ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

NR 12 CHEMIA Z. 2 1957

Jerzy Szuba i Bohdan Andrzejaczek

Katedra Chemicznej Technologii Węgla

O azeotropowym odwadnianiu wysokotemperaturowej smoły węglowej

Streszczenie. W celu opracowania podstaw teoretycznych azeotropowego odwodnienia smoły koksowniczej wyznaczono przybliżoną temperaturę wrzenia mieszaniny par wody i oleju lekkiego, co pozwoliło na określenie teoretycznego składu mieszaniny obu składników w kolumnie odwadniającej.

Obliczono bilans cieplny układu wykazując możliwość osiągnięcia oszczędności wynoszącej około 192 380 kcal/h w przypadku jenostki przerabiającej 250 t/24 godz. surowej smoły koksowniczej.

Wśród stosowanych metod odwadniania wysokotemperaturowej smoły węglowej w sposób ciągły na szczególną uwagę zasługuje tak zwana metoda azeotropowa Proabda [1]. Schemat ideowy tej metody przedstawia rysunek 1.

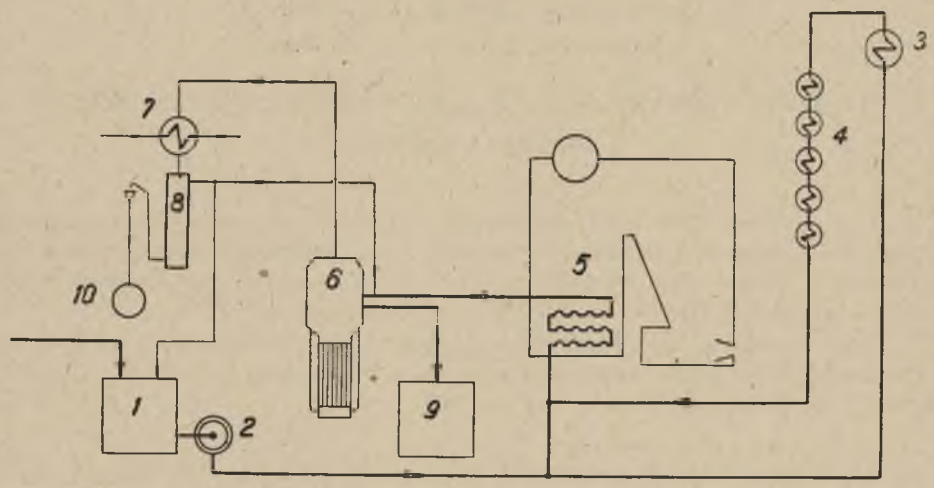
W warunkach ruchowych metoda ta jako czynnik azeotropujący, to znaczy tworzący z wodą mieszaninę azeotropową, wykorzystuje olej lekki otrzymywany w procesie destylacji smoły węglowej.

Zarówno woda, jak i olej lekki są cieczami wzajemnie nie mieszającymi się, praktycznie nierozpuszczalnymi jedna w drugiej, co pozwala na łatwe ich rozdzielenie i utrzymanie w obiegu oleju podczas procesu odwodnienia. Przy odpowiednim stosunku obu składników daje się zauważyć wyraźne obniżenie temperatury wrzenia mieszaniny, co ułatwia w pewnym stopniu proces odwodnienia.

Zjawisko obniżenia się temperatury procesu odwodnienia było podstawą do określenia metody, w której do smoły surowej dodaje się olej lekki, mianem azeotropowej.

Rozpatrzmy szczegóły tego zjawiska. Olej lekki, najniżej wrząca frakcja smoły koksowniczej, jest skomplikowaną i bardzo złożoną mieszaniną. W mieszaninie tej w zdecydowanej przewadze występują składniki obojętne o charakterze aromatycznym oraz w niewielkiej ilości składniki alifatyczne. Ponadto w oleju lekkim znajdują się składniki zasadowe i kwaśne. Występują również składniki tego typu jak związki nienasycone oraz siarkowe.

W przeważającej większości każdy ze składników wymienionych grup związków wzięty oddzielnie tworzy z wodą azeotrop dodatni. Część z nich, nierozpuszczalna w warunkach normalnych w wodzie, tworzy z nią heteroazeotropy, pozostałe natomiast, a dotyczy to głównie zasad pirydynowych oraz części fenolu, tworzą homoazeotropy dodatnie. Z ko-



Rys. 1. Schemat odwodnienia smoły. *1* — skrzynia kontrolna smoły surowej, *2* — pompa smoły surowej, *3* — skraplacz kolumny, *4* — wymienniki olejowe, *5* — piec rurowy, *6* — odwadniacz, *7* — skraplacz odwodnienia, *8* — rozdzielacz, *9* — skrzynia kontrolna smoły odwodnionej, *10* — odbieralnik wody amoniakalnej

lei składniki te między sobą tworzą również mieszaniny azeotropowe i to złożone poprzez azeotropy ujemne (np. fenol zasady pirydynowe) aż do azeotropów dodatnio-ujemnych [2], [3], [4], [5].

Tablica 1 podaje niektóre dane dotyczące mieszanin azeotropowych składników oleju lekkiego [6].

Jak z powyższego wynika, trudno tu mówić o tym, że woda i olej lekki tworzą azeotrop dodatni, mimo że w warunkach praktycznych obserwujemy zjawisko wyraźnego obniżenia się temperatury wrzenia wody i oleju lekkiego. Obok bowiem całej serii azeotropów dodatnich występuje tu również mieszanina azeotropów. Ponieważ jednak mamy tu do czynienia z przewagą heteroazeotropów dodatnich, wydaje się, że taki układ będzie miał dominujący wpływ na kształtowanie się przebiegu procesu i jego charakter.

W przypadku gdyby olej lekki nie był tak skomplikowaną mieszaniną szeregu składników, znajomość temperatury wrzenia mieszaniny jego

z wodą oraz wyznaczenie jej składu, a więc dodatku koniecznej ilości czynnika azeotropującego nie przedstawiołoby trudności. Ponieważ jed-

Tablica 1

Zestawienie azeotropowych mieszanin niektórych podstawowych składników oleju lekkiego [6]

Składnik A	Składnik B	temp. wrzenia °C A	temp. wrzenia °C B	mieszanina azeotropowa		
				t. wrzenia °C	% A	% B
dwusiarczek węgła	woda	46,25	100	42,6	97	3
tiofen	woda	84,00	100	azeotrop ujemny		
pirydyna	woda	115,50	100	92,6	57	43
benzen	woda	80,20	100	69,25	91,2	8,8
fenol	woda	182,0	100	99,6	8,2	90,8
α-pikolina	woda	129,5	100	93,5	52	48
toluen	woda	110,7	100	84,1	80,4	19,6
β-pikolina	woda	144,0	100	94,3*)	38,6*)	61,4*)
γ-pikolina	woda	145,3	100	94,8*)	36,5*)	63,5*)
2 — 6 lutydyna	woda	144,0	100	93,5*)	48,5*)	51,5*)
m-ksylen	woda	139	100	92,0	64,2	35,8
fenol-ksyleny	woda	181,5 i 137 — 142	100	azeotrop ujemny		
naftalen	woda	218	100	98,8	16,0	84,0
fenol	β-pikolina	182,0	144	ok. 188	ok. 70	ok. 30
fenol	γ-pikolina	182,0	145,3	ok. 188	ok. 70	ok. 30
fenol	inden	182,0	183	177,8	ok. 47	ok. 53
fenol	pseudokumen	182,0	168,2	166,0	25	75
m-krezol	naftalen	202,2	218	202,0	97,2	2,8

*) pod ciśnieniem 700 mm Hg.

nak jest inaczej, przeto stosowane obecnie w niektórych instalacjach metody azeotropowego odwodnienia po za ogólnymi, doświadczalnie ustalonymi parametrami procesu nie posiadają ściśle określonych danych.

Dlatego to celem niniejszej pracy była próba wyznaczenia zarówno przybliżonego składu mieszaniny olej lekki — woda, jak i jej przybliżonej temperatury wrzenia. Jest to zagadnienie o tyle ważne, że wyznaczenie tych parametrów przyczynić się może do usprawnienia oraz rozpowszechnienia metody pozwalającej wydatnie obniżyć temperaturę procesu odwodnienia, a co za tym idzie racjonalnie wykorzystać ciepło zawarte w olejach odprowadzanych w procesie destylacji smoły.

Do rozwiązania tego zagadnienia przyjęto następujące założenia:

1. Odwodnienie smoły przeprowadza się w urządzeniu składającym się z dwóch zasadniczych elementów, to jest pieca rurowego oraz odparowywacza zwanego kolumną odwadniającą. W takim urządzeniu mamy do czynienia z procesem jednokrotnego odparowania [7]. To znaczy, że w danym momencie mamy całą ilość par wszystkich składników oleju lekkiego i wody, które pozostają w równowadze zarówno między sobą jak i z ciekłą smołą.

2. Ponieważ w takich warunkach jednokrotnego odparowania ustalić się powinna pewna ściśle określona temperatura właściwa dla danego stanu równowagi, zależna z jednej strony od stopnia ogrzewania całej mieszaniny w piecu rurowym z drugiej od wzajemnych układów fizykochemicznych pomiędzy wodą a składnikami oleju lekkiego, przeto wartość tej temperatury należałoby przyjąć dla celów praktycznych jako stałą, wypadkową wrzenia wszystkich wspomnianych wyżej azeotropów. Należy przy tym jednak zdawać sobie sprawę, że dla wytworzenia wszystkich azeotropów pomiędzy wodą a składnikami oleju lekkiego powinno się doprowadzić do układu tyle ciepła, by powstały zarówno te najniżej jak i najwyżej wrzące azeotropy. Przyjmując za wystarczającą dla obliczeń pewną wypadkową temperaturę, musimy liczyć się z tym, że w takich warunkach nie powstaną wszystkie azeotropy, a tylko ta ich część, która wytworzy się do danej temperatury. Ponieważ chodzi nam tylko o usunięcie ze smoły wody przy pomocy oleju, przeto przy odpowiednim jego dodatku cała woda może odparować kosztem tych składników, które tworzą azeotropy wrzące do wyznaczonej wypadkowej temperatury.

3. Powyższe założenia sprowadzają w konsekwencji do przyjęcia pewnego uproszczenia koniecznego do wykonania obliczeń, a mianowicie że olej lekki potraktowano jako układ jednoskładnikowy, który w pierwszym przybliżeniu tworzy z wodą azeotrop dodatni. Ponieważ w danym konkretnym przypadku chodzi o wartości przybliżone odpowiadające warunkom procesu odwodnienia smoły, wydaje się możliwe uznać je za wystarczające.

Wyznaczanie temperatury wrzenia oraz składu mieszaniny olej lekki — woda

W przyjętej metodzie postępowania temperaturę wrzenia oraz skład mieszaniny olej lekki — woda wyznaczono graficznie w układzie: udział molowy składnika w parach w zależności od temperatury $y = f(t)$.

Udział molowy wyrażony w procentach wyliczono z równania

$$y = \frac{P_1}{P} \cdot 100 \quad \% \text{ molowy},$$

gdzie:

y — udział molowy składnika w mieszaninie par w % mol.
P_1 — prężność pary składnika mm słupa rtęci.
P — ciśnienie całkowite układu mm słupa rtęci.

Dla określenia wartości prężności par oleju lekkiego posłużono się tablicą 2. [8]. Ponieważ olej lekki nie jest produktem o stałym, określonym składzie, zarówno ilościowym jak i jakościowym, co zależy od konstrukcji urządzenia oraz sposobu prowadzenia destylacji smoły, przeto podane wartości prężności par wymagają uwzględnienia charakterystyki oleju, dla których zostały wyznaczone.

Własności badanego oleju lekkiego:
Przebieg destylacji (wg Krämer - Spilkera):

początek	96 °C	60%	138 °C
5%	108 °C	70%	144 °C
10%	111 °C	80%	151 °C
20%	117 °C	90%	159 °C
30%	121 °C	95%	172 °C
40%	126 °C	koniec dest.	180 °C
50%	132 °C		

ciężar właściwy w 20 °C — 0,8815,
lepkość w temperaturze 20 °C — 0,73 cP,
średni ciężar cząsteczkowy 144.

Tablica 2

Zestawienie prężności par oleju lekkiego w zależności od temperatury [8]

Temperatura °C	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
P_{ol} mm Hg	16,0	25,5	38,6	58,0	85,0	121	172	235	320	430

Niezbędne do wyliczeń wartości prężności par pary wodnej nasyconej podano w tablicy 3.

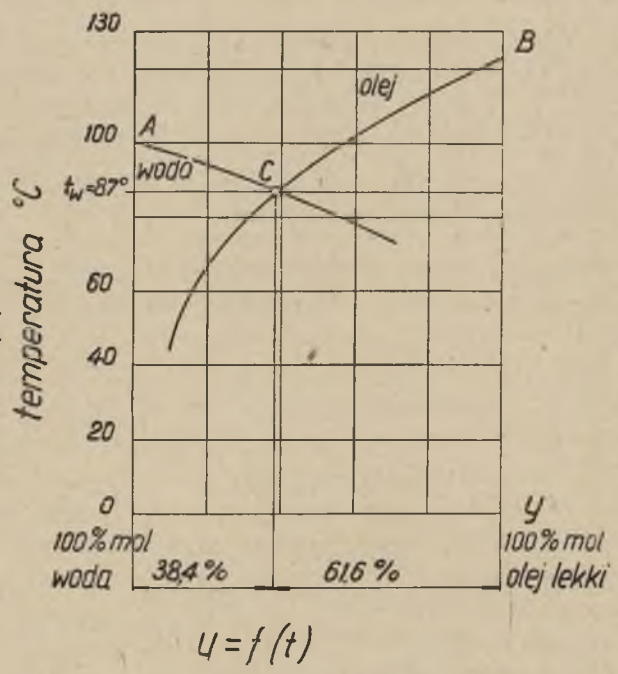
Tablica 3

Zestawienie prężności pary wodnej nasyconej w zależności od temperatury [9]

Temperatura °C	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
P_w mm Hg	9,50	17,53	31,82	55,32	92,51	149,3	233,7	355,1	525,7	760,0

Z posiadanych wartości prężności par oleju lekkiego oraz wody wyliczono ich procentowe udziały molowe (y) w mieszaninie par, przyjmując, że proces odwodnienia będzie prowadzony pod ciśnieniem $P = 760$ mm Hg.

Uzyskano w ten sposób wartości zestawione w tablicy 4, które posłużyły do wykreślenia krzywych $y = f(t)$ dla wody i oleju lekkiego. Obie krzywe na rysunku 2 przecinają się w punkcie C określającym skład mieszaniny oraz jej temperaturę wrzenia.



Rys. 2. Wyznaczenie temperatury wrzenia i składu mieszaniny

Z wykresu tego odczytujemy zawartość oleju lekkiego w mieszaninie par wynoszącą 38,4% molowych oraz zawartość wody 61,6% molowych. Temperatura wrzenia mieszaniny par posiada przy tym wartość ~ 87 °C.

Skład mieszaniny i jej temperaturę wrzenia można również wyznaczyć za pomocą wykresu krzywych prężności par wody i oleju lekkiego w układzie $P = f(t)$.

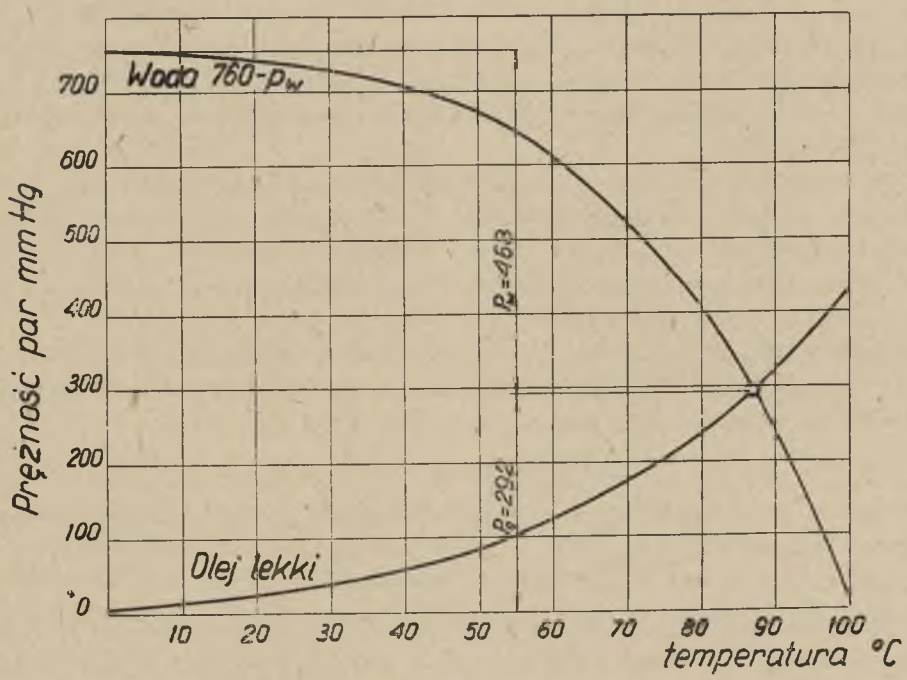
Z wykresu tego przedstawionego na rysunku 3 dla punktu przecięcia się krzywych otrzymujemy temperaturę wrzenia mieszaniny olej lek-

Tablica 4

Zestawienie zależności „y" od temperatury dla oleju lekkiego i wody

Temperatura °C	50	60	70	80	90	100	110
y % molowych oleju lekkiego	11,2	15,9	22,6	30,9	42,1	56,6	73,1
y % molowych wody	12,2	19,66	30,7	46,7	69,2	100,0	—

ki-woda, która podobnie jak w uprzednim wyznaczeniu wynosi ~ 87 °C, oraz dla tej temperatury prężność par oleju i wody; przy tym P_{ol} = = 292 mm Hg, a P_w = 468 mm Hg.



Rys. 3. Wyznaczenie temperatury wrzenia i prężności par

Posiadając te wartości wyliczamy procentowy udział molowy obu składników dla wyznaczonej temperatury 87 °C.

$$y_{ol} = \frac{P_{ol}}{P} \cdot 100 = \frac{292}{760} \cdot 100 = 38{,}4\% \text{ molowych oleju,}$$

$$y_w = \frac{P_w}{P} \cdot 100 = \frac{468}{760} \cdot 100 = 61{,}6\% \text{ molowych wody.}$$

W obu zastosowanych metodach uzyskano zgodne wyniki, za pomocą

których można z kolei wyznaczyć ilość oleju potrzebną dla wytworzenia mieszaniny azeotropowej i niezbędną do praktycznie całkowitego oddestylowania wody ze smoły.

Korzystając ze znanej zależności wyliczamy

$$G_{ol} = \frac{P_{ol} \cdot M_{ol}}{P_w \cdot M_w} = \frac{292 \cdot 114}{468 \cdot 18} = 3{,}95 \text{ kg oleju na 1 kg wody,}$$

gdzie: G_{ol} — ilość oleju w kg na 1 kg wody,
M_{ol} — ciężar molowy oleju lekkiego,
M_w — ciężar molowy wody.

Z uzyskanych powyżej wartości wynika, że przez dodatek oleju lekkiego do smoły surowej w ilości 3,95 kg na 1 kg wody uzyska się temperaturę odwodnienia wynoszącą 87 °C oraz korzystne warunki do całkowitego jej wydzielenia. Ponieważ, jak uprzednio podano, olej lekki nie posiada stałego, ściśle określonego składu, przeto w zależności od jego jakości wartości podane mogą się wahać, w nie większych jednak granicach jak do ± 5%.

W praktyce ruchowej spotykamy głównie instalacje ciągłej destylacji smoły o zdolności przerobowej 250 t/24 h, przeto dla dokładniejszego zorientowania się w proponowanym układzie ilościowym procesu odwodnienia wyliczamy konieczną ilość oleju lekkiego do odwodnienia wyżej założonej ilości smoły surowej.

Przeciętna i dopuszczalna zawartość wody w smole surowej [10] wynosi 5% wagowych. Przy zdolności przerobowej 250 t/24 h smoły surowej odpowiada to zawartości wody

$$(250\,000 \cdot 0{,}05) : 24 = 521 \text{ kg/h.}$$

Konieczna przeto ilość oleju lekkiego dla obniżenia temperatury procesu odwodnienia wyniesie

$$521 \cdot 3{,}95 = 2060 \text{ kg/h.}$$

Ponieważ jednak w procesie odwodnienia bierze również udział część oleju lekkiego zawartego w smole (0,3% smoły bezwodnej [11]) przeto ilość dodawanego oleju będzie wynosić 2060 — 29,6 = 2030,4 kg/h. Z powyższego wynika, że dla omawianej ilości przerobowej instalacji ciągłej należy jednorazowo wprowadzić do smoły surowej 2030 kg/h oleju, który w czasie pracy należy uzupełniać dla kompensowania strat obiegowych.

Bilans cieplny odwodnienia

Ponieważ w wyniku przeprowadzonych wyliczeń uzyskano wartości temperatury wrzenia par wody i oleju lekkiego oraz ich wzajemne stosunki wagowe, przeto wydaje się konieczne przeprowadzić z kolei bilans

cieplny dla proponowanego układu, co pozwoli na określenie ilości ciepła niezbędnych do prowadzenia procesu.

Smoła surowa podawana ze zbiorników magazynowych posiada przy wejściu do instalacji temperaturę 50 °C. Ciepło konieczne do odwodnienia składać się będzie z ciepła potrzebnego do podgrzewania nie tylko mieszaniny oleju lekkiego i wody, lecz całej masy smoły od temperatury początkowej, tj. 50 °C, do temperatury wrzenia mieszaniny, tj. 87 °C, oraz ciepła potrzebnego do odparowania mieszaniny oleju i wody. W oparciu o powyższe rozważania ogólne równanie bilansu cieplnego odwodnienia smoły będzie miało postać

$$Q = G_s \cdot c_s \cdot (t_2 - t_1) + G_{ol} \cdot c_{ol} (t_2 - t_1) + G_w \cdot c_w \cdot (t_2 - t_1) + \\ + G_{ol} \cdot r_{ol} + G_w \cdot r_w \text{ kcal/h},$$

gdzie: G_s	— ilość smoły odwodnionej	9895 kg/h,
c_s	— ciepło właściwe smoły	0,38 kcal/kg · 1 °C,
t_1	— temperatura smoły surowej podawanej do instalacji	50 °C,
t_2	— temperatura odwodnienia	87 °C,
G_{ol}	— ilość oleju lekkiego odchodzącego w procesie odwodnienia	2060 kg/h,
c_{ol}	— ciepło właściwe oleju lekkiego	0,455 kcal/kg · 1 °C
G_w	— ilość wody w smole	521 kg/h,
c_w	— ciepło właściwe wody	1,00 kcal/kg °C,
r_{ol}	— utajone ciepło parowania oleju lekkiego	85 kcal/kg,
r_w	— utajone ciepło parowania wody	547 kcal/kg.

W obliczeniach powyższych nie uwzględniono strat ciepła do otoczenia jako zależnych od konstrukcji aparatury oraz jej lokalizacji. Ponadto nie uwzględniono również tej ilości ciepła, jaką należy doprowadzić, by zaistniały warunki rozbicia emulsji smoła-woda. Wartość tej ilości ciepła z uwagi na doprowadzenie dodatkowych ilości oleju lekkiego nie powinna być duża.

Posiadając zamieszczone powyżej dane wyliczamy zapotrzebowanie ciepła niezbędnego do odwodnienia smoły:

Q_1 — ciepło potrzebne do podgrzania smoły wraz z dodanym olejem lekkim;

Q_1 — $9895 \cdot 0{,}38\ (87 - 50) + 521 \cdot 1{,}00\ (87 - 50) + 2060 \cdot 0{,}455\ (87 - 50) =$
$= 194\,000$ kcal/h,

Q_2 — ciepło potrzebne do odparowania ze smoły mieszaniny oleju lekkiego i wody,

$Q_2 = 2060 \cdot 85 + 521 \cdot 547 = 460\,000$ kcal/h.

Ogółem zapotrzebowanie ciepła dla niskotemperaturowego odwodnienia smoły wynosi

$Q = Q_1 + Q_2 = 194\,000 + 460\,000 = 654\,000$ kcal/h.

Jeśli tę ilość ciepła będzie dostarczał piec rurowy, wówczas zapotrzebowanie gazu koksowniczego będzie wynosić

$$A = \frac{Q}{0{,}5 \cdot 4000} = \frac{654\,000}{0{,}5 \cdot 4000} = 312 \text{ m}^3/\text{h},$$

gdzie 0,5 — współczynnik użytecznego działania pieca rurowego,
4000 — wartość opałowa gazu koksowniczego.

Dla uzyskania porównania podaje się bilans cieplny procesu odwodnienia przebiegającego w sposób ciągły (np. w systemie rurowo-kolumnowym Giprokoks) bez dodatku oleju lekkiego dla instalacji o tej samej zdolności przerobowej 250 t/24 h.

Q_1 — ciepło potrzebne do podgrzewania smoły od temperatury 50 °C do temperatury odwodnienia 160 °C,

$Q_1 = 9895 \cdot 0{,}46\,(160-50) + 521 \cdot 1 \cdot (160-50) + 29{,}6 \cdot 0{,}48\,(160-50) = 558\,780$ kcal/h,

Q_2 = ciepło potrzebne do odparowania ze smoły wody i części oleju lekkiego (0,3% smoły bezwodnej),

$Q_2 = 29{,}6 \cdot 85 + 521 \cdot 547 = 287\,500$ kcal/h.

Całkowite zapotrzebowanie ciepła dla odwodnienia smoły w instalacjach ciągłych wynosi przeto

$Q = Q_1 + Q_2 = 558\,780 + 287\,500 = 846\,380$ kcal/h.

Przy doprowadzeniu tej ilości ciepła za pomocą pieca rurowego zużycie gazu koksowniczego będzie wynosić

$$A = \frac{846\,380}{0{,}5 \cdot 4000} = 422 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Porównując oba bilanse cieplne widać przewagę metody niskotemperaturowego odwadniania smoły, która pozwala zaoszczędzić w procesie odwodnienia 192 380 kcal/h, czemu odpowiada w przypadku pobierania ciepła z pieca rurowego oszczędność 422 —312 = 110 m³/h gazu koksowniczego. Biorąc jednak pod uwagę, że główną ilość ciepła można będzie pobrać w metodzie niskotemperaturowej od olejów opuszczających kolumnę destylacyjną, przeto zużycie gazu winno być jeszcze mniejsze, a piec rurowy mniej obciążony, nawet przy uwzględnieniu strat ciepła do otoczenia.

Wnioski

1. Wyznaczenie przybliżonej temperatury wrzenia mieszaniny par wody i oleju lekkiego wynoszącej 87 °C pozwoliło na określenie składu tej

mieszaniny, co powinno się przyczynić do usprawnienia procesu niskotemperaturowego odwodnienia smoły koksowniczej.

2. Znając udziały ilościowe poszczególnych podstawowych składników procesu odwodnienia, można było obliczyć bilans cieplny, który wykazuje, że stosowanie metody niskotemperaturowego odwodnienia smoły pozwala nie tylko usunąć ze smoły praktycznie całą zawartą w niej wodę, ale jednocześnie zaoszczędzić około 192 380 kcal/h w przypadku jednostki przerabiającej 250 t/24 h smoły surowej.

Czerwiec 1955

Bibliografia

[1] M. Wnęk i J. Wójcik, *Destylacja smoły surowej*, Katowice 1953, PWT.
[2] W. Świętosławski, Przem. Chem. (32)9 328 (1953).
[3] W. Świętosławski, Bull. Acad. Sc. Polonaise — **1**, 66, 70 (1953).
[4] W. Świętosławski, *Metody rozdzielania i oczyszczania substancji*, Warszawa 1950, P.Z.W.Sz.
[5] W. Świętosławski, *Chemia i technika*, t. IV, Warszawa 1949.
[6] L. Horsly, *Tablicy azeotropnych smiesiej*, Moskwa 1951.
[7] S. A. Badraturow, *Kurs tieorii pieriegonki i rektyfikacji*, Moskwa 1949.
[8] Z. Frankl i B. Andrzejaczek, *O niektórych własnościach fizykochemicznych oleju lekkiego*, praca nie publikowana, 1954.
[9] Kalendarz Chemiczny, t. I. 1954.
[10] Przepisy technicznej eksploatacji zakładów koksochemicznych, Stalinogród 1955.
[11] L. J. Koliandr, *Uławliwanije i pierierabotka chemiczeskich produktow koksowanija*, Moskwa 1953.

РЕЗЮМЕ

К вопросу об азеотроповом обезвоживании высокотемпературной смолы

Целю разработки теоретических основ азеотропного обезвоживания коксующей смолы была установлена приблизительная температура кипения смеси паров смолы была установлена приблизительная температура кипения смеси паров смеси обоих компонентов. Высчитаный намы тепловой баланс системы обнаружил возможное получение экономии, составляющей приблизительно 192 к кал/час для единицы, перерабатывающей 250 т/24 сырой коксующей смолы.

SUMMARY

Azeotropic water separation of coal tar

For the sake of working out the theoretical foundations of azeotropic water separation of coal tar an approximate boiling temperature of steam and light oil mixture was fixed. The heat balance of the system was calculated and the possibility of economy amounting to ca 192 380 kcal/h in the case of a unit working at 250 t/24 of of a raw coal tar was proved out.