



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 65382**

C (45) Patentti myönnetty 10 05 1934
Patent meddelat

(51) Kv.kl.³/Int.Cl.³ B 01 J 10/00, C 01 B 11/02

(21) Patentsihakemus — Patentansökning	762665
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	17.09.76
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	17.09.76
(41) Tulit julkiseksi — Blivit offentlig	19.03.77
(44) Nähtävölkäpanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.01.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	18.09.75

Kanada(CA) 235827

**(71) Erco Industries Limited, 2 Gibbs Road, Islington, Ontario M9B 1R1,
Kanada(CA)**

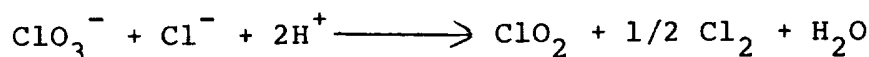
**(72) Gerald Cowley, Mississauga, Ontario, Maurice Fredette, Mississauga,
Ontario, Kanada(CA)**

(74) Oy Kolster Ab

**(54) Menetelmä liuennutta klooridioksidia ja klooria sisältävän vesipitoisen
valkaisuaineen valmistamiseksi klooridioksidia ja klooria sisältävästä
kaasuseoksesta - Förfarande för framställning av ett vattenhaltigt
blekningsmedel, som innehåller upplöst klordioxid och klor, från en
gasblandning innehållande klordioxid och klor**

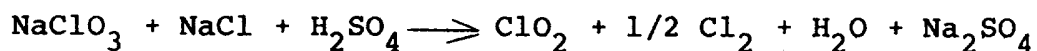
Keksinnön kohteena on menetelmä liuennutta klooridioksidia ja klooria sisältävän vesipitoisen valkaisuaineen valmistamiseksi klooridioksidia ja klooria sisältävästä ensimmäisestä kaasuseoksesta saattamalla ensimmäinen kaasuseos vastavirtaan kosketukseen veden kanssa ensimmäisessä kaasun ja nesteen kontaktivyöhykkeessä kaiken klooridioksidin ja osan kloorista liuottamiseksi, jolloin muodostuu vesiliuos ja toinen kaasuseos.

Klooridioksidia, jota käytetään valkaisuprosesseissa, tyypillisesti valkaistaessa selluloosakuitumassoja, voidaan muodostaa monilla eri tavoilla, jotka yleensä käsittävät kloraatin pelkistämisen kloridilla happamassa väliaineessa yhtälön:

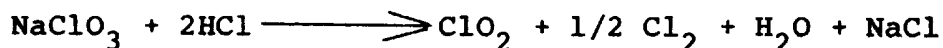


mukaisesti.

Tavallisesti klooridioksidin muodostaminen käsittää alkali-metallikloraatin pelkistämisen alkalimetallikloridilla happamassa väliaineessa, joka sisältää rikkihappoa tai muuta vahvaa mineraalihappoa. Tässä menetelmässä, kun alkalimetalli on natrium, edustaa reaktiota seuraava yhtälö:



Vaihtoehtoinen menetelmä käsittää alkalimetallikloraatin pelkistämisen kloorivetyhapossa, jolloin kloorivetyhappo on sekä pelkistimenä että happamana väliaineena. Tätä menetelmää, kun alkali-metalli on natrium- edustaa yhtälö.



Kaasumainen klooridioksidi, joka saadaan näissä prosesseissa, saadaan sentähden seoksena kloorin kanssa. Ottaen huomioon klooridioksidikaasun räjähtävän luonteen suurissa osapaineissa laimennetaan klooridioksidin ja kloorin kaasuseos tavallisesti inertillä kaasulla, kuten ilmalla ja/tai höyryllä.

Höyrylaimennukseen päästään pitämällä reaktioseos kiehumapisteessään reaktioastian ollessa ilmakehän painetta alemmassa paineessa. Tyypillisiä prosesseja on kuvattu kanadalaisissa patenteissa n:o 825 084, 826 577 ja 913 328.

Klooridioksidia käytetään valkaisuun vesiliuoksenaan, kuten tyypillisessä valkaisulaitossarjassa D_C EDED tai C_D EDED, jossa D edustaa valkaisua klooridioksidiliuoksella, D_C edustaa valkaisua klooridioksidin ja kloorin vesipitoisella liuoksella, jossa klooridioksidi antaa ainakin 50 % vesipitoisessa liuoksessa käytettävissä olevasta kloorista, C_D edustaa valkaisua klooridioksidin ja kloorin vesipitoisella liuoksella, jossa klooridioksidi antaa vähemmän kuin 50 % vesipitoisessa liuoksessa käytettävissä olevasta kloorista ja E edustaa emäsuuttoa vesipitoisella natriumhydroksidiliuoksella.

Eräs tavanomainen tapa klooridioksidikehittimestä saatavan kaasuseoksen käsittelemiseksi on sen saattaminen kosketukseen veden kanssa kaiken klooridioksidin ja osan kloorista adsorboimiseksi ja ottaa erikseen talteen jäljelle jäävä kloori. Erotettu kloori absor-

boidaan sitten erikseen veteen. Nämä liuokset yhdistetään sitten myöhemmin antamaan klooridioksidin ja kloorin liuos, joka sisältää halutut suhteelliset osat klooridioksidia ja klooria käytettäväksi ensimmäisessä valkaisuvaiheessa. Sekä klooridioksidin että kloorin niukasta vesiliukoisuudesta johtuen valkaisulaitokseen on lisättävä näiden kemikaalien lisäksi suuret tilavuusmäärät vettä, jota myöhemmin on käsiteltävä poistovetenä tai haihdutettava poistovedestä vapaassa tehdasjärjestelyssä.

Tässä alan aikaisemmassa absorptiomenetelmässä täytyy veden, joka saatetaan kosketukseen kaasuseoksen kanssa ja joka liuottaa kloorin, olla jäähdytetty, tyypillisesti alle n. 10°C :een, kun taas vesipitoisen klooridioksidin ja kloorin liuoksen, jota käytetään ensimmäisessä valkaisuvaiheessa, täytyy olla lämmitetty tehokasta valkaisua varten. Siispä mitä suurempaa tilavuusmäärää kanninvettä käytetään kemikaalien kanssa, jotka syötetään valkaisulaitokseen, sitä suurempi on energian tarve.

Tässä keksinnössä klooridioksidin ja kloorin kaasuseosta käsitellään siten, että veden, joka valkaisulaitoksessa käytetyn klooridioksidin ja kloorin kantajana, tilavuusmäärä on huomattavasti pienempi, mistä on seurauksena huomattavia säästöjä höyryn ja energian tarpeessa, tuotteen varastointikapasiteetissa, poistovirtaus-tilavuudessa, veden käytössä ja pääomainvestoinneissa.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että toisessa kaasuseoksessa olevan kloorin osapaine nostetaan arvoon, joka on suurempi kuin kloorin osapaine ensimmäisessä kaasuseoksessa ja toinen kaasuseos saatetaan vastavirtaan kosketukseen ensimmäisen liuoksen kanssa toisessa kaasun ja nesteen kontaktivyöhykkeessä.

Keksintöä kuvataan edelleen, sen valaisemiseksi, oheisiin piirroksiin viitaten, joista

kuvio 1 on keksinnön erään suoritusmuodon virtauskaavio;

kuvio 2 on keksinnön erään toisen suoritusmuodon virtauskaavio; ja

kuvio 3 on kuvion 2 suoritusmuodon muunnoksen virtauskaavio; ja

kuvio 4 on graafinen esitys, joka kuvaa klooridioksidin ja kloorin osapaineita ja väkevyyttä ensimmäisessä kosketustornissa, jota käytetään kuvien 1-3 suoritusmuodoissa.

Viitaten ensin kuvion 1 suoritusmuotoon, syötetään siinä kaasuseosta, jossa on klooridioksidia, klooria, höyryä ja inerttiä kaasua, tyypillisesti ilmaa, johdon 10 kautta ensimmäiseen kaasu/neste-kosketustorniin 12. Kaasuseos putkessa 10 muodostetaan tyypillisesti kehittämällä klooridioksidia ja klooria kanadalaisissa patenteissa n:o 825 084, 826 577 ja 913 328 esitettyjen menetelmien mukaisesti reaktioväliaineen kiehumapisteessä, samalla kun reaktioastia pidetään ilmakehän painetta alemmassa paineessa. Ilmaa annetaan juosta reaktioastiaan siinä vallitsevan absoluuttisen paineen säätämiseksi, joka tyypillisesti on väliltä 100-250 mm Hg, ja reaktioastiasta poistuu kaasuseosta, jossa on klooridioksidia, klooria, höyryä ja ilmaa. Kaasuseos jäädytetään sitten ainakin osan höyrystä lauhduttamiseksi siitä, että voidaan hillitä vesipitoisen väliaineen lämpötilan nousua ensimmäisessä kaasu/neste-kosketustornissa 12.

Ensimmäinen kaasu/neste-kosketustorni 12 sisältää ensimmäisen kaasu/neste-kosketusvyöhykkeen 14, joka on jotakin tavanomaisista tyyppiä, läheisen kaasu/neste-vastavirtakosketuksen saamiseksi. Ensimmäinen kaasu/neste-kosketusvyöhyke 14 pidetään samassa alipaineessa kuin klooridioksidin kehitinastia.

Kaasuseos nousee ensimmäisen kaasu/neste-kosketusvyöhykkeen 14 läpi ja saatetaan vastavirtaan kosketukseen klooridioksidin ja kloorin vesipitoisen liuoksen kanssa. Viimemainittu liuos on valmistettu liuottamalla klooridioksidia ja klooria vyöhykkeen 14 korkeammilla tasoilla veteen, jota syötetään putkea 16 pitkin torniin 12 ensimmäisen kaasu/neste-kosketusvyöhykkeen 14 yläpäässä ja se kulkee alaspäin vyöhykkeen 14 läpi. Vesi voidaan syöttää torniin 12 johtoa 16 pitkin jollakin sopivalla tavalla, tyypillisesti sumutus-suuttimien läpi. Veden lämpötila on tyypillisesti alle n. 10°C:een, kuten n. 5°C.

Klooridioksidin ja kloorin vesipitoinen liuos, joka tulee kosketukseen kaasuseoksen kanssa vyöhykkeen 14 alemmassa osassa, liuottaa klooridioksidia kaasuseoksesta samalla vapauttaen klooria siitä. Samanaikaisesti tapahtuu vesihöyryn tiivistymistä kaasuseoksesta, mistä on seurauksena liuoksen lämpötilan nousu ja vastaava liissäys klooridioksidin ja kloorin osapaineissa. Tämä lämpötilan nousu on tyypillisesti n. 3-6°C ja se riippuu höyryn määrästä kaasuseoksessa, jota syötetään johtoa 10 pitkin ja tämä puolestaan riippuu

höyryn lauhtumisasteesta kaasuseoksesta, joka virtaa ulos klooridioksidin kehittimestä, ennen sen kulkua ensimmäiseen torniin 12.

Klooridioksidin liukeneminen ja kloorin vapautuminen vesipitoisesta liuosfaasista tapahtuu seuraavien ilmiöiden johdosta. Koska kosketusvyöhyke 14 toimii alipaineessa ja lauhtunut vesihöyry ja läsnä oleva vesifaasi liuottavat klooridioksidin nopeammin kuin kloorin, lisää klooridioksidin poistaminen höyryfaasista absorptiolle lauhtuneeseen vesihöyryyn ja olemassa olevaan vesifaasiin kloorin osapainetta höyryfaasissa.

Sen tähden, kun ensimmäistä kaasu/neste-kosketusvyöhykettä 14 noustaen, kasvaa klooriliuoksen massasuhte, mikä johtuu kloorin lisääntyvästä osapaineesta, kun taas klooridioksidiliuoksen massasuhte pienenee.

Sen tähden jollakin korkeudella vyöhykkeessä 14 kloorihöyry on tasapainossa nestefaasin kanssa ja tästä syystä pisteissä tämän tason alapuolella klooria erottuu vesipitoisesta faasista, kun taas klooridioksidia liukenee vesifaasiin, mikä johtuu alemmasta kloorin osapaineesta kuin teoreettinen tasapaino korkeammalla tasolla.

Kuvio 4 kuvaa sekä klooridioksidin että kloorin osapaineen ja väkevyyden vaihtelua, kun noustaen ensimmäistä kaasu/neste-kosketusvyöhykettä 14. Tästä käyrästä nähdään ja kuten edellä yksityiskohtaisemmin esitettiin, vähenee klooridioksidin pitoisuus vesifaasissa korkeuden kasvaessa, mikä vastaa samanlaista alenemista klooridioksidin osapaineessa kaasufaasissa. Vastakohtana tälle kloorin pitoisuus vesifaasissa kasvaa vyöhykkeen 14 korkeuden kasvaessa, mikä vastaa kloorin osapaineen lisääystä kaasufaasissa pisteeseen asti, jossa kaasufaasi ja vesifaasi ovat tasapainossa. Tämän tasapainopisteen yläpuolella kloorin osapaine ja pitoisuus kumpikin alenevat.

Klooridioksidin ja kloorin vesiliuos, joka saadaan vastavirtakosketuksesta ensimmäisessä vyöhykkeessä 14 ja joka poistuu tornista 12 johtoa 17 pitkin, sisältää liuennutta klooria väkevyydessä, joka vastaa kloorin liukoisuutta vesiliuokseen vallitsevissa klooridioksidin väkevyyssuhteissa sekä vallitsevassa liuoksen lämpötilassa ja systeemin paineessa.

Ensimmäisessä kaasu/neste-kosketusvyöhykkeessä 14 pääasiallisesti kaikki johdossa 10 syötetyn kaasuseoksen sisältämä klooridioksidi liukenee siitä ja on läsnä klooridioksidiliuoksessa johdossa 17.

Johdossa 17 vesiliuoksessa läsnäolevan klooridioksidin väkevyyss riippuu veden virtausnopeudesta johdossa 16 ja kaasuseoksen virtausnopeudesta johdossa 10.

Klooridioksidista vapaa kloorin ja ilman kaasuseos, joka poistuu tornin 12 yläosasta johtoa 18 pitkin, syötetään kompressoriin 19, jossa kloorin osapaine lisääntyy suhteessa alkukaasuseoksen osapaineeseen johdossa 10. Kompressorin 19, joka voi olla mitä tahansa sopivaa rakennetta, tehtävänä on ylläpitää ensimmäinen kaasu/nestekosketusvyöhyke 14 ja siten klooridioksidin kehitinastia halutussa alipaineessa. Kaasuseoksen absoluuttinen paine kompressorin 19 myötävirtapuolella ylittää sen tähden ensimmäisen kaasu/nestekosketusvyöhykkeen 14 ilmakehän painetta alemman paineen ja vastaa edullisesti ilmakehän painetta.

Puristettu kloori kulkee johdossa 20 jäähdyttimeen 22 puristetun kaasuseoksen jäähdyttämiseksi. Jäähdytin voidaan jättää pois jos kompressori 19 ei saa höyryelektorin muotoa, mikä riippuu ensimmäisestä tornista 12 poistuvan kaasuseoksen lämpötilasta, kompressorin 19 vastavirta- ja myötävirtapuolien suhteellisista paineista sekä lopulliseen liuokseen halutuista klooridioksidin ja kloorin absoluuttisista väkevyyksistä. On edullista tasapainoittaa paine-eron ja lämpötilan parametrit vain pienen muutoksen ylläpitämiseksi paineessa kompressorin vastavirta- ja myötävirtapuolien välillä.

Kun tällainen jäähdyttäminen suoritetaan, toisen kosketusvyöhykkeen 28 prosessin lämpötila pidetään kloorihydraatin muodostumislämpötilan yläpuolella vallitsevissa väkevyyksissä.

Kloorin poistajohto 24 on järjestetty halutun osan kloorista poistamiseksi johtoon 20 systeemistä. Kloorin poistoa käytetään sen osan kokonaiskloorista poistamiseksi, joka ei pysty liukenemaan klooridioksidin ja kloorin liuokseen johdossa 17 vallitsevissa olosuhteissa ja klooridioksidin väkevyydessä, joka halutaan lopulliseen klooridioksidin ja kloorin liuokseen.

Johdon 24 kautta poistetun kloorin määrä on vain pieni osa kaasuseoksen kokonaiskloorista johdossa 10, tyypillisesti vähemmän kuin 10 tilavu.-%. Tällä tavalla poistettu kloori voidaan erikseen liuottaa veteen ja myöhemmin yhdistää lopulliseen klooridioksidin ja kloorin liuokseen, joka on saatu tämän suoritusmuodon prosessilla, niin että poistetut kloorimäärät ovat läsnä saadussa liuoksessa. Kloorin poistolla johdossa 24 on tehtävänä myös ilman poisto systeemistä.

Vaihtoehtoisesti poistettu kloori voidaan absorboida natriumhydroksidiliuokseen, jota käytetään ensimmäisessä ja toisessa emäs-uuttovaiheessa, niin että tämä kloorimäärä tuodaan valkaisulaitokseen samalla välttämällä lisäveden tuonti.

Eräs vaihtoehto on absorboida poistettu kloori natriumhydroksidiliuokseen ja syöttää näin muodostettu hypokloriittiliuos ensimmäiseen valkaisuvaiheeseen.

Vielä erään vaihtoehdon mukaisesti voidaan poistettu kloori saattaa reagoimaan vedyn kanssa ja käyttää syntynyt kloorivety muualla sellutehtaassa, kuten klooridioksidin kehittämisessä.

Kloorin poiston asemesta johtoon 24, voidaan puristettua lisäklooria, kuten rinnakkaisesta klooridioksidin kehittämisprosessista, syöttää kloorin ja ilman kaasuseokseen johtoon 20.

Loput puristetusta kloorista syötetään johtoa 25 pitkin toisen kaasu/neste-kosketustornin 26 alapäähän, joka torni sisältää toisen kaasu/nestekosketusvyöhykkeen 28, joka on rakenteeltaan sopiva sallimaan läheisen kaasu/nestevastavirtakosketuksen. Toisessa kaasu/neste-kosketusvyöhykkeessä vallitseva paine vastaa painetta kompressorin 19 myötävirtapuolella, tyypillisesti ilmakehän painetta.

On edullista, että kloorikaasulla johdossa 25 on pääasiallisesti sama lämpötila kuin klooridioksidiliuoksella putkessa 17, nimittäin n. 7°C .

Klooridioksidin ja kloorin vesiliuos johdossa 17 johdetaan toisen tornin 26 yläpäähän kosketusta varten johdossa 25 syötetyn kloorin kanssa. Kun klooridioksidin ja kloorin vesiliuos kulkee alaspäin toisen kaasu/nestekosketusvyöhykkeen 28 läpi, se joutuu vastavirtakosketukseen nousevan kloori- ja ilmavirran kanssa.

Koska kloorin osapaine toisessa vyöhykkeessä 28 on suurempi kuin ensimmäisessä vyöhykkeessä 14, absorboi liuos lisää klooria, jolloin jonkin verran klooridioksidia erottuu. Saatu kloorilla rikastunut klooridioksidin ja kloorin vesiliuos poistetaan toisesta tornista 26 johdon 30 kautta.

Vesiliuokseen liuotetun kloorin lisäväkevyys riippuu siinä olevasta alkuväkevyydestä, kloorin osapaineiden erotuksesta kosketusvyöhykkeissä 12 ja 28, kosketusvyöhykkeen 28 lämpötilasta, kaasu- ja vesifaasin suhteellisista virtausnopeuksista sekä kosketusvyöhykkeen 28 korkeudesta. Säätelemällä näitä parametreja kloorin ja kloori-

ridioksidin liukoisuusrajoihin asti voidaan saavuttaa mikä tahansa kloori/klooridioksidi-suhde liuoksessa putkessa 30.

Klooridioksidin, kloorin ja ilman kaasuseos, joka saadaan kaasu/neste-kosketusvyöhykkeestä 28, palautetaan johdon 32 kautta ensimmäiseen torniin 12 ja syötetään siihen korkeudella h ensimmäiseen kaasu/neste-kosketusvyöhykkeeseen 14, mikä vastaa kosketusvyöhykkeen 14 korkeutta, jolla klooridioksidin ja kloorin suhteelliset osuudet ovat samat kuin klooridioksidin ja kloorin suhteelliset osuudet johdossa 32, niin että kaasuseoksen tuominen johdossa 32 kosketusvyöhykkeeseen 14 ei oleellisesti vaikuta kaasufaasi/nestefaasi-tasapainoon, joka vallitsee vyöhykkeessä 14 tässä pisteessä.

Osa tai kaikki kaasuseoksesta johdossa 32 voidaan palauttaa klooridioksidin kehittimeen, kuten kuviossa 3 on esitetty. Tässä tapauksessa johdon 32 sisältämä ilma muodostaa ainakin osan klooridioksidin kehittimen inertin kaasun tarpeesta, kun klooria ei poisteta ja näinollen ilmaa ei poisteta systeemistä johdon 24 kautta, on kaasuseos johdossa 32 palautettava kehittimeen ilman kasautumisen estämiseksi systeemissä. Tässä tapauksessa ilma kiertää suljetussa kierrossa lukuunottamatta vuotoja korvaavaa ilmaa ja ulkoista syöttöä ei tarvita.

Kun kaasuseos johdossa 32 täydellisesti palautetaan klooridioksidin kehittimeen ja klooria sekä ilmaa poistetaan johdon 24 kautta, tarvitaan ulkoista ilmaa ainoastaan määrä, joka on välttämätön korvaamaan johdon 24 kautta poistettu ilma.

Kun kaikkea klooria johdossa 25 ei tarvitse kuljettaa toiseen torniin 26, osa kloorista johdossa 25 voidaan palauttaa klooridioksidin kehittimeen toimimaan lisälaimennuskaasuna klooridioksidille. Tällainen kloorin palauttaminen voi tyypillisesti olla yhteydessä putkessa 32 olevan klooridioksidin, kloorin ja ilman kaasuseoksen palauttamiseen osittain tai kokonaan klooridioksidin kehittimeen.

Vaihtoehtoisesti osa kloorikaasusta johdossa 25 voidaan palauttaa ensimmäiseen kosketusvyöhykkeeseen 14, kuten kaasuseoksen kanssa johdossa 32.

Ensimmäinen kaasu/neste-kosketusvyöhyke 14 kuvataan yksinkertaiseksi jatkuvaksi kaasu/neste-kosketusvyöhykkeeksi, koska on edullista käyttää sitä tällä tavalla. Jos kuitenkin halutaan, voidaan ensimmäinen kosketusvyöhyke 14 jakaa kahdeksi osastoksi, jolloin jako tapahtuu sen korkeudessa h.

Keksinnön tässä suoritusmuodossa muodostuu sen tähden klooridioksidin ja kloorin vesiliuos alkukaasuseoksesta, jota syötetään johdon 10 kautta ja se sisältää suuremman osan klooria, kuin mitä on saatavissa absorboimalla kaasut yksinkertaisesti veteen. Koska kuviossa 1 kuvattu systeemi on tasapainoitettu, lukuunottamatta poistoa johdossa 24, sisältää klooridioksidi- ja klooriliuos johdossa 32 kaiken alkukaasuseoksen putkessa 10 olevan klooridioksidin ja kaiken alkukaasuseoksen putkessa 10 olevan kloorin lukuunottamatta määrää, joka on poistettu johdon 24 kautta.

Koska pääosa tai kaikki kloorikaasusta johdossa 19 absorboidaan klooridioksidi- ja klooriliuokseen johdossa 17 mieluummin kuin erillisessä vesipitoisessa väliaineessa, saadaan vesipitoisen liuoksen syöttö johdossa 30 valkaisulaitokseen, tyypillisesti käytettäväksi ensimmäisessä valkaisuvaiheessa, oleellisesti pienemmän tilavuusmäärän vettä sisältävänä, joka kulkee klooridioksidi- ja kloori-valkaisukemikaalien kanssa ensimmäiseen vaiheeseen, vähentäen siten käsiteltävän poistovirtauksen tilavuutta ja vähentäen jäähdytetyn veden tilavuutta, joka tarvitaan absorptiota varten sekä liuoksen tilavuutta, joka on kuumennettava ennen käyttöä valkaisulaitoksessa.

Kuvion 1 suoritusmuodossa kaikki klooridioksidin ja kloorin vesiliuos johdossa 17 kuljetetaan toiseen torniin 26 kloorin absorptiota varten siinä ja antamaan johtoon 30 kloorilla rikastuneen klooridioksidin ja kloorin vesiliuos, joka on sopiva käytettäväksi valkaisulaitoksen ensimmäisessä valkaisuvaiheessa. On ajateltu, että tällaista toimintaa käytettäisiin tilanteessa, jossa käytetään erillistä klooridioksidia tuottavaa prosessia, joka pystyy tuottamaan pääasiallisesti kloorista vapaata klooridioksidia, tai käytetään useampia tällaisia prosesseja vesipitoisten klooridioksidiliuosten muodostamiseksi, joilla on alhainen klooripitoisuus, käytettäväksi valkaisusarjan C_D EDED tai D_C EDED toisessa ja kolmannessa valkaisuvaiheessa.

Olosuhteissa, joissa klooridioksidin ja kloorin vesiliuoksella johdossa 17 klooripitoisuus on sellainen, että se voidaan hyväksyä klooridioksidiliuoksissa, joita käytetään toisessa ja kolmannessa valkaisuvaiheessa, on mahdollista käyttää yksinkertaista klooridioksidin kehittäintä, joka tuottaa kaiken klooridioksidin, joka valkaisulaitoksessa tarvitaan, jolloin osa klooridioksidin ja kloorin liuoksesta johdossa 17 syötetään suoraan toiseen ja kolmanteen val-

kaisuvaiheeseen, kun taas loput liuoksesta johdossa 17 syötetään toiseen torniin 26 kloorin rikastamista varten, jolloin kloorilla rikastunut klooridioksidin ja kloorin liuos johdossa 30 käytetään ensimmäisessä valkaisuvaiheessa.

Jos kuitenkin kloorin pitoisuus klooridioksidin ja kloorin liuoksessa johdossa 17 on suurempi kuin mitä voidaan hyväksyä jälkimmäisissä valkaisuaitoksen valkaisuvaiheissa, silloin voidaan suorittaa kloorin erotus sille klooridioksidin ja kloorin liuoksen osalle, joka tarvitaan näissä valkaisuvaiheissa klooripitoisuuden pienentämiseksi siinä.

Tällaista kloorinerotustoimitusta kuvataan kuvion 2 suoritusmuodossa. Tässä suoritusmuodossa samanlaiset kohteet, joita esiintyy kuviossa 1, on merkitty samoilla viitenumeroilla.

Mukaan on otettu kaasu/neste-lisäkosketustorni 33, ja klooridioksidin ja kloorin vesiliuos johdossa 17, joka on otettu talteen ensimmäisestä tornista 12, jaetaan toisen tornin 26 ja kolmannen tornin 33 kesken syöttäen liuosta torniin 26 johdon 34 kautta ja torniin 33 johdon 36 kautta.

Kolmas kaasu/neste-kosketustorni 33 sisältää kolmannen kaasu/neste-kosketusvyöhykkeen 38, joka voi olla rakenteeltaan jokin tavomainen, joka tekee mahdolliseksi läheisen kaasu/neste-vastavirtakosketuksen.

Kun klooridioksidin ja kloorin vesiliuos kulkee alaspäin kolmannen kaasu/neste-kosketusvyöhykkeen 38 läpi, se joutuu vastavirtakosketukseen nousevan ilmapirran tai muun inertin kaasun kanssa, jota syötetään tornin 33 johdon 40 kautta. Klooridioksidi ja kloori erottuvat kumpikin lioksesta ilman vaikutuksesta ja sitten klooridioksidin, kloorin ja ilman kaasuseos poistetaan tornin 33 yläpäästä johtoa 42 pitkin.

Koska klooridioksidin määrä liuoksessa johdossa 36 on huomattavasti suurempi kuin kloorin määrä, on sekä klooridioksidin että kloorin erottamisella kolmannessa kaasu/neste-kosketusvyöhykkeessä 38 se vaikutus, että se vähentää sekä klooridioksidin että kloorin absoluuttista väkevyyttä vesifaasissa, mistä on seurauksena klooridioksidin vesiliuos, joka poistuu tornin 33 alapäästä johtoa 44 pitkin ja joka sisältää ainoastaan pienen osan liuennutta klooria, jolloin kloorin osuus riippuu inerttikaasun määrästä, vyöhykkeen 38 toi-

mintalämpötilasta, klooridioksidin väkevyydestä, joka halutaan liuokseen johdossa 44, klooridioksidin ja kloorin alkuväkevyyksistä liuoksessa johdossa 36 ja kolmannen vyöhykkeen 38 korkeudesta.

On edullista saattaa kolmas vyöhyke 38 toimimaan niin alhaisessa lämpötilassa kuin mahdollista, edullisesti alle n. 10°C :een, mutta samanaikaisesti on oleellista, että kolmas vyöhyke 38 toimii lämpötilassa, joka on suurempi kuin ensimmäisen vyöhykkeen 14 lämpötila.

Klooridioksidin, kloorin ja inertin kaasun kaasuseos johdossa 42 palautetaan ensimmäiseen torniin 12 syöttöä varten ensimmäiseen kosketusvyöhykkeeseen 14 korkeudella h_2 siinä, mikä vastaa korkeutta kosketusvyöhykkeessä 14, jolla klooridioksidin ja kloorin suhteelliset osuudet ovat samat kuin klooridioksidin ja kloorin suhteellisten osuuksien arvo kaasuseoksessa johdossa 42. Samalla tavalla kaasuseos johdossa 32 palautetaan ensimmäiseen torniin syöttämistä varten ensimmäiseen kosketusvyöhykkeeseen 14 korkeudella h_1 siinä johdon 42 syöttötason yläpuolella ja se vastaa kosketusvyöhykkeessä 14 korkeutta, jolla klooridioksidin ja kloorin suhteelliset osuudet ovat samat kuin klooridioksidin ja kloorin suhteellisten osuuksien arvo kaasuseoksessa johdossa 32.

Johtojen 32 ja 42 kaasuseosten tuominen ensimmäiseen kosketusvyöhykkeeseen 14 ei oleellisesti vaikuta kaasufaasi/nestefaasi-tasapainoon, joka vallitsee kosketusvyöhykkeessä 14 vastaavissa sisään-tulopisteissä.

Yleensä on kuvan 1 suoritusmuodolla, kun ensimmäinen kaasu/neste-kosketusvyöhyke 14 on kuvattu yksinkertaiseksi kaasu/nestekosketusvyöhykkeeksi, mahdollista jakaa ensimmäinen kosketusvyöhyke 14 kolmeen osastoon, jolloin jaot tapahtuvat korkeuksilla h_1 ja h_2 . On kuitenkin edullista pitää yksinkertainen jatkuva kaasu/nestekosketusvyöhyke 14 kuten on kuvattu.

Siten kuvan 2 suoritusmuoto tuottaa kloorilla rikastunutta klooridioksidin ja kloorin liuosta johtoon 30 ja vähän klooria sisältävän klooridioksidin ja kloorin liuoksen johtoon 44, jotka yhdessä sisältävät kaiken johdon 10 sisältämän klooridioksidin ja kloorin, lukuunottamatta klooria, joka on poistettu systeemistä johdon 24 kautta.

Kemikaalien väkevyyksiä näissä kahdessa liuoksessa johdossa 30 ja 44 voidaan säätää valitsemalla sopivasti puheenolleet eri pa-

rametrit ja vaihtelemalla klooridioksidin ja kloorin vesiliuoksen suhdetta johdossa 17, jota syötetään johdon 34 kautta toiseen torniin 28 ja syötetään johdolla 36 kolmanteen torniin 33.

Kloorilla rikastettua liuosta johdossa 30 voidaan käyttää antamaan valkaisuliuos ensimmäiseen valkaisulaitoksen valkaisuvaiheeseen, kun taas niukasti klooria sisältävää liuosta johdossa 44 käytetään antamaan valkaisuliuos valkaisulaitoksen toiseen ja kolmanteen valkaisuvaiheeseen.

Koska veden tilavuus, joka toimii klooridioksidin ja kloorin kantajana valkaisulaitokseen, liuoksissa johdoissa 30 ja 44, on pienempi kuin veden tilavuus, jota tavanomaisesti käytetään kemikaalien syöttöön valkaisulaitokseen, saavutetaan huomattavia taloudellisia etuja, joista tarkemmin on ollut puhe edellä, verrattuna tavanomaisiin prosesseihin.

Kloorin poisto johtoa 24 pitkin on välttämätön tässä suoritussuunnitelmassa, mikä johtuu kloorin rajoitetusta liukoisuudesta suhteessa klooridioksidin ja kloorin vesipitoiseen liuokseen johdossa 34. Tämän poistetun kloorin erillinen liuottaminen veteen ja myöhemmin sen yhdistäminen kloorin suhteen rikastuneeseen liuokseen johdossa 30 ei olennaisesti lisää kokonaisveden tarvetta, mikä vielä on melkoinen säästö verrattuna alan aikaisempiin järjestelyihin, joissa kaikki johdossa 18 oleva kloori erikseen liuotettiin veteen ennen yhdistämistä ainakin osaan klooridioksidin liuosta johdossa 17 syötettäväksi ensimmäiseen valkaisuvaiheeseen.

Kuten edellä kuvion 1 suoritussuunnitelman yhteydessä mainittiin, voidaan klooridioksidin, kloorin ja ilman kaasuseos putkessa 32 palauttaa klooridioksidin kehittimeen mieluummin kuin ensimmäiseen torniin 12. Kuvion 3 suoritussuunnitelma kuvaa toimintaa tällä tavalla. Kun on käytetty samoja kohteita kuin kuvioissa 1 ja 2 määritellyt, on niille annettu samat viitenumerot.

Kuvion 3 suoritussuunnitelmassa klooridioksidin, kloorin ja ilman kaasuseos johdossa 32 syötetään klooridioksidin kehittimeen 46 johtoa 48 pitkin sen jälkeen kun on lisätty lisäilmaa, jota syötetään johtoa 50 pitkin ilman korvaamiseksi, joka johdettiin putkeen 24 tai joka menetettiin vuotojen johdosta.

Reagoivat aineet syötetään klooridioksidin kehittimeen 46 johdossa 52 ja kiinteät sivutuotteet poistetaan johtoa 54 pitkin.

Reagoivat aineet johdossa 52 käsittävät natriumkloraattia, pelkistävän aineen ja hapon, kun taas kiinteä tuote johdossa 54 on hapon anionin natriumsuola. Jotakin edellä mainituissa CA-patenteissa 825 084, 826 577 ja 913 328 esitetyistä prosesseista voidaan käyttää klooridioksidigeneraattorissa 46.

Klooridioksidin, kloorin, höyryn ja ilman kaasuseos kulkee generaattorista 46 johtoa 56 pitkin lauhduttimeen 58, jossa höyry tiivistyy kaasuseoksesta tarvittavaan määrään. Saatu kaasuseos on se, joka syötetään ensimmäiseen torniin 12 putken 10 kautta.

Esimerkki

Käynnistettiin kuviossa 2 kuvattu laitteisto, jossa paine tornissa 12 oli 180 mm Hg. Klooridioksidin, kloorin höyryn ja ilman seos, joka sisälsi 53,19 mm Hg klooridioksidia ja 29,295 mm Hg klooria, syötettiin johtoa 10 pitkin vyöhykkeen 14 pohjalle, jossa vyöhykkeessä oli 10 teoreettista välipohjaa. Vettä (lämpötila noin 5°C) syötettiin johtoa 16 pitkin torniin 12 ja vesiliuos otettiin talteen johtoon 17 ja se sisälsi n. 11 g/l klooridioksidia ja n. 2,4 g/l klooria.

Kloori ja ilma, jotka poistettiin tornista 12 johtoa 18 pitkin, puristettiin suurempaan paineeseen ennen puristettujen kaasujen syöttämistä tornin 26 pohjalle. Osa klooridioksidin ja kloorin vesiliuoksesta johdossa 17 syötettiin tornin 26 yläpäähän vastavirtakosketusta varten puristettujen kaasujen kanssa. Vesiliuos, joka sisälsi n. 10 g/l klooridioksidia ja n. 7 g/l klooria, otettiin talteen johtoon 30.

-Johto 10 (tornin 12 pohjalle)	: 6300 g ClO ₂ /min, osapaine 53,19 mm Hg, 3616 g Cl ₂ /min, osapaine 29,295 mm Hg, Ilmaa ja vesihöyryä, kokonaispaine 97,515 mm Hg.
-Johto 17 (tornin 12 pohjalta)	: 723,7 l/min. liuosta, jossa on 11 g/l ClO ₂ ja 2.4 g/l Cl ₂ (6300 g/min. ClO ₂ + 1374,4 g/min. Cl ₂)
-Johto 18 (tornin 12 huipulta)	: 2241,5 g/min. Cl ₂ + ilmaa

- Johto 34 (50 % johdon 17 liuosta, : 361,9 l/min liuosta,
tornin 26 huipulle) jossa on 11 g/l
 ClO_2 + 2,4 g/l Cl_2 .
- Johto 30 (tornin 26 pohjalta) : 361,9 l min. liuosta,
jossa on 10 g/l
 ClO_2 + 7 g/l Cl_2 .
- Johto 25 (tornin 26 pohjalle) : 2241,5 g/min. Cl_2 , osa-
paine 450 mm Hg.
- Johto 32 (tornin 26 huipulta) : 577 g/min Cl_2 + 361,9
g/min ClO_2 + ilmaa.

Edellä on esitetty ainetaseet kuvion 2 mukaiselle järjestelmälle, jonka kapasiteetti on 9,072 tonnia/vrk klooridioksidia, jolloin muodostuu liuos, joka sisältää 0,57 kg klooria yhtä kg:a kohden klooridioksidia. Keksintö tarjoaa täten monipuolisesti käyttökelpoisen ja joustavan tavan valmistaa vesipitoisia klooridioksidin ja kloorin liuoksia, joilla on halutut kemikaalien pitoisuudet ja joissa vesipitoisen väliaineen tilavuus, joka syötetään valkaisulaitokseen valkaisuprosessiin on huomattavasti pienentynyt. Muuntelut ovat mahdollisia keksinnön piirissä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä liuennutta klooridioksidia ja klooria sisältävän vesipitoisen valkaisuaineen valmistamiseksi klooridioksidia ja klooria sisältävästä ensimmäisestä kaasuseoksesta saatamalla ensimmäinen kaasuseos vastavirtaan kosketukseen veden kanssa ensimmäisessä kaasun ja nesteen kontaktivyöhykkeessä kaiken klooridioksidin ja osan kloorista liuottamiseksi, jolloin muodostuu vesiliuos ja toinen kaasuseos, t u n n e t t u siitä, että toisessa kaasuseoksessa olevan kloorin osapaine nostetaan arvoon, joka on suurempi kuin kloorin osapaine ensimmäisessä kaasuseoksessa ja toinen kaasuseos saatetaan vastavirtaan kosketukseen ensimmäisen liuoksen kanssa toisessa kaasun ja nesteen kontaktivyöhykkeessä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kloorin osapaine kloorin ja inertin kaasun muodostamassa toisessa kaasuseoksessa nostetaan puristamalla arvoon, joka on suurempi kuin kloorin osapaine kloorin, klooridioksidin, höyryn ja inertin kaasun muodostamassa ensimmäisessä kaasuseoksessa, jolloin toisen kaasuseoksen paine puristuksen jälkeen on pienempi kuin ilmakehän paine.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jäännöskaasut toisesta kontaktivyöhykkeestä kierrätetään uudelleen ensimmäiseen kontaktivyöhykkeeseen.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jäännöskaasut kierrätetään klooridioksidigeneraattoriin, jolloin ne muodostavat osan tähän kontaktivyöhykkeeseen syötetystä klooridioksidin, kloorin, höyryn ja inertin kaasun kaasuseoksesta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että osa kloorin ja inertin kaasun muodostamasta toisesta kaasuseoksesta syötetään klooridioksidigeneraattoriin.

6. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kloorin ja inertin kaasun muodostamalla toisella kaasuseoksella ja klooridioksidin ja kloorin ensimmäisellä vesiliuoksella, jotka poistuvat en-

simmäisestä vyöhykkeestä toiseen vyöhykkeeseen, on käytännöllisesti katsoen sama lämpötila.

7. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä ja toisessa vyöhykkeessä lämpötila on pienempi kuin 10°C .

8. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainoastaan osa ensimmäisestä vesiliuoksesta saatetaan kosketukseen kloorin ja inertin kaasun muodostaman toisen kaasuseoksen kanssa toisessa kontaktivyöhykkeessä ja jäljellä oleva osa ensimmäistä vesiliuosta saatetaan kosketukseen vastavirtaan inertin kaasun kanssa kolmannessa kontaktivyöhykkeessä, jossa lämpötila on korkeampi kuin ensimmäiseen kontaktivyöhykkeeseen saapuvan veden lämpötila, jolloin muodostuu klooridioksidin vesiliuos, jossa liuenneen kloorin pitoisuus on alentunut, ja kolmannesta vyöhykkeestä poistuvat jäännöskaasut, jotka sisältävät vesiliuoksesta poistetun inertin kaasun, klooridioksidin ja kloorin, kierrätetään uudelleen ensimmäiseen kontaktivyöhykkeeseen.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kolmannen vyöhykkeen lämpötila on alle 10°C ja $3...6^{\circ}\text{C}$ korkeampi kuin ensimmäiseen kontaktivyöhykkeeseen syötetyn veden lämpötila.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett vattenhaltigt blekningsmedel, som innehåller upplöst klordioxid och klor, från en första gasblandning innehållande klordioxid och klor genom att bringa den första gasblandningen motströms i kontakt med vatten i en första gas/vätska-kontaktzon för upplösande av all klordioxid och en del av klore, varvid det bildas en vattenlösning och en andra gasblandning, k ä n n e t e c k n a t därav, att klore's deltryck i den andra gasblandningen höjs till ett värde, som är större än klore's deltryck i den första gasblandningen, och den andra gasblandningen bringas motströms i kontakt med den första lösningen i en andra gas/vätska-kontaktzon.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att klore's deltryck i den andra gasblandningen av klor och inert gas genom kompression höjs till ett värde, som är större än klore's deltryck i den första gasblandningen av klor, klordioxid, ånga och inert gas, varvid trycket för den andra gasblandningen efter kompression är mindre än atmosfärtryck.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att restgaserna från den andra kontaktzonen återcirkuleras till den första kontaktzonen.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att restgaserna cirkuleras till klordioxidgeneratoren, varvid de bildar en del av den till denna kontaktzon matade gasblandningen av klordioxid, klor, ånga och inert gas.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att en del av den andra gasblandningen av klor och inert gas matas till klordioxidgeneratoren.

6. Förfarande enligt vilket som helst av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den andra gasblandningen av klor och inert gas och den första vattenlösningen av klordioxid och klor, vilka avgår från den första zonen till den andra zonen, har praktiskt taget samma temperatur.

7. Förfarande enligt vilket som helst av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen i den första och andra zonen är lägre än 10°C .

8. Förfarande enligt vilket som helst av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att endast en del av den första vattenblandningen bringas i kontakt med den andra gasblandningen av klor och inert gas i den andra kontaktzonen och resten av den första vattenblandningen bringas motströms i kontakt med inert gas i en tredje kontaktzon, vars temperatur är högre än temperaturen för det till den första kontaktzonen kommande vattnet, varvid det bildas en vattenlösning av klordioxid, där halten av upplöst klor sjunkit, och de från den tredje zonen avgående restgaserna, vilka innehåller inert gas, klordioxid och klor, som har avlägsnats från vattenlösningen, återcirkuleras till den första kontaktzonen.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen i den tredje zonen är under 10°C och $3-6^{\circ}\text{C}$ högre än temperaturen för det till den första kontaktzonen matade vattnet.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—

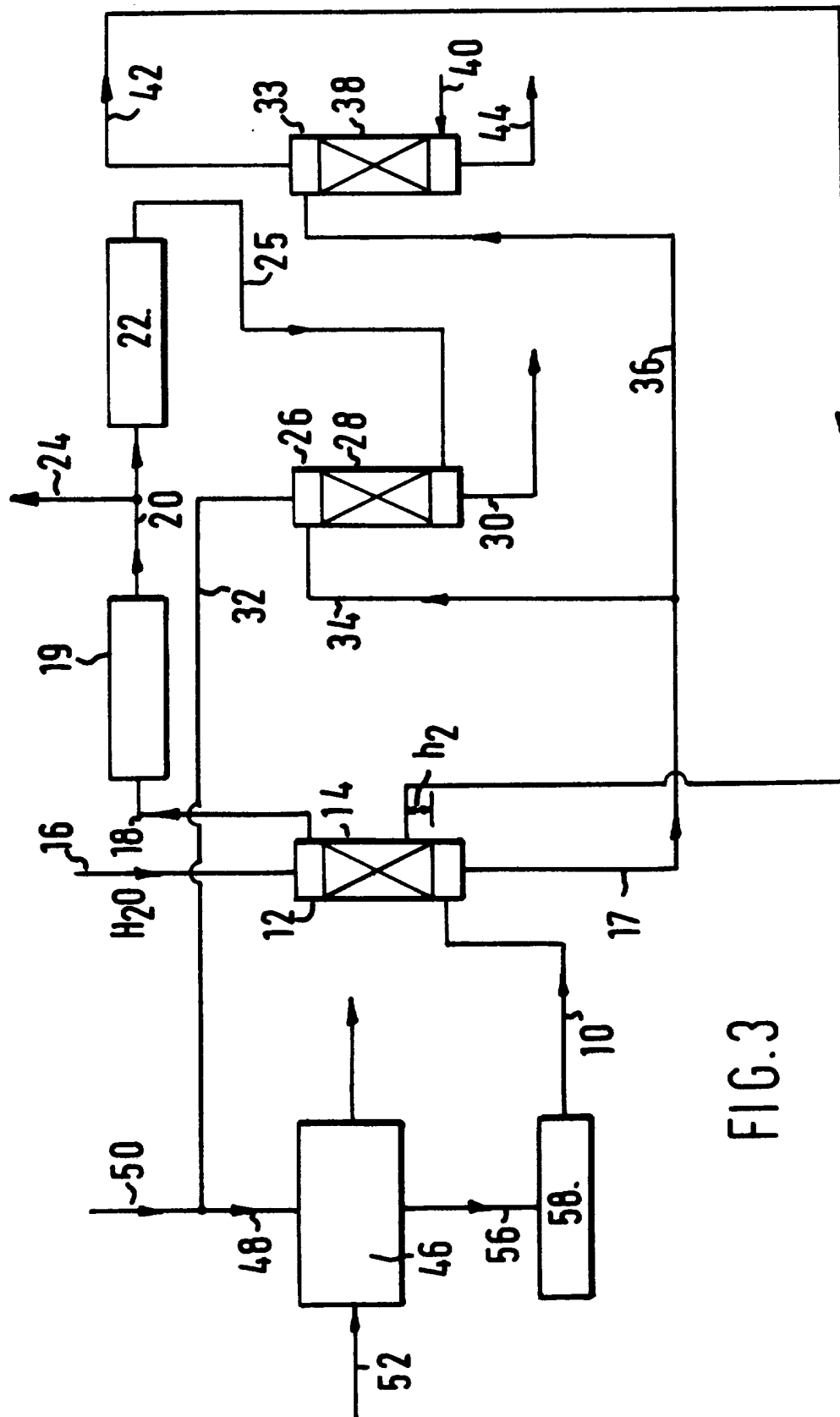


FIG. 3

