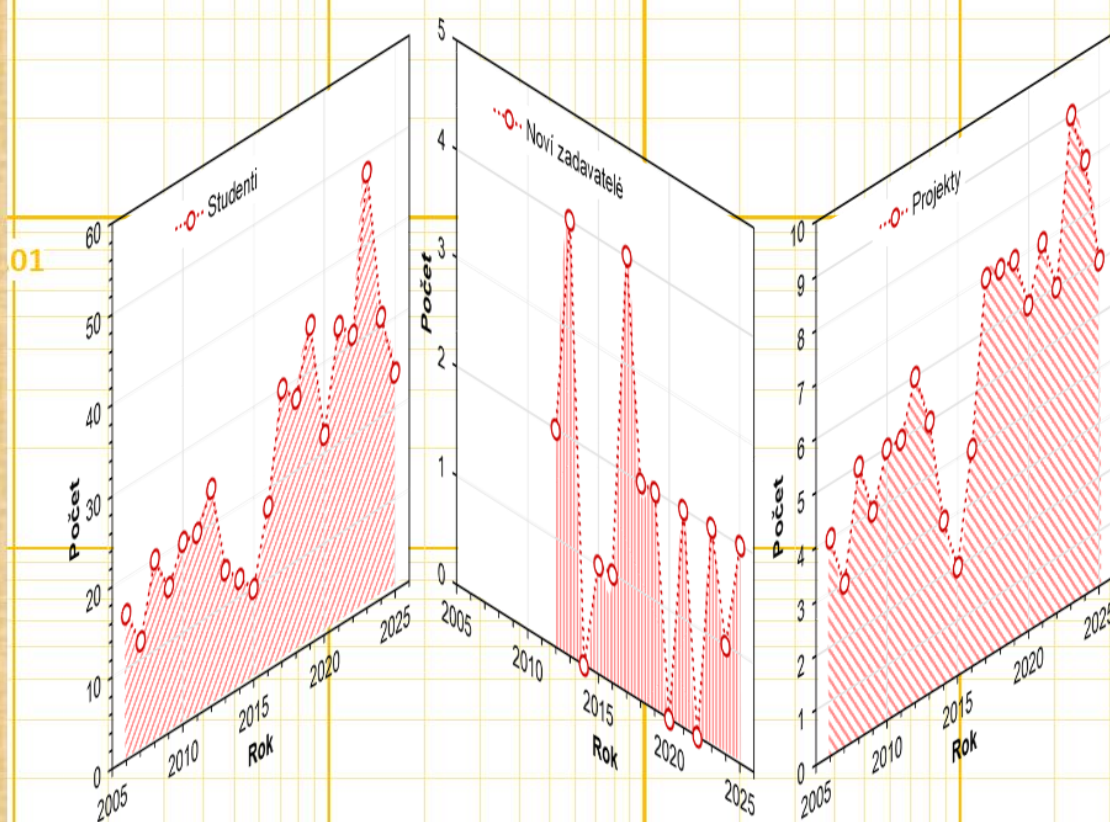


XX. OBHAJOBY PROCESNÍ PROJEKTŮ

Sborník mikrokonference

Praha 2025





**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**

SBORNÍK MIKROKONFERENCE

XX. OBHAJOBY PROCESNÍCH PROJEKTŮ



**ÚSTAV
CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ**

EDITOŘI: T. Čmelíková, F. Rejl

Praha 2025

KONZULTANTI PROCESNÍCH PROJEKTŮ

doc. Ing. František Rejl, Ph.D.

Ing. Lukáš Valenz, Ph.D.

Ing. Jan Haidl, Ph.D.

Ing. Mária Zedníková, Ph.D.

Ing. Michal Vonka, Ph.D.

ZADAVATELÉ PROCESNÍCH PROJEKTŮ

Casale Project, a.s.

Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.

Leancat Electrolyzers, s.r.o.

Lovochemie, a.s.

Spolchemie, a.s.

Synthomer, a.s.

EDITORŮ

Ing. Tereza Čmelíková, Ph.D.

doc. Ing. František Rejl, Ph.D.

Za obsah článků odpovídají jejich autoři a spoluautoři, nikoliv vydavatel.

Copyright © Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2025

ISBN 978-80-7592-279-3 (pdf)

ISBN 978-80-7592-278-6 (brož.)

PODĚKOVÁNÍ

Za spolupráci a konzultace děkujeme zástupcům zadavatelů procesních projektů panu Ing. V. Břízovi (Spolchemie, a.s.), Ing. P. Hnídkovi (Synthomer, a.s.), Ing. M. Hubičkovi, Ph.D. (Lovochemie, a.s.), Ing. T. Jindrovi, Ph.D. (Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.), Ing. J. Mrázkovi (Casale Project, a.s.), Ing. O. Peškovi, Ph.D. (Casale Project, a.s.), Ing. A. Schvarcovi (Leancat Electrolyzers, s.r.o.), Ing. P. Svobodovi, Ph.D. (Casale Project, a.s.), Ing. P. Ulbrichtovi (Lovochemie, a.s.).

ÚVODNÍ SLOVO

Předmět „Procesní projekt“ je ve své novodobé podobě vyučován na ÚCHI již dvacet let. Záznamy z výuky prvních ročníků jsou kusé, o průběhu druhých deseti let již však máme přesné informace. Za „druhý poločas“ se ve vedení studentských skupin vystříдалo deset pracovníků ústavu, bylo obhájeno 67 projektů a výukou prošlo celkem 291 studentů. Tyto projekty byly zadávány ve spolupráci s patnácti podniky českého chemického průmyslu.

Procesní projekty mohou představovat pro studenty první vážný střet s realitou řešení problémů v podobě, v jaké se v průmyslu opravdu objevují. Studenti na exkurzi v podniku rychle pochopí, že ke splnění úkolu budou potřebovat stejně tak řešič diferenciálních rovnic jako štafle, kbelík a stopky. Pochopí, že každý z pracovníků v podniku zadavatele si události pamatuje trochu jinak a především je různě interpretuje. Pochopí, že neustálá komunikace se zadavatelem i mezi sebou je holá nutnost. Studenti nás ale nikdy nezklamali a přes počáteční rozčarování (např. letos zaznamenané zaúpění: „To není chemické inženýrství, ale detektivka...“) dotáhli projekty ke zdárnému zakončení. Zástupci průmyslových podniků ostatně práci studentů na projektech vysoce cení, což dokonce někdy vyvrcholí přímou nabídkou pracovního místa v daném podniku.

Zatím se zdá, že éra Procesních projektů druhým poločasem nekončí a doufáme, že spolupráce mezi ÚCHI a průmyslem formou výuky Procesních projektů bude úspěšně pokračovat i nadále.

Editor

OBSAH

SPOLCHEMIE - Řízení kolony C-805 v provozu Tetra-per (<i>K. Lovrantová, R. Huňa, A. Mamedova, M. Neuwirth</i>)	6
SYNTHOMER - Extrakce kyseliny akrylové z vodného roztoku (<i>M. Škrhák, J. Huml, T. Němec, M. Tůma</i>)	12
KOVOHUTĚ Příbram - Teplotní režimy rafinačních kotlů na olovo (<i>J. Ježek, A. Augustínová, A. Sedlačík, R. Weissner</i>)	18
CASALE PROJECT - Design of nitric acid plant (<i>M. Kolář, D. Dendisová, L. Řiháková, S. Uhliarík</i>)	24
LEANCAT ELECTROLYZERS - Adsorpční sušička (<i>V. Chudá, A. Kostovčík, A. Šmídová, A. Vejvoda</i>)	30
LOVOCHEMIE - Využití desorbovaných NO _x na výrobně LV v Lovochemii, a.s. (<i>M. M. Kolátor, K. Jureček, S. Kočí, O. Moravec</i>)	35

Příspěvek I

ŘÍZENÍ KOLONY C-805 V PROVOZU TETRAPER

Řešitelé: Bc. Karin Lovrantová
Bc. Rostislav Huňa
Bc. Alina Mamedova
Bc. Michal Neuwirth

Konzultanti: Ing. Lukáš Valenz, Ph.D. (VŠCHT Praha)
Ing. Vlastimil Bříza (Spolchemie, a.s.)

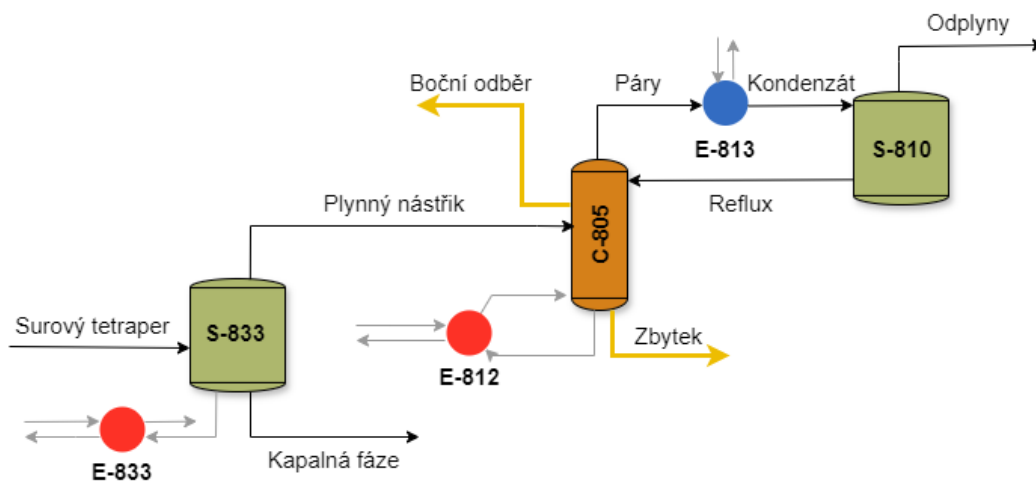
Zadavatel: Spolchemie, a.s., Revoluční 1930/86, Ústí nad Labem 400 32



ÚVOD

Předmětem zájmu této práce je jednotka Tetra-per (**Obr. 1**) chemické firmy Spolchemie, a.s. se sídlem v Ústí nad Labem. Vstupním proudem je tetra-per, což je směs chlorovaných uhlovodíků – tetrachlormetanu (TCM) a perchloretylenu (PER) spolu s minoritním zastoupením těžkých složek (hexachlorethan (HCE), hexachlorbutadien (HCB)) a nekondenzujících složek chlóru (Cl_2) a chlórovodíku (HCl). Tuto směs lze separovat pomocí plněné rektifikační kolony **C-805**. Níže vroucí TCM odchází bočním odběrem nad nástřikovým patrem spolu s částí nezkondenzovaných složek, jejichž většina však odchází hlavou kolony do kondenzátoru, dále do děličky, ze které odchází proudem odplynů. Reflux, ochuzený o část nekondenzujících plynů, se navrací zpět do kolony. TCM je ochlazován v tepelném výměníku a následně zbavován kyselých plynů pomocí alkalického vypírání. Výše vroucí PER se spolu s těžkými složkami hromadí v patě kolony odkud je čerpán do kolony C-806, kde dochází k jeho přečištění odstraněním těžkých složek. Na oba produktové proudy (TCM a PER) jsou kladeny přísné kvalitativní limity.

Lože strukturované výplně v koloně **C-805** je vysoké 14,8 m a je rozděleno do 5 sekcí. Výška výplně odpovídá 55 teoretickým patrům, kde 28. patro je nástřikové a na 6. patře je umístěn boční odběr. Teplota se v koloně měří na hlavě, bočním odběru, mezi 2. a 3. sekcí výplně (18. patře), nástřiku, mezi 4. a 5. sekcí výplně (42. patro) a v patě.



Obr. 1: Schéma jednotky Tetra-per

CÍL PROJEKTU

Hlavním požadavkem je splnění kvalitativních limitů: maximálně 500 ppm PER v bočním proudu nebo maximálně 500 ppm TCM ve zbytku. V současné době je kolona řízena manuálními úpravami průtoku bočního odběru na základě pozorování trendů měřené teploty a teploty vypočtené z naměřené hodnoty tlaku v patě kolony. Tento způsob řízení vyžaduje neustálou pozornost operátora a zkušenosti operátora mají vliv na výslednou kvalitu produktů. Cílem projektu je navrhnout způsob automatického řízení kolony **C-805**, který zaručí splnění výrobních limitů a bude vyžadovat minimální zásahy operátora.

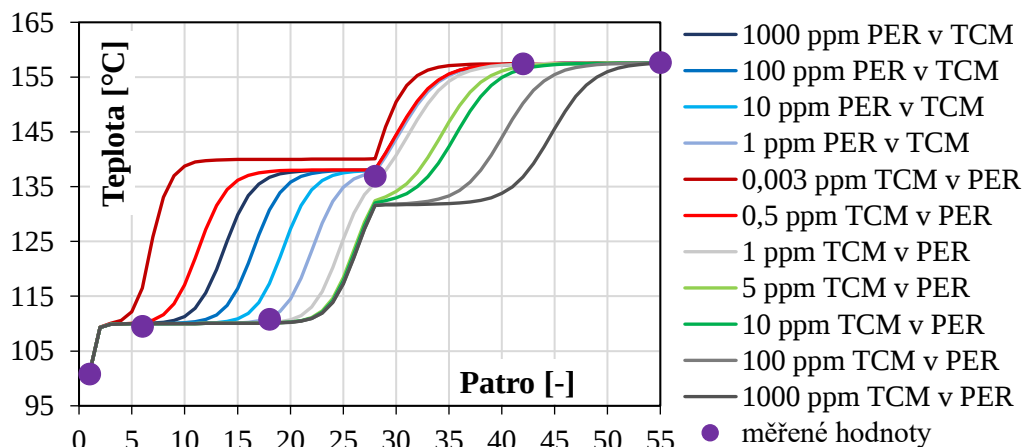
ŘEŠENÍ A VÝSLEDKY

Sestavili jsme simulaci části provozu zahrnující rektifikační kolonu **C-805** v programu *Aspen Plus* a to jak v ustáleném, tak v dynamickém režimu, na základě provozních dat poskytnutých průmyslovým partnerem. Byla zvolena termodynamická metoda NRTL, vhodná pro modelování rovnováhy kapalin a plynů. Rovnováha hlavních složek (TCM a PER) byla úspěšně ověřena porovnáním dat z programu *Aspen Plus* s literaturou. Pro nekondenzující složky (Cl_2 , HCl) byly vypočteny Henryho konstanty pomocí literárních dat a matematického modelu v MATLAB. Následně byly porovnáním s literaturou ověřeny i další fyzikálně-chemické vlastnosti složek směsi (hustota, tlak nasycených par, viskozita, tepelná kapacita).

Pro získání hydrodynamických parametrů a výšky ekvivalentní teoretického patru (HETP) byl použit rate-based model zahrnující podrobné nastavení strukturované výplně. Model Bravo et al. (1992) vykazoval nejlepší shodu s rovnovážným modelem. Numerická přesnost byla dosažena při rozčlenění kolony na 6915 úseků. Po úspěšném sestavení a verifikaci rovnovážného a rate-based modelu v programu *Aspen Plus* bylo třeba nalézt vhodné teplocitlivé patro. Na základě konstrukčního řešení kolony v úvahu přicházela jen tři patra, a to patro 18. mezi 2. a 3. sekci výplně, nástřikové 28. patro a patro 42. mezi 4. a 5. sekci výplně.

Pro simulované provozní podmínky lze z teplotních profilů na **Obr. 2** vyčíst, že existují dva možné módy regulace. Při změně obsahu PER v TCM se významně

mění teplota v oblasti nad nástřikovým patrem a při změně obsahu TCM v PER naopak pozorujeme výrazné změny teploty v oblasti pod nástřikovým patrem. Teplota na samotném nástřikovém patře se také mění, avšak příliš výrazně, až skokově, s malou změnou složení, a tím pádem není vhodná pro spolehlivou regulaci. Složení proudů a tak i teplotní profily nastavujeme úpravou hmotnostního průtoku bočního odběru.



Obr. 2: Graf simulovaných teplotních profilů pro různé čistoty výstupních proudů pro původní provozní podmínky, fialové body vyznačují naměřené teploty v provozu

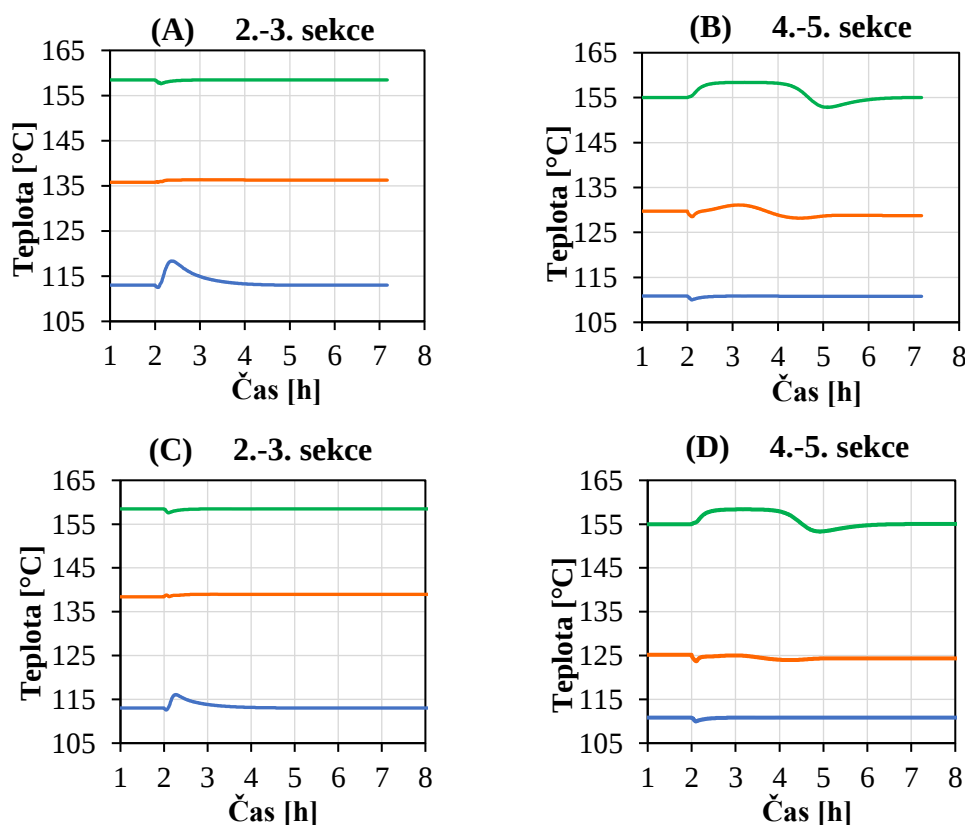
Pomocí stacionární rovnovážné simulace jsme dále testovali robustnost řízení kolony zafixováním teploty na teplocitlivém patře vůči změnám objemového průtoku a složení tetra-peru, abychom zaručili, že při normálních provozních fluktuacích těchto veličin nebudou porušeny kvalitativní limity. Zafixovali jsme teplotu 113 °C na 18. patře a měnili jsme objemový průtok tetra-peru, zastoupení TCM ve vstupním proudu na úkor PER a také obsah těžké složky HCE. Analogicky jsme postupovali i při zafixování teploty 155 °C na 42. patře. Citlivostní studie prokázala velmi dobrou robustnost námi navrženého způsobu řízení kolony vůči fluktuacím vstupního proudu tetra-peru a potvrdila splnění kvalitativních limitů ve všech testovaných podmínkách. Čistota proudů produktů se změnila maximálně o 15,8 ppm od výchozí hodnoty.

EXPERIMENT

Dne 15. 11. 2024 byl proveden experiment v provozu, který spočíval v cíleném porušení bilance v koloně důsledkem snížení průtoku bočního odběru a pozorování vývinu teplotního profilu v koloně. Při snížení průtoku bočního odběru tj. navýšení

množství TCM v proudu PER, simulace předpovídá výrazný pokles teploty na 42. patře kolony, pokles teploty na nástřikovém patře a současně zachování teploty na 55., 18., 6. a 1. patře. Provozním experimentem jsme chtěli ověřit prediktivní schopnosti naší simulace a potvrdit, že řízení kolony pomocí teploty na 42. patře je principiálně realizovatelné.

Experiment jednoznačně prokázal výrazný pokles teploty na 42. patře kolony při snížení průtoku bočního odběru TCM. Taktéž byla potvrzena skoková změna teploty na nástřikovém patře, kterou jsme schopni simulovat. Teplota na ostatních zkoumaných patrech zůstávala v průběhu experimentu přibližně konstantní.



Obr. 3: Srovnání výsledků dynamické simulace v podobě časového vývoje teplot na 18. (modrá), 28. (oranžová) a 42. (zelená) patře při změně procesních podmínek po 2 hodinách simulace pro regulaci teploty mezi 2. – 3. sekcí a 4. – 5. sekcí. A, B – simulace při podmínkách ze září. C, D – simulace při podmínkách experimentu

Na základě provozních podmínek experimentu jsme opět sestavili simulaci v programu *Aspen Plus*, pozorovali jsme vývoj teplotních profilů a analogicky jsme provedli citlivostní studii čistoty proudů produktů na fluktuace vstupního proudu, která potvrdila robustnost námi navrženého způsobu řízení.

DYNAMICKÁ SIMULACE

Dynamická simulace kolony C-805 byla provedena v *Aspen Dynamics* v režimu „flow-driven“ na základě rovnovážného modelu z *Aspen Plus*. Parametry byly kalibrovány na experimentální data s cílovou zadrží 0,8 %, přičemž výsledky ukázaly, že změny v průběhu teplot závisí na počátečním složení PER v bočním odběru. Pro dvě počáteční koncentrace (0,01 a 10 ppm) byla analyzována odezva systému při snížení průtoku bočního odběru. Následně byla v dynamickém režimu provedena citlivostní analýza na změny průtoku, výkonu odparky a vařáku, na základě níž bylo identifikováno nejvhodnější regulační patro jako 18., které vykazovalo menší oscilace a rychlejší ustálení teploty oproti 42. patru (**Obr. 3**). Současně byly optimalizovány konstanty PI regulátoru pro obě možná regulační patra.

ZÁVĚR

Pro návrh automatického řízení kolony **C-805** jsme v programu *Aspen Plus* vytvořili stacionární rovnovážné modely pro dvě sady provozních dat. Tyto modely jsme optimalizovali a zkoumali vývoj teplotního profilu v koloně, při změně čistoty produktů, na základě čehož jsme navrhli dva možné způsoby automatické regulace, a to buď zafixování teploty 113 °C na 18. patře nebo teploty 155 °C na 42. patře. Provozní experiment jednoznačně potvrdil správnost našich simulací. Dále jsme provedli citlivostní studie čistoty produktů na fluktuace vstupního proudu, které potvrdily, že nedojde k porušení kvalitativních limitů. Maximální obsah nežádoucí složky v proudu byl pouze 35 ppm. Na stacionární simulace jsme navázali dynamickými simulacemi řízení kolony pomocí PI regulátoru s optimalizovanými konstantami, který zpětně reguluje průtok bočního odběru tak, aby zadaná teplota na 18. či 42. patře zůstávala konstantní. Prokázali jsme, že regulace kolony pomocí zafixované teploty na 18. patře má rychlejší odezvu než regulace na 42. patře. Náš finální návrh automatického řízení rektifikační kolony **C-805** tedy spočívá v udržování konstantní teploty 113 °C na 18. patře pomocí PI regulátoru. Tento návrh je potřeba otestovat v provozu a případně optimalizovat, pro zaručení spolehlivého fungování.

Příspěvek II

EXTRAKCE KYSELINY AKRYLOVÉ Z VODNÉHO ROZTOKU

Řešitelé: Bc. Marek Škrhák
Bc. Jiří Huml
Bc. Tomáš Němec
Bc. Matouš Tůma

Konzultanti: doc. Ing. František Rejl, Ph.D. (VŠCHT Praha)
Ing. Petr Hnídek (Synthomer, a.s.)

Zadavatel: Synthomer, a.s., Tovární 2093, Sokolov 356 01



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE



ÚVOD

V chemickém závodě v Sokolově vyrábí firma Synthomer, a.s. kyselinu akrylovou (AA), která je používána jako výchozí látka na výrobu esterů kyseliny akrylové, disperzí či je prodávána jako produkt. Výroba kyseliny akrylové probíhá na dvou výrobních, každá se skládá ze dvou jednotek – **jednotka oxidace**, v níž je kyselina akrylová získávána dvoustupňovou oxidací za zvýšené teploty z propylenu, a **jednotka separace**, v níž je zhruba 50% vodný roztok kyseliny akrylové přečišťován na konečnou čistotu 99,5 hm. %.

V rámci úprav na výrobní jednotce došlo k navýšení produkce kyseliny akrylové. Zvýšená výroba se pojí se zvýšeným zatížením separační jednotky, a to obzvláště vstupní extrakční kolony C-210. Vyšší průtok nástřiku kyseliny akrylové způsobuje, že extrakční kolona C-210 nedosahuje požadovaných hodnot na výstupech. V důsledku vyššího průtoku bylo zaznamenáno, že dochází k problematickému a nedostatečnému rozsazení vodné a organické fáze. Tento jev způsobuje únos vodné fáze v podobě emulze v extraktu, což kromě nižší kvality s sebou nese riziko destabilizace celé separační jednotky, zejména navazující destilační kolony C-230. Dále také v rafinátu odchází malé množství kyseliny akrylové, což způsobuje nežádoucí ztráty produktu do odpadních proudů.

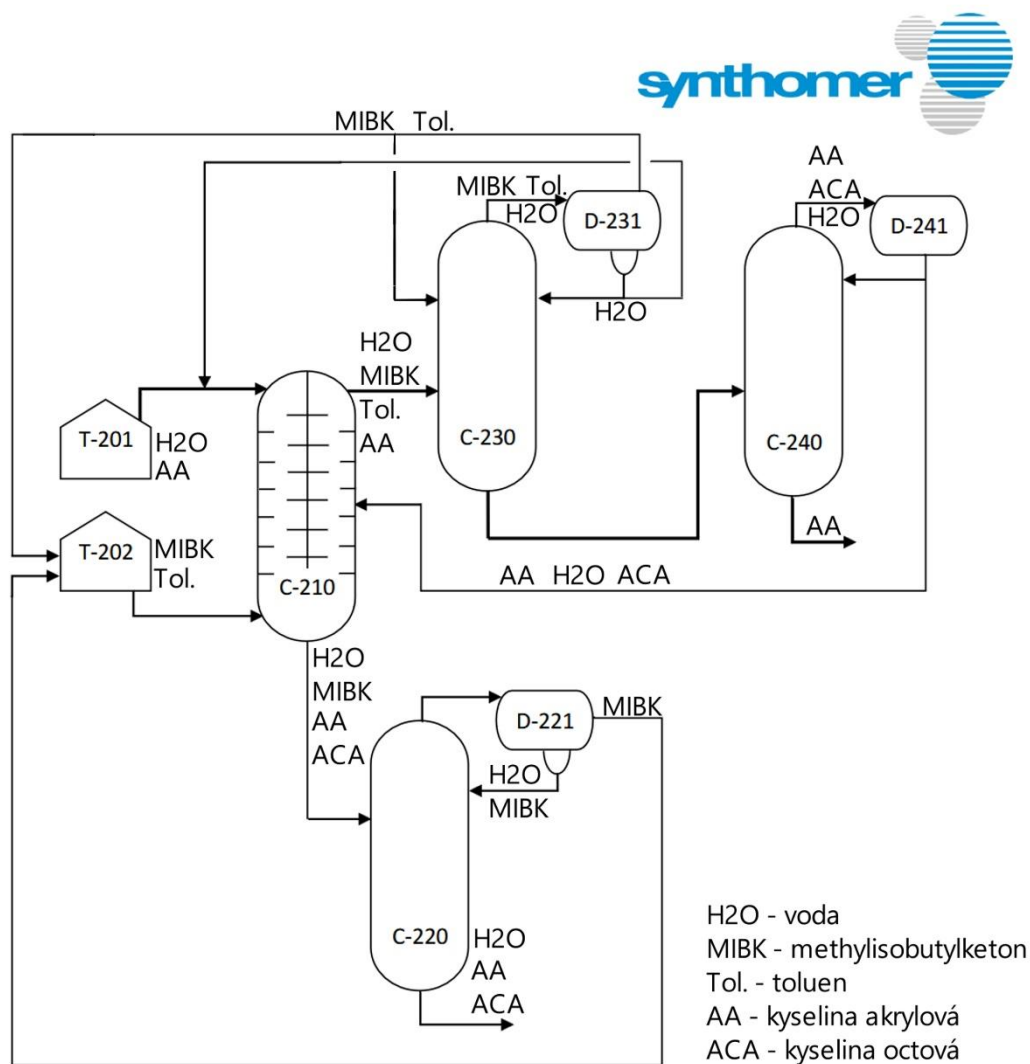
Níže je uvedeno zjednodušené schéma separační jednotky výrobní linky AA (**Obr. 1**). Zásobní roztoky AA (T-201) a extrakčního činidla (T-202) jsou zpracovány v RDC (Rotating Disc Contactor – kolona s rotujícími disky) (C-210) a dále přečištěny v destilačních kolonách (C-220, C-230, C-230, C-240).

Během řešení projektu jsme se zaměřili především na RDC, tedy C-210, kterou firma Synthomer, a.s. popisuje jako jádro problému.

ŘEŠENÍ A VÝSLEDKY

Po dohodě se zadavatelem bylo hlavním cílem projektu určit příčiny vysokého podílu vody v extraktu kolony C-210. Během řešení jsme se zaměřili na vliv rovnovážného složení extrakční směsi a vliv únosu kapek vodné fáze proudem extraktu. Jako výstup projektu by mělo být doporučení, podložené

experimentálními daty, jak upravit provozní parametry kolony, aby došlo k snížení hmotnostního zlomku vody v extraktu a zdali je to vůbec možné při současném konstrukčním provedení.



Obr. 1: Schéma separačního procesu

V rámci řešení jsme se jako první zaměřili na vliv rovnovážného složení extrakční směsi. Jakožto nejvýznamnějším důvodem pro přítomnost vody v extraktu byla identifikována rovnovážná rozpustnost vody v extraktu, které dle měření vzorku přirozeně obsahuje **13,4 – 14,1 hm. %** vody (**Tab. 1**). Hodnota byla zjištěna analýzou extraktu poskytnutého z průmyslu titrační metodou Karl-Fischer.

Tab. 1: Výsledky stanovení množství přítomné vody metodou Karl-Fischer

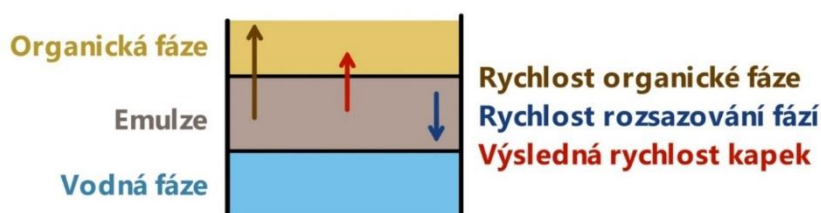
Vzorek	% hm. H ₂ O
Extrakt bez úpravy	13,7
Odstředěná organická fáze za pokojové teploty	13,4
Odstředěná organická fáze při 30 °C	14,1

Dalším důvodem pro výskyt vody v extraktu byl identifikován únos malých kapek vodné fáze do extraktu. Na základě usazovacích výpočtů byl určen kritický poloměru kapek $d_{p,crit}$, tedy kapek, které pokud jsou menší než tato hodnota, jsou již unášeny proudem do extraktu. Za podmínek v hlavě kolony vyšla tato hodnota rovna **0,45 mm**. Zároveň byly také provedeny odhady určení velikosti kapek vytvářených rotujícími disky v koloně založené na empirických rovnicích. Výsledná predikce velikosti kapek byla vyjádřena jako Sauterův průměr s hodnotami v intervalu od **0,889 mm** do **1,498 mm**. Odhadnuté střední hodnoty průměru jsou větší, než je průměr kritický., avšak vzhledem k neostře distribuci velikosti vznikajících kapek mohou vznikat i kapičky menší a ty jsou odnášeny do extraktu.

Jelikož byla v odstátém vzorku extraktu z průmyslu pozorována přítomnost vodné fáze, je zřejmé, že skutečně dochází v určité míře k únosu kapek vodné fáze. Experimentálně jsme množství vody unesené tímto způsobem stanovili na hodnotu **0,3 – 2 hm. %**, což je výrazně méně než obsah vody, která se v extraktu již vyskytuje rovnovážně rozpuštěná, a tudíž je největším problémem rovnovážné složení.

Protože je rovnovážné složení směsi závislé také na teplotě, zaměřili jsme se na význam této veličiny na množství rovnovážně rozpuštěné vody v extraktu. Jednoduchými usazovacími experimenty s temperovaným (30 °C) a netemperovaným (22 °C) vzorkem extraktu jsme určili, že zvýšení teploty o **8 °C** vedlo ke zvýšení rozpuštěné vody o **1 obj. %**. Tento fakt tedy naznačuje lepší výsledky z pohledu únosu vodné fáze v hlavě kolony v případě snížení provozní teploty, změna by však mohla negativně ovlivnit separační účinnost a celkový proces extrakce, a tudíž tento krok vyžaduje další výzkum, aby se zabránilo nežádoucím dopadům na proces.

Dalším výstupem projektu byly pokusy se zmenšeným modelem extrakční kolony (1:11,2), v němž jsme sledovali závislost rychlosti rozsazování emulze na rychlosti otáčení míchadla při pokojové teplotě a při provozní teplotě (**Obr. 2, 3**). Principem pokusů bylo simulovat chování v hlavě kolony, kde se nachází nástřik vodného roztoku kyseliny akrylové, který se zároveň nachází v blízkosti odtahu extraktu. Stěžejní myšlenkou pokusů je postihnout situaci v tomto kritickém bodě, kterou jsme zároveň schopni jednoduše napodobit, protože známe složení vstupních a výstupních proudů v této oblasti. Při návrhu modelu jsme využili konstrukční návrh kolony, přičemž jsme všechny rozměry zmenšili v poměru 1:11,2. Jako nejdůležitější faktor, který musíme udržet pro tvorbu stejně velkých kapek jako v provozním aparátu, jsme identifikovali obvodovou rychlost disků míchadla, a proto jsme v modelu v příslušném poměru zvýšili rychlost otáčení míchadla z provozních 25 otáček za minutu na 280 otáček za minutu.



Obr. 2: Ilustrace pohybu kapek v koloně

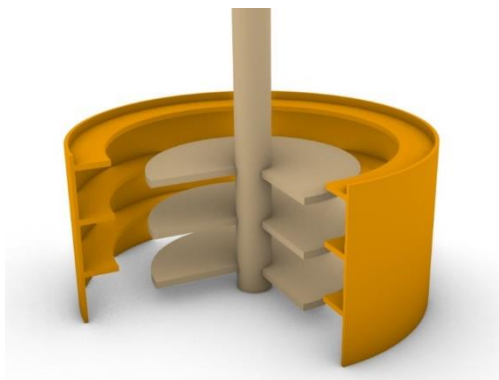
V pokusném zařízení jsme provedli měření doby rozsazování vzorku při provozní teplotě pro různé rychlosti otáčení míchadla (**Tab. 2**). Doby rozsazování jsme pak převedli na rychlost rozsazování fází.

Tab. 2: Výsledky rozsazovacích experimentů

	otáčky za minutu		
	280 ot min ⁻¹	210 ot min ⁻¹	180 ot min ⁻¹
doba míchání	Doba rozsazování		
60 s	260 s	330 s	420 s
120 s	280 s	380 s	470 s
300 s	330 s	420 s	520 s
600 s	480 s	neměřeno	neměřeno

Výsledky měření naznačují, že snížením intenzity míchání se prodlouží doba potřebná k rozsazení fází. Tento výsledek byl neočekávaný, avšak stále platilo, že

ve všech případech rychlost usazování kapek emulze (**0,1 mm/s**) byla menší než rychlost, kterou proudí roztok v koloně (přibližně **2,1 mm/s**), což by naznačovalo únos alespoň malého množství vodné fáze do extraktu.



Obr. 3: 3D model vestaveb a rotoru s výřezem pro snazší vizualizaci. Model byl vytištěn na 3D tiskárně a využit při měření

ZÁVĚR

V rámci projektu bylo identifikováno několik možných důvodů pro vysokou přítomnost vody v extraktu RDC firmy Synthomer, a.s.. Mezi hlavní faktory pro vyšší přítomnost vody patří rovnovážné složení extrakční směsi, dále méně významný únos malého množství vodné fáze do extraktu fází organickou a finálně je také nutné zmínit vliv teploty, která ovlivňuje množství vody rozpuštěné v rovnovážném extraktu.

V rámci návrhových změn lze zmínit změna rychlosti otáčení míchala RDC a snížení provozní teploty, tak aby došlo ke snížení obsahu vody v extraktu. Tyto návrhy však budou mít dopad i na jiné aspekty procesu extrakce, převážně na prostup hmoty z jedné fáze do druhé, a tedy i separační účinnost kolony a jejich implementace bude vyžadovat další výzkum, aby neměly negativní dopad na celou výrobní linku.

Příspěvek III

TEPLOTNÍ REŽIMY RAFINAČNÍCH KOTLŮ NA OLOVO

Řešitelé: Bc. Jakub Ježek
 Bc. Adriana Augustínová
 Bc. Adam Sedlačík
 Bc. Radim Weissner

Konzultanti: doc. Ing. František Rejl, Ph.D. (VŠCHT Praha)
 Ing. Tomáš Jindra, Ph.D. (Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.)

Zadavatel: Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.
 Kovohutě 530, Příbram VI-Březové Hory, Příbram 261 01



ÚVOD

Spoločnosť Kovohutě Příbram nástupníká, a.s. je dlhodobým lídrom v oblasti recyklácie olovených batérií, elektronického šrotu a iných materiálov obsahujúcich olovo. Svojimi aktivitami dosahuje recykláciu až 99 % olova zo vstupných surovín, čo z nej robí ekologicky zodpovedný podnik. Každoročne spracúva 50 000 t olova a vyrába vysokokvalitné zliatiny, ktoré nachádzajú uplatnenie v automobilovom priemysle, stavebníctve a energetike.

Cieľom práce je analyzovať a navrhnúť opatrenia na skrátenie doby tavenia olova v nasadzovacích kotloch z aktuálnych 12 h. Optimalizáciou procesu sa má dosiahnuť efektívnejšia spotreba zemného plynu, čo povedie k úsporám času a nákladov. Jednotlivé kroky riešenia sú **i)** Zhodnotenie zadania: Overenie správnosti poskytnutých údajov; **ii)** Analýza súčasného stavu: Identifikácia faktorov predlžujúcich tavenie a zvyšujúcich spotrebu energie; **iii)** Optimalizácia procesu: Návrhy úprav v rámci procesov tavenia, ktoré povedú k skráteniu doby tavenia; **iv)** Úspora energií: Posúdenie potenciálu úspor zemného plynu a ďalších energetických zdrojov, čím sa znížia prevádzkové náklady.

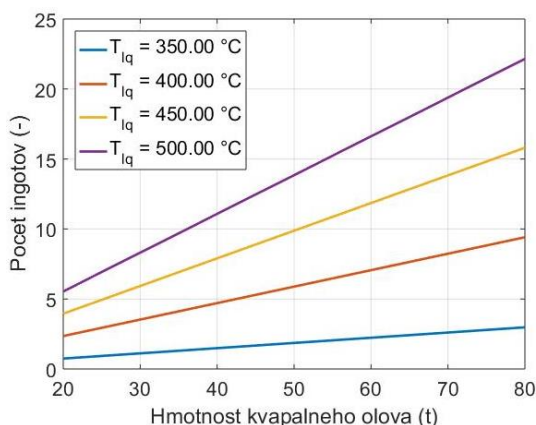
RIEŠENIE JEDNOTLIVÝCH ÚLOH

1) Na základe entalpickej bilancie bola hodnotená celková energetická účinnosť procesu tavenia a dohriatia olova, ako aj primeranosť spotreby plynu. **2)** Na základe rýchlostného modelu prenosu tepla v spalinovom systéme kotla bola predpovedaná dielčia účinnosť procesu – schopnosť kotla prenášať tepelný výkon horáka do roztaveného olova – a stanovená minimálna doba tavenia, limitovaná výlučne touto dielčou účinnosťou. (Overenie modelu nebolo priamo možné, pretože v prevádzke nie je nainštalovaný teplomer na meranie teploty spalín.) **3)** Na základe neustáleného modelu tavenia ingotu vo vsádke roztaveného olova bola predpovedaná rýchlosť tavenia ingotu bloku (v prípade, že sa taví v roztavenom olove). Predikcie približne zodpovedajú známemu správaniu systému.

LIMITÁCIE PROCESU

Pri kontinuálnom pridávaní už roztaveného olova do vsádky môže dôjsť k "zamrz-

nutiu" olova, keď teplota klesne pod bod topenia a olovo začne tuhnúť. Pre bezpečný proces sa odporúča teplota nad 400 °C. **Obr. 1** ukazuje závislosť medzi hmotnosťou kvapalného olova a počtom ingotov pri rôznych teplotách vsádky. Z výsledkov vyplýva, že pri teplote 500 °C je možné pridať viac ingotov v porovnaní s 400 °C.



Obr. 1: Počet ingotov pridaných do roztaveného olova pri rôznych teplotách vsádky

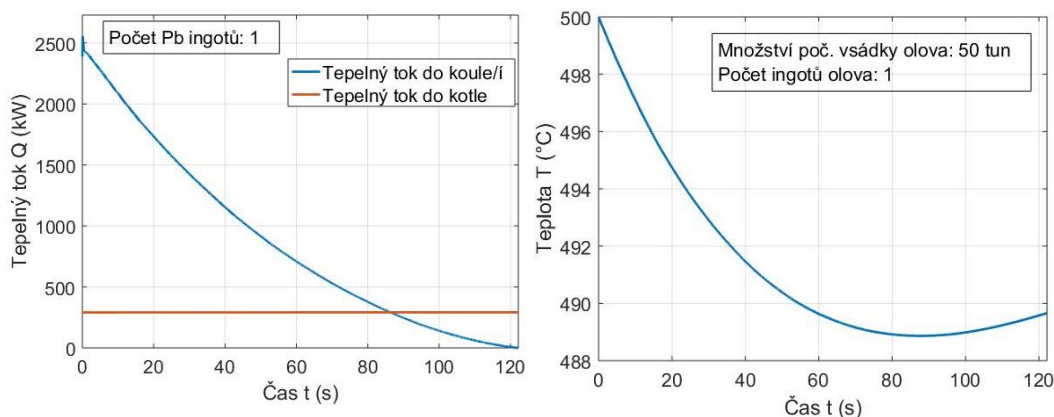
MODEL TAVENIA OLOVA

Výpočet tavenia bloku olova v roztavenej vsádke sa zameriava na určenie tepelného toku potrebného na roztavenie ingotu vhodného do roztavenej vsádky a dobu tavenia. Ingot s hmotnosťou 1,5 t bol modelovaný ako guľa, pre zjednodušenie výpočtov. Model zahŕňa prenášanie tepla z plynu cez stenu kotla, prestup tepla do ingotu, jeho tavenie a ohrievanie vsádky. Výpočet predpokladá stredovú symetriu gule, povrchovú teplotu na úrovni tavenia olova (327 °C) a počiatočnú teplotu gule 30 °C. Iteratívne sa počíta teplotný profil pri rozdelení priestorových a časových intervalov na malé úseky. Tepelný tok medzi roztaveným olovom a ingotom zahŕňa vedenie tepla, prestup na fázovom rozhraní a teplo potrebné na tavenie. Koeficient prestupu tepla v kvapalnom olove sa mení v rozmedzí 5000 až 15000 W/(m²K).

Pre finálny model kotla bolo potrebné prepojiť výpočty, ktoré popisujú jednotlivé časti procesu. Bilancovaná oblasť predstavuje kvapalnú olovenú vsádku, kde jedna hranica je stena kotla a druhá stena tuhej časti olova na konci časového kroku. Roztavená vrstva v danom kroku je zahrnutá do bilancie. Dĺžka časového kroku je nastavená na jeden interval v závislosti na zvolených parametroch, pričom sa bilancuje energia v jouloch (J).

Na grafoch (**Obr. 2**) je zobrazené správanie jedného ingotu v 50 t vsádky. Uvažovaná teplota kvapalnej vsádky je podľa prevedeného experimentu 500 °C.

Z priebehu teploty je možné pozorovať prvotné ochladenie vsádky a následný začiatok ohrievania po roztavení ingotu.



Obr. 2: Tepelné toky (vľavo). Vývoj teploty vsádky po vhození jedného pevného ingotu do 50 t olova (vpravo)

NÁVRH POSTUPU NASADZOVANIA

Na základe vytvoreného modelu bol navrhnutý jeden z mnohých možných spôsobov nasádzania olova do kotla. Vypočítaný proces je zobrazený v **Tab. 1**. Proces pozostáva zo začiatočného množstva vsádky 60 t (polovica objemu kotla) zohriatej na 440 °C. Táto vsádka sa následne ohreje na 500 °C a potom sa do nej 4-krát pridá 10 ingotov (15 t). Pred každým vhozením ďalších ingotov je potrebné kvapalné olovo v kotli vždy ohriať na 500 °C, aby sa zabezpečila bezpečnosť procesu a predišlo sa „zamrznutiu“ olova v kotli. Po vhození posledných 10 ingotov stačí len dohriať olovo na požadovaných 440 °C, pričom roztavených 60 t olova sa vypustí a ďalej spracováva. V kotli zostane požadované začiatočné množstvo olova pri požadovanej teplote, čo umožní opätovné začatie procesu.

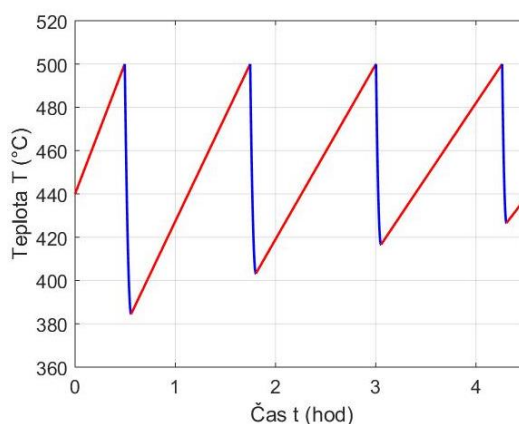
Tab. 1: Návrh postupného nasadzovania olova do kotla

	Začiatok	Dohriatie	Po 1. vs.	Po 2. vs.	Po 3. vs.	Po 4. vs.	Koniec
Pb v kotli:	60 t	60 t	60 t	75 t	90 t	105 t	120 t
Pridať:			10 ingotů	10 ingotů	10 ingotů	10 ingotů	
Teplota:	440 °C	500 °C	500 °C	500 °C	500 °C	440 °C	440 °C
Čas:		31 min	75 min	75 min	76 min	16 min	

Keďže celý proces trvá 4,5 h, dokáže sa 120 t olova spracovať za 9 h a je možné kompletnú vsádku na ďalšie spracovanie roztaviť na dvakrát. Vďaka tomuto systému je možné v kotli za deň spracovať až 320 t namiesto doterajších 270 t, čo

predstavuje teoretické zvýšenie efektivity o 18,5 %. Tepelný profil olova je znázornený v grafe (**Obr. 3**).

Pri porovnaní výkonu, ktorý z horáka skutočne prechádza do kotla, s potrebným teplom na roztavenie a dohriatie 120 t olova, zistíme, že výkon činí 290-300 kW v závislosti od teploty olova v kotli. Potrebné teplo je 9,65 GJ čo odpovedá celkovému času procesu 9 h. Aktuálne hodnoty sa pohybujú na limite rýchlosti a pri danej



Obr. 3: Teplotný profil pri navrhnutom postupe vhadzovania ingotov

konfigurácii technologického zariadenia nie je možné tento proces urýchliť.

DISKUSIA

Po prvotných úvahách a po konzultácii variant so zadávateľom sme navrhli možnosť postupného vhadzovania ingotov do už roztavenej vsádky. Jeden z hlavných dôvodov bol fakt, že prenos dodávaného tepla je efektívnejší do kvapaliny ako do vzduchu a tým sa môžu zohrievať vhadzované ingoty lepšie. Podľa našich výpočtov by bolo možné ako jeden z návrhov uvažovať pridávanie ingotov po jednom, pričom jeho roztavenie v kvapalnej vsádke trvalo približne 2 minúty. Pre prípad tavenia 1 ingotu olova vo vsádke prebieha v súčasnosti výpočet s chybou približne 2 °C na 1 ingot na konci výpočtu. Je to však spôsobené dĺžkou kroku počas integrovania a pre konkrétny prípad v praxi by mohol byť výpočet prevedený s menšími krokmi. Avšak v súčasnosti nemáme prístup k dostatočne výkonnej výpočtovej technike a preto sú výpočty zaťažené spomínanou chybou. Samozrejme tento prípad je pre prax zbytočne zaťažujúci a preto sme sa nažili nájsť vhodnejšie alternatívy. V návrhoch je zohľadnený fakt, že vsádka nemôže zamrznúť, a preto zostáva po celý čas dostatočne vysoko nad teplotou tuhnutia olova (327 °C).

Reálny návrh, ktorý umožní skrátiť čas procesu z 12 h na 9 h, je možno realizovať pri dodržaní maximálneho množstva vhozených ingotov a za stáleho výkonu

horáku. Najzásadnejšie je ponechávať požadované množstvo roztaveného olova vo vsádke. Pri súčasných podmienkach nie je možné tento čas skrátiť, zmeny by museli byť vykonané priamo v procese (napr. zvýšiť výkon horáku).

Momentálne sa spotreba zemného plynu, získaná zo záznamov spotreby, pohybuje približne $551 \text{ Nm}^3/12 \text{ h}$. Keďže navrhnutý proces má trvať 9 h spotrebovalo by sa 413 Nm^3 na vsádku, čím by bolo možné znížiť náklady a tým mierne ušetriť na financiách.

ZÁVER

Energetická účinnosť procesu, chápaná ako podiel tepla potrebného na roztavenie a ohriatie olova voči využiteľnej energii zemného plynu, je v súčasnosti 54 %. Pôvodné odhady boli skreslené nesprávnym pochopením výhrevnosti zemného plynu. Jedna z nepresností vo výpočte dodávaného tepla spôsobila výraznú odchýlku, ktorá viedla k viac ako trojnásobnej zmene výsledku. Po dôkladnej kontrole a úprave výpočtov od zadávateľa sa opravené hodnoty už zhodovali s našimi výsledkami.

Pri maximálnom výkone horáka je účinnosť prenosu tepla do taveniny v kotli 71 %. Ak by sme predpokladali nulové zdržanie procesu spôsobené tavením blokov a maximálnym prenosom tepla do taveniny, potrebná doba na proces by bola 6,5 hodín. Kotol však nemá dostatočnú plochu, ktorá by umožnila dosiahnuť vysokú účinnosť pri maximálnom príkone.

Je možné navrhnúť spôsob vkladania blokov (60 t počiatočnej vsádky roztaveného olova, 10 ingotov vložených naraz), ktorý by umožnil zvýšenie intenzity produkcie roztaveného a ohriateho olova zo $120 \text{ t}/12 \text{ h}$ na $120 \text{ t}/9 \text{ h}$. Tento postup dosahuje energetickú účinnosť 72 % (v porovnaní s 54 %), avšak ešte nemusí byť najideálnejší. Všetky výsledky však potvrdzujú, že proces je možné zrýchliť a jednou z najschodnejších variant je v kotli vždy ponechať určité minimálne množstvo kvapalného olova a pri pridávaní ingotov sa riadiť podľa doporučených postupov vyplývajúcich z výpočtov a grafov. V prípade dodržania postupov pridávania olovených ingotov do kotla s už rozpusteným olovom, možno dosiahnuť produkciu $120 \text{ t}/9 \text{ h}$.

DESIGN OF NITRIC ACID PLANT

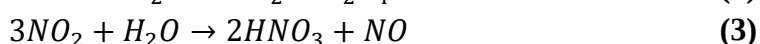
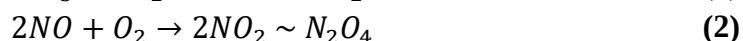
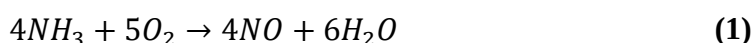
Řešitelé: Bc. Michal Kolář
Bc. Denisa Dendisová
Bc. Ludmila Řiháková
Bc. Samuel Uhliarik

Konzultanti: Ing. Mária Zedníková, Ph.D. (VŠCHT Praha)
Ing. Oldřich Pešek, Ph.D. (Casale Project, a.s.)
Ing. Petr Svoboda, Ph.D. (Casale Project, a.s.)
Ing. Jiří Mrázek (Casale Project, a.s.)

Zadavatel: Casale Project, a.s., Sokolovská 685/136f, Praha 8, 186 00

INTRODUCTION

The goal of the project is the design of a new nitric acid plant to produce 2500 tons/day (28.935 kg/s) of 60% wt. HNO_3 . The plant is supplied by ammonia, mixed with air and after that, the mixture enters the burner, where ammonia oxidizes, forming gas mixture, including NO as the main product of the burning. The mixture continues in a series of heat exchangers, where it is cooled down, so the oxidation of NO to NO_2 may occur. After cooling, NO_2 reacts with condensed water and forms HNO_3 . At the end, the NO_x mixture flows to the absorber, where remaining NO_2 is absorbed to form nitric acid. The process can be summarized by the series of the reactions



The objectives to fulfill the main goal of the project are as follows:

1. Draft process flow diagram (PFD) of the nitric acid plant based on the description.
2. Prepare a form for the client requesting all data you need to be supplied by the client for the correct design (so called Design basis).
3. Define side reactions on catalyst for ammonia oxidation.
4. Specify the catalyst for production of nitric acid.
5. Calculate the amount of raw materials to produce nitric acid.
6. Calculate the composition of nitrous gas after catalytical reaction.
7. Based on the heat of reactions, estimate the steam production of waste heat boiler.
8. Calculate the composition and temperature of nitrous gas on inlet/outlet of selected duct.
9. Make thermal design of tail gas superheater heat exchanger. Select suitable construction material for tail gas superheater heat exchanger. Propose the design of

tail gas superheater heat exchanger to meet maximal pressure drop on shell side 20 kPa and 10 kPa on tube side. Develop an equipment datasheet for tail gas superheater heat exchanger.

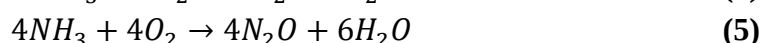
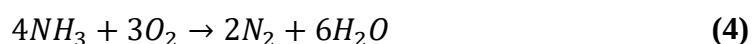
OBJECTIVES

PROCESS FLOW DIAGRAM

Based on the process description provided by our consulting partner CASALE PROJECT, we designed the Process Flow Diagram as it is shown in **(Fig. 1)**.

SIDE REACTIONS ON CATALYST FOR AMMONIA OXIDATION

Except for the ammonia oxidation to NO (reaction **(1)**, with conversion 96% of ammonia), two more reactions **(4)**, **(5)**, take place in the reactor chamber:



After the mas balance calculations, the conversions of these two side reactions were determined to be **2.06%** and **1.64%** for reaction **(4)** and **(5)**, respectively.

MATERIAL BALANCE

Overall process can be balanced as a process unit with two inputs (ammonia – stream **1**, air – stream **2**) two outputs (production HNO₃ – stream **5**, tail gas – stream **3**) and one with recycle (output gas from desorber). The compositions of all streams are known. Considering all the reactions **(1-5)**, the amount of reactants required was calculated as **4.893 kg/s of ammonia** and **90.18 kg/s of air**. Results are shown in **Tab. 1**.

According to the material balance, the conversion of reaction during combustion was obtained to be **96.3%** for reaction **(1)**. Assuming that all ammonia will undergo the reactions and the composition remains the same between the reactor and selected duct, the amount and composition of nitrous gas was calculated (**Tab. 2** as stream **10**). The exothermic reaction **(2)** takes place in the whole process and therefore the composition of the gas mixtures changes considerably in the process. A selected duct is assumed as a tubular reactor and the calculation of gas composition is based on combination of mass and enthalpy balance. The reaction

(2) is exothermic ($\Delta H_r = -116$ kJ/K/mol), the inlet and outlet temperatures of the selected duct are known, thus the calculated **conversion is 32.89% and the volume of the duct is 87 m³**. The compositions of inlet (stream 10) and outlet (stream 14) streams are shown in **Tab. 2**. The columns **Reactants** and **Products** represent the fictitious streams of the reaction (2).

Tab. 1: Material balance of process

	1 ammonia	2 air	3 tail gas	5 Nitric Acid
m (t/day)	421	7792	5713	2500
m (kg/s)	4.873	90.18	66.117	28.935
W_{NH_3}	1	0	0	0
W_{N_2}	0	0.7555	0.9603	0
W_{O_2}	0	0.2294	0.0342	0
W_{H_2O}	0	0.0151	0.0037	0.4
W_{NO}	0	0	0.0003	0
W_{N_2O}	0	0	0.0016	0
W_{NO_2}	0	0	0	0
W_{HNO_3}	0	0	0	0.6

Tab. 2: Amount and composition before and after reaction of NO to NO₂ in selected duct

	10	$n_{i,0} - \xi$	Reactants	Products	14
n (mol/s)	3368	-	136	204	3436
t (°C)	410				455
X_{NH_3}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
X_{N_2}	0.72	$n_{N_2,0}$	0.00	0.00	0.71
X_{O_2}	0.06	$n_{O_2,0} - \xi$	0.33	0.00	0.11
X_{H_2O}	0.13	$n_{H_2O,0}$	0.00	0.00	0.13
X_{NO}	0.08	$n_{NO,0} - 2\xi$	0.67	0.00	0.05
X_{N_2O}	0.00	$n_{N_2O,0}$	0.00	0.00	0.00
X_{NO_2}	0.00	$n_{NO_2,0} - 2\xi$	0.00	1.00	0.06
X_{HNO_3}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

THERMAL DESIGN OF TAIL GAS SUPERHEATER

The last task of the project was to design a heat exchanger (HEATEX4 in **Fig. 1**), which uses the hot stream of nitrous gas to heat up the stream of tail gas. The tail gas stream is heated from 160°C to 425°C to keep sufficiently high temperature



Fig. 1: Process flow diagram created in Aspen plus

before entering the DENOX unit. After all the calculations, assuming the exothermic reaction (2), a shell-tube heat exchanger was suggested and designed. The main parameters of the superheater are: the heat transfer area $A = 2.7 \cdot 10^3 \text{ m}^2$, the length $L = 8.4 \text{ m}$, and volume $V = 28.22 \text{ m}^3$. Single-pass heat exchanger was suggested with the 30° triangular configuration and **3027** number of tubes made of **alloy steel**, with $OD = 38 \text{ mm}$ and $ID = 33.78 \text{ mm}$.

CONCLUSION

The main assignment of this project was to design a nitric acid plant. As a result, we determined that we need 4.893 kg/s (421 t/day) of ammonia and 90.18 kg/s (7792 t/day) of atmospheric air with 75% humidity to produce 28.935 kg/s (2500 t/day) of 60% HNO_3 , which is the desired amount of product. For the combustion section, ammonia is oxidized with air on catalyst of platinum-rhodium alloy, 90 % of platinum and 10 % of rhodium. As all the reactions were exothermic ones, water steam heated up to 420°C with the mass flow rate 19.19 kg/s was also produced. The design of the tail gas heat exchanger was based with the assumption that exothermic reaction (2) takes place in its whole volume. A shell-tube heat exchanger was proposed as a tail gas superheater with the main parameters: the total heat transfer area $A = 2.7 \cdot 10^3 \text{ m}^2$, length $L = 8.4 \text{ m}$, volume $V = 28.22 \text{ m}^3$, and **3027** number of tubes made of **alloy steel**.

Příspěvek V

ADSORPČNÍ SUŠIČKA

Řešitelé: Bc. Veronika Chudá
Bc. Adam Kostovčík
Bc. Anna Šmídová
Bc. Adéla Vejvoda

Konzultanti: Ing. Michal Vonka, Ph.D. (VŠCHT Praha)
Ing. Andrej Schvarc (Leancat Electrolyzers, s.r.o.)

Zadavatel: Leancat Electrolyzers, s.r.o.
U Pergamenky 1145/12, Praha 170 00



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE



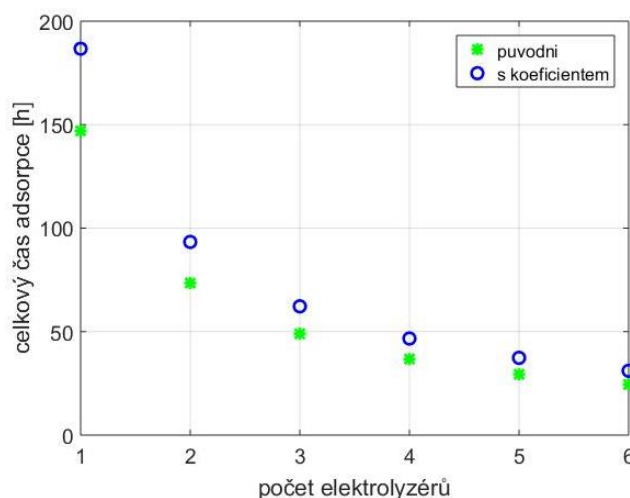
Leancat
Electrolyzers

CÍL PROJEKTU

Hlavním úkolem bylo zhodnotit stávající návrh sestavené sušičky, se kterou firma momentálně operuje, k čemuž bylo potřeba vytvořit matematický model. Jedním z kroků bylo firmě poskytnout závislost průtoku plynu na počtu elektrolyzérů a jejich různých výkonech a dále také závislost času adsorpce na zařazeném počtu elektrolyzérů v provozu – obě tyto závislosti byly zapsány do MATLAB tak, aby si firma mohla měnit počty dle potřeb a zjistit, jak se systém při různých podmínkách bude chovat. Další součástí projektu byl návrh designu kolony – bylo potřeba se zamyslet nad aktuálně sestavenou sušičkou a zhodnotit, zda nelze proces sušení, pomocí změny designu (objem adsorbentu, průměr/výška kolony), nějak optimalizovat.

VÝSLEDKY

Teplota vstupujícího plynu má zásadní vliv na množství vodní páry, kterou je třeba z vodíku odstranit. Původní model počítal s teplotou 55 °C, ale experimentálně byla zjištěna teplota 46 °C, což znamená, že je ve vstupním plynu méně vodní páry. Tato nová hodnota byla zohledněna v modelu. Do modelu byl také přidán fitovací koeficient. Experiment ukázal, že adsorpce trvá déle, než předpokládal původní model – proto byl tento koeficient (pro úpravu maximálního adsorbovaného množství) zaveden a dosáhlo se díky němu lepší shody s experimentálními daty (**Obr. 1**).

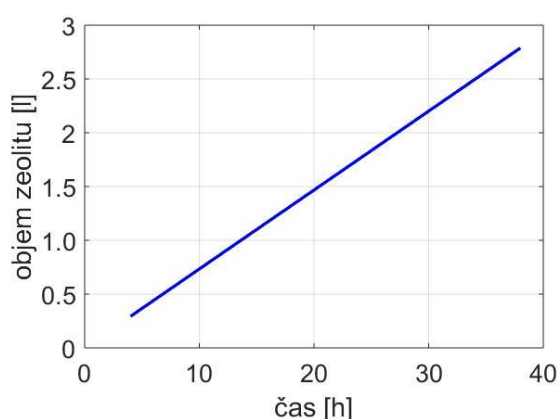


Obr. 1: Rozdíl času adsorpce odhadovaného modelem bez a s fitovacím koeficientem

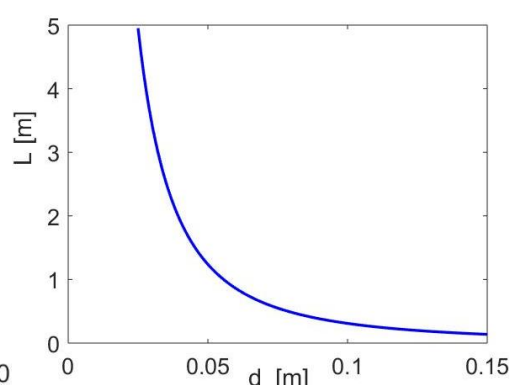
Upravený model tak lépe odpovídá skutečnosti, nicméně pro jeho reálné použití v provozu bude potřeba ho validovat více experimentálními daty. Grafické porovnání obou modelů (bez a s koeficientem) ukázalo, že upravený model s fitovacím koeficientem odhaduje delší časy potřebné k adsorpci, což je v souladu s výsledky experimentálních dat.

Následně byly v projektu řešeny také možné návrhy a optimalizace. Pro návrh nové sušičky bylo klíčové určit čas, za jak dlouho se zeolit v koloně naplní a bude nutná desorpce. Byly zváženy časy 12 a 24 hodin při maximálním průtoku plynu (6 elektrolyzérů na 100% výkon). Na základě upraveného modelu (teplota 46 °C, fitovací koeficient) byla sestavena závislost objemu zeolitu na cíleném čase adsorpce (**Obr. 2**). Pro 12hodinový cyklus by byl optimální objem zeolitu 0,88 litru (0,70 kg), pro 24hodinový cyklus by byl optimální objem zeolitu 1,76 litru (1,41 kg). Pro oba objemy byla vypočítána doba zdržení, která však byla kratší než charakteristický čas adsorpce, což by znamenalo, že není využita celá plocha zeolitu.

Optimální objem zeolitu byl stanoven na 2,1 litru (1,68 kg), který zajišťuje dobu zdržení delší než charakteristický čas (27,5 s) a zároveň se blíží 24hodinovému cyklu. Pro objem 2,1 litru byla vytvořena závislost délky kolony na průměru (**Obr. 3**).

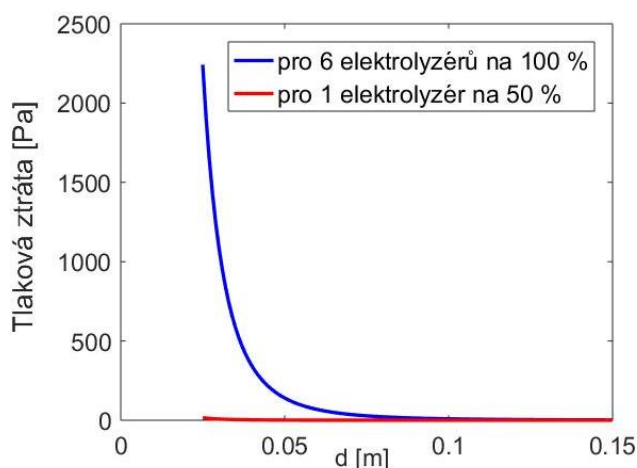


Obr. 2: Závislost objemu zeolitu na čase adsorpce



Obr. 3: Závislost délky kolony na průměru při objemu kolony 2,1 litru

Pro výpočet tlakových ztrát byla použita rovnice Kozeny-Carman, která uvažuje laminární proudění. Tlakové ztráty jsou minimální pro průměry kolony do 8 cm, a neomezují tak návrh kolony. Provozní tlak kolony je 25 bar, takže i ztráty při menších průměrech jsou zanedbatelné, tlaková ztráta dosahuje maximálně 0.4 % pro průměr 3 cm (**Obr. 4**).



Obr. 4: Závislost tlakové ztráty na průměru kolony pro dva různé průtoky plynu

Další otázkou byla možnost optimalizovat proces pomocí tepelného výměníku pro ochlazení vodíku před vstupem do sušičky. Byly uvažovány dvě varianty: chlazení vzduchem a vodou, s uspořádáním trubka v trubce s protiproudým uspořádáním. Cílem bylo snížit teplotu vodíku z 55 °C na 45 °C, čímž by se snížil parciální tlak vodní páry téměř o třetinu. Výpočet délky tepelného výměníku byl proveden s použitím koeficientu prostupu tepla a entalpické bilance. Výsledkem výpočtu jsou velké délky výměníků (stovky metrů pro vodu, kilometry pro vzduch), a proto není tento návrh praktický. Tepelný výměník, v navržené formě, nebyl doporučen k realizaci.

ZÁVĚR

V rámci našeho projektu jsme se zabývali popisem procesu adsorpčního sušení vlhkého vodíku na zeolitu a následně návrhem designu nové sušicí kolony. První částí práce bylo najít či dopočítat všechna potřebná data k modelu adsorpce. Pro příklad, jedním z kroků byl výpočet průtoku plynu v závislosti na počtu elektrolyzérů v provozu a jejich výkonech. Jiným byl výpočet potřebné čistoty

vysušeného plynu, který byl zpracován do excelovského souboru pro možnost využití firmou nadále. Práce pokračovala sestavením samotného modelu, který byl dále upravován podle experimentu či doplňujících dat. Původní model byl rozšířen o koeficient založený na experimentálních datech. Koeficient byl nařizován a přiřazen do místa modelu s předpokladem největší možné chyby. Na základě tohoto modelu pak byly sestaveny grafy popisující závislosti důležitých parametrů.

Ze sestaveného modelu jsme byli schopni vyhodnotit ideální objem zeolitu pro adsorpční sušení vodíku pro jeden rack, a to 2,1 litru materiálu. K vyhodnocení tohoto závěru bylo nutné znát i kinetiku procesu. V rámci výpočtů se zde ukázala jako hlavní odpor k přenosu hmoty vnitřní difuze do částic, pro kterou byl vypočítán charakteristický čas, který je v navrženém zařízení zahrnut jako návrhový parametr. Navržený objem zeolitu je vhodný jak pro provoz při 6, tak při 1 elektrolyzéru, pouze se se snižujícím průtokem plynu zvýší čas cyklu. Aktuální objem zeolitu, tedy 3,2 litru materiálu, je pak zbytečně velký a sušička je naddimenzovaná. Pokud by měla vzniknout jedna sušička pro 10 racků, objem by odpovídal 17,6 litru zeolitu pro cyklus sušení 24 hodin, nebo 8,8 litru pro cyklus 12 hodin. Další parametry designu, jako je průměr či výška, nejsou nijak omezeny tlakovou ztrátou, která je i pro malé průměry velmi malá vůči tlaku provozu.

Naším návrhem na další možnou optimalizaci provozu sušení pak bylo přidat před sušící věž tepelný výměník, který by plyn ochlazoval a bylo by tak potřeba sušit menší množství vody. Návrh se ale neukázal jako vhodný, proto ho nemůžeme doporučit k realizaci.

Procesem desorpce jsme se v rámci projektu nezabývali, neboť pro zodpovězení otázky vhodnosti tlakové či teplotní desorpce nemáme potřebná data, na kterých bychom mohli odpověď založit.

V rámci práce byl navržen ideální objem nové sušící kolony, společně s několika dalšími parametry ovlivňujícími provoz. Dále by však bylo potřeba navržený model validovat více experimentálními daty, aby výsledky z něho vyplívající bylo možné spolehlivě využít. Námi navržené parametry jsou proto pouze doporučením.

Příspěvek VI

VYUŽITÍ DESORBOVANÝCH NO_x NA VÝROBNĚ LV
V LOVOCHEMII, a.s.

Řešitelé: Bc. Marek Martinian Kolátor
Bc. Kryštof Jureček
Bc. Stanislav Kočí
Bc. Oliver Moravec

Konzultanti: Ing. Jan Haidl, Ph.D. (VŠCHT Praha)
Ing. Vojtěch Bílek (VŠCHT Praha)
Ing. Martin Hubička, Ph.D. (Lovochemie, a.s.)
Ing. Petr Ulbricht (Lovochemie, a.s.)

Zadavatel: Lovochemie, a.s., Terezínská 57, Lovosice 410 02



ÚVOD

Zadavatelem procesního projektu je Lovochemie, a.s., se sídlem v Lovosicích. Tato společnost je největším výrobcem dusíkatých hnojiv v České republice. Zaměřuje se na výrobu jak dusíkatých, tak vícesložkových hnojiv v pevné a kapalné formě a v dnešní době spadá společnost pod koncern AGROFERT HOLDING, a.s. Předmětem projektu je jednotka výroby ledku vápenatého (LV) - podvojně amonno-vápenaté soli kyseliny dusičné ($5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Ten se vyrábí přímým rozkladem vápence kyselinou dusičnou (KD) s následnou neutralizací roztoku plynným amoniakem. Vápenec pro výrobu LV je těžen ve velkolomu Čertovy schody. V surovině se v posledních letech vyskytuje zvýšené množství organických nečistot, kvůli kterým dochází k rozkladu KD při výrobě a zvýšení emisí oxidů dusíku NO_x. Tyto plyny jsou velmi škodlivé pro lidský organismus, způsobují tzv. skleníkový efekt a také napomáhají vzniku fotochemického smogu. Z těchto důvodů jsou na emise NO_x nastavené přísné legislativní limity, konkrétně se jedná o koncentrační limit 350 ppm; v souvislosti s úpravou evropské legislativy se od roku 2027 očekává jejich další zpřísnění.

Emise ze současné výroby se blíží k limitním hodnotám; pokud by v blízké době došlo k dalšímu zvýšení nečistot, či zpřísnění emisních norem, mohlo by ve výrobě dojít k jejich překročení. Lovochemie proto hledá možné řešení snížení emisí NO_x jejich zachytem a znovuvyužitím, například pro výrobu kyseliny dusičné nebo jiných hnojiv vyráběných na území společnosti. Za tímto účelem byly na výrobně provedeny testy čtvrtprovozní adsorpční jednotky s náplní vhodnou pro zachyt NO_x. Výsledky testů jsou vstupním bodem tohoto projektu, jehož náplní je zhodnotit perspektivu této technologie pro snížení emisí na výrobě LV.

POSTUP ŘEŠENÍ

Prvním krokem bylo seznámení se stávajícím celkovým výrobním postupem a s detailnějším pohledem na systém vypírky odpadních plynů na výrobně LV. V rámci této etapy byl důkladně popsán aktuální stav výroby LV a Lovochemie poskytla dostupná data pro seznámení se zejména s výrobním procesem. Nejdůležitější hodnoty pro tuto práci byly koncentrace produkovaných emisí oxidů

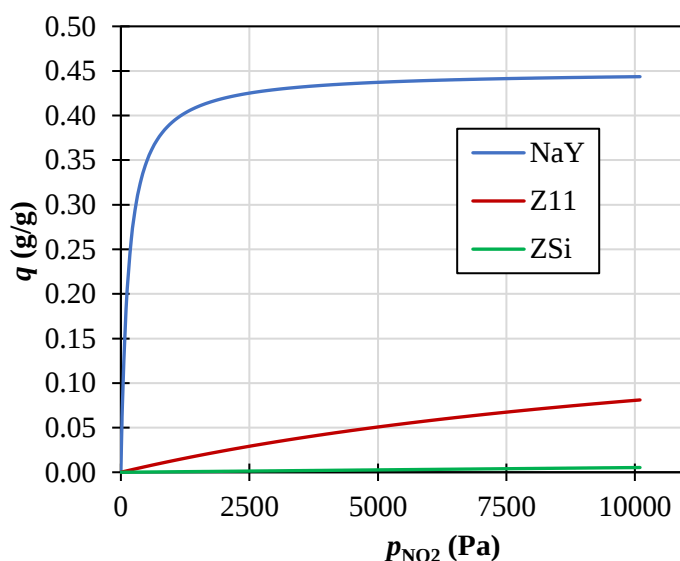
dusíku (přesněji NO a NO₂). Ty byly poskytnuty z dat měření Vysoké školy báňské a z výsledků vstupních hodnot do pilotního adsorpčního zařízení. Pro návrh adsorpčního zařízení bylo také kritické poskytnutí hodnot průtoku odpadního plynu spolu s jejich teplotou.

Dalším krokem byl výběr vhodného zeolitu a návrh adsorpčního systému, jehož produktem bude nízkokoncentrovaná kyselina dusičná. Kvůli absenci dat (typ zeolitu, velikost zařízení atd.) z pilotního experimentu od rakouské společnosti Filcom Umwelttechnologie, bylo nutné spolu s návrhem zařízení také vyhledat z článků vhodný typ zeolitu, který by vykazoval nejvhodnější parametry pro tento typ zařízení (co nejvyšší kapacitu, vázal by co nejselektivněji emise NO_x a má proměřené adsorpční izotermy pro více než jednu teplotu). Vzhledem k absenci relevantních návrhových dat je projekt koncipován pouze jako případová studie technického provedení. Z toho důvodu nezahrnuje ekonomické zhodnocení ani optimalizaci nákladů. Na základě výběru vhodného typu zeolitu a matematického modelu adsorpční jednotky byl sestaven návrh adsorpčního systému, který by zachytával oxidy dusíku během výroby a poté by zvýšením teploty umožnil jejich desorpci a opětovné využití. V tomto kroku byl také vytvořen návrh zmenšené jednotky, pomocí které by bylo možné na území Lovochemie vyzkoušet experimentálně přímo zeolit dodaný rakouskou firmou.

ŘEŠENÍ PROJEKTU

VÝBĚR ZEOLITU

V této fázi projektu bylo v literatuře vyhledáno několik typů zeolitů, které NO_x adsorbují (nebo alespoň adsorbují NO₂ jakožto látku s největší koncentrací ve vycházejícím plynu) a byly by vhodně použitelné pro tento systém. Dalším hlediskem pro výběr zeolitu bylo nalezení adsorpčních izoterem pro alespoň dvě různé teploty, aby mohla být vypočtena závislost adsorpční kapacity na teplotě. Jako nejlepším zeolitem, který splňoval veškerá kritéria, se jevil zeolit NaY (popřípadě jeho modifikace).



Obr. 1: Porovnání izoterm zeolitu NaY s dalšími zeolity při 295 K pro adsorpci NO₂

Adsorpční rovnováhu NO_x na zvoleném zeolitu (**Obr. 1**) lze popsat Langmuirovou izotermou

$$q = q_{\max} \frac{K \cdot p_{\text{NO}_2}}{K \cdot p_{\text{NO}_2} + 1}$$

kde q je množství nasorbovaného NO₂ na adsorbentu, $q_{\max}$ udává maximální množství adsorbované látky na povrch adsorbentu tak, že vytvoří monovrstvu a kde K je konstanta. Pro matematický model bylo nutné zjistit závislost konstant $q_{\max}$ a K na teplotě. Konstanta K byla přepočítána za předpokladu, že její teplotní závislost odpovídá van't Hoffově rovnici, u konstanty $q_{\max}$ byla předpokládána lineární závislost na teplotě. Z těchto závislostí byl vytvořen předpis pro výpočet rovnovážného adsorbovaného množství v závislosti na parciálním tlaku NO₂ a teplotě

$$q = (-0,0007462 \cdot T + 0,6551) \cdot \frac{\exp(5136/T - 22,73) \cdot p_{\text{NO}_2}}{[\exp(5136/T - 22,73) \cdot p_{\text{NO}_2}] + 1}$$

kde T je termodynamická teplota a p_{NO_2} je parciální tlak NO₂ v plynu.

MATEMATICKÝ MODEL

V dalším kroku této práce bylo udělat návrh matematického modelu adsorpčního systému. Základem dimenzování adsorpční kolony byl požadavek na maximální tlakovou ztrátu 4 kPa; limit byl zvolen s ohledem na charakteristiky dostupných

průmyslových ventilátorů. Takováto kolona by zachytávala oxidy dusíku během výroby a poté by docházelo k jejich desorpci při zvýšení teploty. Stanoveným cílem této práce bylo snížit vytvářené emise výroby LV na polovinu (tzn. pravděpodobný cíl zprísňených limitů). Z důvodů omezení hydraulikou kolony bylo rozhodnuto, že do adsorpční jednotky bude vháněna pouze polovina produkovaných odplynů z výroby u nichž dojde ke snížení výstupní koncentrace NO_x téměř na nulu. Při současném výkonu výroby LV kolem 17–20 t/h dochází k produkci odplynů s objemovým průtokem 6200 m³/hod. Model kolony tedy počítal s průtokem 3100 m³/hod, při překročení desetiny vstupní koncentrace na výstupu došlo k přerušení simulace a bylo tak možné určit, po jak dlouhou dobu bylo možné adsorpci provozovat za současného splnění tohoto požadavku. Na základě konzultací se zadavatelem byla zvolena vstupní koncentrace oxidů dusíku (které měly být interpretovány pouze jako emise NO₂) na 500 mg/m³, uvažovaná teplota vstupního plynu nasyceného vodní parou byla 45 °C.

Důležitým aspektem při modelování adsorpce bylo to, zda dochází k současné adsorpci jiné látky na vybraný zeolit – v našem případě zejména vody/vodní páry. Tím, že u adsorbentu vyrobeného společností Filcom nebylo možné rozhodnout, zda bude zeolit kompletně selektivní vůči NO_x, případně zda bude docházet k ne/kompetitivní adsorpci molekul vody s oxidy dusíku na adsorbent, byly provedeny simulace obou případů. Adsorpce vody totiž mohla nepříznivě ovlivnit (nezávisle na ne/kompetici) průběh procesu, a to například zvýšením teploty, což mohlo způsobit snížení adsorpční schopnosti.

VÝSLEDKY MODELU

V modelu vybrány dvě velikosti částic: pro menší částice zeolitu byl vybrán průměr 2,5 mm a větší měly průměr 10 mm. Pro obě tyto velikosti pro ne/kompetitivní adsorpci/desorpci byly zpracovány grafy závislosti koncentrace oxidů dusíku na prostorové souřadnici pro každý druhý den. Výsledné hodnoty rozměrů (jejich průměry, D , délky, L , celkové objemy, V a mezerové rychlosti, v_f , pro všechna zařízení jsou popsána v **Tab 1**. Pozornost zasluhují zejména vypočtené objemy a délky adsorpčních jednotek.

Tab. 1: Výsledné hodnoty rozměrů zařízení a mezerové rychlosti

d_p (mm)	typ adsorpce	D (m)	L (m)	V (m ³)	v_f (m/s)
2,5	nekompetitivní	4,7515	17,0602	302,51	0,116
2,5	kompetitivní	4,8757	18,4235	343,98	0,110
10	nekompetitivní	4,2298	20,5465	288,71	0,146
10	kompetitivní	4,5119	26,4359	422,67	0,128

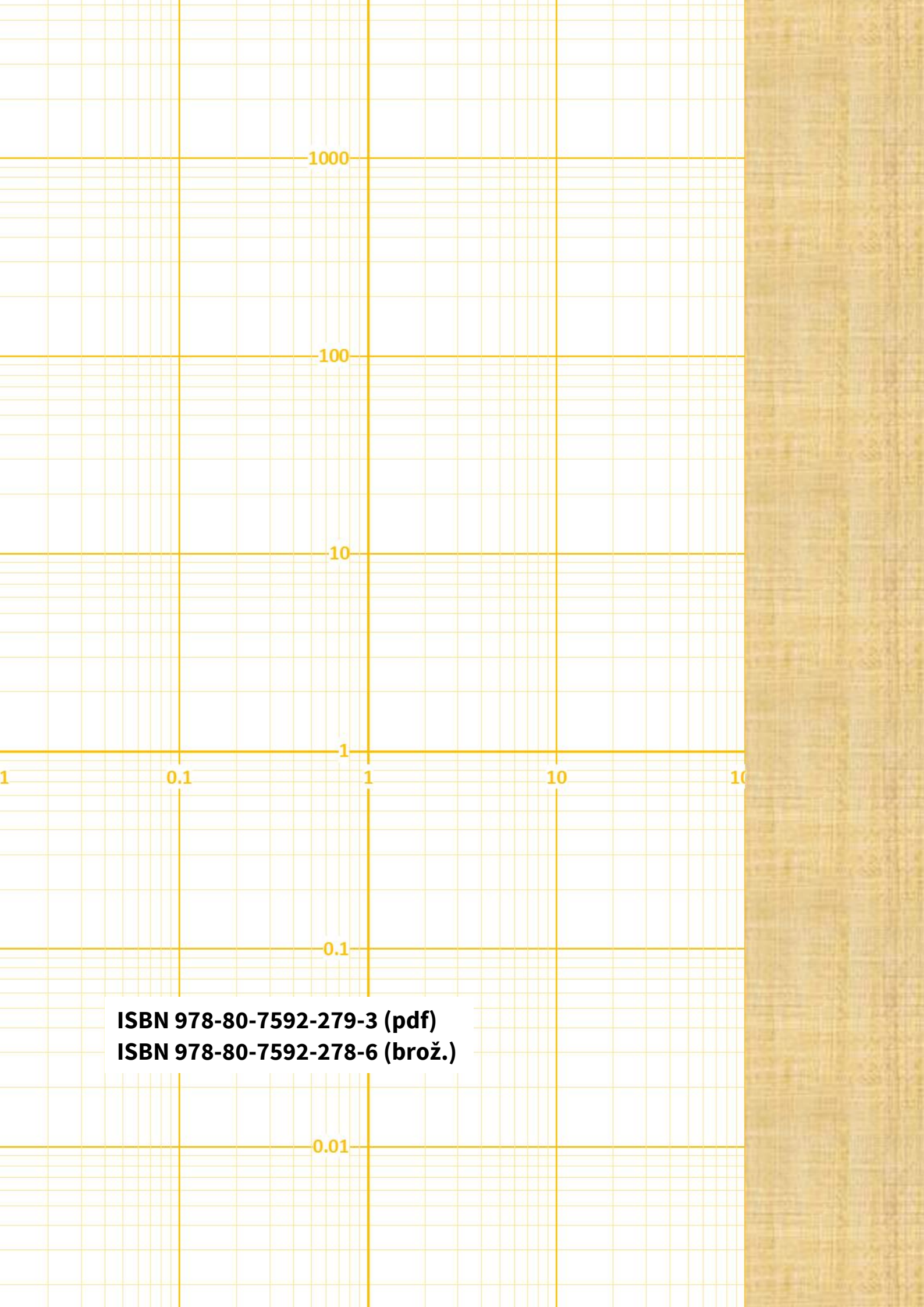
Výsledky modelování ukazují, že samotná adsorpce NO_x v procesu výroby LV je možná, pro nejlepší výsledky by byl vhodný zeolit s menší velikostí částic. Dostatečně dimenzovaný adsorpční systém může snížit emise NO_x na plánované limity a umožní znovu využít oxidy dusíku. Odhaleným problémem však je potřebná velikost takového zařízení zvyšující náklady na výstavbu a provoz jednotky.

SBORNÍK MIKROKONFERENCE
XX. OBHAJOBY PROCESNÍCH PROJEKTŮ 2025

Vydala: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Technická 5, 166 28 Praha 6
Editor: Čmelíková T., Rejl F.
Tisk: REPRO FETTERLE s.r.o.
Náměstí Na Santince 2440/5, 160 00 Praha 6 - Dejvice

Rok vydání: 2025
Počet stran: 41

Jedná se o elektronickou verzi publikace ve formátu pdf.



ISBN 978-80-7592-279-3 (pdf)
ISBN 978-80-7592-278-6 (brož.)