

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

147-99

C 10 J 3/72

The block diagram illustrates a multi-stage signal processing system. An input signal enters from the left at terminal 100. This signal splits into two paths: one passing through block 106 and another through block 109. The output of block 106 connects to block 112 via line 110. Block 112 has two outputs: one leading to block 150 and another leading to block 172 via line 120. Block 150's output goes to block 152, which then feeds into block 154. Block 154 produces an output at terminal 158 and also feeds into block 172. Block 172 has two outputs, each connected to a circular component labeled 170. Additionally, there is a feedback path from the junction between blocks 152 and 154, passing through block 140 and then block 152, before entering block 172 via line 142.

Způsob snížení tvorby depozitů ve formě šupin v odparce na nejmenší míru a izolace solí během zplyňovacího procesu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zplyňování organických materiálů, zejména způsobu minimalizace tvorby depozitů, úpravy a izolování rozpuštěných minerálů z odpadní vody během zplyňování, při kterém se produkuje minimální množství odpadních produktů.

Dosavadní stav techniky

V dosavadním stavu techniky jsou vysokotlaké, vysokoteplotní zplyňovací systémy používány k částečné oxidaci uhlovodíkových paliv, např. uhlí nebo organických odpadních materiálů obsahujících plastické odpady, petrolejový koks nebo odpadní vodu, prováděné za účelem znovuzískání užitečných vedlejších produktů nebo energie. Tato paliva mohou být přimíchána k vodě za účelem vytvoření vsázky, načež tato vsázka je vedena do reakční zóny ve zplyňovacím zařízení, ve kterém probíhá částečná oxidace. K ochlazení horkých plyných produktů označovaných jako syntézní plyn je používána voda. Tato voda je rovněž použita k vyplachování částicových látek ze syntézního plynu a ochlazování a/nebo přepravování částicových pevných podílů, např. např. popele a/nebo strusky ven ze zplyňovacího zařízení.

Dokument s titulem "Latest Advances in Zero Liquid Discharge Treatment for Coal Gasification Plant", Davy (Power-Gen Americas Int'l. Conf., Orlando, Florida, Dec. 1994) popisuje možnou úpravu odpadní vody a izolace soli v souvislosti s použitím odparky s klesající vrstvou a krystalizátoru s nuceným oběhem.

Dokument s titulem "Effluent system in View of Both zero Discharge a Hazardous Solid Waste Minimization", Coste (nedatováno) popisuje způsob úpravy odpadní vody spočívající ve vícestupňovém vypařování a krystalizační úpravě za účelem vyjmutí rozpustných solí.

Dokument s titulem "Coal Gasification and Water Treatmen", DeJong (str. 90-93), (Synthese Vamn Verworvenheden, nedatováno) popisuje úpravu odpadní vody spočívající v krystalizaci rozpuštěných solí.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob minimalizace tvorby depozitů v odparce během izolování kapalných a pevných podílů z odpadní vody vytvořených v průběhu zplyňování s částečnou oxidací, přičemž odpadní voda obsahuje chlorid amonný (NH_4Cl). Odpadní voda se odpařuje za účelem produkce destilované vody a solanky mající koncentraci chloridu amonného přibližně 10 až 60 hmotnostních procent. Solanka může být dále koncentrována a krystaly chloridu amonného mohou být izolovány. Destilovaná voda je recyklována pro zplyňovací reakci. Při tomto procesu nejsou do okolního prostředí vypouštěny žádné odpady.

Seznam obrázků na výkresech

Vynález bude lépe pochopen pomocí popisu příkladů provedení vynálezu, přičemž v tomto popisu budou dělány odkazy na přiložené výkresy, na kterých

obr. 1 zobrazuje zjednodušené schéma způsobu výroby syntézního plynu částečnou oxidací uhelného kalu,

obr. 2 zobrazuje zjednodušené schéma odpařovacího systému pro úpravu odpadní vody produkované způsobem z obr.

1,

obr. 3 zobrazuje zjednodušené schéma druhého provedení odpařovacího systému pro úpravu odpadní vody produkované způsobem na obr. 1, a

obr. 4 zobrazuje zjednodušené schéma dalšího provedení odpařovacího systému pro úpravu odpadní vody produkované způsobem na obr. 1.

Příklady provedení vynálezu

V souvislosti s vynálezem bylo zjištěno, že destilace odpadní vody obsahující chlorid amonný použitím odparek je účinný a hospodárný způsob získání relativně čisté vody a krystalické soli, při kterém je tvorba depozitů na teplo-přenášejících površích odparky omezena na minimum. Produkovaná voda může být recyklována do zplyňovacího systému s částečnou oxidací a vykrytalizovaný chlorid amonný může být použit jako zavažka nebo k jiným komerčním účelům.

Za účelem úspory vody zplyňovací jednotky recirkulují procesní vodu obvykle po vyjmutí jemného částicového podílu v usazováku na pevné látky. Poněvadž zplyňovací reakce spotřebovávají vodu produkcí vodíku v syntézním plynu, není obvykle nutné vyjímat vodu ze systému za účelem zamezení hromadění vody v systému. Nicméně část vody je obvykle nepřetržitě vyjímána jako vodní odpad, šedivá voda nebo "sestupující" odpadní voda za účelem zabránění nadměrné tvorby korozních solí, zejména solí chloridů.

Soli chloridů mají částicovou formu, poněvadž jsou rozpustné ve vodě a mohou se akumulovat v recirkulované procesní vodě. Kromě toho chloridy mají korozní účinky na materiály, např. nerezavějící oceli, které jsou používány v prostředcích odpadní vody zplyňovacího systému. V částečných oxidačních zplyňovacích reakcích, ve kterých uhlí, odpadní

plastické hmoty a ostatní organické materiály na bázi chlóru jsou používány jako vsázka, nejběžnějším chloridem existujícím ve zplyňovací zóně je chlorovodík. Obecně koncentrace chloridu amonného v odpadní vodě je alespoň přibližně 0,1 hmotnostního procenta až přibližně 15 hmotnostních procent.

Při částečné oxidační reakci rovněž vzniká amoniak z organických dusíkatých sloučenin vsázky, které se obvykle nacházejí v uhlí a viskózních olejích, konverzí dusíku na amoniak s koncentrací od přibližně 15 % do přibližně 25 %. Amoniak a chlorovodík reagují ve vodní zóně zplyňovacího systému za vzniku roztoku chloridu amonného. V případě vsázky obsahující, např. plastické oleje, poměr dusíku k chlóru v syntézním plynu může být nedostatečný pro vznik přiměřeného množství amoniaku pro neutralizaci chlorovodíku. Tudíž amoniak může být přidán do vodního zóny zplyňovacího systému za účelem odstranění jeho nedostatku.

Složení sestupné odpadní vody nebo šedivé vody proudící ze zplyňovacího systému je velmi komplexní. V případě vsázky s relativně vysokou úrovní chloridu podstatnou složkou odpadní vody bude chlorid amonný. Část kysličníku uhelnatého v syntézním plynu reaguje s vodou při vysoké teplotě a vysokém tlaku v pračce plynu za vzniku kyseliny mravenčí: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH}$.

Kyselina mravenčí je rovněž neutralizována amoniakem za vzniku mravenčanu amonného jako další složka odpadní vody. Kyselé plyny oxidu uhličitého a sirovodíku jsou rovněž složkami syntézního plynu, avšak nejsou velmi rozpustné ve vodě. Většina amoniaku zbylého v odpadní vodě zplyňovacího systému, která nebyla zneutralizována chloridem nebo mravenčanem, reaguje jako amoniakové ionty s aniontovými formami kyselých plynů oxidu uhličitého a sirovodíku za vzniku hydrogenuhličitanu nebo uhličitanu v závislosti na hodnotě pH, a disulfidu.

Protože odpadní voda obsahuje soli amoniaku a další rozpuštěné materiály potenciálně škodlivé pro životní prostředí, např. sulfid a kyanid, odpadní voda ze zplyňovacího systému nemůže být vypouštěna do okolního prostředí, aniž by byla neupravena. Poněvadž zpracování velkého množství nečistot v odpadní vodě může být složité a nákladné, bylo žádoucí vytvořit jednodušší a méně nákladný způsob úpravy odpadní vody.

Částečná oxidační reakce je výhodně provedena ve volně průtočném, neplněném nekatalyckém plynovém generátoru nebo zplyňovacím zařízení při teplotě uvnitř rozmezí od přibližně 700°C do přibližně 2000°C, výhodně od přibližně 1200°C do přibližně 1500°C, a tlaku v rozmezí od 0,2 do přibližně 25 MPa, výhodně přibližně 0,1 až přibližně 15 MPa a nejvýhodněji přibližně od 2 do přibližně 8 MPa. Za těchto podmínek přibližně 98 % až 99,9 % uhlovodíkové vsázky může být převedeno na syntézní plyn obsahující oxid uhelnatý a vodík. Oxid uhličitý a voda jsou také zastoupeny v malém množství. Uhlovodíková vsázka může být tvořena ropou, uhlím, odpadním plastickým materiálem, odpadní vodou nebo výhodnou jejich kombinací.

V případě vsázek s vysokým obsahem popelu, řádově přibližně 5 až přibližně 15 hmotnostních procent, většina anorganického materiálu je převedena na sklovitou strusku. Chlór ve vsázce je převeden na chlorovodíkový plyn, který je absorbován procesní vodou v ochlazovací komoře zplyňovacího zařízení a neutralizován amoniakem přítomným v zóně procesní vody ve zplyňovacím systému za účelem produkce chloridu amonného. Odpadní voda neboli sestupný proud šedivé vody obsahující chlorid amonný je vypuštěna ze zplyňovacího systému a může být upravena přidáním FeCl_2 za vzniku vloček hydroxidu železitého za účelem odstranění všech sulfidů, kyanidů a částicových látek, a následným zpracováním amoniakem, biologickým zpracováním nebo odpařováním za vzniku

suché soli pro komerční účely a destilované vody. Voda může být potom znovu vrácena do procesního systému, čímž se eliminuje vypuštění odpadní vody ze systému do okolního prostředí. Pro zplyňování odpadní ulovodíkové vsázky je obvykle používáno zplyňovací zařízení s ochlazovací komorou. V tomto typu zplyňovacího zařízení je horký syntézní plyn a roztavená struska ochlazována vodou.

U většiny vsázek obsahujících chlorid je tento chlorid převeden na chlorovodík v syntézním plynu existujícím ve zplyňovacím zařízení. Ochlazovací voda vyjme jemně rozdělené částicové látky a chlorovodík z plynu. Za účelem vyčištění syntézního plynu pro komerční použití mohou být použity plyn-čisticí technologie, např. regenerační mokré čištění kyselých plynů.

Poněvadž chlorovodíkové páry se v případě kontaktu s procesní vodou ve zplyňovacím systému přemění na vysoce korozní kyselinu chlorovodíkovou, je výhodné neutralizovat tuto kyselinu chlorovodíkovou za účelem ochrany kovových částí zplyňovacího systému. Jako neutralizační činidlo může být použito mnoho zásad, např. hydroxidy nebo uhličitany sodíku, draslíku, vápníku nebo hořčíku. Nicméně výhodným neutralizačním činidlem je amoniak, poněvadž je získán jako vedlejší produkt při zpracování mnoha druhů vsázek, např. zbytkových olejů a uhlí. V mnoha případech je dostatečné množství produkováno ze vsázky, takže není nutné přidávat dodatečné množství amoniaku nebo jiného doplňujícího neutralizačního činidla.

Kromě toho na rozdíl od jiných chloridů chlorid amonný je vysoce rozpustný ve vodě, přičemž se jeho rozpustnost výrazně mění s teplotou. To jsou důležité vlastnosti pro izolování soli z odpadní vody ve zplyňovacím systému, která může být odpařována v odparce s klesající vrstvou, odparce s nuceným oběhem, nebo v jejich kombinaci.

Bylo zjištěno, že izolování krystalů chloridu amonného z odpadní vody nebo šedé vody je nejlépe provedeno v případě, že odpadní voda byla odpařena tak, že koncentrace chloridu amonného v solance je v rozmezí od přibližně 10 % do přibližně 60 %, výhodně od přibližně 25 % do přibližně 45 %. Koncentrovaná solanka, která obsahuje suspendované a rozpuštěné látky z odparky, může potom krystalizovat za účelem izolování solí NH_4Cl , přičemž proud destilované vody může být veden zpět do ochlazovací zóny zplyňovacího procesu.

V odparce s klesající vrstvou je hlavní systém tepelného výměníku uspořádán ve vertikálním směru. Ze sběrné nádrže, která se nachází pod potrubím tepelného výměníku, je solanka čerpadlem vedena do horní části potrubí tepelného výměníku. Tato solanka nato proudí dolů nebo klesá skrze uvedená potrubí jako vrstva na vnitřní straně stěn uvedených potrubí, přičemž přijímá teplo z páry proudící na vnější straně plášťů uvedených potrubí, načež se vypařuje sama osobě a klesá do dolní části odparky, odkud je zase vyjímána.

Směs odpařené nebo koncentrované solanky a páry existuje ve spodní části potrubí tepelného výměníku, načež proudí do sběrné nádrže solanky, ve které pára neboli vodní pára a kapalná solanka jsou odděleny. Vodní pára se nalézá v horní části sběrné nádrže solanky a kapalná solanka zůstává v nádrži. Napájecí voda, která může být tvořena odpadní vodou nebo sestupnou odpadní vodou je nepřetržitě přidávána do sběrné nádrže solanky, přičemž část koncentrované solanky je nepřetržitě vyjímána ze sběrné nádrže solanky za účelem udržení žádoucího koncentračního činitele.

V odparce s nuceným oběhem je hlavní systém tepelného výměníku uspořádán v horizontálním směru. Solanka je čerpadlem vedena skrze potrubí, přičemž na vnější straně pláště uvedených potrubí tepelného výměníku proudí pára za účelem ohřátí solanky. Uvnitř potrubí nedochází k varu, poněvadž se solanka nachází pod dostatečným tlakem za účelem

zamezení varu. Horká solanka opouští potrubí výměníku pod tlakem, přičemž prochází skrze clonu a nato proudí do sběrné nádrže solanky umístěné nad odparkou.

Poněvadž solanka prochází uvedenou clonou, její tlak klesá. V případě, že tlak solanky poklesne, horká solanka se uvede do varu, přičemž se vytvoří dvojfázová směs koncentrované solanky a vodních par.

Protože směs solanky a vodní páry vstupuje do sběrné nádrže solanky, vodní páry se oddělují od solanky, vystupují ze sběrné nádrže a vstupují do chladiče za vzniku proudu destilované vody. Koncentrovaná solanka je nato recirkulována a část je vyjmuta za účelem izolace soli. Stejně jako je tomu v odparce s klesající vrstvou, napájecí voda, která může být tvořena šedivou vodou ze zplyňovacího systému, je vedena do recirkulační smyčky solanky za účelem zachování žádoucího koncentračního činitele.

Teplota horké solanky se mění v rozmezí od přibližně 107°C do přibližně 118°C, výhodně od přibližně 113°C do přibližně 116°C při atmosferickém tlaku.

Koncentrační činitel je hlavním provozním kritériem pro odparku, poněvadž určuje mez, do které tato jednotka vykonává svou funkci, jakou je např. proudové omezení. Koncentrační činitel je rovněž důležitý při regulaci a snížení tvorby depozitů ve formě šupin v tepelném výměníku na nejmenší míru, protože čím vyšší je tento koncentrační činitel, tím více minerálů je vyjmuto z roztoku, a tudíž tím méně potenciálních depozitů ve formě šupin se vytvoří na teplo-vyměňujících površích.

Uvedený koncentrační činitel v odparkách je obecně definován jako hmotnostní průtok vstupující vsázky dělený hmotnostním průtokem sestupně vystupující solanky, přičemž tato definice platí pro případ, že nedochází k recyklaci solanky do odparky. V systémech, ve kterých se vyskytují

složky, které se nevypařují a nesrážejí, koncentrační činitel může být definován jako koncentrace nevypařující se a nesrážející se složky v solance dělená koncentrací nevypařující se a nesrážející se složky ve vsázce. Vhodným příkladem této složky je sodík nebo draslík. V odparce s recirkulačním proudem nebo odparce s krystalizátorem je druhá z obou definic obvykle vhodnější. V systému podle vynálezu se sodík a draslík za správně probíhajících podmínek provozu nevysrážejí do míry, která by stála za úvahu, a proto je pro tento systém použita druhá definice koncentračního činitele.

Výše uvedené známé typy odparek se používají pro destilaci vody. Avšak jejich použitelnost závisí na rychlosti hromadění depozitů na teplo-vyměňujících površích. Materiály, které pravděpodobně tvoří depozity ve formě šupin, jsou nepatrně rozpustitelné minerály, které se vylučují v případě, že během odpařovacího procesu dojde k jejich koncentraci. Mezi tyto materiály patří např., sloučeniny hliníku, vápníku, hořčíku, fluoru, železa a křemíku, zejména oxid křemičitý (SiO_2), fluorid vápenatý (CaF_2), fluorid hořečnatý (MgF_2) a kyanid železa, přičemž tyto vyjmenované sloučeniny představují nejvýznamnější depozitní sloučeniny

Typická odpadní voda nebo šedivá voda vytékající ze zplyňovacího systému s částečnou oxidací obsahuje přibližně 100 až přibližně 500 mg depozitních sloučenin na jeden kilogram vody. Při odpařování a koncentraci šedivé vody ze zplyňovacího procesu prováděné za účelem izolování NH_4Cl , se koncentrační činitel může měnit od přibližně 20 do přibližně 1,000. Bylo zjištěno, že odparka s klesající vrstvou má přijatelnou rychlost tvorby depozitů při koncentračních činitelých od přibližně 2 do 20. Při vyšších koncentračních činitelých je více žádoucí odparka s nuceným oběhem.

Dalším důležitým činitelem pro omezení tvorby depozitů ve formě šupin v odparce na nejmenší míru je teplotní rozdíl mezi párou a solankou, který představuje

změnu teploty napříč potrubími tepelného výměníku, tj. potrubími, u kterých na straně pláště těchto potrubí proudí pára a na vnitřní straně těchto potrubí klesá vrstva solanky. Při vyšších rozdílech teploty mezi párou a solankou je větší pravděpodobnost, že k varu dojde přímo na povrchu potrubí namísto uvnitř vrstvy solanky, což vede k lokálnímu odpařování solanky do suchého stavu. To velmi zrychluje rychlost tvorby depozitů ve formě šupin na potrubích. Kromě toho, poněvadž rychlost odpařování je přímoúměrná jak teplotnímu rozdílu mezi párou a solankou tak i velikosti ploch potrubí, tepelný výměník zahrnuje velké množství potrubí s teplo-vyměňujícími plochami, v důsledku čehož snížení počtu potrubí a tudíž omezení nákladů na tepelný výměník může být dosaženo v případě možnosti zvýšení teplotního rozdílu mezi párou a solankou. Bylo zjištěno, že výhodné rozmezí teplotního rozdílu mezi párou a solankou v odparce s klesající vrstvou, které vede k přijatelným rychlostem tvorby depozitů ve formě šupin a minimální velikosti teplo-přenášejících ploch potrubí, je od přibližně $0,55^{\circ}\text{C}$ do přibližně 11°C , výhodně od $3,3^{\circ}\text{C}$ do přibližně do $5,5^{\circ}\text{C}$.

Stejně jako je tomu u odparkách s klesající vrstvou, vysoký teplotní rozdíl mezi párou a solankou může způsobit lokální var na površích trubek tepelného výměníku, a tudíž tvorbu depozitů ve formě šupin. Poněvadž var je odparce s nuceným oběhem obvykle potlačen udržováním tlaku působícího na solanku, tento teplotní rozdíl může být zvýšen. Bylo zjištěno, že přijatelné rozmezí teplotního rozdílu mezi párou a solankou je od přibližně $0,55^{\circ}\text{C}$ do přibližně do $19,5^{\circ}\text{C}$, výhodně od $6,6^{\circ}\text{C}$ do $13,2^{\circ}\text{C}$.

Dalším důležitým faktorem v odparce s klesající vrstvou je množství odpařené solanky, vyjádřené např. v procentech, na jeden průchod solanky potrubím tepelného výměníku. Při vysokém množství odpařené solanky na jeden

průchod solanka vystupující ze spodní části potrubí je vysoce koncentrována vzhledem k solance vstupující do horní části potrubí. Tudíž velké množství depozitních materiálů může být vyloučeno ze solanky. Naproti tomu vysoké množství odpařené solanky na jeden průchod umožňuje provoz odparky s nízkou rychlostí recirkulace solanky. To je ekonomicky výhodné, poněvadž nízká rychlost recirkulace solanky vede k nižším nákladům na její čerpání. V rámci vynálezu bylo zjištěno, že množství odpařené solanky na jeden průchod ležící v rozmezí přibližně od 0,12 % do 2,4 %, výhodně od přibližně 0,6 % do přibližně 1,2 % je přijatelné pro dosažení minimálních provozních nákladů a přijatelné tvorby depozitů ve formě šupin.

V případě, že solanka prochází skrze potrubí a vypařuje se, může dojít k přesycení této solanky některými minerály, které se bezprostředně nevyloučí. Mezi tyto problémové minerály patří zejména oxid křemičitý, který se vylučuje polymerací. To je pomalejší proces, než slučování iontů, které obvykle řídí vylučování ostatních minerálů. V případě, že dojde přesycení solanky, je výhodné prodloužit dobu zdržení solanky ve sběrné nádrži solanky, takže se přesycené minerály mohou vyloučit před tím, než jsou zpět vráceny do potrubí tepelného výměníku. Avšak delší doba zdržení solanky ve sběrné nádrži vede k potřebě nádrže o větších rozměrech, což způsobuje zvýšení nákladů na tuto nádrž. V rámci vynálezu pro odparku s klesající vrstvou a odparku s nuceným oběhem je použita doba zdržení solanky ve sběrné nádrži ležící v rozmezí od přibližně 0,25 minut do přibližně 4 minut, výhodně od přibližně 1 minuty do přibližně 2 minut.

V odparce s klesající vrstvou jsou teplotní změny solanky velmi malé v případě, že solanka prochází potrubím tepelného výměníku, poněvadž, když solanka klesá potrubím dolů, dochází k jejímu varu, přičemž teplota této solanky

nepřekročí teplotu varu. To není případ odparek s nuceným oběhem, ve kterých var solanky v potrubích je potlačen tlakem působícím v těchto potrubích, přičemž se teplota solanky zvyšuje, když solanka prochází skrze tepelný výměník. Čím více je umožněno teplotě, aby se zvýšila, tím je provoz odparky více hospodárný, poněvadž menší množství solanky musí být recirkulováno za účelem dosažení daného množství převedeného tepla. To sníží náklady na čerpání, které představují hlavní ekonomický činitel. Avšak některé minerální soli, zejména síran vápenatý a uhličitan vápenatý, jsou méně rozpustitelné při vyšších teplotách. V rámci vynálezu bylo zjištěno, že přijatelné rozmezí přírůstku teploty solanky je od přibližně $0,55^{\circ}\text{C}$ do přibližně $13,2^{\circ}\text{C}$, výhodně od přibližně $3,3^{\circ}\text{C}$ do přibližně $9,9^{\circ}\text{C}$.

Rychlost proudění solanky v potrubí v tepelném výměníku je dalším důležitým parametrem pro konstrukci odparky s nuceným oběhem, která by vedla k omezení tvorby depozitů ve formě šupin. Vyšší rychlosti zabraňují přilnutí depozitů ve formě šupin ke stěnám potrubí a rovněž zlepšují přestup tepla. Avšak vyšší rychlosti způsobují vyšší náklady na čerpání solanky. V rámci vynálezu bylo zjištěno, že přijatelná rychlost solanky v potrubích leží v rozmezí od přibližně $2,7\text{ m/s}$ do přibližně $4,2\text{ m/s}$, přičemž výhodná rychlost je 3 m/s .

Pro regulaci koncentračního činitele se obvykle používají dva způsoby. První způsob spočívá v "on-line" měření koncentrace nevypařujících se a nevylučujících se chemických komponent, tj. sodíku a draslíku, takže sestupný proud solanky může být regulován za účelem udržení pevného poměru mezi vstupní vodou a koncentrací sodíku a draslíku v solance, a koncentrace solanky.

Pro uvedený účel je často používána elektrická vodivost kvůli její jednoduché aplikaci. Pro odpařující se vodu použitou ve zplyňovacím systému vodivost nemůže být

použita, poněvadž jedna z hlavních vodivých složek, tj. amoniak, nemůže být za žádných okolností udržen v solance. Kromě toho dokonce i v případě, že amoniak nebyl oddestilován, bylo zjištěno, že na elektrodách přístrojů pro měření elektrické vodivosti ponořených do šedivé vody se tvoří depozity, které zhoršují kvalitu měření těchto přístrojů.

Druhý způsob regulace koncentračního činitele spočívá v měření vstupní průměrné rychlosti vody vstupující do zplyňovacího systému a použití této rychlosti k řízení regulátoru sestupného proudu, přičemž se rychlosti proudu nastavují pro určitý koncentrační činitel. Avšak solanka má sklon k tvorbě depozitů ve formě šupin na všech vlhkých površích odpařovacího systému. To způsobuje zanášení různých průtokových měřících zařízení, např. magnetických průtokoměrů a průtokoměrů s lopatkovým kolem, depozity až do míry, při které se tato zařízení stávají nefunkčními. Podobný problém může být očekáván u ostatních průtokových zařízení, např. u clonového měřiče nebo Venturiho trubice, jejichž geometrie by mohla být změněna tvorbou depozitů ve formě šupin, a u mechanických zařízení, např. turbínových průtokoměrů, jejichž mechanické části mohou být zaneseny depozity ve formě šupin.

Ve způsobu regulace koncentračního činitele podle vynálezu bylo měření průtoku nahrazeno "on-line" objemovým měřením s hladinovými detektory, které jsou mnohem spolehlivější než průtokové detektory. Základní princip regulačního systému je založen na rychlosti odpařování, která je nastavena regulací průtoku páry nebo odpovídajícího kompresního výkonu v parní tlakové jednotce.

Destilát z odparky je sbírán po dávkách v destilační měřicí nádrži. Dokončení sběru jedné dávky je signalizováno hladinovým detektorem uspořádaným na nádrži. Rovněž solanka je sbírána po dávkách, přičemž pro každou dávku destilátu je odebránka jedna dávka solanky, např. pro 1890 l destilátu je

odebráno 189 l solanky. Koncentrační činitel je nastaven poměrem hmotnosti dávky destilátu k hmotnosti dávky solanky.

V případě, že byla sebrána dávka destilátu, je sebrána dávka solanky, přičemž objem solanky je rovněž kontrolován hladinovým detektorem na měřicí nádrži pro solanku. Do systému je přidána vstupní voda za účelem udržení předem stanovené úrovně solanky ve sběrné nádrži.

Tento systém umožňuje regulovat výstupní rychlost solanky a poskytuje přesnou kontrolu koncentračního činitele, přičemž používá pouze hladinové detektory, které jsou méně náchylné k tvorbě chyb způsobených tvorbou depozitů ve formě šupin než průtokové detektory, poněvadž doba styku snímacích částí hladinových detektorů se solankou je minimální. Zejména vhodnými detektory jsou např. magnetické jazýčkové plovákové vypínače typu Ryton R-4TM (Phillips 66 Company) vyrobené firmou Imo Industries Inc. Gems Senzor Division of Plainville, Connecticut. Velmi spolehlivými hladinovými detektory jsou hladinové detektory, které nemají žádný kontakt s kapalinou, dokonce i v přítomnosti depozitů na vnitřní straně měřicí nádoby, např. ultrazvukové hladinové detektory.

V regulačních obvodech mohou být použity běžně dostupné relé. V těchto obvodech mohou být rovněž použity elektronická zařízení různých typů, např. programovatelné logické regulátory nebo integrované obvody.

V prvním provedení proud solanky v odparce je veden do mžikového chladicího krystalizátoru, ve kterém je solanka ochlazena redukováným tlakem, čímž jsou vytvořeny krystaly chloridu amonného v důsledku jeho omezené rozpustnosti při redukované teplotě, která činí přibližně 46 % při teplotě 118°C až 35 % při teplotě 57°C vztaženo k hmotnosti NH_4Cl . Krystaly chloridu amonného mohou být produktem dobře jdoucím na odbyt. Uvolněné páry se nechávají kondenzovat za účelem

produkce proudu destilované vody, který může být spojen s proudem destilátu odparky a veden zpět do zplyňovacího zařízení. V důsledku odpařování při redukováném tlaku, teplota solanky klesá na její teplotu varu příslušnou pro tento tlak, přičemž je produkován proud recyklované solanky a proud pročištěné solanky.

Krystaly chloridu amonného mohou být izolovány od ochlazené solanky různými technikami, mezi které patří např. usazování, odstředování a filtrace. Izolované krystaly mohou být získány jako takové nebo mohou být opláchnuty částí studené destilované vody po minimální kontaktní dobu za účelem zvýšení jejich čistoty.

Ochlazený proud recyklované solanky nasyné chloridem amonným při teplotě krystalizátoru může být opakovaně zpět veden do odpařovacího systému za účelem dalšího koncentrování solanky, a to až do okamžiku, při kterém solanka může být vrácena do krystalizátoru za účelem dalšího izolování krystalů chloridu amonného.

Solankový fitrát v očištěném proudě může být znečištěn. V rámci vynálezu je poskytnut systém, ve kterém není produkován žádný proud odpadní soli. To je dosaženo vedením očištěného proudu solanky zpět do hořáku zplyňovacího zařízení pro zplyňovací reakce. Poněvadž rozpustitelné soli, zejména soli chlóru, vedené do zplyňovacího zařízení případně převedené do odpadní vody zpracovávají v odparce a potom v krystalizátoru solanky, systém podle vynálezu musí zahrnovat prostředek schopný ponechat solné složky jiné než chlorid amonný v tomto systému.

Co se týče chloridu amonného, soli s nejvyšší koncentrací je mravenčan amonný, který obsahuje až 20 % úplně rozpuštěného pevného podílu. V rámci vynálezu procesem, pomocí kterého uniklý mravenčan je zachycen v "solné smyčce", je tepelný rozklad mravenčanu v destilátu odparky a očištěném

proudu za vzniku oxidu uhelnatého a vody při teplotách od přibližně 1093°C do 1371°C $\rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Bylo zjištěno, že se vrácením procesní vody obsahující mravenčan zpět do hořáku zplyňovacího zařízení zamezí vznik mravenčanu. Kromě chloridu amonného a mravenčanu existuje v systému ještě malé množství, řádově přibližně 8 %, jiných solí, včetně těch, které obsahují ionty sodíku, draslíku, hliníku, vápníku, hořčíku, boru, fluoridu a křemíku. Tyto soli mohou být vedeny zpět do zplyňovacího zařízení přes očištěný proud. Uvedené složky se nedostanou do vodního systému, poněvadž jsou vyjmuty ve strusce zplyňovacího zařízení. Základem pro provedení výše uvedeného je rozdělení uvedených minerálů.

Uvedené rozdělení závisí na teplotě vody, pH vody a době kontaktu fáze struzky a fáze vody. Nejvíce materiálu je obsaženo v proudu struzky spíše než v proudu odpadní vody. Tak např. 99 % draslíku, hliníku, vápníku, hořčíku a křemíku je převedeno do struzky. Co se týče zbývajících složek, do struzky je převedeno 97 % sodíku, 85 % fluoru a 58 % boru.

Za účelem dosažení žádného nebo minimálního výstupu vody ze systému je žádoucí vyjmout vodu z koncentrované solanky existující v odparce. To je např. dosaženo technikou spočívající v sušení solanky na povrchu ohřátého bubnu. Při sušení v ohřátém bubnu jsou dva duté bubny s horizontálními osami uspořádány v blízkém kontaktu. Tyto dva bubny se otáčejí kolem svých os mechanickým prostředkem, přičemž se otáčejí ve vzájemně opačných směrech, např. jeden ve směru hodinových ručiček a druhý proti směru hodinových ručiček. Pára je vedena skrze středy dutých bubnů, přičemž kondenzovaná voda je vyjímána. Solanka, která má být vysušena, je umístěna do vrchní středové části této dvojice bubnů, tj. do styčné linky mezi těmito bubny. Když se horké bubny otáčejí, teplo je převedeno do solanky, přičemž se případně odpaří všechna voda, načež na povrchu bubnu zůstane

pevný solný koláč. Každý povrch bubnu se otáčí pod škrabákovým nožem, který zeškrabává sůl do přijímacího zásobníku.

Pro výše uvedený dvoububnový systém existují dva režimy provozu. V prvním režimu, který je známý jako "dvoububnová" operace, směr otáčení bubnů je takový, že se povrchy bubnů pohybují v oblasti styčné linky směrem dolů. V druhém režimu, který je známý jako operace s "dvojitým bubnem" směr otáčení bubnů je takový, že se povrchy bubnů pohybují v oblasti styčné linky směrem nahoru. Bylo zjištěno, že oba režimy provozu jsou dostatečné pro vysušení solanky odpadní vody ze zplyňovacího procesu.

Jak je to zřetelné z obr. 1, uhlí a voda jsou v nádrži 10 smíchány dohromady za účelem vytvoření uhelného kalu, který je veden do reakční zóny 14 vysokoteplotního zplyňovacího zařízení 16 skrze potrubí 12, do kterého je přidáváno oxidační činidlo, jakým je např. kyslík. V reakční zóně 14 dochází k částečné oxidaci uhlí za vzniku surového syntézního plynu a struzky jako vedlejšího produktu, přičemž syntézní plyn a struzka procházejí do ochlazovací komory 20 uspořádané při spodním konci zplyňovacího zařízení 16, přičemž v ochlazovací komoře 20 horký syntézní plyn a roztavená struzka jsou uvedeny do kontaktu s proudem 18 ochlazovací vody, ochlazeny a vzájemně odděleny. Struzka je přepravována v ochlazovací vodě nebo šedivé vodě skrze potrubí 22 do uzavírající násypky 24, která vyjímá struzku s šedivou vodou ze systému skrze potrubí 26. Struska, která je netoxická, vystupuje v potrubí 27 ze systému a může být použita jako stavební materiál nebo zavážkový materiál. Proud 28 šedivé vody z ochlazovací komory 20 a proud 29 šedivé vody 29, který je oddělen od potrubí 26, jsou spojeny v potrubí 30 a přivedeny do podtlakového mžikového bubnu 32. Uvnitř tohoto bubnu je šedivá voda ochlazená a vystupuje skrze potrubí 34 do usazovací nádrže 36, ve které je jemný popel oddělen od

šedivé vody a vyjmut ze systému potrubím 38.

Syntézní plyn je veden z ochlazovací komory 20 skrze potrubí 40 do Venturiho pračky 42 plynu a nato potrubím 44 do uhlíkové pračky 46 plynu, ve které jemný popel a saze jsou vyjmuty ze syntézního plynu a vystupují ve vodním proudu skrze potrubí 48. Vodní proud 48 je rozdělen do potrubí 49 vedeného do Venturiho pračky 42 plynu za účelem dodávky kapalného pracovního média, a do potrubí 18 vedeného do ochlazovací komory 20 za účelem dodávky ochlazovací vody.

Částic-prostý syntézní plyn se strženou vodou vystupuje z vrchní části uhlíkové pračky 46 plynu skrze potrubí 50 do chladiče 52, ve kterém část vody kondenzuje, a nato prochází skrze potrubí 54 do vodní separační nádrže 56, která odděluje vodu od syntézního plynu. Z dolní části nádrže 56 vystupuje vodní proud 58, který nato vstupuje do vrchní části uhlíkové pračky 46 plynu. Proud 60 syntézního plynu vystupuje z vrchní části vodní separační nádrže 56, vstupuje do chladiče 62, ve kterém kondenzuje amoniak a zbývající množství vody, vystupuje z chladiče 62 potrubím 64 do separátoru 66 syntézního plynu a nato vystupuje ze systému jako proud 68 čistého syntézního plynu. Ze separátoru 66 syntézního plynu vystupuje vodní proud 70, který je rozdělen na sestupný proud 72 a proud 74, který je veden zpět do vodní separační nádrže 56.

V případě, že poměr dusíku ke chloru je příliš nízký pro neutralizaci celého podílu chloru, amoniak může být přidán do vodního systému při Venturiho pračce 42 plynu a/nebo uhlíkové pračce 46 plynu. Kritériem, které indikuje tento nízký poměr, je pH vody v pračkách plynu. Je žádoucí udržet pH alespoň přibližně na hodnotě 6 nebo více, výhodně na hodnotě v rozmezí od 6 do 9. Tato hodnota pH zajišťuje izolování chloridu amonného. Další náznak skutečnosti, že je žádoucí dodatečný amoniak, je absence amoniaku v proudu 58 z vodní separační nádrže 56 a/nebo proudů 70 vystupujícím ze

separátoru 66 syntézního plynu.

Proud 90 šedivé vody obsažené v horní části usazovací nádrže 36 vystupuje z této nádrže, načež je rozdělen na proud 94, který vstupuje do spodní části uhlíkové pračky 46 plynu, přičemž je napájen dodatečnou vyrovnávající vodou v případě, že je žádoucí, a na sestupný proud 100 šedivé vody obsahující chlorid amonný, přičemž tento sestupný proud vystupuje ze systému za účelem jeho dalšího zpracování spočívající v izolování rozpustitelných solí.

Jak je to zřetelné z obr. 2, sestupný proud 100 šedivé vody obsahující chlorid amonný ze systému znázorněného na obr. 1 nebo ze skladovacích zásobníků vstupuje do zpracovatelského systému, ve kterém je veden do odparky 106 s nuceným oběhem a s parním ohřevem, načež z odparky 106 proudí skrze potrubí 110 do vyvýšené sběrné nádrže 112 solanky. Snížený tlak, kterému je vystavena ohřátá šedivá voda vstupující potrubím 110 do sběrné nádrže 112 solanky způsobuje rychlé odpaření určitého množství vody. Ze spodní části sběrné nádrže 112 solanky vystupuje proud 120 solanky, který je rozdělen na proud 124, který je čerpadlem 122 zpět veden na vstup odparky 106. Část zpět vedeného proudu 120 solanky je vyjmuto skrze potrubí 130 do měřicí nádrže 132 solanky, načež potrubím 134 vystupuje ze systému ve formě produktu tvořeného solankou chloridu amonného. Měření a výstup solanky ve formě produktu je proveden řídicími ventily 140 a 142 a indikátorem 144 vysoké hladiny.

Tudíž v případě, že řídicí ventil 140 je otevřen, potom řídicí ventil 142 je uzavřen. Měřicí nádrž 132 solanky se plní solankou, dokud indikátor 144 vysoké hladiny není aktivován. Když je tento indikátor aktivován, potom řídicí ventil 140 je uzavřen, zatímco řídicí ventil 142 je otevřen, přičemž se měřicí nádrž 132 solanky začne vypouštět. Sběrná nádrž 112 solanky slouží jako zásobník pro měření a výstup solanky ve formě produktu. Proud 134 solanky ve formě

produktu může být potom dále zpracován krystalizací a/nebo sušicími technikami za účelem produkce pevného chloridu amonného ve formě produktu.

Proud 150 vodní páry vystupuje z horní části sběrné nádrže 112 solanky, prochází chladičem 152 a vstupuje do separačního bubnu 156 skrze vedení 154. Nezkondenzovaný plyn vystupuje z horní části bubnu 156 skrze výfukové potrubí 158 za účelem dalšího zpracování (není zobrazeno). Ze spodní nádrže separačního bubnu 156 vystupuje potrubím 170 vodní kondenzát, který je nato veden do měřicí nádrže 172 destilátu, ze které vystupuje ze systému ve formě relativně čisté destilované vody vedením 174. Měření a výstup destilované vody ve formě produktu potrubím 174 je regulováno řídicími ventily 176 a 178, indikátorem 180 vysoké hladiny a indikátorem 182 nízké hladiny. Řídicí ventil 178 je uzavřen, zatímco řídicí ventil 176 je otevřen. Měřicí nádrž 172 destilátu se plní destilátem, dokud není indikátor 180 vysoké hladiny aktivován. Potom je řídicí ventil 176 uzavřen, zatímco řídicí ventil 178 je otevřen, načež destilovaná voda ve formě produktu proudí potrubím 174 z měřicí nádrže 172 destilátu, dokud není indikátor 182 nízké hladiny aktivován. Po aktivaci indikátoru 182 nízké hladiny je celá operace opakována.

Separací bubn 156 slouží jako zásobník pro měření a výstup destilátu ve formě produktu. Destilát ve formě produktu může být veden zpět do zplyňovacího systému z obr. 1 ve formě vyrovnávající vody. Místo specifických prostředků zobrazených na obr. 2 mohou být použity jiné rovnocenné prostředky pro měření a výstup destilátu a solanky.

Zatímco zpracovatelský systém znázorněný na obr. 2 používá techniku odpařování s nuceným oběhem, je zřejmé, že může být použita technika odpařování s klesající vrstvou nebo kombinace technik odpařování s nuceným oběhem a klesající vrstvou.

Obr. 3 zobrazuje systém pro zpracování sestupného proudu šedivé vody, který zahrnuje odparku 200 s klesající vrstvou. Provoz systému z obr. 3 je podobný provozu systému z obr. 2, ve kterém je použita odparka s klesající vrstvou, přičemž prvky systému z obr. 3, které mají stejnou funkci jako prvky systému z obr. 2, jsou označeny stejnými vztahovými značkami. Hlavní rozdíl spočívá v tom, že sběrná nádrž 202 solanky tvoří spodní část odparky 200 s klesající vrstvou. Při provozu odparky 200 s klesající vrstvou čerpadlo 122 vede solanku ze sběrné nádrže 202 zpět do vrchní části odparky 200 s klesající vrstvou, přičemž solanka a vodní pára klesá skrze potrubí v odparce směrem dolů do sběrné nádrže 202, ve které solanka a voda jsou odděleny. Vodní pára vystupuje ze sběrné nádrže potrubím 150 a kondenzuje v chladiči 152. Vstupní sestupný proud 100 šedivé vody je přiváděn do sběrné nádrže 202.

Obr. 4 zobrazuje systém pro zpracování sestupného proudu šedivé vody, který používá jak odparku s klesající vrstvou tak i odparku s nuceným oběhem, přičemž odparka s klesající vrstvou je použita jako první stupeň zahušťovače a odparka s nuceným oběhem je použita jako druhý stupeň zahušťovače. Prvky přidružené k odparce 200 s klesající vrstvou z obr. 4 a se stejnou funkcí, jako mají prvky přidružené k odparce s klesající vrstvou z obr. 3, jsou označeny stejnými vztahovými značkami. Prvky přidružené k odparce 106' s nuceným oběhem z obr. 4 se stejnou funkcí, jakou mají prvky přidružené k odparce s nuceným oběhem z obr. 2, jsou označeny stejnou vztahovou značkou doplněnou o apostrof.

Příklad 1

Uhlí typu Pittsburgh No. 8 je rozemleto v mlecím zařízení a rozemleté uhlí je přidáno do vody za účelem

vytvoření uhelné kaše obsahující přibližně 60 až 63 hmotnostních procent uhlí. Uhlí kaše je přivedena do zplyňovacího zařízení při rychlosti 31,000 kg uhlí/h a je částečně oxidována uvnitř zplyňovacího zařízení za použití v podstatě čistého kyslíku za účelem produkce horkého syntézního plynu, který je uveden do styku s vodou za účelem ochlazení syntézního plynu a oddělení roztavené struzky. Syntézní plyn je přiveden do Venturiho pračky plynu a uhlíkové pračky plynu, které vyjmou jemný popel, saze a soli ve zplyňovací procesní vodě. Syntézní plyn je přiveden z uhlíkové pračky plynu do chladiče. Hmotnostní poměr dusíku ke chlóru ve vsázce je 11,7, což je více než dostatečné, takže amoniak je přítomen v molárním přebytku vůči přítomným iontům, např. chloridovým, mravenčanovým a/nebo uhličitanovým iontům, ve vodě a pH převyšuje hodnotu 7,0. Odpadní voda nebo sestupná voda vstupuje do zóny systému pro recyklaci vody a izolování solí při rychlosti 14,308 l/h, načež je vedena do odparky s klesající vrstvou, která produkuje proud destilované vody, který vystupuje z odparky při rychlosti 12,879 kg/h a poprvé koncentrovaný solankový roztok obsahující chlorid amonný, přičemž tento roztok vstupuje do odparky s nuceným oběhem při rychlosti 1,431 kg/h. Tato odparka produkuje proud destilované vody, který vystupuje z odparky při rychlosti 1,288 kg/h, a podruhé koncentrovaný solankový roztok obsahující chlorid amonný, přičemž tento solankový roztok vstupuje do bubnové sušičky při rychlosti 143 kg/h. Tato bubnová sušička produkuje pevný podíl při rychlosti 83 kg/h a proud destilované vody při rychlosti 60 kg/h. Proud destilované vody vystupující z odparky s klesající vrstvou a odparky s nuceným oběhem jsou spojeny do vyrovnávající vody s rychlostí 3,983 kg/h, která je recyklována do vsázky ve formě uhelné kaše vstupující do zplyňovacího zařízení.

Výsledné rozdělení uhelných složek do procesní sestupné vody je zobrazeno v analýze sestupné vody uvedené v

tabulce 1. Procesní koncentrace a průtoky pro každou zpracovatelskou jednotku jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 1

Rozdělení minerálů popele ze zplyňování uhlí ve vodě

vsázka do zplyňovacího zařízení tvořená uhlím (průtok= 31,000 kg/h)		sestupná voda (pH= 8,75, průtok= 14,308 l/h)		% uhlího materiálu ve vodě	
Složky popele	koncentrace	průtok hmoty (g/h)	koncentrace		průtok hmoty (g/h)
	1.4 wt%	434,000	1,500 mg/L	21,482	4.95
sodík	590 mg/kg	18,280	32 mg/L	458	2.50
draslík	1,200 mg/kg	37,200	12 mg/L	172	0.46
hliník	10,000 mg/kg	310,000	2.3 mg/L	33	0.01
vápník	2,600 mg/kg	80,600	20 mg/L	288	0.36
hořčík	700 mg/kg	21,700	4.3 mg/L	62	0.28
bor	54 mg/kg	1,674	37 mg/L	529	31.62
chlorid	0.12 wt%	37,200	2,800 mg/L	37,200	100.00
fluorid	0.019 wt%	5,890	63 mg/L	901	15.30
mravenčan	—	0	770 mg/L	11,017	—
křemík	19,000 mg/kg	589,000	60 mg/L	858	0.15
další rozbor					
popel	11.0 wt%				
uhlík	78 wt%				
vodík	5.3 wt%				
síra	2.7 wt%				

Tabulka 2

	vesíčka do zplyn. zařízení ní točená s chl. třídím	celkový proud do zplyn. zaří- zení	vesíčka do od- pary s klesá- jící vrstvou	vesíčka do od- pary s nuc- ným chlazením	vesíčka do huh. sušiče s sítí	pevný podíl v huh. sušiče (mokrý hmot.)	pevný podíl v huh. sušiče (suchá hmot.)	destilát v od- pary s klesá- jící vrstvou	destilát v od- pary s nuc- ným chlazením	destilát v hmotové sušičce	vyronávej- cí voda
proud č. 1											
celkový proud (kg/h)	31000	49210	14310	1431	143	83	66.4	12879	1288	60	3983
proud chlora (kg/h)	37.2	37.2	37.2	37.2	37.2	37.2	37.2	0	0	0	
proud vody (kg/h)	0	18210				16.6	0				
teplota (°C)			77	102	113						
rozpust. složky (mg/kg)											
chlorid	1200		2600	26000	260000	44720	559650	<5	<5	<100	
mražen	0		770	7390	24700	36800	45750	34	5470	14800	
amoniak jako N	0		1462	12500	116200	197020	246275	431	2160	4600	
amoniak jako NH ₄						253311	316639				
fluorid	190		63	364	2365	4070	5088				
hliník	10000		0.2	1.2			0				
br	54		35	376	3325	5726	7157				
vápník	2600		25	24	15	26	32				
železo							0				
hořčík	700		1.7	3.6	4	7	9				
draslík	1200		3.4	29	339	584	730				
křemík	19000		51	175	156	269	336				
sodík	590		32	320	3200	5510	6888				
chlorid amoný						753823					
voda						674733	843416				
pH			8.2	5.5	4.2	200000		8.9	8.8	9.3	

Odparka s klesající vrstvou pracuje při teplotním rozdílu mezi párou a solankou 5,5 °C a koncentračním činiteli 10. Odparka s nuceným oběhem pracuje při teplotním rozdílu mezi párou a solankou 13,2 °C, koncentračním činiteli 10 a rychlostí solanky v potrubí 3,048 m/s, přičemž v této odparce je produkován koncentrovaný roztok chloridu amonného (40 hmotnostních procent NH_4Cl). V následující tabulce 3 jsou uvedeny rozbor solankového roztoku obsahujícího chlorid amonný z odparky s klesající vrstvou a koncentrovaného roztoku obsahujícího chlorid amonný z odparky s nuceným oběhem.

Tabulka 3

Chemická bilance proudu z odparky
(všechny hodnoty jsou mg/kg s výjimkou, všechny kovy jsou filtrovány (rozpuštěné))

složka	odparka s klesající vrstvou				odparka s nuceným oběhem			
	vsázka	destilát	solanka	koncentrační činitel (+)	vsázka	destilát	solanka	koncentrační činitel (+)
pH	8.2	8.8	5.5		5.2	8.8	4.2	
Amoniak	1,462	431	8,594	5.9	9,437	640	78,640	8.3
chlorid	3,017	<5	27,592	9.1	24,267	<5	283,000	11.7
magnézie	145	14	1,958		3,130	1,380	15,025	4.8
fluorid	63		364	5.8	336		2,365	7.0
hliník	0.2		1.2	6.0				
bor	35		376	10.7	426	11	3,325	7.8
vápník	25		24	1.0	25		15	0.6
hořčík	1.7		3.6	2.1	3		4	1.3
draslík	3.4		29.4	8.6	35		339	9.7
křemík	51		175	3.4	109		156	1.4
sodík	268		2,774	10.4	2,895	1.6	23,175	8.0

(+) koncentrační činitel = (koncentrace složky v solance/koncentrace složky v sáze)

Koncentrovaný roztok chloridu amonného, který je přiveden ve formě vsázky do bubnové sušičky obsahuje 13,9 % mravenčanu amonného. Bubnová sušička produkuje 0,227 kg destilátu a 0,227 krystalu chloridu amonného na kilogram solanky. Finální produkt bubnové sušičky obsahuje 73,1 % chloridu amonného, 2,9 % mravenčanu amonného, 3,5 % chloridu sodného a 20,5 % vody.

Rychlost tvorby depozitů ve formě šupin na teplo-přenášejících potrubí představuje velmi důležitý faktor. Rychlost tvorby depozitů ve formě šupin musí být dostatečně nízká pro umožnění použití rozumně dlouhých intervalů mezi čistícími operacemi. Pro prodloužení intervalů mezi čistícími operacemi byly zjištěny následující provozní podmínky:

provozní podmínky pro odparku s klesající vrstvou tvořící první stupeň koncentrování solanky:

<u>podmínky</u>	<u>rozmezí</u>	<u>výhodná hodnota</u>
koncentrační činitel	2-100	10
teplotní rozdíl mezi párou a solankou	0,55-11°C	5,5°C
odpaření na jeden průchod	0,1-2,4 %	1,2 %
doba sdržení ve sběrné nádrži	0,4 min	1,5 min

provozní podmínky pro odparku s nuceným oběhem tvořící druhý stupeň koncentrování solanky:

<u>podmínky</u>	<u>rozmezí</u>	<u>výhodná hodnota</u>
koncentrační činitel	2-100	10
teplotní rozdíl mezi párou a solankou	0,55-19,8°C	13,2°C

teplotní přírůstek		
solanky v potrubí	0,55-9,9°C	9,9°C
rychlost solanky v potrubí	2,7-4,3 m/s	3,04 m/s
doba zdržení ve sběrné nádrži	0,25-3,5 min	1,5 min

Pro odparku s klesající vrstvou pracující za výhodných podmínek byla zjištěna rychlost tvorby depozitů ve formě šupin $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ depozitů/ m^3 odpařené vody, která odpovídá intervalu mezi následnými čistěními potrubí 2 měsíce. Mnohem nižší rychlost tvorby depozitů ve formě šupin byla zjištěna pro odparku s nuceným oběhem, a to $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ depozitů/ m^3 odpařené vody, přičemž tato rychlost tvorby depozitů odpovídá intervalu mezi následnými čistěními potrubí rovnému 12 měsíců. Při porovnání obou rychlostí tvorby depozitů, je zřejmé, že tvorba depozitů v odparce s klesající vrstvou probíhá 25 krát rychleji než v odparce s nuceným oběhem. Tudíž jsou dosaženy úspory v údržbě a omezena doba prostojů.

V následující tabulce 4 jsou pro odparku s klesající vrstvou a odparku s nuceným oběhem uvedena složení depozitů ve formě šupin, a to jak na ohřátých tak i neohřátých částech těchto odparek.

Tabulka 4

Porovnání mezi depozity v potrubí a depozity ve sběrné nádobě tvořící se při odpařování šedivé vody v odparce(+)

	Mg (hmotnostní %)	Si (hmotnostní %)	P (hmotnostní %)	S (hmotnostní %)		Fe (hmotnostní %)
depozity v potrubí odparky s nuceným oběhem	91	2	2	0	3	2
depozity ve sběrné nádobě odparky s nuceným oběhem	1	80	0	7	8	4
depozity v potrubí odparky s klesající vrstvou	3	55	0	2	40	0
depozity ve sběrné nádobě odparky s klesající vrstvou	3	43	1	0	49	4

(+) složky s atomovým číslem nižším než 11 nejsou zhodnoceny co do množství v tomto rozboru

Nízká rychlost tvorby depozitů ve formě šupin v odparce s nuceným oběhem je způsobena tím, že hlavní depozitní složky (vápník a křemík) v napájení odparky s nuceným oběhem nejsou přítomny na teplo-přenášejících površích. Skutečnost, že hořčík představuje hlavní depozit ve formě šupin na potrubích odparky s nuceným oběhem, je důkazem úspěšné minimalizace tvorby vápnickových a křemíkových depozitů, poněvadž obsah hořčíku činí 3 ppm a obsah křemíku a vápníku je 109 ppm resp. 25 ppm.

Příklad 2

Proces z příkladu 1 se opakuje až na to, že koncentrovaný solankový roztok chloridu amonného produkovaný v odparce s nuceným oběhem je přiveden do chladicího krystalizátoru při rychlosti 443 kg/h za účelem produkce proudu kašovité směsi krystalů chloridu amonného při rychlostí 414 kg/h a proudu destilované vody při rychlosti 30 kg/h. Kašovitá směs krystalů chloridu amonného vstupuje do zařízení pro separaci pevného podílu, přičemž toto zařízení odděluje krystaly chloridu amonného obsahující 7 % H_2O při rychlosti 56 kg/h, která odpovídá rychlosti 52 kg/h při produkci krystalů na suché bázi. Zařízení pro separaci pevného podílu rovněž produkuje filtrát při rychlosti 358 kg/h, přičemž jedna část tohoto filtrátu je při rychlosti 339 kg/h recyklována do odparky s nuceným oběhem a druhá část filtrátu ve formě pročišťovacího proudu je při rychlosti 19 kg/h vedena do bubnové sušičky za účelem produkce pevného podílu při rychlosti 8,8 kg/h a proudu destilované vody při rychlosti 7 kg/h. Proud destilované vody vystupující z odparky s klesající vrstvou při rychlosti 12,879 kg/h a proud destilované vody vystupující z odparky s nuceným oběhem při rychlosti 1,327 kg/h jsou spojeny s proudy destilované vody vystupující z chladicího krystalizátoru a bubnové sušičky a s proudem vyrovnávající vody o rychlosti 3,963 kg/h, přičemž takto vytvořený výsledný proud je recyklován do vsázky ve formě uhelné kaše vstupující do zplyňovacího zařízení. V následující tabulce 5 jsou shrnuty procesní koncentrace a průtoky.

V tomto procesu jsou produkovány dva proudy pevného podílu, a to proud 95,8% NH_4Cl z odstředivky o rychlosti 51,9 kg/h a proud 67,7% NH_4Cl z čistící sušičky o rychlosti 9,9 kg/h. V případě, že se oba uvedené proudy smíchají, potom je produkován výsledný proud 91,4% NH_4Cl při rychlosti 61,3 kg/h.

Tabulka 5

	úroveň do zplynovací- ho zaf. tvorba such. uhlin Pitt. 8	celkový proud do zply- novacího zařízení	úroveň do odparů s klesající vrstvou	úroveň do odparů s nuceným oběhem	úroveň do chladičů krytalizátorem	odstředění pevný podíl (mokrá báze)	odstředění pevný podíl (suchá báze)	filtrát z odstře- divky	filtrát do čist. hutorvé suspenze	pevný podíl v čist. hutorvé suspenze (mok- rá báze)	pevný podíl v čist. hutorvé suspenze (su- chá báze)	destilát v odpare s klesající vrstvou	destilát v odpare s nuceným oběhem	destilát v chla- dičím krytalizá- torem	destilát v čist. hutorvé suspenze
proh															6.3
celkový proud (kg/h)	31000	49210	14310	1431	443	58	51.8	358	18.7	11.9	9.5	12879	1137	30	
proud chloru (kg/h)	37.2	37.2	37.2	37.2	115		32.9	82.1	4.9			0	0		
proud vody (kg/h)	0	18210													
teplota (°C)			77	102	113			57							
rozpust. složky (mg/kg)															
chlorid	1200		2600	26000	260000	584000	635676	229000	229000	359530	449117	<5	<5	<5	<100
inverzan	0		770	7390	24700	3760	4065	34500	34500	46600	58250	34	5070	5070	13380
amoniak jako N	0		1462	12500	110220	231887	250689	101040	101040	158833	198291	431	1578	1578	4132
amoniak jako NH ₄						295141	322314		129909	203956	254946				
fluorid	190		63	364	21500	5590	6043	30400	30400	47728	59880				
hliník	10000		0.2	1.2			0			41448	51810				
bor	54		35	376	18800	3680	3937	26400	26400		24				
vápník	2600		25	24	25	87	94	12	12	19					
železo							0								
hořčík	700		1.7	3.6	2	10	11	2	2	3	4				
draslík	1200		3.4	29	10300	7130	7708	13600	13600	21352	28880				
křemík	19000		51	175	126	116	125	144	144	226	283				
sodík	590		32	320	31400	7030	7600	42000	42000	66882	83603				
						913524	957990		506567	787746	984581				
chlorid amoný						886141	957990			541827	677284				
voda						75000	0		493000	200000					
pH			8.2	5.5	4.2			4.2	4.2			8.9	8.8	9.3	

Příklad 3

Způsob z příkladu 2 je opakován až na to, že bubnová sušička je vyloučena a filtrátový pročišťovací proud je spojen s proudem destilované vody, který je recyklován do vsázky ve formě uhelné kaše vstupující do zplyňovacího zařízení. V následující tabulce 6 jsou shrnuty procesní koncentrace a průtoky pro každý proud.

18.03.99

Tabulka 6

	vsázka do zplyno- vaceho zat. tve- ní such. uhlím Přít. 8	celkový proud do zplynovaceho zařízení	vsázka do odpar- y s klasifikační vrstvou	vsázka do odpar- y s nuceným oběhem	vsázka do chla- dicího krysta- lizátoru	odstradivky pervý podíl (mokrá hmot.)	odstradivky pervý podíl (suchá hmot.)	Filtrát z odstradivky	Filtrát do zplynovaceho zařízení	destilát z odpar- y s nuceným oběhem	destilát z chladicího krytalizátoru	krystalo- vace
prodt												
celkový proud (kg/h)	31000	49210	15884	1588	492	63	58.5	399	16	14296	32	460
proud chlora (kg/h)	37.2	40.9	40.9	40.9	128	37.2	37.2	91.4	3.7	0	0	
proud vody (kg/h)	0	18210										
teplota (°C)			77	102	113			57				
rozpušt. složky (mg/kg)												
chlorid	1200		2600	26000	260000	588000	635676	229000	229000	<5	<5	
magnezium	0		770	7390	24700	3760	4065	34500	34500	34	5070	
amoniak jako N	0		1462	12500	110220	231887	250689	101040	101040	431	1578	
amoniak jako NH4						298141	322314		129909			
fluorid	190		63	364	21500	5590	6043	30400	30400			
hliník	10000		0.2	1.2			0					
bor	54		35	376	18800	3680	3957	26400	26400			
vápník	2600		25	24	25	87	94	12	12			
železo							0					
hořčík	700		1.7	3.6	2	10	11	2	2			
draslík	1200		3.4	29	10300	7130	7708	13600	13600			
křemík	19000		51	175	126	116	125	144	144			
sodík	590		32	320	31400	7030	7600	42600	42600			
výsledky analyzovaných složek						913524			506567			
chlorid amonný						886141	957990					
voda						75000	0		493000			
pH			8.2	5.5	4.2			4.2	4.2	8.9	8.8	9.3

V každém z příkladů 1,2,3 přibližně 56 g/h NH_4Cl bylo izolováno s následujícími čistotami.

	<u>izolovaný produkt</u>	<u>čistota</u>
příklad 1	66,4 kg/h (celkový pevný podíl)	84 % NH_4Cl (bubnová sušička)
příklad 2	51,8 kg/h (pevný podíl z odstředivky) 9,5 kg/h (pevný podíl <u>z čistící sušičky</u>) 61,3 kg/h (celkový pevný podíl)	95,8 % NH_4Cl 67,7 % NH_4Cl 91,4 % NH_4Cl (krysta- lizátor s čistící su- šičkou)
příklad 3	58,5 kg/h (celkový pevný podíl)	95,8 % NH_4Cl (krysta- lizátor s čistícím proudem ke zplyňova- címu zařízení)

Z výše uvedených hodnot je zřejmá výhoda použití krystalizátoru s čistícím proudem recyklovaným do zplyňovacího zařízení. Proud o vysoké čistotě byl izolován.

Je nutné rovněž poznamenat, že za stanovených podmínek velká část mravenčanu je recyklována do destilátu a neznečisťuje solanku. Tudíž je dosažen čistší produkt.

Příklad 4

Proces z příkladu 2 je opakován až na to, že odparka s klesající vrstvou je vyloučena a sestupná voda je zavedena přímo do odparky s nuceným oběhem.

Kapalná vsázka se složením uvedeném v tab. 7 je

vedena do zplyňovacího zařízení při rychlosti 31,000 kg/h. Výsledný syntézní plyn je veden do vodní pračky plynu, ve které je ze syntézního plynu vyjmut chlor a jeho pevný podíl. Podíl dusíku ve vsázce je 0,11 % a podíl chloru ve vsázce je 0,28%. Poměr dusíku ke chloru ve vsázce je příliš nízký pro izolování chloru ve formě chloridu amonného, jak to bylo provedeno v příkladech 1,2 a 3. V tomto případě přibližně 22,4 kg/h amoniaku je přidáno do pračky plynu ve formě 29% vodného roztoku amoniaku při rychlosti 77,3 kg/h, čímž se udržuje pH vody v pračce plynu na hodnotě 7 nebo vyšší, přičemž při stanovení množství přidaného amoniaku se vychází z odhadnuté 25% konverze dusíku ve vsázce na amoniak v syntézním plynu. Tudíž 32,8 kg/h amoniaku je žádoucí pro neutralizování 0,22 % chloru ve vsázce, přičemž 10,4 kg/h amoniaku je produkováno ve zplyňovacím zařízení. Vypočtené hodnoty amoniaku poskytují odhad rozměrů zařízení, proměnné koncentrace vsázky a pH regulace. Udržování pH vody v pračce plynu na výše uvedené hodnotě pH má žádoucí výhodu spočívající v izolování chloridu amonného ze sestupné vody v případě, že sestupná voda je vedena do odparky a krystalizátoru, které jsou konstruovány a pracují tak, aby depozity minerálů na teplo-přenášejících površích byly minimalizovány.

Koncentrace ve vsázce do zplyňovacího zařízení a v sestupné vodě

<u>složka</u>	<u>vsázka</u>	<u>sestupná voda</u>
uhlík	84.8%	
vodík	13.4%	
dušík	0.11%	
síra	0.06%	
popel	1.57%	
chlor	2200 mg/kg	21760 mg/kg
fluor		7 mg/kg
Na	754 mg/kg	206 mg/kg
Mg	220 mg/kg	42 mg/kg
Al	393 mg/kg	0.2 mg/kg
Si	848 mg/kg	61 mg/kg
K	126 mg/kg	146 mg/kg
Ca	754 mg/kg	62 mg/kg
Ti	3313 mg/kg	
Cr	565 mg/kg	<0.1 mg/kg
Zn	644 mg/kg	0.6 mg/kg
Fe		21 mg/kg
mravenčan (HCOO)		358 mg/kg
celkový kyanid		29 mg/kg
volný kyanid		5 mg/kg
pH		8.5
amoniak jako N		9410 mg/kg
průtok	31000 kg/hr	3134 kg/hr

Proud sestupné vody z pračky plynu je veden do odparky s nuceným oběhem při rychlosti 3138 kg/h, což odpovídá koncentraci chloru v pračce plynu 21760 mg/kg.

Složení solanky a destilované vody vyskytující se v odparce s nuceným oběhem je zřejmé z tabulky 8. Parametry nastavené pro odparku s nuceným oběhem jsou následující:

rychlost v potrubí: 3,04 m/s

teplotní rozdíl mezi párou a solankou: 13,75°C

přírůstek teploty solanky: 3,3°C

Doba zdržení 1 minuta vede k velmi nízké rychlosti tvorby depozitů na teplo-přenášejících površích, a to rychlosti $5,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ depozitu/m}^3 \text{ odpařené vody}$. To znamená, že se během 29,5 dnů provozu vytvoří pouze 4,57 g depozitu ve formě šupin na teplo-přenášejících površích potrubí. Depozity, které se vytvoří na potrubích obsahují přibližně 20 % oxidu křemičitého a 80 % kyanidu železa.

Z následujících údajů je zřejmé, že použití specifických parametrů v odparce s nuceným oběhem pro vodu ze zplyňovacího zařízení vede k lepšímu omezení tvorby depozitů na minimální hodnotu.

Tabulka 8

	vsázka do zplyňovacího zařízení	vsázka do od- pary s nuceným oběhem	vsázka do chladičného krystalizátoru	pevný filtrát v separačním zařízení	destilát z odpary s nuceným oběhem	destilát z chladičného krystalizátoru
teplota ()		170	235	115		
celkový proud (kg/h)	31000	3134			1327	
proud chloru (kg/h)	68.2	68.2			0	
rozpusitelné složky (mg/kg)						
chlorid	2200	21760	265000		1	1
mravenčan		358	2623		408	1651
amoniak jako N		9410	104300		952	1058
fluorid			27		1	
hliník	393	0.2	0.4			
vápník	754	62	25			
železo		21	87			
hořčík	220	42	406			
křemík	848	61	98			
sodík	754	206	2204			
celkový kyanid		29	5		21	0.9
volný kyanid		5	2		9	0.6
pH		8.5	4.54		9.52	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob snížení tvorby depozitů ve formě šupin v odparce na nejmenší míru a izolace vody a chloridu amonného z odpadní vody, která se vytváří během částečné oxidační zplyňovací reakce chlorid-obsahující uhlovodíkové vsázky, při které se produkuje syntézní plyn, přičemž se syntézní plyn vypírá amoniakální vodou při pH alespoň přibližně 6,0 a odděluje od prací vody obsahující chlorid amonný, přičemž se část vody obsahující chlorid amonný separuje za účelem vytvoření odpadní vody, v y z n a č e n ý t í m, že zahrnuje
- zavedení odpadní vody do odpařovacího systému, ve kterém se odpadní voda odpařuje za vzniku vodní páry a solanky mající koncentraci chloridu amonného od přibližně 10 hmotnostních procent do přibližně 60 hmotnostních procent,
- oddělení vodní páry od solanky,
- kondezování vodní páry za vzniku destilované vody,
- recyklaci destilované vody do částečné oxidační zplyňovací reakce, a
- izolaci chloridu amonného ze solanky.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že uvedená uhlovodíková vsázka je zvolena z množina obsahující petrolejový koks, uhlí, odpad z plastické hmoty, odpadní vodu a jejich směsi.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že koncentrační činitel v průběhu odpařování odpadní vody je

přibližně 2 až 1000.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že koncentrace chloridu amonného v odpadní vodě je alespoň přibližně 0,1 hmotnostního procenta až přibližně 15 hmotnostních procent.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že odparka je zvolena z množiny zahrnující odparku s klesající vrstvou, odparku s nuceným oběhem a jejich kombinaci.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m, že chlorid amonný je izolován ze solanky krystalizační technikou.

7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že odpařovací systém je tvořen odparkou s klesající vrstvou a odparkou s nuceným oběhem, přičemž výstup odparky s klesající vrstvou je veden na vstup odparky s nuceným oběhem.

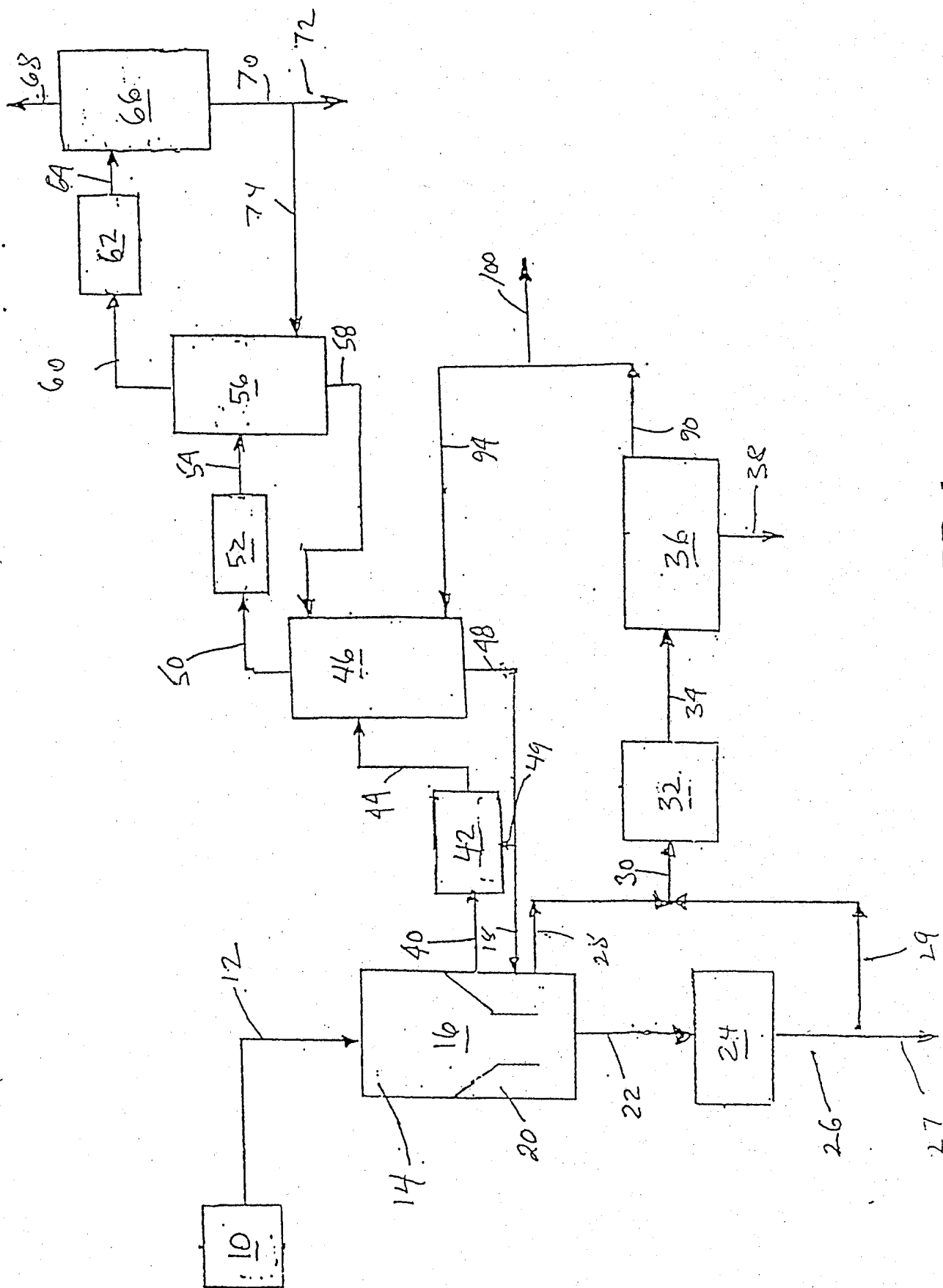
8. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že odpařovací systém zahrnuje odparku s nuceným oběhem.

9. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že část solanky ze stupně způsobu spočívajícího v zavedení odpadní vody do odpařovacího systému, ve kterém se odpadní voda odpařuje za vzniku vodní páry a solanky, se recykluje do částečné oxidační zplyňovací reakce.

10. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že odpařovací systém zahrnuje odparku s nuceným oběhem a krystalizační prostředek, přičemž výstup odparky s nuceným oběhem je veden na vstup krystalizačního prostředku.

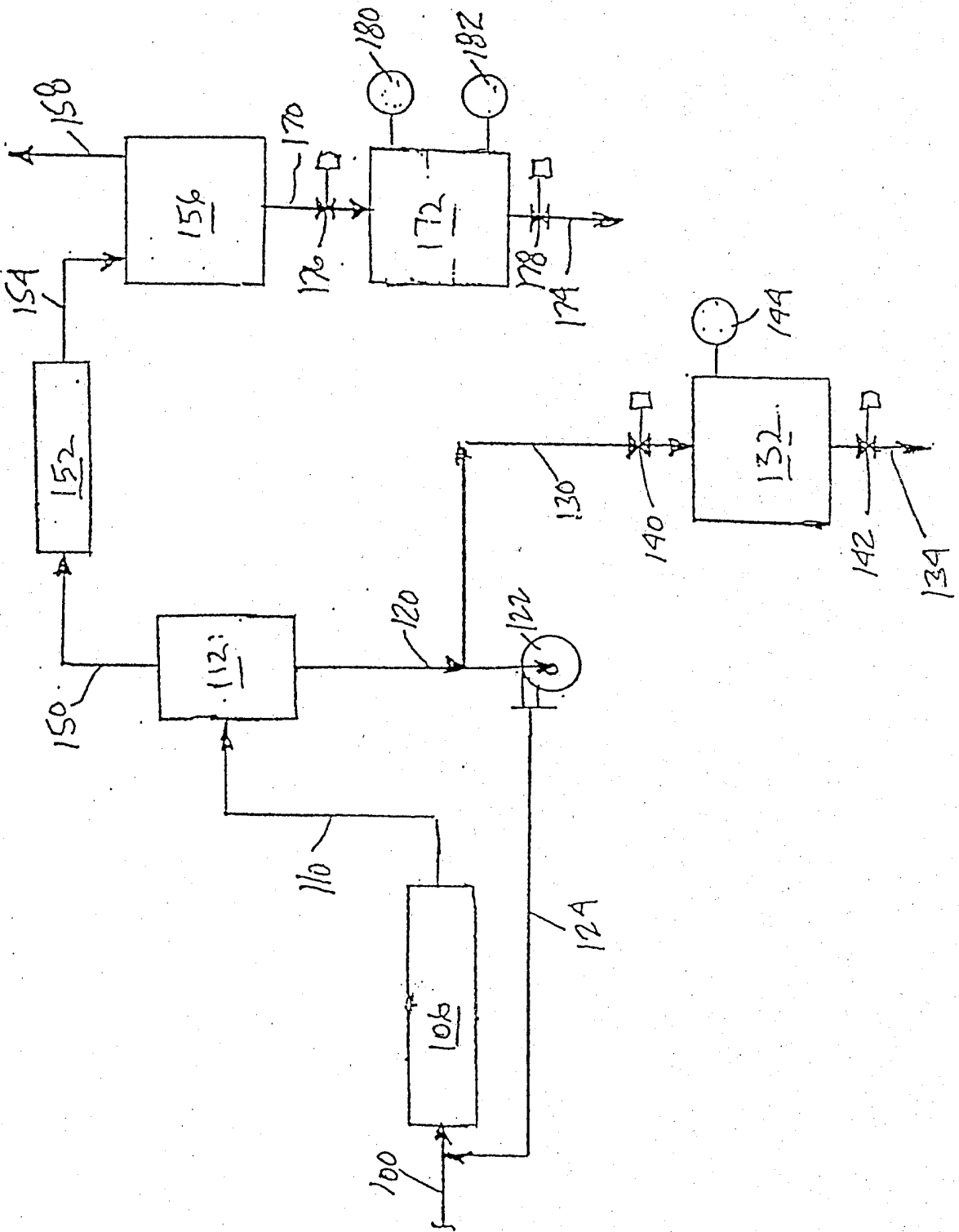
18.03.99

1/4

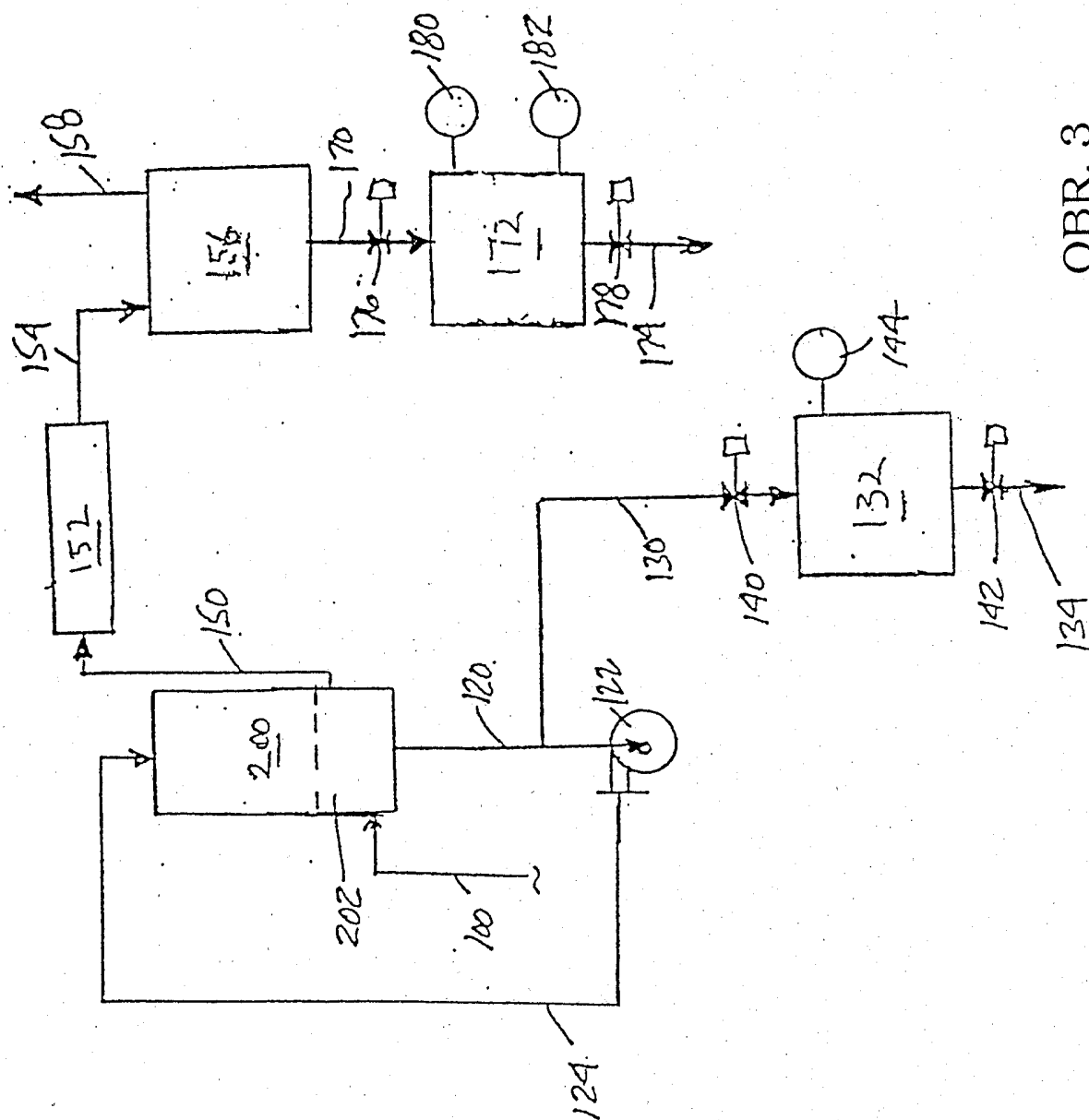


OBR. 1

18.03.99

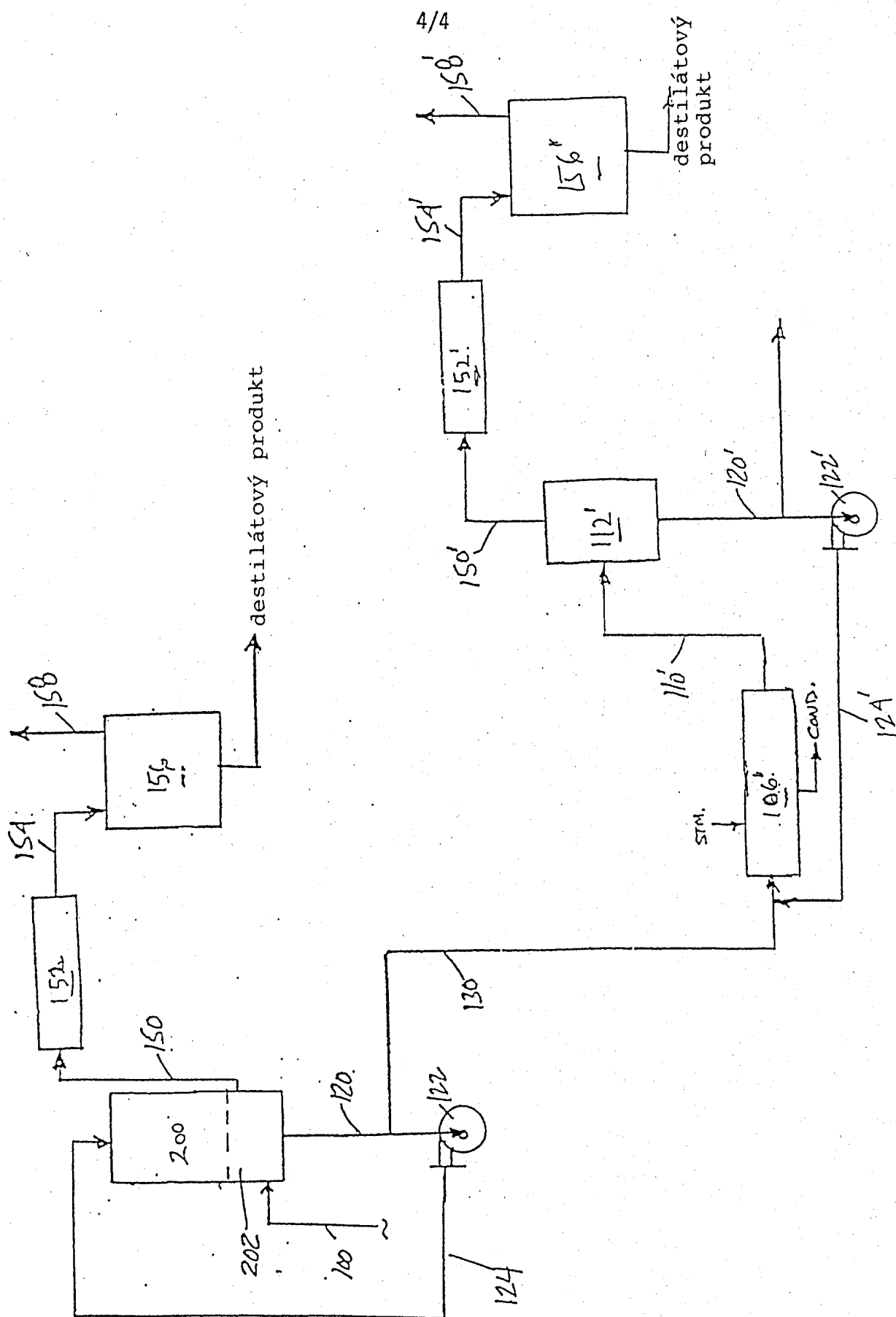


OBR. 2



OBR. 3

16-03-99



OBR. 4