

Analiza efektywności procesu absorpcji benzolu w warunkach WZK VICTORIA

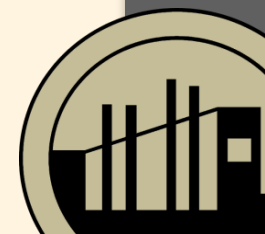


Wałbrzyskie Zakłady Koksownicze „Victoria” S.A.

Krzysztof Kalinowski
Zbigniew Figiel
Rafał Dąbek

- B.P. Koksoprojekt
- B.P. Koksoprojekt
WZK „Victoria” S.A.

Koksoprojekt





Analiza efektywności procesu absorpcji benzolu w warunkach WZK VICTORIA



Zbigniew Figiel

Urodzony 29 listopada 1955 w Kłodzku

Absolwent Wydziału Paliw i Energii AGH o specjalności Koksownictwo o specjalności: Technologia koksownictwa i wyrobów węglowo-grafitowych. Studia podyplomowe „Nowoczesne metody zarządzania i nowe technologie w hutnictwie”.

Kurs dla kandydatów na członków Rad Nadzorczych spółek Skarbu Państwa. W latach od 1998-2006 Dyrektor Zakładu Koksownia Huty im. Tadeusza Sendzimira w Krakowie

Od 2007 Dyrektor Oddziału Krakowskiego Biura Projektów „Koksoprojekt” Sp. z o.o. w Zabrze.

Twórca i współtwórca szeregu rozwiązań zgłoszonych w Urzędzie Patentowym R.P. jako patenty i wzory użytkowe.

Autor publikacji w branżowych czasopismach technicznych: „Karbo”, „Przemysł chemiczny”.



Krzysztof Kalinowski

Urodzony 5 czerwca 1960 w Krakowie.

Absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej o specjalności inżynieria i aparatura chemiczna oraz Wydziału Paliw i Energii AGH o specjalności Koksownictwo.

Od 1986 pracownik Biura Projektów Przemysłu Koksochemicznego „Koksoprojekt”, obecnie Biura Projektów „Koksoprojekt” Sp. z o.o. Obecnie Kierownik Zespołu Projektowego w Oddziale Krakowskim. Twórca i współtwórca szeregu rozwiązań zgłoszonych w Urzędzie Patentowym R.P. jako patenty i wzory użytkowe.

Autor publikacji w branżowych czasopismach technicznych: „Karbo”, „Problemy projektowe”.



Rafał Dąbek

Urodzony 20 lipca 1956 w Wałbrzychu.

Absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o specjalności technologia organiczna i tworzyw sztucznych.

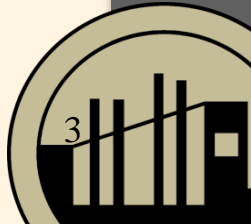
Studia podyplomowe na AGH „Nowoczesne metody zarządzania i technologie w koksownictwie”
Od 1982 pracownik Koksowni Zakładów Koksowniczych „Wałbrzych” obecnie Wałbrzyskich Zakładów Koksowniczych „VICTORIA” S.A. Obecnie Kierownik Oddziału Węgl pochodnych.

Twórca i współtwórca szeregu rozwiązań racjonalizatorskich zastosowanych w koksowni.

Autor publikacji w branżowych czasopismach technicznych.

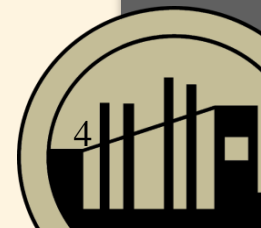
W prezentacji przedstawiono:

- nowe spojrzenie na równowagi procesowe w absorpcji benzolu z gazu koksowniczego przy pomocy oleju płuczkowego pochodzenia karbochemicznego.
- wnioski z prowadzenia absorpcji benzolu w nowoczesnych aparatach absorpcyjnych z wypełnieniem strukturalnym typu „Koksoprojekt”.

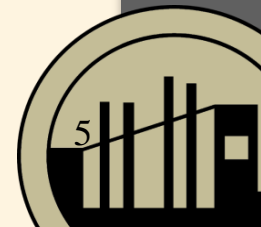
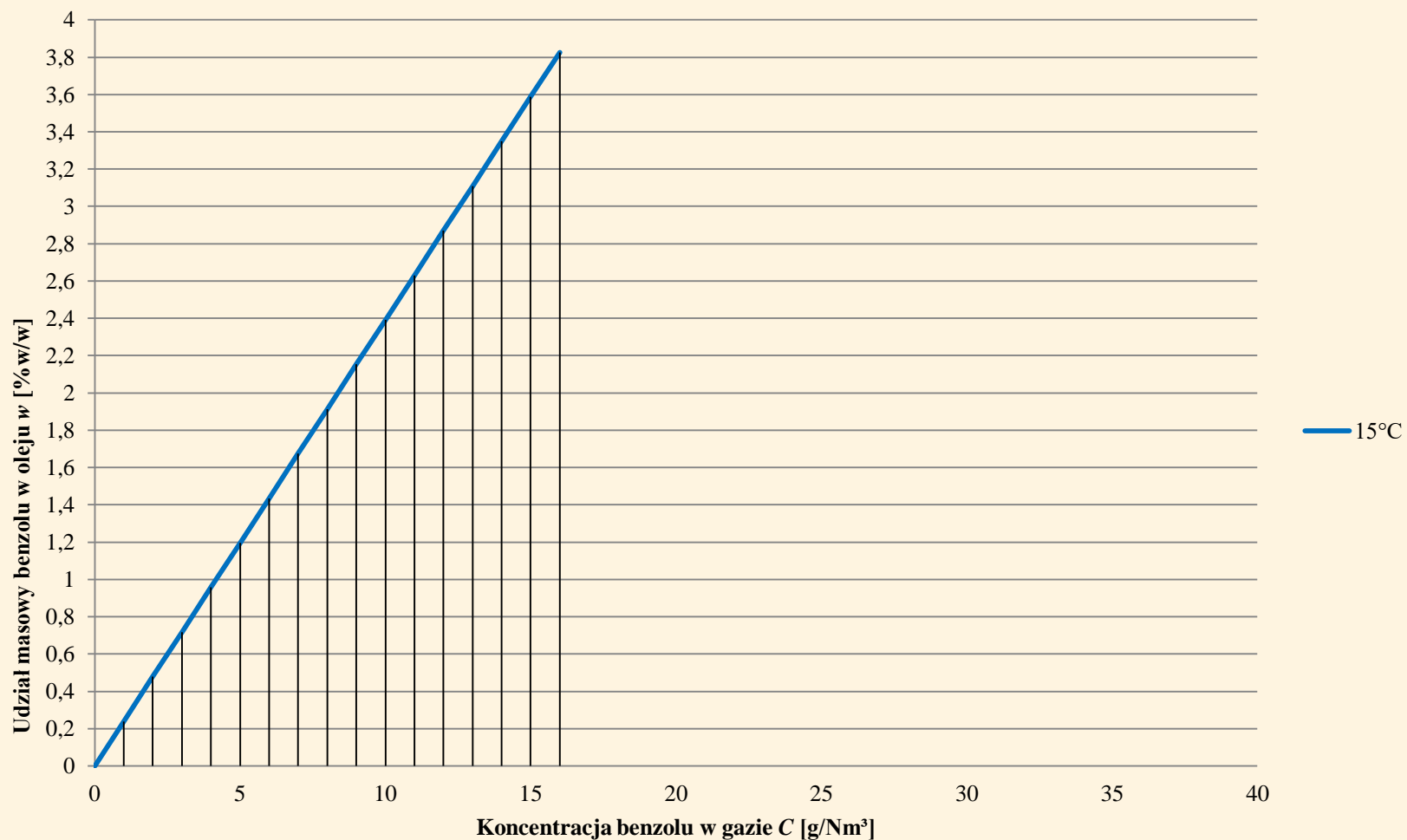


Według literatury zależność pomiędzy udziałem masowym benzolu w oleju płuczkowym w [% w/w] i koncentracją benzolu w gazie koksowniczym C [g/Nm³] określa zależność liniowa

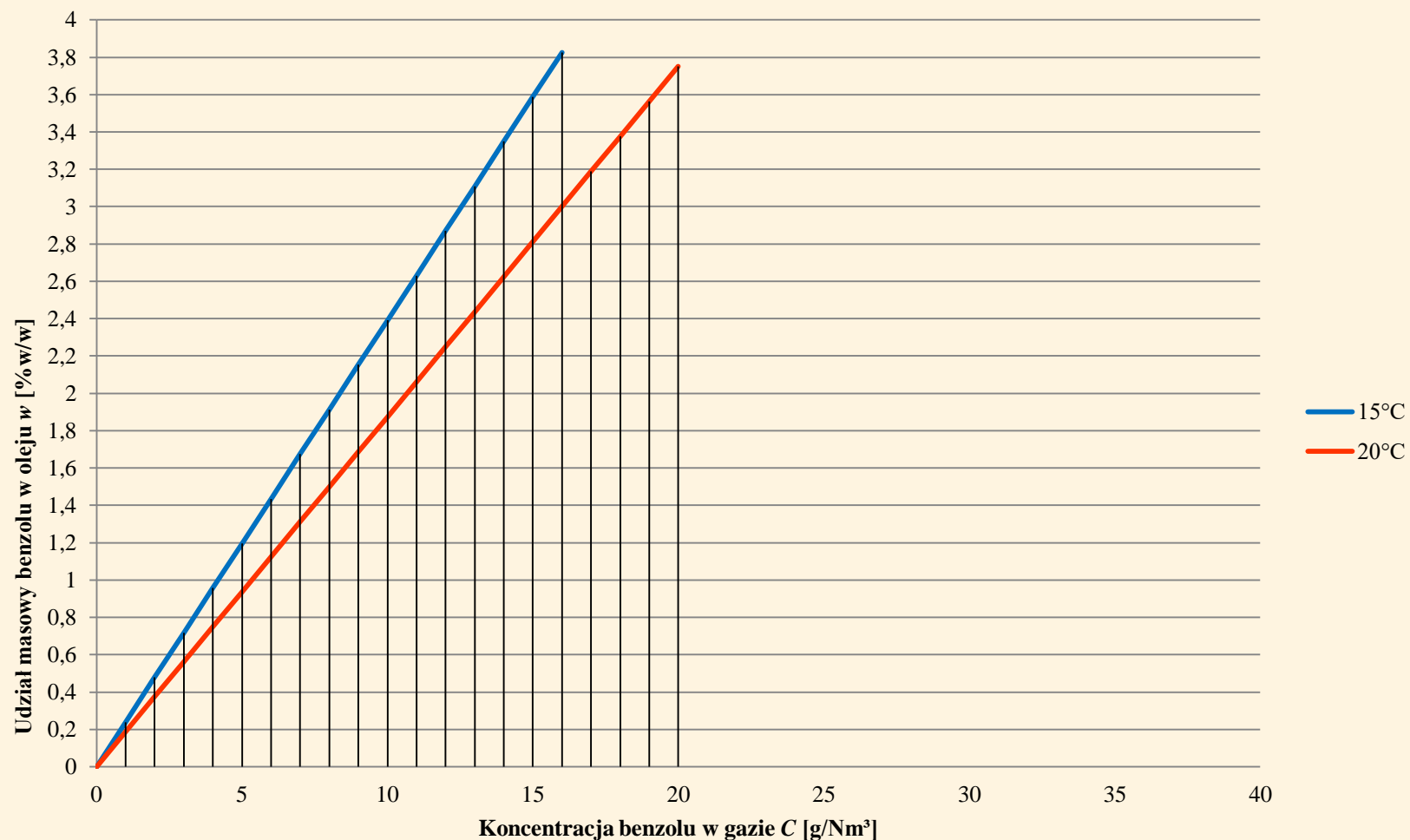
$$[1] \quad w = k * C \quad [\% \text{ w/w}]$$



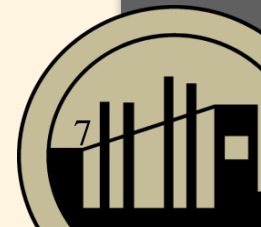
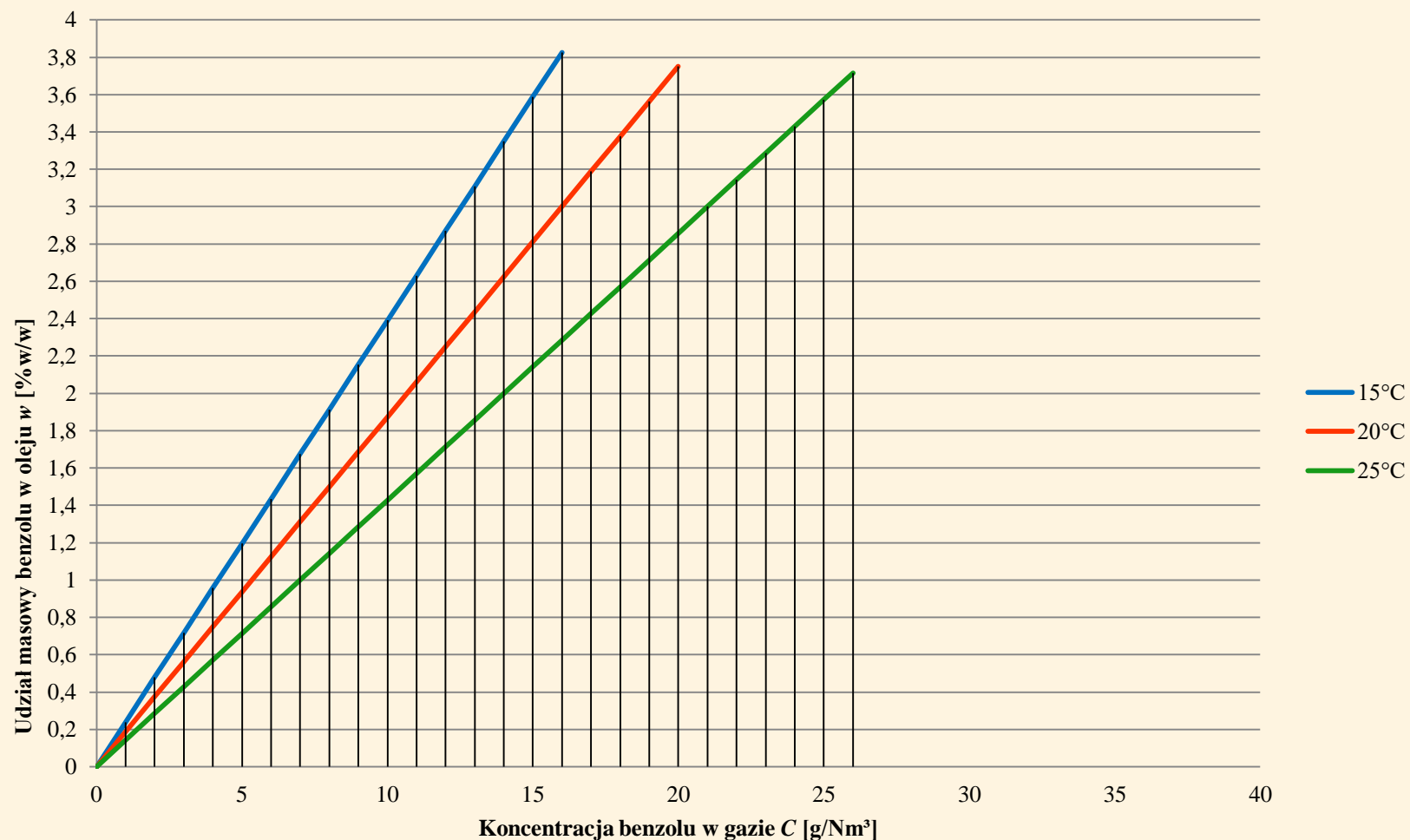
Zależność [1] dla różnych temperatur ilustruje wykres:



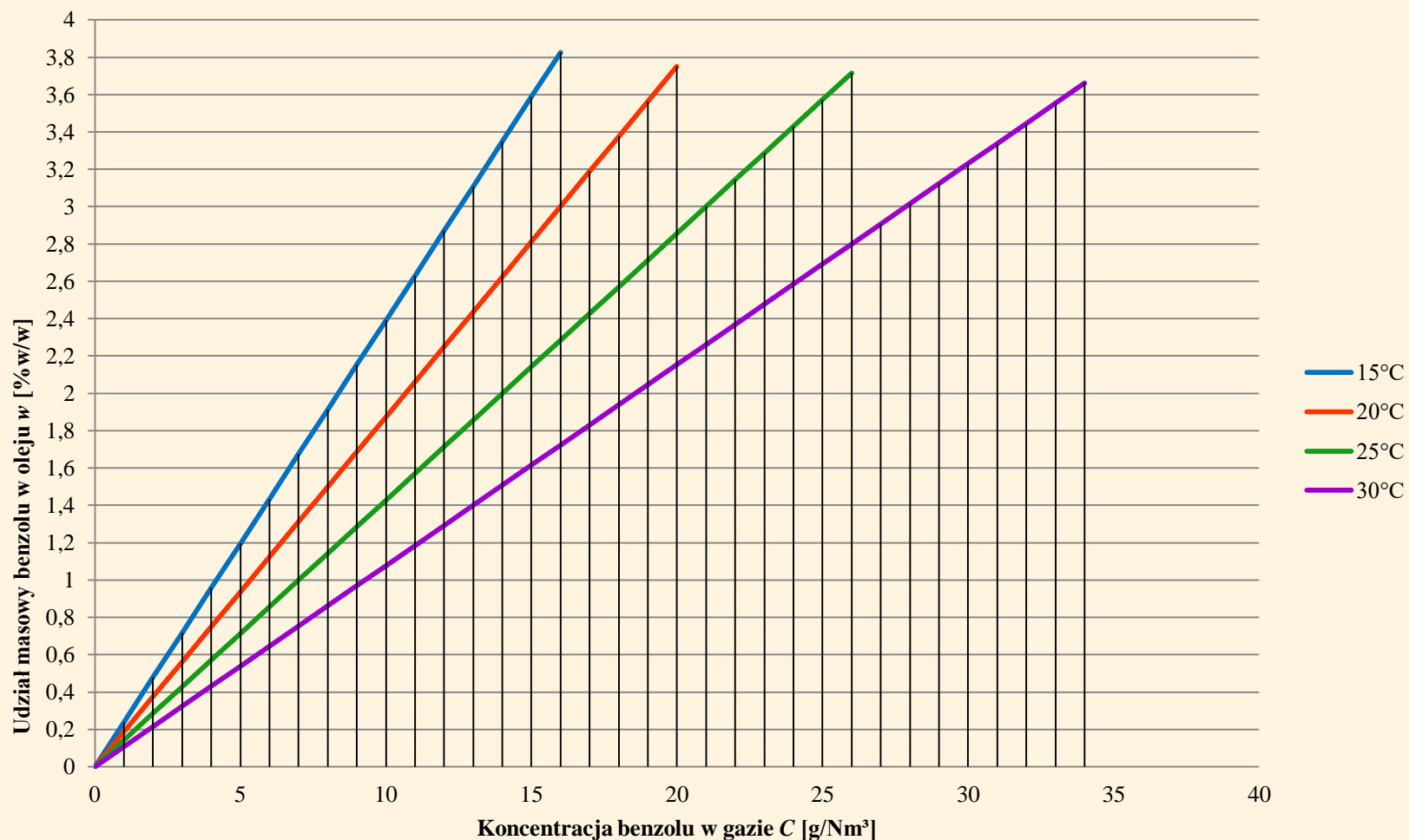
Zależność [1] dla różnych temperatur ilustruje wykres:



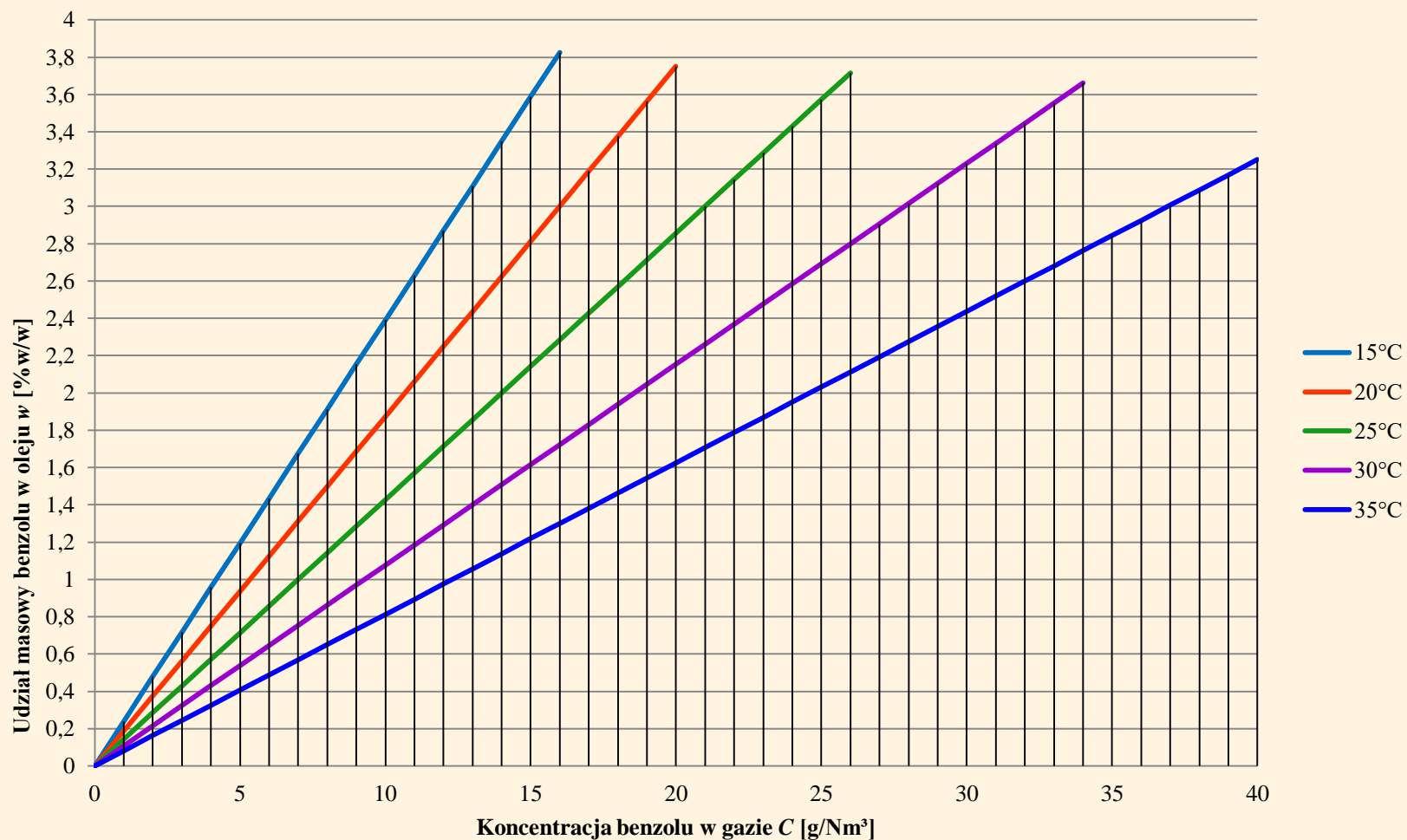
Zależność [1] dla różnych temperatur ilustruje wykres:



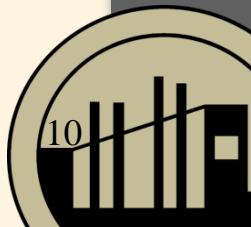
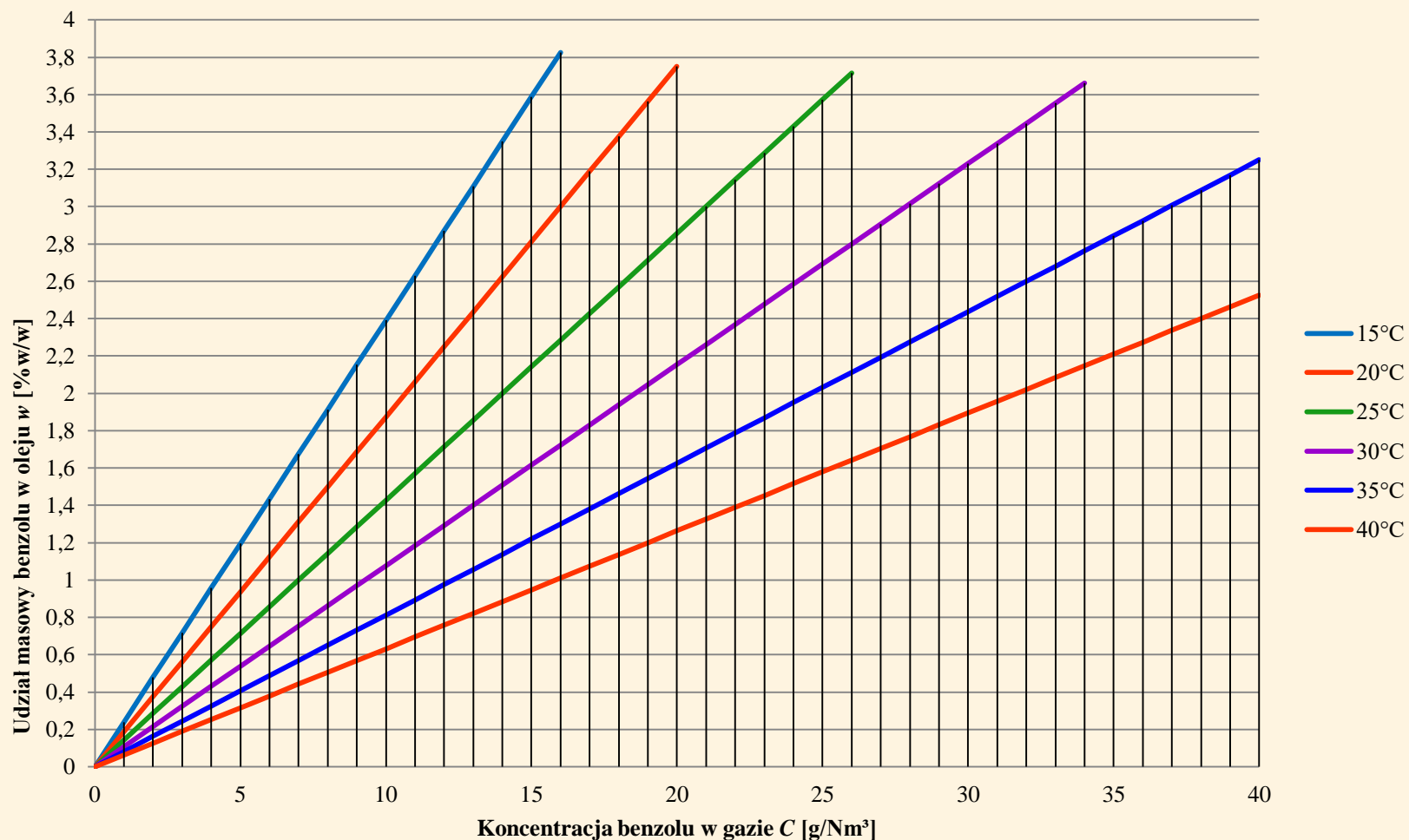
Zależność [1] dla różnych temperatur ilustruje wykres:



Zależność [1] dla różnych temperatur ilustruje wykres:



Zależność [1] dla różnych temperatur ilustruje wykres:



Na podstawie tych danych można stwierdzić, że równowaga absorpcji w poszczególnych temperaturach w zakresie 15÷40°C dana jest następującymi równaniami:

$$[2] \quad w_{15} = 0,2392 * C_{15} \quad [\% \text{ w/w}]$$

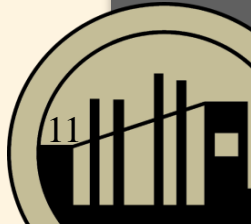
$$[3] \quad w_{20} = 0,1875 * C_{20} \quad [\% \text{ w/w}]$$

$$[4] \quad w_{25} = 0,1429 * C_{25} \quad [\% \text{ w/w}]$$

$$[5] \quad w_{30} = 0,1077 * C_{30} \quad [\% \text{ w/w}]$$

$$[6] \quad w_{35} = 0,0813 * C_{35} \quad [\% \text{ w/w}]$$

$$[7] \quad w_{40} = 0,0632 * C_{40} \quad [\% \text{ w/w}]$$



Jeżeli współczynnik k z zależności [1] zastąpimy jego odwrotnością

$$[8] \quad 1/k = K$$

to równanie [1] może przyjąć postać:

$$[9] \quad C = K * w \quad [\text{g/Nm}^3]$$

Gdzie K ma wymiar klasycznej stałej równowagi i wyrażane jest stosunkiem *stężenia benzolu w fazie gazowej do stężenia benzolu w fazie ciekłej*.

Z definicji wielkość ta pozostaje niezmienna w stałej temperaturze i ciśnieniu i jest charakterystyczna dla danego układu. W tym wypadku dla benzolu w układzie gaz-koksowniczy – olej płuczkowy:



Równania [2]÷[8] można zatem przekształcić do postaci, gdzie **K** przyjmuje wyróżnione wartości:

$$[10] \quad C_{15} = 4,181 * W_{15} \quad [\text{g/Nm}^3]$$

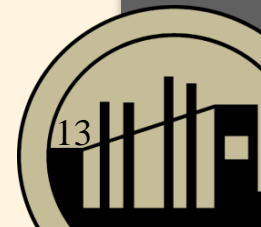
$$[11] \quad C_{20} = 5,333 * W_{20} \quad [\text{g/Nm}^3]$$

$$[12] \quad C_{25} = 7 * W_{25} \quad [\text{g/Nm}^3]$$

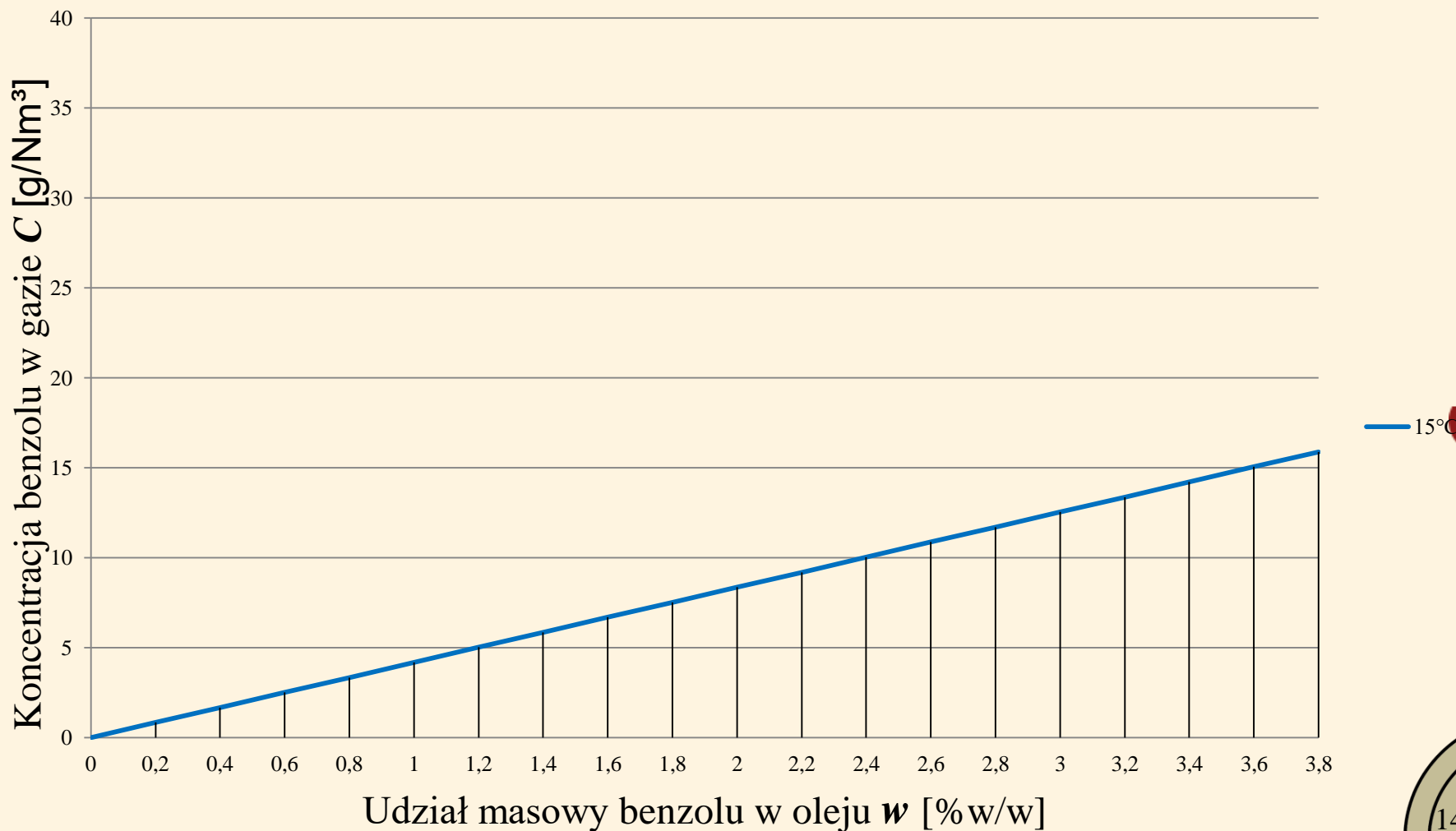
$$[13] \quad C_{30} = 9,286 * W_{30} \quad [\text{g/Nm}^3]$$

$$[14] \quad C_{35} = 12,308 * W_{35} \quad [\text{g/Nm}^3]$$

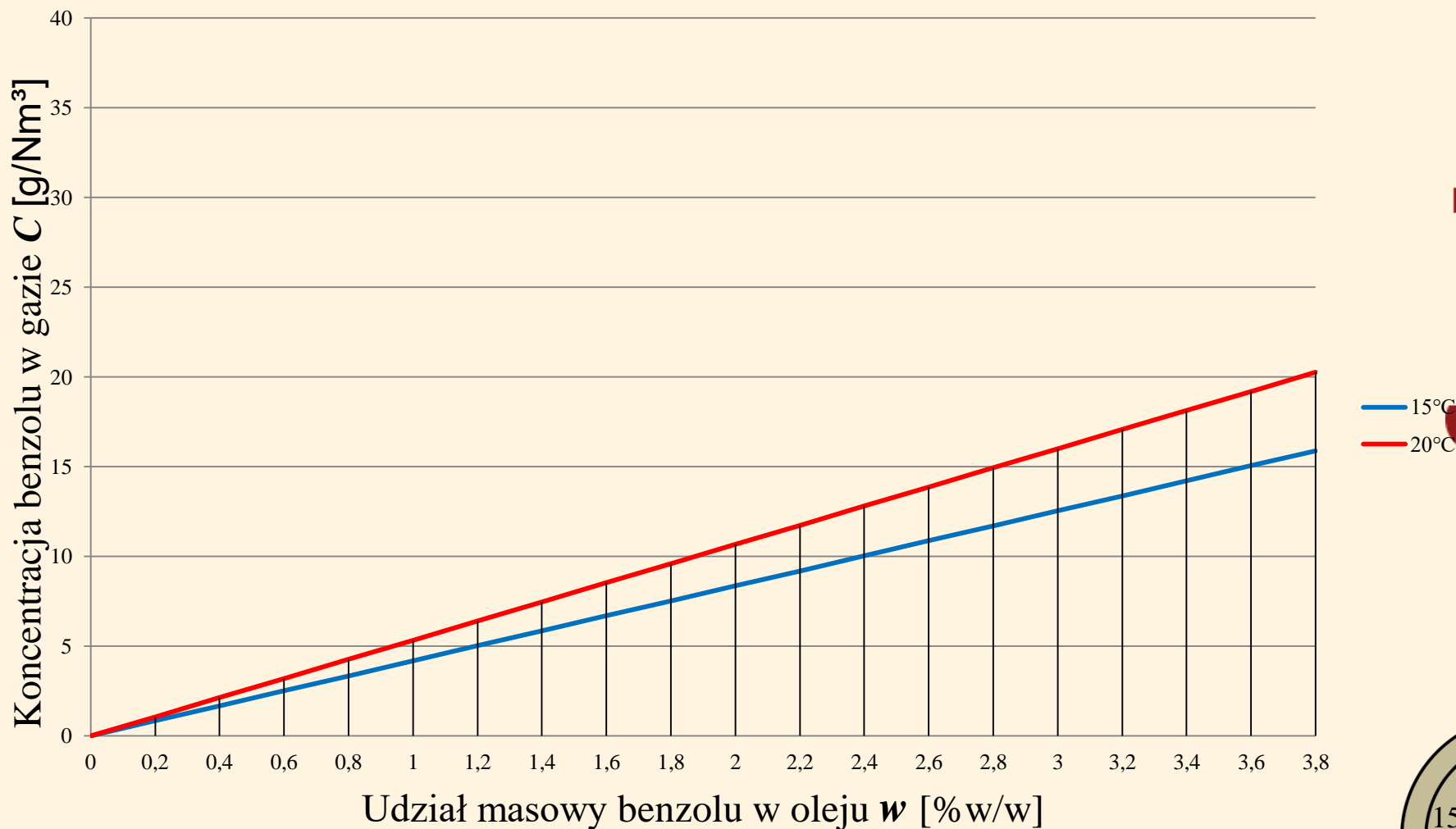
$$[15] \quad C_{40} = 15,833 * W_{40} \quad [\text{g/Nm}^3]$$



Zależności [10]÷[15] ilustruje wykres:

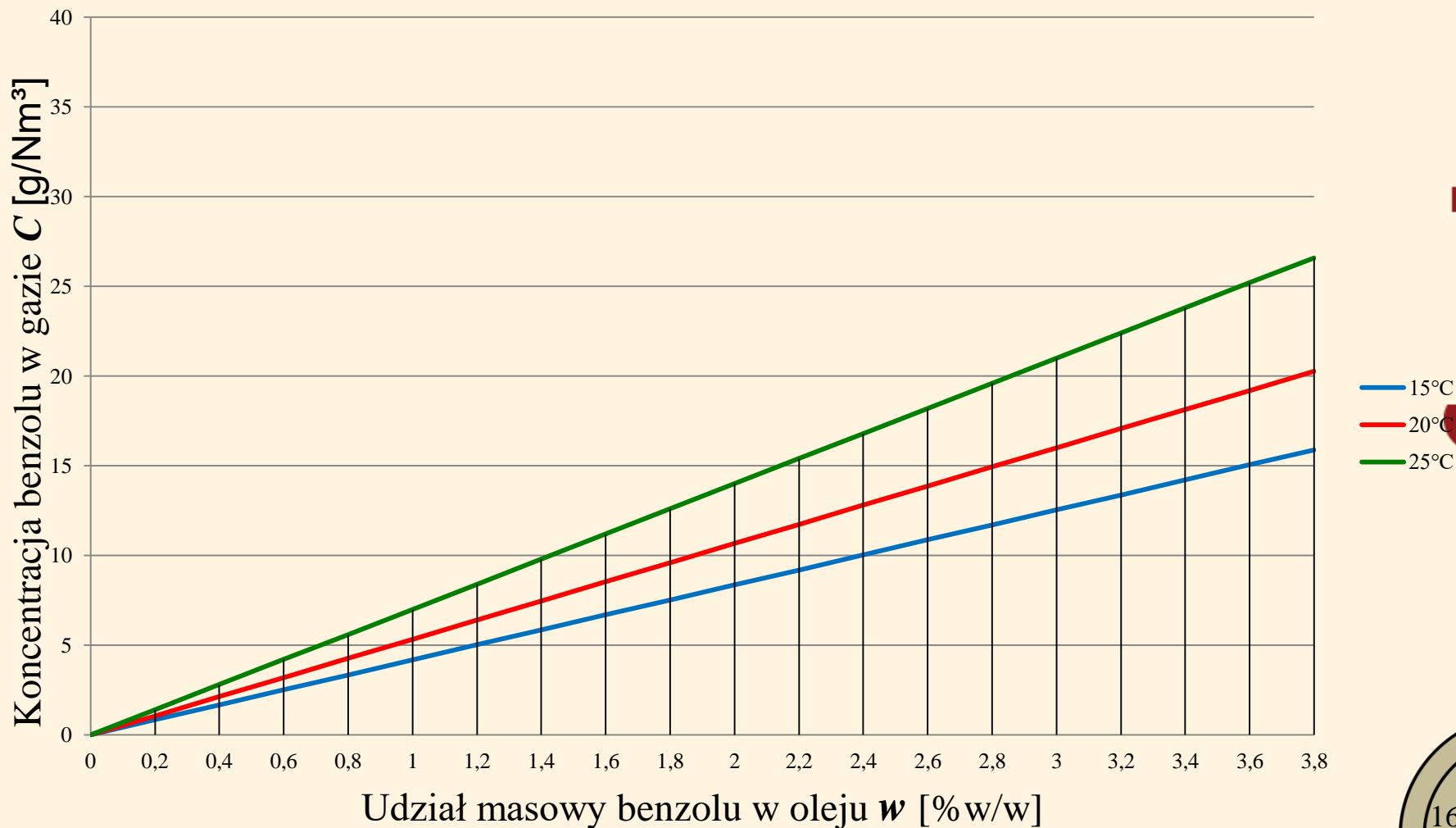


Zależności [10]÷[15] ilustruje wykres:

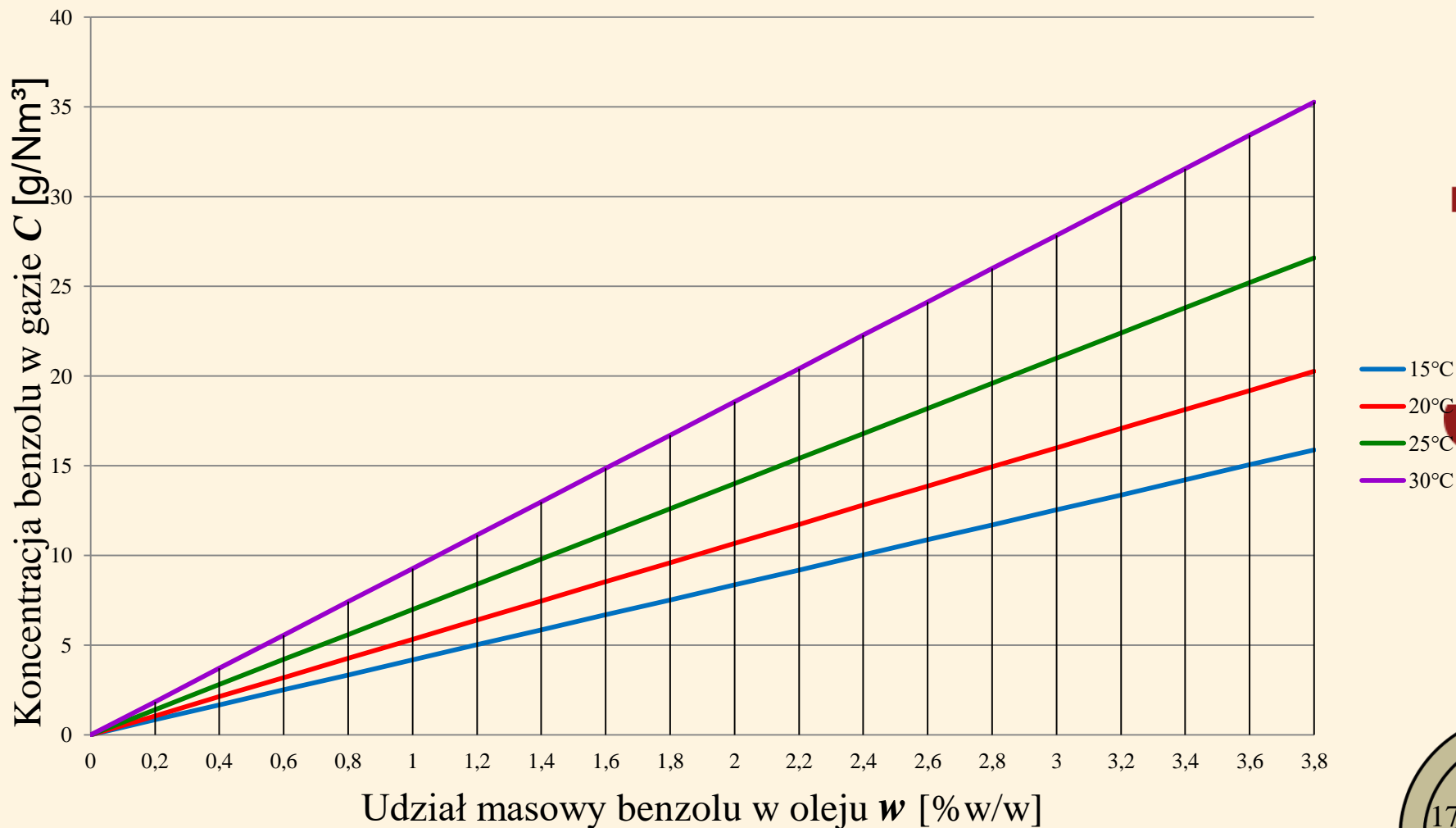


Absorpcja benzolu w ujęciu teoretycznym

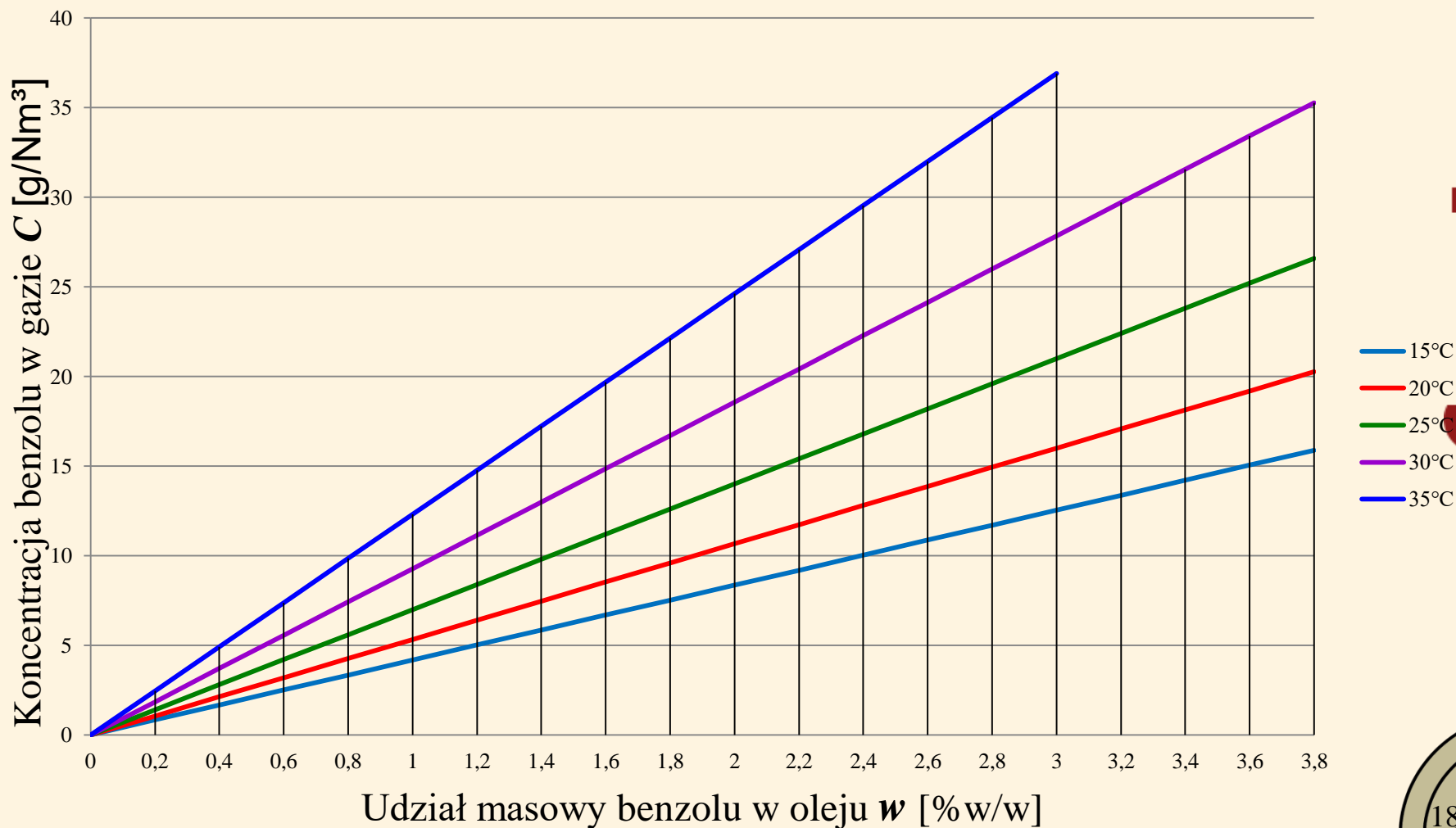
Zależności [10]÷[15] ilustruje wykres:



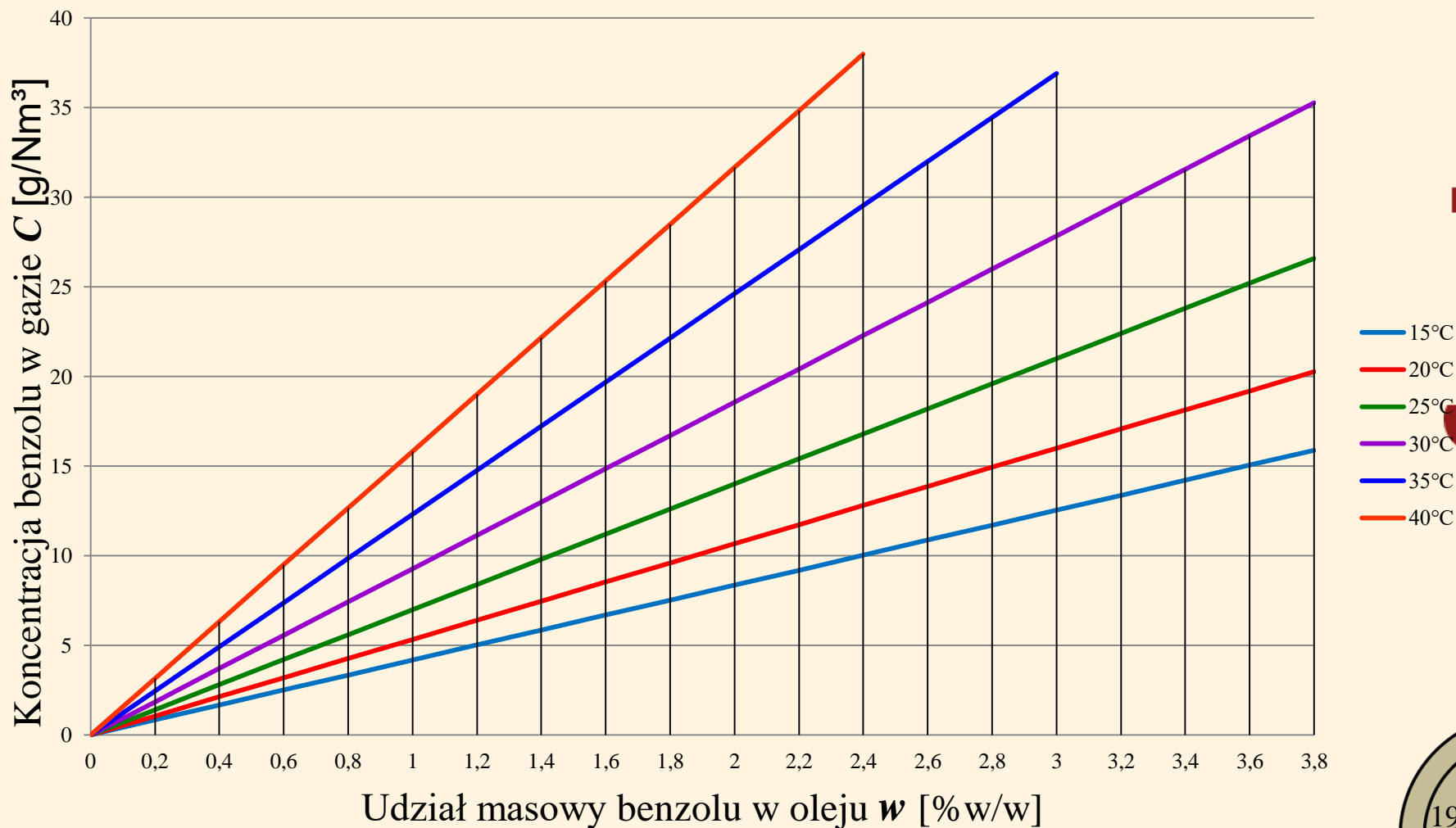
Zależności [10]÷[15] ilustruje wykres:



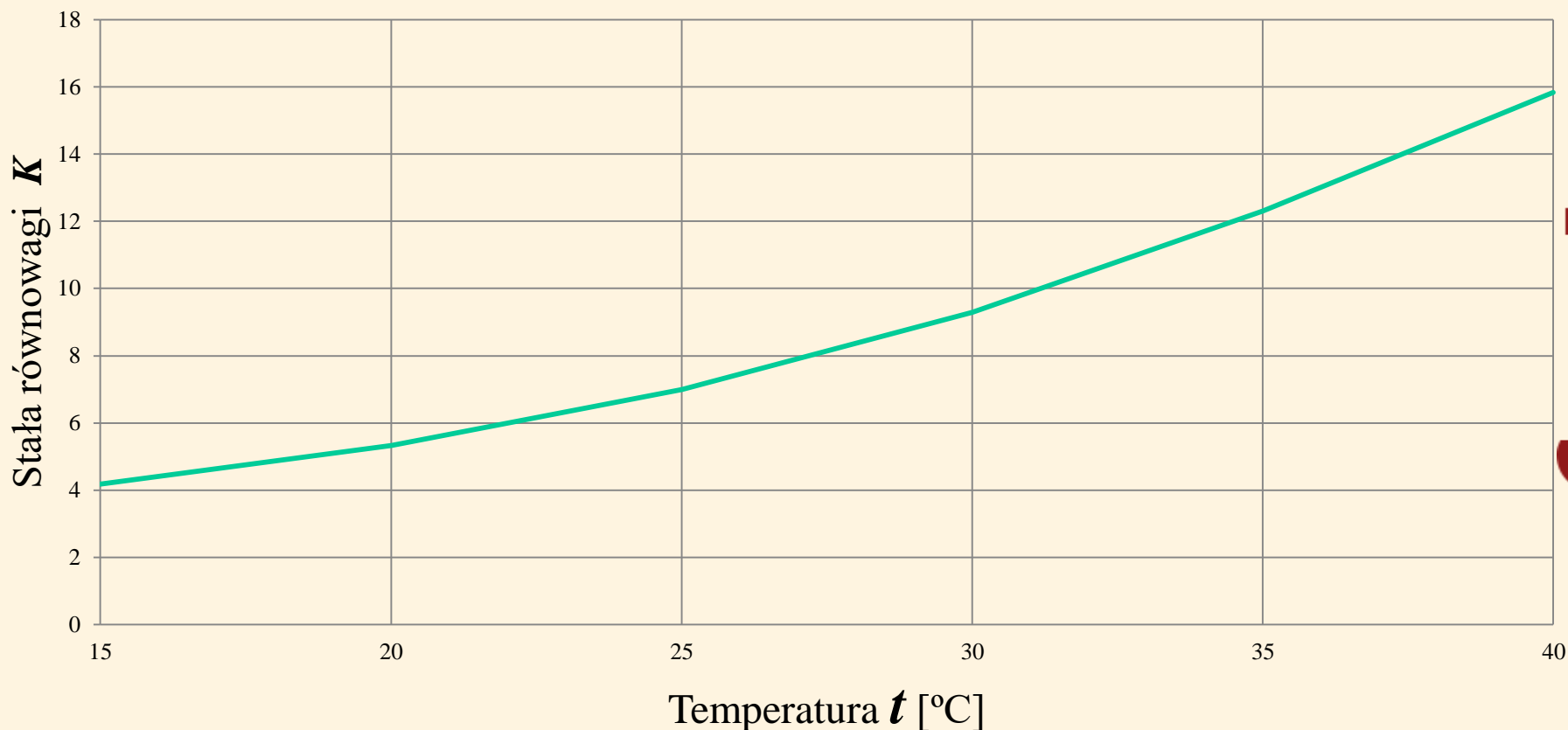
Zależności [10]÷[15] ilustruje wykres:



Zależności [10]÷[15] ilustruje wykres:

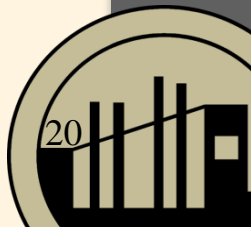


Zmienność stałej równowagi K od temperatury ilustruje wykres:



a wartość jej przybliża wielomian:

$$[16] \quad K(t) = 0,0117t^2 - 0,01951t + 4,5175 \quad [1]$$



Tak więc zależność dana równaniem [9]

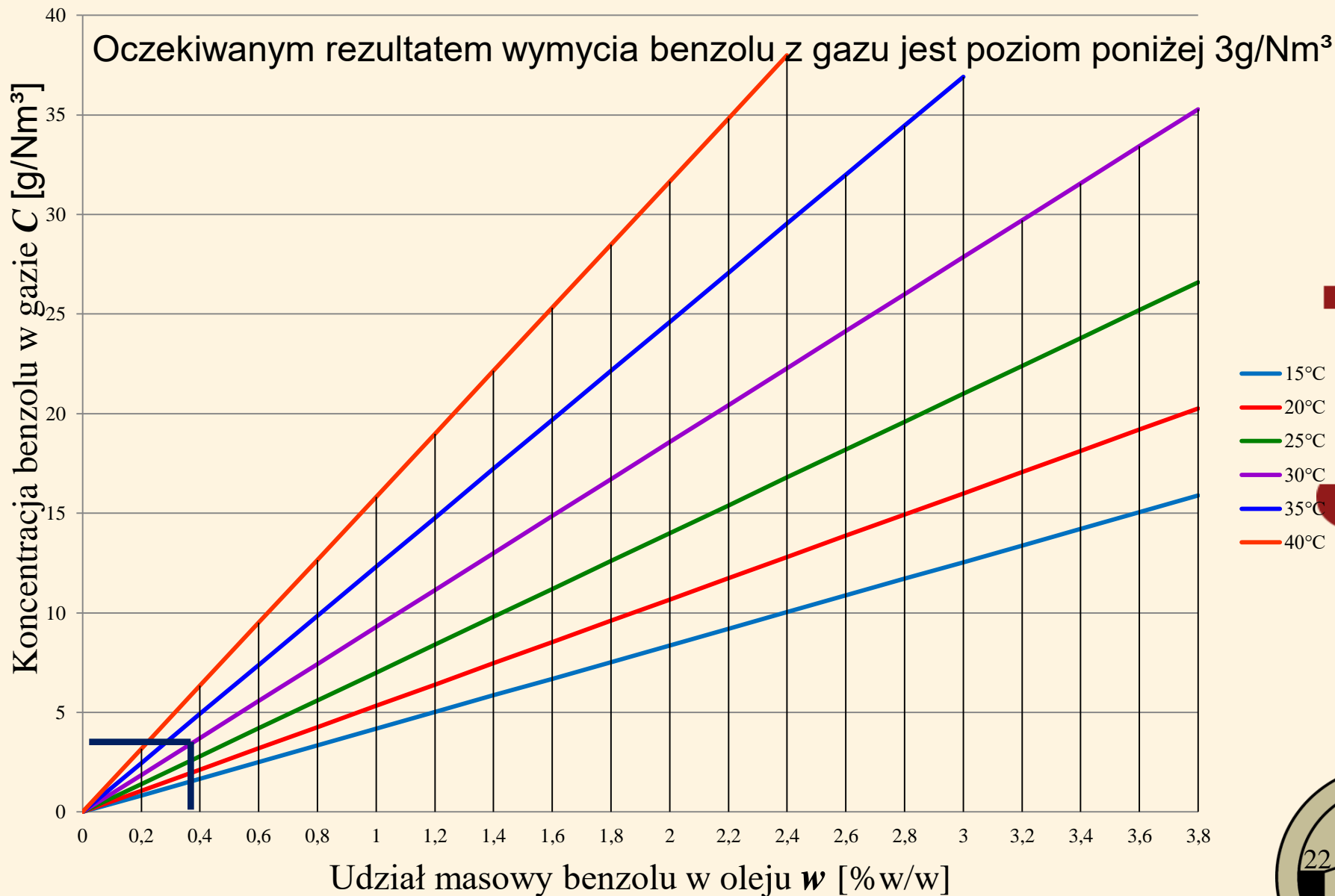
$$[9] \quad C = K(t) * w \quad [\text{g/Nm}^3]$$

dla dowolnej temperatury z zakresu 15÷40°C przyjmuje postać:

$$[17] \quad C = (0,0117t^2 - 0,01951t + 4,5175) * w \quad [\text{g/Nm}^3]$$

Pozwala to przewidzieć wymagany stopień odpędzenia oleju płuczkowego dla uzyskania pożądanego wymycia benzolu z gazu lub koncentrację benzolu w gazie koksowniczym w zależności od zawartości benzolu w oleju odpędzonym



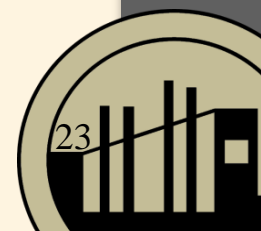




Z równania [17] wynika również, że w celu uzyskania $C_{28} = 3 \text{ g/Nm}^3$ przy temperaturze absorpcji wynoszącej 28°C :

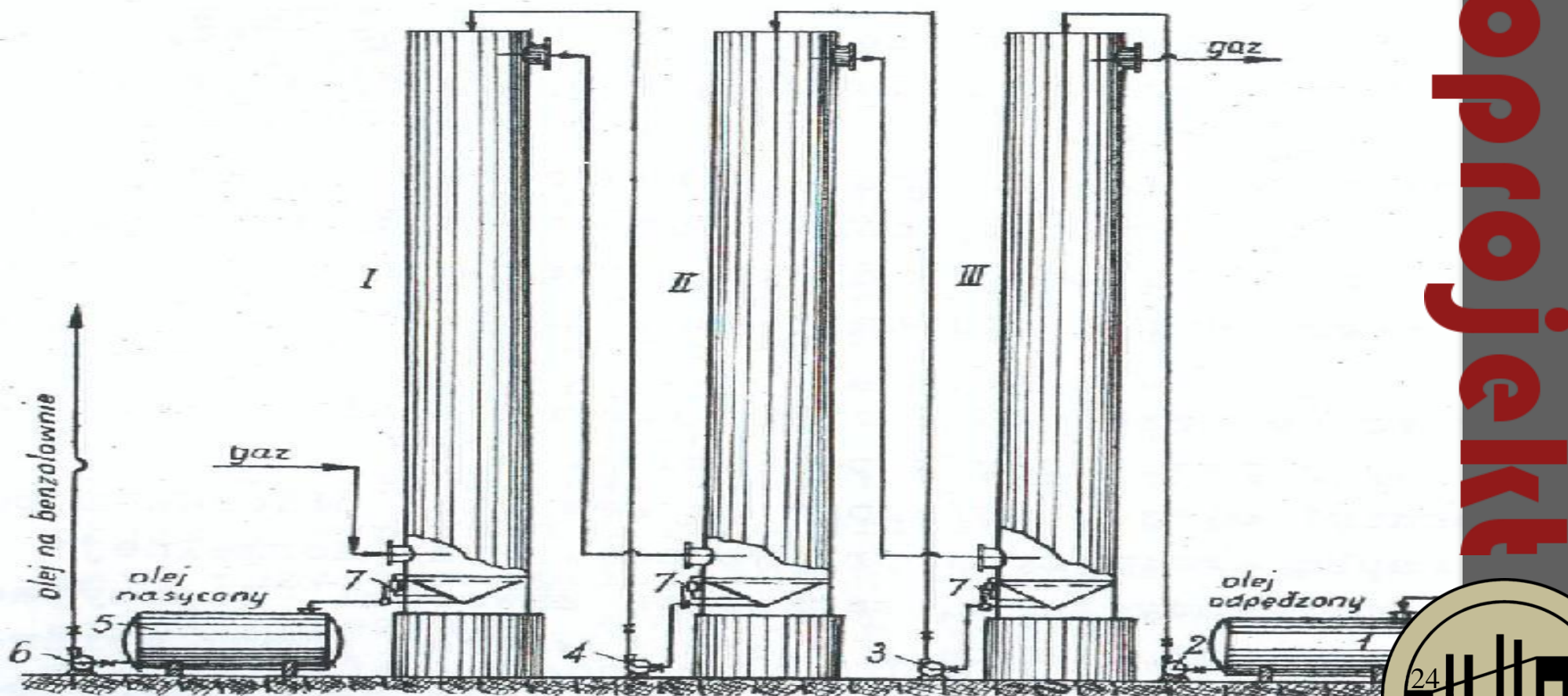
$$w_{28} = 3/K_{28}$$

$$w_{28} = 0,365 \%w/w$$



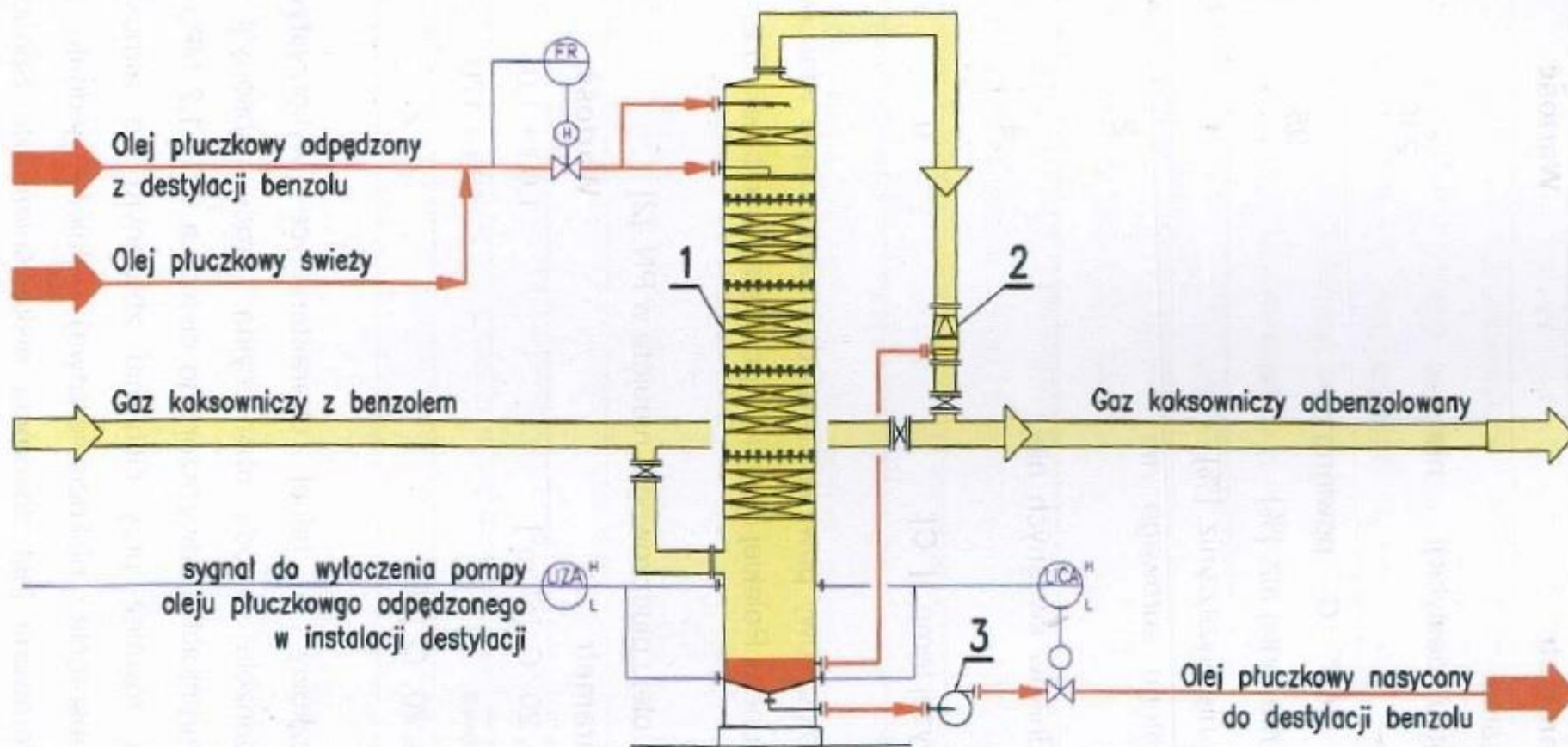
Instalacje do absorpcji benzolu z gazu

Dla stosowanych w latach 70-tych XX wieku absorberów przytoczona zależność wydawała się zadawalająca, gdyż rzeczywiste wymycie benzolu z gazu koksowniczego nie przekraczało $3\div 5 \text{ g/Nm}^3$ przy uzyskiwaniu odpędu benzolu z oleju płuczkowego do poziomu $0,3\div 0,5\% \text{ w/w}$.



Schemat ideowy absorpcji benzolu w trzech płuczkach cyrkulacyjnych

Instalacje do absorpcji benzolu z gazu



W ostatnich latach B.P. Koksoprojekt zaprojektował uruchomił instalacje do absorpcji benzolu z gazu koksowniczego z wykorzystaniem jednostopniowej płuczki z wypełnieniem strukturalnym typu Koksoprojekt 1 generacji:

Instalacje do absorpcji benzolu z gazu

- US Still
- OKK KJŠ
- WZK VICTORIA S.A.
- JSW KOKS Koksownia Przyjaźń
- JSW KOKS Koksownia Radlin
- ArcelorMittal Koksownia Seremange

Košice
 Ostrava
 Wałbrzych
 Dąbrowa Górnicza
 Radlin
 Thionville

Słowacja
 Czechy
 Polska
 Polska
 Polska
 Francja

Koksoprojekt



Rezultaty absorpcji benzolu

Rzeczywiste rezultaty wmywania benzolu z gazu koksowniczego na tych instalacjach osiągają poziom **1 g/Nm³** - przy temperaturze absorpcji ca 28°C.

Z przytaczanego wykresu równowag i równania [17] wynika, że w temperaturze absorpcji 28°C, dla osiągnięcia odbenzolowania gazu koksowniczego do poziomu

$$C = 1 \quad \text{g/Nm}^3$$

równowagowy udział **benzolu** w oleju odpędzonym powinien wynosić

$$w \leq 0,12 \quad \%w/w,$$

gdy tymczasem taki stopień odbenzolowania gazu koksowniczego uzyskuje się przy znacznie wyższym udziale masowym benzolu w oleju odpędzonym .



Rezultaty absorpcji benzolu

Koksoprojekt

Rzeczywiste wyniki odbenzolowania gazu w VZK VICTORIA potwierdzają ten trend.

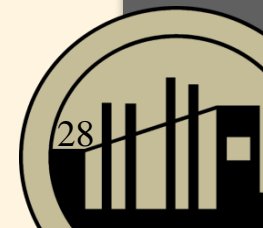
DATA	04.01.2017	11.01.2017	07.06.2017	21.06.2017	28.06.2017	12.07.2017	19.07.2017	26.07.2017	Średnia
t [°C]	28	28	28	28	28	28	28	28	28
w [% w/w]	0,600	0,760	0,560	0,360	0,460	0,720	0,320	0,460	0,530
C [g/Nm ³]	1,667	1,647	1,870	1,304	1,309	1,694	1,839	1,343	1,584
C_R [g/Nm ³]	4,937	6,253	4,607	2,962	3,785	5,924	2,633	3,785	4,361

t [°C] temperatura

w [% w/w] udział masowym benzolu w oleju płuczkowym

C [g/Nm³] mierzona koncentracja benzolu w gazie koksowniczym

C_R [g/Nm³] równowagowa koncentracja benzolu w gazie koksowniczym

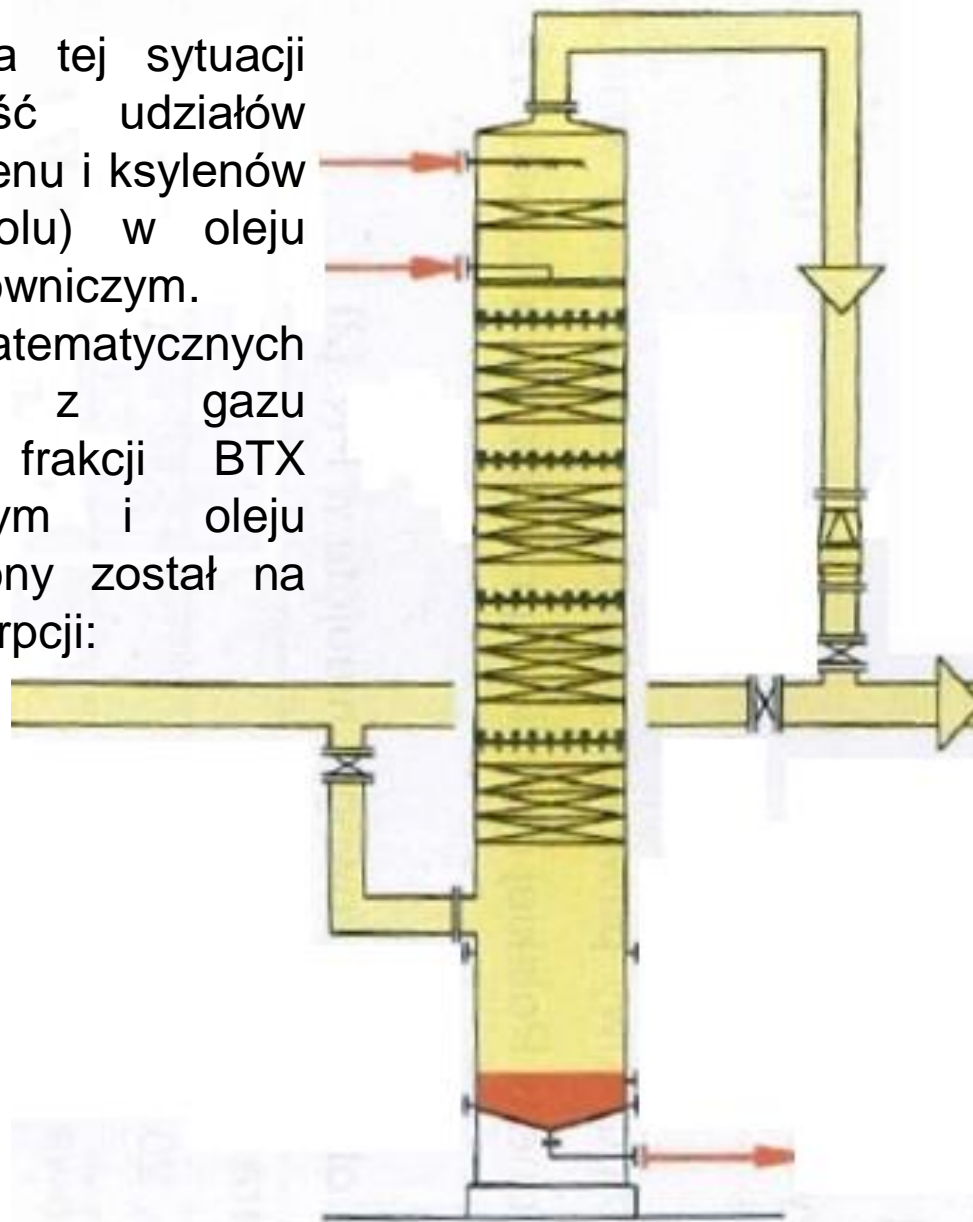




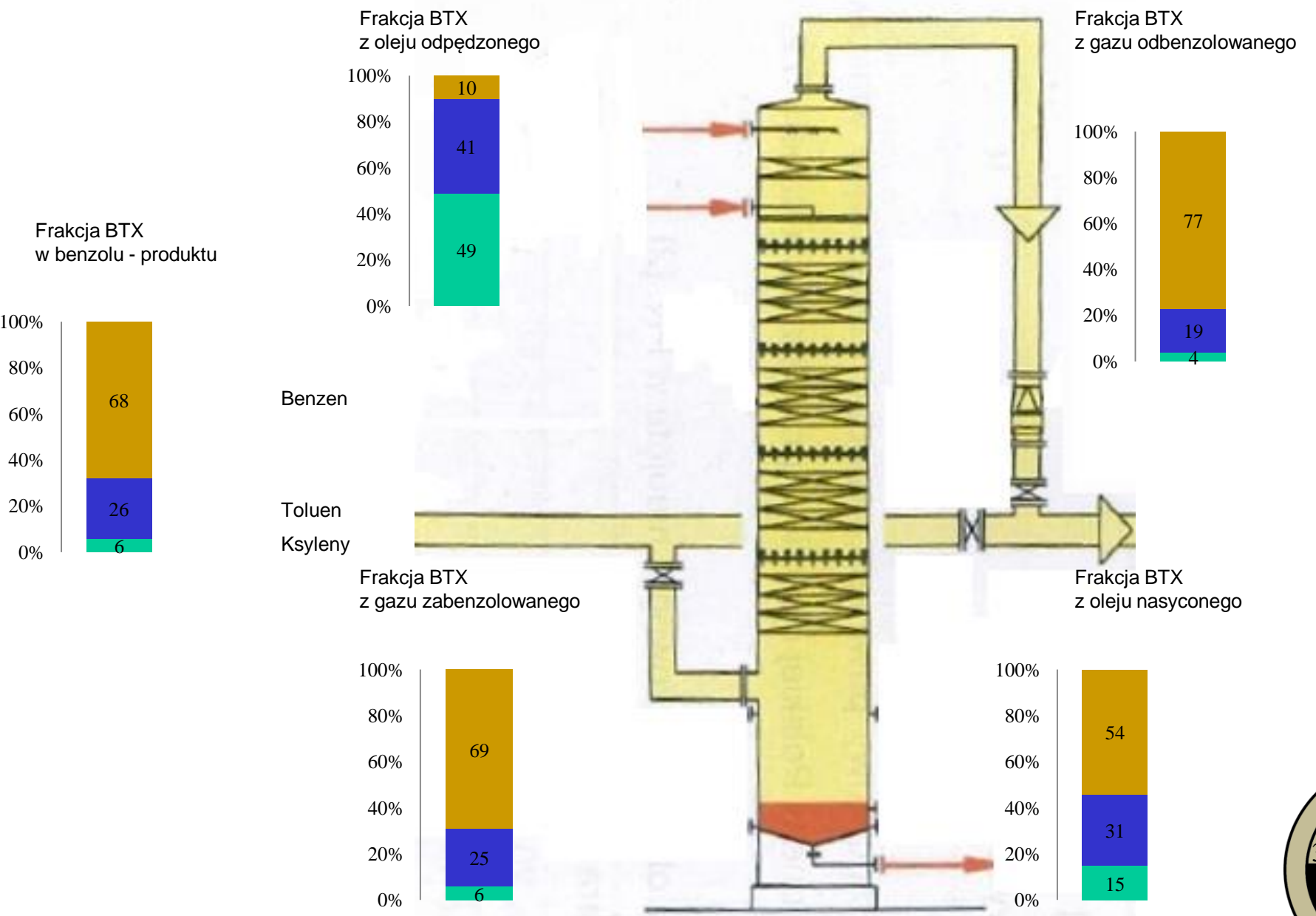
Skład frakcji BTX – model matematyczny

Kluczem do rozwiązania tej sytuacji może być zmienność udziałów masowych benzenu, toluenu i ksylenów we frakcji BTX (benzolu) w oleju płuczkowym i gazie koksowniczym.

Wg jednego z modeli matematycznych absorpcji benzolu z gazu koksowniczego skład frakcji BTX w gazie koksowniczym i oleju płuczkowym przedstawiony został na schemacie instalacji absorpcji:



Skład frakcji BTX – model matematyczny

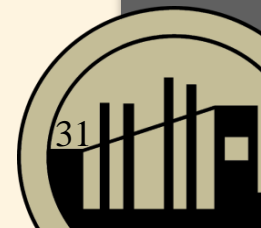


Skład frakcji BTX – rezultaty

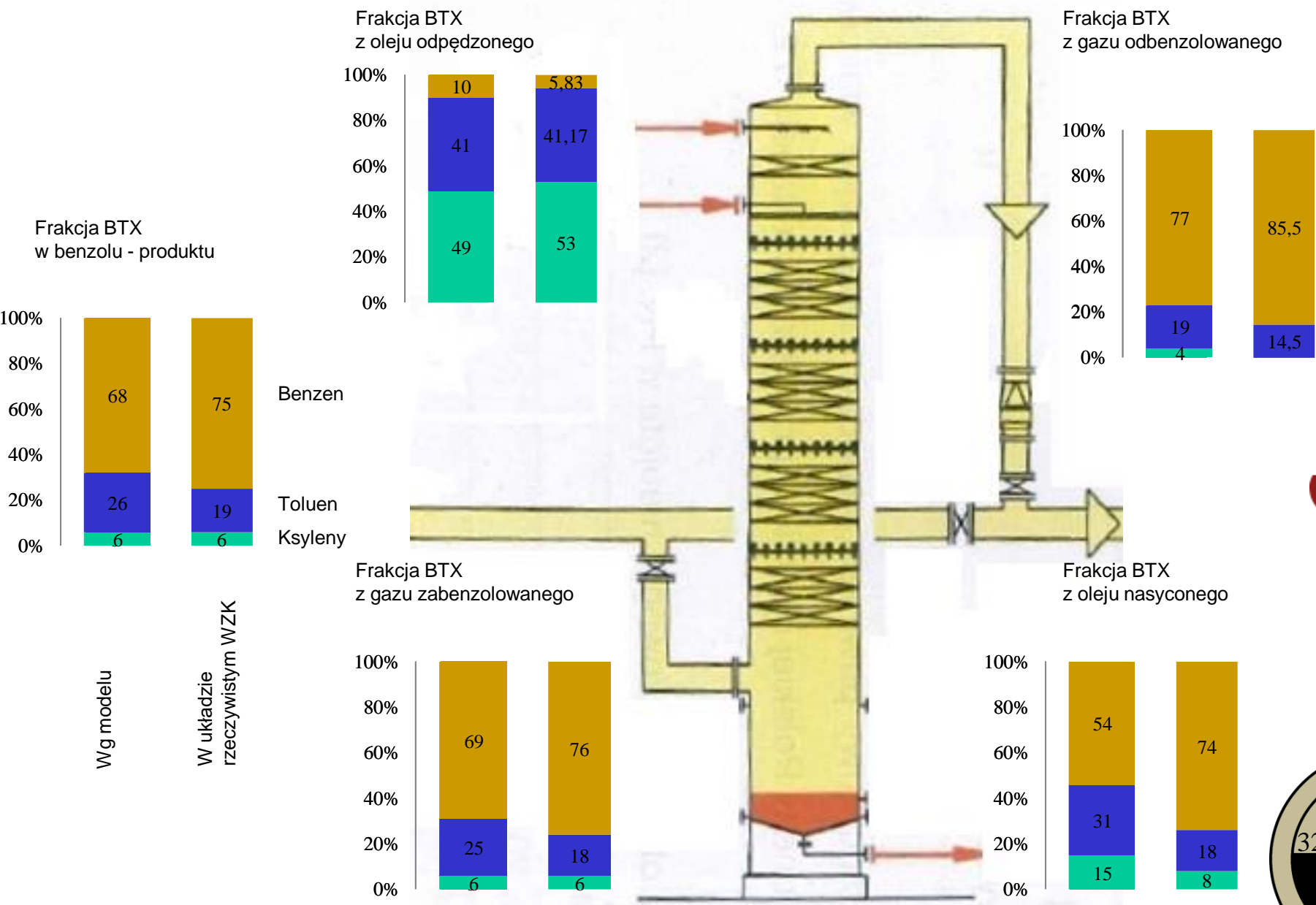
W praktyce w procesie absorpcji ksyleny wymywane są z gazu koksowniczego praktycznie w 100%. Pozostałość węglowodorów benzolowych stanowi mocno wzbogacony benzen.

Analiza gazu koksowniczego odbenzolowanego z koksowni WZK VICTORIA S.A. prowadzona na potrzeby określania wartości opałowej wykazuje stosunek molowy benzenu do toluenu na poziomie 7:1, w przeliczeniu na stosunek masowy daje 5,9:1 co odpowiada $y_{Bg} = 85,5\%$ w/w udziału benzenu we frakcji BTX zawartej w gazie odbenzolowanym i co w konsekwencji wskazuje na głębsze wymycie pochodnych alkilowych benzenu niż wynikałoby to z przytoczonego modelu teoretycznego.

Średnie mierzone zawartości benzenu we frakcji benzolowej otrzymanej z oleju odpędzonego wynoszą $x_{Bo} = 5,83$ % w/w
Potwierdza to słuszny kierunek wyliczeń modelowych określających znacznie większe powinowactwo pochodnych metylowych benzenu [toluen $C_6H_5CH_2$ i ksyleny $C_6H_5(CH_2)_2$] do oleju płuczkowego niż benzenu (C_6H_6).



Skład frakcji BTX – układ rzeczywisty





Przewidywanie parametrów absorpcji benzolu

Jeżeli teraz zestawimy fakt, że na szczycie absorbera odbenzolowany gaz koksowniczy z pozostałością wzmocnionego benzenu styka się z olejem płuczkowym, w którym Frakcja BTX posiada znacznie obniżony udział masowy benzenu wzór [9] opisujący równowagę absorpcji benzolu powinien zostać zmodyfikowany tak aby uwzględnić faktyczną siłę napędową absorpcji wynikającą właśnie ze zmiennego składu frakcji BTX.

Uzyskano to wprowadzając współczynnik zmiany składu frakcji BTX K_B definiowany jako:

$$[18] \quad K_B = (x_B/x_{B0}) * (y_{Bg}/y_{B0}) \quad [1]$$

x_B oznacza udział masowy benzenu we frakcji BTX benzolu,
 x_{B0} oznacza udział masowy benzenu we frakcji BTX zawartej w oleju benzolu,
 y_B oznacza udział masowy benzenu we frakcji BTX nasyconych par benzolu,
 y_{Bg} oznacza udział masowy benzenu we frakcji BTX zawartej w gazie
 x_B / x_{B0} oznacza stopień osłabienia w benzen zawartej w oleju frakcji BTX,
 y_{Bg} / y_B stopień wzmocnienia w benzen zawartej w gazie koksowniczym frakcji BTX

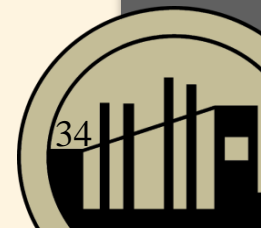




Przewidywanie parametrów absorpcji benzolu

Tak więc do określenia stopnia odbenzolowania gazu koksowniczego w danej temperaturze absorpcji w oparciu o równanie [9] i uwzględnieniu [10] można zapisać:

$$[19] \quad C(t) = [K(t) / K_B] * w \quad [g/Nm^3]$$





Przewidywanie parametrów absorpcji benzenu

Dla udziałów masowych uwzględnionych model matematyczny wartość współczynnika $K_B = 7,6$. Natomiast dla wartości rzeczywistych udziałów masowych benzenu w VZK VICTORIA $K_B > 14$

Temperatura absorpcji 28°C.

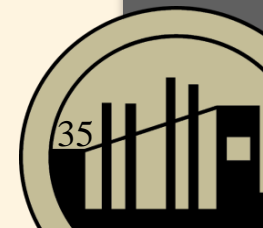
w [% w/w]	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
C [g/Nm ³] [Wzór 17]	2,06	2,47	2,88	3,29	3,70	4,11
C [g/Nm ³] [Wzór 19] model matematyczny	0,27	0,32	0,38	0,43	0,49	0,54
C [g/Nm ³] [Wzór 19] pomiary	0,15	0,18	0,21	0,24	0,26	0,29

Temperatura absorpcji 29°C.

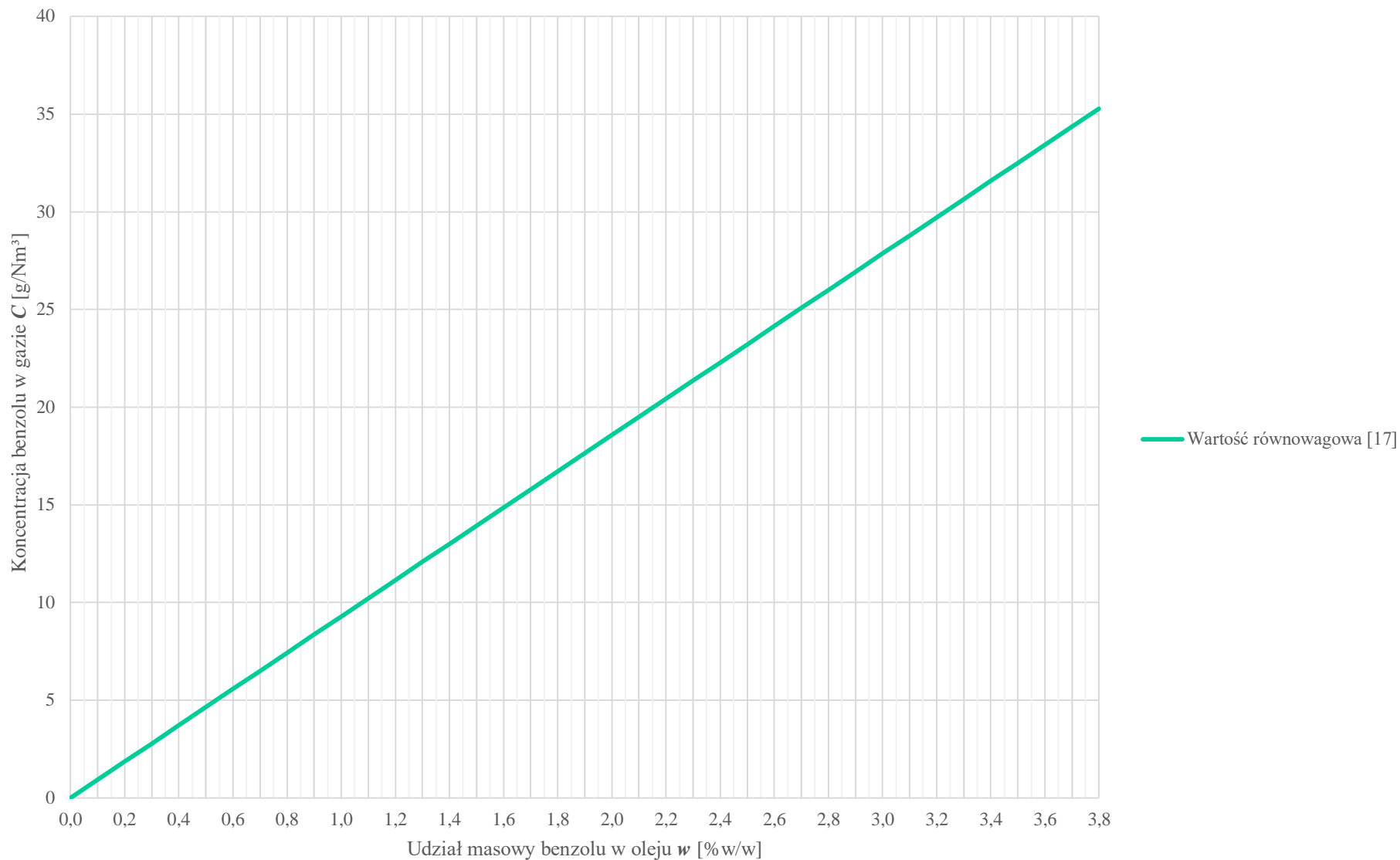
w [% w/w]	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
C [g/Nm ³] [Wzór 17]	2,17	2,61	3,04	3,48	3,91	4,35
C [g/Nm ³] [Wzór 19] model matematyczny	0,29	0,34	0,40	0,46	0,52	0,57
C [g/Nm ³] [Wzór 19] pomiary	0,16	0,19	0,22	0,25	0,28	0,31

Temperatura absorpcji 30°C.

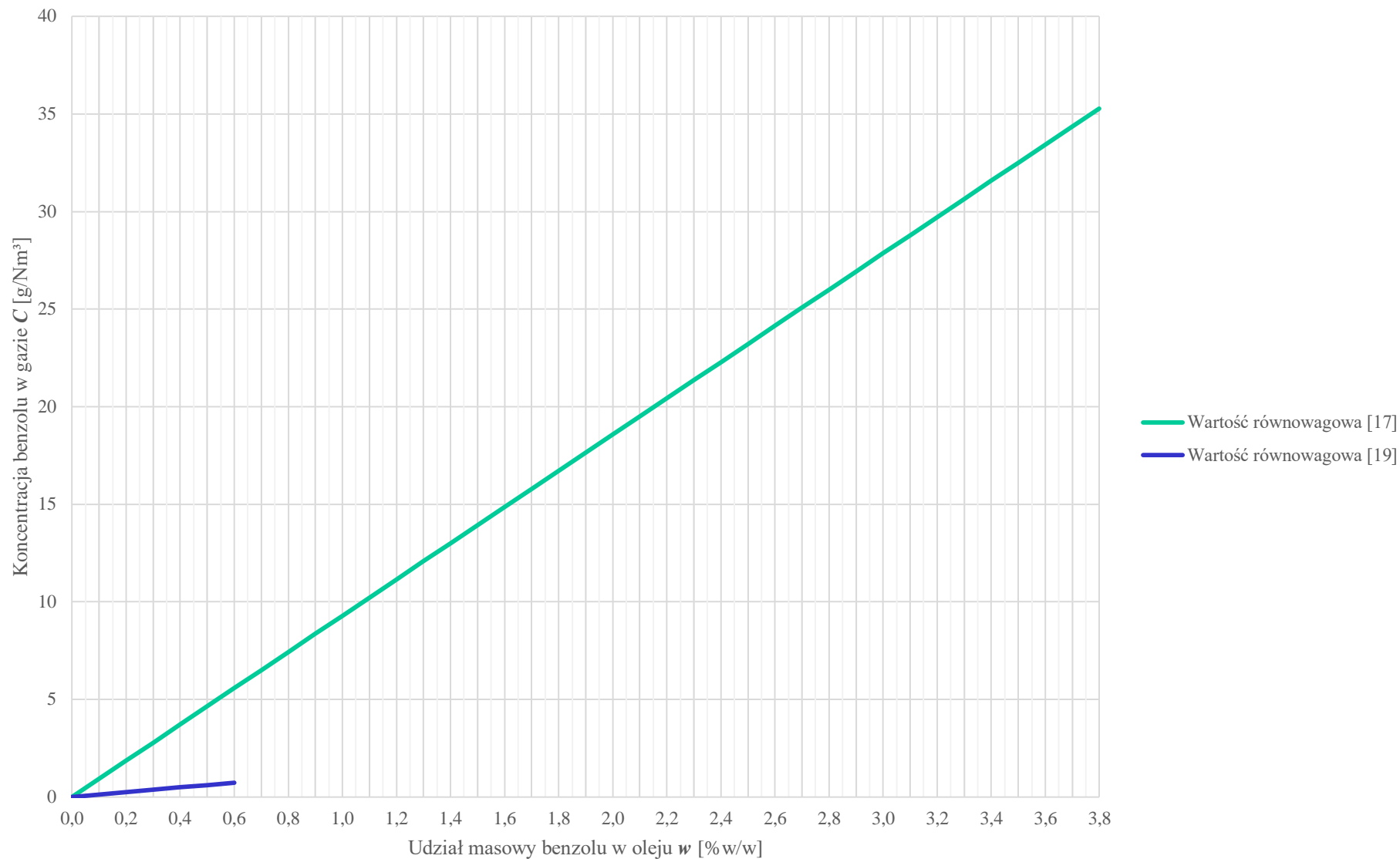
w [% w/w]	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
C [g/Nm ³] [Wzór 17]	2,30	2,76	3,22	3,68	4,14	4,60
C [g/Nm ³] [Wzór 19] model matematyczny	0,30	0,36	0,42	0,48	0,54	0,60
C [g/Nm ³] [Wzór 19] pomiary	0,16	0,20	0,23	0,26	0,30	0,33



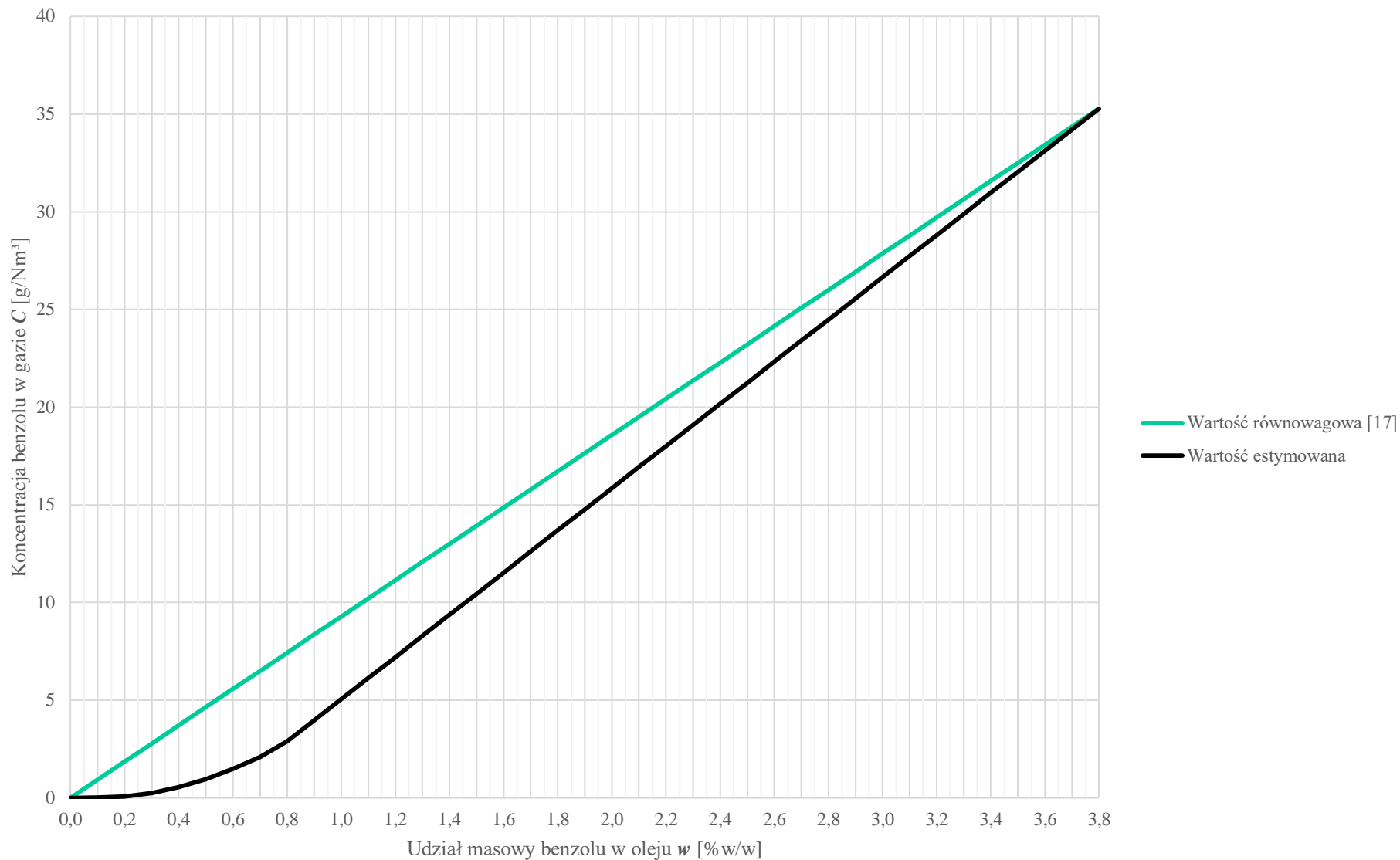
Przybliżone równowagi w absorberze benzolu z gazu koksowniczego
pod niskim ciśnieniem w temperaturze 30°C



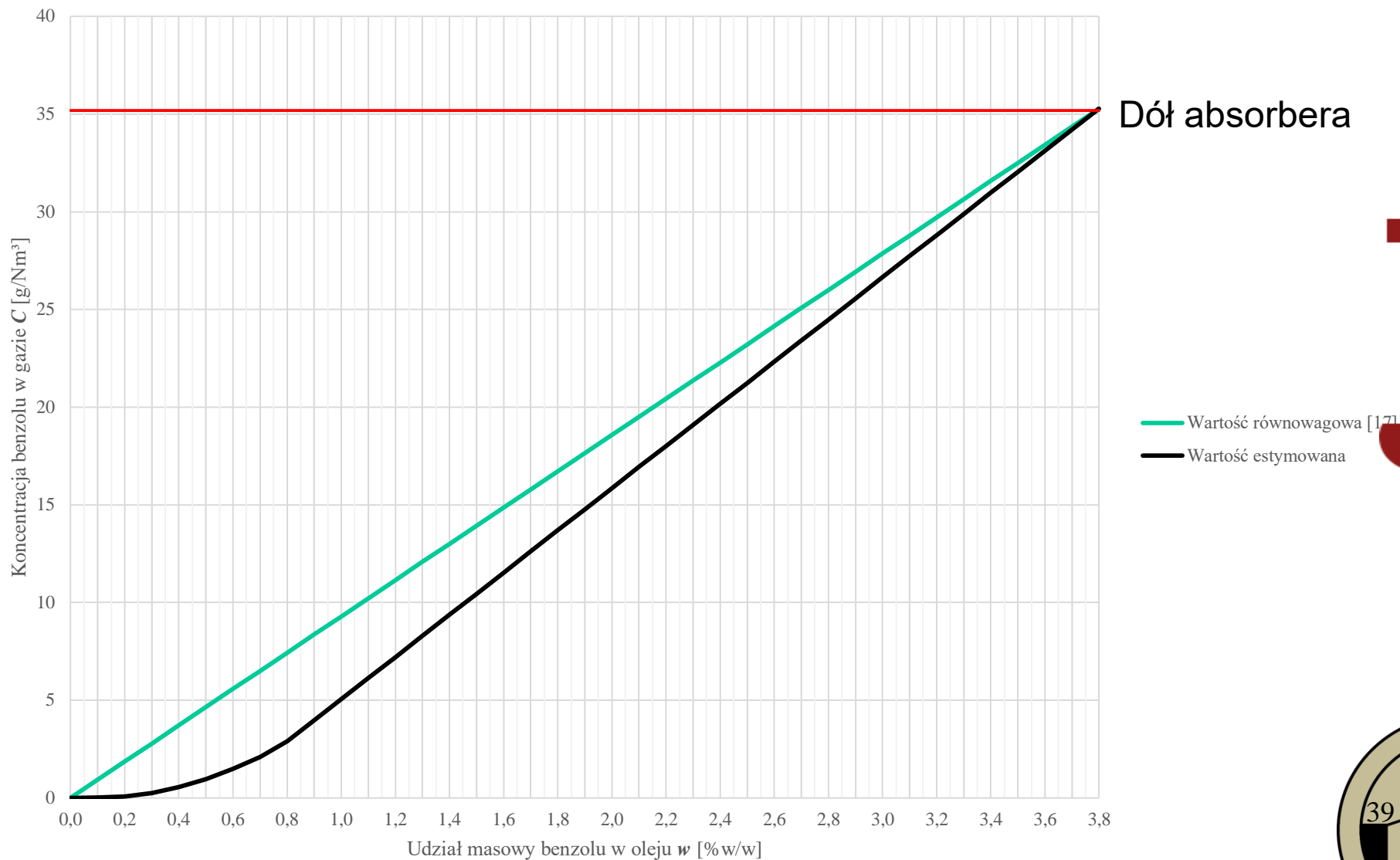
Przybliżone równowagi w absorberze benzolu z gazu koksowniczego
pod niskim ciśnieniem w temperaturze 30°C



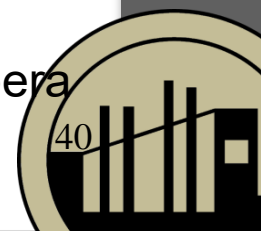
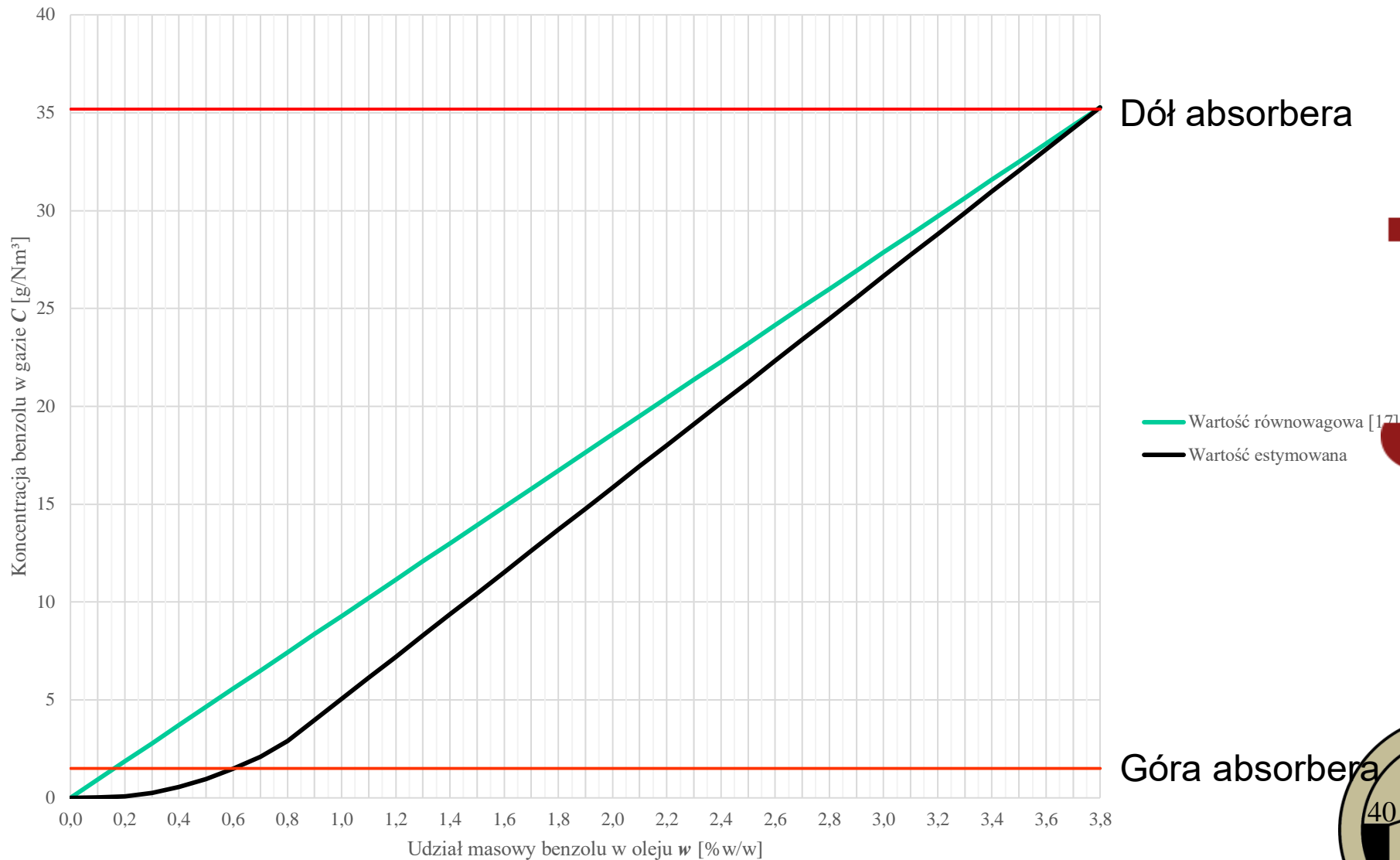
Przybliżone równowagi w absorberze benzolu z gazu koksowniczego
pod niskim ciśnieniem w temperaturze 30°C



Przybliżone równowagi w absorberze benzolu z gazu koksowniczego
 pod niskim ciśnieniem w temperaturze 30°C



Przybliżone równowagi w absorberze benzolu z gazu koksowniczego pod niskim ciśnieniem w temperaturze 30°C



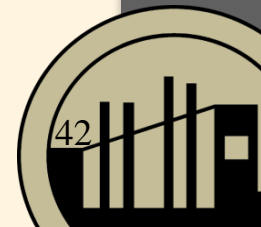
Przybliżone równowagi w absorberze benzolu z gazu koksowniczego pod niskim ciśnieniem w temperaturze 30°C



Możliwe jest głębsze usunięcie benzolu z gazu koksowniczego niż powszechnie przyjęte

Czy przyjęty wskaźnik pozostałości benzolu w oleju odpędzonym jest wystarczający do prawidłowego przewidywania skuteczności absorpcji?

Jak głęboko należy prowadzić proces oddestylowania poszczególnych składników frakcji BTX z oleju dla uzyskania optymalnych ze względów ekonomicznych i ruchowych parametrów pracy instalacji absorpcji i desorpcji benzolu?



*W imieniu autorów dziękuję Państwu za uwagę
i zachęcam do dalszych analiz i poszukiwań*