

Warszawa, dnia 30 maja 1952 r.

C016 11/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34538

Mo Och Domsjö Aktiebolag
(Örnsköldsvik, Szwecja)

Kl. 42-1, 7

12.5, 11/02

Sposób otrzymywania dwutlenku chloru przez działanie dwutlenkiem siarki na chloran

Udzielono z mocą od dnia 14 stycznia 1948 r.

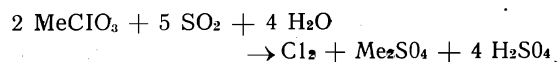
Pierwszeństwo: 14 stycznia 1947 r. (Szwecja)

Wynalazek dotyczy ulepszonych sposobu otrzymywania dwutlenku chloru przez działanie dwutlenkiem siarki lub gazami zawierającymi dwutlenek siarki na kwaśny roztwór chloranu.

Reakcja chemiczna dwutlenku siarki i chloranu zachodząca w tym procesie może być przedstawiona:
$$2 \text{MeClO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow 2 \text{ClO}_2 + \text{Me}_2\text{SO}_4$$
przy czym *Me* oznacza atom metalu.

W reakcji tej dwutlenek siarki działa redukująco na chlorany, tworząc dwutlenek chloru i siarczan metalu.

W praktyce zachodzą jednak niepożądane reakcje uboczne i wtedy chlorany są redukowane do podchlorynów lub do wolnego chloru, np. według następującej reakcji:



Te. uboczne reakcje zmniejszają wydajność dwutlenku chloru i powodują zwiększenie zużycia dwutlenku siarki. Otrzymany dwutlenek chloru jest jed-

nocześnie zanieczyszczony chlorem. Dlatego też jest rzeczą bardzo ważną uniknięcie ubocznych reakcji.

Powstawanie tych ubocznych produktów w reakcji chloranu i dwutlenku siarki zależy od stężenia chloranu, stopnia zakwaszenia jego roztworu, temperatury, ilości reagującej mieszaniny gazów w jednostce czasu, zawartości dwutlenku siarki i sposobu jego wprowadzania do roztworu reakcyjnego.

Wynalazek jest oparty na znanym spostrzeżeniu, że wydajność dwutlenku chloru oraz jego szybkość tworzenia się wzrastają ze wzrostem stężenia chloranu.

Według dotychczas znanych sposobów wyżej omówioną reakcję prowadzi się zmieniając stężenie oraz kwasowość roztworu chloranu nasyconego dwutlenkiem siarki, przy czym korzystniej jest jeżeli dwutlenek siarki jest rozcieńczony gazem obojętnym do chwili zupełnego lub prawie zupełnego usunięcia chloranu z roztworu. W celu lepszej kontroli i wykorzystania reagentów utworzone siarczany usuwa się przez ochłodzenie roztworu reakcyjnego do od-

powiedniej temperatury. Siarczan metalu krystalizuje przy tym, po czym wytworzone kryształy oddziela się. Do kwaśnego roztworu wolnego od większej ilości siarczanu metalu dodaje się nowych ilości chloranów, po czym roztwór używa się do nowej reakcji.

Jako przykład sposobów stosowanych uprzednio może być wskazany sposób otrzymywania dwutlenku chloru opisany w FIAT Final Report No 825 ogłoszony przez H.M. Stationary Office, London. Według tego sposobu chloran sodu o początkowym stężeniu około 500 g na 1 l, w roztworze 7—8 N kwasu siarkowego, poddaje się reakcji z mieszaniną dwutlenku siarki i powietrza do całkowitego zużycia chloranów. Reakcja ta odbywa się w temperaturze 45-50°C, w celu uniemożliwienia wykrysztalizowania siarczanu sodu pod koniec reakcji, co mogłoby spowodować zaburzenia w pracy instalacji.

W znanych sposobach, opisanych wyżej, stężenie chloranów spada stopniowo i osiąga bardzo niską wartość pod koniec reakcji. To wpływa niekorzystnie na wydajność dwutlenku chloru, która spada z postępem reakcji. Najkorzystniejsze wyniki osiąga się jeżeli początkowe stężenie reagującego roztworu jest możliwie jak najwyższe i jeżeli reakcję prowadzi się sposobem przerywanym do chwili kiedy stężenie chloranów osiągnie wartość dostatecznie niską, umożliwiającą usunięcie siarczanów.

Według innego sposobu otrzymywania dwutlenku chloru, opisanego przez Dr. Inż. Johana Sevona w fińskim czasopiśmie „Kemian Keskusliiton Julkaisuja“ 10, No. 7 (1945) stosuje się jak najmniej ilość cieczy w mieszaninie reakcyjnej i tylko taką ilość, jaka jest potrzebna do tworzenia się dwutlenku chloru. Mieszanina reakcyjna ma postać gęstej pasty podczas całego procesu. W ten sposób, w ciągu całego czasu trwania reakcji, utrzymuje się praktycznie duże stężenie chloranu. Ta pastowata mieszanina reakcyjna powinna być energicznie mieszana, aby stykała się dokładnie z fazą gazową. To powoduje duże trudności w doborze materiału do wyrobu zbiornika reakcyjnego.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania dwutlenku chloru przez działanie dwutlenkiem siarki lub dwutlenkiem siarki w mieszaninie z gazami obojętnymi na kwaśny roztwór chloranu, np. chloranu sodu, w odpowiednim naczyniu reakcyjnym. Jako chloranu używa się chloranów metali alkalicznych. Roztwór chloranu dokładnie nasycy się najpierw siarczanem tego samego kationu co omawiany chloran tak, że siarczan ten wykrysztalizowuje już podczas reakcji dwutlenku siarki i chloranu. Dalsze ilości chloranu dodaje się do roztworu reakcyjnego w miarę jak zostają one zużyte podczas reakcji z dwutlenkiem siarki tak, że stężenie chloranu w roztworze jest stałe i przez to wydajność

i szybkość tworzenia się dwutlenku chloru jest znaczna, przy czym jest on mniej zanieczyszczony chlorem. Korzystne jest to, że prowadzenie reakcji odbywa się w takich warunkach, że krystalizujący siarczan jest jedyną stałą fazą w zbiorniku reakcyjnym. Roztwór reakcyjny powinien być stale nasycony siarczanem. W zależności od warunków istniejących w roztworze reakcyjnym krystalizują tylko siarczany w postaci obojętnych lub kwaśnych soli z wodą krystalizacyjną lub bez niej. Kryształy usuwa się z roztworu w różny sposób, np. przez osadzanie, filtrowanie lub odwirowanie.

Sposób według wynalazku stanowi więc prostą i ekonomiczną metodę ciągłego otrzymywania dwutlenku chloru. Na załączonych rysunkach przedstawiono na fig. 1 schemat procesu, a na fig. 2 urządzenie do prowadzenia procesu.

Roztwór, reakcyjny na fig. 2 krąży stale przez zbiornik reakcyjny 1, oddzielną soli 9 i zbiornik do rozpuszczania 11 w ustalonej kolejności. Dwutlenek siarki, korzystniej w mieszaninie z obojętnym gazem, np. powietrzem lub azotem, wprowadza się do roztworu reakcyjnego w zbiorniku 1. Korzystniej jest jeśli roztwór reakcyjny jest bardzo stężonym roztworem chloranu, i jest zakwaszony mocnym kwasem, np. kwasem siarkowym. W zbiorniku do rozpuszczania chloran metalu uzupełnia się taką jego ilością jaka uprzednio została zużyta. Zbiornik do rozpuszczania może być zaopatrzony w urządzenie do ogrzewania co umożliwia utrzymywanie wyższej temperatury niż w zbiorniku reakcyjnym w celu zabezpieczenia siarczanu metalu przed wykrysztalizowaniem. Ze zbiornika do rozpuszczania roztwór reakcyjny wraca do zbiornika reakcyjnego, który jest zaopatrzony w urządzenie do ochładzania wracającego roztworu do temperatury reakcji oraz w urządzenie do odprowadzania ciepła reakcji.

Zbiornik reakcyjny 1 posiada pojemność około 1100 litrów. Roztwór reakcyjny zawiera 3 mole (litr chloranu sodu, 4 mgle) litr kwasu siarkowego oraz siarczan sodu w ilości wystarczającej do nasycenia roztworu w temperaturze 30°C. W zbiorniku reakcyjnym 1 znajduje się rura cyrkulacyjna 2, której wysokość wynosi do 4,5 m, a wewnątrz średnica 225 mm. Rura ta jest otwarta z obydwu końców i jest wypełniona całkowicie roztworem reakcyjnym. Poprzez przewód 3, którego zakończenie jest dziurkowane i które umieszczone jest bezpośrednio poniżej rury cyrkulacyjnej 2 wprowadza się gazy spalinowe z pieca piritowego, zawierające 8-10% dwutlenku siarki, w ilości odpowiadającej 4,5 — 5 kg dwutlenku siarki/godzinę. Banieczki gazu wznoszą się w rurze cyrkulacyjnej 2 i powodują krążenie płynu do góry wewnątrz rury i w dół na

zewnątrz rury. Utworzony dwutlenek chloru uchodzi przewodem 4 łącznie z obojętnym gazem. Temperaturę reakcji reguluje się za pomocą węzownicy chłodniczej 5. Siarczan sodu krystalizujący głównie w postaci $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaHSO}_4$ łącznie z roztworem reakcyjnym przetłacza się przewodem 7 i 8 do oddzielnika soli, za pomocą pompy 6. W oddzielniku soli 9 kryształy oddziela się i usuwa po ewentualnym przemyciu. Z oddzielnika soli 9 roztwór reakcyjny przechodzi przewodem 10 do zbiornika do rozpuszczania 11. Manipulując zaworem 8a i 12a roztwór reakcyjny z oddzielnika soli 9 można przeprowadzić do zbiornika do rozpuszczania przewodem 12. W ten sposób krążenie jest utrzymywane stale, co uniemożliwia zatkanie się przewodu. W zbiorniku do rozpuszczania 11 odbywa się dodawanie chloranu sodu ze zbiornika 13. W zbiorniku do rozpuszczania utrzymuje się temperaturę 40—50°C za pomocą węzownicy 14. W celu mieszania roztworu wprowadza się powietrze dziurkowanym przewodem 15 znajdującym się u dołu zbiornika

do rozpuszczania. Powietrze wraz z małą ilością dwutlenku chloru uchodzi przewodem 16 i 4. Ze zbiornika do rozpuszczania 11 roztwór reakcyjny przepływa przewodem 17 z powrotem do zbiornika reakcyjnego 1. Wydajność dwutlenku chloru w stosunku do zużytego chloranu sodu wynosi 90%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania dwutlenku chloru przez działanie dwutlenkiem siarki lub dwutlenkiem siarki w mieszaninie z gazami obojętnymi na kwaśny roztwór chloranu, znamienny tym, że roztwór chloranu nasycza się siarczanem tego samego kationu co chloran, dzięki czemu tworzący się w reakcji siarczan wykryształizowuje, a w miarę reagowania chloranu z dwutlenkiem siarki dodaje się go do roztworu reakcyjnego tak, aby utrzymać stale jego stężenie.

Mo Och Domsjö Aktiebolag
Zastępca: inż. Leon Skarzeński
rzecznik patentowy

Fig. 1.

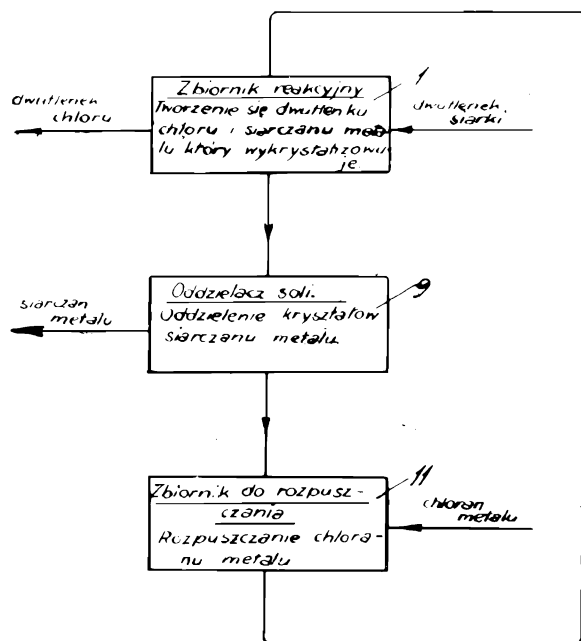


Fig. 2.

