

ЦИРКУЛЯЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ ИЗ ГАЗОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Никандров М.И.

Дзержинский политехнический институт Нижегородского государственного технического университета. г. Дзержинск (606029, г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49) e-mail:mnnd@mail.ru

Изучено влияние концентрации циркулирующего раствора на растворимость хлористого водорода в растворах хлористого аммония. С увеличением доли хлористого аммония с 19 до 39 % растворимость хлористого водорода снижается с 9,3 до 7,7 %. Растворимость хлористого водорода в растворах хлорида аммония значительно превышает растворимость в них аммиака. При ведении абсорбции в несколько ступеней объем циркуляционного раствора уменьшается и кратность циркуляции снижается с 5,7 до 3,9 при двух ступенях и до 3,5 при трех ступенях абсорбции. Поверхность абсорбции возрастает в 2,2 раза, а объем емкостного оборудования уменьшается в 2,4 раза. После нейтрализации абсорбционного раствора аммиаком раствор перед кристаллизацией содержит 37 % хлорида аммония. При двух ступенях абсорбции концентрация раствора возрастает до 41 %, а при трех ступенях до 42,5 % хлорида аммония. Показана целесообразность ведения абсорбции в две ступени. Величина капитальных затрат при этом снижается в 1,25 раза.

Ключевые слова: хлористый водород, растворимость, хлористый аммоний, раствор, циркуляция.

CIRCULATING TECHNOLOGY AMMONIUM CHLORIDE OF RENDER HARMLESS GAS OF WASTE CHLORCARBON ACID PRODUCTION

Nikandrov M. I.

Dzerzhinsky Polytechnic Institute of Nizhegorodsky Technical University, Dzerzhinsk, Russia (606029, Dzerzhinsk, avenue of Gaydar, 49) e-mail: mnnd@mail.ru

The influence of circulating solution concentration on solubility of hydrogen chloride in solution of ammonium chloride was researched. The increase of ammonium chloride concentration at 19 % to 39 % descended solubility of hydrogen chloride at 9,3 % to 7,7 % in combined solution. The solubility of hydrogen chloride in solution of ammonium chloride considerably exceed the solubility of ammonia in it. The absorption by means several stage (up to 4) lead to decrease volume of circulating solution at 5,7 to 3,9 (from 2 several stage) and to 3,5 (from 3 several stage), lead to increase absorption surface in 2,2 and lead to decrease of capacitive equipment volume in 2,4. After neutralization absorptive solution from ammonia it contain 37 % of ammonium chloride. From 2 several stage of absorption the concentration of ammonium chloride increase up 41 % and from 3 several stage of absorption it increase up 42,5 %. It is illustrated necessity to provide of absorption in two stage, because the capital costs was decreased in 1,25.

Keywords: Hydrogen chloride, solubility ammonium chloride, solution, circulation.

Введение. При огневом обезвреживании отходящий газы и отходы производства хлоркарбонатов образуются отходящие печные газы с температурой 300 °С, содержащие 31–36 % об. хлористого водорода и 5–6 % паров воды [2].

Абсорбцией хлористого водорода водой достигается полное выделение его из печных газов с получением 31,5 % соляной кислоты [1,4]. В процессе абсорбции хлористого водорода значительные затраты приходится на отведение тепла абсорбции, а отводимое тепло полностью теряется. При нейтрализации кислоты аммиаком получается раствор с долей хлористого аммония в нем ~40 %. По используемой ранее безретурной схеме твердый хлористый аммоний получают из данного раствора путем удаления воды в сушилке «кипящего слоя» [5].

С учетом возврата растворов с санитарной очистки отходящих печных газов и газов сушки на одну тонну товарного хлористого аммония испаряют до 2.5 тонн воды. Из-за высокой энергоемкости процесса выпарки и больших капитальных затрат себестоимость хлористого аммония по данной схеме весьма высока. В результате производство хлористого аммония из отходящих газов становится неконкурентным даже по сравнению с его получением из синтетической соляной кислоты. В связи с этим практический интерес имеет использование циркуляционной технологии хлористого аммония.

В основе её лежит процесс абсорбции хлористого водорода из печных газов циркулирующим маточным раствором хлорида аммония. При этом в качестве промежуточного продукта получается солянокислый щелок, после нейтрализации которого аммиаком получается концентрированный раствор хлорида аммония. Хлоридаммония выделяется из него политермической кристаллизацией, после чего маточник вновь возвращается на абсорбцию хлористого водорода.

Цель работы. Для восполнения отсутствия в литературе сведений определена растворимость хлористого водорода в совместных растворах с хлористым аммонием, определены составы растворов после ступенчатой абсорбции и нейтрализации солянокислого щелока аммиаком.

Экспериментальная часть

В соответствии с правилом ионной силы растворимость хлористого водорода в растворе хлористого аммония должна уменьшаться. Равновесную растворимость хлористого

водорода в совместном растворе определяли путем насыщения раствора, содержащего 5 % масс HCl и соответствующее количество хлорида аммония, при температуре 80°C пропусканием через него газа, насыщенного хлористым водородом. В качестве газа-носителя использовали азот. Для насыщения азота хлористым водородом его пропускали через испаритель, заполненный 40 % соляной кислотой, нагретой до 80°C .

Насыщение солянокислого раствора проводили до достижения относительно постоянного содержания хлористого водорода в совместном растворе. Долю хлористого водорода в нем определяли титрованием гидроксидом натрия [6].

Результаты и их обсуждения

Результаты опытов приведены на рисунке 1. Опытами установлено, что с увеличением доли хлористого аммония в совместном растворе с 19 до 39 % масс. равновесная растворимость хлористого водорода снижается с 9,3 % до 7,7 %. Растворимость хлористого водорода в циркулирующем маточнике с долей хлористого аммония 25–26 % составляет 8,1 %.

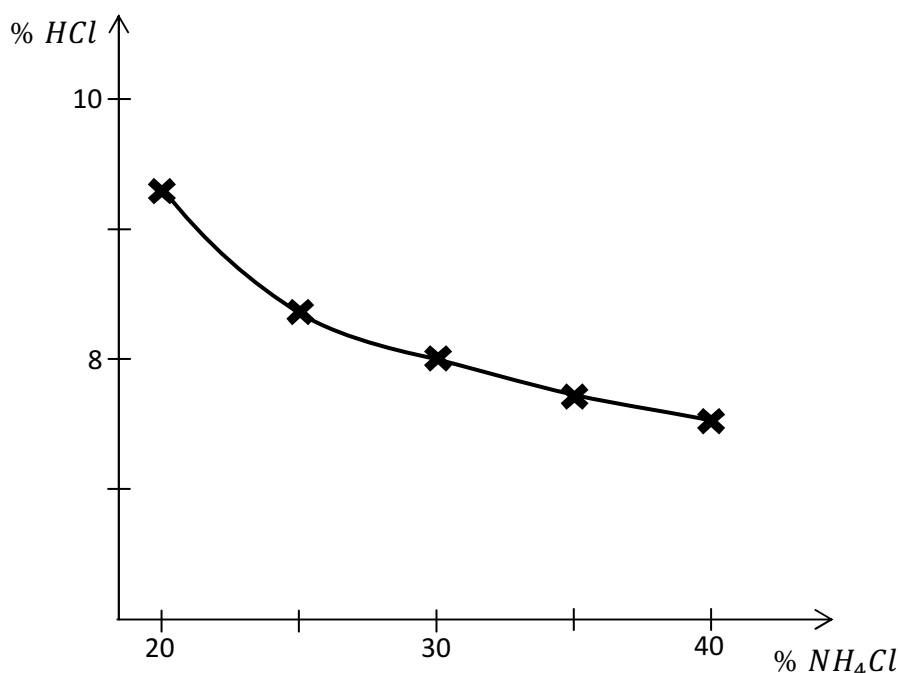


Рис. 2. Равновесная растворимость хлористого водорода в растворах системы $\text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 80°C

Как видно из диаграммы состава системы $\text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, представленной на рис. 2, в процессе абсорбции хлористого водорода раствором хлорида аммония состав раствора меняется по линии MPO на прямой, соединяющей точку состава маточника M с точкой B соотношения долей хлористого водорода и паров воды в печном газе (85 % HCl и 15 % H_2O).

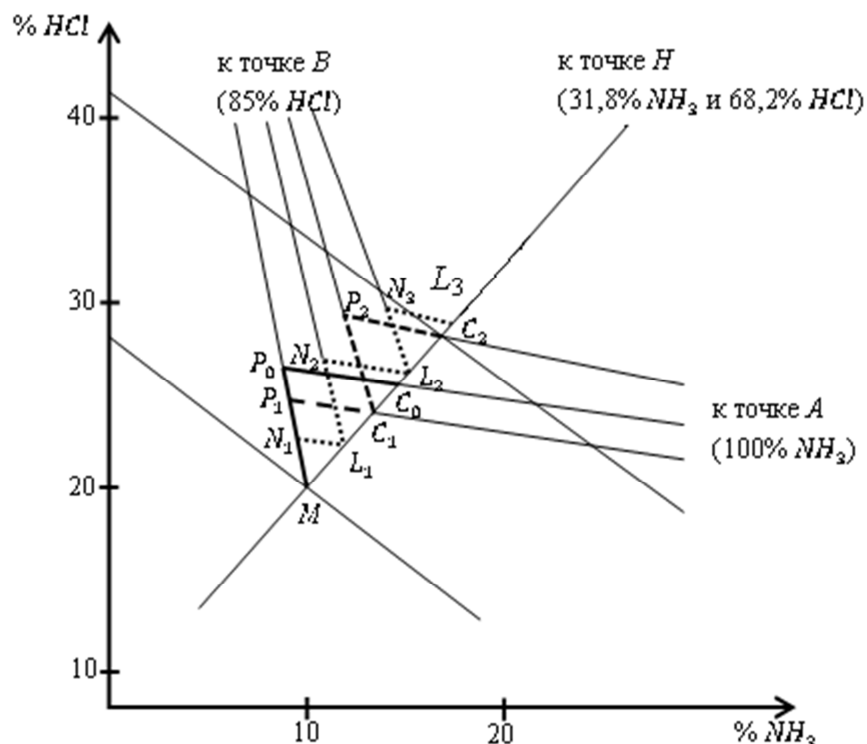


Рис 2. Технологические процессы абсорбции хлористого водорода и нейтрализации щелока на диаграмме состава системы $HCl-NH_3-H_2O$

При нейтрализации полученного соляно-кислого щелока аммиаком состав раствора меняется по линии P_0C_0 на прямой, соединяющей точку состава щелока на выходе из абсорбера P_0 с точкой состава аммиака А. Полученный нейтрализованный раствор содержит ~ 37 % масс хлористого аммония (точка C_0).

Кратность циркуляции (K) при этом равна отношению:

$$K = \frac{100 - C_0}{C_0 - C_m}$$

где C_0 и C_m соответственно массовые доли хлорида аммония в нейтрализованном растворе и в маточнике. При абсорбции хлористого водорода в одну ступень. Кратность циркуляции составляет 5,7.

Поддержание такой кратности циркуляции приводит к необходимости перекачивания больших объёмов растворов и, как следствие этого, к увеличению объёма реактора-нейтрализатора, кристаллизатора хлорида аммония и ёмкостей растворов. В результате возросли и капитальные затраты.

Снижение кратности циркуляции можно достичь организацией ступенчатой абсорбции хлористого водорода из печных газов в две и более ступени с промежуточной нейтрализацией солянокислого щелока после каждой ступени абсорбции.

При абсорбции в две ступени процесс проходит по линиям MP_1C_1 (1 ступень) и $C_1P_2C_2$ (2 ступень), а при абсорбции в 3 стадии соответственно по линиям MN_1L_1 , $L_1N_2L_2$, $L_2N_3L_3$.

С увеличением числа ступеней абсорбции объём циркулирующих растворов уменьшается, и концентрация хлорида аммония в нейтрализованном растворе на входе в кристаллизатор возрастает до 41 % (для двухступенчатого процесса) и до 42,5 % для трёхступенчатого.

Однако с уменьшением кратности циркуляции (соответственно до 3,9 и 3,5) происходит снижение плотности орошения абсорберов и уменьшение коэффициента массопередачи. Для обеспечения требуемой полноты абсорбции хлористого водорода необходимо увеличить поверхность абсорбции.

Как видно из рисунка 3, с увеличением ступеней абсорбции с 1 до 4 величина требуемой поверхности абсорбции возрастает в 2,2 раза (линия 1), а объём емкостного оборудования, включая реакторы, нейтрализаторы и кристаллизаторы, снижается до 0,42 (в 2,4 раза) по сравнению с одноступенчатым процессом (линия 3).

Таким образом, с увеличением числа ступеней процесса уменьшение объёма циркулирующего раствора противоположно влияет на размеры емкостного и абсорбционного оборудования. Сравнение капитальных затрат на оборудование стадий абсорбции и кристаллизации (линия 2) показывает, что для двухступенчатого процесса капитальные затраты минимальны и составляют 80 % по сравнению с одноступенчатым процессом.

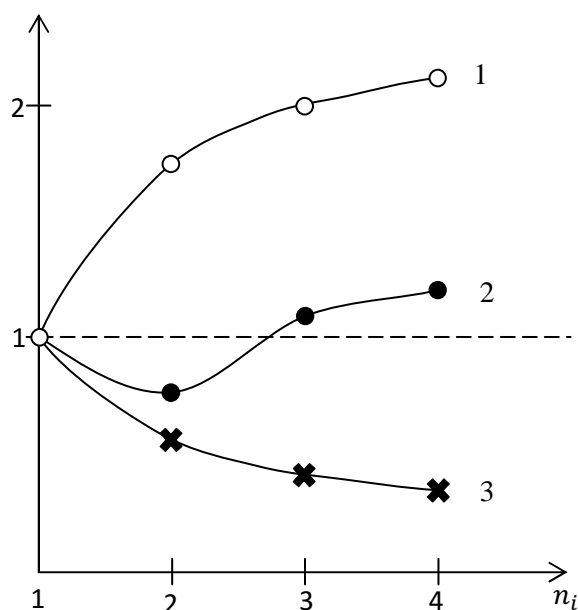


Рис 3. Изменение поверхности абсорберов (1), объёма оборудования (2) и величины капитальных затрат (3) с изменением числа ступеней процесса (n_i)

Заключение

Равновесная растворимость хлористого водорода в совместном растворе с хлористым аммонием с ростом доли соли снижается и для раствора с содержанием 26 % масс хлорида аммония она равна 8,1 %.

При организации процесса в две ступени кратность циркуляции снижается в 1,46 раза, величины капитальных затрат в 1,25 раза.

Список литературы

1. Бернандинер М.Н., Кацнельсон Л.Е., Шурыгин А.П. Способ получения соляной кислоты. Авт. Свидетельство № 545577. 1977. Бюл. № 10.
2. Левинский М.Е., Мазанко А.Ф., Новиков И.Н. Хлористый водород и соляная кислота. – Химия, 1985. – 160 с.
3. Никандров М.И., Никандров И.С. Исследование очистки печных газов обезвреживания отходов промывкой соляной кислотой // Труды НГТУ. – №1.(86), 2011. – С. 253-257.
4. Никитенко В.Н., Светланов Е.Б., Трегер Ю.А. Способ получения соляной кислоты из абгазов производства органических веществ// Авт. Свид. СССР № 538921. 1976. Бюл. № 16.
5. Позин М.Е. Технология минеральных солей. – 4-е изд. – Химия, 1974. – 860 с.

6. Позин М.Е., Копылев Б.А., Тумаркина Н.П., Бельченко Г.В. Практическое руководство по технологии неорганических веществ. – Л.: Химия, 1978. – 324 с.

Рецензенты:

Луконин В.П., д.т.н., профессор, генеральный директор ФГУП «НИИ химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск.

Ширшин К.В., д.х.н., профессор, заместитель директора ФГУП «НИИ химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом» по научной работе, г. Дзержинск.