

WO 2012/166021 A2



SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— с информацией о просьбе восстановления прав на приоритет в отношении одного или более чем одного притязания на приоритет (правила 26bis.3 и 48.2(b) (vii))

Опубликована:

— без отчёта о международном поиске и с повторной публикацией по получении отчёта (правило 48.2(g))

Изобретение относится к производству хлорсодержащих окислителей, применяемых в качестве реагентов при обеззараживании и очистке питьевой воды, а конкретно, к производству водного раствора смеси диоксида хлора и хлора. Техническая задача - снижение энергопотребления и повышение устойчивости гидродинамического режима аппарата. Задача решается тем, что способ получения раствора диоксида хлора и хлора реализуют взаимодействием раствора хлората и хлорида натрия с серной кислотой высокой концентрации с применением разреженной атмосферы для удаления из зоны реакции образующейся парожидкостной смеси диоксида хлора, хлора и раствора сульфата натрия. При этом концентрацию сульфата натрия поддерживают меньше уровня насыщения реакционной среды, а в зоне реакции создают абсолютное давление 22-100 кПа. Для реализации способа используют аппарат, содержащий корпус с патрубками для ввода реагентов, расположенными в нижней части корпуса, и патрубком для вывода газообразных продуктов и отработанного водного раствора, расположенным в верхней части корпуса и соединенным с эжектором, подключенным к аппарату. При этом коаксиально корпусу закреплено циркуляционное устройство в виде обечайки, а патрубки для ввода реагентов размещены в торцевой части корпуса, заведены внутрь циркуляционного устройства и расположены соосно оси корпуса.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРА ДИОКСИДА ХЛОРА И ХЛОРА В ВОДЕ И АППАРАТ ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Область техники.

Изобретение относится к производству хлорсодержащих окислителей, применяемых в качестве реагентов при обеззараживании и очистке питьевой воды, сточных, оборотных вод, а конкретно, к производству водного раствора смеси диоксида хлора и хлора.

Предшествующий уровень техники.

Аналогом предлагаемого изобретения является способ и реактор получения раствора диоксида хлора (см. патент РФ на изобретение № 2188791 «Способ и реактор получения раствора диоксида хлора», МПК C01B11/02, дата подачи заявки 08.02.2001г., опубликовано 10.09.2002г). В данном изобретении процесс получения диоксида хлора и хлора ведут путем взаимодействия раствора хлората и хлорида натрия с серной кислотой в многокамерном реакторе. Реагенты подают в верхнюю камеру реактора. Диоксид хлора и хлор выделяются из реакционного раствора в виде пузырей, поступают в газовоздушное пространство реактора и удаляются оттуда воздухом, который прокачивается через реакционный раствор и реактор с помощью эжектора за счет разрежения величиной 75-150 мм рт.ст. Камеры в реакторе расположены каскадно. При работе реактора реакционный раствор переливается через стенку вышерасположенной камеры в нижележащую камеру. Из нижней камеры отработанный реакционный раствор вместе с диоксидом хлора, хлором и поступающим в реактор воздухом отсасывается водоструйным эжектором. Для разбавления отработанного реакционного раствора и предотвращения кристаллизации в нем сульфата натрия в нижнюю камеру дополнительно подают воду. Перемешивание реагентов в верхней камере ведут подаваемым в реактор воздухом путем барботажа. Поглощение газообразных диоксида хлора и хлора водой и получение раствора диоксида хлора и хлора происходит в водоструйном эжекторе, присоединенном к реактору.

Данное изобретение обеспечивает высокую степень превращения хлората в диоксид хлора, но его существенным недостатком является необходимость продувки реактора воздухом для барботажа и удаления газообразных диоксида хлора и хлора поскольку циркуляция в растворе незначительная. Это приводит к высокому энергопотреблению и неустойчивой гидродинамике работы аппарата.

Кроме того, к недостаткам аналога можно отнести: невозможность подачи раствора из установки прямо на всасывающую линию центробежного насоса;

невозможность деления потока раствора из установки; при больших производительностях – необходимость в поглотительной башне для очистки воздуха от хлорсодержащих газов.

Наиболее близким аналогом – прототипом предлагаемого изобретения – является европейский патент EP № 0106503, дата подачи заявки 08.09.1983г., опубл. 11.06.1986г.

5 Согласно нему взаимодействие реагентов в реакторе осуществляют восстановлением хлорат-ионов хлорид-ионами в реакционной среде, содержащей серную кислоту с общей кислотностью 8,5-12 нормальной, путем подачи раствора хлората и хлорида натрия и серной кислоты в зону реакции и удаления отработанного реакционного раствора из зоны реакции. Для удаления газовой смеси из паров воды, двуокиси хлора и хлора из зоны
10 реакции применяют разреженную атмосферу. Для сохранения концентрации образующейся сульфатной соли в реакционной среде ниже уровня насыщения контролируют время пребывания реакционного раствора в зоне реакции.

Процесс ведут при температуре 40-70 °С в условиях кипения реакционной смеси, которое обеспечивается поддержанием высокого разрежения (абсолютное давление от 60
15 до 160 мм рт. столба или 8 ÷ 21 кПа) без продувки воздуха.

В качестве реактора получения диоксида хлора и хлора используют полый цилиндрический аппарат с отдельными вводами раствора хлората и хлорида натрия и серной кислоты через стенки корпуса у днища, вертикальными стержнеобразными нагревательными элементами реакционного раствора, подведенными через днище
20 корпуса и помещенными в вытяжные трубы, а также одним общим отверстием у верхней крышки для вывода образующихся разбавленной водяным паром газовой смеси и отработанного реакционного раствора в эжектор. Согласно описанию, благодаря жесткому автоматическому контролю режима и переливу отработанного реакционного раствора из аппарата предупреждается кристаллизация сульфата натрия из раствора в
25 зоне реакции.

Существенными особенностями данного изобретения являются необходимость применения нагрева реакционного раствора и глубокого разрежения, что обуславливает следующие недостатки прототипа:

1. Высокое энергопотребление за счет нагрева и режима кипения, а также за счет
30 необходимости пропускания значительно большего количества воды через эжектор для конденсации пара – технологическое потребление воды на единицу производимого дезинфектанта. По данным приведенных примеров на получение 5 кг диоксида хлора и хлора при 110 мм рт.ст. (14,7 кПа) при 60 °С в режиме кипения выделяется 15 кг H₂O, при 40 °С – 2 кг H₂O.

2. Неустойчивый гидродинамический режим работы аппарата, в частности, из-за наличия в зоне реакции поверхности нагрева. Режим кипения, с одной стороны, позволяет поддерживать достаточно высокую скорость образования паров с площади поверхности реакционной среды (более 0,5 г/мин•см² в пересчете на диоксид хлора) и иметь реактор
5 небольшого объема (при этом размер реактора в компоновке всей установки не имеет определяющего значения). С другой стороны, наличие поверхности нагрева помимо увеличения энергозатрат предъявляет достаточно жесткие условия к стационарности процесса, а значит и его безопасности: в описании отмечается возможность появления локальных зон перегрева раствора, образования крупных пузырьков газа и распада
10 диоксида хлора – "пыхтения". При этом не исключается возможность частичных потерь диоксида хлора вследствие его самопроизвольного распада вблизи нагревательных элементов, а также кристаллизации кислого сульфата натрия из реакционного раствора.

Из описания прототипа и примеров следует, что процесс осуществляется в периодическом режиме, нарабатывается заданное количество раствора. По-видимому,
15 непрерывная работа установки не предусматривается вследствие высокой вероятности выхода режима из стационарного. На это указывает наличие жесткой системы автоматического регулирования, очень узко заданных параметров, а также контроль времени работы. Режим, заявленный в пункте 3 формулы изобретения прототипа, указывающий температуру процесса менее 40 °С (проведение процесса без нагрева на
20 нижней границе температурного интервала), упомянутый также в примере 3 и таблице 5 (строка 3), характеризуется высоким выходом и небольшим временем пребывания. Однако он является маловероятным с точки зрения промышленной применимости (и в примере приведен для сравнения) по следующим обстоятельствам. Стационарность процесса напрямую зависит от циркуляции раствора в аппарате. Циркуляция в зоне
25 реакции осуществляется за счет нагрева, а без нагрева аппарат с конструктивными характеристиками, приведенными в описании, как оказалось при экспериментальном воспроизведении, может проработать не более 2 часов. После этого начинает сказываться неравномерность температуры и концентрации по объему, появляются "пыхтение" и "хлопки". Это обязано сопровождаться автоматическим отключением установки.

30 Указанные недостатки прототипа устраняются предлагаемым изобретением.

Раскрытие изобретения.

Техническая задача – снижение энергопотребления на получение раствора диоксида хлора и хлора и повышение устойчивости гидродинамического режима аппарата.

Техническая задача решается тем, что способ получения раствора диоксида хлора и хлора взаимодействием раствора хлората и хлорида натрия с серной кислотой высокой концентрации включает применение разреженной атмосферы для удаления из зоны реакции образующейся паро-газовой смеси диоксида хлора, хлора и воды, поддержание 5 концентрации сульфата натрия меньше уровня насыщения реакционной среды. При этом в зоне реакции поддерживается разрежение (абсолютное давление 22-100 кПа).

Здесь и далее для характеристики величины "давление" ("разрежение") используется абсолютная шкала давления (т.е. абсолютный вакуум – 0 кПа, нормальное атмосферное давление 760 мм рт. ст. – 103,3 кПа и т.д.).

10 Для реализации способа используют аппарат для получения раствора диоксида хлора и хлора, содержащий корпус с патрубками для ввода реагентов, расположенными в нижней части корпуса, выходное отверстие для вывода газообразных продуктов и отработанного водного раствора, расположенное в верхней части корпуса и соединенное с эжектором, подключенным к аппарату. При этом коаксиально корпусу закреплено 15 циркуляционное устройство в виде обечайки, а патрубки для ввода реагентов размещены в торцевой части корпуса, заведены внутрь циркуляционного устройства и расположены соосно оси корпуса. Корпус аппарата может быть выполнен в виде обечайки с сечением, увеличивающимся кверху. Циркуляционное устройство, выполненное в нижней части корпуса в виде обечайки, так же может иметь сечение, увеличивающееся кверху. Корпус 20 и циркуляционное устройство могут быть выполнены в виде усеченного конуса.

Основное отличие предлагаемого технического решения от прототипа по способу – это отсутствие нагрева и меньшая величина разрежения (т.е. большее абсолютное давление) в аппарате. Кроме того, по прототипу в эжектор установки подается весь поток обрабатываемой воды, по заявляемому решению – только меньшая его часть (менее 5 %), 25 а получившийся технологический раствор далее соединяется с общим потоком обеззараживаемой воды. Поэтому удельные энергозатраты на получение раствора диоксида хлора и хлора существенно снижаются.

Рабочее давление в реакторе по прототипу составляет 60÷160 мм Hg или 8÷21 кПа. По заявляемому решению предлагается проведение процесса при давлении 22÷100 кПа.

30 При давлении в аппарате менее 22 кПа устойчивость гидродинамического режима аппарата в значительной степени зависит от постоянства давления воды, подаваемой на эжектор. Например, при номинальном давлении воды 250 кПа кратковременное изменение этого давления на 30 кПа (что вполне возможно в реальных условиях) для аппарата, работающего при давлении 40 кПа, приведет только к нарушению его

гидродинамического режима при сохранении работоспособности, но для аппарата, работающего при давлении ниже 22 кПа, это может вызвать прекращение циркуляции раствора в нем и, как следствие, "пыхтение" и "хлопки", ведущие к прекращению работы аппарата.

5 Возможное применение устройства для стабилизации давления воды, подаваемой на эжектор усложняет конструкцию и повышает стоимость всей установки. Кроме того, поддержание давления в реакторе ниже 22 кПа требует применения эжектора больших размеров, что ведет соответственно к большему расходу воды и увеличению удельных энергозатрат.

10 При давлении в аппарате более 100 кПа рабочая температура раствора в аппарате принимает более высокие значения и значительно возрастает вероятность самопроизвольного разложения диоксида хлора – появление "пыхтения" и "хлопков", ведущих к прекращению работы аппарата.

15 Заявленный аппарат за счет наличия циркуляционного устройства и оптимальной конструкции характеризуется стационарным режимом и может работать в установках непрерывного действия с возможностью изменения его производительности по диоксиду хлора в широких пределах.

В таблице 1 приведены сравнительные удельные энергозатраты на производство раствора диоксида хлора и хлора.

20

Таблица 1

Показатели	Производительность по диоксиду хлора, кг/час	Расход воды на эжектор, м ³ /час	Давление в аппарате (абсолютное), кПа	Давление воды на эжектор (абсолютное), кПа	Удельные энергозатраты, кДж/кг диоксида хлора*час	
					На эжектирование	На нагрев
25 Аналог	0,5	4,5	85	400	2700	нет
Прототип	5,0	75,0	8÷21	540÷680 (табл. 1 описания)	6600÷8700	6495
30 Заявляемое решение	0,5	1,4	22÷100	260	448	нет
	5,0	14	22÷100	260	448	нет

Как видно из Таблицы 1, удельные энергозатраты на получение 1 кг раствора диоксида хлора и хлора по заявленному техническому решению во много раз ниже, чем по прототипу.

Краткое описание чертежей.

5 На фигуре 1 представлен вариант аппарата для осуществления способа. Аппарат содержит корпус (1) с встроенным циркуляционным устройством (2). Корпус представляет собой два соосных цилиндра, при этом сечение верхнего цилиндра больше, чем сечение нижнего цилиндра. В днище корпуса подведены патрубки подачи серной кислоты (3) и хлорат-хлоридного раствора (4), заведенные внутрь циркуляционного
10 устройства (2) параллельно его оси. В верхней части корпуса (1) имеется патрубок для отвода паро-газожидкостной смеси (5), соединенный с эжектором (6). В корпусе (1) аппарата имеются отверстия для замера температуры раствора (7) и давления (8).

Аппарат работает следующим образом. Подают воду в эжектор (6), и в аппарате сразу же образуется пониженное давление, которое замеряют прибором через патрубок
15 (8). Когда давление достигнет 10 кПа, подачу воды прекращают, и корпус (1) через патрубок (5) и эжектор (6) автоматически заполняется водой из трубопровода технологического раствора за счет остаточного пониженного давления в аппарате. После этого возобновляют подачу воды в эжектор (6) и устанавливают ее номинальное давление, при этом излишки воды из корпуса (1) аппарата отсасываются эжектором (6)
20 через патрубок (5). Таким образом, уровень воды (а впоследствии и уровень рабочего раствора) в аппарате определяется положением патрубка (5). В аппарат через патрубок (3), заведенный внутрь циркуляционного устройства (2), подают серную кислоту.

Вследствие большого количества теплоты, выделяющейся при растворении серной кислоты в воде, смесь сильно нагревается, часть воды при этом испаряется, т.к. в
25 аппарате достаточно низкое давление. Температуру жидкости фиксируют прибором через патрубок (7). Образовавшиеся пузырьки пара вытесняют часть жидкости из циркуляционного устройства (2), в результате чего удельный вес парожидкостной смеси внутри циркуляционного устройства (2) становится меньше удельного веса жидкости (воды, а затем водного раствора кислоты), находящейся снаружи циркуляционного
30 устройства. Как следствие этого, более тяжелая жидкость (снаружи) передавливает более легкую парожидкостную смесь (внутри циркуляционного устройства) и через зазор между нижним концом циркуляционного устройства (2) и дном корпуса (1) поступает внутрь циркуляционного устройства (2). Парожидкостная смесь, поднявшись по циркуляционному устройству (2), попадает в верхнюю часть аппарата, где происходит

отделение пара от жидкости: пар поступает в парогазовое пространство аппарата, а оттуда через патрубок (5) – в эжектор (6), а жидкость через зазор между циркуляционным устройством (2) и нижней частью корпуса (1) опускается вниз. Таким образом, формируется циркуляционный контур жидкости в аппарате, отмеченный на фигуре 1:

5 внутренняя часть циркуляционного устройства (2) – верхняя часть аппарата – зазор между циркуляционным устройством (2) и нижней частью корпуса (1) аппарата – нижняя часть корпуса (1) – внутренняя часть циркуляционного устройства (2).

После достижения заданного значения кислотности в аппарате начинают подачу хлорат-хлоридного раствора через патрубок (4). В результате химической реакции между
10 хлоратом, хлоридом и серной кислотой внутри циркуляционного устройства (2) образуются газообразные диоксид хлора и хлор, которые еще больше способствуют циркуляции раствора в аппарате, тем самым обеспечивается равенство концентрации рабочего раствора по всему объему аппарата. Это сводит к минимуму появление застойных зон, в которых может повышаться концентрация диоксида хлора в растворе,
15 влекущая "хлопки" и "пыхтение", нарушающие стационарный режим работы аппарата.

Получившиеся в результате химической реакции газообразные диоксид хлора и хлор, а также жидкую фазу из корпуса (1) через патрубок (5) отсасывают эжектором (6), где от смешивания с водой, подаваемой в эжектор (6), получившийся водный раствор затем направляют на обработку воды.

20 В процессе работы аппарат позволяет варьировать производительность по раствору диоксида хлора и хлора в широких пределах без нарушения гидродинамики путем изменения расхода подаваемых в него реагентов.

Остановка работы аппарата сводится к прекращению подачи кислоты и раствора, в результате чего давление в аппарате быстро понижается и аппарат через патрубок (5)
25 заполняется водой, тем самым прекращая химическую реакцию в нем.

Контроль за работой аппарата осуществляют по давлению и температуре рабочего раствора в нем, для чего через патрубки (7) и (8) внутрь вводят датчики соответствующих приборов.

Лучший вариант осуществления изобретения.

30 Заявляемый способ и аппарат можно пояснить следующими примерами осуществления.

Пример 1. Получение водного раствора диоксида хлора и хлора ведут в цилиндрическом вертикально расположенном аппарате непрерывного действия. Внутренний диаметр корпуса 46 мм, высота 250 мм, диаметр цилиндрического

циркуляционного устройства 20 мм, высота 150 мм.

В качестве реагентов используют товарную серную кислоту с концентрацией 94-96% и водный раствор хлората и хлорида натрия, содержащий 310-320 г/л хлората натрия и 180-190 г/л хлорида натрия. Скорость подачи серной кислоты в реактор поддерживают 5 – 0,15 л/ч, скорость подачи раствора хлората и хлорида натрия – 0,28 л/ч. Расход воды через эжектор – 320 л/ч. Давление (абсолютное) воды на входе в эжектор – 0,3 МПа. Слив воды (раствора) из эжектора – свободный. Давление (абсолютное) в аппарате – 22 кПа, температура 51 °С. Производительность по диоксиду хлора при этом составляет 50 г/час.

Пример 2. Способ проведения процесса аналогичен описанному в примере 1.

10 Получение водного раствора диоксида хлора и хлора ведут в цилиндрическом вертикально расположенном аппарате непрерывного действия. Внутренний диаметр верхней части аппарата – 150 мм, высота – 140 мм; внутренний диаметр нижней части аппарата – 70 мм, высота – 210 мм; диаметр циркуляционной трубы – 32 мм, высота 220 мм, к верхнему торцу трубы прикреплен диск с наружным диаметром 130 мм.

15 Скорость подачи кислоты в реактор поддерживают 1,5 л/ч, скорость подачи раствора хлората и хлорида натрия – 2,75 л/ч. Расход воды через эжектор – 1,56 м³/ч, давление (абсолютное) на входе в эжектор – 0,29 МПа, слив из эжектора – свободный. Давление (абсолютное) в реакторе – 26 кПа, температура – 56 °С. Производительность по диоксиду хлора при этом составляет 0,5 кг/час.

20 Пример 3. Способ проведения процесса аналогичен описанному в примере 1. Получение водного раствора диоксида хлора и хлора ведут в аппарате непрерывного действия, корпус аппарата и циркуляционного устройства представляют собой усеченные конусы с диаметрами в нижней части 70 и 35 мм соответственно, диаметрами в верхней части 180 и 100 мм соответственно и высотой 300 и 210 мм соответственно. Скорость 25 подачи кислоты в реактор поддерживают 2,03 л/ч, скорость подачи раствора хлората и хлорида натрия – 3,85 л/ч. Расход воды через эжектор – 2,22 м³/ч, давление (абсолютное) воды на входе в эжектор – 0,16 МПа, слив из эжектора – свободный. Давление (абсолютное) в реакторе – 70 кПа, температура – 65 °С. Производительность по диоксиду хлора при этом составляет 0,7 кг/час.

30 Пример 4. Способ проведения процесса аналогичен описанному в примере 1. Получение водного раствора диоксида хлора и хлора ведут в аппарате непрерывного действия, корпус аппарата и циркуляционного устройства представляют собой усеченные конусы с диаметрами в нижней части 45 и 25 мм соответственно, диаметрами в верхней части 130 и 55 мм соответственно и высотой 210 и 130 мм соответственно. Скорость

подачи кислоты в реактор поддерживают 3,0 л/ч, скорость подачи раствора хлората и хлорида натрия – 5,5 л/ч. Расход воды через эжектор – 0,40 м³/ч, давление (абсолютное) воды на входе в эжектор – 3,0 МПа, слив из эжектора – свободный. Давление (абсолютное) в реакторе – 100 кПа, температура – 63 °С Производительность по диоксиду 5 хлора при этом составляет 0,8 кг/час).

10

15

20

25

30

Формула изобретения

1. Способ получения раствора диоксида хлора и хлора, взаимодействием раствора хлората и хлорида натрия с серной кислотой высокой концентрации, включающий применение разреженной атмосферы для удаления из зоны реакции образующейся парогазо-5 жидкостной смеси диоксида хлора, хлора и воды, поддержание концентрации сульфата натрия меньше уровня насыщения реакционной среды, отличающийся тем, что в зоне реакции поддерживают абсолютное давление 22-100 кПа.

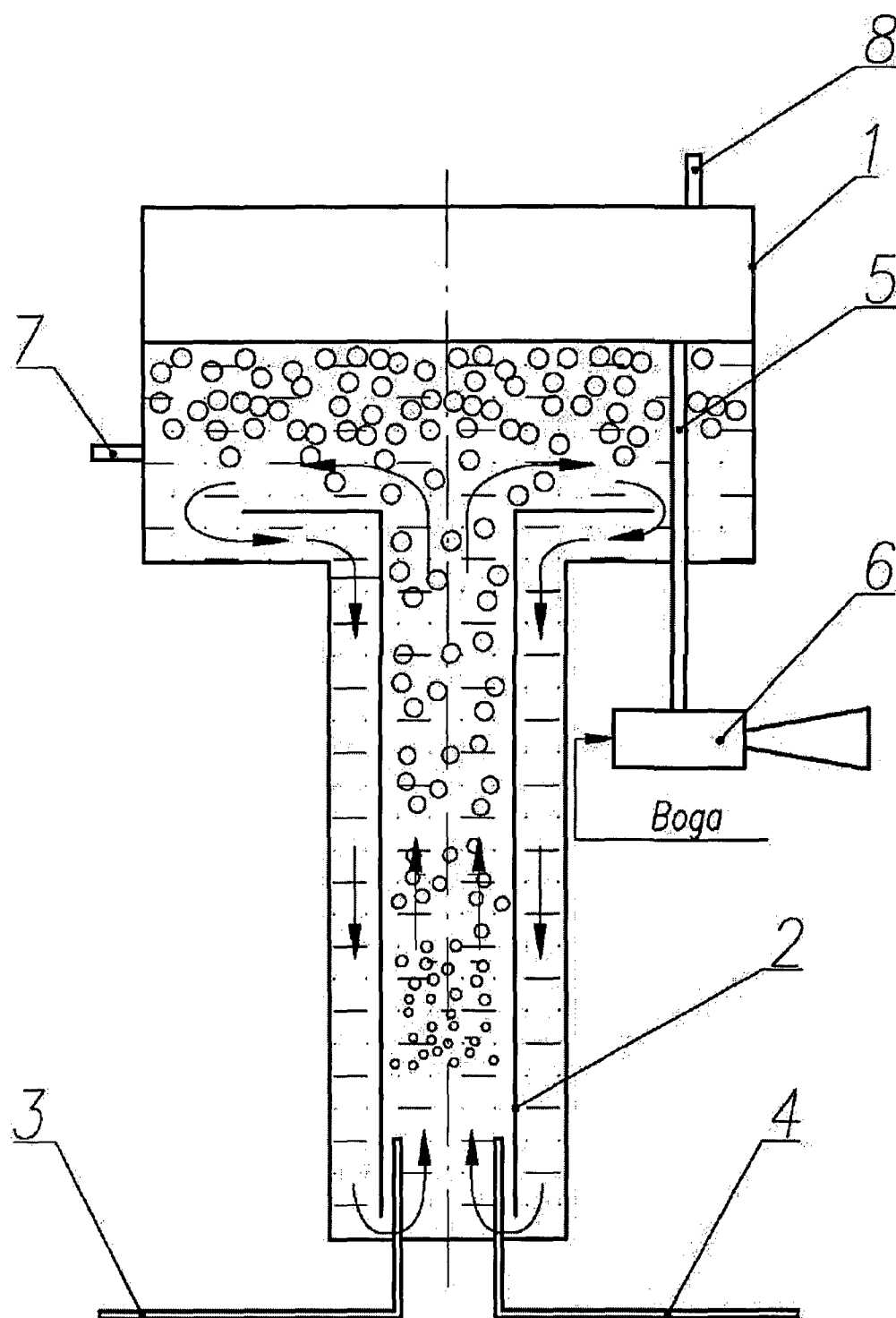
2. Аппарат для получения раствора диоксида хлора и хлора, содержащий корпус с патрубками для ввода реагентов, расположенными в нижней части корпуса, выходное 10 отверстие для вывода газообразных продуктов и отработанного водного раствора, расположенное в верхней части корпуса и соединенное с эжектором, подключенным к аппарату, отличающийся тем, что коаксиально корпусу закреплено циркуляционное устройство в виде обечайки, а патрубки для ввода реагентов размещены в торцевой части корпуса, заведены внутрь циркуляционного устройства и расположены соосно оси 15 корпуса.

3. Аппарат по п. 2, отличающийся тем, что корпус выполнен в виде обечайки с сечением, увеличивающимся кверху.

4. Аппарат по п. 2, отличающийся тем, что циркуляционное устройство выполнено в нижней части корпуса в виде обечайки с сечением, увеличивающимся кверху.

20 5. Аппарат по п. 2, отличающийся тем, что корпус и циркуляционное устройство выполнены в виде усеченного конуса.

1 / 1



Фиг. 1