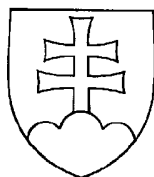


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **2877-92**
- (22) Dátum podania: **18.09.1992**
- (31) Číslo prioritnej prihlášky: **P 41 37 320.0,**
P 42 13 328.9
- (32) Dátum priority: **13.11.1991, 23.04.1992**
- (33) Krajina priority: **DE, DE**
- (40) Dátum zverejnenia: **08.05.1996**
- (45) Dátum zverejnenia udelenia
vo Vestníku: **09.04.2001**
- (86) Číslo PCT:

(11) Číslo dokumentu:

281 513

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl⁷:

C 22B 34/22
C 01G 31/02

(73) Majiteľ patentu: Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main, DE;
Norsk Hydro Technology a. s., Oslo, NO;

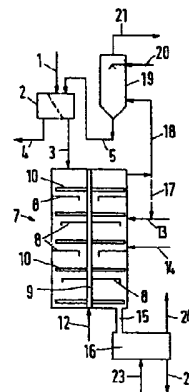
(72) Pôvodca vynálezu: Samant Gurudas, Dr.-Ing., Fronhausen, DE;
Higman Christopher, Dipl.-Ing., Schwalbach, DE;
Krishnan Venkita, Dipl.-Ing., Neu-Isenburg, DE;
Sturm Peter, Dipl.-Ing., Karben, DE;
Heidsieck Klaus, Brunsbüttel, DE;
Kowallik Wolfgang, Itzehoe, DE;

(74) Zástupca: Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;

(54) Názov vynálezu: **Spôsob spracovania zvyšku obsahujúceho vanád**

(57) Anotácia:

Pri spôsobe spracovania zvyšku obsahujúceho vanád, ktorý je počítaný ako bezvodý, pozostáva minimálne z 5 % hmotn. uhlíka, pričom sa zvyšok spracováva tepelne v peci pri teplotách 500 až 1300 °C, keď sa zvyšok v peci vedie oblasťou, v ktorej sú teploty vyššie ako 700 °C, pričom parciálny tlak kyslíka, merané v tejto oblasti, v ktorej sa nachádza zvyšok, je maximálne 0,01MPa a pritom sa potlačí tvorba V₂O₅ a z pece sa odťahuje zmes pevných látok, ktorá pozostáva minimálne z 5 % hmotn. z oxidu vanadičného.



Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu spracovania zvyšku obsahujúceho vanád, ktorý je počítaný na bezvodý zvyšok, pozostáva minimálne z 8 % hmotn. uhlíka.

Pri zvyšku obsahujúcom vanád, ktorý sa má spracovať, môže ísť napríklad o zvyšky, ktoré odpadajú v rafinériách, najmä ropného koksu alebo zvyškov bohatých na asfalt. Ďalším príkladom takéhoto zvyšku sú sadze, ktoré vznikajú pri čiastočnej oxidácii uhľovodíkov s hrubým čistením surového plynu vyrobeného čiastočnou oxidáciou, napríklad vo forme sadzovej vody.

Doterajší stav techniky

V DE-A-40 03 242 je opísané zhodnotenie sadzovej vody. Pri ňom sa zmiešava sadzová voda s kalom po vyčistení, zmes sa odvodní a spáli. Takto vzniknutý popol obsahujúci vanád sa ukladá na depóniu.

Podstata vynálezu

Vynález si kladie za základnú úlohu získať zmes pevnej látky bohatej na vanád, ktorá prichádza do úvahy na ďalšie metalurgické spracovanie. V uvedenom spôsobe sa pri zvyšku, ktorý obsahuje vanád, ktorý je počítaný ako bezvodý, pozostáva minimálne z 5 % hmotn. uhlíka, pričom sa zvyšok spracováva tepelne v peci pri teplotách 500 až 1300 °C, postupuje tak, že sa zvyšok v peci vedie oblasťou, v ktorej sú teploty vyššie než 700 °C, pričom parciálny tlak kyslíka, meraný v tejto oblasti, v ktorej sa nachádza zvyšok, je maximálne 0,01MPa a pritom sa potlačí tvorba V_2O_5 a z pece sa odťahuje zmes pevných látok, ktorá pozostáva minimálne z 5 % hmotn. z oxidu vanadičného.

Pri týchto podmienkach spôsobu je nutné sa vystríhať toho, aby sa nevyrábali rušiacie množstvá V_2O_5 , ktoré by pri teplote 700 °C tvorili aglomeráty a pripečenia.

Bolo zistené, že sa pri teplotách v rozmedzí 500 až 1300 °C pri parciálnom tlaku O_2 minimálne 0,01MPa potlačí tvorba V_2O_5 a v podstate sa vyrába iba VO_2 , ktorý sa pri tomto teplotnom rozmedzí netopí. Pritom je nutné merať parciálny tlak O_2 vnútri oblasti, ktorú zaberá zvyšok, to znamená v lôžku materiálu. Mimo oblasti, to znamená mimo lôžka materiálu, sa môže parciálny tlak O_2 pohybovať zrejme vyššie. V rozmedzí teplôt 500 až 700 °C sa môže pracovať buď pri tlaku 0,0001MPa alebo pri tlaku 0,01MPa. Výhodný spôsob práce sa zisťuje pokusne. Teplota alebo teploty na spracovanie sa výhodne volia tak, ako to vyžaduje reaktivita uhlíka vo zvyšku alebo obsah uhlíka vo vyrobenej zmesi pevnej látky.

Pomocou spôsobu sa podarí zbaviť rôzne zvyšky obsahujúce vanád v čo najväčšej miere horľavých zložiek a umožniť bezporuchovú a s ohľadom na náklady priaznivú prevádzku pece. Môže byť výhodné, keď sa aspoň časť zmesi pevnej látky odtiahnutej z pece vracia naspäť do pece.

Zvyšky, ktoré sa majú spracovávať, najmä zvyšky pevnej látky, majú zvyčajne vo forme sušiny minimálne 20 % hmotn. horľavých zložiek a pozostávajú minimálne z 5 % uhlíka. Tým sa umožní jednoduchým spôsobom tepelné spracovanie podľa vynálezu, pričom sa všeobecne vyžaduje bez prídavku paliva alebo sa v jednotlivých prípadoch potrebuje iba malé množstvo prídavného paliva.

Tepelné spracovanie sa môže realizovať v najrôznejších typoch pecí. Ako pec je možné odporučiť etážovú pec ale-

bo rotačnú rúrkovú pec, ale môže sa pracovať i v reaktore s fluidnou vrstvou, a to stacionárnou alebo cirkulujúcou fluidnou vrstvou. Etážová pec, rotačná rúrková pec a reaktor s fluidnou vrstvou sú samy osebe známe, podrobnosti sú opísané v Ullmannovej Encyklopädie der technischen Chemie, 4. vydanie, zväzok 3, strany 408 - 460.

Je možné odporučiť, aby sa k zvyšku pred tepelným spracovaním alebo v priebehu tepelného spracovania pridal minimálne oxid, hydroxid, uhličitán alebo chlorid jedného alebo viac kovov sodíka, vápnika alebo železa. Pomocou takejto prísady sa môže uľahčiť ďalšie spracovávanie zmesi pevnej látky prichádzajúcej z pece pri metalurgickom procese. Iba ako príklad je tu možné uviesť elektrickú redukčnú pec, v ktorej sa vyrába napríklad ferovanád, produkt nevyhnutný na výrobu ocele. Prísada môže tiež uľahčiť a optimalizovať tepelné spracovanie v peci. Ďalej je možné zvyšok pred tepelným spracovaním s uvedenými prísadami alebo bez nich aglomerovať na granulát, napríklad peletizáciou alebo briketovaním.

Ak sa zvyšok nachádza v odpadovej vode, je nevyhnutné, aby sa tento z nej oddelil napríklad filtráciou alebo odstreďovaním a potom sa pred tepelným spracovaním predsušil. Na presušenie sa odporúča, aby teploty neprevyšili maximálne 400 °C, pretože sa pri vyšších teplotách musí počítať s rušiacou tvorbou prachu. Keď sa zvyšok má spracovávať v etážovej peci, je vhodné realizovať sušenie zvyšku obsahujúceho vodu v hornom pásme, to znamená vo vtokovom pásme etážovej pece. Alternatívne sa môže pracovať i v dvoch rôznych typoch pecí, pričom sa etážová pec môže použiť napríklad na predsušenie a potom sa môže tepelné spracovanie realizovať v reaktore s fluidnou vrstvou.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Možnosti usporiadania spôsobu sú vysvetlené pomocou výkresu, kde obr. ukazujú:

obr. 1 prvý variant spôsobu s etážovou pecou a

obr. 2 druhý variant spôsobu s cirkulujúcou fluidnou vrstvou.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Pri spôsobe podľa obr. 1 sa vychádza od odpadovej vody obsahujúcej sadze, takzvané sadzovej vody. Sadzová voda odpadá pri parciálnej oxidácii uhľovodíkov, napríklad ťažkých olejových zvyškov, pričom sa vyrába surový plyn, ktorý obsahuje predovšetkým vodík, oxidy uhlíka a sadze. Sadze sa oddeľujú vstrekaním vody do surového plynu a sadze obsahujúce vanád sa odvádzajú spolu s vodou.

V potrubí 1 sa sadzová voda podrobí filtrácii, pričom môže byť výhodné, keď sa prídá filtračný pomocný prostriedok, napríklad $FeCl_3$, $Ca(OH)_2$, $Al_2(SO_4)_3$ alebo polyelektrolyt. V potrubí 3 sa získa filtračný koláč, ktorý sa privádza do známej etážovej pece 7. Voda, z ktorej boli odstránené sadze, sa odvádzajú potrubím 4.

Etážová pec 7 má mnohé cez seba usporiadané dná 8, priepustné na pevné látky. Na zvislom dutom hriadeľi 8 sú upevnené duté prehrabávacie ramená 10, ktoré sa pri otáčaní dutého hriadeľa 9 pohybujú nad dnom 8 a posunujú pevné látky k priepustom v dnách 8. Plyn obsahujúci kyslík, napríklad vzduch, vstupuje potrubím 12 najskôr do dutého hriadeľa 9 a prípadne sa vedie ako spaľovací vzduch cez duté prehrabávacie ramená 10 do požadovaného podlažia.

Ak je to potrebné, môže sa do každého požadovaného podlažia privádzať zvonku ešte oddelene prídavný vzduch, na výkres sú na tento účel uvedené potrubia 13 a 14.

Zvyšok pevnej látky obsahujúcej vodu, prichádzajúcej z potrubia 3 sa v hornom pásme etážovej pece 7 najskôr usuší, skôr než potom pri zvyšujúcej sa teplote v nižšie uložených podlažiach spaľovania pohltí čo najväčšie množstvo uhlíka obsiahnutého vo zvyšku. Nakoniec na dolnom konci pece 7 opúšťa popol bohatý na vanád pec 7, a to kanálom 15 a chladí sa v chladiči 16 s fluidným lôžkom a chladí sa fluidujúcim vzduchom z potrubia 23. Odpadový vzduch sa odťahuje z potrubia 24 a môže byť rovnako vedený k mokrej práčke 19. Ochladená zmes pevnej látky obsahujúcej oxid vanádu je k dispozícii na ďalšie použitie v potrubí 25.

Dôraz sa kladie na to, aby sa v etážovej peci 7 pracovalo pri teplotách 400 až 700 °C pod oxidačnou atmosférou pri parciálnom tlaku O_2 minimálne 0,0001MPa a aby sa pracovalo v teplotnom rozmedzí 500 až 1300 °C pri parciálnom tlaku O_2 maximálne 0,01MPa. Pritom sa parciálne tlaky O_2 merajú práve vnútri lôžka vytvoreného pevnými látkami.

Odpadový plyn obsahujúci pevnú látku sa odťahuje potrubím 18 a vedie sa k mokrej práčke 19, napríklad Venturiho práčke, do ktorej sa privádza pracia voda potrubím 20. Pracia voda obsahujúca pevnú látku sa privádza vedením 5 k filtrácii 2. Odpadový plyn sa odťahuje z práčky 19 potrubím 21 a môže sa privádzať napríklad k neznázornenému dodatočnému spaľovaniu, najmä vtedy, keď odpadový plyn obsahuje CO.

Regulačné zariadenia nevyhnutné na prevádzku etážovej pece 7, ku ktorým patria i miesta merania teploty a nábehový horák, sú samy osebe známe a boli preto na zjednodušenie vynechané. Môže byť výhodné, keď sa časť odpadového plynu vracia späť do etážovej pece 17.

Podľa obr. 2 sa do reaktora 10 s fluidným lôžkom vnesie vedením 31 zvyšok obsahujúci vanád, napríklad ropný koks, pričom reaktor 30 obsahuje fluidné lôžko z granulovaného oxidu železa. Vzduch sa privádza do reaktora 30 s fluidným lôžkom potrubiami 32, 33 a 34. Zmes pevnej látky s plynom prúdi kanálom 35 k cyklónu 36, v ktorom sa oddelia pevné látky, sčasti sa vracia späť do reaktora 30 cez potrubie 37 a 38. Zvyšné pevné látky sa dostávajú potrubím 39 k magnetickému odlučovaču 40, kde sa oddeľuje oxid železa a vracajú sa späť potrubím 41 do reaktora 30. Produkt, zmes pevnej látky obsahujúcej oxid vanádu, opadá v potrubí 42.

Na spracovanie odpadového plynu, ktorý opúšťa cyklón 36 v potrubí 43 je k dispozícii najskôr filter 44, napríklad s pórovitými keramickými prvkami. Odlúčené pevné látky sa vedú potrubím 45 rovnako k magnetickému odlučovaču 40. Odpadový plyn sa potom dostáva do dodatočného spaľovania 46, ochladí sa v kotli 47 na odpadové teplo a potom sa podrobuje odsíreniu 48, skôr než sa odvádzajú komínom 49 do atmosféry.

V príkladoch 1 a 2 sa používa etážová pec 7 so siedmimi podlažiami, vnútorným priemerom 1,1 m a celkovou plochou praženia 5,8 m², ako je to v princípe znázornené na obr. 1.

Dutý hriadeľ 9 sa ochladí vzduchom. Etážová pec 7 je vybavená na ohrev na podlažiach 2, 4 a 6 (počítané zhora) horákmi na zemný plyn pripojenými prírubou. V príklade 3 sa pracuje s cirkulujúcou fluidnou vrstvou, ako je to znázornené na obr. 2.

Nasledujúca tabuľka uvádza (v % hmotn.) zmesi pevnej látky vyrobené v každom z príkladov, ktorá sa získava ako produkt.

	príklad 1	príklad 2	príklad 3
V_2O_5	75,6	-	-
VO_2	-	44,3	70,8
NiO	7,6	4,6	2,2
C (celkový)	0,1	0,6	1,2
S (celková)	0,2	0,8	0,1
CaO	1,2	0,8	0,9
MgO	0,7	0,5	0,6
Al_2O_3	0,8	0,6	0,7
K_2O	1,0	0,7	1,1
Na_2O	0,3	0,3	0,4
Fe_2O_3	5,6	-	-
Fe_3O_4	-	41,6	14,8
SiO_2	6,7	5,2	7,2

Príklad 1

Vodná suspenzia sadzí (sadzová voda), ktorá vzniká pri praní syntetického plynu obsahujúceho sadze a 1,0 % hmotn. sadzí, sa vedie filtračným lisom. Filtračný koláč má nasledujúce zloženie:

voda 80, 6 % hmotn., sadze 14,5 % hmotn., vanád 1, 6 % hmotn., nikel 0,4 % hmotn., ostatné 2,9 % hmotn.

Prázdna pec sa vykuruje, kým sa v prostriedku pece nemeria teplota 600 °C, potom sa do nej privádza 30 kg/h filtračného koláča. Nábehové horáky zostanú tak dlho v prevádzke, pokiaľ sa pri teplote materiálu pevnej látky 550 °C nedosiahne samočinné spaľovanie. Pri samočinnom spaľovaní koláča sa zavádza na hodinu 45 Nm³ vzduchu do pece a rozdeľuje sa na sedem podlaží, pritom sa teplota v prostriedku pece udržiava na 150 až 570 °C. Pomocou senzorov sa kontroluje parciálny tlak kyslíka O_2 v lôžkach materiálu nachádzajúcich sa na podlažiach. Obsah O_2 v odpadovom plyne vo vedení 18 je okolo 5 % obj., časť odpadového plynu sa vracia späť do pece. Na odstránenie prachu slúži mokrá práčka 19.

Príklad 2

Do etážovej pece sa vnesie zmes pozostávajúca z 300 kg filtračného koláča (porovnaj príklad 1) a 15 kg jemne zrnitej železnej rudy. Po ohreve na 750 °C, merané v prostriedku pece, sa do pece privádza zmes v množstve 35 kg/h. Nábehové horáky, ktoré sa prevádzkujú so stochiometrickým spaľovaním až so spaľovaním, ktoré je menšie než stochiometrické, sa až na najspodnejší horák odpojí sotva teplota v lôžku pevnej látky dosiahne 800 °C. Za hodinu sa do pece privedie 38 Nm³ vzduchu. Obsah CO v odpadovom plyne sa pohybuje medzi 1,1 až 1,5 % obj. Po odpojení posledného nábehového horáka sa teplota v prostriedku pece udržiava okolo 700 až 720 °C.

Príklad 3

Ako pec slúži reaktor 30 s fluidnou vrstvou z obr. 2, tento má vnútorný priemer 0,2 m a výšku 6 m. Pracuje sa bez kotla 47 na odpadové teplo a bez odsírenia 48.

Do dolného pásma reaktora 30 sa privádza cez dávkovaciu závitovku za hodinu 15 kg ropného koksu, ktorý má obsah popola 57 % hmotn. Do dolného, stredného a horného pásma reaktora 30 sa na fluidáciu a čiastočné spálenie ropného koksu privádza vzduch. Do reaktora 30 sa predkladá inertný materiál lôžka vo forme zrnitého oxidu železa. Pri stacionárnom stave je parciálny tlak kyslíka vo fluidnom lôžku reaktora 30 medzi 0,0001MPa až 0,000001MPa a teplota okolo 850 °C. Časť pevných látok, odlúčených v cyklóne 36, sa odvedie zo spôsobu a privedie sa k magnetickému odlučovaču 40, kde sa oddelí oxid železa. Oxid železa sa vracia opäť do reaktora 30 a oddelená

zmes látky si ako produkt podrží zloženie uvedené v hornej tabuľke.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob spracovania zvyšku obsahujúceho vanád, ktorý je počítaný ako bezvodý, pozostáva minimálne z 5 % hmotn. uhlíka, pričom sa zvyšok spracováva tepelne v peci pri teplotách 500 až 1300 °C, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa zvyšok v peci vedie oblasťou, v ktorej sú teploty vyššie než 700 °C, pričom parciálny tlak kyslíka, meraný v tejto oblasti, v ktorej sa nachádza zvyšok, je maximálne 0,01 MPa a pritom sa potlačí tvorba V_2O_5 a z pece sa odťahuje zmes pevných látok, ktorá pozostáva minimálne z 5 % hmotn. z oxidu vanadičného.
2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa zmes odtiahnutá z pece prinajmenšom sčasti vracia opäť do pece.
3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa k zvyšku pridáva pred tepelným spracovaním alebo v priebehu tepelného spracovania aspoň jeden oxid, hydroxid, uhličitan alebo chlorid jedného alebo viac kovov sodíka, vápnika alebo železa.
4. Spôsob podľa nároku 1 alebo jedného z nasledujúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa zvyšok pred tepelným spracovaním aglomeruje.
5. Spôsob podľa nároku 1 alebo jedného z nasledujúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa zvyšok pred tepelným spracovaním predsuša.
6. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 a 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa sadzová voda obsahujúca vanád z oblasti surového plynu z parciálnej oxidácie uhlíkovodíkov vedie filtrom a filtračný koláč sa privádza ako zvyšok pevnej látky do pece.

1 výkres

