



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196380

(11)

(B2)

[22] Přihlášeno 02 08 77

[21] (PV 5125-77)

[32] [31] [33] Právo přednosti od 04 08 76

(P 26 34 959.7)

Německá spolková republika

[40] Zveřejněno 29 06 79

[45] Vydáno 15 03 83

(51) Int. Cl.³
C 01 B 7/03

4/01 op.

[72]

Autor vynálezu

OPITZ WOLFGANG dr. a
HENNEN HANS, HÜRTH (NSR)

[73]

Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Způsob kontinuálního získávání kyseliny solné

1

Vynález se týká způsobu kontinuálního získávání kyseliny solné s obsahem HCl mezi 20 a 36 %, který zůstává stejný, odstraňováním chlorovodíku ze spalných plynů, přičemž se horké spalné plyny prudce chladí již získanou kyselinou solnou. Všechny procentuální údaje se rozumí jako % hmotnostní, pokud výslovně není uvedeno něco jiného.

Německý patentový spis DE 1 228 232 popisuje způsob ničení tekutých chlorovaných uhlovodíkových zbytků s rozdílným obsahem chloru spalováním, při kterém se získávají spaliny prosté sazí a chloru, stejně jako kyselina solná. Spalné plyny opouštějí pec o teplotě asi 600 °C a ve spalínovém potrubí se prudce chladí vodou nebo asi 20% kyselinou solnou asi na 100 °C, přičemž dochází k částečné kondenzaci, popřípadě absorpci chlorovodíku obsaženého ve spalných plynech. Po ochlazení asi na 20 °C se vysráží asi 35% kyselina solná. Spalné plyny obsahující ještě chlorovodík se zkrápějí v absorpční věži s vodou nebo kyselinou solnou, přičemž se sráží další asi 35 kyselina solná. Vyprané spalné plyny se v dále zařazené věžové pračce ještě jednou propírají vodou, přičemž odchází asi 20% kyselina solná, která se používá částečně k

2

prudkému ochlazení spalných plynů a ke zkrápění absorpční věže.

Způsob podle německého patentu DE č. 1 228 232 však není vhodný ke kontinuálnímu získávání kyseliny solné s koncentrací kyseliny solné, která zůstává stejná, pokud se má odstraňovat chlorovodík ze spalných plynů, které vznikají při společném spalování odpadních plynů obsahujících chlorovodík a tekutých zbytků chlorovaných uhlovodíků. Potíž spočívá tedy v tom, že je velký rozsah kolísání při produkci odpadních plynů obsahujících chlorovodík a tomu odpovídajícího také obsahu chlorovodíku ve spalných plynech. Další nedostatek je patrný ještě v srovnatelně vysokém obsahu HCl, například 0,25 % objemových v propraných spalínách.

Pro odstranění těchto nedostatků byl vyvinut způsob, který předpokládá úpravu horkých spalných plynů v okruhu prudkého chlazení s po sobě prováděným prvním, a druhým cirkulačním propíráním, přičemž každý ze tří okruhů má v porovnání k produkci kyseliny solné velké zásobní nádrže pro kyselinu solnou, ve kterých kyselina solná pokaždé je uskladněna ve snížené koncentraci. Pokud je obsah HCl ve spalných plynech dočasně příliš vysoký a vypa-

dává kyselina solná s vyšší koncentrací, než je koncentrace požadovaná, tak se přimíchá kyselina solná nižší koncentrace z odpočívající zásobní nádrže, až se opět dosáhne požadovaný obsah HCl a znovu se může získávat kyselina solná, jako produkt. Naopak při přechodném příliš nízkém obsahu HCl ve spalných plynech se v zásobní nádrži okruhu prudkého chlazení hromadí kyselina solná vypadávající o koncentraci nižší, než je požadovaná a popřípadě se dokonce nechá přetékat do následující zásobní nádrže pro kyselinu solnou o slabší koncentraci, až obsah HCl ve spalných plynech opět stoupne a může se opět odebrat jako produkt nová kyselina solná. Při způsobu podle vynálezu obsahuje propraný odpadní plyn nakonec méně než 20 ppm chlorovodíku a chloru.

Podle vynálezu se způsob kontinuálního získávání kyseliny solné s rovnoměrným obsahem HCl mezi 20 a 36% odstraňováním chlorovodíku ze spalných plynů, při kterém se horké spalné plyny prudce ochlazuje s již získanou kyselinou solnou, provádí tak, že se horké spalné plyny obsahující 1 až 10 % objemových HCl, stejně jako vodní páru, které vznikají při společném spalování odpadních plynů obsahujících chlorovodík a tekutých zbytků na bázi chlorovaných uhlovodíků, prudce zchlazují zchlazenou kyselinou solnou o koncentraci chlorovodíku mezi 20 a 36 %, která odpovídá koncentraci získávané kyseliny solné, v zóně prudkého chlazení na teplotu pod rosným bodem kyseliny solné, směs plyn-kapalina se dělí v absorpční chladicí zóně na zchlazenou kyselinu solnou a ochlazené spalné plyny obsahující 0,1 až 1 % objemové HCl, kyselina solná se nechá odcházet do zásobníkové zóny, která pojme alespoň dvojnásobek hodinově získávaného množství kyseliny solné a odtud se odvádí zpět do cirkulace v zóně prudkého chlazení, přičemž se jako produkt kontinuálně odtahuje dodatečně vznikající množství kyseliny solné z okruhu prudkého chlazení a ochlazený spalný plyn obsahující 0,1 až 1 % objemové HCl se převádí v absorpční chladicí zóně do prvního pracovního okruhu a propírá 3 až 19%, s výhodou 5 až 15% kyselinou solnou vedenou do cirkulace ze zásobní zóny, která pojme alespoň dvojnásobek hodinově získávaného množství kyseliny solné a propraný spalný plyn obsahující ještě 0 až 0,1 % objemové HCl se vede z prvního pracovního okruhu do druhého pracovního okruhu, kde se propírá 0,5 až 2% kyselinou solnou, která se do okruhu zavádí ze zásobníkové zóny, obsahující několiknásobek hodinově získávaného množství kyseliny solné a do druhého pracovního okruhu se přidává voda v množství potřebném k tomu, aby nedošlo k překročení požadované 0,5 a 2% koncentrace kyseliny solné.

Způsob podle vynálezu se může s výhodou dále vyznačovat tím, že

a) při dočasném překročení jmenovité hodnoty koncentrace kyseliny solné se do okruhu prudkého chlazení čerpá kyselina solná o nižší koncentraci, že zásobní zóny prvního pracovního okruhu do zásobní zóny okruhu prudkého chlazení a teprve po opětovném dosažení potřebné koncentrace kyseliny solné se jako produkt odtahuje z okruhu prudkého chlazení,

b) při přechodném poklesu jmenovité hodnoty koncentrace kyseliny solné v okruhu prudkého chlazení se kyselina solná o nižší koncentraci hromadí v zásobní zóně okruhu prudkého chlazení a podle potřeby se nechává přetékat do zásobní zóny prvního pracovního okruhu a teprve po opětovném dosažení požadované koncentrace kyseliny solné se jako produkt odtahuje z okruhu prudkého chlazení,

c) se kyselina solná o koncentraci 3 až 19 % HCl hromadí vždy podle potřeby v zásobníkové zóně prvního pracovního okruhu a popřípadě se nechá přetékat do zásobníkové zóny druhého pracovního okruhu nebo se kyselina solná s koncentrací 0,5 až 2 % HCl ze zásobníkové zóny druhého pracovního okruhu čerpá do zásobníkové zóny prvního pracovního okruhu,

d) se spalný plyn obsahující dusík, kyslík, kysličník uhličitý a vodní páru vede z druhého pracovního okruhu přes vodu zkrápěné železné nebo měděné třísky, potom se zkrápí asi 1% louhem sodným zaváděným do okruhu a vypouští do atmosféry při obsahu chlorovodíku a chloru menším než 20 ppm,

e) zásobní zóna okruhu prudkého chlazení, stejně jako první a druhý pracovní okruh obsahují vždy desetinásobek až čtyřicetinásobek objemu hodinově získávaného množství kyseliny solné,

f) se koncentrace kyseliny solné sleduje pomocí záznamu její hustoty.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn na základě blokového schématu zřejmého z obrazce:

Horké spalné plyny obsahující chlorovodík a vstupující do chladicího zařízení 1 (zařízení pro prudké chlazení) o teplotě asi 1000 °C se prudce ochladí v absorpčním chladiči 2 a zásobní nádrži 3 tekutinou (kyselinou solnou) vedenou pomocí čerpadla 4 v okruhu, která proudí alespoň třemi tryskami 5 (zakreslena pouze jedna tryska) ležícími v jedné rovině do chladicího zařízení 1, dokud se neochladí na teplotu ležící pod rosným bodem kyseliny solné, tedy asi na 60 °C. Dalším chlazením spalného plynu v absorpčním chladiči 2 se absorbuje převážná část chlorovodíku za vzniku dodatkové kyseliny solné. Množství kyseliny solné v okruhu tvořícím koncový kondenzační stupeň a chladicí plocha absorpčního chladiče 2 jsou navzájem určeny tak, že kapalina opouští absorpční chladič 2 s teplotou 15 až 20 °C, například 17 °C a tryskou 5 opět vstupuje do chladicího zařízení 1. Tímto způsobem se může získat při parciálním

tlaku například 30% kyselina solná. Zásobní nádrž 3 slouží přechodně ke skladování asi 20 až 36 % kyseliny solné.

Na zapisovacím přístroji 30 hustoty okruhu prudkého chlazení se nastaví v zásobní nádrži 3 požadované rozmezí koncentrace kyseliny solné, například 29 až 30% HCl. Zapisovací přístroj 30 řídí ventil 7 tak, aby toto rozmezí koncentrace odpovídajícím přidáváním 3 až 19% a s výhodou 5 až 15% kyseliny solné z prvního pracího okruhu vedením 6 směrem nahoru nebylo překročeno. Současně zapisovací přístroj 30 otevírá uvnitř požadovaného rozmezí koncentrace ventil 8, který ještě kromě toho automaticky řídí měřič výšky hladiny 9. V důsledku toho nyní se může kontinuálním způsobem vznikající nová kyselina solná v koncentrované formě (například 29 až 30 % HCl) odebírat vedením 10 z okruhu prudkého chlazení, jak nepoklesne měřičem výšky hladiny 9 řízená minimální výška hladiny kyseliny solné v zásobní nádrži 3.

Podíl spalných plynů nezkondenzovaný v absorpčním chladiči 2, který sestává převážně z inertních plynů dusíku a kyslíčnicku uhličitého, jakož i malých množství vodné páry, kyslíku a chlorovodíku se dostane o teplotě asi 30 °C vedením 11 přes odlučovač kapek 12 do prací věže 13 prvního pracího okruhu, kde se propráním 3 až 19%, s výhodou 5 až 15% ochlazenou kyselinou solnou provádí další ochlazení spalných plynů asi na 20 °C a obsah chlorovodíku ve spalných plynech dále klesá. Prací kapalina se přitom vede pomocí čerpadla 14 vedením 15, zásobní nádrži 16, pro přechodné uskladnění 3 až 19% a s výhodou 5 až 15% kyseliny solné, vedením 17 a prací věží 13 v okruhu. Vedení 6 je odvětveno od vedení 17 uzavíracím ventilem 7 pro zásobní nádrž 3, čímž se její obsah může mísit se zředěnou kyselinou solnou. Mimoto přepadové potrubí 18 spojuje horní část zásobní nádrže 3 se zásobní nádrží 16 pro případ, že se v zásobní nádrži 3 shromáždí velké množství kyseliny solné, která má nižší koncentraci HCl než je požadovaná. Toto přepadající množství kyseliny solné o malé koncentraci nebo hustotě, například menší než 30 hmotnostních % HCl, se dostane tímto způsobem k dalšímu přechodnému uskladnění v zásobní nádrži 16 prvního pracího okruhu.

Spalné plyny proprané v parní věži 13 se vedou vedením 19 přes odlučovač kapek 20 do prací věže 21 druhého pracího okruhu, která je vybavena v horní třetině kloboučkovými patry. Propírání se provádí 0,5 až 2% chladnou kyselinou solnou, čímž se spalné plyny ochladí asi na 18 °C a obsah chlorovodíku v nich dále poklesne. Propírací kapalina se přitom vede pomocí čerpadla 22 vedením 23, zásobní nádrži 24 k přechodnému uskladnění 0,5 až 2% kyseliny solné, vedením 25 a prací věží 21 v okruhu.

Aby kloboučková patra prací věže 21 byla zakryta vodou a aby obsah chlorovodíku v propírací kapalíně v druhém pracím okruhu nepřekračoval 2 %, přidává se čerstvá voda přiváděná přes hlavu prací věže 21. Přidávání této čerstvé vody na kloboučková patra prací věže 21 se reguluje zapisovacím přístrojem 31 hustoty. Od vedení 25 je vedení 26 odvětveno uzavíracím ventilem 27 pro zásobní nádrž 16, čímž se její obsah může dále ředit, pokud měřák výšky hladiny 28 otevře uzavírací ventil 27. K tomu dochází, když se nedosahuje nastavené maximální výšky hladiny v zásobní nádrži 16. Mimoto spojuje přepadové potrubí 29 z horní části zásobní nádrže 16 se zásobní nádrží 24 pro případ, že se v zásobní nádrži nahromadí velké množství zředěné kyseliny solné. Toto přepadající množství zředěné kyseliny solné se dostane tímto způsobem k dalšímu dočasnému uskladnění v zásobní nádrži 24 druhého pracího okruhu. Přebytkové množství 0,5 až 2% kyseliny solné odtéká přes přepážku 37 v zásobní nádrži 24 a nakonec do vedení 36.

Spalné plyny proprané v prací věži 21 se vedou vedením 32 přes odlučovač 33 do sprchové věže 34. V odlučovači 33, který je vyplněn kovovými třískami (například železa nebo mědi) a svrchu zkrápen vodou, se nepatrná množství chloru a chlorovodíku přítomná ještě ve spalných plynech chemicky vážou. Rozpuštěné chloridy kovů se vyplavují vedením 35 a vedením 36.

Sprchová věž 34 se přes hlavu plní zředěným, asi 1% hydroxidem sodným, přičemž se odstraňují poslední zbytky chloru a chlorovodíku ze spalného plynu. Vyčištěný odpadní plyn (N_2 , CO_2 , O_2 , H_2) opouští zařízení vedením 38. Hydroxid sodný se čerpá odvodem 39 ze dna, přes zásobník 40, vedení 42 a sprchovou věž 34 pomocí čerpadla 41 několikrát okruhem, dříve než se jako upotřebený louh vedením 43 odvádí a může sloužit k neutralizaci kyseliny solné odtékající vedením 36.

Příklad

Ve spalovací komoře se spaluje 200 norm. m^3/h odpadního plynu obsahujícího chlorovodík s obsahem chloru 0,17 kg/norm. m^3 (složení v objemových %. ethylen: 7,8, ethan: 1,8, methan: 0,2, dichlorethan: 4,0, ethylchlorid: 2,0, HCl: 0,6, kyslík: 3,4, inerty [N_2 , CO_2]: 81,0) společně s 226 kg/h tekutých zbytků na bázi chlorovaných uhlovodíků (C: 45,5 %, H: 6,5 %, Cl: 48 %). Rozprašování tekutých zbytků se provádí s 450 norm. m^3/h vzduchu a 90 kg/h vodní páry a spalování dále s 1350 norm. m^3/h vzduchu.

200 norm. m^3/h nasazovaného odpadního plynu a 226 kg/h tekutých zbytků obsahuje 142 kg/h (převážně vázaného) chloru a po-

skytuje po spálení 146 kg/h chlorovodíku.
mí Spalovací komoru opouští 2250 norm.

m³/h spalných plynů obsahujících chlorovo-
dík, o složení:

	Norm. m ³ /h	Objemová %
inerty (N ₂ , CO ₂)	1845	82
HCl	90 (= 146 kg)	4
vodní pára	293	13
kyslík	22	1
celkem	2250	100

a vstupuje do chladicího zařízení 1 o teplotě asi 1000 °C. Současně se do chladicího zařízení zavádí 100 norm. m³/h dusku pro ochranu ocelového kompenzátoru příslušejícího k chladicímu zařízení před korozi. Spalné plyny se v chladicím zařízení 1 prudce chladí s 20 norm. m³/h (23 020 kg/h) 30 % hmotnost. kyseliny solné o teplotě 17 °C na teplotu 60 °C a přestávají být ve styku s touto kyselinou solnou ohřátou na 47 °C. V dále zařazeném absorpčním chladiči 2 se plyny chladí na 30 °C a kyselina solná na 17 °C. Přitom kondenzuje převážná část vodní páry, a to 176 kg/h H₂O. Kromě toho se absorbuje 128 kg/h chloro-

vodíku v kyselině solné, takže absorpční chladič 2 opouští 23 324 kg/h 30,16% kyseliny solné do zásobní nádrže 3 (objem 12 m³). Aby se opět získala přesně 30% kyselina solná, přivádí se 182 kg/h 10% kyseliny solné z prvního pracovního okruhu vedením 6 do zásobní nádrže 3. Z takto přítomných 23 506 kg/h 30% kyseliny solné se odvádí 486 kg/h vedením 10 k použití, zatímco opět 23 020 kg/h (20 norm. m³/h) proudí v oběhu přes trysky 5 o teplotě 17 °C do chladicího zařízení 1.

Nez kondenzovaný podíl spalných plynů, který opouští absorpční chladič 2 vedením 11, má složení:

	Norm. m ³ /h	Objemová %
inerty (N ₂ , CO ₂)	1945	94,8
HCl	11 (= 18 kg)	0,5
vodní pára	74 (= 59 kg)	3,6
kyslík	22	1,1
celkem	2052	100,0

V prvním pracovním okruhu (13 až 17) se přečerpává 10 norm. m³/h 10% kyseliny solné o teplotě 16 °C. Tím zde kondenzuje ze spalných plynů ochlazených na 20 °C 25 kg/h vodní páry a 16 kg/h HCl. Aby se koncentrace kyseliny solné v zásobní nádrži 16 udržela na 10 % (objem: 12 m³), přidává se z druhého pracovního okruhu vedením 26 140,5

kg/h 10% kyseliny solné. Pro první práci okruh to znamená jednak přírůstek celkem 182 kg/h 10% HCl, jednak odvedení stejného množství vedením 6 do zařízení v okruhu proudkého chlazení.

Nez kondenzovaný podíl propracovaných spalných plynů, který opouští práci věž 13 vedením 19, má toto složení:

	Norm. m ³ /h	kg/h
inerty (N ₂ , CO ₂)	1945	
HCl	—	1,5
vodní pára	42	34
kyslík	22	

V druhém pracovním okruhu (21 až 25) se přečerpává 10 norm. m³/h 1% kyseliny solné o teplotě 15 °C. Tím zde kondenzují ze spalných plynů ochlazených na 18 °C další 4 kg/h vodní páry a 1,4 kg/h HCl. Aby se koncentrace kyseliny solné v zásobní nádrži 24 (objem: 12 m³) udržela na 1 % a především pro vyrovnání vedením 26 odebra-

ných 140,5 kg/h 1% kyseliny solné, přivádí se na hlavu práci věže 21 135,1 kg/h čerstvé vody, takže se vyrovnává přírůstek v druhém pracovním okruhu.

Nez kondenzovaný podíl dvakrát propracovaných spalín, které opouští práci věž 21 vedením 32, má toto složení:

	Norm. m ³ /h	kg/h
inerty (N ₂ , CO ₂)	1945	
HCl	—	< 0,1
vodní pára	37	30
kyslík	22	

V okruhu louhu sodného (34, 39 až 42) se přečerpává 10 norm. m³/h 1% NaOH. Přes hlavu sprchové věže 34 vybavené v horní části kloboučkovými patry se dává 100 litrů za hodinu 1% NaOH, zatímco vedením 43 se odstraňuje stejné množství upo-

třebného louhu sodného ze zásobníku 40. Odpadní plyny (2004 norm. m³/h) odcházející vedením 38 do atmosféry obsahují 1945 norm. m³/h inertů (CO₂, N₂), 22 norm. m³/h kyslíku, 37 norm. m³/h vodní páry a méně než 20 ppm HCl a Cl₂.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kontinuálního získávání kyseliny solné s rovnoměrným obsahem HCl mezi 20 a 36 % odstraňováním chlorovodíku ze spalných plynů, při kterém se horké spalné plyny prudce ochlazují s již získanou kyselinou solnou, vyznačující se tím, že se horké spalné plyny obsahující 1 až 10 procent objemových HCl, stejně jako vodní páru, které vznikají při společném spalování odpadních plynů obsahujících chlorovodík a tekutých zbytků na bázi chlorovaných uhlovodíků, prudce ochlazují zchlazenou kyselinou solnou o koncentraci chlorovodíku mezi 20 až 36 %, která odpovídá koncentraci získávané kyseliny solné, v zóně prudkého chlazení na teplotu pod rosným bodem kyseliny solné, směs plyn-kapalina se dělí v absorpční chladicí zóně na zchlazenou kyselinu solnou a ochlazené spalné plyny obsahující 0,1 až 1 % objemové HCl, kyselina solná se nechá odcházet do zásobníkové zóny, která pojme alespoň dvojnásobek hodinově získávaného množství kyseliny solné a odtud se odvádí zpět do cirkulace v zóně prudkého chlazení, přičemž se jako produkt kontinuálně odtahuje dodatečně vznikající množství kyseliny solné z okruhu prudkého chlazení a ochlazený spalný plyn obsahující 0,1 až 1 % objemové HCl se převádí z absorpční chladicí zóny do prvního propíracího okruhu a propírá se 3 až 19%, s výhodou 5 až 15% kyselinou solnou vedenou do cirkulace ze zásobní zóny, která pojme alespoň dvojnásobek hodinově získávaného množství kyseliny solné a propaný spalný plyn obsahující ještě 0 až 0,1 % objemové HCl se vede z prvního pracího okruhu do druhého pracího okruhu, kde se propírá 0,5 až 2 % kyselinou solnou, která se do okruhu zavádí ze zásobníkové zóny, obsahující alespoň dvojnásobek hodinově získávaného množství kyseliny solné, a do druhého pracího okruhu se přidává voda, v množství potřebném k tomu, aby nedošlo k překročení požadované 0,5 až 2% koncentrace kyseliny solné.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že při dočasném překročení jmenovité hodnoty koncentrace kyseliny solné se do okruhu prudkého chlazení čerpá kyselina solná v nižší koncentraci, ze zásobní zóny prvního pracího okruhu do zásobní zóny okruhu prudkého chlazení a teprve po opětovném dosažení potřebné koncentrace kyseliny solné se jako produkt odtahuje z okruhu prudkého chlazení.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že při přechodném poklesu jmenovité hodnoty koncentrace kyseliny solné v okruhu prudkého chlazení se kyselina solná o nižší koncentraci hromadí v zásobní zóně okruhu prudkého chlazení a podle potřeby se nechává přetékat do zásobní zóny prvního pracího okruhu a teprve po opětovném dosažení požadované koncentrace kyseliny solné se jako produkt odtahuje z okruhu prudkého chlazení.

4. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačující se tím, že se kyselina solná o koncentraci 3 až 19 % HCl hromadí vždy podle potřeby v zásobníkové zóně prvního pracího okruhu a popřípadě se nechá přetékat do zásobníkové zóny druhého pracího okruhu nebo se kyselina solná s koncentrací 0,5 až 2 % HCl ze zásobníkové zóny druhého pracího okruhu čerpá do zásobníkové zóny prvního pracího okruhu.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se spalný plyn obsahující dusík, kyslík, kysličník uhličitý a vodní páru vede z druhého pracího okruhu přes vodou zkrápené železné nebo měděné třísky, potom se zkráplí asi 1% louhem sodným zaváděným do okruhu a vypouští do atmosféry při obsahu chlorovodíku a chloru menším než 20 ppm.

6. Způsob podle bodů 1 až 5 vyznačující se tím, že zásobní zóna okruhu prudkého chlazení, stejně jako první a druhý prací okruh obsahují vždy desetinásobek až čtyřicetinásobek objemu hodinově získávaného množství kyseliny solné.

1-líst výkresů

