



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2082/89

(51) Int.Cl.6

C 01 G 49/10

(22) Indleveringsdag: 28 apr 1989

(41) Alm. tilgængelig: 30 okt 1989

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 05 jan 1998

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 29 apr 1988 FR 8805800

(73) Patenthaver: *Atochem; La Defense 10 - 4 & 8; Cours Michelet; 92800 Puteaux, FR

(72) Opfinder: Rene *Clair; FR, Alain *Gallet; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard, Lehmann & Ree A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af ferrichlorid ud fra ferrochlorid

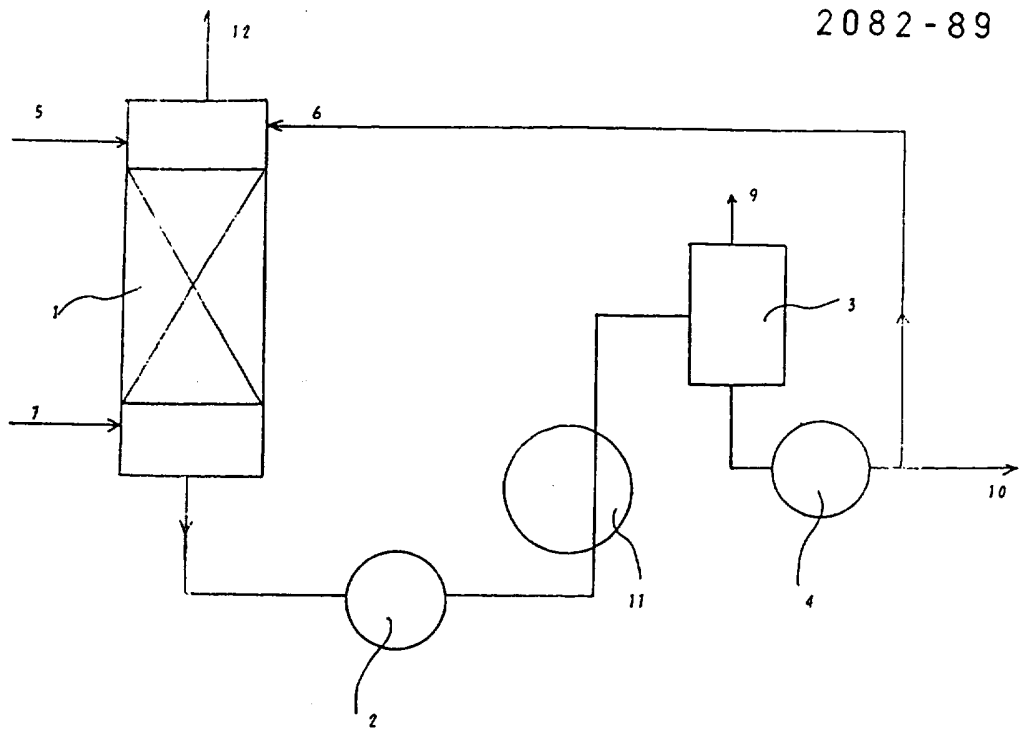
(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2082 - 89

Ferrichlorid, hovedsagelig i vand opløsning, fremstilles ved at bringe chlor i kontakt med en ferrochloridopløsning i nærvær af en opløsning indeholdende ferrichlorid, derpå at afspænde det opnåede produkt til afdampning af vand og endelig at recirkulere en betydelig del af ferrichloridopløsningen til begyndelsestrinnet.

Det således fremstillede ferrichlorid er anvendeligt direkte som flokkuleringsmiddel ved vandbehandling.



Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af ferrichlorid ud fra ferrochlorid. Ferrichlorid i vandig opløsning indeholdende mellem 35 og 45 vægt-% anvendes som flokkuleringsmiddel ved vandbehandlingen. Man kan henvise til KIRK OTHMER 3. udgave, bind 24, siderne 394-396 (1984) og til bind 10, side 498 (1980), hvori er anført denne anvendelse. Den mest simple fremgangsmåde til fremstilling af en sådan opløsning består i at angribe jernet med koncentreret saltsyre, man opnår på denne måde en opløsning indeholdende ca. 36 vægt-% ferrochlorid (FeCl_2), som man chlorerer til opnåelse af en opløsning af ferrichlorid (FeCl_3), som indeholder ca. 41 vægt-%, og som er direkte anvendelig som flokkuleringsmiddel. Denne opløsning med styrken 41% er den sædvanlige kommercielt tilgængelige form. Det er nødvendigt at opnå en koncentreret opløsning af FeCl_2 , eftersom FeCl_2 og FeCl_3 under en opkoncentrering ved inddampning kan undergå en partial hydrolyse, som fører til dannelsen af HCl . Tilstedeværelsen af HCl i FeCl_3 er generende ved vandbehandlingen. Denne fremgangsmåde nødvendiggør anvendelsen af koncentreret saltsyre.

I US patentskrift nr. 4 066 748 omtales en fremgangsmåde ud fra en opløsning af FeCl_2 , som kommer fra et bejdningssbad. Denne fremgangsmåde gør det nødvendigt at opkoncentrere ferrochloridet, og den nødvendiggør en chlorering i to trin.

I US patentskrift nr. 3 682 592 omtales en fremgangsmåde, der svarer til den ovenstående, men hvorved ferrochloridopløsningen bringes i kontakt med oxygen.

Man har nu fundet en meget simpel fremgangsmåde, som gør det muligt at fremstille en koncentreret opløsning af ferrichlorid ved chlorering af en fortyndet opløsning af ferrochlorid.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i at fremstille ferrichlorid ud fra ferrochlorid, og fremgangsmåden er ejendommelig derved, at den omfatter følgende trin:

- 5 a) man bringer chlor i kontakt med en opløsning indeholdende ferrochlorid i nærvær af en opløsning indeholdende ferrichlorid,
 - b) trykket i det under a) opnåede reaktionsprodukt ned-
10 sættes,
 - c) den under b) opnåede flydende fase recirkuleres partielt til trinnet a), den anden del udgør produktionen af ferrichlorid.
- 15
- Ferrochloridet foreligger i form af en vandig opløsning, hvilket også gælder for ferrichloridet. Udtrykket "i nærvær af ferrichlorid" betegner, at man indsprøjter i trinnet a) ferrichlorid i overskud i forhold til ferrochlorid, idet dette ferrochlorid derpå chloreres til ferrichlorid. Man kan anvende flydende chlor eller gasformigt chlor, eller en gas eller en væske indeholdende chlor. Kontaktskabelsen kan foregå på vilkårlig måde, det er tilstrækkelig at sikre en kontakt mellem chloren og
20 ferrochloridet. Man anvender f.eks. en omrørt reaktor eller en kolonne af typen destillationskolonne eller absorptionskolonne. Man anvender med fordel en kolonne forsynet med anordninger til kontaktskabelse, såsom plader eller fyldninger med ringe eller flere af disse anordninger. Opløsningen af ferrochlorid og opløsningen af ferrichlorid tilføres kolonnen i toppen, og chloren indføres i bunden af denne kolonne. Ved toppen af denne kolonne opsamler man en lille mængde chlor, dersom man anvender et overskud deraf (beregnet i forhold til mængden af ferrochlorid), de gasarter, som eventuelt ledsager chloren,
30 samt en mindre mængde vanddamp medrevet på grund af sit

damptryk. Ved bunden af kolonnen opnår man en opløsning af ferrichlorid. Det er muligt at indføre opløsningerne af ferrochlorid og af ferrichlorid i flere punkter på kolonnen, hvilket også gælder for chloren, som kan blive
5 indført i flere punkter.

Trinnet b) består i en tryksækning i den opløsning, som modtages fra trinnet a). Denne tryksækning fremkalder en partiel fordampning af vand indeholdt i ferrichloridopløsningen, og man opnår på denne måde en opkoncentration
10 af ferrichloridopløsningen. Denne tryksækning gennemføres i en vilkårlig beholder, det er tilstrækkelig at dens geometriske forhold muliggør adskillelse af dampfasen og af væskefasen.

15 Trinnet c) i fremgangsmåden ifølge opfindelsen består deri, at man recirkulerer en del af den ovenfor nævnte væskefase henimod trin a), og den resterende del, som man indvinder, udgør så produktionen af ferrichlorid, idet
20 denne mængde svarer beregnet på antal mol til mængden af ferrochlorid indført i trinnet a).

Denne opløsning bringes med fordel til omgivelsernes temperatur.

25 Opløsningen af ferrochlorid, som fødes til trinnet a), kan være af en vilkårlig koncentration, den kan også indeholde saltsyre. Man anvender med fordel en opløsning af ferrochlorid, som ikke indeholder saltsyre, hvilket gør
30 det muligt at anvende ferrichloridet direkte som flokkuleringsmiddel ved vandbehandlingen.

Trinnet a) finder med fordel sted ved en moderat temperatur, dvs. således, at denne temperatur, som tilføres på
35 opholdstidspunktet i trinnet a), ikke fremkalder en hydrolyse af FeCl_2 .

Reaktionen mellem ferrochlorid og chlor er total. Man vil med fordel respektere en opholdstid for ferrochloridet på mindst 10 sekunder, fortrinsvis mindre end 4 timer.

- 5 Det er ikke nødvendigt at chlorere alt ferrochloridet, idet specifikationer for ferrichlorid undertiden kan tolerere 0,1-1 vægt-% FeCl_2 i opløsningen af ferrichloridet. Det er muligt at anvende et overskud af chlor i forhold til den støkiometriske mængde.

10

Temperaturen i reaktionsmediet er med fordel i dette trin a) mellem 50 og 100 °C. Trykket i trin a) kan være et vilkårligt tryk, man arbejder bekvemt mellem atmosfæretrykket og 6 bar, fortrinsvis mellem atmosfæretrykket og 15 1 bar relativt tryk.

- Det tryk til hvilket man tryksænker det under a) opnåede produkt er knyttet til den mængde vand, som man ønsker at afdampe. Jo mere man tryksænker, jo mere fordampes man 20 vand. Mængden af fordampet vand afhænger ligeledes af hastighedsmængden af den opløsning, som man tryksænker, jo større denne mængde er, jo mere afdampes man. Mængden af recirkuleret ferrichlorid er med fordel mellem 1 og 10 gange produktionen.

25

- Den mængde vand, der skal fordampes, afhænger af koncentrationen af FeCl_2 -opløsningen og af den koncentration, som man ønsker for FeCl_3 -produktet. Mængden af recirkuleret FeCl_3 gør det ligeledes muligt at regulere temperaturen, jo mere omfattende den recirkulerede mængde er for 30 en given mængde af FeCl_2 , jo mindre forhøjes udgangstemperaturen fra a). De kalorier, som tilvejebringes ved chloreringsreaktionen af FeCl_2 , forbruges i hovedsagen ved tryksænkningen, som viser sig ved en sænkning af temperaturen. Dersom man ønsker at afdampe mere vand, er det 35 nødvendigt at tilvejebringe energi, man opvarmer med for-

del det under a) opnåede produkt før tryksænkningen. Man opvarmer med fordel ikke ud over 110 °C, for ikke at nedbryde ferrichloridet. Man kan ligeledes gentage adskillige gange cyklussen omfattende opvarmning og tryksækning, 5 det er naturligvis nødvendigt efter tryksænkningen på ny at komprimere den flydende fase, f.eks. ved hjælp af en pumpe. Man tryksænker med fordel til opnåelse af et absolut tryk mellem 0,05 og 0,3 bar. Vakuomet sikres f.eks. ved hjælp af en pumpe eller en dampejektor.

10

Man kan ligeledes genopvarme ferrichloridopløsningen efter tryksænkningen og før dens recirkulering tilbage til trinnet a), men naturligvis efter udtagning af den del, der udgør produktionen, hvilket gør det muligt at tilvejebringe kalorier ved et lavt niveau, og således at udnytte kalorierne og ligeledes ikke at hæve temperaturen af FeCl_3 for meget. 15

Ifølge en anden foretrukken udførelsesform for opfindelsen, og forudsat, at temperaturniveauerne er forlignelige, kan man overføre kalorierne fra produktionen af ferrichloridet til opløsningen af ferrochloridet, som føres til trin a), hvilket gør det muligt at forvarme. Denne indvinding gør det muligt at yderligere vinde en lille 20 del kalorier, og således at afdampe mere vand ved tryksænkningen og at tilvejebringe færre supplerende kalorier før denne tryksækning. 25

Fordelen ved den foreliggende opfindelse er, at man kan anvende en fortyndet opløsning af ferrochlorid til fremstilling af en koncentreret opløsning af ferrichlorid, samtidig med at man undgår anvendelsen af fordampere. 30

Den vedlagte figur viser et diagram for et anlæg til udøvelse af opfindelsen. (1) betegner en kolonne, i hvilken 35 man gennemfører trinnet a), (3) er tryksækningsbeholde-

ren, (2) og (4) betegner pumper. Ved (5) indfører man opløsningen af ferrochlorid, ved (6) indfører man det recirkulerede ferrichlorid, og ved (7) chlören. Man bringer ved hjælp af rørføringen (8) produktet via varmeveksleren (11) henimod tryksænkingsbeholderen (3). Beholderen (3) er med rørføringssystemet (9) forbundet med systemet til frembringelse af vakuum. Man genindvinder med pumpen (4) den væskeformige fase fra tryksænkingsbeholderen. Produktionen fjernes gennem rørføringen (10). Man opsamler ved (12) de inerte bestanddele, der er indført sammen med chlören.

De efterfølgende eksempler belyser opfindelsen nærmere.

15 Eksempel 1

Man anvender en anordning i overensstemmelse med den vedlagte figur, i hvilken søjlen (1) er af glas med indre diameter på 0,35 m og udvisende en højde af fyldningen på 10 m.

Man indfører ved (5) en opløsning af 296 kg/h FeCl_2 og 704 kg/h vand ved 80 °C, og ved (7) indfører man en mængde på 82,7 kg/h chlor og 5 kg/h inerte bestanddele. Man opsamler ved (12) de 5 kg/h inerte bestanddele og ved (8) en opløsning af ferrichlorid ved 85 °C. Kolonnen (1) arbejder ved et tryk på 1,1 bar absolut. Man genopvarmer ferrichloridet fra 85 til 94 °C ved hjælp af varmeveksleren (11), hvorpå man tryksænker til et tryk på 0,25 bar absolut. Man recirkulerer ved (6) en opløsning indeholdende 2272 kg/h FeCl_3 og 3269 kg/h vand, og man udtager ved (10) 379 kg/h FeCl_3 fortyndet i 545 kg/h vand.

Eksempel 2

Man går frem analogt med eksempel 1, idet man dog ved (5) indfører en mere fortyndet opløsning af FeCl_2 , dvs. 296 kg/h FeCl_2 i 963 kg/h vand. Opløsningen af FeCl_3 ved (8) har temperaturen 76 °C, man genopvarmer til 106 °C, hvorpå man tryksænker til 0,15 bar absolut, temperaturen af væskefasen falder til 62 °C. Man opnår ved (10) den samme koncentrerede opløsning af FeCl_3 .

10

Eksempel 3

Man går frem analogt med eksempel 1, idet man dog anvender en kolonne med diameteren 0,4 m, og man indfører ved (5) en mere fortyndet opløsning af FeCl_2 , dvs. 296 kg/h FeCl_2 i 963 kg/h vand. Opløsningen af FeCl_3 ved (8) har temperaturen 69 °C, man genopvarmer til 92 °C, hvorpå man tryksænker ved 0,15 bar absolut. Man opnår ved (10) den samme koncentrerede opløsning af FeCl_3 , og modsat er mængden af recirkulering ved (6) 3790 kg/h FeCl_3 fortyndet i 5450 kg/h vand.

20

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af ferrichlorid ud fra
5 ferrochlorid, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter
følgende trin:

a) man bringer chlor i kontakt med en opløsning indehol-
dende ferrochlorid i nærvær af en opløsning indeholdende
10 ferrichlorid,

b) trykket i det under a) opnåede produkt nedsættes,

c) den under b) opnåede væskeformige fase recirkuleres
15 partielt til trin a), den anden del udgør produktionen af
ferrichlorid.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at man forud for trin b) gennemfører en opvarmning.
20

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g -
n e t ved, at mængden af ferrichlorid, der recirkuleres,
er mellem 1 og 10 gange produktionen.

25 4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n -
d e t e g n e t ved, at produktionen af ferrichlorid an-
vendes til at forvarme opløsningen af ferrochlorid forud
for trin a).

