

УДК 661.419

М.И. Никандров, И.С. Никандров

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ПЕЧНЫХ ГАЗОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Дзержинский политехнический институт (филиал НГТУ им. Р.Е. Алексеева)

Определены параметры тепло- и массопередачи при абсорбции хлористого водорода воды. Дана технологическая схема получения соляной кислоты из печных газов установки обезвреживания отходов.

Ключевые слова: хлористый водород, абсорбция, соляная кислота массопередача, технология.

Отходящие газы, содержащие хлористый водород, являются важным источником сырья для производства соляной кислоты и солянокислотных солей.

Производство соляной кислоты из синтез-газа, получаемого из хлора сжиганием избытка водорода, является широко распространенным технологическим процессом. Высокая концентрация хлористого водорода в синтез-газе позволяет вести абсорбцию хлористого водорода водой с высокой эффективностью. Данный процесс проводят как в изотермических, так и в адиабатических условиях.

При огневом обезвреживании отходов и хлорсодержащих абгазов печные газы содержат только 20–35% об. хлористого водорода.

Это существенно затрудняет процесс абсорбции хлористого водорода. Вместе с тем печные газы содержат значительное количество водяных паров, доля которых при сжигании природного газа достигает 14–16% об.

Полученная зависимость общего давления ($P_{\text{общ}}$) от температуры приведена на рис. 1, для кислоты, содержащей 29% масс (1) и 31,5% масс (2) HCl.

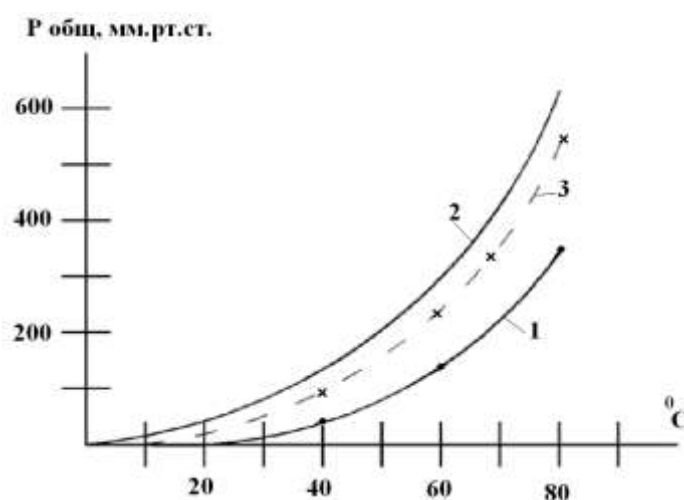


Рис. 1. Зависимость общего давления паров над соляной кислотой от температуры

Давление паров хлористого водорода над кислотой, с долей его в кислоте 31,5% масс, отображается линией 3. Как видно из рис. 2, соотношение давления паров P_{HCl} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в газовой фазе равновесной с кислотой, содержащей 32% хлористого водорода в интервале температур 0–30°C уменьшается с 5,2 до 4,6 и далее с повышением температуры плавно возрастает вновь до 5,8 при температуре 80°C.

Для 32% масс кислоты минимум данного соотношения приходится на область температур 25–35 °С. Для кислот с долей хлористого водорода 30% масс минимум соотношением приходится на область температур ~ (- 10°С), а для кислоты с концентрацией более 32% масс температурная область минимума соотношения давления паров $P_{\text{HCl}} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ смещается в область более высоких температур (90 °С для 34% масс).

При поглощении хлористого водорода водой выделяется теплота абсорбции, равная 72,8 кДж/моль. Поэтому эффективность теплоотвода определяет весь технологический процесс. Для получения концентрированной (34–40% масс) соляной кислоты применяют изотермическую абсорбцию с отводом тепла от абсорбционного раствора. Для получения соляной кислоты из разбавленных печных газов обезвреживания отходов изотермическая абсорбция также предпочтительна. Изотермическую абсорбцию можно проводить в поверхностных абсорберах, в частности, в графитовых кожухоблочных абсорберах или в графитовых трубчатых пленочных абсорберах. В абсорберах с подающей жидкостной пленкой может использоваться как противоточное, так и прямоточное движение газа и жидкости.

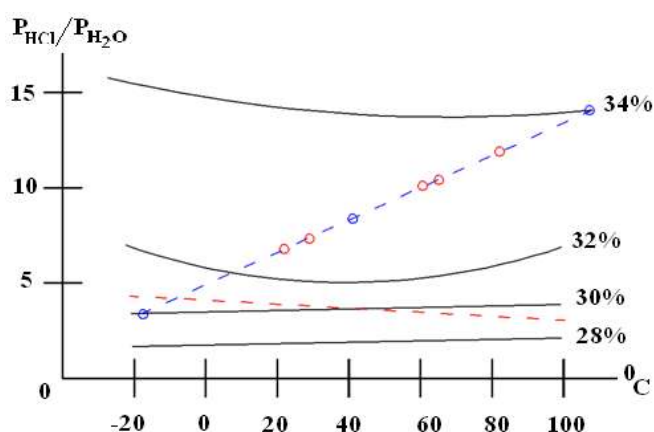


Рис. 2. Влияние температур на соотношение равновесных давлений хлористого водорода и воды над соляной кислотой соответствующих концентраций (28–34%)

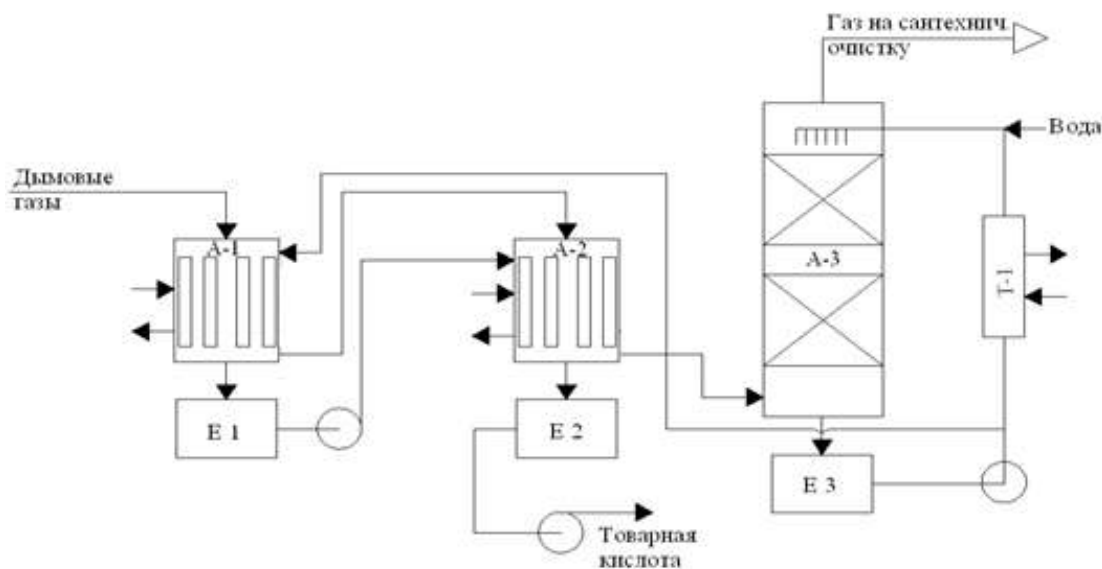


Рис. 3. Схема абсорбции хлористого водорода из печных газов

При температуре печного газа перед абсорбцией 90–95 °С температуру кислоты на выходе из первого абсорбера следует поддерживать близкой к температуре минимума отношения $P_{\text{HCl}} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ (рис. 2) равной ~ 40 °С при получении кислоты с 31,5% HCl.

Стадия абсорбции хлористого водорода из дымовых газов печи огневого обезвреживания организована по технологической схеме, представленной на рис. 3.

Дымовые газы с температурой 90 °С в количестве 1400–2200 м³/ч поступают в абсорбер А-1 прямококом с кислотным раствором, стекающим по трубкам трубчатого аппарата. Температура кислоты на входе равна 22–26 °С, концентрация 11–14% масс. Абсорбер охлаждается оборотной водой с температурой 28 °С. Температура кислоты на выходе из абсорбера А-1 равна 45–50 °С и она с содержанием хлористого водорода 28–29 % масс подается на орошение абсорбера А-2. Газовый поток из абсорбера А-1 подается прямококом с жидкостью в абсорбер А-2. Абсорбер А-2 также охлаждается оборотной водой с температурой 28 °С. Температура выходящей охлаждающей воды составляет 35 °С. Из абсорбера А-2 кислота с температурой 50 °С стекает в емкость Е-2 с содержанием в ней 31,5% масс хлористого водорода. Газ из абсорбера А-2 поступает в нижнюю часть насадочной колонны А-3. Насадочная колонна орошается циркулирующим раствором, содержащим 13–13,6% масс хлористого водорода, с температурой на выходе 11–12 °С.

Охлаждением раствора в холодильнике Т-1 ведется хладогентом с температурой 5 °С. Плотность орошения насадки составляет 13–17 м³/м²ч.

В абсорберах А-1 и А-2 поглощается до 70% хлористого водорода, приходящего с печным газом. На выходе из насадочной колонны А-3 газ, уходящий на очистку в санитарную башню, орошаемую щелочным раствором, содержит ~ 003% об. хлористого водорода. Абсорберы А1 и А2 имеют по 620 контактных трубок с внутренним диаметром 22 мм и длиной 4000 мм. При этом число Рейнольдса газового потока равно 2600–4200, толщина жидкостной пленки в трубках 10–20 мкм. Суммарная поверхность трубок составляет 171 м².

В абсорбере А-1 доля хлористого водорода в газе снижается с 26–33,5% об. 115–15% об. В результате абсорбции достигается средний коэффициент массопередачи $K_y=0,000115$ кмоль/(м²·с). При условии разделения трубок на участки высотой по 1000 мм степень абсорбции от общедостигнутой в абсорбере А-1 величины составляет на участке 1–37%, на участке 2–26%, на участке 3–21% и на участке 4–16%. Значение коэффициента массопередачи меняется от $K_y=0,000174$ кмоль/(м²·с) до 0,000075 кмоль/(м²·с) на четвертом участке. Значительное превышение коэффициента массопередачи на начальном участке объясняется протеканием здесь интенсивной конденсации водяных паров из газового потока и улавливанием хлористого водорода каплями конденсата. Необходимый отвод тепла абсорбции хлористого водорода в абсорбере А-1 обеспечивается поверхностью 70 м². Абсорбция хлористого водорода в абсорбере А-2 проходит с меньшей эффективностью. Среднее значение коэффициента массопередачи составляет 0,000035 кмоль/(м²·с) с незначительным колебанием по отдельным участкам (~на 10%).

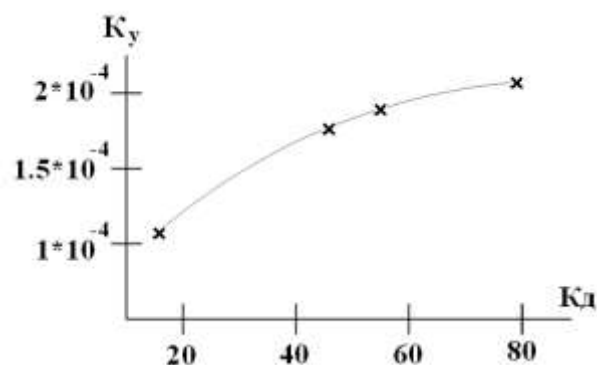


Рис. 4. Влияние плотности орошения (K_d , м³/м²·ч) трубчатого абсорбера на коэффициент массопередача (K_y , кмоль/(м²·с))

Насадка абсорбера А-3, разделенная на два слоя высотой по 5000 мм, имеет следующие характеристики: размер керамических колец 25x25, удельная поверхность 200 м²/м³,

свободное сечение $0,74 \text{ м}^2/\text{м}^2$, эквивалентный диаметр $0,015 \text{ м}$ кмоль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ метр колонны 1000 мм , скорость газового потока $0,46\text{--}0,58 \text{ м/с}$, объемный расход газа $0,36\text{--}0,45 \text{ м}^3/\text{с}$, удельное сопротивление орошаемой насадки $6300\text{--}9500 \text{ Па/м.э}$

Как видно из рис. 4, коэффициент массопередачи с увеличением плотности орошения абсорбера в расчете на живое сечение трубок с увеличением плотности орошения с $10,5$ до $80 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ возрастает $1,2 \cdot 10^{-4}$ до $1,94 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Следовательно, увеличение количества орошения на абсорбер А-1 за счет рецикла части продукционной кислоты может повысить коэффициент массопередачи в абсорбер, а, следовательно, примерно в $1,5$ раза уменьшить поверхность трубок в данном абсорбере.

Средний коэффициент массопередачи $K_y = 0,0011 \text{ кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; число Рейнольдса газового потока $2200\text{--}2600$.

Гидравлическое сопротивление колонны 8000 Па . Таким образом, рассмотренный вариант технологического процесса абсорбции хлористого водорода из печных газов характеризуется низкой эффективностью абсорбции в абсорбере А-2, большой нагрузкой на насадочную колонку и, как следствие этого, ее большими размерами.

В предлагаемой схеме узла абсорбции хлористого водорода (представлена на рис. 5) сохраняется противоток массообменивающихся фаз абсорбера А-1 и противоток потоков теплообмена.

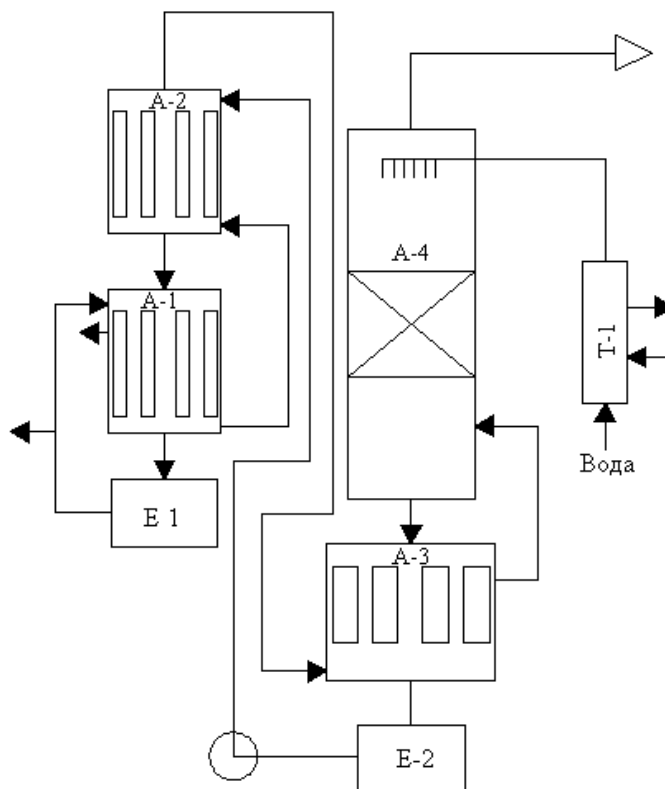


Рис. 5. Схема абсорбции хлористого водорода из печных газов

В абсорберах А-2, А-3 и насадочной колонне А-4 принят противоток как массопередающих, так и теплообменивающихся потоков. Для улучшения смачивания трубок в абсорбер А-1 подается рецикл трех объемов продукционной кислоты и раствор из абсорбера А-2 (температурой $40 \text{ }^\circ\text{C}$ и содержанием $\sim 18 \%$ хлористого водорода). После смешения в трубки поступает раствор, содержащий $27\text{--}28 \%$ HCl . Газ с долей хлористого водорода $15\text{--}16 \%$ об. из абсорбера А-1 поступает в абсорбер А-2 снизу. Кислота из абсорбера А-1 с температурой $45\text{--}48 \text{ }^\circ\text{C}$ собирается в сборник Е-1 и после отбора продукционной кислоты ($2260\text{--}3800 \text{ кг/ч}$) остальная часть подается на верх абсорбера А-0.

Абсорбер А-2 орошается раствором кислоты концентрацией 7–8% масс и с температурой 35 °С, подаваемым из сборника Е-2 абсорбера А-3. Оба абсорбера охлаждаются оборотной водой с температурой 28 °С на входе и 35 °С на выходе.

Абсорбер А-3 орошается раствором из насадочной колонны А-4, имеющим температуру 15–16°С и концентрацию 1,3–1,5% масс хлористого водорода.

Характеристики абсорберов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Показатель	А-1	А-2	А-3	А-4
Поверхность трубок насадки, м ²	140	80	80	8
Диаметр абсорбера, мм	1200	1000	700	300
Длина (слоя) трубок, мм	4000	4000	4000	4000
Число трубок	510	290	180	
Толщина пленки жидкости, мм	0,3	0,03	0,04	0,18

На орошение колонны А-4 подается умягченная вода, охлажденная в теплообменнике Т-1 до температуры 10 °С. Для улучшения смачиваемости насадка колонны выполнена из полипропиленовых колец 25x25 и разделена на два последовательных слоя высотой по 2000 мм. Колонна также выполнена из полипропилена. Газ на выходе из колонны содержит менее 0,02 % об. хлористого водорода и направляется перед выбросом в атмосферу на промывку щелочным или содовым раствором в санитарной колонне.

За счет улучшения смачиваемости трубок в абсорбере А-1 коэффициент массопередачи возрастает до $K_y = 0,00014$ кмоль/(м²с), в абсорбере А-3 до $K_y = 0,0051$ кмоль/(м²с).

Абсорберы А-1 и А-2 охлаждаются оборотной водой, подаваемой противотоком орошаемой жидкости. Абсорбер А-3 охлаждается захлажденным хладагентом (гликолевая вода) с температурой на входе 5 °С и на выходе 10°С, подаваемым противотоком жидкости. В трубных пространствах абсорберов для организации потока устанавливают по 7 сегментных перегородок с расстоянием 470 мм друг от друга.

Предлагаемая схема и технологический режим позволяют снизить:

- объем абсорберов и поверхность теплообмена в них – на 30%;
- объем насадочной колонны (А-4) в 25 раз;
- число эмалированных емкостей – на 1 единицу;
- число графитовых насосов – на 2 единицы;
- гидравлическое сопротивление системы абсорбции в 1,2 раза;
- объем стоков из санитарной колонны, передаваемых на станцию биочистки в 1,5 раза;
- расход хладагента с температурой 5°С на 25%.

В результате реализации принятого к проектированию предложения достигнуто сокращение объема капиталовложений по узлу абсорбции в 1,8 раза, сокращение энергозатрат в 1,3 раза.

Дата поступления
в редакцию 02.02.2010

M.I. Nikandrov, I.S. Nikandrov

GETTING THE HYDROCHLORIC ACID FROM THE FURNACE GASES NEUTRALIZATION OF WASTE GASES AND WASTE PRODUCTION OF ORGANOCHLORINE COMPOUNDS

Absorption hydrogen chloride is studding. Technological cheme of production chlor hydric acid's is giving.

Key words: hydrogen chloride, absorption, water, chlorhydric acid, production.