

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 275

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C23G 1/36 (2006.01)

C23G 1/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2009-81**
(22) Přihlášeno: **12.02.2009**
(30) Právo přednosti: **12.02.2009 CZ**
(40) Zveřejněno: **25.08.2010**
(Věstník č. 34/2010)
(47) Uděleno: **02.01.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **12.02.2014**
(Věstník č. 7/2014)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 9504844 A; 71472; 71473; 71474.

(73) Majitel patentu:
Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad Labem, CZ
EKOMOR, spol. s r. o., Frýdek Místek, CZ

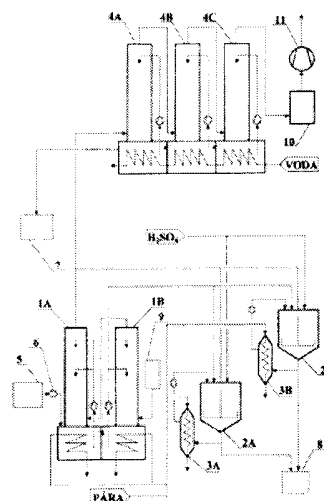
(72) Původce:
Miksa Čestmír Ing., Ústí nad Labem, CZ
Drbohlav Radek Ing., Ústí nad Labem, CZ
Homola František Ing., Děčín 2, CZ
Kozler Josef Ing. CSc., Ústí nad Labem, CZ
Macas Jiří Ing., Ústí nad Labem, CZ
Mec Karel Ing., Frýdek-Místek, CZ
Váňa Jíří Ing., Frýdek-Místek, CZ
Váňa Pavel Ing., Frýdek-Místek, CZ
Němec Mojmír Ing., Frýdek-Místek, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Stanislav Babický, Budovatelů 2407, Most, 43401

(54) Název vynálezu:
Způsob získávání těkavých anorganických kyselin a zařízení k provedení způsobu

(57) Anotace:
Způsob získávání těkavých anorganických kyselin, při kterém se z proudu roztoku o měrném průtoku 20 až 40 m³.m⁻².h⁻¹ obsahujícího maximálně 15 % hmotn. nejméně jedné těkavé anorganické kyseliny a maximálně 30 % hmotn. nejméně jedné její metalické soli při teplotě 70 až 100 °C, která je alespoň 5 °C pod teplotou varu roztoku, za podtlaku maximálně 5000 Pa odpaří část vody a většina volných těkavých anorganických kyselin do proudu nosného plynu o měrném průtoku 2000 až 4000 m³.m⁻².h⁻¹ a vstupní teplotě 90 až 110 °C, současně se zahuštěný roztok za míchání při alespoň 60 ot.min⁻¹ rozkládá při teplotě 80 až 120 °C kyselinou sírovou v množství odpovídajícím maximálně 200 % stechiometrického poměru vztaženo k množství kationtů v zahuštěném roztoku, přičemž se uvolněné těkavé anorganické kyseliny a další část vody odvedou dalším

proudem nosného plynu, ze spojených proudů nosného plynu o měrném průtoku 3000 až 6000 m³.m⁻².h⁻¹ vodní pára kondenzuje a páry uvolněných těkavých anorganických kyselin se absorbují za vzniku roztoku těkavých anorganických kyselin. Zařízení sestává ze zásobníku (5) připojeného čerpadlem (6) k cirkulační nádrži zahušťovací kolony (1A). K zahušťovací koloně (1B) je připojen ohřivač (9) nosného plynu. Kolona (1B) je spojena s míchanými rozkladnými reaktory (2) s ohřívacími zařízeními (3). K reaktorům (2) je připojen přívod H₂SO₄. Výstup z kolony (1A) spojený s výstupem z reaktorů (2) je připojen do kondenzačního absorberu (4A). Výstup z cirkulační nádrže absorberu (4A) je připojen do zásobníku (7) získaných kyselin. Poslední kondenzační absorber (4C) je připojen do alkalické pračky (10) připojené k ventilátoru (11).



CZ 304275 B6

Způsob získávání těkavých anorganických kyselin a zařízení k provedení způsobu

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu a zařízení pro získávání těkavých anorganických kyselin, zejména kyseliny dusičné, fluorovodíkové a chlorovodíkové, z roztoků obsahujících tyto kyseliny a soli kovů těchto kyselin (dále metalické soli). Tyto roztoky vznikají např. povrchové předúpravě oceli i jiných kovů a slitin, např. moření, leštění a eloxování v hutním průmyslu, strojírenství, galvanizovnách, zinkovnách. Podobně lze zpracovat roztoky stejného charakteru odpadající z jiných operací nebo připravené ze surovin obsahujících soli těkavých kyselin.

10

Dosavadní stav techniky

15

Nejrozšířenějším způsobem předúpravy oceli je moření uhlíkatých a nerezových ocelí a odpadní roztoky z předúpravy těchto dvou druhů oceli jsou základními typy odpadních roztoků, z nichž se regenerují těkavé anorganické kyseliny. Odpadní roztoky z moření uhlíkatých ocelí obsahují kyselinu chlorovodíkovou, chlorid železnatý s malým podílem chloridu železitého a dále pak chlorid zinečnatý, případně manganatý, olovnatý či chloridy jiných kovů. Odpadní roztoky z moření nerezových ocelí obsahují kyselinu dusičnou, kyselinu fluorovodíkovou a jejich soli, převážně trojmocného železa a chrómu, dvojmocného niklu popř. soli molybdenu a wolframu i jiných kovů.

20

Vzhledem k tomu, že chloridové a dusičnanové anionty lze jen velmi obtížně převést do nerozpustné formy, procházejí při dosavadních způsobech zpracování odpadních roztoků v neutralizačních stanicích do odpadních vod. Z tohoto důvodu je nutné tyto odpadní roztoky regenerovat, získat z nich co největší množství aniontů těkavých anorganických kyselin ve formě volných kyselin a vrátit je zpět do procesu předúpravy kovů nebo pro jiné využití. Regenerace odpadních roztoků má ekonomický i ekologický přínos.

30

Pro regeneraci uvedených odpadních roztoků existují různé technologické postupy. Často používané jsou částečné regenerace. Jejich zásadní nevýhoda spočívá v tom, že jimi lze regenerovat pouze volné kyseliny, zatímco anionty vázané v metalických solích, kterých je více než 50 % z celkového množství aniontů v odpadních roztocích, procházejí neutralizační stanicí do odpadních vod, což je nežádoucí.

35

Jednu skupinu procesů částečné regenerace tvoří membránové procesy založené na rozdělení odpadních roztoků na roztok kyselin a roztok metalických solí, např. proces SAR systems dodávaný firmou Scanacon, Švédsko.

40

Další skupinou procesů částečné regenerace jsou tepelné procesy, tj. odhánění volných těkavých kyselin spolu s vodní parou, např. proces dodávaný firmou Beta Control Systems, USA, pro regeneraci chloridových odpadních roztoků. Tento proces odhánění volných těkavých kyselin je výhodný zejména pro málo vyčerpané mořicí lázně, tj. lázně s vysokým obsahem volných kyselin.

45

Podstatně důležitější jsou procesy úplné regenerace, při kterých je regenerováno minimálně 90 % aniontů těkavých anorganických kyselin vstupujících do procesu.

50

Pro regeneraci kyseliny chlorovodíkové z odpadního roztoku, který obsahuje kromě solí železa pouze stopy solí jiných kovů, se využívá vysokoteplotní proces založený kromě odpaření vody a volné kyseliny též na tepelné hydrolýze, viz Ruthner M., Ruthner O.: 25 years of process development in HCl pickling and acid regeneration, Iron and Steel Engineer, November 1979. Základními technologiemi jsou rozprašovací pražení firmy Ruthner a proces s fluidním ložem firmy

55

Lurgi. Tento proces je nákladný, a proto je ekonomicky únosný pouze pro velké výrobní jednotky. Jeho nevýhodou je, že se nehodí pro zpracování odpadních roztoků ze žárových zinkoven kvůli přítomnosti solí zinku a pro odpadní roztoky ze zpracování nerezových ocelí, které obsahují směs kyselin, většinou kyselinu dusičnou a kyselinou fluorovodíkovou.

5

Perspektivní jsou nízkoteplotní procesy úplné regenerace využívající nízké ceny vysoce koncentrované kyseliny sírové, které lze použít pro oba výše uvedené základní typy odpadních roztoků z předúpravy ocelí. Principem nízkoteplotních procesů úplné regenerace je reakce solí v odpadním roztoku s kyselinou sírovou či jinou netěkavou kyselinou, tj. náhrada aniontů těkavých kyselin síranovými anionty, odpaření vody a odehnání těkavých kyselin, které jsou společně zachyceny v kondenzátorech. Dodáním tepla se chemická reakce významně urychlí. Vysrážené sírany kovů lze oddělit a případně dále zpracovat nebo upravit pro skládkování. Nevýhodou tohoto procesu je, že odpařování i kondenzace se provádějí za vakua, což značně zvyšuje energetické náklady a především nároky na konstrukci zařízení potřebného k provedení tohoto způsobu. Vysoký podtlak také značně komplikuje absorpční proces.

15

Je patentována řada způsobů nízkoteplotní úplné regenerace za vakua, např. US 4255407, US 4526650, US 5500098 a DE 4122920. Jedinou známou realizací je regenerace směsných odpadních roztoků ve firmě Avesta Polarit, Tornio, Finsko (publikace firmy LAROX – Larox PF 9.5–32: From Chromite to Ferrochrome to Stainless Steel). Ve vakuové odparce, kde je udržována koncentrace minimálně 60 % kyseliny sírové, reagují dusičnany a fluoridy kovů na příslušné sírany a volné kyseliny, které jsou vakuově odpařovány, kondenzovány a pak vráceny do procesu moření. Tak je regenerováno cca 99 % kyseliny fluorovodíkové a 97 % kyseliny dusičné. Síranové komplexy kovů v kyselině sírové se rozruší zvýšením teploty na 158 °C a po odfiltrování se zpracují v hutnickém komplexu. Vzhledem k mimořádně příznivým místním podmínkám pro zpracování sekundárních odpadů není nutná neutralizace ani skládkování, rovněž obsah dusičnanů v odpadních vodách je zanedbatelný. Nevýhodou tohoto způsobu je, že za méně příznivých místních podmínek by bylo nutné sekundární odpady zpracovávat.

20

25

Nízkoteplotní úplná regenerace odpadních roztoků bez použití vakua je podstatou vynálezu dle australského patentového spisu AU 2002308913. Složky odpadního roztoku reagují v odparce s kyselinou sírovou za vzniku jejích metalických solí a těkavých kyselin. Koncentrát síranů kovů je z odparky kontinuálně odtahován a pak krystalizován. Reakce v odparce se provádí při mírném podtlaku, který je zajištěn koncovým ventilátorem, který systémem prosává kouřové plyny o vstupní teplotě 350 až 450 °C, které působí jako zdroj tepla. Konečná teplota par a roztoku síranů kovů je cca 50 až 100 °C. Odsávané páry těkavých kyselin a vody procházejí cyklonem, kde se oddělí stržené kapky metalické soli a zkondenzované kapky kyselin. Z cyklonu jsou přiváděny do pračky, kde v cirkulujícím roztoku regenerovaných kyselin kondenzují. Koncentrace regenerovaných kyselin je udržována v rozmezí 10 až 30 %. Zahušťování a rozklad probíhá v jednom stupni, kyselina sírová se přidává do vstupního nezahuštěného odpadního roztoku. Odparka pracuje za vysokých vstupních teplot 350 až 450 °C, což zvyšuje nároky na konstrukční materiál zařízení, neboť pro směsné odpadní roztoky, které obsahují kyselinu fluorovodíkovou, nelze použít v příkladu uvedené sklo. Množství kyseliny sírové v reakčním roztoku v odparce je značně vysoké, a to 200 až 400 % stechiometrického množství vztaženo na obsah aniontů v odpadním roztoku. Po přepočtu na obsah kationtů kovů vychází množství kyseliny sírové v reakčním roztoku ještě vyšší, neboť odpadní roztoky obsahují kromě metalických solí též nezreagované kyseliny, a to 250 až 500 % stechiometrického množství u chloridových odpadních roztoků a ještě víc u směsných odpadních roztoků, které obsahují větší podíl volných kyselin. Nevýhodou tohoto způsobu je přidavek kyseliny sírové k nezahuštěnému odpadnímu roztoku, vysoké vstupní teploty 350 až 450 °C v odparce a také velký přebytek 250 až 500 % stechiometrického množství kyseliny sírové v reakční směsi vztaženo na obsah kationtů, u směsných odpadních roztoků i více než 500 %.

35

40

45

50

Výše uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje způsob získávání těkavých anorganických kyselin a zařízení k provedení způsobu podle vynálezu.

55

Podstata vynálezu

Způsob získávání těkavých anorganických kyselin charakterizovaný tím, že se z proudu roztoku o měrném průtoku 20 až 40 m³.m⁻².h⁻¹ obsahujícího maximálně 15 % hmotn. nejméně jedné těkavé anorganické kyseliny a maximálně 30 % hmotn. nejméně jedné její metalické soli při teplotě 70 až 100 °C, která je alespoň 5 °C pod teplotou varu roztoku, za podtlaku maximálně 5 000 Pa odpaří část vody a většina volných těkavých anorganických kyselin do proudu nosného plynu o měrném průtoku 2 000 až 4 000 m³.m⁻².h⁻¹ a vstupní teplotě 90 až 110 °C, současně se zahuštěný roztok za míchání při alespoň 60 ot.min⁻¹ rozkládá při teplotě 80 až 120 °C kyselinou sírovou v množství odpovídajícím maximálně 200 % stechiometrického poměru vztaženo k množství kationtů v zahuštěném roztoku, přičemž se uvolněné těkavé anorganické kyseliny a další část vody odvedou dalším proudem nosného plynu, ze spojených proudů nosného plynu o měrném průtoku 3 000 až 6 000 m³.m⁻².h⁻¹ vodní pára kondenzuje a páry uvolněných těkavých anorganických kyselin se absorbují za vzniku roztoku těkavých anorganických kyselin.

Výhodný způsob získávání těkavých anorganických kyselin je charakterizovaný tím, že těkavou anorganickou kyselinou je kyselina chlorovodíková a jejími solemi jsou soli ze skupiny, která obsahuje chlorid železnatý, chlorid železitý, chlorid zinečnatý, chlorid manganatý a chlorid olovnatý, příp. chloridy jiných kovů.

Další výhodný způsob získávání těkavých anorganických kyselin je charakterizovaný tím, že těkavými anorganickými kyselinami jsou kyselina dusičná a kyselina fluorovodíková a jejich solemi jsou jejich soli ze skupiny, která obsahuje soli trojmocného železa, trojmocného chromu, dvojmocného niklu, molybdenu a wolframu či jiných kovů.

Zařízení pro získávání těkavých anorganických kyselin je charakterizované tím, že sestává z nejméně jedné zahušťovací kolony, nejméně jednoho míchaného rozkladného reaktoru a nejméně jednoho kondenzačního absorbéru, výstup ze zásobníku roztoku je připojen přes dávkovací čerpadlo do cirkulační nádrže zahušťovací kolony, výstup z ohříváče nosného plynu je připojen do zahušťovací kolony, výstup z cirkulační nádrže zahušťovací kolony je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do zahušťovací kolony a do míchaného rozkladného reaktoru, jehož spodní výstup je připojen do zásobníku produktu rozkladu a přes ohřívací zařízení a čerpadlo cirkulačního okruhu zpět do míchaného rozkladného reaktoru, jehož horní výstup je připojen k výstupu ze zahušťovací kolony, který je připojen do kondenzačního absorbéru opatřeného cirkulační nádrží s chladicím výměníkem tepla a čerpadlem cirkulačního okruhu připojeným do kondenzačního absorbéru, jejíž výstup je připojen do zásobníku získaných těkavých anorganických kyselin, přičemž výstup z kondenzačního absorbéru je připojen přes alkalickou pračku do koncového ventilátoru, přičemž ke vstupu do každého míchaného rozkladného reaktoru je připojen přívod H₂SO₄, ke vstupu do každého ohřívacího výměníku tepla je připojen přívod topného média a ke vstupu do každého chladicího výměníku tepla je připojen přívod chladicího média.

Výhodně provedení zařízení je charakterizovaná tím, že sestává ze dvou za sebou zapojených zahušťovacích kolon, dvou vedle sebe zapojených míchaných rozkladných reaktorů a tří za sebou zapojených kondenzačních absorbérů, přičemž výstup ze zásobníku roztoku je připojen přes dávkovací čerpadlo do cirkulační nádrže první zahušťovací kolony, výstup z ohříváče nosného plynu je připojen ke vstupu do druhé zahušťovací kolony, přičemž cirkulační nádrž první zahušťovací kolony je propojena přepadem do cirkulační nádrže druhé zahušťovací kolony, výstup z druhé zahušťovací kolony je připojen do první zahušťovací kolony, výstup z cirkulační nádrže první zahušťovací kolony je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do první zahušťovací kolony, výstup z cirkulační nádrže druhé zahušťovací kolony je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do druhé zahušťovací kolony a do obou míchaných rozkladných reaktorů, jejichž spodní výstupy jsou připojeny do zásobníku produktu rozkladu a přes ohřívací zařízení a čerpadla cirkulačního okruhu zpět do míchaných rozkladných reaktorů, přičemž horní výstupy z míchaných rozkladných reaktorů jsou připojeny k výstupu z první zahušťovací kolony, který je připojen do prvního kondenzačního absorbéru, přičemž kondenzační absorbéry jsou zapojeny za sebou tak,

že výstup z prvního kondenzačního absorberu je připojen do druhého kondenzačního absorberu a výstup ze druhého kondenzačního absorberu je připojen do třetího kondenzačního absorberu, přičemž výstup z cirkulační nádrže prvního kondenzačního absorberu je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do prvního kondenzačního absorberu, výstup z cirkulační nádrže druhého kondenzačního absorberu je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do druhého kondenzačního absorberu a výstup z cirkulační nádrže třetího kondenzačního absorberu je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do třetího kondenzačního absorberu, přičemž cirkulační nádrže kondenzačních absorberů jsou zapojeny tak, že přepad z cirkulační nádrže třetího kondenzačního absorberu je připojen do cirkulační nádrže druhého kondenzačního absorberu a přepad z cirkulační nádrže druhého kondenzačního absorberu je připojen do cirkulační nádrže prvního kondenzačního absorberu, přičemž výstup z cirkulační nádrže prvního kondenzačního absorberu je připojen do zásobníku získaných těkavých anorganických kyselin, přičemž výstup ze třetího kondenzačního absorberu je připojen přes alkalickou pračku do koncového ventilátoru, přičemž topným médiem je pára a chladicím médiem je chladicí voda.

Další výhodné provedení zařízení je charakterizované tím, že první zahušťovací kolona a alespoň poslední kondenzační absorber jsou opatřené odlučovací aerosolu a unášených kapiček.

Další výhodné provedení zařízení je charakterizované tím, že všechny zahušťovací kolony jsou bezvýplňové.

Další výhodné provedení zařízení je charakterizované tím, že poslední kondenzační absorber obsahuje plastovou nízkoodporovou výplň a ostatní kondenzační absorbery jsou bezvýplňové.

Další výhodné provedení zařízení je charakterizované tím, že ohřívacím zařízením míchaných rozkladných reaktorů je zařízení z výčtu, který obsahuje ohřívací výměník tepla připojený k přívodu topného média, zařízení pro mikrovlnný ohřev a zařízení pro indukční ohřev.

Způsob získávání těkavých anorganických kyselin podle vynálezu procesem nízkoteplotní regenerace bez použití vakua při teplotě pod bodem varu zpracovávaných odpadních roztoků, obsahujících buď kyselinu chlorovodíkovou a chlorid železnatý s malým podílem chloridu železitého popř. chloridy zinečnatý, manganatý či olovnatý nebo směs kyseliny dusičné a kyseliny fluorovodíkové a jejich solí, zejména trojmocného železa, trojmocného chrómu, dvojmocného niklu popř. solí molybdenu a wolframu i jiných kovů, případně jiné těkavé anorganické kyseliny a jejich metalické solí, umožňuje zregenerovat nejméně 90 % aniontů přítomných v odpadních roztocích. Způsob získávání těkavých anorganických kyselin podle vynálezu probíhá za téměř normálního tlaku, přičemž mírný podtlak je vyvolaný pouze koncovým ventilátorem v technologické lince.

Výhody způsobu získávání těkavých anorganických kyselin podle vynálezu jsou:

- použití inertního nosného plynu (vzduch, spaliny, apod.) pro odvedení vypařené vody a par těkavých anorganických kyselin do kondenzační části;
- probíhá při mírném podtlaku do 5 000 Pa, což má technologický význam, ale zejména to přispívá k ochraně pracovního prostředí před výpary těkavých anorganických kyselin;
- dodávka tepla je z cca 10 % zajištěna nosným plynem o teplotě maximálně 110 °C a zejména ohřevem zpracovávaného roztoku na teplotu alespoň 70 °C, která je alespoň 5 °C pod bodem varu zpracovávaného roztoku v příslušném aparátu;
- reakce s kyselinou sírovou je s výhodou prováděna až v zahuštěných roztocích, čímž je umožněno použití menších míchaných rozkladných reaktorů a jednoduššího technologického postupu.

Způsob získávání těkavých anorganických kyselin podle vynálezu se provádí ve třech základních operacích:

1. operace kontinuální zahušťování roztoku vypařením části vody a většiny volných kyselin do proudy nosného plynu odtahovaného koncovým ventilátorem. Zahušťování je prováděno v jednostupňové až třístupňové zahušťovací stanici;
- 5 2. operace diskontinuální, vsádkově prováděný chemický rozklad zahuštěného roztoku kyselinou sírovou s odtahem uvolněných těkavých anorganických kyselin a další části vody prosávaným vzduchem. Zreagovanou suspenzi, tedy zbytek po rozkladu, lze neutralizovat nebo jinak zpracovat, resp. odstranit. Jsou používány jeden až tři paralelně pracující míchané rozkladné reaktory;
- 10 3. operace kontinuální kondenzace vodní páry a absorpce par těkavých anorganických kyselin z proudy nosného plynu prováděné v jednostupňové až čtyřstupňové stanici.

15 Hlavní část tepla potřebného pro regeneraci se dodává zejména parními ohřívacími výměníky tepla. U druhé operace se dodává teplo ohřívacími zařízeními, kterými jsou parní ohřívací výměníky tepla nebo např. zařízení pro mikrovlnný ohřev nebo zařízení pro indukční ohřev. Menší část tepla se dodává prostřednictvím předehřívání nosného plynu poháněného koncovým ventilátorem.

20 Měrný průtok nosného plynu zahušťovacími kolonami je cca $3\,000\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, intenzita zkrápění je dána měrným průtokem cirkulujícího roztoku cca $30\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Celkový tepelný příkon ohřívacích výměníků tepla je cca $90\text{ kW}/100\text{ kg}$ zpracovávaného odpadního roztoku v závislosti na jeho vstupní koncentraci. Efektivní výška zahušťovací kolony je cca $2\,000\text{ mm}$, průměr zahušťovací kolony 300 až $1\,000\text{ mm}$ v závislosti na množství zpracovávaného odpadního roztoku, počtu
25 zahušťovacích kolon a pracovní teplotě, která je 70 až $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ dle použitého konstrukčního materiálu.

Nosný plyn (vzduch, spaliny, apod.), který ze zahušťovacích kolon unáší vypařenou vodu a páry volných těkavých anorganických kyselin, má teplotu cca $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Část nosného plynu, která je
30 přiváděna do zahušťovacích kolon, je předehřívána v ohřívací nosného plynu. Nosný plyn je odtahován přes zahušťovací kolony a z míchaných rozkladných reaktorů koncovým ventilátorem přes kondenzační absorbery a alkalickou pračku.

Zpracovávaný odpadní roztok se ze zásobníku roztoku dávkuje do první zahušťovací kolony
35 dávkovacím čerpadlem tak, aby se ve druhé zahušťovací koloně udržovala potřebná konstantní koncentrace zahuštěného roztoku. Koncentrace je volena tak, aby byla co nejvyšší a zároveň v této zahušťovací koloně nedocházelo ke krystalizaci zahuštěného roztoku. Roztok z cirkulační nádrže první zahušťovací kolony odchází přepadovým otvorem do cirkulační nádrže druhé zahušťovací kolony. Zde se na základě měření měrné hmotnosti udržuje konstantní koncentrace zahuštěného roztoku, který je roztokem metalických solí těkavých anorganických kyselin, proto určité
40 měrné hmotnosti odpovídá určitá koncentrace. Z cirkulačního okruhu druhé zahušťovací kolony je zahuštěný roztok šaržovitě odebírán pro zpracování chemickým rozkladem. Potřebná plocha styku zahušťovacího roztoku s protiproudem nosného plynu, nutná k vypařování vody a těkavých kyselin, se zajišťuje rozstřikováním zahušťovaného roztoku z cirkulační nádrže cirkulačním okruhem s nejméně jednou tryskou do zahušťovacích kolon.
45

Rozklad zahuštěného odpadního roztoku probíhá vsádkově v jednom nebo více paralelně pracujících míchaných rozkladných reaktorech s ohřívacími zařízeními, kterými jsou zejména parní ohřívací výměníky tepla. Cirkulační roztoku z míchaného rozkladného reaktoru přes ohřívací
50 zařízení zpět do míchaného rozkladného reaktoru se do systému dodává potřebné teplo.

Tepelný příkon parního ohřívacího výměníku tepla každého míchaného rozkladného reaktoru je cca $15\text{ kW}/100\text{ kg}$ zpracovaného odpadního roztoku v závislosti na jeho vstupní koncentraci. Potřebný výkon čerpadla cirkulačního okruhu je alespoň $2\text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ při zpracování $100\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ odpadního roztoku. Průměr míchaného rozkladného reaktoru je v závislosti na zpracovávaném množ-
55

ství odpadního roztoku a počtu použitých míchaných rozkladných reaktorů 500 až 1 200 mm, výška válcové části je alespoň 700 mm a maximální výška je limitována konstrukčními možnostmi hřídele míchadla. Teplo je možné do reakční směsi dodávat i jiným způsobem, např. mikrovlnným nebo indukčním ohřevem.

5

Kyselinu sírovou je pro správné a relativně rychlé proběhnutí reakce nutno přidávat v určitém přebytku. Maximální přebytek je 200 % stechiometrického množství vztaženo na kationty přítomné v zahuštěných roztocích, s výhodou lze použít cca 150 % stechiometrického množství vztaženo na kationty přítomné v zahuštěných roztocích u chloridových odpadních roztoků a cca 160 % stechiometrického množství vztaženo na kationty přítomné v zahuštěných roztocích u směsných odpadních roztoků.

10

Míchané rozkladné reaktory pracují samostatně vsádkově, v případě více než jednoho míchaného rozkladného reaktoru s posunutou pracovní fází. Do prázdného vymytého míchaného rozkladného reaktoru se napustí příslušné množství zahuštěného roztoku a kyseliny sírové. Ohřevem, mícháním a cirkulací reakční směsi dojde k reakci, při níž se uvolní těkavé anorganické kyseliny z metalických solí, které jsou spolu s dalším podílem vypařené vody odtahovány proudem nosného plynu. Po ukončení reakce, které je indikováno dobou trvání nebo např. vážením, se produkt rozkladu, kterým je suspenze síranů kovů v přebytečné kyselině sírové, po naředění vypustí a míchaný rozkladný reaktor se vypláchne do zásobníku produktu rozkladu, odkud je naředěný produkt rozkladu čerpán do neutralizační stanice či k jinému zpracování.

15

20

Plnění míchaného rozkladného reaktoru reakční směsí je možné zejména třemi základními způsoby: jednorázové plnění oběma reakčními složkami, opakované několikanásobné plnění oběma reakčními složkami a jednorázové nadávkování veškeré potřebné kyseliny sírové s několikanásobným plněním zahuštěným odpadním roztokem.

25

Kontinuální kondenzační absorpce probíhá v několika za sebou zapojených protiproudě pracujících kondenzačních absorbérech s příslušenstvím, kterým je cirkulační nádrž s vodním chladičem tvořeným svazky trubiček z fluorovaného polyolefinu příp. polyetylénu a cirkulační okruh s čerpadlem a jednou až dvěma tryskami.

30

Zkrápěcí roztok po prvotním částečném naplnění cirkulačních nádrží kondenzačních absorbérů vodou vzniká kondenzací par vody a absorpcí par těkavých anorganických kyselin ze zahušťování a rozkladu. V cirkulačních nádržích kondenzačních absorbérů postupuje protiproudě přepady z cirkulační nádrže posledního kondenzačního absorbéru postupně až do cirkulační nádrže prvního kondenzačního absorbéru, z níž přepadá do zásobníku získaných těkavých anorganických kyselin.

35

Kondenzační teplo je odebráno chladicími výměníky tepla. V závislosti na klimatických podmínkách lze použít běžnou užitkovou vodu postupující protiproudě kondenzačními absorbéry až po speciální chladicí okruh. Jako chladicí médium může být použita chladicí voda.

40

Měrný průtok vzduchu, který unáší vodní páru a páry těkavých anorganických kyselin ze zahušťovacích kolon a z míchaných rozkladných reaktorů do kondenzačních absorbérů, je cca 4 500 m³.m⁻².h⁻¹. Podíl vzduchu ze zahušťovacích kolon a míchaných rozkladných reaktorů se řídí klapkami v potrubí ze zahušťovacími kolonami a za míchanými rozkladnými reaktory. Intenzita zkrápění cirkulujícím roztokem je podobná jako v zahušťovacích kolonách. Efektivní výška kondenzačních absorbérů je cca 2 000 mm, jejich průměr je v závislosti na zpracovávaném množství roztoku 300 až 1 000 mm.

45

50

Teplota nosného plynu, zbaveného většiny vodní páry a téměř veškerých par těkavých anorganických kyselin, je průtokem chladicí vody řízena tak, aby byla za posledním kondenzačním absorbérem nižší než 40 °C, čímž se minimalizuje množství vody unášené vzduchem.

55

Zařízení pro získávání těkavých anorganických kyselin podle vynálezu sestává ze tří hlavních technologických zařízení, kterými jsou zahušťovací kolony, míchané rozkladné reaktory a kondenzační absorbéry.

- 5 Pro kontinuální zahušťování roztoku jsou určeny až tři za sebou zapojené protiproudně pracující zahušťovací kolony s příslušenstvím, kterým je cirkulační nádrž zahušťovaného roztoku s ohřívacím výměníkem tepla a cirkulačním okruhem, který sestává z čerpadla a až dvou trysek pro rozstřík zahušťovaného roztoku do zahušťovací kolony pro zajištění potřebného styku fází. Dvě zahušťovací kolony jsou vzhledem k tlakovým poměrům a průběhu operace nejvýhodnější.

10 Vzhledem ke korozivnosti zpracovávaných roztoků a teplotám 70 až 100 °C je nutné jako konstrukční materiály používat plasty, zejména polypropylén, fluorované polyolefiny, apod. nebo je možné, s výjimkou roztoků obsahujících kyselinu fluorovodíkovou, použít též sklo.

- 15 Zahušťovací kolony jsou válcové, první je bezvýplňová, ostatní mohou být částečně naplněny plastovou nízkoodporovou výplní. Zahušťovací kolony jsou s výhodou vybaveny odlučovači aerosolu a unášených kapiček zahušťovaného roztoku.

20 Až tři vsádkově pracující paralelně zapojené míchané rozkladné reaktory s příslušenstvím, kterým je ohřívací zařízení, nejčastěji parní ohřívací výměník tepla, a čerpadlo cirkulačního okruhu, jsou válcové s kónickým dnem. Vzhledem k teplotám 80 až 120 °C jsou kovové, uvnitř vyložené nebo potažené fluoroplastem. Rovněž míchadlo, které umožňuje alespoň 60 otáček za minutu, je potažené fluoroplastem. Z hlediska velikosti míchaných rozkladných reaktorů a řízení rozkladu se jako nejvýhodnější jeví dva míchané rozkladné reaktory.

- 25 Pro kontinuální kondenzační absorpci jsou určeny až čtyř za sebou zapojené protiproudně pracující kondenzační absorbéry s příslušenstvím, kterým je cirkulační nádrž regenerované kyseliny s chladičem a cirkulačním okruhem, který sestává z čerpadla a jedné až dvou trysek pro rozstřík regenerovaného roztoku kyselin do kondenzačního absorberu pro zajištění potřebného styku fází.
- 30 Vzhledem k tlakovým poměrům, účinnosti absorpce a účinnosti chlazení se jako nejvýhodnější jeví tři kondenzační absorbéry.

35 Kondenzační absorbéry jsou válcové bezvýplňové, přičemž poslední může být částečně naplněn plastovou nízkoodporovou výplní. S výhodou jsou vybaveny odlučovači aerosolu a unášených kapiček regenerované kyseliny.

Účinnost třístupňové kondenzační absorpce těkavých anorganických kyselin je vysoká, značně převyšuje 95 %. Alkalická pračka zachytí poslední zbytky par těchto kyselin, koncový ventilátor tedy může být použit v nerezovém provedení.

40 Vzhledem ke korozivnosti zpracovávaných roztoků a pracovním teplotám (do 80 °C) je nutné jako konstrukční materiály používat plasty, zejména polypropylén, nebo je možné, s výjimkou roztoků obsahujících kyselinu fluorovodíkovou, použít též sklo.

- 45 Základní poznatky pro různá uspořádání zařízení k provedení způsobu získávání těkavých anorganických kyselin z roztoků, kterými jsou chloridové a směsné odpadní mořící lázně, zejména zahušťovacích kolon a kondenzačních absorberů, lze shrnout takto:

- 50 a) použití jedné zahušťovací kolony dává z hlediska zahuštění srovnatelné výsledky jako použití více zahušťovacích kolon. Vzhledem k stejnému tepelnému příkonu každé zahušťovací kolony je výkon zahušťování, tj. zpracované množství roztoku, při srovnatelných teplotách přímo úměrný počtu zahušťovacích kolon;
- b) je-li součástí zařízení pouze jeden kondenzační absorber, je absorpce par těkavých anorganických kyselin v něm nedostatečná. Asi 20 % se jich zachytí až v alkalické pračce. Opti-

mální jsou tři kondenzační absorbéry v zařízení. Dva i tři kondenzační absorbéry poskytují srovnatelnou účinnost absorpce, z hlediska účinnosti chlazení se jeví nejvýhodnější tři kondenzační absorbéry, případný čtvrtý kondenzační absorbér je pouze pojistkou pro případ poruchy.

5

Přehled obrázků na výkresech

Na výkrese, s jehož pomocí bude vynález blíže objasněn, je znázorněn následující obrázek:

10

Obrázek 1 znázorňuje schéma zařízení k provedení způsobu získávání těkavých anorganických kyselin podle vynálezu.

Vysvětlení symbolu použitého na obrázku 1:

15



představuje čerpadlo

Příklady provedení vynálezu

20

Příklad 1

Způsob získávání těkavých anorganických kyselin HF a HNO₃ se provádí tak, že se z proudu roztoku, kterým je zahušťovaná směsná odpadní mořicí lázeň obsahující 15,0 až 20,0 % NO₃⁻, 4,5 F⁻, 1,6 % Fe³⁺, 0,35 % Cr³⁺, 0,20 % Ni²⁺ a malé množství iontů jiných kovů (Mo, W), o měrném průtoku 30 m³·m⁻²·h⁻¹ a teplotě 80 °C za mírného podtlaku 5 000 Pa odpaří část vody a většina volných těkavých anorganických kyselin HF a HNO₃ do proudu nosného vzduchu o měrném průtoku 3 000 m³·m⁻²·h⁻¹ a vstupní teplotě 100 °C. Vypařená voda kondenzuje a uvolněné těkavé kyseliny se z proudu nosného plynu absorbují ve zkrápěcím roztoku za vzniku roztoku těkavých anorganických kyselin. Zahuštěný roztok se za míchání při 60 ot.min⁻¹ rozkládá při teplotě 80 až 120 °C kyselinou sírovou v množství odpovídajícím 180 % stechiometrického poměru vztaženo k množství kationtů v zahuštěném roztoku. Použije se technická kyselina sírová o obsahu cca 95 % H₂SO₄. Uvolněné těkavé anorganické kyseliny a další část vody se odvedou proudem nosného vzduchu. Ve zkrápěcím roztoku vodní pára kondenzuje a těkavé anorganické kyseliny se v něm absorbují za vzniku roztoku těkavých anorganických kyselin.

35

V tomto příkladu bylo zahušťováním zpracováno cca 25 kg.h⁻¹ vstupního roztoku. V závislosti na obsahu volných kyselin a na konečné koncentraci zahuštěného roztoku bylo při zahušťování dosaženo regenerace až 20 % dusičnanů a 25 až 50 % fluoridů. Uvedené hodnoty však vypovídají pouze o regeneraci volných kyselin, pro celkovou regeneraci nejsou příliš významné.

40

Z hlediska celkové regenerace těkavých anorganických kyselin byly výsledky dosažené při získávání těkavých anorganických kyselin podle vynálezu při teplotách 80 až 120 °C srovnatelné, a to až 99 % HNO₃ a 95 % HF. Při teplotách do 100 °C bylo v jednom míchaném rozkladném reaktoru zpracováno cca 15 kg.h⁻¹ vstupního nezahuštěného roztoku, při vyšších teplotách byl výkon míchaného rozkladného reaktoru o cca 10 až 30 % vyšší.

45

Příklad 2

50

Způsob získávání těkavých anorganických kyselin HF a HNO₃ v tomto příkladu je stejný jako v příkladu 1, pouze teplota zahušťované směsné odpadní mořicí lázně je 90 °C. Tímto způsobem bylo zahušťováním zpracováno cca 36 kg.h⁻¹ vstupního roztoku, dosažená regenerace těkavých kyselin zahušťováním i celková regenerace byla srovnatelná s příkladem 1.

Příklad 3

- Způsob získávání těkavé anorganické kyseliny HCl se provádí tak, že se z proudu roztoku, kterým je chloridová odpadní mořicí lázeň o složení 15 % Cl^- , 8 % Fe^{2+} , 0,4 % Fe^{3+} a malé množství Zn^{2+} , o měrném průtoku $30 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ a teplotě 80°C za mírného podtlaku 5 000 Pa odpaří část vody a většina volné HCl do proudu nosného vzduchu o měrném průtoku $3\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ a vstupní teplotě 100°C . Vypařená voda kondenzuje a uvolněná těkavá anorganická kyselina se z proudu nosného plynu absorbuje ve zkrápěcím roztoku za vzniku roztoku těkavé anorganické kyseliny. Zahuštěný roztok se za míchání při $60 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ rozkládá při teplotě 80 až 100°C kyselinou sírovou v množství odpovídajícím 150 až 200 % stechiometrického poměru vztaheno k množství kationtů v zahuštěném roztoku. Uvolněná těkavá anorganická kyselina a další část vody se odvedou proudem nosného vzduchu. Vodní pára kondenzuje ve zkrápěcím roztoku a těkavá anorganická kyselina se v něm absorbuje za vzniku roztoku těkavé anorganické kyseliny.
- Při zahušťování bylo zpracováno cca $30 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ vstupního nezahuštěného roztoku a bylo dosaženo regenerace 10 až 20 % chloridů v závislosti na konečné koncentraci zahuštěného roztoku a na obsahu volné HCl.
- Při jednorázovém plnění míchaného rozkladného reaktoru oběma složkami, tj. zahušťovaným roztokem a kyselinou v množství odpovídajícím 200 % stechiometrického poměru vztaheno k množství kationtů v zahuštěném roztoku, bylo v jednom míchaném rozkladném reaktoru zpracováno cca $20 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ vstupního nezahuštěného roztoku. Celková regenerace těkavých aniontů byla cca 91 % Cl^- .
- Při rozkladu zahuštěného roztoku kyselinou sírovou s opakovaným několikanásobným plněním míchaného rozkladného reaktoru oběma reakčními složkami, tedy zahuštěným roztokem a kyselinou sírovou v množství odpovídajícím 150 % stechiometrického poměru vztaheno k množství kationtů v zahuštěném roztoku, bylo v jednom míchaném rozkladném reaktoru při srovnatelných teplotách dosaženo výkonu cca $13 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ vstupního nezahuštěného roztoku a celkové regenerace cca 95 % Cl^- .

Příklad 4

- Zařízení pro získávání těkavých anorganických kyselin sestává hlavně ze tří skupin zařízení, a to ze dvou za sebou zapojených zahušťovacích kolon 1A, 1B, dvou vedle sebe zapojených míchaných rozkladných reaktorů 2A, 2B a tří za sebou zapojených kondenzačních absorbérů 4A, 4B, 4C.
- Výstup ze zásobníku 5 roztoku je připojen přes dávkovací čerpadlo 6 do cirkulační nádrže první zahušťovací kolony 1A. Výstup z ohřívače 9 nosného plynu je připojen do druhé zahušťovací kolony 1B. Cirkulační nádrž první zahušťovací kolony 1A je propojena přepadem do cirkulační nádrže druhé zahušťovací kolony 1B. Výstup z druhé zahušťovací kolony 1B je připojen do první zahušťovací kolony 1A. Výstupy z cirkulačních nádrží zahušťovacích kolon 1A, 1B jsou připojeny přes čerpadla cirkulačních okruhů do zahušťovacích kolon 1A, 1B ve dvou místech tryskami.
- Výstup z cirkulační nádrže druhé zahušťovací kolony 1B je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do míchaných rozkladných reaktorů 2A, 2B. Spodní výstupy z míchaných rozkladných reaktorů 2A, 2B jsou připojeny do zásobníku 8 produktu rozkladu a přes ohřívací zařízení 3A, 3B a čerpadla cirkulačních okruhů zpět do míchaných rozkladných reaktorů 2A, 2B. Horní výstupy z míchaných rozkladných reaktorů 2A, 2B jsou připojeny k výstupu z první zahušťovací kolony 1A, který je připojen k prvnímu kondenzačnímu absorbéru 4A.
- Každý kondenzační absorbér 4A, 4B, 4C je opatřen cirkulační nádrží s chladicím výměníkem tepla a cirkulačním okruhem s čerpadlem a se dvěma tryskami. Výstup z cirkulační nádrže kon-

denzačního absorberu 4A je přes cirkulační okruh připojen do kondenzačního absorberu 4A. Obdobně jsou zapojeny cirkulační okruhy kondenzačních absorberů 4B a 4C. Kondenzační absorbéry 4A, 4B, 4C jsou zapojeny za sebou tak, že výstup z prvního kondenzačního absorberu 4A je připojen do druhého kondenzačního absorberu 4B a výstup ze druhého kondenzačního absorberu 4B je připojen do třetího kondenzačního absorberu 4C. Cirkulační nádrže kondenzačních absorberů 4A, 4B, 4C jsou zapojeny tak, že přepad z cirkulační nádrže třetího kondenzačního absorberu 4C je připojen do cirkulační nádrže druhého kondenzačního absorberu 4B a přepad z cirkulační nádrže druhého kondenzačního absorberu 4B je připojen do cirkulační nádrže prvního kondenzačního absorberu 4A.

Výstup z cirkulační nádrže kondenzačního absorberu 4A je připojen do zásobníku 7 získaných těkavých anorganických kyselin. Výstup z kondenzačního absorberu 4C je připojen do alkalické pračky 10, jejíž výstup je připojen do koncového ventilátoru 11.

Ke vstupům do míchaných rozkladných reaktorů 2A, 2B je připojen přívod H_2SO_4 . Ke vstupům do ohřívacích výměníků tepla cirkulačních nádrží zahušťovacích kolon 1A, 1B a do ohřívacích zařízení 3A, 3B, kterými jsou parní ohřívací výměníky tepla, je připojen přívod páry. Ke vstupu do chladicího výměníku tepla v cirkulační nádrži třetího kondenzačního absorberu 4C je připojen přívod chladicí vody.

Zahušťovací kolony 1A, 1B a kondenzační absorbéry 4A, 4B, 4C včetně potrubního propojení jsou provedeny z polypropylénu, který odolává použitým reakčním směsím při teplotách do 85 °C. Míchané rozkladné reaktory 2A, 2B jsou kovové, uvnitř potažené fluorovaným polyolefinem, proto odolávají i vyšším než maximálním použitým teplotám 120 °C. Ohřívací výměníky tepla zahušťovacích kolon 1A, 1B jsou integrované v cirkulačních nádržích zahušťovacích kolon 1A, 1B a jsou tvořeny svazky trubiček z fluorovaného polyolefinu. Ohřívací zařízení 3A, 3B, kterými jsou parní ohřívací výměníky tepla, jsou tvořené svazky trubiček z fluorovaného polyolefinu v polyvinylidenfluoridovém plášti. Chladicí výměníky tepla kondenzačních absorberů 4A, 4B, 4C jsou integrované v cirkulačních nádržích kondenzačních absorberů 4A, 4B, 4C a jsou tvořeny svazky trubiček z fluorovaného polyolefinu. Zahušťovací kolona 1A a kondenzační absorbéry 4A, 4B, 4C jsou opatřené odlučovači aerosolu a unášených kapiček. Zahušťovací kolony 1A, 1B a kondenzační absorbéry 4A, 4B jsou bezvýplňové a kondenzační absorber 4C obsahuje plastovou nízkoodporovou výplň.

Průměr zahušťovacích kolon 1A, 1B je 300 mm, průměr míchaných rozkladných reaktorů 2A, 2B je 500 mm a průměr kondenzačních absorberů 4A, 4B, 4C je 300 mm.

Příklad 5

Zařízení pro získávání těkavých anorganických kyselin se od příkladu 4 liší tím, že zahušťovací kolony 1A, 1B včetně potrubního propojení jsou provedeny z polyvinylidenfluoridu. Zařízení z tohoto materiálu nebo obecně z fluorovaných polyolefinů odolává bezpečně reakčním směsím při zahušťování zpracovávaných roztoků při teplotách nad 85 °C, a to do podstatně vyšších teplot, než je předpokládaná maximální teplota 100 °C podle vynálezu. Pro výběr konstrukčního materiálu je dále rozhodující jednak cena a zejména jeho zpracovatelnost, např. svařování.

Průmyslová využitelnost

Způsoby získávání těkavých anorganických kyselin a zařízení k provedení způsobu podle vynálezu jsou využitelné ve všech odvětvích průmyslu, kde vznikají roztoky s obsahem nezreagovaných těkavých anorganických kyselin a jejich metalických solí, např. v hutním průmyslu, strojírenství, galvanizovnách, žárových zinkovnách a všude tam kde nejsou použitelné stávající termické procesy regenerace, tj. v systémech, které vedle chloridů železa obsahují též chloridy zín-

ku, manganu nebo olova, a je cílem těkavé anorganické kyseliny z těchto roztoků získat. Vynález je průmyslově využitelný i v případech, že je žádoucí získávat těkavé anorganické kyseliny z roztoků jejich solí.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

10

1. Způsob získávání těkavých anorganických kyselin, **vyznačující se tím**, že se z proudu roztoku o měrném průtoku 20 až 40 m³.m⁻².h⁻¹ obsahujícího maximálně 15 % hmotn. nejméně jedné těkavé anorganické kyseliny a maximálně 30 % hmotn. nejméně jedné její metalické soli při teplotě 70 až 100 °C, která je alespoň 5 °C pod teplotou varu roztoku, za podtlaku maximálně 5 000 Pa odpaří část vody a většina volných těkavých anorganických kyselin do proudu nosného plynu o měrném průtoku 2 000 až 4 000 m³.m⁻².h⁻¹ a vstupní teplotě 90 až 110 °C, současně se zahuštěný roztok za míchání při alespoň 60 ot.min⁻¹ rozkládá při teplotě 80 až 120 °C kyselinou sírovou v množství odpovídajícím maximálně 200 % stechiometrického poměru vztaženo k množství kationtů v zahuštěném roztoku, přičemž se uvolněné těkavé anorganické kyseliny a další část vody odvedou dalším proudem nosného plynu, ze spojených proudů nosného plynu o měrném průtoku 3 000 až 6 000 m³.m⁻².h⁻¹ vodní pára kondenzuje a páry uvolněných těkavých anorganických kyselin se absorbují za vzniku roztoku těkavých anorganických kyselin.

2. Způsob získávání těkavých anorganických kyselin podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že těkavou anorganickou kyselinou je kyselina chlorovodíková a jejími solemi jsou soli ze skupiny, která obsahuje chlorid železnatý, chlorid železitý, chlorid zinečnatý, chlorid manganatý a chlorid olovnatý.

3. Způsob získávání těkavých anorganických kyselin podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že těkavými anorganickými kyselinami jsou kyselina dusičná a kyselina fluorovodíková a jejich solemi jsou jejich soli ze skupiny, která obsahuje soli trojmocného železa, trojmocného chrómu, dvojmocného niklu, molybdeny a wolframu.

4. Zařízení pro provádění způsobů podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že sestává z nejméně jedné zahušťovací kolony (1), nejméně jednoho míchaného rozkladného reaktoru (2) a nejméně jednoho kondenzačního absorbéru (4), přičemž výstup ze zásobníku (5) roztoku je připojen přes dávkovací čerpadlo (6) do cirkulační nádrže zahušťovací kolony (1), výstup z ohřívače (9) nosného plynu je připojen do zahušťovací kolony (1), výstup z cirkulační nádrže zahušťovací kolony (1) je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do zahušťovací kolony (1) a do míchaného rozkladného reaktoru (2), jehož spodní výstup je připojen do zásobníku (8) produktu rozkladu a přes ohřívací zařízení (3) a čerpadlo cirkulačního okruhu zpět do míchaného rozkladného reaktoru (2), jehož horní výstup je připojen k výstupu ze zahušťovací kolony (1), který je připojen do kondenzačního absorbéru (4) opatřeného cirkulační nádrží s chladicím výměníkem tepla a čerpadlem cirkulačního okruhu připojeným do kondenzačního absorbéru (4), jejíž výstup je připojen do zásobníku (7) získaných těkavých anorganických kyselin, přičemž výstup z kondenzačního absorbéru (4) je připojen přes alkalickou pračku (10) do koncového ventilátoru (11), přičemž ke vstupu do každého míchaného rozkladného reaktoru (2) je připojen přívod H₂SO₄, ke vstupu do každého ohřívacího výměníku tepla je připojen přívod topného média a ke vstupu do každého chladicího výměníku tepla je připojen přívod chladicího média.

5. Zařízení pro získávání těkavých anorganických kyselin podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že sestává ze dvou za sebou zapojených zahušťovacích kolon (1A, 1B), dvou vedle sebe zapojených míchaných rozkladných reaktorů (2A, 2B) a tří za sebou zapojených kondenzačních absorbérů (4A, 4B, 4C), přičemž výstup ze zásobníku (5) roztoku je připojen přes dáv-

kovací čerpadlo (6) do cirkulační nádrže první zahušťovací kolony (1A), výstup z ohříváče (9) nosného plynu je připojen ke vstupu do druhé zahušťovací kolony (1B), přičemž cirkulační nádrž první zahušťovací kolony (1A) je propojena přepadem do cirkulační nádrže druhé zahušťovací kolony (1B), výstup z druhé zahušťovací kolony (1B) je připojen do první zahušťovací kolony (1A), výstup z cirkulační nádrže první zahušťovací kolony (1A) je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do první zahušťovací kolony (1A), výstup z cirkulační nádrže druhé zahušťovací kolony (1B) je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do druhé zahušťovací kolony (1B) a do obou míchaných rozkladných reaktorů (2A, 2B), jejichž spodní výstupy jsou připojeny do zásobníku (8) produktu rozkladu a přes ohřívací zařízení (3A, 3B) a čerpadla cirkulačního okruhu zpět do míchaných rozkladných reaktorů (2A, 2B), přičemž horní výstupy z míchaných rozkladných reaktorů (2A, 2B) jsou připojeny k výstupu z první zahušťovací kolony (1A), který je připojen do prvního kondenzačního absorbéru (4A), přičemž kondenzační absorbéry (4A, 4B, 4C) jsou zapojeny za sebou tak, že výstup z prvního kondenzačního absorbéru (4A) je připojen do druhého kondenzačního absorbéru (4B) a výstup ze druhého kondenzačního absorbéru (4B) je připojen do třetího kondenzačního absorbéru (4C), přičemž výstup z cirkulační nádrže prvního kondenzačního absorbéru (4A) je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do prvního kondenzačního absorbéru (4A), výstup z cirkulační nádrže druhého kondenzačního absorbéru (4B) je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do druhého kondenzačního absorbéru (4B) a výstup z cirkulační nádrže třetího kondenzačního absorbéru (4C) je přes čerpadlo cirkulačního okruhu připojen do třetího kondenzačního absorbéru (4C), přičemž cirkulační nádrže kondenzačních absorbérů (4A, 4B, 4C) jsou zapojeny tak, že přepad z cirkulační nádrže třetího kondenzačního absorbéru (4C) je připojen do cirkulační nádrže druhého kondenzačního absorbéru (4B) a přepad z cirkulační nádrže druhého kondenzačního absorbéru (4B) je připojen do cirkulační nádrže prvního kondenzačního absorbéru (4A), přičemž výstup z cirkulační nádrže prvního kondenzačního absorbéru (4A) je připojen do zásobníku (7) získaných těkavých anorganických kyselin, přičemž výstup ze třetího kondenzačního absorbéru (4C) je připojen přes alkalickou pračku (10) do koncového ventilátoru (11), přičemž topným médiem je pára a chladicím médiem je chladicí voda.

6. Zařízení pro získávání těkavých anorganických kyselin podle nároku 4 nebo 5, **v y z n a -**
č u j í c í s e t í m, že první zahušťovací kolona (1A) a alespoň poslední kondenzační absorbér (4C) jsou opatřeny odlučovači aerosolu a unášených kapiček.

7. Zařízení pro získávání těkavých anorganických kyselin podle nároku 4 nebo 5 nebo 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že všechny zahušťovací kolony (1A, 1B) jsou bezvýplňové.

8. Zařízení pro získávání těkavých anorganických kyselin podle nároku 4 nebo 5 nebo 6 nebo 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že poslední kondenzační absorbér (4C) obsahuje plastovou nízkoodporovou výplň a ostatní kondenzační absorbéry (4A, 4B) jsou bezvýplňové.

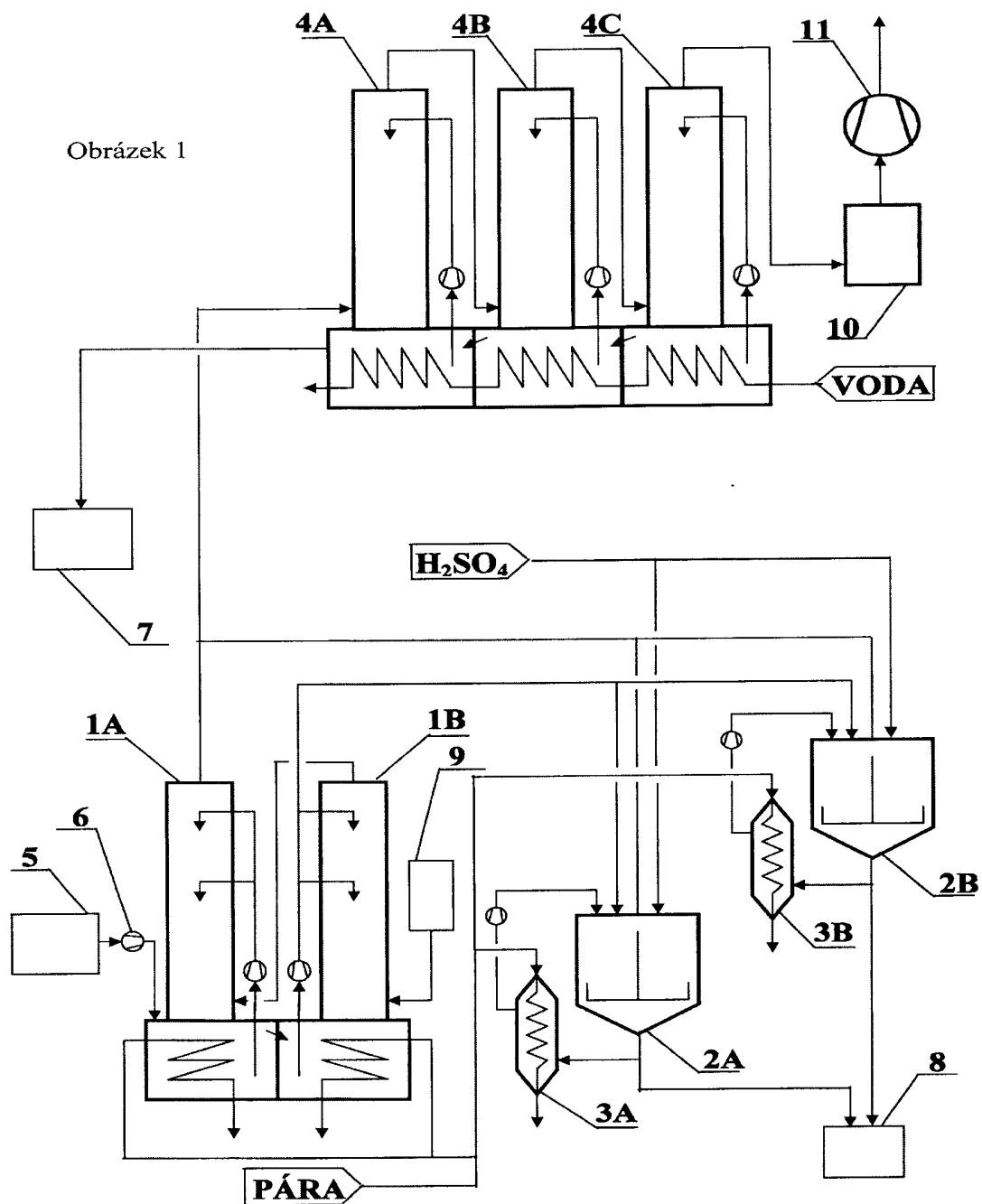
9. Zařízení pro získávání těkavých anorganických kyselin podle nároku 4 nebo 5 nebo 6 nebo 7 nebo 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ohřívacím zařízením míchaných rozkladných reaktorů (3) je zařízení z výčtu, který obsahuje ohřívací výměník tepla připojený k přívodu topného média, zařízení pro mikrovlnný ohřev a zařízení pro indukční ohřev.

l výkres

Seznam vztahových značek:

	1A, 1B	zahušťovací kolona
	2A, 2B	míchaný rozkladný reaktor
	3A, 3B	ohřívací zařízení
5	4A, 4B, 4C	kondenzační absorbér
	5	zásobník roztoku
	6	dávkovací čerpadlo
	7	zásobník získaných těkavých anorganických kyselin
	8	zásobník produktu rozkladu
10	9	ohřívač nosného vzduchu
	10	alkalická pračka
	11	koncový ventilátor

Obrázek 1



Konec dokumentu