

УДК 661.419

М.И. Никандров, И.С. Никандров

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ ПЕЧНЫХ ГАЗОВ, ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРОМЫВКОЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ ПЕРЕД ПЕРЕРАБОТКОЙ ГАЗОВ В ХЛОРИД АММОНИЯ

ООО «Волгаоргхим»

Показан состав примесей в печных газах установки обезвреживания отходов, Определены параметры массопередачи при выделении соляной кислоты в процессе охлаждения газов. Дана технологическая схема.

Ключевые слова: абгазы, хлористый водород, хлор, трихлорид азота, абсорбция, массопередача.

Наличие потребности в хлориде аммония объясняет целесообразность создания гибкой технологии получения на основе отходящих печных газов гаммы продуктов, включая соляную кислоту, хлорид аммония, хлорид цинка и др.

Обычно хлористый аммоний получают либо на основе товарной соляной кислоты, либо с использованием синтетического хлористого водорода [1] нейтрализацией аммиаком. Печные газы от обезвреживания газов и кубовых остатков производства хлорсодержащих органических материалов в печи сжигания характеризуется относительно малой долей хлористого водорода и большим содержанием примесных компонентов (оксид углерода (IV), водяные пары, хлор и др.). Присутствие примесей в печном газе накладывает дополнительные ограничения на технологический процесс, поскольку требования к товарному хлористому аммонiu остаются аналогичными, как и при синтезе хлорида из качественной кислоты или чистого синтетического хлористого водорода.

Таблица 1

Требования к хлористому аммонiu по ГОСТ 2210-73

Наименование показателя	Норма по ГОСТ	
	I сорт	II сорт
Доля хлорида аммония, % не менее	99,6	99,0
Доля влаги, % не более	0,2	1,0
Доля хлорида натрия, % не более	0,05	0,1
Доля карбонатов, % не более	0,01	0,025
Доля железа, % не более	0,003	0,01
Доля тяжелых металлов, % не более	0,0005	0,0025
Доля нерастворимых в воде, % не более	0,02	0,05
Доля сульфатов, % не более	0,05	0,1

Разработана циркуляционная технология хлористого аммония из печных газов в которой стадии абсорбции хлористого водорода и стадии нейтрализации разобщены и проходят в отдельных аппаратах, а для снижения теплового напряжения на единицу объема реакционно-го оборудования процессы ведут с циркуляцией большого объема возвратного маточного раствора.

Исследованием давления паров аммиака динамическим методом под водными растворами в системе $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ установлено (рис. 1), что давление аммиака под чистым раствором хлорида аммония равно нулю, но оно возрастает с увеличением доли свободного аммиака в изученной системе.

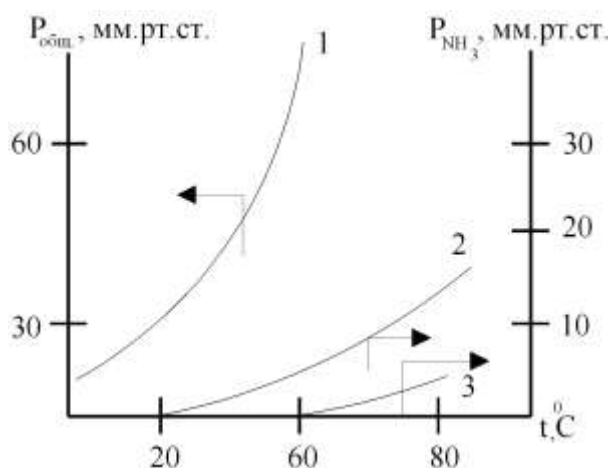


Рис. 1. Давление паров общее(1) и давление паров аммиака при содержании аммиака в растворе хлорида аммония (2-10 г/л, 3-1 г/л)

Растворимость аммиака в растворах хлорида аммония концентрацией 26-35% масс. при температуре 90°C составляет 3,3-2,6%. Растворимость хлористого водорода в растворах хлорида аммония концентрацией 26-35% масс. меняется соответственно в пределах 7,8-8,6% при температуре $70-90^{\circ}\text{C}$. Растворимость оксида углерода (IV) в растворах хлорида аммония концентрацией 26-35% масс. при температуре 70°C и парциальной доле CO_2 в газе 20% об. составляет 0,0014% масс.

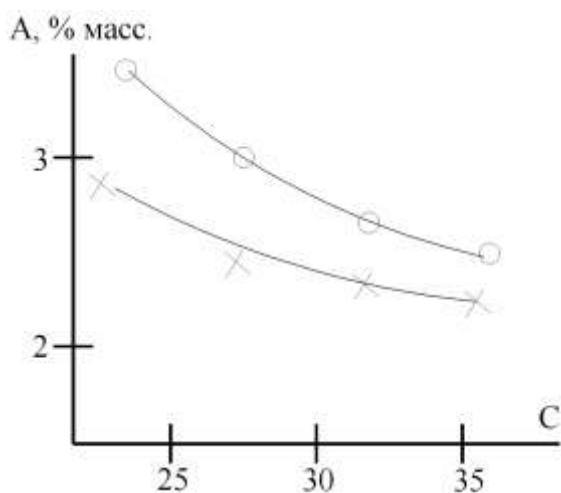


Рис. 2. Растворимость аммиака (A, % масс.) в растворах хлорида аммония концентрацией (C, % масс.) при температуре 70°C (1) и 90°C (2)

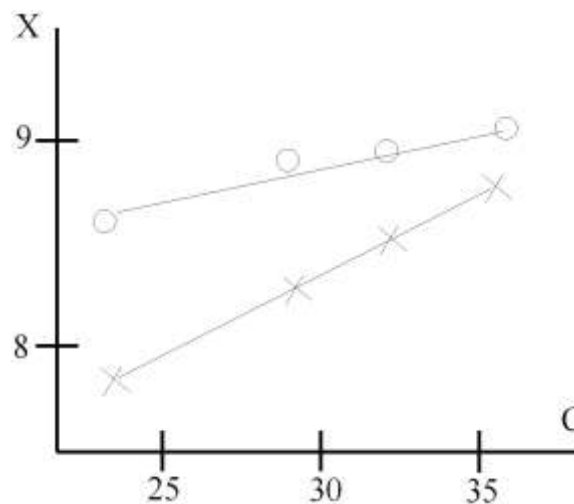


Рис. 3. Растворимость хлористого водорода (X, % масс.) в растворах хлорида аммония (C, % масс.) при температуре 70°C (1) и 90°C (2)

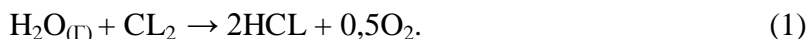
Снижение растворимости аммиака с ростом доли хлорида аммония в водном растворе связано, очевидно, с явлением высаливающего эффекта в совместных растворах.

Как видно из рис. 3, хлорид аммония в совместном растворе способствует увеличению растворимости хлоридного водорода, несмотря на общность иона хлорида. Это связано, видимо, с относительно малой способностью хлорид иона к образованию стойких гидратных оболочек вследствие слабого сродства к молекулам воды.

Растворимость оксида углерода (IV) в растворах системы $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ резко возрастает с увеличением доли свободного аммиака и для раствора с долей аммиака 0,6 % составляют 0,72% масс.

К увеличению доли соляной кислоты в совместном с хлоридом аммония растворе с 0

до 3% масс. растворимость оксида углерода (IV) снижается в 16 раз. Все это указывает на возможность при определенных условиях выделения хлористого водорода из газов без извлечения оксида углерода. При огневом обезвреживании абгазов протекает взаимодействие



Константа равновесия реакции (1) равна [2]

$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2 * P_{\text{O}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}} * P_{\text{Cl}_2}}.$$

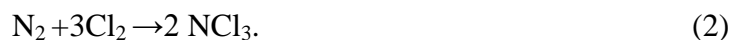
При температуре 1200⁰С для данной реакции $\lg K_p = 30$. Следовательно, для постоянных парциальных давлений, характерных для состава реального печного газа ($P_{\text{H}_2\text{O}}=0,015$ МПа, $P_{\text{HCl}}=70,036$ МПа и $P_{\text{O}_2}=0,002$ МПа), P_{Cl_2} на выходе из камеры сгорания не превышает $0,26 \cdot 10^{-41}$ МПа. Доля хлора, свободного в печных газах при обеспечении скорости заковки, не должна превышать 10⁻⁴⁰% об.

Заметное количество хлора в газе появляется лишь при температуре в циклонной печи менее 600⁰С, что противоречит техническому регламенту, либо при низкой скорости заковки газов в котле-утилизаторе в интервале температур 600-400⁰С, либо при наличии разрушения целостности футеровки печи и образовании “свищей” и байпасных ходов газа между футеровкой и кожухом печи. При этом доля хлора может достигать 0,1-0,15% об.

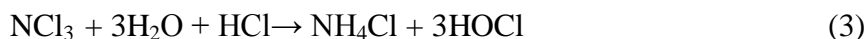
Поскольку растворимость хлора в воде при 20-80⁰С достигает значений 1,2-2,3% масс., то основная часть образовавшегося или проскочившего печь хлора переходит в соляную кислоту, образуя ее на первой стадии абсорбции хлористого водорода из печных газов. Получаемая кислота возможно не будет удовлетворять требованиям ТУ 6-01-04689381-80-92 (массовая доля хлора не более 0,005%).

Таким образом, основными условиями исключения образования трихлорида азота как в котле-утилизаторе, так и абсорберах, является: отсутствие хлора в печном газе, что гарантирует автоматическим поддержанием температуры в печи 1200 ± 15^0 С и отсутствие свободного аммиака в орошающем абсорберы щелоче.

При низкой скорости заковки газов может проходить взаимодействие хлора с азотом по реакции

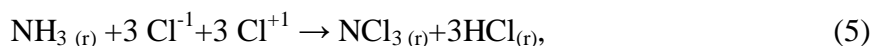


Тогда на стадии абсорбции хлористого водорода с получением соляной кислоты будет идти поглощение трихлорида азота



с образованием хлорноватистой кислоты, удаляемой с кислотой после растворения.

Если орошающий циркуляционный раствор хлорид аммония на стадии абсорбции хлористого водорода при производстве нашатыря будет содержать сводный аммиак, то существует возможность протекания также и следующих взаимодействий:



Дымовые газы печей огневого обезвреживания отходов производства хлорорганических веществ содержат: хлористый водород 26-35% об., водяной пар 14-16% об., кислород 2,5-3% об., азот 45-53% об. и оксид углерода 3-4,5% об.. Колебания состава газов в указанных пределах связаны с неритмичностью подачи в печь жидких отходов и газов дыхания емкостей и аппаратов. Подача газовых отходов в стадии хлорирования и гидрирования относи-

тельно постоянна. Для исключения образования хлорноватистой кислоты на стадии абсорбирования хлористого водорода циркулирующим раствором хлорида-аммония печные газы следует очистить промывкой их раствором соляной кислоты. Поэтому после котла-утилизатора газы необходимо охладить в воздушном теплообменнике до температуры (140-150°C) выше точки россы (110°C), исключающей образование соляной кислоты при конденсации паров воды, и затем до 80-85°C в кожухоблочном графитовом теплообменнике. В данном теплообменнике при этом конденсируется основная масса паров воды с образованием 29-30% массы соляной кислоты, которая вместе с газами может поступать на абсорбцию хлористого водорода в графитовом трубчатом пленочном абсорбере.

При подаче прямого тока сверху и достижении на выходе, температуре 70-78°C, выходящая снизу абсорбера кислота содержит примерно 31,5% масс. хлористого водорода и может использоваться и качестве технической соляной кислоты. В этой кислоте собираются все примесные соединения, поступающие с печным газом. Взвешенные твердые частицы «осола» и другие примеси печной газ после соляно-кислотной промывки не содержит, и в нем находится 25-27% об. хлористого водорода. Динамическим методом определены составы кислот при охлаждении до температуры 75°C газов, содержащих хлористый водород. Газы получали насыщением азота, пропускаемого со скоростью 500 мл/ч через соляную кислоту соответствующей консистенции, нагретую до 95-100°C.

Газовый поток пропускали через пустую дрексельную склянку, помещенную в термостат с температура 75°C. Образовавшийся конденсат взвешивали и анализировали. Как видно из рис. 4, концентрация кислоты, образующиеся в теплообменнике перед водной абсорбцией определяется составом печного газа. Изменение доли хлористого водорода и воды носит, судя по полученным данным, весьма сложный характер. Поскольку подача природного газа в печь огневого обезжиривания и доля отходящих газов стадии гидрирования относительно постоянны, то доля воды в печных газах меняется мало и находится на уровне 14-16% об. Более показательное влияние состава печного газа отражается зависимостью отношения концентрации или парциальных давлений хлористого водорода, представлено на рис. 5. Данная зависимость не линейна, а носит степенной характер с увеличением доли воды в газе в два раза.

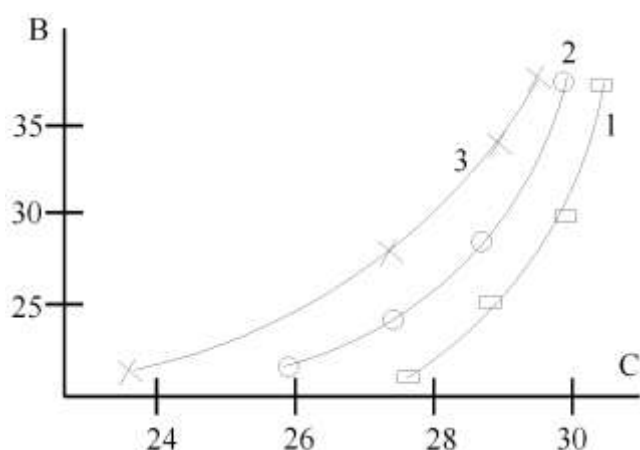


Рис. 4. Зависимость концентрации конденсата кислоты C (% масс.) от доли хлористого водорода в газе B (% масс.) при доле паров в газе 12(1) 14(2) и 16%(3) масс.

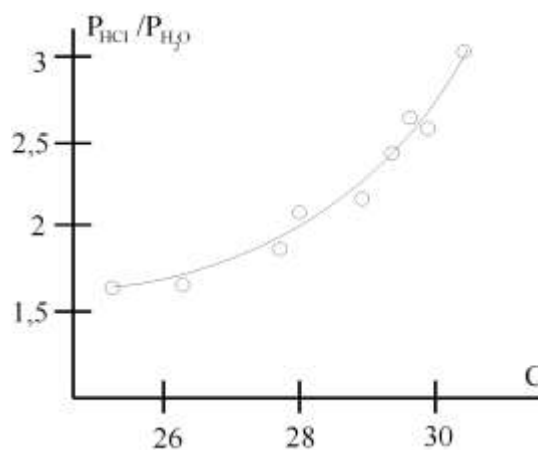


Рис. 5. Зависимость концентрации кислоты на выходе из теплообменника C (% масс.) от отношения парциальных давлений хлористого водорода и воды в печном газе

Концентрация кислоты уменьшается с 30 до 26% масс., одновременно несколько снижается и масса образующейся кислоты в 1,2 раза.

Схема узла абсорбции хлористого водорода водой приведена на рис. 5.

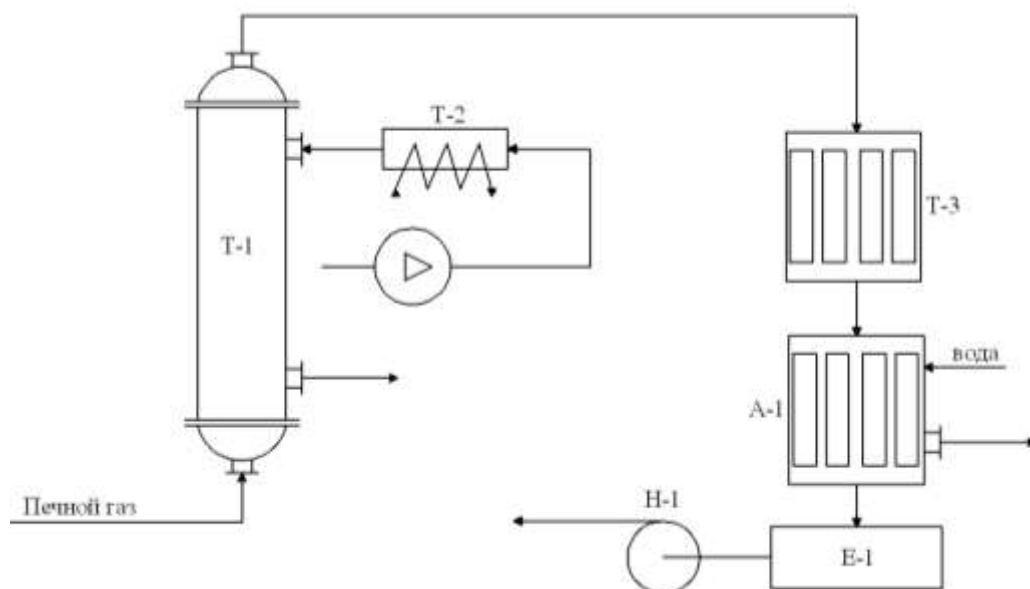


Рис. 5. Технологическая схема абсорбции хлористого водорода водой

Печной газ из котла-утилизатора с температурой 300 °С охлаждается в кожухотрубном теплообменнике Т-1 до 140-150 °С. Здесь исключается конденсация паров воды и образование соляной кислоты поскольку температура не достигает «точки росы» (108-110 °С). В теплообменник Т-1 подается воздуходувкой В-1 охлаждающий воздух с температурой 20-30 °С. В зимний период воздух дополнительно подогревается паром в теплообменнике В-2 до температуры 40 °С. Этот воздух с температурой 80-85 °С используется затем для подсушки товарного хлорида аммония до остаточной влажности менее 0,2% масс.

Далее печные газы охлаждаются в трубчатом графитовом теплообменнике Т-3 до температуры 80-85 °С и в графитовом теплообменнике-абсорбере А-1 до температуры 75-78 °С. Оба теплообменника охлаждаются обратной водой с начальной температурой 28 °С.

В теплообменнике Т-3 конденсируется основная часть водяных паров, приходящих с печным газом. В нем образуется соляная кислота с долей хлористого водорода 28-29% масс. Кислота вместе с газом поступает в верхнюю часть теплообменника-абсорбера А-1, куда подается прямооток с газами и умягченная вода. Выходящая из теплообменника кислота содержит 31,5% масс. хлористого водорода. Она собирается в емкость Е-1, откуда насосом Н-1 перекачивается на склад. Печной газ, уходящий из абсорбера А-1, содержит 24-17% об.

Теплообменник-абсорбер А-1 представляет собой кожухотрубчатый графитовый теплообменник (рис. 6) с плавающей головкой. В нем трубчатый пучок, заключенный в металлический кожух, состоит из графитовых труб, трубных решеток и поперечных перегородок. В верхней трубчатой решетке установлены распределительные колпачки с прорезями для пленочного распределения кислоты по трубам. Поверхность теплообменника Т-3 равна 56 м², абсорбера А-1 98 м². При прямоотке печного газа и кислоты в трубках в абсорбере достигается средний коэффициент массы передачи $K_u=0,00011$ Кмоль/(м²с). Коэффициент теплопередачи в теплообменнике-абсорбере составляет примерно 300 Вт/(м²К). Число Рейнольдса газового потока равно 3800 – 4000, число Прандтля газового потока 0,7-0,8 и число Нуссельта газового потока $(12-14) \cdot 10^{-6}$.

Коэффициент массоотдачи хлористого водорода из газового потока к поверхности раздела фаз $\beta_r=0,0003-0,0004$ м/с, $\beta_y=0,00012-0,00013$ Кмоль/(м²с). Коэффициент массоотдачи хлористого водорода по поверхности раздела фаз в пленку абсорбента $\beta_{ж}=(2-2,6) \cdot 10^{-5}$ м/с, $\beta_x=0,00013-0,00015$ к моль/(м²с).

Библиографический список

1. **Позине, М.Е.** Технология минеральных солей / М.Е. Позине. – 4-е изд. – П: Химия, 1974. – 860 с.
2. **Левинский, М.Е.** Хлористый водород и соляная кислота / М.Е. Левинский, А.Ф. Мазанко, И.Н. Новиков. – М.: Химия, 1985. – 160 с.

*Дата поступления
в редакцию 11.02.2011*

M.I. Nikandrov, I.S. Nikandrov

**INVESTIGATION OF TREATMENT FURNACE GASES NEUTRALIZATION OF WASTE
PRODUCTION ORGANOCHLORIN COMPOUNDS BY WASHING WITH
HYDROCHLORIC ACID BEFORE PROCESSING GASES IN AMMONIUM CHLORIDE**

Fining furnace gas end absorption hydrogen chloride is studding. Technological cheme of production chlor hydria acid's is giving.

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