

## Úspora energie při stripování

Jan Bartoň,

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

Luděk Dvořák,

Chemopetrol, k. p. Chemické závody ČSSP, Litvínov

68.048.6  
66.012.37

Redakci došlo 6. 11. 1985

Stripování je rozšířenou operací využívanou v řadě technologií petrochemického průmyslu. V článku jsou uvedeny příklady snížení energetické náročnosti stripovacího procesu v ethylenové jednotce.

## Úvod

Při zpracování minerálních olejů se často v technologiích výroby uplatňuje proces stripování přehřátou vodní párou. Cílem operace bývá např. odstranění rozpouštědla při výrobě parafinů, zvýšení bodu vzplanutí topných olejů, úprava procesní vody znečištěné organickými látkami apod. Kondenzační teplo páry se ve striperu často nevyužívá, proto je jejich provoz energeticky náročný. Úspory energie, které mohou být při stripování dosaženy, dokumentují příklady z ethylenové jednotky.

## Teoretická část

Klasikou rovnici stripování<sup>(1,2)</sup>, z níž lze vypočítat potřebný počet molů vodní páry  $n_w$  k odstranění  $n_A$  molů složky v kapalně fázi s vodou prakticky nemísitelné (benzen, toluen) je vztah

$$n_w/n_A = (p - P_A)/P_A \quad (1)$$

kteří platí jak pro systém s kapalnou vodou, tak pro systém pouze s vodní párou. K tomu, aby byla voda přítomna pouze v parní fázi je nutné, aby stripovací pára byla přehřátá. S rostoucí teplotou se zvyšuje tlak par organické látky, což podle vztahu (1) znamená, že k odstranění  $n_A$  molů organické látky stačí při konstantním celkovém tlaku menší množství vodní páry.

Jestliže je v systému přítomna v kapalně fázi kromě organické látky i voda, parciální tlaky par organické látky i vody jsou stejné jako tlaky par čistých složek a var nastává pro daný tlak při teplotě, při níž součet tlaků par vodní páry a organické látky dosáhne tlaku nad kapalinou.

## Stripování těkavé složky z oleje

Častým případem průmyslové praxe je stripování prakticky netěkavého materiálu (oleje), jehož cílem je odstranění v něm rozpouštědla těkavé složky.

Pro množství páry potřebné k odstranění těkavé složky z netěkavého oleje lze pro rovnovážnou kontinuální destilaci odvodit<sup>(2)</sup> vztah obdobný rovnici (1)

$$n_w/n_F = (p - p_A)/p_A \cdot (x_{A,F} - x_{A,W}) / (1 - x_{A,W}) \quad (2)$$

kde

$$p_A = x_{A,W} \cdot P_A; n_F = n_0 + n_A \quad (2a)$$

Protože skutečná destilace neodpovídá rovnovážnému stupni, koriguje se složení par pomocí účinnosti

$$E = p'_A/p_A \quad (3)$$

Dosaďme-li za  $p_A$  ve vztahu (2) hodnotu skutečné tenze složky  $A$ , získáme

$$n_w/n_F = (p - E p'_A)/(E p'_A) \cdot (x_{A,F} - x_{A,W}) / (1 - x_{A,W}) \quad (4)$$

Jestliže účelem stripování oleje je zvýšit jeho bod vzplanutí, je nutné znát vztah mezi množstvím stripovací páry a bodem vzplanutí oleje. Předpokládejme, že při vzplanutí je nad olejem konstantní parciální tlak par těkavé složky. Pro různé koncentrace těkavé složky v oleji je stejného parciálního tlaku par potřebného pro vzplanutí dosaženo při různých teplotách  $T_v$  (Raoultův zákon)

$$p_{A,v} = (x_{A,W})_1 \cdot P_A(T_{v1}) = (x_{A,W})_2 \cdot P_A(T_{v2}) \quad (5)$$

kde indexy 1 a 2 jsou označeny dvě různé koncentrace těkavé složky v oleji.

Závislost rovnovážného tlaku par čisté těkavé složky na teplotě lze popsat Antoineovou rovnicí

$$P_A = \exp(A - B)/(t + C) \cdot 2,303 \quad (6)$$

Ze vztahu (4) vypočteme molární zlomek těkavé složky v oleji po stripování

$$x_{A,W} = (L - x_{A,F}) / (L - 1) \quad (7)$$

$$L = E p_A n_A n_V (p - E p_A) \quad (8)$$

Dosazením ze (7) do (5) obdržíme

$$P_{A,V} = (L - x_{A,F}) / (L - 1) \cdot P_A(T_V) \quad (9)$$

ož je vztah vhodný pro stanovení vlivu průtoku stripovací páry na bod vzplanutí oleje, jestliže za  $P_A$  dosadíme ze vztahu (6), v němž je  $t = T_V$ .

#### Stripování organické látky z vody

Pokud je organická látka ve vodě prakticky nerozpustná, platí pro stanovení potřebného množství páry na odstranění  $n_A$  molů organické látky vztah (1). Po odstranění nerozpustné organické fáze zůstává malé množství organické látky ve vodě rozpuštěné. V takovém případě již nelze vztah (1) použít. Systém vody s rozpuštěnou organickou látkou v množství řádově desítky ppm se chová neideálně<sup>5)</sup>. Molární zlomek organické látky v páře nad roztokem může být až tisíckrát větší než by odpovídalo ideálnímu chování. Tento jev je pro stripování přiznivý a je rovněž využíván i při analýze plynovou chromatografií (viz dále).

#### Praktické příklady

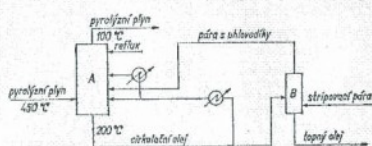
##### Stripování cirkulačního oleje

Cirkulační olej cirkuluje v množství 3000 tun za hodinu v tzv. teplém dílu ethylenové jednotky (obr. 1) je trofen převážně uhlovodíky s bodem varu nad 200 °C. Z cirkulačního oleje se odvádí malá část (10 až 15 tun hodinově) do striperu, v němž se má dosáhnout zvýšení bodu vzplanutí oleje. Po stripování se olej jako tzv. topný olej spaluje v kotelně ethylenové jednotky. Projektem stanovený poměr nástříkací stripovací páry k odtahu topného oleje ze striperu činí 0,2 kg/kg, přičemž body vzplanutí topného oleje  $T_V$  musí být nad 100 °C. Entalpiickou bilancí bylo zjištěno, že s tímou páry odchází hodinově asi 250 kg organické fáze. Typickým představitelem těkavých uhlovodíků odcházejících s párou jsou alkylnaftaleny.

Data přibližující činnost striperu v průběhu běžného měsíce jsou shrnuta v tabulce I. Dvojnásobnou lineární regresi byla pro bod vzplanutí topného oleje získána závislost

$$T_V = 3,4 + 1,02 T_0 + 1,74r \quad (10)$$

s korelačním koeficientem 0,72.



Obr. 1. Schéma zapojení striperu cirkulačního oleje A - chlazení pyrolyzantního plynu; B - striper

Z tabulky I a rovnice (10) vyplývá, že pro dané variační rozpětí  $r$  a  $T_0$  má průtok páry minimální vliv na  $T_V$ . V tabulce II jsou uvedena data pro výpočet  $P_{A,V}$  podle vztahu (9), jestliže vlastnosti těkavé složky aproximujeme 2-ethylnaftalenem. Vypočtená hodnota  $P_{A,V}$  z dat v tabulce II činí 0,0196 kPa.

V tabulce III je uveden vliv poměru hmotové průtoky páry k oleji na bod vzplanutí vypočtený podle vztahu (9) a pro srovnání jsou uvedeny hodnoty vypočtené ze vztahu (10). Výsledky uvedené v tabulce III ukazují, že malý vliv průtoku stripovací páry na bod vzplanutí  $T_V$  je způsoben nízkou tenzí těkavé složky. Rozdíl mezi vlivem  $r$  na  $T_V$  vypočteným ze vztahu (9) a ze vztahu (10) lze vysvětlit tím, že tenze těkavé složky nad olejem je nižší než předpokládá teoretický vztah (9). Lepší shody by mohlo být dosaženo buď aproximací tenze těkavé složky látkou o vyšším bodu varu než má 2-ethylnaftalen, nebo tím, že reálná vypařovací účinnost je menší než předpokládaná hodnota 0,9.

Vyššího vlivu průtoky páry by bylo možné dosáhnout např. zvýšením teploty nebo snížením tlaku ve striperu. Protože však striper nemá vlastní vafák a tlak ve striperu je dán tlakem v systému (obr. 1),

Tabulka I

Body vzplanutí cirkulačního oleje  $T_0$ , topného oleje  $T_V$  a hmotový poměr průtoky stripovací páry k průtoky topného oleje  $r$

	průměr	variabilní rozpětí
$T_0$	102,5 °C	97—106 °C
$T_V$	108,2 °C	101,7—114 °C
$r$	0,2	0,14—0,34

Tabulka II

Hodnoty parametrů pro výpočet parciálního tlaku par těkavé složky při teplotě vzplanutí oleje

parametr	hodnota	parametr	hodnota
$A^b)$	6,15 045	$n_A$	139 kmol $h^{-1}$
$B^b)$	1 841,32 °C	$T_0$	102,5 °C
$C^b)$	185,28 °C	$P_{A,V}^b)$	15,2 kPa
$E$	0,9	$p$	170,0 kPa
$n_A$	2 kmol $h^{-1}$	$x_{A,F}$	0,047
$n_F$	42 kmol $h^{-1}$		

a) literatura, 4); b) z Antoineovy rovnice pro  $t = 185$  °C (střední teplota ve striperu)

Tabulka III

Vliv poměru průtoky páry k oleji  $r$  na bod vzplanutí oleje  $T_V$  ( $T_0 = 97$  °C)

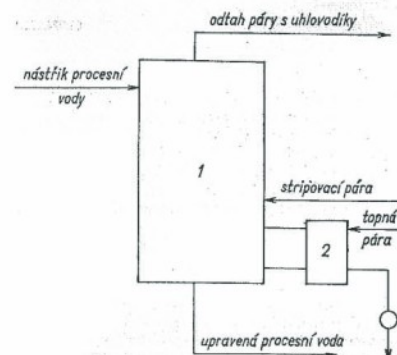
$r$	$T_V$ podle vztahu (9) [°C]	$T_V$ podle vztahu (10) [°C]
0,072	98,2	102,1
0,144	100,4	102,3
0,200	102,5	102,5
0,216	102,9	102,51
0,288	105,4	102,7



je za daných podmínek výhodné provozovat striper s minimálním množstvím páry, umožňujícím dosažení požadované hodnoty  $T_v$ . Provozní praxe ukázala, že je možné bez nebezpečí pracovat s  $r = 0,08$ . Dosažená úspora stripovací páry ročně činí 200 000 Kčs.

#### Stripování procesní vody

Procesní voda je emulzí organických látek ve vodě. Organická fáze obsahuje asi 30 % styrenu. Před použitím procesní vody na výrobu procesní páry se musí koncentrace organických látek snížit. Proto se procesní voda upravuje, přičemž koncovým stupněm úpravy je striper (obr. 2). Do striperu procesní vody se nástřik procesní vody o teplotě 80 °C vede na první patro shora. Striper 1 je opatřen jednak přímým vstupem stripovací páry, jednak vaňákem 2, v němž se topí párou o parametrech shodných se stripovací párou. Upravená procesní voda je čirá kapalina. Podle projektu se má množství odtahu z hlavy kolony pohybovat kolem 6,8 % nástřiku, množství přímé stripovací páry kolem 1 % nástřiku.



Obr. 2. Schéma striperu procesní vody  
1 - striper; 2 - vaňák

Provozní měření bylo zaměřeno na sledování vlivu odtahu par z hlavy kolony na kvalitu upravené procesní vody. Koncentrace uhlovodíků v procesní vodě a upravené procesní vodě byly stanoveny plynovou chromatografií. Upravená procesní voda byla analyzována speciální technikou analýzy paroplyné směsi nad kapalnou fází („Headspace analysis“<sup>12,8</sup>), kterou se zvýšil citlivost analýzy proti přímé analýze kapalné fáze. Výsledky provozního měření jsou shrnuty v tabulce IV. Odtah upravené procesní vody byl regulován a při měření činil 145 tun hodinově, průměrná teplota ve striperu byla 110 °C.

Typickým představitelem uhlovodíků tvořících organickou fázi v procesní vodě je styren. Při průtoku nástřiku procesní vody do striperu 155 tun za hodinu s průměrnou koncentrací 2500 ppm uhlovodíků, se musí striperem odstranit asi 390 kg uhlovodíků hodinově. Jestliže aproximujeme tenzi uhlovodíků tenzí styrenu, potom tato tenze za podmínek ve stri-

Tabulka IV  
Výsledky měření stripovací kolony procesní vody

odtah z hlavy (kg h <sup>-1</sup> )	přímá pára (kg h <sup>-1</sup> )	koncentrace uhlovodíků	
		nástřik (ppm) a)	upravená voda (ppm) a)
12 400b)	1 500	1 100	30
11 700b, c)	1 500	3 000	40
9 800	2 500	1 500	30
7 300	2 500	2 000	40
7 700	2 500	4 200	55
4 900	2 500	3 000	55

a) hodnoty; b) provozní hodnoty; c) projekt

peru činí 35 kPa, tenze vody za podmínek ve striperu činí 140 kPa. Protože celkový tlak ve striperu je právě 140 kPa, nerozpuštěná organická fáze se v něm nevyskytuje. Znamená to, že prakticky ihned po příchodu emulze uhlovodíků v procesní vodě na první patro striperu se zahřátím na asi 103 °C nástřik uvede do varu (při teplotě 103 °C je tenze vody 110 kPa, tenze styrenu 30 kPa). Podle vztahu (1) lze snadno vypočítat, že na odstranění 390 kg uhlovodíků je zapotřebí asi 250 kg páry. Rozpustnost organické fáze ve vodě byla za laboratorní teploty určena na asi 70 ppm. Výsledky provozního experimentu uvedené v tabulce IV lze interpretovat tak, že relativně velmi malé množství páry odtahované z hlavy striperu (asi 300 kg/h) odstraní nerozpuštěnou organickou fázi v kapalině a zbylá pára slouží ke snížení koncentrace již rozpustěné organické fáze ve vodě z koncentrace řádově 100 ppm na 30–50 ppm. Protože množství páry odtahované z hlavy striperu má podle tabulky IV malý vliv na koncentraci uhlovodíků v upravené procesní vodě, je z praktického hlediska výhodné provozovat striper s minimálním množstvím páry odtahované z hlavy striperu. Tímto způsobem lze dosáhnout úspor ve výši až 2 milióny Kčs ročně.

#### Závěr

Při hodnocení účinnosti striperu v průmyslové praxi je výhodné kombinovat výsledky provozních měření s údaji provozních záznamů o účinnosti striperu za delší časové období a s teoretickým rozбором. V reálné provozní situaci lze dosáhnout překvapivých energetických úspor bez investičních nákladů, prakticky okamžitě po vyhodnocení všech údajů. Vzhledem k rozšířenosti stripovacích kolon v chemickém průmyslu jsou potenciální energetické úspory v této oblasti značné.

Děkujeme ing. Jaroslavu Hovorkovi a ing. Evě Loučkové z analytického oddělení Vězkumného ústavu anorganické chemie v Ústí nad Labem za pečlivou chromatografickou analýzu vzorků procesních vod.

#### Seznam symbolů

- A, B, C — konstanty Antoineovy rovnice
- E — vyřafovací účinnost definovaná vztahem (3)
- L — parametr
- n<sub>A</sub> — molární tok a vedou prakticky nemělitelné složky A

$n_{1P}$	— molární tok nástříků striperu
$n_2$	— molární tok prakticky netěkavého oleje
$n_3$	— molární tok stripovací páry
$P_A$	— rovnovážný tlak par čisté složky prakticky nemísitelné s vodou
$p$	— celkový tlak
$p_A^I$	— rovnovážný parciální tlak par složky A
$p_A^II$	— skutečný parciální tlak par složky A
$p_{A,W}^I$	— parciální tlak par těkavé složky A při teplotě vzplanutí oleje
$r$	— hmotnostní poměr průtoků páry k průtoku oleje ve striperu
$T_0$	— bod vzplanutí cirkulujícího oleje
$T_v$	— bod vzplanutí topného oleje
$t$	— teplota

$\#A,F$	— molární zlomek složky A v nástříku striperu (v cirkulačním oleji)
$\#A,W$	— molární zlomek složky A v odtahu ze spodku striperu (v topném oleji)

## Literatura

1. Kliebhrle C. G.: *Chemical Engineering Fundamentals*, McGraw-Hill, New York, 1974. — 2. Mika V.: *Základy chemického inženýrství*, SNTL Praha, ALFA Bratislava, 1977. — 3. Zýka J. (uspodařitel): *Nové směry v analytické chemii*, svazek II. SNTL Praha, 1984. — 4. Dykaj J., Repáš M.: *Tlak nasycené pary organických sloučenin*, Veda, vydavatelství SAV, Bratislava, 1979. — 5. Hansenberg H., Schmidt A. P.: *Gas Chromatographic Headspace Analysis*, Heyden, London, 1978.

## Uplatnění magnetitového procesu odsířování spalin v ČSSR a vývoj dalších alternativ procesu

Josef Vejvoda, Jarmila Hubená,  
Ústav pro výzkum a využití paliv, Praha-Běchovice

66.074.378.1

Redakci došlo 5. 12. 1985

Článek se zabývá otevřením magnetitového procesu odsířování spalin na bloku 200 MW v elektrárně Tušimice II. Nutnost odsířování spalin z velkých energetických bloků v ČSSR zejména v Severočeském kraji, je neodkladným úkolem. V článku je popsána technologie a zařízení magnetitového procesu, jsou uvedena témata provozního výzkumu a základní technickoekonomické údaje o stavbě. V závěru článku jsou polemizovány možnosti otevření cyklu magnetitového procesu v souvislosti buď s využitím  $MgSO_4$  z absorpce v zemědělství jako hořecího hnojiva, nebo pro výrobu vysocetiště a vysochetné slinuté magnésie pro výzkivy metalurgických pecí. Obě alternativy necyklického magnetitového procesu jsou ve stadiu výzkumu a technickoekonomického hodnocení.

## Úvod

Pro odsířování spalin ve světě se převážně používají mokré vápencové procesy. V současné době se s realizací těchto procesů uvažuje jen v omezeném měřítku a u malých zdrojů, neboť u velkoenergetičtějších jsou problémy s potřebnými plochami pro výstavbu deponií nebo s využíváním  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Společně sádky ve stavebním průmyslu ČSSR je z tohoto hlediska velmi mála.

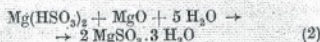
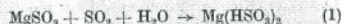
V elektrárně Tušimice II (ETU II) se má otevřít cyklický magnetitový proces, jehož konečným produktem místo sádky je  $H_2SO_4$ .

Předpokládá se realizace magnetitového cyklického technologie NITOGAZ (SSSR) perspektivně na celkem dvou blocích 200 MW tak, aby emise mohly být sníženy asi o 100 000 t  $SO_2$  ročně.

V současné době probíhá v ETU II výstavba prvního bloku 200 MW, který má charakter prototypové jednotky. Ukončení výstavby se předpokládá v roce 1987 a toto tzv. zkušební průmyslové zařízení zahrnuje první část technologie pro odsířování spalin ze dvou bloků 200 MW. Kapacita výroby  $H_2SO_4$  je počítána již pro plný výkon 2 bloků po 200 MW, značný je i rozsah předinvestic pro druhý blok v části sušení a žhání  $MgSO_4$ . Pomocné provozy již od jisté míry počítají s "dodatečným" rozšířením odsířování spalin na 3krát 200 MW.

## Technologie

Technologické zařízení v ETU II je zjednodušeně znázorněno na obrázku 1. Spaliny z elektroodlučovače kotle procházejí druhým elektroodlučovačem dodatečně vestavěným za normálním elektroodlučovačem kotle, který má snížit obsah popílku ve spalínech vstupujících do absorberu pod  $50 \text{ mg m}^{-3}$ . Odprášené spaliny vstupují do dvou paralelně řazených bezvzplňových absorberů po  $500 000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , v nichž se ochlazují na  $62$  až  $64^\circ \text{C}$  a  $SO_2$  se absorbuje



Spaliny se odsířují s účinností 90 až 92 %, v odlučovači kapek se zbavují únosu, a po ohřevu na  $90^\circ \text{C}$  (přídavkem horkého vzduchu o teplotě asi  $200^\circ \text{C}$ ) se vedou do kominy elektrárny.

Krystaly  $MgSO_4 \cdot 3 H_2O$  se zbavují vody v granulární fluidní sušárně:



Vysušený  $MgSO_4$  se rozkládá ve fluidní peci při  $930^\circ \text{C}$ :

