

Narczyz KROGULEC

Biuro Projektów "Biprowod"
Oddział Zabrze

SPALANIE ODPADÓW /CHLOROWANYCH WĘGLOWODORÓW/ Z ODZYSKIEM CHLOROWODORU

Streszczenie. W niniejszym opracowaniu przedstawiono sposoby niebezpieczeństwa przez spalanie odpadów zawierających chlorowane węglowodory. Odbywa się ono w temperaturze ok. 1000°C w obecności powietrza i wody bądź pary wodnej. Otrzymywany w wyniku procesu spalania chlorowodor można wykorzystać do produkcji kwasu solnego, którego stężenie zależne jest od warunków prowadzenia procesu.

WSTĘP

Dynamiczny rozwój przemysłu chemicznego powoduje wzrost produkcji m.in. chlorowanych węglowodorów, które mają wszechstronne zastosowania zarówno w życiu codziennym, np. polichlorek winylu, jak również jako półprodukt w dalszych fazach technologicznych, np. środki ochrony roślin, lekarstwa.

Zwiększenie ilości produkowanych związków chlorowcowęglowodorowych pociąga za sobą także wzrost ilości odpadów mających w swoim składzie chlor.

Dawniej, gdy ilości tych odpadów były stosunkowo małe, a problem zanieczyszczenia środowiska nie był rozeznany, spalano te odpady w prostej formie bądź zatapiano w morzach. "Proste" spalanie powodowało wydzielanie się gazów spalinowych częściowo nieprzereagowanych, chlorowanych, węglowodorów, sadzy, chlorowodoru i chloru, które zanieczyszczały atmosferę. Aby zmniejszyć emisję szkodliwych dla otoczenia substancji, zabudowano w ostatnich latach urządzenia, które ją zredukowały

Za ich pomocą spala się odpady, które w swoim składzie mają chlorowane węglowodory całkowicie do chlorowodoru, chloru, dwutlenku węgla i pary wodnej. Otrzymany chlorowódor absorbuje się w wodzie otrzymując kwas solny, który w zależności od warunków prowadzenia procesu można otrzymać bardzo czysty i o różnym stężeniu.

PROCES SPALANIA ODPADÓW [1]

Spalać można zarówno odpady stałe, ciekłe i gazowe. Dla procesu spalania ważna jest wartość opałowa odpadu, zależna przede wszystkim od zawartości chloru, tj. im wyższa zawartość chloru, tym wartość opałowa obniża się.

Dla przykładu, przy produkcji monomeru chlorku winylu powstają odpady zawierające 60 - 70 % chloru.

Wartości opałowe mieszczą się w granicach od 8400 kJ/kg do 16800 kJ/kg.

Przy wartości opałowej poniżej 8400 kJ/kg spalanie może się odbywać w obecności dodatkowego paliwa, które dodaje się za pomocą oddzielnego palnika lub też miesza się odpad z olejem opałowym.

Odpady z produkcji chlorowanych węglowodorów składają się z węgla, wodoru, chloru i tlenu oraz ewentualnie śladów związków żelaza, miedzi i glinu. Spala się je w komorze pod ciśnieniem ok. 20 kPa i temperaturze ok. 1250°C przy równoczesnym dodatku powietrza potrzebnego do spalania. Jako produkt spalania powstaje mieszanina gazów pobrajcyjnych zawierających składniki: N_2 , O_2 , CO_2 , HCl , Cl_2 , H_2O .

Węgiel zawarty w strumieniu wadowym spala się za pomocą tlenu zawartego w powietrzu względnie tlenu zawartego w strumieniu wadowym do CO_2 .

Wódor przereagowuje częściowo z tlenem na wodę, a częściowo z chlorem na chlorowódor.

Równowagę pomiędzy wodą, chlorem, chlorowodorem i tlenem można przedstawić następująco:



Stałą równowagi można zapisać:

$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}$$

przy czym:

P_{HCl} - ciśnienie cząstkowe HCl w gazie poreakcyjnym

P_{O_2} - ciśnienie cząstkowe O_2 w gazie poreakcyjnym

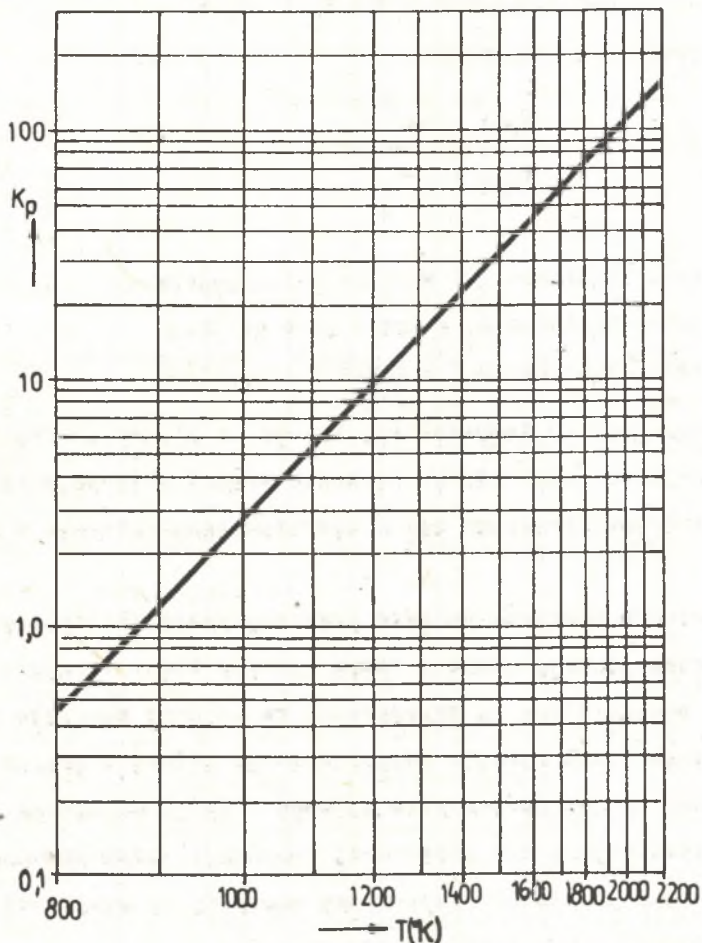
$P_{\text{H}_2\text{O}}$ - ciśnienie cząstkowe H_2O w gazie poreakcyjnym

Reakcja zależna jest od temperatury. Na rys. 1 przedstawiono zależność stałej równowagi od temperatury. Stosunek ilości chłorowodoru do chloru w gazie poreakcyjnym przesunąć się w wysokich temperaturach w kierunku do HCl.

Wysoka temperatura poprawia ponadto przereagowania chlorowanych węglowodorów. Na reakcję mają ponadto wpływ nadmiar tlenu i wodoru. Przy niedostatecznej podaży tlenu do przestrzeni reakcyjnej powstaje sadza, przy dużym nadmiarze tlenu wzrasta udział wolnego chloru w gazach odlotowych.

Nadmiar wody hamuje powstawanie wolnego chloru. Dozowanie wody w ilości ponad ilość wymaganą dla chemicznej równowagi /zapotrzebowanie na wodór/ ma na celu obniżenie temperatury spalania do wysokości wytrzymałości temperaturowej wymurówki komory spalania.

Teoretyczną temperaturę spalania /np. 2000°C / obniża się do praktycznie stosowanej temperatury spalania za pomocą dodanej wody do ok. 1250°C .



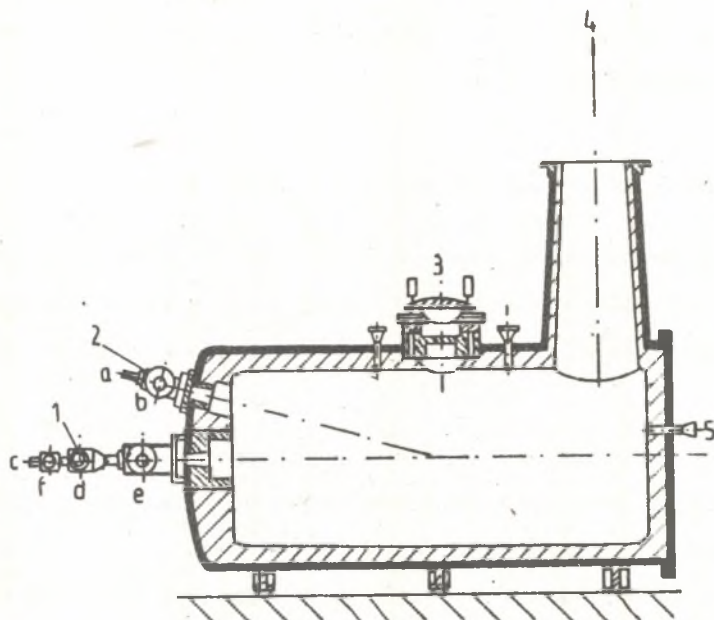
Rys. 1. Stała równowagi $K_p = f / T /$

Fig. 1. Equilibrium constant $K_p = f / T /$

KOMORY SPALANIA [1]

Przy projektowaniu komory należy zwrócić szczególną uwagę na temperaturę i czas przebywania składników reakcji w komorze spalania. Przy założeniu całkowitego spalania chlorowanych węglowodorów, a o taki efekt nam chodzi, występuje zależność: im wyższa temperatura, tym czas przebywania może być krótszy i odwrotnie.

Rozróżnia się głównie dwa typy komór spalania, a mianowicie komory z palnikiem nurnikowym i dużą przestrzenią /rys. 2/.



Rys. 2. Komora do spalania odpadów

1 - palnik odpadów, 2 - palnik gazowy, 3 - kłapa eksplozyjna, 4 - gazy odlotowe, 5 - wziernik, a/ gaz, b/ powietrze, c/ odpady, d/ powietrza sprężona, e/ powietrze, f/ woda.

Fig. 2. Waste incineration chamber

1 - waste burner, 2 - gas burner, 3 - explosion door, 4 - flue gases, 5 - inspection opening, a/ gas, b/ air, c/ waste, d/ compressed air, e/ air, f/ water.

W pierwszym przypadku dąży się do uzyskania wysokich temperatur spalania przy krótkim czasie przebywania gazów reakcyjnych w komorze. W ten sposób przeciwdziała się niezupełnemu spalaniu chlorowanych węglowodorów. Wysokość temperatury spalania ogranicza wytrzymałość materiału komory. Ze względu na utrzymywanie wysokich temperatur w strefie reakcji dozowanie wody względnie pary do komory może odbywać się tylko w małych ilościach, co przeciwdziała celowemu powstawaniu chloru.

Drugi typ komory umożliwia całkowite spalanie chlorowanych węglowodorów przy powstawaniu minimalnych ilości chloru.

Efekt ten uzyskuje się przede wszystkim przez długie czasy przebywania gazów reakcyjnych w strefie spalania jak również większy dostatek wody. Wysokie temperatury panujące w komorze spalania wymuszają wyłożenie jej wykładziną ognoodporną.

ROZKŁAD ODPADOWYCH CHLOROWCOPOCHODNYCH WG FIRMY VHDE [1]

Gorące gazy spalinowe po opuszczeniu komory spalania chłodzone są z temperatury ok. 1000°C do ok. 100°C przez wtrysk kwasu solnego do urządzenia chłodzącego, którym jest rura wyłożona materiałem ognioodpornym.

Ochłodzone gazy spalinowe zawierające chlorowódór przerabia się w zależności od potrzeby na 0,5 - 5 % kwas solny, 28 - 35 % kwas solny oraz gazowy HCl i ok. 20 % kwas solny.

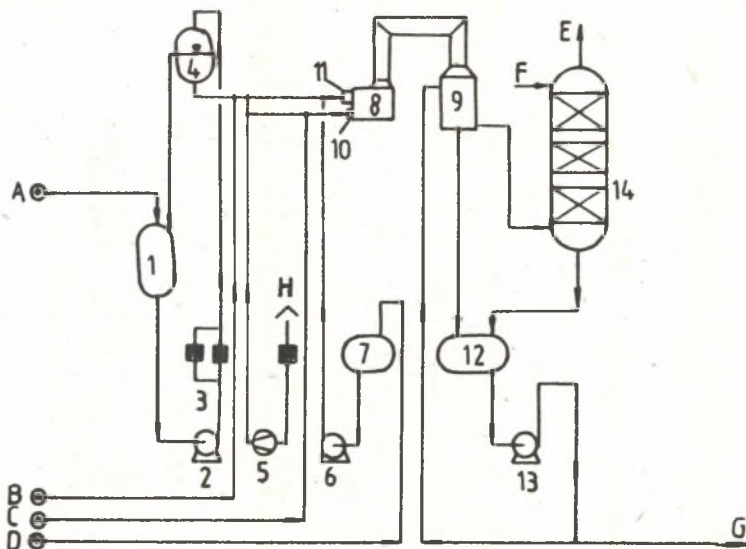
Niżej przedstawiono schematy instalacji do produkcji kwasu solnego o stężeniach jak wyżej /rys. 3,4,5/. Omówienie schematu technologicznego ograniczono do instalacji produkującej 28 - 35 % kwas solny /rys. 4/.

Odpady przeznaczone do spalania magazynowane są w zbiorniku /8/, skąd pompą /10/ poprzez filtr /9/ przetransportowywane są do zbiornika /5/, a następnie podawane do palnika odpadów /4/ i spalane w obecności powietrza w komorze spalania /1/. Dodatkowo do komory spalania doprowadza się wodę pompą /12/ ze zbiornika /15/ oraz sprężone powietrze ze sprężarki /11/.

Rozpalanie pieca odbywa się za pomocą gazu opałowego palnikiem do rozpalania /3/.

Po ochłodzeniu w chłodnicy /2/ gaz doprowadza się do chłodzonego absorbera /7/. Zawarty w gazie HCl zostaje zaabsorbowany.

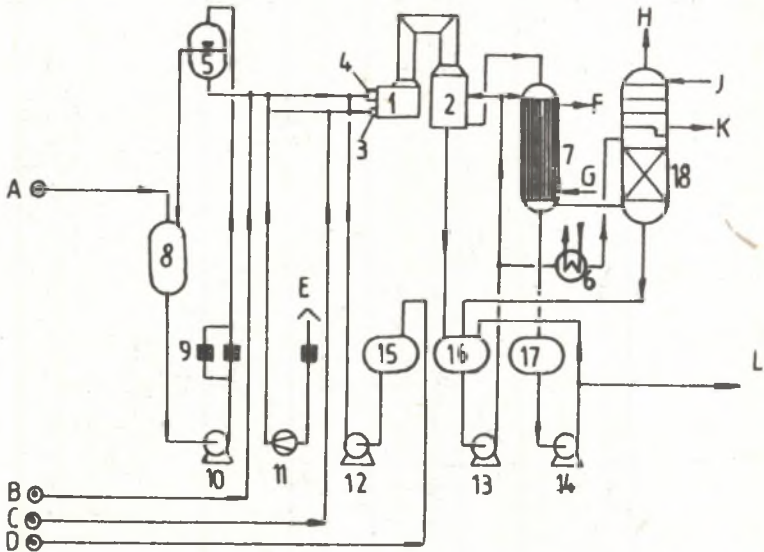
Powstaający kwas solny odprowadza się częściowo do zbiornika kwasu otrzymanego w systemie chłodzenia /16/, a częściowo oddaje jako produkt końcowy.



Rys.3 Spalania odpadów /chlorowanych węglowodorów - otrzymanie 0,5 - 5 % kwasu solnego/
 A - odpady, B - powietrze do rozpylania, C - gaz opałowy do rozpalania, D - woda, E - gazy odlotowa, F - woda, G - kwas solny ok. 0,5 - 5 % HCl, 1 - zbiornik magazynowy odpadów, 2 - pompa odpadów, 3 - filtr odpadów, 4 - zbiornik wyrównawczy, 5 - sprężarka powietrza, 6 - pompa wodna, 7 - zbiornik pośredni wody, 8 - komora spalania, 9 - chłodnica, 10 - palnik rozpalowy, 11 - palnik odpadów, 12 - zbiornik kwasu, 13 - pompa kwasu, 14 - absorber.

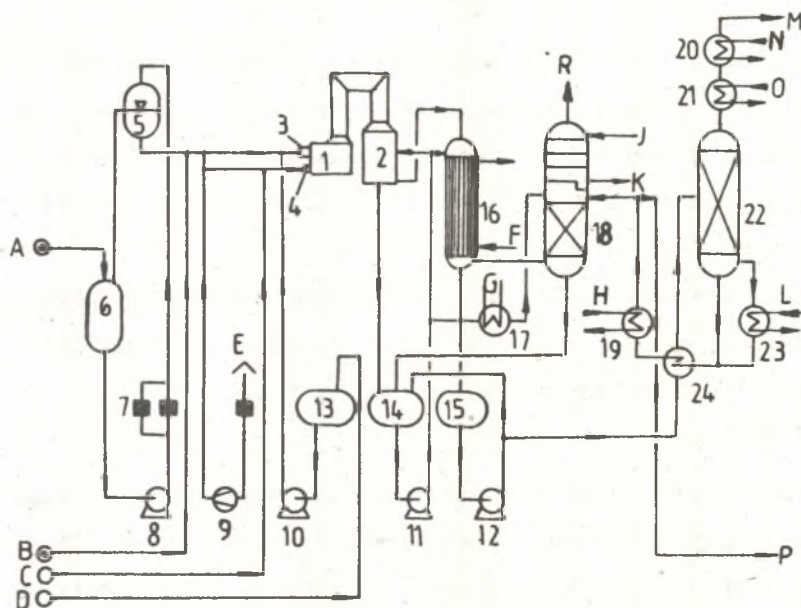
Fig 3. Waste incineration /chlorinated hydrocarbons - production of 0,5 - 5 % hydrochloric acid/
 A - waste, B - spraying air, C - fuel gas for firing up, D - water, E - flue gases, F - water, G - hydrochloric acid - 0,5 - 5 % HCl
 1 - waste storage tank, 2 - waste pump, 3 - waste filter, 4 - equalizing tank, 5 - air compressor, 6 - water pump, 7 - intermediate water tank, 8 - incineration chamber, 9 - cooler, 10 - fireup burner, 11 - waste burner, 12 - acid tank, 13 - acid pump, 14 - absorber

Stężenie kwasu solnego zależy w sposób zasadniczy od warunków chłodzenia wodę. Gaz odchodzący z absorbers uwalnia się w znacznym stopniu /do ok. 500 objętości HCl na milion/ od HCl w wieży myjącej. Skuteczność wymywania można zwiększyć przez przyłączenie dalszych stopni oczyszczenia gazu. Do wyżej wymienionej technologii stosuje się absorber warstewkowy.



Rys. 4 Spalanie odpadów /chlorowanych węglowodorów - otrzymanie 28 - 35 % kwasu solnego/
 A - odpady, B - powietrze do rozpylenia, C - gaz opałowy do rozpylenia, D - woda, E - powietrze, F - woda pochłodnicza, G - woda chłodząca, H - gaz odlotowy, I - woda, K - ścieki, L - kwas solny - 28 - 35 % HCl, 1 - komora spalania, 2 - chłodnica, 3 - palnik do rozpalania, 4 - palnik odpadów, 5 - zbiornik wyrównawczy, 6 - chłodnica kwasu, 7 - absorber, 8 - zbiornik magazynowy odpadów, 9 - filtr odpadów, 10 - pompa odpadów, 11 - sprężarka powietrza, 12 - pompa wody, 13 - pompa kwasu, 14 - pompa kwasu, 15 - zbiornik wody, 16 - zbiornik pośredni kwasu, 17 - zbiornik kwasu, 18 - wieża myjąca

Fig 4. Waste incineration /chlorinated hydrocarbons - production of 28 - 35 % hydrochloric acid/
 A - waste, B - spraying air, C - fuel gas for firing up, D - water, E - air, F - after-cooling water, G - cooling water, H - flue gas, I - water, K - sewage, L - hydrochloric acid 28 - 35 % HCl, 1 - incineration chamber, 2 - cooler, 3 - firing up burner, 4 - wastes burner, 5 - equalizing tank, 6 - acid cooler, 7 - scrubber, 8 - wastes storage tank, 9 - wastes filter, 10 - wastes pumps, 11 - air compressor, 12 - water pump, 13 - acid pump, 14 - acid pump, 15 - water tank, 16 - intermediate acid tank, 17 - acid tank, 18 - scrubbing tower.



Rys. 5 Spalanie odpadów /chlorowanych węglowodorów - otrzymywanie gazowego HCl i 20 %-ego kwasu solnego/
 A - odpady, B - powietrze do rozpylenia, C - gaz opałowy do rozpalenia, D - woda, E - powietrze do spalania, F - woda chłodząca, G - woda chłodząca, H - woda chłodząca, I - woda, K - ścieki, L - para, M - gazowy HCl, N - solanka chłodząca, O - woda chłodząca, P - kwas solny ok. 20 % HCl, R - gazy odlotowe.
 1 - komora spalania, 2 - chłodnica, 3 - palnik odpadów, 4 - palnik do rozpalenia, 5 - zbiornik wyrównawczy, 6 - zbiornik magazynowy odpadów, 7 - filtr odpadów, 8 - pompa odpadów, 9 - sprężarka powietrza, 10 - pompa wody, 11 - pompa kwasu, 12 - pompa kwasu, 13 - zbiornik pośredni wody, 14 - zbiornik kwasu, 15 - zbiornik pośredni kwasu, 16 - absorber, 17 - chłodnica kwasu, 18 - wieża myjąca, 19 - chłodnica kwasu, 20 - chłodnica gazu, 21 - kondensator, 22 - desorber, 23 - odparowacz, 24 - wymiennik ciepła.

Fig 5. Waste incineration /chlorinated hydrocarbons - production of gaseous HCl and 20 % hydrochloric acid/
 A - waste, B - spraying air, C - fuel gas for firing up, D - water, E - combustion air, F - cooling water, G - cooling water, H - cooling water, I - water, K - sewage, L - vapour, M - gaseous HCl, N - cooling brine, O - cooling water, P - hydrochloric acid, 20 % HCl, R - flue gases, 1 - incineration chamber, 2 - cooler, 3 - wastes burner, 4 - firing up burner, 5 - equalizing tank, 6 - wastes storage tank, 7 - wastes filter, 8 - wastes pump, 9 - air compressor, 10 - water pump, 11 - acid pump, 12 - acid pump, 13 - intermediate acid tank, 14 - acid tank, 15 - intermediate acid tank, 16 - absorber, 17 - acid cooler, 18 - scrubbing tower, 19 - acid cooler, 20 - gas cooler, 21 - condenser, 22 - desorber, 23 - vaporizer, 24 - heat exchanger.

ROZKŁAD OPADOWYCH CHLOROWCOPOCHODNYCH WG RHONE-PROGIL [2]

W procesie otrzymywania niektórych chlorowanych związków organicznych powstają pozostałości stałe lub stopowe. Proces firmy Rhone-Progil pozwala na ich całkowity rozkład. W instalacji stosuje się palnik o odpowiedniej konstrukcji /patent Rhone-Progil/, który umożliwia spalanie cieczy trudno mieszalnych i o różnej lepkości.

Gazy spalinowe zawierające śladowe ilości chloru, są schłodzone i dokładnie myte. Otrzymuje się kwas solny czysty o stężeniu 20 % HCl, który można zatężyć do 33 % lub otrzymać gazowy HCl.

Schemat instalacji przedstawiono na rys. 6.

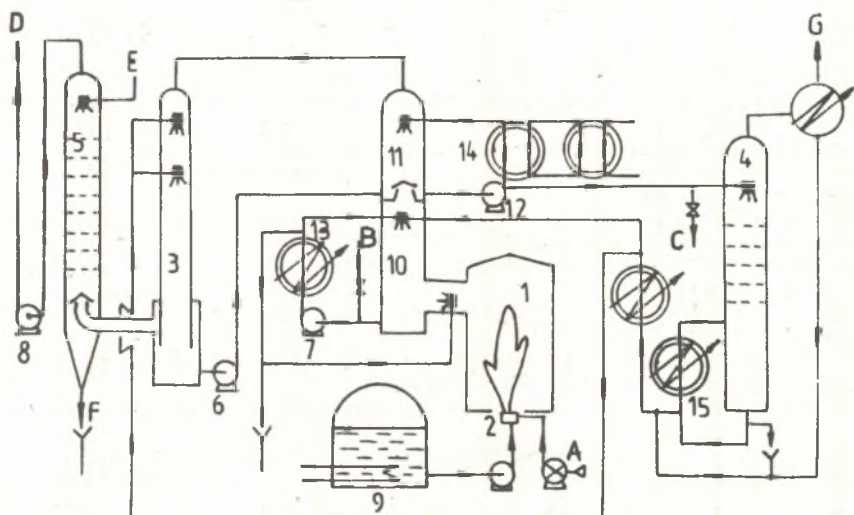
Oprócz wyżej wymienionych metod likwidacji przedmiotowych odpadów na uwagę zasługują dwa patenty, a mianowicie: patent RFN 1.228.232 i brytyjski 1.070.515. W pierwszym stosuje się temperaturę spalania 950 - 1250°C wodę i parę wodną. Otrzymuje się kwas solny o stężeniu 34 %. Wg drugiego opisu patentowego spalanie odbywa się w temperaturze 800 - 1300°C i stosunku $H_2O : Cl_2 \cong 0.5$.

Spalane odpady nie mogą zawierać więcej niż 70 % wagowych chloru.

Otrzymuje się kwas solny o stężeniu 20 % i 35 %.

SPALANIE ODPADÓW NA MORZU [5]

Do innych metod likwidacji odpadowych ciekłych chlorowanych węglowodórów należy spalanie ich na pełnym morzu. Przeprowadza się je w prostych piecach muflowych zainstalowanych na statkach. Powstały podczas spalania chlorowodór kondensuje szybko z parą wodną z powietrza. Przy stosowanej obecnie wielkości pieców średnie godzinowe obciążenie wody morską jest znacznie mniejsze niż zdolność wiązania kwasu w wodzie morskiej, która dzięki jej naturalnej alkaliczności wynosi ok. 80 g/m³, a przyrost stężenia chlorków wynosi mniej niż 0,01 promila.



Rys. 6 Schemat instalacji do apalania chlorowanych pozostałości wg Rhone - Progil

A - sprężone powietrze, B - woda, C - kwas solny 33 %, D - gazy odlotowe, E - wodorotlenek sodu, F - ścieki, G - gazowy HCl, 1 - komora spalania, 2 - palnik, 3 - kolumna odpylająca, 4 - kolumna destylacyjna, 5 - kolumna myjąca, 6 - pompa, 7 - pompa, 8 - wentylator wyciągowy, 9 - zbiornik odpadów, 10 - kolumna myjąca, 11 - kolumna absorpcyjna, 12 - pompa, 13 - wymiennik ciepła, 14 - wymiennik ciepła, 15 - wymiennik ciepła.

Fig 6. Flowsheet of chlorinated residues incineration plant, by Rhone - Progil

A - compressed air, B - water, C - hydrochloric acid 33 %
 D - flue gases, E - sodium hydroxide, F - sewage, G - gaseous HCl
 1 - incineration chamber, 2 - burner, 3 - dedusting tower,
 4 - distillation column, 5 - scrubbing column, 6 - pump,
 7 - exhaust fan, 9 - wastes tank, 10 - scrubbing column,
 11 - absorption column, 12 - pump, 13 - heat exchanger, 14 heat exchanger, 15 - heat exchanger.

Koszty spalania gwałtownie spadają, są kilkakrotnie niższe niż w warunkach lądowych. Próby spalania na pełnym morzu przeprowadzono m.in. na dwóch statkach: holenderskim "Vulcanus" i zachodnoniemieckim "Matthias II". W czasie jednego rejsu pierwszy z nich spalił 3500 m³, drugi 1100 m³ odpadów.

LITERATURA

1. Die Verbrennung von Ruckständen /chlorierte Kohlenwasserstoffe/
aus Chemanlagen mit Chlorwasserstoff - Rückgewinnung.
Materiały firmy VWDE.
2. Inform. Chim. 124, 175 /1973/.
3. Pat. RFN 1.228.232.
4. Pat. bryt. 1.070.515.
5. Góbelny M. Przem. Chem. 1976, 55, 233.

Wpłynęło do Redakcji: październik 1986 r.

Recenzent

Doc.dr hab.inż. Jan Składzień

WASTE INCINERATION OF CHLORINATED HYDROCARBONS WITH RECOVERY OF HYDROGEN
CHLORIDE

S u m m a r y

The paper presents ways of wastes incinerating including chlorinated hydrocarbons, in which chlorine contents may be up to 60-70 % as well in solid and liquid as in gaseous waste. Incineration takes place in temperature of about 1000°C in presence of air and water or water vapour.

The exceeding amount of water stops producing free chlorine and decreases the incineration temperature to the level of thermal strength of the furnace.

Wastes may be incinerated in chambers having a submerged - flame burner and a great volume. In the first type of chamber, high temperature with short periods of residence of gases in the chamber are obtained. The second type of chamber ensures long periods of residence of reaction gases in the combustion zone. In both cases similar results are obtained.

In the paper the results of halogen derivatives decomposition are

referred in relation to the methods used by UNDE, Phone-Progil and incinerating at sea.

The two first methods use hydrogen chloride produced during incineration. Hot flue gases after leaving the combustion chamber are cooled down to about 100°C and converted to the 0,5 - 5 % hydrochloric acid, 28 - 35% hydrochloric acid, and gaseous HCl and about 20 % hydrochloric acid. The second one give pure hydrochloric acid at about 20 % concentration of HCl, which may be concentrated up to 33 % or to gaseous HCl. The methods described are illustrated by flowsheets. Incinerating of waste at the sea has ensure the degradation of waste liquid chlorinated hydrocarbons without utilization of hydrogen chloride present in the gases with low costs.

СЖИГАНИЕ ОТХОДОВ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ/ С ПОЛУЧЕНИЕМ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Резюме

В данном реферате приведены способы разрушения путём сгорания отходов, содержащих хлорированные углеводороды, в которых хлора может быть 60 - 70 %.

Сгорание происходит при температуре около 1000°C в присутствии воздуха и воды или водного пара.

В статье рассматривается распад галогенно-производных отходов, опираясь на методы, применяемые в зарубежных фирмах, а также сжигание их в море. Приведённые методы иллюстрируют технологические схемы. Сжигая отходы в море, ликвидируются также хлорированные углеводороды без использования хлористого водорода, содержащегося в отработанных газах при сравнительно низкой стоимости.