

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90585

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C01b 17/76

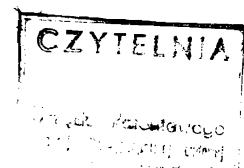
Zgłoszono: 20.03.74 (P. 169663)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl². C01B 17/76

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Nauchno-Issledovatel'sky Institut po Udobreniam i Insektofungitsidam
imieni profesora Ya. V. Samoilowa;
Moskovsky Institut Khimicheskogo Maschinostroenia,
Moskwa (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób kontaktowy wytwarzania kwasu siarkowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób kontaktowy wytwarzania kwasu siarkowego, będącego jednym z najważniejszych produktów chemii podstawowej.

Korzystnie sposób ten znajduje zastosowanie w urządzeniach o dużej zdolności produkcyjnej.

Znany jest z publikacji A.G. Amelina „Technologija siarnej kisloty”, M. „Chimija” 1971 r. str. 245, 254 sposób kontaktowy wytwarzania kwasu siarkowego, polegający na tym, że siarkę lub piryt poddaje się prażeniu, a zawarty w otrzymanej mieszaninie gazowej bezwodnik siarkawy poddaje się utlenianiu do bezwodnika siarkowego, a następnie pochłania się bezwodnik siarkowy z mieszaniny gazowej przy pomocy kwasu siarkowego o stężeniu 95% w temperaturze 60–120°C. Wyjściowe stężenie bezwodnika siarkowego w gazie wynosi około 7% objętościowych, wilgotność co najwyżej 0,02% objętościowych.

Znaczna wielkość ciśnienia równowagowego par wody nad kwasem siarkowym o stężeniu 95% powoduje powstawanie w tym sposobie zwykle dużych ilości mgieł kwasu siarkowego. Zawartość mgły w gazie uchodzącym wynosi w zależności od temperatury i innych właściwości procesu 0,7–44 g/nm³, co silnie obniża stopień pochłaniania bezwodnika siarkowego. Oddzielenie mgły kwasu siarkowego z gazów uchodzących natrafia na znaczne trudności techniczne. W celu pochłaniania mgły konieczne jest stosowanie specjalnych urządzeń — elektrofiltrów, urządzeń skomplikowanych o znanych rozmiarach.

W przemyśle w celu pochłaniania bezwodnika siarkowego stosuje się kwas siarkowy w wąskim zakresie stężeń 98,5±0,3%, w którym równowagowe ciśnienie par wody nad kwasem siarkowym ma najmniejszą wielkość, praktycznie równą zeru.

Tak wąski zakres stężeń kwasu siarkowego stwarza konieczność doprowadzania omawianego kwasu w celu pochłaniania bezwodnika siarkowego w ilości co najmniej 5 kg na 1 kg mieszaniny gazowej zazwyczaj 8–12 kg. Szybkość przepływu mieszaniny gazowej zwykle wynosi co najwyżej 2 nm/sek.

Tego rodzaju reżim pozwala na obniżenie zawartości mgły w gazach wylotowych do wielkości minimalnej 0,1–0,4 g/nm³ i pozwala osiągnąć stopień pochłaniania bezwodnika siarkowego 99,9%. Jednakże sposób ten charakteryzuje się niewielką intensywnością przebiegających procesów.

Celem wynalazku jest usunięcie omówionych niedogodności.

Za podstawę wynalazku przyjęto zagadnienie opracowania takiego sposobu kontaktowego wytwarzania kwasu siarkowego, który eliminowałby tworzenie się mgły kwasu siarkowego i pozwalałby na prowadzenie procesu z wysoką intensywnością.

Sposób kontaktowy wytwarzania kwasu siarkowego na drodze prażenia siarki lub pirytu, z kolejno następującym wytworzeniem mieszaniny gazowej, zawierającej co najwyżej 0,02% objętościowych par wody utlenieniem bezwodnika siarkawego, zawartego we wskazanej mieszaninie gazowej do bezwodnika siarkowego i pochłanianiem bezwodnika siarkowego z mieszaniny gazowej za pomocą 92–98% kwasu siarkowego w temperaturze 30–125°C, polega według wynalazku na tym, że podczas pochłaniania z mieszaniny gazowej bezwodnika siarkowego, stosuje się kwas siarkowy w ilości co najwyżej 1,5 kg na 1 kg mieszaniny gazowej przy prędkości wskazanej mieszaniny gazowej co najwyżej 13 nm/sek.

Korzystne jest prowadzenie procesu według wynalazku przy stężeniu bezwodnika siarkowego w mieszaninie gazowej co najmniej 0,25% objętościowych.

Obniżenie stężenia podawanego kwasu siarkowego do 92% w sposobie według wynalazku nie powoduje tworzenia się większych ilości mgły. Zawartość mgły kwasu siarkowego w gazach wylotowych nie przekracza 0,15 g/nm³.

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia pochłaniania bezwodnika siarkowego z mieszaniny gazowej, około 99,9%.

Tego rzędu stopień pochłaniania odpowiada wymaganiom technologicznym przemysłu kwasu siarkowego.

Sposób kontaktowy wytwarzania kwasu siarkowego według wynalazku może być przeprowadzony w jednym lub w kilku następujących po sobie etapach

Sposób według wynalazku może być stosowany do wytwarzania kwasu siarkowego z różnych rodzajów surowców: siarki, pirytu, gazów odlotowych metalurgii metali nieżelaznych.

Oprócz oczywistych technicznych zalet, takich jak niewystępowanie mgły kwasu siarkowego i konieczności jego odzyskiwania, sposób według wynalazku charakteryzuje się także wysoką intensywnością przebiegających procesów. Według wstępnych projektowych opracowań nakłady inwestycyjne na oddział absorpcyjny przy zastosowaniu sposobu według wynalazku zmniejszają się 5-krotnie.

Sposób kontaktowy wytwarzania kwasu siarkowego według wynalazku jest oparty na następujących fizycznych właściwościach układu, zawierającego wodne roztwory kwasu siarkowego i gazową mieszaninę, w skład której wchodzi bezwodnik siarkowy, a w której to mieszaninie nie występuje para wodna.

W skład par nad roztworami kwasu siarkowego wchodzi cząsteczki wody, kwasu siarkowego i bezwodnika siarkowego. Dla kwasu siarkowego o stężeniu 98,5% całkowita prężność par jest najmniejsza i przy zwykłych temperaturach procesu 60–120°C jest praktycznie równa zeru.

Ze zwiększeniem stężenia kwasu siarkowego powyżej 98,5% gwałtownie wzrasta prężność par bezwodnika siarkowego i znacznie zwiększa się prężność par kwasu siarkowego. Ze zmniejszaniem stężenia kwasu siarkowego poniżej 98,5% zwiększa się prężność par wody i zmniejsza się prężność par kwasu siarkowego.

Tworzenie mgły kwasu siarkowego w procesie pochłaniania bezwodnika siarkowego zachodzi w następujący sposób. Cząsteczki wody odrywają się z powierzchni wodnego roztworu kwasu siarkowego i łącząc się w fazie gazowej z cząsteczkami bezwodnika siarkowego tworzą przesycone pary kwasu siarkowego, które natychmiast objętościowo skraplają się i tworzą mgłę. Jednocześnie z tym procesem zachodzi pochłanianie bezwodnika siarkowego na powierzchni kwasu siarkowego

Ilość tworzącej się mgły kwasu siarkowego jest proporcjonalna do ilości wydzielającej się pary wodnej a ta ostatnia tym mniejsza, niż wyższe jest stężenie wodnych roztworów kwasu siarkowego.

Jeśli stworzyłoby się takie warunki, przy których powierzchnia wodnego roztworu kwasu siarkowego miałaby ograniczoną wielkość i byłaby wystarczająco stabilna, a prędkość przemieszczania cząsteczek bezwodnika siarkowego z fazy gazowej do tej powierzchni byłaby wystarczająco duża, to powierzchnia wodnego roztworu kwasu siarkowego, mającego średnie stężenie niższe od 98%, szybko nasyciłaby się bezwodnikiem siarkowym do stężenia 98,5% i wyższego. Powierzchnia ta nie byłaby wówczas zdolna do wydzielania par wody do fazy gazowej, co prowadziłoby do powstrzymywania tworzenia się mgły. Powstawaniu takich warunków sprzyja zmniejszenie ilości kwasu siarkowego przypadającego na jednostkę ilości gazu, zwiększenie prędkości gazu i zwiększenie zawartości bezwodnika siarkowego w wyjściowej mieszaninie gazowej.

Sposób kontaktowy wytwarzania kwasu siarkowego realizuje się następująco. Siarkę poddaje się prażeniu w piecu w środowisku osuszonego powietrza. Otrzymany gaz, zawierający bezwodnik siarkawy, przeprowadza się do aparatu kontaktowego w celu utlenienia bezwodnika siarkawego do bezwodnika siarkowego.

W przypadku stosowania jako surowca pirytu, gaz prażalniczy, otrzymany w wyniku prażenia surowca, poddaje się oczyszczeniu, następnie suszy się i kieruje do aparatu kontaktowego w celu utlenienia bezwodnika siarkawego do bezwodnika siarkowego. Po wyjściu z aparatu kontaktowego mieszaninę gazową ochładza się

i doprowadza do urządzenia absorpcyjnego, składającego się z trzech stopni. Każdy ze stopni urządzenia stanowi rząd równoległe pracujących, pionowych rurek roboczych zaopatrzonych w płaszcz chłodzący.

Mieszaninę gazową, zawierającą bezwodnik siarkowy i nie zawierającą par wody przepuszcza się kolejno przez wszystkie trzy stopnie w kierunku od dołu do góry. W każdym stopniu do dolnej części rurek roboczych, doprowadza się zasilający kwas siarkowy, który jest porywany przez strumień gazowy i który poruszając się współprądowo razem z gazem, pochłania z tego gazu bezwodnik siarkowy. Przy ujściu z rurek roboczych każdego ze stopni, kwas siarkowy jest oddzielany od strumienia gazowego i jest odprowadzany z urządzenia, a mieszaninę gazową kieruje się do następnego stopnia.

W celu lepszego zrozumienia sposobu według wynalazku podano niżej szczegółowe przykłady, ilustrujące sposób kontaktowy wytwarzania kwasu siarkowego według wynalazku.

Przykład I. Piryt poddaje się prażeniu w piecu w środowisku nieosuszonego powietrza. Otrzymany gaz prażalniczy poddaje się oczyszczeniu i ochłodzeniu, następnie suszy się aż do uzyskania końcowej wilgotności 0,01% objętościowych. Po osuszeniu mieszaninę gazową podaje się do aparatu kontaktowego w celu utlenienia bezwodnika siarkawego do bezwodnika siarkowego. Po wyjściu z aparatu kontaktowego mieszaninę gazową chłodzi się.

Ochłodzoną mieszaninę gazową o wyjściowym stężeniu bezwodnika siarkowego 6,88% objętościowych, w temperaturze 112°C pod ciśnieniem, bliskim atmosferycznemu, przepuszcza się przez rurkę roboczą o wewnętrznej średnicy 21 mm i o długości 1,5 m, od dołu do góry z prędkością 14,9 nm/sek. Do dolnej części rurki roboczej podaje się kwas siarkowy o stężeniu 96,2% w temperaturze 43°C w ilości 1,47 kg na 1 kg mieszaniny gazowej. Kwas ten jest porywany przez strumień gazowy i przesuwając się współprądowo z dołu do góry razem z gazem, częściowo w postaci warstewki na wewnętrznej powierzchni rurki roboczej, a częściowo w postaci bryzgów w samym centrum strumienia gazowego, pochłania bezwodnik siarkowy z mieszaniny gazowej.

Kwas siarkowy w pierwszym etapie nasycy się do stężenia 98,8% w wyniku pochłaniania kwasu siarkowego. Nasycony kwas siarkowy oddziela się w separatorze od strumienia gazowego przy ujściu z rurki roboczej pierwszego stopnia.

Do płaszcza doprowadza się wodę chłodzącą w temperaturze 25°C .

W pierwszym stopniu z mieszaniny gazowej pochłaniana jest znaczna część bezwodnika siarkowego. Mieszaninę gazową chłodzi się do temperatury 73°C . Następnie mieszaninę gazową kieruje się do drugiego stopnia urządzenia absorpcyjnego który jest identyczny w konstrukcji do stopnia pierwszego.

Do dolnej części rurki roboczej drugiego stopnia doprowadza się kwas siarkawy o stężeniu 95,9% w temperaturze 38°C w ilości 0,97 kg na 1 kg mieszaniny gazowej. W drugim stopniu urządzenia absorpcyjnego kwas siarkowy nasycy się bezwodnikiem siarkowym do stężenia 97,4%, a gazowa mieszanina coraz mniej zawiera bezwodnika siarkowego i ulega ochłodzeniu do temperatury 47°C .

Mieszaninę gazową, w której stężenie bezwodnika siarkowego wynosi 0,32% objętościowych, po wyjściu z drugiego stopnia urządzenia absorpcyjnego, przepuszcza się z prędkością 13,9 nm/sek przez rurkę roboczą trzeciego stopnia urządzenia absorpcyjnego. Konstrukcja urządzenia trzeciego stopnia jest identyczna do dwóch pierwszych etapów.

Do dolnej części rurki roboczej trzeciego stopnia doprowadza się kwas siarkowy o stężeniu 96,9% w temperaturze 30°C w ilości 0,45 kg na 1 kg mieszaniny gazowej. Przy wyjściu z trzeciego stopnia urządzenia absorpcyjnego kwas siarkowy ma stężenie 97,2% i temperaturę 34°C .

Mieszanina gazowa, wychodząca z trzeciego stopnia, zawiera $0,323\text{ g/nm}^3$ niepochłoniętego bezwodnika siarkowego i $0,032\text{ g/nm}^3$ mgły kwasu siarkowego. Całkowity stopień pochłaniania bezwodnika siarkowego we wszystkich trzech stopniach, z uwzględnieniem strat w postaci niepochłoniętego bezwodnika siarkowego w postaci mgły wynosi 99,86%.

Kwas siarkowy, wypływający z trzech stopni urządzenia adsorpcyjnego ma dużo wyższe stężenie niż kwas, podawany przy zasilaniu tych stopni. Kwas ze wszystkich trzech stopni kieruje się do mieszarki, stąd też część kwasu odprowadza się jako produkt a pozostałą część podaje się do zasilania stopni urządzenia adsorpcyjnego.

Przykłady II, III i IV. Siarkę praży się w środowisku powietrza, uprzednio osuszonego, aż do uzyskania końcowej wilgotności 0,02% objętościowych. Otrzymany gaz, zawierający bezwodnik siarkowy, kieruje się do aparatu kontaktowego w celu utlenienia bezwodnika siarkawego do bezwodnika siarkowego. Po wyjściu z aparatu kontaktowego mieszaninę gazową ochładza się i kieruje do urządzenia absorpcyjnego, analogicznego do opisanego w przykładzie I.

Parametry charakteryzujące pracę urządzenia adsorpcyjnego podano w tablicy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób kontaktowy wytwarzania kwasu siarkowego na drodze prażenia siarki lub pirytu, z wytworzeniem mieszaniny gazowej, zawierającej co najwyżej 0,02% pary wodnej utlenieniem bezwodnika siarkowego, zawartego we wskazanej mieszaninie gazowej, do bezwodnika siarkowego i pochłanianiem bezwodnika siarkowego z mieszaniny gazowej za pomocą 92–98% kwasu siarkowego, w temperaturze 30–125°C, z n a m i e n n y t y m, że bezwodnik siarkowy pochłania się z mieszaniny gazowej kwasem siarkowym wprowadzanym w ilości co najwyżej 1,5 kg na 1 kg mieszaniny gazowej, przy prędkości wskazanej mieszaniny gazowej co najwyżej 13 nm/sek.

2. Sposób, według zastrz. 1 z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę gazową zawierającą co najmniej 0,25% objętościowych bezwodnika siarkowego.

T a b l i c a

	2			3			4		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Kwas									
Ilość w kg na 1 kg mieszaniny gazowej	1,33	0,52	0,45	0,87	0,78	0,93	0,83	1,02	0,74
Stężenie w % obj.									
wejście	92,9	93,2	96,9	96,4	96,6	96,3	96,8	96,8	96,8
wyjście	96,0	95,3	—	99,4	98,2	96,7	100,3	98,9	97,0
Temperatura w °C									
wejście	30	27	29	36	35	42	52	48	43
wyjście	—	—	34	—	—	39	—	—	46
Mieszanina gazowa									
Prędkość w nm/sek.	15,2	—	14,2	14,4	—	13,4	15,1	—	14,0
Stężenie SO ₃ w % obj.									
wejście	6,75	—	—	7,13	—	0,51	6,81	—	0,29
Temperatura w °C									
wejście	98	78	50	107	66	50	122	72	55
wyjście	—	—	40	—	—	42	—	—	46
Zawartość SO ₃ przy wyjściu g/nm	—	—	0,438	—	—	0,221	—	—	0,132
Zawartość mgły przy wyjściu g/nm ³	—	—	0,130	—	—	0,011	—	—	0,030
Całkowity stopień pochłaniania bezwodnika siarkowego w %	—	—	99,82	—	—	99,91	—	—	99,94