



C (45)

(51) Kvikl/Int Cl<sup>4</sup> C 01 B 11/02

## SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentihakemus - Patentansökning	861237
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	24.03.86
(24)	Alkupäivä - Giltighetsdag	24.03.86
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	02.10.86
(44)	Nähtävaksipanon ja kuuljulkaisun pvm - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.89
(86)	Kv hakemus - Int ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	01.04.85

Ruotsi-Sverige(SE) 8501615-2 Toteennäytetty-  
Styrkt

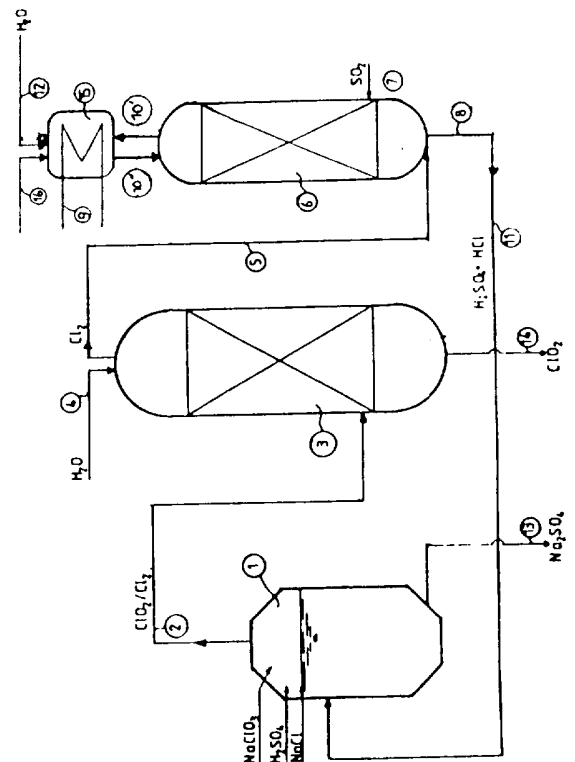
- (71) Eka Nobel AB, Surte, Ruotsi-Sverige(SE)  
(72) Maria Gertrud Norell, Sundsvall, Johan Carl Wanngård, Sundsvall,  
Ruotsi-Sverige(SE)  
(74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab  
(54) Menetelmä klooridioksidin valmistamiseksi - Förfarande för framställning  
av klordioxid

### (57) Tiivistelmä

Menetelmä klooridioksidin ja kloorin valmistamiseksi antamalla natriumklooraatin reagoida kloridi-ioniin ja rikkihapon kanssa, jolloin kloori-ionit osaksi saadaan suolahaposta. Menetelmässä sivutuotteena saadun kloorin annetaan reagoida rikkidioksidin kanssa lauhduttimella varustetussa reaktorissa. Reaktiolämpö poistetaan pitämällä reaktori reaktioväliaineen kiehumispisteessä tai sen yläpuolella, ja höyryt kondensoidaan lauhduttimessa ja tuodaan takaisin reaktoriin. Saatu rikkihappoa ja suolahappoa sisältävä seoshappo palautetaan klooridioksidireaktoriin.

### (57) Sammandrag

Ett förfarande för framställning av klordioxid och klor genom omsättning av natriumklorat med kloridjoner och svavelsyra varvid kloridjonerna delvis erhålls från klorväte. I förfarandet såsom sidoprodukt erhållen klor omsätts med svaveldioxid i en reaktor försedd med en återloppskylare. Reaktionsvärmen avlägsnas genom att hålla reaktorn vid eller ovan reaktionsmediets kokpunkt och ångorna kondenseras i återloppskylaren och återinförs i reaktorn. Den erhållna blandsyran innehållande svavelsyra och klorväte återinförs i klordioxidreaktorn.

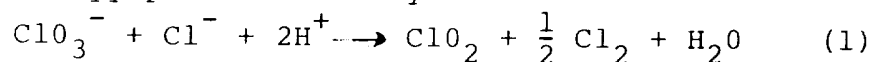


Menetelmä klooridioksidin valmistamiseksi  
Förfarande för framställning av klordioxid

Tämä keksintö koskee menetelmää klooridioksidin valmistamiseksi kloraatin, kloridin ja mineraalihapon reaktiolla. Tarkemmin sanottuna keksintö liittyy sellaisen seosmineraalihapon valmistukseen, jota prosessissa on tarkoitus käyttää.

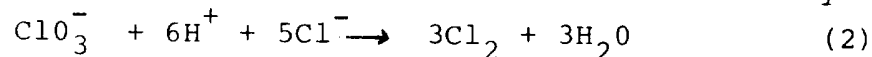
Vesiliuoksena käytetty klooridioksidi on kaupallisesti huomattavan kysytty ja tärkeä, pääasiassa puumassan valkaisuun, mutta myös vedenpuhdistukseen, rasvan valkaisuun, fenolien poistoon teollisuusjätteistä, jne. Sentähden on toivottavaa kehittää menetelmiä, joilla klooridioksidia voidaan tehokkaasti tuottaa.

Tällaisiin menetelmiin liittyvä pääasiallinen kemiallinen reaktio näkyy pääkohdittain yhtälöstä:



Kloraatti-ionit saadaan alkalimetallikloraatista, suositeltavasti natriumkloraatista, kloridi-ionit alkalimetallikloridista, suoriteltavasti natriumkloridista, tai kloorivedystä, ja vetyionit mineraalihapoista, tavallisesti rikkihaposta ja/tai suolahaposta.

Tällöin esiintyy myös sivu reaktioita, jotka pienentävät klooridioksidin muodostumisen hyötysuhdetta kloraatti-ioneista, jolloin pääasiallista reaktiota edustaa yhtälö:



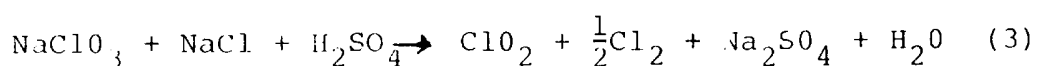
Kaupallisten menetelmien, kuten SVP-prosessin (SVP on KemaNordille, Ruotsi, kuuluva rekisteröity tavaramerkki), hyötysuhteet ovat tavallisesti yli 90% ja suositeltavas-

ti yli 95%, mikä tarkoittaa, että kilpailevat reaktiot, joita yhtälö (2) edustaa, ovat huomattavassa määrin estyneet.

Menetelmiä klooridioksidin valmistamiseksi on esitetty esim. US patenteissa 3 563 702 ja 3 864 456, jotka siten otetaan tähän viitteinä mukaan, niihin kuulussa alkali-metallikloraatin, alkalimetallikloridin ja mineraalihapon liuosten jatkuva syöttäminen yksiastiaiseen reaktio-haihdutin kiteyttimeen osuuksina, jotka ovat riittäviä klooridioksidin ja kloorin muodostamiseksi, jolloin lämpötila on noin 50 - noin 100 celsiusastetta ja happamuus noin 2 - noin 12 normaalin, ilman katalysaattoria tai sitä käyttäen, veden poistaminen tyhjöhaihdutuksella noin 100-400 elohopeamillimetrin absoluuttisessa paineessa, samalla poistamalla klooridicksiidi ja kloori, mineraalihapon suolan kiteyttämisen reaktorin sisällä ja kiteiden poistaminen astiasta.

Niissä reaktiosysteemeissä, joissa hapon normalisuus pidetään noin 2:n ja 4,8:n välillä, reaktio voidaan suorittaa käyttäen vain suhteellisen pientä määrää katalysaattoria, joka on esim. valittu ryhmästä, joka käsittää vanaadiilipentoksidin, hopeaionit, mangaani-ionit, dikromaatti-ionit ja arseeni-ionit.

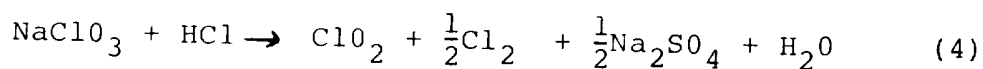
Koska reaktio tapahtuu reaktorin sisällä valmistettaessa klooridioksidia natriumkloraatista ja natriumkloridista, kun mineraalihapporeaktanttina käytetään rikkihappoa, kiteytyy natriumsulfaattikiteitä, ja ne poistetaan lietteen muodossa. Pääreaktiota esittää yhtälö



Natriumsulfaatti on arvokas sivutuote, jota voidaan käyttää kraft-massan valmistuksessa. Sitä käytetään kemiallisessa talteenottosysteemissä korvaamaan rikki- ja natriumhäviöitä.

Joissakin tapauksissa natriumsulfaattitarve on kuitenkin hyvin pieni tai sitä ei tarvita lainkaan. Tietyissä kraftvalmistusmenetelmissä natriumsulfaattitarve voi olla pieni tai se voi vaihdella. Samalla kun pienentyneiden natriumsulfaattimäärien tarve voi vaihdella, klooridioksidin tarve pysyy samana tai jopa kasvaa.

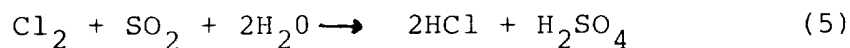
Natriumsulfaattimäärien vähentämiseksi US-patentissa 3 933 987 on ehdotettu osa natriumkloridista korvattavaksi suolahapolla pelkistävän aineen lähteenä. Tässä suolahapolla on kaksitahoinen tehtävä pelkistävänä aineena sekä mineraalihanon osana. Käyttämällä rikkihapon ja suolahapon yhdistelmää voidaan saostuneen natriumsulfaatin määrää tehokkaasti säätää ja vähentää. Kun käytetään yhtä moolia suolahappoa ja puolta moolia rikkihappoa, saostuvan natriumsulfaatin määrä vähenee 50%:lla verrattuna tapaan, jossa kaikki kloridi-ionit lisätään natriumkloridina, kuten voidaan nähdä vertaamalla yhtälöä (3) seuraavaan yhtälöön



Klooridioksidin valmistuksen pääreaktiot tuottavat aina myös puoli moolia klooria moolia kohti, klooridioksidia, vrt. yhtälöt (1), (3) ja (4). Myös yhtälön (2) mukaisessa sivureaktiossa muodostuu pieni lisämäärä klooria. Tätä kloorituotetta on aikaisemmin käytetty sellaisenaan paperitehtaissa valkaisuaineena vesiliuoksena, tai sen on annettu reagoida natriumhydroksidin kanssa natrium-

hypokloriitin muodotamiseksi ja käytetty valkaisuaineena. Nykyisenä suuntauksena on yhä laajeneva klooridioksidivalkaisu, ja siten kloorin ja hypokloriitin tarve valkaisuaineina vähenee. Toinen epäkohta sivutuotekloorilla on se, että klooriliuoksen konsentraatio on hyvin pieni, normaalisti 1-5 g/l. Suuresta vesimäärästä johtuen modernit valkaisuajärjestelmät eivät voi käyttää kloorausvaiheessa sivutuoteklooria. Tämä tarkoittaa, että useat massatehtaat pitävät klooria sivutuotteena vähäarvoisena.

Klooridioksidiprosessin saamiseksi edullisemmaksi on ehdotettu, että laitoksesta lähtevää kloorimäärää voidaan vähentää antamalla sivutuotekloorin reagoida rikkioksidin kanssa ja valmistamalla rikkihapon ja suolahapon seos seuraavan yhtälön mukaan



Valmistettu seoshappo voidaan sitten käyttää suoraan happosyöttönä klooridioksidireaktoriin, joka toimii osittaisessa suolahappotilassa yhtälön (4) mukaan.

Tällaisia menetelmiä on aikaisemmin kuvattu US-patentissa 3 347 628 ja ruotsalaisessa julkisessa patenttihakemuksessa 81 03892. US-patentissa 4 086 329 kuvataan tasapainotettua menetelmää, jossa tuotetaan juuri riittävästi rikkihappoa yhtälön (5) mukaan, jotta saataisiin tarkka sulfaatti-ioni-tarve yhdistettäväksi natriumioneihin, jotka tuodaan klooridioksidireaktiosysteemiin natriumkloraaatin kanssa.

Myös US-patentissa 4 393 036 käsitellään rikkidioksidin ja klooridioksidin reaktioprosessissa saadun kloorin reaktiota. Siinä reaktio suoritetaan vesiväliaiainessa

alle veden kiehumispisteen olevassa lämpötilassa. Tämän suorittamiseksi reaktio suoritetaan jäähdytetyssä kalvotornissa, jossa on yhtenäiset jäähdytystiet, tai täytetyssä tornissa, jolloin olennainen osa tuotetusta seoshaposta uudelleenkierrätetään ulkoisen lämmönvaihtimen läpi. Tämä patentti osoittaa ne vaikeudet, joita esiintyy säädettäessä kloorin ja rikkidioksidin eksotermistä reaktiota.

Valmistettaessa seoshappoa kloorista ja rikkidioksidista niiden reaktiolla veden kanssa on otettava huomioon kaksi päätekijää: i) prosessi on voimakkaasti eksoterminen  $\Delta H$  reaktion ollessa noin 80 kcal/mol, ja tarvitsee senvuoksi tehokkaan jäähdytyksen. ii) kaasumaiset reaktantit on siirrettävä nestefaasiin ja siinä annettava reagoida keskenään ja veden kanssa, jolloin tarvitaan tehokas ainesiiirto hyväksyttävien saantojen saamiseksi.

US-patentissa 4 393 036 on toteutettu laaja jäähdytys joko ulkoisella tai sisäisellä jäähdytyksellä jäähdytysaineen kanssa. Tässä tarvitaan joko uudelleenkierrätystä lämmönvaihtimen läpi ulkoista pumppua käyttäen tai monimutkaista laitteistoa sisäisine jäähdytyskanavaputkitoineen, jonka kautta jäähdytysaine kierrätetään. Jälkimmäisessä tapauksessa on olemassa vuotoaara korrosiivisesta seoshaposta johtuen, ja vuoto voi johtaa jäähdytysveden pilaantumiseen.

Tämän keksinnön mukaisesti saadaan klooridioksidin tuotannossa käytettäväksi tarkoitettua seoshappoa antamalla klooridioksidiprosessista saadun sivutuotekloorin reagoida rikkidioksidin kanssa reaktorissa, joka on varustettu lauhduttimella. Reaktiossa muodostuneen lämmön

poisto aikaansaadaan synnyttämällä endoterminen prosessi reaktoriliuokseen samassa astiassa kuin missä pääosa reaktiosta tapahtuu. Synnytetty endoterminen prosessi on veden haihduttaminen kiehuttamalla reaktioseosta, mikä tarvitsee energiaa haihtumislämmön muodossa. Näin saadaan haihdutusjäähdytys, jota voidaan helposti kontrolloida reaktorin painesäädön avulla siten, että vapautuneen lämmön ja jäähdytyksen välille saadaan tasapaino.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä on kuvattu oheisissa patenttivaatimuksissa.

Vesihöyryä muodostuu jatkuvasti lisääntyvänä määränä mentäessä reaktorissa ylöspäin samaan aikaan kun kaasumaisia reaktantteja kulutetaan. Tämä johtaa reaktorin kaasukuorman tasoittumiseen verrattuna menetelmään, jossa ei tapahdu minkäänlaista kiehumista, ja siten tehokkaampaan ainesirtoon, jolloin siirtoyksiköt saadaan korkeudeltaan pienemmiksi.

Kiehumisprosessissa vapautunut vesihöyry lauhdutetaan ja mahdollisesti jäähdytetään reaktorin päällä olevassa lauhduttimessa. Jotta prosessiin saataisiin hyvä vesitasapaino osa tai kaikki tästä lauhdutetusta vedestä syötetään reaktorin päälle. Käytännössä on suotavaa uudelleenkierrättää 50-100 % kondensoidusta vedestä, suositeltavasti 80-100 %. Tarvittava tuorevesi lisätään lauhduttimen päälle. Lauhdutin on siten suunniteltu, että se voi absoiboida ja reagoida mahdollisen reagoimattoman jäännöskloorin, rikkidioksidin ja kloorivedyn kanssa, ja siten sillä on myös kaasunpoistolaitteen tehtävä. Johtuen vesihöyryn kondensoitumisesta lauhduttimessa sen neste-kuorma kasvaa, ja siten reagoimattomien kaasujen ja kloorivedyn absorption höytysuhde kasvaa.

Lisätään kylmää vettä, mikä on erityisen edullista, koska kloorin, suolahapon ja rikkidioksidin kaasu-nestetasapaino on vahvasti lämpötilariippuva, ja vastaavat tasapainovakiot

$$K_{\text{Cl}_2} = \frac{\bar{C}_{\text{Cl}_2}(\text{g})}{\bar{C}_{\text{Cl}_2}(\text{aq})}$$

$$K_{\text{HCl}} = \frac{\bar{C}_{\text{HCl}}(\text{g})}{\bar{C}_{\text{HCl}}(\text{aq})}$$

$$K_{\text{SO}_2} = \frac{\bar{C}_{\text{SO}_2}(\text{g})}{\bar{C}_{\text{SO}_2}(\text{aq})}$$

pienenevät lämpötilan laskiessa.

Tasapainovakiot riippuvat myös monimutkaisella tavalla vesifaasin happamuudesta ja ioniväkevyydestä. Koska kloorin ja rikkidioksidin tasapainovakiot pienevät suolahapon väkevyyden kasvaessa normaalisti tuotetun seoshapon konsentraatioalueella, mutta kasvavat rikkihapon väkevyyden kasvaessa, ja suolahapon tasapainovakio kasvaa happamuuden mukana, on havaittu edulliseksi pitää happamuus pienenä lisäämällä vettä jäännöstornin yläosaan. Normaalisti kaikki tuorevesi lisätään lauhduttimeen, vaikkakin pieniä määriä tarvittavasta, aina 15 %:iin asti, voidaan lisätä reaktoriin. Lisätyn vesimäärän tulisi vastata reaktiossa kulutettua, seoshapon mukana poistettua ja höyrynä poistettua määrää.

Reaktiolämpö poistetaan haihduttamalla 0,15 - 0,35 paino-osaa vettä, suositeltavasti 0,18 - 0,30 paino-osaa, laskettuna valmistetusta seoshaposta.

Menetelmä tarjoaa myös erinomaisen mahdollisuuden korkearvoisen energian talteenottoon lauhduttimesta höyryn tai kuuman veden muodossa. Tämä on erityisen arvokasta,



koska klooridioksidin valmistusprosessi kuluttaa suuren määrän höyryä. Siten on edullista käyttää, joko suoraan tai epäsuorasti lämpörummun avulla, seoshapon tuotantovaiheen energia klooridioksidin muodostusreaktorissa. Eräs tapa tämän suorittamiseksi on esikuumentaa klooridioksidireaktorin kemikaalisyötöt käyttämällä näitä syöttöjä vesihöyryn kondensoimiseen reaktorin jäännöskaasulaitteessa.

Myös klooridioksidireaktorin höyryntarve pienenee, koska valmistetun seoshapon lämpötila on korkeampi ja vesipitoisuus pienempi aikaisempiin prosesseihin verrattuna.

Vaikka seoshapon valmistusreaktorissa tapahtuu kiehuminen, on selvää, että pitkin reaktorin korkeutta esiintyy sekä neste- että kaasufaaseja, jotka kulkevat vastavirtaan, niin että kaasufaasi siirtyy ylöspäin reaktorin läpi ja nestefaasi alaspäin.

Kiehumislämpötila vaihtelee seoshapon väkevyyden mukaan. Vallitsevassa paineessa 12 N seoshapon, joka sisältää 17,5 % suolahappoa ja 23,5 % rikkihappoa, kiehumispiste on 108 - 109°C. Reaktio suoritetaan tavallisesti vallitsevassa paineessa, mutta myös ilmanpaineeseen nähden kohtuullisia yli- tai alipaineita voidaan käyttää.

Tämän keksinnön suositellun suoritusmuodon mukaisesti klooridioksidireaktorissa käytettäväksi tarkoitettu rikkihapon ja suolahapon seos valmistetaan antamalla kloorin, mukaanlukien ainakin sen kloorin joka on saatu klooridioksidin absorptiovaiheesta, ja rikkidioksidin reagoida ainakin kahdessa reaktiovyöhykkeessä. Primääriseen reaktiovyöhykkeen pohjalle tuodaan seoshapon valmistukseen tarvittava kokonaisrikkidioksidimäärä rikki- ja suolahapon

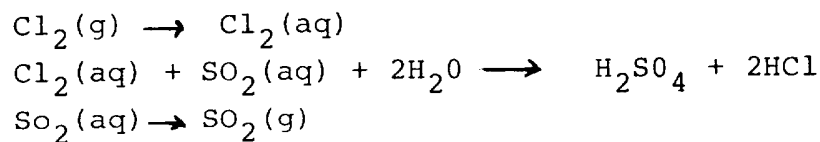
vesiseokseen, joka sisältää liuennutta klooria ja kaasumaista klooria. Primäärissä reaktiovyöhykkeessä muodostunut seoshappo sisältää liuenneita määriä rikkidioksidia ja se johdetaan sekundääriseen reaktiovyöhykkeeseen.

Kloori tuodaan sekundäärisen reaktiovyöhykkeen alaosaan, ja suositeltavasti tämän vyöhykkeen pohjalle. Tuotu määrä voi olla klooridioksidireaktoriin tarkoitettu seoshapon valmistuksessa käytettävä kokonaiskloorimäärä, tai se voi olla osa tästä määrästä, jolloin loppuosa tuodaan primääriseen reaktiovyöhykkeeseen. Määrän tulisi olla riittävän suuri, jotta sekundäärisestä reaktiovyöhykkeestä poistuisi kaasumainen kloorifaasi. Syntynyt seoshappo poistetaan sekundäärisen reaktiovyöhykkeen alaosasta, ja suositeltavasti sen pohjalta. Ainakin osa seoshaposta tuodaan klooridioksidireaktoriin.

Tätä menetelmää käyttämällä seoshapon jäännösrikkidioksidin määrää voidaan tehokkaasti säätää ja vähentää minimiin.

Rikkidioksidi on pelkistysaine, joka voi toimia yhdessä kloridi-ionin kanssa pelkistysaineena reaktiossa ja siten johtaa reaktion epätasapainoon ja hyötysuhteen laskuun. On myös havaittu, että klooridioksidireaktoriin johdettuun seoshappoon liuenneella rikkidioksidilla saattaa olla vahingollinen vaikutus prosessissa saostuvien natriumsulfaattikiteiden morfologiaan. Tämä johtuu rikkidioksidin pelkistävästä vaikutuksesta dikromaatti-ioneihin. Dikromaatti-ioneita voi olla läsnä kloraattikennosta tulevassa kennonesteessä, jota käytetään natriumkloraattisyöttölähteenä reaktoriin. Nämä dikromaatti-ionit pelkistyvät trivalenttiseksi kromiksi, joka aiheuttaa natriumsulfaatin kiteytymisen hyvin hienoina kiteinä, jotka saattavat olla vaikeasti erotettavissa reaktioväliaineesta.

Sekundääriseen reaktiovyöhykkeeseen tuotu kloori liuennee nopeasti seoshappoon ja reaktio tapahtuu vesifaasissa. On myös havaittu, että sekundääriseen reaktiovyöhykkeeseen tuodulla kloorilla on toinenkin edullinen vaikutus primäärisestä reaktiovyöhykkeestä tulevan seoshapon rikkidioksidipitoisuuteen. Kaasumainen kloori ja sen sisältämä ilma aikaansaa liunneen rikkidioksidin fysikokemiallisen desorptoitumisen seoshaposta. Sekundäärisen reaktiovyöhykkeen reaktioita voidaan siten esittää seuraavilla yhtälöillä:



Jotta varmistettaisiin kaiken jäännösrikkidioksidin poistaminen seoshaposta on klooria tarpeellista syöttää sekundääriseen reaktiovyöhykkeeseen sellaisena määränä, että sekundäärisestä reaktiovyöhykkeestä lähtee kaasumaista klooria.

Vaikka neste- ja kaasufaasit tuodaan kosketukseen vastavirtaan sekä primäärissä että sekundäärissä reaktiovyöhykkeessä, kloorin ja rikkidioksidin nettosiirtymä on samansuuntainen kaasufaasista nestefaasiin primäärissä reaktiovyöhykkeessä ja vastavirtainen sekundäärissä reaktiovyöhykkeessä, jossa kloori siirtyy höyryfaasista nestefaasiin ja rikkidioksidi siirtyy nestefaasista höyryfaasiin.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaisesti primäärinen reaktiovyöhyke ja sekundäärinen reaktiovyöhyke sisältyvät yhteen astiaan. Seoshappo virtaa alaspäin astiassa ja poistetaan astian pohjalta. Ainakin osa kloorista tuo-

daan astian pohjalle tai alimpaan osaan. Klooria lisätään sellaisena määränä, että se lähtee sekundäärisestä reaktiovyöhykkeestä kaasufaasissa ja suositeltavasti muodostaa jatkuvan faasin sekundääriseen reaktiovyöhykkeeseen.

Sekundäärisen reaktiovyöhykkeen minimikorkeuden (4) määrää siirtymäyksikköjen (N) määrä ja kunkin siirtymäyksikön korkeus, joka tarvitaan sen kloorimäärän reaktioon, joka stökiometrisesti vastaa haluttua sen jäännösrikkidioksidin vähenemistä, joka ei ole desorptoitunut seoshaposta. Tämä voidaan laskea tunnetulla tavalla ja riippuu reaktioastian tyypistä, kaasuvirtauksista ja seoshapon virtausmäärästä ja väkevyydestä sekä seoshapon lämpötilasta.

Yksiastiaisessa reaktorissa rikkidioksidin syöttökohta sijaitsee välittömästi sekundäärisen reaktiovyöhykkeen yläpuolella. Jos lisäklooria lisätään primääriseen reaktiovyöhykkeeseen, on sopivaa lisätä se tässä. Rikkidioksidi tuodaan siten primäärisen reaktiovyöhykkeen pohjalle, ja rikkidioksidi ja ainakin sekundäärisestä reaktiovyöhykkeestä tuleva kloori liukenevat seoshapon vesifaasiin, jossa reaktio suolahapoksi ja rikkihapoksi tapahtuu, siten lisäten seoshapon väkevyyttä. Primäärisen reaktiovyöhykkeen korkeus määrätään samalla tavalla kuin sekundäärisen reaktiovyöhykkeenkin, reaktorityypistä, kaasuvirtauksista ja virtausmäärästä, seoshapon lämpötilasta ja väkevyydestä riippuen.

Valmistetun seoshapon väkevyyden määrää lisätyn veden, kloorin ja rikkidioksidin virtausmäärien suhde sekä poistohäviöt. Koska seoshappo on tarkoitus tuoda uudelleen klooridioksidireaktoriin, jossa reaktioväliaineesta

haihdutetaan vettä vakiotilavuuden säilyttämiseksi reaktorissa, on vältettävä liian heikkoa happoliuosta. Sopiva happonormaalisuus rikki- ja -suolahapolle on välillä 6-14 ja suositeltavasti 7-12.

Normaalisti keksinnön mukaisesti valmistetun seoshapon määrä vastaa määrää, joka saadaan antamalla klooridioksidiprosessin sen sivutuotekloorin reagoida, joka on saatu klooridioksidin absorptiovaiheesta. Seoshapon tuotantoprosessiin on kuitenkin myös mahdollista lisätä lisäklooria. Suositeltavasti mahdollinen lisäkloori lisätään klooridioksidin absorptiovaiheesta tulevaan kloorivirtaan.

Klooridioksidin absorptiovaiheesta tuleva kloori voi sisältää ilmaa tai inerttejä kaasuja klooridioksidi-reaktiosta, kuten typpiä, joka myös voidaan tuoda astiaan. Tämä inerttien kaasujen virtaus parantaa edellämainittua rikkioksidin desorptiota sekundäärisestä reaktiovyöhykkeestä.

Menetelmässä käytetty rikkidioksidi voidaan saada massatehtaan rikkipitoisista kaasuista, jotka siten voivat muodostaa osan rikkidioksidisyötöstä. Tällainen rikkipitoinen poisto sisältää myös pienehköjä määriä rikkivetyä ja orgaanisia rikkiyhdisteitä, jotka normaalimäärinä eivät näytä vaikuttavan haitallisesti seoshappoon.

Rikkidioksidin ja kloorin väliseen reaktioon tarkoitetun astian tulisi olla sellaista typpiä, joka sallii hyvän kosketuksen neste- ja kaasufaasien välille. Esimerkkeinä sopivista reaktoreista voidaan mainita täytteellä varustetut tornit, seula- tai kellolautastornit, virtauskalvoabsorboijat, suihku- tai kuplareaktorit, tehosekoittimet, staattiset sekoittimet tai sekoitetut säiliöreaktorit.

Lauhduttimen tulisi suositeltavasti olla sellaista tyyppiä, joka mahdollistaa hyvän kosketuksen neste- ja kaasufaasiin välille sekä muodostaa riittävän pinta-alan lämmönsiirrolle. Esimerkkeinä sopivista lauhduttimista voidaan mainita: täytteellä varustetut tornit sisäisellä tai ulkoisella jäähdytyksellä, virtauskalvolauhduttimet, putkilämmönvaihtimet, levy- tai kehyslämmönvaihtimet, lautaslauhduttimet tai näiden sopivat yhdistelmät.

Sen varmistamiseksi, että sekundäärisestä reaktiovyöhykkeestä lähtevä seoshappo ei sisällä vahingollisia määriä rikkidioksidia, hapolle voidaan suorittaa jatkuvaa analyysiä rikkidioksidin ja kloorin suhteen. Analysaattori antaa signaalin sekundäärisen reaktiovyöhykkeen kloorisyötön säätäjälle. Jotta saataisiin tyydyttäviä tuloksia natriumsulfaatin kitetytymisen suhteen klooridioksidireaktorissa dikromaatti-ionien läsnäollessa, liuenneen rikkidioksidin määrän seoshapossa ei tulisi ylittää 0,1 painoprosenttia, ja suositeltavasti sen ei tulisi ylittää 0,05 painoprosenttia.

Keksinnön toisen suoritusmuodon mukaisesti primäärinen reaktiovyöhyke ja sekundäärinen reaktorivyöhyke jaetaan kahteen erilliseen astiaan. Kloori syötetään sekundääriseen reaktioon tarkoitettun astian pohjalle, ts. kloorin reaktioon muodostuneen liuennutta rikkidioksidia sisältävän seoshapon kanssa. Osa primäärisessä reaktiovyöhykkeessä muodostuneesta seoshaposta syötetään sekundääriseen reaktiovyöhykkeen astian yläosaan tai päälle ja poistetaan pohjalta sekä ohjataan suoraan klooridioksidi-reaktoriin. Klooria lisätään ylimääränä, jotta astiasta lähtisi kaasumainen kloorifaasi yhdessä kaasumaisen rikkidioksidin kanssa, joka on desorptoitunut seoshaposta. Kaasuvirtaus tuodaan sen astian alaosaan tai pohjalle, jossa primäärinen reaktio tapahtuu, ts. syötetyn rikkidioksidin ja kloorin välinen reaktio.

Kloori voidaan lisätä sekä primääriseen reaktiovyöhykkeeseen että sekundääriseen reaktiovyöhykkeeseen, mutta on myös mahdollista lisätä kaikki kloori vain sekundääriseen reaktiovyöhykkeeseen. Sekundääriseen reaktiovyöhykkeeseen syötetyn kloorin määrä tulisi olla 2-100% kokonaiskloorisyötöstä.

Sekundäärisen reaktiovyöhykkeen reaktio on vähemmän ekso-terminen, koska rikkidioksidin määrä on huomattavasti alempi primääriseen reaktiovyöhykkeeseen verrattuna, ja tämä tarkoittaa, että astia voi rakenteeltaan olla yksinkertaisempi eikä se tarvitse lainkaan jäähdytysvälineitä tai vain yksinkertaiset välineet sitä varten.

Keksintöä selitetään lisäksi vielä oheiseen piirustukseen viittaamalla, joka on kaaviomainen virtauskaavio keksinnön eräästä suoritusmuodosta, jossa käytetään täytteellä varustettua tornia ainoana reaktorina primääriselle ja sekundääriselle reaktiolle sekä epäsuoraa lauhdutinta.

Kuvassa 1 klooridioksidia muodostetaan jatkuvasti klooridioksidireaktorissa 1. Reaktantit syötetään natriumkloraatin, natriumkloridi-, rikkihapon ja suolahapon vesiliuoksina. Liuos pidetään halutussa reaktiolämpötilassa kuumentamalla ja painetta säätämällä.

Reaktoria käytetään noin 100-400 mmHg:n paineessa. Reaktorin lämmitys ja paine säädetään siten, että riittävästi nestettä haihtuu pitämään nestetaso olennaisesti vakiona poistamalla reaktiovetä ja kloraatti-, kloridi- ja happoliuosten mukana syötetty ylimäärävesi. Tällöin käytetty lämpötila voi olla 30-90°C ja suositeltavasti 40-85°C. Reaktioväliaineen haihdutuskuorma on tavalli-

sesti sellainen, että höyryn painosuhteeksi klooridioksiidiin muodostuu noin 4:1 - noin 10:1. Klooridioksidin ja kloorin mukana poistettu höyry riittää laimentamaan klooridioksidin turvalliseen konsentraatioon, siten eliminoiden räjähdysvaaran. Reaktioväliaineen happonormaalisuus pidetään välillä noin 2 - noin 4,8, ja sitä säädetään tuomalla reaktorissa 6 valmistettua seoshappoa linjaa 11 pitkin sekä lisäämällä tuoretta happoa, suositeltavasti rikkihappoa ylläpitämään reaktioliuoksen happamuutta. Saostunut natriumsulfaatti poistetaan reaktorista linjalla 13.

Reaktorista 1 haihtuneessa vesihöyryssä poistettu muodostunut klooridioksidin ja kloorin kaasumainen seos johdetaan, tavallisesti jäädytyksen jälkeen (ei esitetty), linjaa 2 pitkin klooridioksidin absorptiotorniin 3, johon lisätään vettä linjalla 4 klooridioksidin absorboimiseksi. Vesiliuoksena oleva klooridioksidituote, joka sisältää myös liuennutta klooria, poistetaan systeemistä 14:ssä.

Jäännöskloori johdetaan linjalla 5 reaktorin 6 pohjalle, joka on täytteellä varustettu torni. Tornin sisältää seoshappoliuosta, joka laskeutuu tornissa painovoimalla. Jonkin verran kloorista liukenee seoshappoliuokseen ja reagoi tässä sekundäärisessä reaktiovyöhykkeessä liuoksessa olevan jäännösrikkidioksidin kanssa. Rikkidioksidia tuodaan linjalla 7 primääriseen reaktiovyöhykkeen pohjalle. Rikkihapon ja suolahapon reaktio on eksoterminen, ja reaktiolämpö aikaansaa muodostuneen seoshapon kiehumisen. Vesihöyry ja kloorivety sekä mahdollisesti reagoimaton kloori ja rikkidioksidi lähtevät tornista linjalla 10' jäädytettävään lauhduttimeen 15. Kondensaatti tuodaan reaktoriin 10''-lla. Tuorevesi tuodaan lauhduttimeen linjalla 12, sellaisena määränä, joka vastaa reaktiossa



kulutettua ja seoshapossa 8:ssa poistettua ja linjalla 11 klooridioksidireaktoriin tuotua vesimäärää sekä kohdassa 16 höyrynä poistettua määrää.

### Esimerkki

Varustettiin kuvan 1 mukainen laboratoriolaitteisto kloorin pelkistämiseksi rikkidioksidilla veden läsnäollessa. Valmistettiin suolahapon ja rikkihapon seoshappoa. Reaktori oli täytteellä varustettu 0,9 m:n torni, joka oli eristetty. Tornin päällä oli lauhdutin. Kokeet suoritettiin ilmakehän paineessa.

Reaktorin pohjalle syötettiin rikkidioksidin, kloorin ja ilman kaasuseosta, jonka annettiin vastavirtaan yhtyä veden kanssa, jota syötettiin lauhduttimen päältä.

Reaktoria käytettiin kiehuvana, ja koko torni oli keskimäärin 105°C:n lämpötilassa lukuunottamatta kaasuseoksen syöttöä. Reaktiolämpö poistettiin haihdutusjäähdytyksellä ja lauhduttimesta tuleva kondensaatti syötettiin uudelleen täytteellä varustettuun torniin.

Suoritettiin useita kokeita erilaisilla veden ja kloorin suhteilla. Eräässä kokeessa, jossa lisätyn veden ja kloorin suhde oli 5:1 ja rikkidioksidia oli stökiometriset määrät, muodostui seoshappoa, joka sisälsi 15 paino% kloorivetyä ja 20,4 paino% rikkihappoa. Jäännöskaasujen kloori-, rikkidioksidi- ja kloorivetypitoisuus oli alle 1% syötetyistä kaasuista muodostuneen seoshapon lämpötila oli 70°C. Kondensaatin määrä oli 36% lauhduttimen päälle syötetyn veden määrästä. Kondensaatti sisälsi 10,5 paino% kloorivetyä ja 4 paino% rikkihappoa.

## Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä klooridioksidin valmistamiseksi antamalla natriumkloraaatin reagoida klooridioksidireaktorissa kloridi-ionien ja rikkihapon kanssa happonormaalisuuden ollessa noin 2 - noin 4,8 normaalin, jolloin kloridi-ionit saadaan suolahaposta tai suolahapon ja natriumkloridin seoksesta, noin 50°C:n - noin 100°C:n lämpötilassa, saatetaan reaktioliuos sellaiselle alle ilmakehän paineen olevalle paineelle alttiiksi, joka riittää veden haihduttamiseen, saostetaan natriumsulfaatti reaktioväliaineesta ja poistetaan se reaktiovyöhykkeestä, poistetaan valmistetun klooridioksidin, kloorin ja vesihöyryn seos ja muodostetaan niistä klooridioksidin vesiliuos ja kaasumainen kloorivirtaus, ja jolloin johdetaan ainakin osa kloorista reaktoriin ja saatetetaan tämä kloori reagoimaan rikkidioksidin kanssa veden läsnäollessa suolahapon ja rikkihapon seoksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että poistetaan sanotusta reaktiosta lämpöä pitämällä reaktori lämpötilassa, joka on muodostuneen seoshapon kiehumispisteessä tai sen yläpuolella 0,15-0,35 paino-osan vettä haihduttamiseksi, valmistetusta seoshaposta laskettuna, ja kondensoimalla reaktorista poistettu höyry lauhduttimessa, tuodaan kondensoitunut faasi reaktorin päälle, poistetaan muodostunut seoshappo reaktorin pohjalta, ja tuodaan ainakin osa valmistetusta seoshaposta klooridioksidireaktoriin.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suolahapon ja rikkihapon valmistamiseen tarkoitettuun reaktoriin kuuluu primäärinen reaktiovyöhyke ja sekundäärinen reaktiovyöhyke, jolloin

a) kaikki rikkidioksidi tuodaan primäärisen reaktiovyöhykkeen alaosaan, joka sisältää suolahappoa, rikkihappoa ja klooria, jolloin ainakin osa kloorista tulee sekundäärisestä reaktiovyöhykkeestä, ja jolloin rikkidioksidi ja kloori reagoivat muodostaen suolahappoa ja rikkihappoa, ja

b) sanottu jäännösrikkidioksidia sisältävä seoshappo johdetaan sekundääriseen reaktiovyöhykkeeseen ja ainakin osa kloorisyötöstä tuodaan sekundäärisen reaktiovyöhykkeen alaosaan, jolloin kloori reagoi rikkidioksidin kanssa ja siten vähentää seoshapon rikkidioksidipitoisuutta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sekundäärinen reaktiovyöhyke sisältyy erilliseen astiaan.

Patenttkrav:

1. Förfarande för framställning av klordioxid genom att natriumklorat bringas att reagera med kloridjoner och svavelsyra i en klordioxidgenerator vid en syranormalitet av från ca 2 till ca 4,8 N, där kloridjonerna kommer från saltsyra eller en blandning av saltsyra och natriumklorid vid en temperatur av från ca 50°C till ca 100°C, ett undertryck tillräckligt för förångning av vatten, varvid natriumsulfat utfälles från reaktionsmediet och bortföres från reaktionszonen, en blandning av framställd kloordioxid, klor och vattenånga bortföres från reaktionszonen och en vattenhaltig lösning av klordioxiden och en gasström av klor bildas av denna blandning, och varvid åtminstone en del av bildad klor föres till en reaktor och bringas att reagera med svaveldioxid i närvaro av vatten för framställning av en blandning av saltsyra och svavelsyra, k ä n n e t e c k n a t därav, att värme bortföres från denna reaktion genom att reaktorn hålls vid kokpunkten för blandsyran eller vid en temperatur överstigande denna för förångning av 0,15 till 0,35 viktdeklar vatten, räknat på den framställda blandsyran, och att ånga som bortföres från reaktorn kondenseras i en kondensor, att den kondenserade fasen införes vid toppen av reaktorn och att framställd blandsyra bortföres vid botten av reaktorn, samt att åtminstone en del av den framställda blandsyran föres till klordioxidgeneratoren.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktorn för framställning av saltsyra och svavelsyra innehåller en primär reaktionszon och en sekundär reaktionszon, varvid

a) att svaveldioxid införes i den nedre delen av den primära reaktionszonen vilken innehåller saltsyra, svavelsyra och klor, och åtminstone en del av klor från den sekundära reaktionszonen, varvid svaveldioxid och klor reagerar under bildning av saltsyra och svavelsyra, och

b) denna blandsyra innehållande restsvaveldioxid föres till den sekundära reaktionszonen och åtminstone en del av tillförd klor införes i nedre delen av den sekundära reaktionszonen, varvid klor reagerar med svaveldioxid och därmed reducerar svaveldioxidhalten i blandsyran.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den sekundära reaktionszonen innefattas i ett separat kärl.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 753534 (C 01 B 11/02), 860872 (C 01 B 11/02) (PL 2 § 2. mom. 3. virke).

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Suomi-Finland(FI) 72 107 (C 01 B 7/01).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 393 036 (C 01 B 7/01).

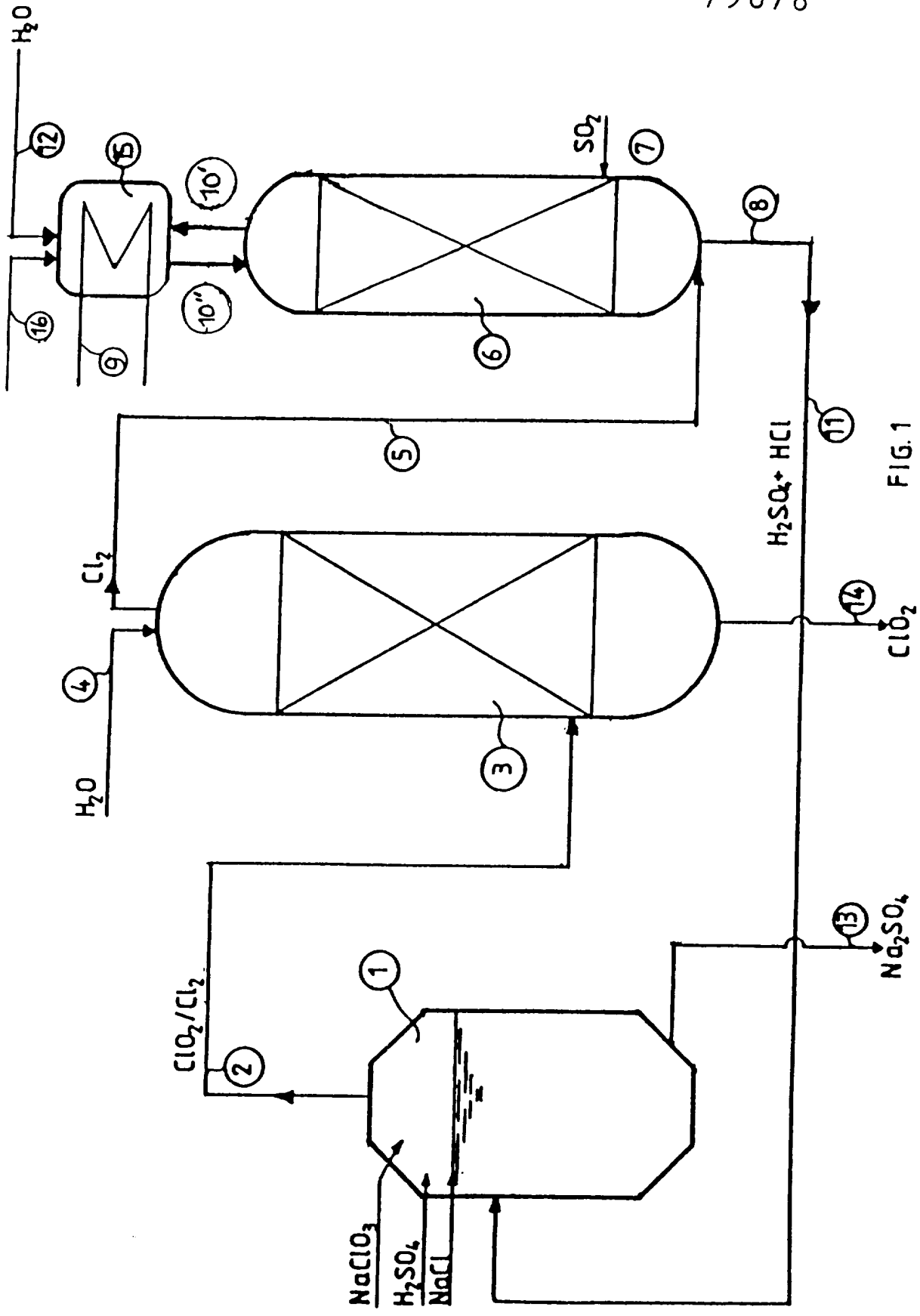


FIG. 1