



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257501

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 B 35/06

(22) Přihlášeno 25 09 84

(21) PV 7220-84

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

MAŠÁT JAN ing. CSc., BEJBLÍK PAVEL ing., HARTMAN MILOSLAV ing. CSc.,  
PATA JAROSLAV ing. CSc., SVOBODA KAREL ing. CSc.,  
VESELÝ VÁCLAV ing. CSc., PRAHA

## (54) Způsob likvidace chlorovaných organických sloučenin

Způsob likvidace chlorovaných organických sloučenin, při němž se organické chlorované látky nebo jejich směsi s alespoň jednou organickou látkou obsahující 0,5 až 25 % hmot. vodíku, popřípadě obsahující v molekule alespoň jednu skupinu -OH, =C=O, -COOH a/nebo s organickými spalitelnými odpady přivádějí do fluidního ohniště, kde se spalují při teplotách vyšších než 700 °C při atmosférickém tlaku a vzniklý chlorovodík se ze spalin odstraňuje, s výhodou vypíráním vodou v adiabatické absorpci. Patní produkt je technická kyselina chlorovodíková, kterou lze dále využívat v různých chemických procesech. Způsob je použitelný především při výrobách organických polotovarů a barviv, pesticidů, při výrobě léčiv a při různých extrakčních a odmašťovacích technologických postupech.

Vynález se týká způsobu likvidace chlorovaných organických sloučenin s využitím velmi účinného spalování ve fluidní vrstvě.

Chlorované organické sloučeniny se používají při mnoha průmyslových operacích, v chemickém průmyslu při výrobě polotovarů, barviv, léčiv a pesticidů. Pro své výborné rozpouštěcí schopnosti jsou využívány ve značných kvantech jako rozpouštědla, odmašťovadla i jako extrakční činidla. I při možnosti regenerace odpadají při zmíněných výroбах značná množství těchto vysoce toxických látek, pro které dosud nebyl nalezen vhodný způsob likvidace.

Jedním z postupů pro likvidaci obtížných odpadů je jejich spalování. Dokonalé spalování organických látek, či jejich směsí při vhodných podmínkách, vede ve většině případů k tvorbě neškodného oxidu uhličitého a vody. Při klasických spalovacích postupech se však vždy nedaří tyto vhodné podmínky zajistit a spalování, zejména chlorovaných organických sloučenin, vede ke směsím, které kromě běžných produktů spalování obsahují produkty jejich oxidace a kondenzačních radikálových reakcí, někdy i značně toxické jako např. fosgen, chlorované bifenyly, dioximy apod.

Vhodným způsobem pro spalování organických chlorovaných sloučenin je spalování ve fluidní vrstvě, jehož teoretickým podkladem je obecně známá skutečnost, že ve vroucí kapalině probíhají fyzikální a chemické postupy s mnohonásobně zvýšenou intenzitou. Při tomto způsobu, kdy spalovaná látka je dokonale promíchávána s látkami tvořícími fluidní vrstvu a palivem a hoří tedy jakoby v kapalině, jsou vytvořeny podmínky pro úplnou destrukci chlorovaných organických látek. Při jejich spalování ve fluidní vrstvě za přítomnosti paliva s výhodou s vysokým obsahem vodíku, vzniká jako produkt plynný chlorovodík, který již není znečištěn produkty destrukce molekuly chlorované organické sloučeniny.

Proto byl navržen a odzkoušen způsob likvidace organických sloučenin obsahujících chlór se zpětným získáváním chlorovodíku ze spalných plynů vypíráním vodou při podmínkách adiabatické absorpce. Vzniklá kyselina solná je pak sušitelný produkt, který se dá využít v celé řadě technologických postupů.

Experimentálně bylo odzkoušeno spalování tetrachlormetanu, dichlormetanu, tri- a tetrachloretanu, dichlorbenzenu, chlorfenolu, DDT, HCH, chlorovaných kresolů a jejich směsí ve fluidní vrstvě při teplotách vyšších než 700 °C a za atmosférického tlaku. Bylo zjištěno, že ve všech případech, kdy ve spalínách bylo alespoň 0,5 % mol. kyslíku, vzniká chlorovodík. Toxické produkty destrukce se nepodařilo prokázat.

Podstatou vynálezu je tedy způsob likvidace chlorovaných organických sloučenin spočívající v tom, že organické chlorované látky nebo jejich směsi s alespoň jednou organickou látkou obsahující 0,5 až 25 % hmot. vodíku, popřípadě obsahující v molekule alespoň jednu skupinu -OH, =C=O, -COOH anebo s organickými spalitelnými odpady se přivádějí do fluidního ohniště, kde se spalují při teplotách vyšších než 700 °C za atmosférického tlaku a spaliny se vypírají v adiabatické absorpci vodou. Do atmosféry vystupují přes pojistku naplněnou aktivním uhlím. Patní produkt adiabatické absorpce je technická kyselina chlorovodíková, kterou lze dále využít v různých chemických procesech.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

#### P ř í k l a d 1

Ve fluidním reaktoru o vnitřním průměru 0,08 m byl spalován propan se vzduchem. Náplň inertních částic tvořil korund o velikosti částic 2 až 2,5 mm. Výška expandované fluidní vrstvy byla 0,6 až 0,8 mm. Teplota vrstvy byla v rozmezí 730 až 850 °C.

Reaktor byl zhotoven z nerezové oceli a byl opatřen keramickým přestupníkem spalín, z něhož se část spalín odebírala k analýze. Spaliny z přestupníku vstupovaly do náplňové skleněné

kolony, jejíž vařák byl vytápěn. Do hlavy kolony byla nastříkována voda, z vařáku byl přes chladič odebírán vzniklý roztok kyseliny solné.

Odplyny odcházející z kolony byly vedeny přes náplň aktivního uhlí.

Do reaktoru bylo dávkováno  $167 \text{ g.h}^{-1}$  tetrachlormetanu a  $90 \text{ litrů.h}^{-1}$  propanu. Pro spalování bylo přivedeno  $4,1 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$  vzduchu. Lineární rychlost v reaktoru při podmínkách spalování byla cca  $0,8 \text{ m.s}^{-1}$ .

Z přestupníku spalin byly odebírány vzorky spalin k analýze. Absorpcí do roztoku NaOH ve vodě nebyl zjištěn žádný volný chlór v plynné směsi. Obsah kyslíku byl 8,4 % obj. Patní produkt v absorpční koloně byl 33,5% roztok kyseliny chlorovodíkové. Výtěžek chlóru nebyl nižší než 98 % hmot. V adsorpční patroně s aktivním uhlím nebyl zjištěn žádný nezreagovaný chlorid uhličitý ani jiné organické látky.

#### P ř í k l a d 2

Do fluidního reaktoru bylo při stejných podmínkách jako v příkladu 1 nastříkováno 2 kg.  $\text{h}^{-1}$  dichlormetanu a  $120 \text{ l.h}^{-1}$  propanu. Pro spalování bylo přivedeno  $4,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$  vzduchu. Při těchto podmínkách a teplotě spalování 750 až 850 °C byla lineární rychlost vzdušiny v reaktoru cca  $1 \text{ m.s}^{-1}$ .

Analýzou spalin odebraných z přestupníku bylo zjištěno, že obsah kyslíku byl 0,9 % mol. Přítomnost volného chlóru nebyla analyticky prokázána. Patní produkt z adiabatické absorpce byla kyselina chlorovodíková o koncentraci 31 % hmot. Výtěžek chlóru byl 96 % hmot. V adsorpční patroně s náplní aktivního uhlí nebyl zjištěn ani nespálený dichlormetan, ani jiné organické látky.

#### P ř í k l a d 3

Do fluidního reaktoru popsaného v příkladu 1 byly přiváděny páry dichlorbenzenu z odpařovacího. Teplota fluidní vrstvy byla 800 až 890 °C. Před najetím byla fluidní vrstva vyhřátá spalinami propanu na teplotu 800 °C. Poté bylo započato s dávkováním dichlorbenzenu do odpařovacího a páry uváděny do fluidní vrstvy za postupného omezování přívozu propanu. Teplota se udržovala v uvedeném rozmezí nástřikem dichlorbenzenu  $600 \text{ až } 620 \text{ g.h}^{-1}$  a vzduchem potřebným na spalování v množství  $4,8 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$ .

Z přestupníku mezi reaktorem a absorberem odebírány spaliny - obsah kyslíku byl 2,5 % mol. Absorpcí ve vodném roztoku NaOH nebyla prokázána přítomnost volného chlóru. V adiabatickém absorberu byla získána kyselina chlorovodíková o koncentraci 32 % hmot. Výtěžek chlóru vztažený na vstupní množství byl 95 % hmot. Adsorpcí spalin na aktivní uhlí nebyla zjištěna přítomnost dichlorbenzenu ani produktů jeho možných chemických přeměn.

#### P ř í k l a d 4

Ve stejně uspořádaném reaktoru jako v předchozích příkladech byl spalován etanoliclý roztok dichlorvinyltrichlormethylmetanu při teplotě 800 až 850 °C. Vstupní směs obsahovala 4,4 % hmot. chlóru, což odpovídá cca 10 % hmot. této látky v etanolu. Tento roztok byl nastříkovan do fluidní vrstvy v množství  $305 \text{ g.h}^{-1}$ . Spalovacího vzduchu bylo dávkováno  $4,1 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$ . Po vyhřátí fluidní vrstvy na 800 °C a najetí reakce nebyl již do reaktoru přidáván propan. Obsah kyslíku ve spalinách byl 3,3 % mol. Volný chlór nebyl ve spalinách prokázán.

Absorpcí chlorovodíku ze spalin ve vodě za varu byl získán roztok obsahující 31 % hmot. chlorovodíku. Celkový výtěžek chlóru byl při ustáleném provozu 93 %. V adsorpční patroně s aktivním uhlím nebyly zjištěny žádné nespálené organické látky.

## P ř í k l a d 5

Do fluidního reaktoru naplněného vrstvou korundových částic byla po vyhřátí na teplotu  $750^{\circ}\text{C}$  dávkována kapalná odpadní směs propanolu, tetrachloretylenu a chlorovaných krezolů. Celkový obsah chlóru v uvedené směsi byl 2,8 % hmot. Do reaktoru bylo přiváděno  $4,4 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  vzduchu a  $215 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$  odpadní směsi. Teplota při spalování se pohybovala v rozmezí  $800$  až  $880^{\circ}\text{C}$  v závislosti na výšce fluidní vrstvy a množství nastříkované směsi. Obsah kyslíku ve spalínách byl 4,6 % obj. Volný chlór nebyl ve spalínách analyticky prokázán.

V adiabatické absorpci byl z kouřových plynů odloučen chlorovodík. Patní produkt z kolony obsahoval 33 % hmot. chlorovodíku. Výtěžek chlóru vztažený na nástřik byl 92 %. V adsorpční patroně s náplní aktivního uhlí nebyly zjištěny organické látky.

Jak vyplývá z příkladů, lze způsob podle vynálezu využívat především při výrobách organických polotovarů a barviv, pesticidů, při výrobě léčiv a při různých extrakčních a odmašťovacích procesech.

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob likvidace chlorovaných organických sloučenin jejich spalováním vyznačený tím, že organické chlorované látky nebo jejich směsi s alespoň jednou organickou látkou obsahující 0,5 až 25 % hmot. vodíku, popřípadě obsahující v molekule alespoň jednu skupinu  $-\text{OH}$ ,  $=\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$  a/nebo s organickými spalitelnými odpady se přivádějí do fluidního ohniště, kde se spalují při teplotách vyšších než  $700^{\circ}\text{C}$  za atmosférického tlaku v redukční atmosféře a vzniklý chlorovodík se ze spalín odstraňuje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že vznikající chlorovodík se odstraňuje ze spalín vypíráním vodou, s výhodou systémem adiabatické absorpce.