

Seznam symbolů

A_1	— plocha vnitřní stěny trubky reaktoru s výplní nebo plocha vnitřní stěny vnější trubky dvoutrubkového reaktoru [m ²]	Q_{12}	— tok tepla stěnou trubky [W]
A_2	— plocha výplně nebo plocha vnější stěny vnitřní trubky dvoutrubkového reaktoru [m ²]	Q_{13}	— tok tepla konvekci s plochy A_2 do reakční směsi [W]
A_3	— plocha vnitřní stěny vnitřní trubky dvoutrubkového reaktoru [m ²]	Q_{23}	— tok tepla radiací s plochy A_2 na plochu A_3 [W]
A_4	— plocha vnitřní stěny vnitřní trubky dvoutrubkového reaktoru [m ²]	Q_{24}	— tok tepla konvekci s plochy A_3 do reakční směsi [W]
C	— konstanta	R	— poměr průměrů D_1/D_2
d_0	— tloušťka stěny [m]	T_1	— teplota reakční směsi [K]
d_1	— tloušťka stěny jednoduché trubky [m]	T_2	— teplota plochy A_2 [K]
d_2	— tloušťka stěny vnější trubky dvoutrubkového reaktoru [m]	T_3	— teplota plochy A_3 [K]
D_{ef}	— průměr trubky, která má stejný poměr výměnné plochy k objemu reaktoru s výplní [m]	V	— celkový objem reaktoru [m ³]
D_{ekv}	— průměr trubky, která má stejný poměr třech ploch k objemu jako reaktor s výplní [m]	V_r	— objem reakčního prostoru [m ³]
D_1	— vnitřní průměr jednoduché trubky [m]	V_s	— objem vnitřní trubky dvoutrubkového reaktoru [m ³]
D_2	— vnější průměr trubky s výplní nebo vnější průměr vnější trubky dvoutrubkového reaktoru [m]	w_1	— rychlost toku reakční směsi vnějším prostorem dvoutrubkového reaktoru [m s ⁻¹]
D_3	— průměr výplně nebo vnější průměr vnitřní trubky dvoutrubkového reaktoru [m]	w_2	— rychlost toku reakční směsi vnitřním prostorem dvoutrubkového reaktoru [m s ⁻¹]
D_4	— vnitřní průměr vnitřní trubky dvoutrubkového reaktoru [m]	α_2	— efektivní koeficient přestupu tepla s plochy A_2 do reakční směsi zahrnující přestup tepla sdíláním přes plochu A_3 [W m ⁻² K ⁻¹]
L_d	— přípustná délka dvoutrubkového reaktoru [m]	α_{2d}	— koeficient přestupu tepla radiací [W m ⁻² K ⁻¹]
L_1	— přípustná délka jednoduché trubky [m]	α_1	— koeficient přestupu tepla konvekci ze stěny do reakční směsi v jednoduché trubce [W m ⁻² K ⁻¹]
L_2	— přípustná délka reaktoru s výplní [m]	α_v	— koeficient přestupu tepla konvekci ze stěny do reakční směsi v reaktoru s výplní [W m ⁻² K ⁻¹]
ΔP_d	— tlaková stráta v dvoutrubkovém reaktoru [Pa]	α_{2d}	— koeficient přestupu tepla konvekci s plochy A_2 do reakční směsi [W m ⁻² K ⁻¹]
ΔP_1	— tlaková stráta v jednoduché trubce [Pa]	α_{3d}	— koeficient přestupu tepla konvekci ve vnitřním prostoru dvoutrubkového reaktoru [W m ⁻² K ⁻¹]
ΔP_2	— tlaková stráta v reaktoru s výplní [Pa]	λ_2	— tepelná vodivost materiálu, z něhož je zhotoven reaktor [W m ⁻¹ K ⁻¹]
q_{23}	— intenzita toku tepla s plochy A_2 na plochu A_3 vztažená na jednotku plochy A_2 [Wm ⁻²]	ϵ	— emisivita stálajícího povrchu

Literatura

1. Vašíček E., Veselý P.: Chem. prům. 33, 346 (1983).

Optimalizace provozu odparky směsi olefinických uhlovodíků

Jan Bartoň, Miloslav Hošťálek,

Chemopetrol, k. ú. o. Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem,

Jaroslav Janura,

Vysoká škola chemickotechnologická, Praha

66.048.541

547.315.1

661.715.3

Redakci došlo 17. 6. 1983

V článku je uveden rozbor činnosti odparky olefinických uhlovodíků ve výrobní 1,3-butadienu, jejíž teplosměnné plochy jsou na vnitřní straně trubek zanášeny polymerními usazeninami. Snížení koeficientu prostupu tepla se kompenzuje zvýšením teplotním gradientem na teplosměnných plochách výměníků. Tím stoupají náklady na odpaření olefinických uhlovodíků. V práci je navržena účelová nákladová funkce, která obsahuje náklady na čišťení výměníku N_{ch} , náklady na dodatečnou potřebu topné páry N_t a náklady na zvýšené množství chladicí vody N_{ch} u jiných aparátů ve výrobní v důsledku zanášení odparky. Pro dané ceny topné páry C_1 a chladicí vody C_2 a danou cenu čišťení je ukázáno, že zkrácením doby mezi záměnou zanečeného výměníku za vyčištěnou, studenou zálohu na polovinu lze snížit dodatečné náklady na topnou páru asi na polovinu a na chladicí vodu asi o třetinu.

Úvod

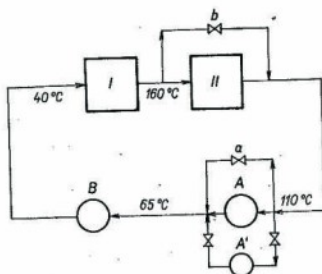
V podmínkách intenzifikace chemického průmyslu, která spočívá mimo jiné i v lepšímu využívání energií, je nutné zabývat se možnými energetickými úsporami, které může přinést lepší údržba teplosměnných ploch výměníků tepla. Do praxe začínají pronikat netradiční způsoby¹⁻³ čišťení teplosměnných ploch, které snižují pracnost, jsou rychlejší a mají lepší výsledky. Konstantní tepelný výkon výměníku při zhoršujících

se podmínkách pro prostup tepla (růst tepelného odporu vlivem zanášení) lze zachovat v případě úměrného zvýšení hnačí síly prostupu tepla — teplotního gradientu. To se v praxi řeší zvýšením vstupní teploty topného média, resp. snížením teploty u chladícího média, nebo zvýšením průtoku média. Se zvyšováním teplotního gradientu ve výměníku, v němž dochází ke tvorbě inkrustací chemickou reakcí, roste obvykle rychlost zanášení teplosměnných ploch. Důsledkem toho je akcelerace růstu nákladů na činnost výměníku.

Studovali jsme vliv zanášení teplosměnných ploch vařáku odparky olejnických uhlovodíků na ekonomiku využití tepla ve výrobní 1,3-butadienu.

Rozbor problému

Při výrobě 1,3-butadienu ze směsi nasycených a nenasyčených uhlovodíků C_4 se používá extraktivní destilace s relativně málo tékavým rozpouštědlem. Rozpouštědlo se v procesu extraktivní destilace zahřeje na teplotu 160°C a k jeho ohřevu se spotřebuje značné množství topné páry. Teplota, které bylo rozpouštědlo dodáno topnou párou, je z větší části (asi 85 %) rekuperováno systémem výměníků tepla (obr. 1). Jako poslední člen systému rekuperace tepla je zařazen vařák odparky směsi nasycených a nenasyčených uhlovodíků C_4 (A). Do tohoto vařáku přichází rozpouštědlo o teplotě 110°C , vystupuje z něj o teplotě 60°C . Po smíšení rozpouštědla prošlého výměníkem (A) s rozpouštědlem, které prošlo obchatem (a) výměníku (A), činí teplota rozpouštědla 65°C . Rozpouštědlo o této teplotě je vedeno do vodního chladiče (B), v němž se ochladí na teplotu 40°C a s touto teplotou je opětovně technologicky využíváno.



Obr. 1. Schéma cirkulace rozpouštědla ve výrobní I - extraktivní destilace; II - výměníky tepla; A, A' - vařák odparky olejnické směsi; B - chladič

Teplosměnná plocha vařáku (A) je ze strany vroucí olejnické směsi zanášena polymerními usadami, které zhoršují průstup tepla ve výměníku. To ve svých důsledcích znamená, že je nutné uzavírat obchvat (a) a zvyšovat tak průtok rozpouštědla vařákem (A). Jestliže již zvýšení průtoku rozpouštědla výměníkem (A) nestačí, je nutné snížovat tepelný výkon na předřazených výměnících tepla, a tak zvyšovat vstupní teplotu rozpouštědla nad výchozích 110°C . Snížení výkonu zmíněných výměníků tepla je zabezpečováno pootevřením obchvatu na straně topného média (b) a toto snížení musí být ihned kompenzováno zvýšeným výkonem doplňujících zdrojů tepla (nízkotlaká pára) v této části výroby.

Těmito zásahy se teplota rozpouštědla přicházejícího do chladiče (B) zvyšuje ze původní hodnoty 65°C až na teplotu vyšší než 95°C a teplo obsažené v rozpouštědle je neefektivně odváděno do chladičí vody, jejíž průtok je nutné rovněž zvyšovat.

Cílem předložené práce bylo nalézt optimální dobu výměny zanešeného vařáku (A) za jeho studenou zálohu (A') tak, aby součet nákladů na čištění výměníku a nákladů na kompenzaci ekonomicky nevyužitého tepla (vznikající tím, že do chladiče (B) vstupuje rozpouštědlo o teplotě vyšší než 65°C) a zvýšených nákladů na odvod nevyužitého tepla chladičí vodou byl minimální.

Teoretická část

Účelová nákladová funkce celkových denních nákladů N spojených s provozem (zanášením) vařáku (A) má tvar

$$N = N_g + N_t + N_{ch} \quad (1)$$

kde N — celkové náklady (Kčs den⁻¹), N_g — náklady na čištění, N_t — náklady na nevyužitě teplo, N_{ch} — náklady na zvýšenou dodávku chladičí vody.

Hledáme dobu t od počátku provozu vařáku (A), v níž účelová nákladová funkce dosahuje minimální hodnoty.

Náklady na čištění

Zanešená trubkovnice vařáku je čistěna tak, že po odstavení výměníku se do jeho pláště zavede středotlaká pára a polymer je z trubek částečně odtaven. Trubkovnice je potom vyjmuta z pozice a pára je zavedena do trubkového prostoru. Působením tepla dojde za přítomnosti vzduchu k zesíťování elastického polymeru na křehkou hmotu, která je z trubek odstranována tlakovou vodou a mechanickým působením. Celá operace je relativně velmi pracná a zdlouhavá. Náklady na čištění trubkovnice výměníku byly odhadnuty na 46 000 Kčs, z toho činí 16 000 Kčs náklady na vlastní čištění tlakovou vodou, 30 000 Kčs představují náklady na použitou středotlakou páru.

Denní náklady na čištění výměníku lze vyjádřit vztahem

$$N_g = 46\,000 \text{ Kčs}/t \quad (2)$$

kde t — počet dní provozování výměníku.

Náklady na nevyužitě teplo rozpouštědla

Z provozních záznamů vyplývá, že souběžně s růstem teploty rozpouštědla před chladičem (B) roste spotřeba nízkotlaké páry v extraktivní destilaci. Nevyužitě teplo lze tedy vyjádřit násobkem ceny 1 GJ nízkotlaké páry (bez uvažování tepelných ztrát). Pro denní náklady na nevyužitě teplo rozpouštědla proto platí

$$N_t = \left(\sum_{i=1}^t (T_1 - 65) \cdot c_p \cdot M_i \cdot C_i \cdot 10^{-6} \right) t \quad (3)$$

kde T_1 — střední teplota rozpouštědla na vstupu do chladiče (B) v i -tý den [$^\circ\text{C}$]

c_p — střední tepelná kapacita rozpouštědla [$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]

M_i — průtok rozpouštědla v i -tý den [kg den^{-1}]

C_i — cena 1 GJ nízkotlaké páry [Kčs]

t — počet dní provozování výměníku (A)

Z rovnice (3) plyne, že za nevyužitě teplo pokládáme pouze to teplo rozpouštědla dané rozdílem mezi teplotou rozpouštědla před chladičem (B) v i -tý den

a teplotou rozpouštědla na počátku provozování výměníku (A), která činí 65 °C.

Náklady na zvýšenou dodávku chladicí vody

Ve výrobní není sledován průtok chladicí vody jednotlivými chladicími aparáty. Pro výpočet průtoku chladicí vody chladičem (B) jsme použili jednoduchý model, který předpokládá, že součinitel prostupu tepla ve výměníku zůstává konstantní pro různé průtoky médií, mezi nimiž dochází k výměně tepla. Pro konstantní plochu výměníku platí

$$k \cdot F = \dot{Q}/(\Delta t)_{\ln} = \dot{Q}'/(\Delta t)_{\ln}^0 \quad (4)$$

kde k — součinitel prostupu tepla [W K⁻¹ m⁻²]
 F — teplosměnná plocha [m²]
 \dot{Q} — tepelný výkon výměníku [W]
 $(\Delta t)_{\ln}$ — logaritmický středovaný teplotní spád výměníku [K]

Horním indexem ⁰ značíme projektované hodnoty.

Zde je ovšem na místě připomenout, že model vyjádřený rovnicí (4) přisuzuje danému výměníku poněkud méně příznivé vlastnosti než vyplývá z exaktního přístupu řešení sdílení tepla. Zvyšováním průtoku chladicího média (růst Reynoldsova kritéria) se totiž zároveň zvyšuje součinitel prostupu tepla k .

Uvažujme pro jednodušnost pro výpočet $(\Delta t)_{\ln}$ vztah platný pro protiproudý výměník

$$(\Delta t)_{\ln} = (\Delta t_1 - \Delta t_2) / (\ln \Delta t_1 - \ln \Delta t_2) \quad (5)$$

kde Δt_1 a Δt_2 jsou rozdily teplot médií na konech výměníku. Pro tepelný výkon \dot{Q}_1 chladiče (B) v i -tý den platí

$$\dot{Q}_1 = \dot{m}_i \cdot c_p \cdot (T_1 - 40) \quad (6)$$

kde \dot{m}_i — průtok rozpouštědla v i -tý den [kg s⁻¹]
 c_p — střední tepelná kapacita rozpouštědla [kJ kg⁻¹ K⁻¹]
 T_1 — teplota rozpouštědla na vstupu do chladiče v i -tý den [°C].

Pomocí vztahu (4) lze dopočítat $(\Delta t)_{\ln}$, kde za \dot{Q}^0 a $(\Delta t)_{\ln}^0$ jsme dosadili projektované údaje, za \dot{Q} hodnoty vypočtené z (6). Pro danou vstupní teplotu chladicí vody, která je známá, lze z hodnoty $(\Delta t)_{\ln}$ dopočítat výstupní teplotu chladicí vody a průtok vody dopočítat podle vztahu (7)

$$\dot{m}_{v,i} = \dot{Q}_1 / (c_{p,v} \cdot \Delta t_i) \quad (7)$$

kde $\dot{m}_{v,i}$ — průtok chladicí vody v i -tý den [kg s⁻¹]
 $c_{p,v}$ — střední tepelná kapacita vody [kJ kg⁻¹ K⁻¹]
 Δt_i — rozdíl teplot vody na vstupu a výstupu z chladiče (B) [°C]
 \dot{Q}_1 — tepelný výkon chladiče (B) [W]

Teoretickou spotřebu chladicí vody $\dot{m}_{v,i}$ v i -tý den lze spočítat tak, že za \dot{Q}_1 dosadíme

$$\dot{Q}_1 = \dot{m}_i \cdot c_p \cdot (65 - 40) \quad (8)$$

Pro dodatečné náklady na chladicí vodu potom plyne v čase t vztah

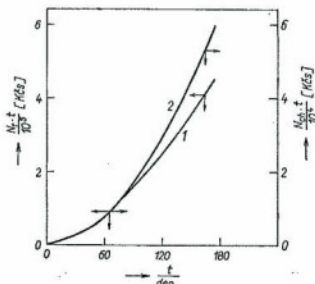
$$N_{ch} = \left(\sum_{i=1}^t (\dot{m}_{v,i} - \dot{m}_{v,i}^0) \cdot 3,6 \cdot 24 \cdot C_2 \right) / t \quad (9)$$

kde C_2 — náklady na 1 t chladicí vody [Kčt].

Výsledky a diskuse

Byly zpracovány provozní záznamy dvou období zanešení teplosměnných ploch vařáku (A). První období činilo 176 provozních dnů, druhé období 136 provozních dnů.

Příklad růstu nákladů na páru a růstu dodatečných nákladů na chladicí vodu pro první období je uveden na obrázku 2. Pro snadnější orientaci jsou na obrázku vyneseny místo denních nákladů N_t a N_{ch} jejich integrované hodnoty, tj. sumy zvýšených nákladů na páru a dodatečných nákladů na chladicí vodu od počátku provozu výměníku (A) do daného dne. Z obrázku je zřejmé, že náklady na páru představují rozhodující položku řádově převyšující dodatečné náklady na chladicí vodu. Obdobný výsledek byl získán i pro druhé období. Z tohoto pohledu se zdá být použitý model pro výpočet průtoku chladicí vody, který nebere v úvahu geometrické uspořádání chladiče (B) ani změnu součinitele prostupu tepla v závislosti na reologii chladicí vody, jako dostatečný.



Obr. 2. Růst nákladů na topnou páru (1) a chladicí vodu (2) v závislosti na čase t

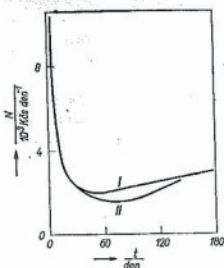
Podle použitého modelu chlazení [vztah (4)] vzrostla spotřeba chladicí vody ke konci pracovního cyklu, kdy teplota rozpouštědla stoupla z 65 na 95 °C, asi pětkrát. To je zřejmě o něco vyšší údaj než odpovídá exaktnímu řešení chladiče, což ovšem nemůže postačným způsobem ovlivnit průběh nákladové funkce (1).

Průběh nákladové funkce definované vztahem (1) pro obě sledovaná období je znázorněna na obrázku 3. Z obrázku je patrné, že nákladové funkce má relativně velmi ploché minimum; pro první období mezi 50. až 60. dnem od počátku provozování vařáku (A) s denním nákladem $N \approx 2000$ Kčs/den, pro druhé období mezi 80. až 90. dnem s denním nákladem $N \approx 1200$ Kčs/den.

Z výše uvedeného vyplývá, že z hlediska optimálního využití energie obsažené v rozpouštědle a nákladů na čištění výměníku by měl být vařák (4) odparky olejnických uhlovodíků C_2 měněn za vyčištěnou studenou zálohu mezi 60. a 80. dnem provozu výměníku. Jestliže vezmeme v úvahu, že v prvním období pro 176. den provozu činí $N \approx 3000$ Kčs/den, zjišťujeme, že celková výše nákladů pro záměnu zanešeného vý-

měníku za vyúčtovanou studenou zálohu dvakrát za rok dosáhne (pro fond pracovní doby 8000 h) hodnoty asi 900 000 Kčs. Při snížení délky provozní periody na 60 dní (tj. do oblasti, v níž se nachází minimum ná-

kladové funkce) dosáhnou roční náklady pro $N = 2000$ Kčs/den hodnoty asi 600 000 Kčs. Aplikací výsledků optimalizační analýzy by se tedy mohly snížit celkové náklady (zejména náklady na topnou páru) takřka o 33 % z množství, které je nutné do výroby dodávat navíc pro zanášení teplosměnných ploch.



Obr. 3. Průběh nákladové funkce N
I - první období; II - druhé období

Závěr

Předložená práce se pokusila demonstrovat na praktickém příkladě dlouhou dobu známé souvislosti mezi zanášením teplosměnných ploch výměníků tepla a zvýšenými náklady na topná, resp. chladičí média. K tomu, aby bylo možné snižovat náklady vznikající zanášením teplosměnných ploch výměníků tepla, je zapotřebí hledat a používat takové metody čištění výměníků, které umožní jejich snadnou aplikaci v praxi, přičemž náklady na čisticí operaci musí být co nejmenší.

Literatura

1. Van Matro J.: Hydrocarbon Process. 56 (7), 115 (1977). — 2. Fraboulet B.: Pet. Tech. 277, 45 (1980). — 3. Callahan J. W., Laningham G. R.: US pat. 3 850 741 (1974); CA 82, 101 134 s.

Vliv olova v surovině na korozi a nauhličení pyrolýzního konstrukčního materiálu

Hanaš Třáma, Milošlav Vyklický,
Státní výzkumný ústav materiálu, Praha,
Emil Hamouz,
Chemické závody ČSSP, Litvínov

620.192.56:660.5-194

Redakce došlo 5. 9. 1983

Znečištění pyrolýzní suroviny malým množstvím olova může ovlivnit korozní stálost vysokolegovaných konstrukčních materiálů. Byl studován vliv PbO při teplotách 800 až 1100 °C u dvou vysokolegovaných materiálů. V oxidační atmosféře při odstraňování grafitického povlaku v trubkách způsobuje PbO silnou korozi, jejíž rozsah je závislý na teplotě. V redukčním prostředí malé množství olova v surovině prakticky neovlivňuje míru nauhličení ani usazování uhlíku.

Úvod

Konstrukční vysokolegované materiály používané pro pyrolýzu dobře odolávají teplotám kolem 1000 °C na vzduchu, tj. v oxidační atmosféře, avšak v redukční atmosféře uhlodioxidů s vysokou aktivitou uhlíku se běžné stěny pyrolýzních trubek nauhličují. To vede ke změně struktury materiálu, ke zvětšení objemu nauhličeného pásma, ke zhoršení mechanických vlastností a konečně k rozrušení trubkového systému. Současně ovšem působí řada dalších vlivů, především namáhání při vysokých teplotách. Vliv nauhličení a jeho podmínky byly podrobně sledovány¹⁻³.

Životnost trub pro pyrolýzu však mohou ovlivňovat i případné nečistoty ve zpracovávané surovině. Z nečistot v surovině byl sledován vliv síry, resp. H₂S⁴) a bylo zjištěno, že síra v surovině snižuje míru nauhličení. U olova se předpokládá, že se při pyrolýze projevuje negativně, ale jeho vliv dosud nebyl objasněn. Olovo se do suroviny může dostat jako nečistota ze zpracovávané rupy, ale i kontaminací přepravních nádob tetramethylolovem a tetraethylolovem současně s jistým množstvím halogenovaných uhlovdíků. Provozně se předpokládají obsahy olova ve vsazované surovině do 50 ppb.

Při pyrolýze se na stěnách trubek usazuje uhlík ve formě tvrdého (grafitického) povlaku, který brání přístupu tepla, a tím vede ke zvyšování teploty trub. Současně se zužuje světlost trub. Dalším nepříznivým působením je nauhličování vnitřního povrchu trub, které zpočátku probíhá velmi rychle. Nauhličování trubek z vnitřní strany je závislé na předcházejících podmínkách výrobního procesu a dodržování postupu při odstraňování usazeného uhlíku. Nauhličování je rovněž závislé na kvalitě povrchu, který musí být co nejhladší (vnitřní povrch se opracovává). Vhodné je slabé povrchové naoxidování před zahájením vsazování uhlodioxidů.