II,	$\text{m/s} \cdot (\text{kg/m}^3)^{0.5}$
$F_2$	– czynnik przepływowy gazu w przekroju III,	$\text{m/s} \cdot (\text{kg/m}^3)^{0.5}$
$c_{A1}$	– stężenie benzolu w gazie wlotowym,	$\text{g/m}^3$
$c_{A2}$	– stężenie benzolu w gazie wylotowym	$\text{g/m}^3$
$c_{A2}^*$	– stężenie równowagowe benzolu w gazie wylotowym,	$\text{g/m}^3$
$\dot{m}_{Ag}$	– ilość benzolu absorbowanego z gazu,	$\text{kg/h}$
$p$	– ciśnienie statyczne gazu,	$\text{Pa}, \text{MPa}$
$p_o$	– ciśnienie barometryczne	$\text{Pa}$
$p_2$	– ciśnienie gazu poza sekcją absorpcyjną,	$\text{Pa}$
$p_A^*$	– równowagowe ciśnienie cząstkowe benzolu w gazie nad lustrem oleju,	$\text{Pa}$
$p_A$	– ciśnienie nasyconej pary benzolu,	$\text{Pa}$
$\Delta p_1$	– spadek ciśnienia gazu na wypełnieniu I,	$\text{Pa}$
$\Delta p_2$	– spadek ciśnienia gazu na wypełnieniu II,	$\text{Pa}$
$\Delta p_3$	– spadek ciśnienia gazu na wypełnieniu III,	$\text{Pa}$
$\Delta p_w$	– sumaryczny spadek ciśnienia na wypełnieniach I i II,	$\text{Pa}$
$\Delta p_k$	– całkowity spadek ciśnienia w kolumnie,	$\text{Pa}$
$F_o$	– obliczeniowa powierzchnia wymiany masy,	$\text{m}^2$
$F$	– rzeczywista powierzchnia wymiany masy,	$\text{m}^2$
$k'_A$	– molowy współczynnik przenikania masy,	$\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \cdot \text{Pa}$
$k_A$	– współczynnik przenikania masy,	$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \cdot \text{Pa}$
$F_g$	– czynnik przepływowy,	$\text{m/s} \cdot (\text{kg/m}^3)^{0.5}$
$\dot{g}_{cv}$	– objętościowa gęstość zraszania cieczą,	$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$
$M_o$	– masa molowa oleju,	$\text{kg/kmol}$
$M_A$	– masa molowa benzolu,	$\text{kg/kmol}$
$n_z$	– zamiennik stężeń	
$\delta$	– błąd bilansowy,	%
$k_s$	– wskaźnik strat produkcyjnych benzolu,	%

- $\eta_A$  – sprawność absorpcji benzolu  
w oleju płuczkowym  
 $\eta_r$  – sprawność równowagowa węzła  
absorpcji  
 $\eta_t$  – sprawność technologiczna węzła  
absorpcji  
 $\varepsilon_k$  – współczynnik efektywności pro-  
cesowej kolumny  
 $\eta_z$  – zredukowana sprawność węzła  
absorpcji,

$$\eta_z = \eta_A = 1 - \frac{b + n[\exp(m \cdot b) - 1]}{b + \exp(m \cdot b) - 1}$$

$m, b, n$  – czynniki równania modelowego

- $\Delta p_{Am}$  – jednostkowa siła napędowa wy-  
miany masy Pa  
 $N_{og}$  – liczba jednostek wymiany  
masy.

#### Literatura

1. *Hobler T.*, Dyfuzyjny ruch masy i absorbery. Warszawa 1976.
2. *Korobčanski I.E., Kuznecov M.D.*, Rasčety apparatury dlja ulavlivanija chimičeskich produktov koksovania. Moskwa 1972.
3. *Selkov A.K.*, Spravočnik koksochimika. Moskwa 1966.