



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 149169

**[C] (45) PATENT MEDDELT
29. FEB. 1984**

(51) Int. cl.³ C 01 B 17/88, 17/92

(21) Patentsøknad nr. 770863

(22) Inngitt 11.03.77

(24) Løpedag 11.03.77

(41) Alment tilgjengelig fra 27.10.77

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 21.11.83

(30) Prioritet begjært 26.04.76, Forbundsrepublikken Tyskland, nr.
P 26 18 122

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for opparbeidelse av fortynnede
ferrosulfatholdige svovelsyreoppløsninger.

(71)(73) Søker/Patenthaver KRONOS TITAN-GMBH,
D-5090 Leverkusen 1,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner JOSEF MAUER,
Leverkusen,
HANS STEINBACH,
Bergisch Gladbach,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Siv.ing. Jon T. Vendelboe, Fredrikstad.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) utl.skrift nr. 1119835

149169

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for opparbeidelse av fortynnede ferro-sulfatholdige svovelsyreoppløsninger for å oppnå svovelsyreoppløsninger av høyere konsentrasjon under adskillelse av metallsalter, hvorved den fortynnede svovelsyreoppløsning oppkonsentreres i to trinn til et innhold av 60 - 70 vekt% H_2SO_4 . I første trinn forkonsentreres den fortynnede svovelsyreoppløsning med indirekte opphetning og det dannede forkonsentrat konsentreres videre i annet trinn.

Ved hydrolyse av titansulfatoppløsninger får man etter adskillelse av titandioxydhydratet en fortynnet svovelsyreoppløsning som, ved siden av 10-30 vekt% H_2SO_4 , inneholder store mengder ferro-sulfat og andre metallsalter. Denne svovelsyreoppløsning kalles i det følgende for "tynnnsyre".

For at svovelsyren i tynnnsyren igjen skal kunne anvendes, særlig for tilbakeføring i titandioxydfabrikasjonen, er det nødvendig å oppkonsentrere den og i størst mulig grad fjerne innholdet av metallsalter. For dette formål er flere fremgangsmåter kjent, hvorved tynnnsyren først konsentreres i to trinn til 60-70 vekt% H_2SO_4 og de presipiterte metallsalter adskilles, hvorefter den oppkonsentrerte syre enten anvendes direkte eller høykonsentreres.

Ifølge DE pat.nr. 886.142 blir tynnnsyren først inndampet i en vakuuminndamper til en spesifikk vekt av 1,5, hvorved ingen adskillelse av sulfatene foregår. Konsentratet blir derefter inndampet i et åpent kar under omrøring til 65% H_2SO_4 hvorved metallsulfater utskilles og, etter adskillelse av metallsulfatene, videre inndampet til 90% H_2SO_4 .

Ifølge DE pat.nr. 10 92 441 blir tynnnsyren først forkonsentrert i en vakuuminndamper og derefter videre inndampet til ca. 68% H_2SO_4 ved hjelp av en neddykket brenner under overtrykk. Til opphetning i vakuuminndamperen anvendes avgassdampblandingen fra den neddykkede brenner.

Ifølge en annen kjent fremgangsmåte anvendes en to-trinns vakuumprosess hvor avfallssyren først forkonsentreres til 28% H_2SO_4 og derefter avkjøles. Det presipiterte ferro-sulfat-heptahydrat blir adskilt og syren derefter videre konsentrert under høy-vakuump til 68-78% H_2SO_4 ("The Manufacture of Sulfuric Acid" av W.W. Duecker og J.R. West (Reinhold Publishing Corp., New York 1959), side 300,

329-337, tidsskriftet "Wire and Wire Products" 13 (1938), side 587). Energitiførselen skjer ved indirekte oppvarming med varmeslanger hvorigjennom overhettet vanddamp eller olje ledes.

Ifølge DE utl.skrift 11 29 140 blir tynnsyren først konsentrert til 40-45% H_2SO_4 , derpå befridd for presipiterte salter og derefter inndampet i et neste trinn til 65-70% H_2SO_4 . Inndampningen skjer i begge trinn med neddykkede brennere. Den således oppkonsentrerte syre blir videre konsentrert ved tilsetning av høykonsentrert syre.

DE utl.skrift 11 19 835 beskriver en fremgangsmåte hvor en for-
tynnet sulfatholdig svovelsyreoppløsning oppkonsentreres i ett eller to trinn under utskillelse av metallsulfater til et syreinnhold på 60 - 80% og i et høykonsentreringstrinn til et syreinnhold på 97 - 98%, hvor der i oppkonsentreringstrinnet samtidig med den aktuelle fortynnede syreoppløsning innføres i inndampningsapparatet en kald, klarert syre med den efterstrekte konsentrasjon.

Utlegningskriftet utgår fra den oppgave å oppnå de presipiterte sulfater i lett filtrerbar form. For å oppnå dette er det nødvendig å forhindre at det ukontrollert innføres krystallkimer i inndampningskaret. Dette gjennomføres ved at det samtidig med den svovelsyre som skal inndampes innføres i inndampningskaret en kald, klarert syre med den samme konsentrasjon som efterstrebes.

Samtlige kjente fremgangsmåter har vanskeligheter å kjempe med på grunn av de store saltmengder som presipiteres under oppkonsentreringen. Hvis oppvarmingen skjer i inndampningskaret indirekte over heteflater så blir heteflatene dekket med et skikt av utskilte salter og varmeoverføringen blir nedsatt. Disse vanskeligheter unngår man heller ikke om man efter forkonsentreringen adskiller de allerede utskilte metallsalter før oppkonsentreringen foretas.

Hvis neddykkede brennere anvendes unngår man riktignok ulempene ved indirekte varmeoverføring, men det skjer imidlertid overopphetning og svovelsyren blir delvis spaltet. Spalteproduktene forsvinner i avgassene og det er nødvendig med omstendelige renseanordninger for å befri avgassene fra disse avspaltningsprodukter.

Man har nu funnet en ny fremgangsmåte ved opparbeidelse av fortynnede ferro-sulfatholdige svovelsyreoppløsninger til svovelsyreoppløsninger med høyere konsentrasjon under adskillelse av metallsalter, hvorved den fortynnede svovelsyreoppløsning oppkonsentreres i to trinn til et innhold på 60 - 70 vekt% H_2SO_4 . I første trinn blir den fortynnede svovelsyreoppløsning forkonsentrert ved hjelp av indirekte opphetning og det dannede forkonsentrat oppkonsentreres videre i et andre trinn under innblanding av svovelsyre med høyere konsentrasjon, og fra den dannede blanding, eventuelt etter avkjøling, adskilles de utfelte metallsalter fra den oppkonsentrerte 60 - 70 vekt% H_2SO_4 -innholdende svovelsyre. Fremgangsmåten er karakterisert ved at forkonsentreringen gjennomføres til et svovelsyreinnhold på 25 - 32 vekt% slik at ingen, eller ingen forstyrrende mengder, metallsalter utskilles, og at forkonsentratet blandes i oppkonsentreringstrinnet med en varm, høykonsentrert svovelsyre med et H_2SO_4 -innhold på 90 - 96 vekt%, slik at vandamp frigjøres og metallsalter utfelles, hvorefter minst en så stor del av denne til 60 - 70 vekt% oppkonsentrerte H_2SO_4 , oppnådd fra blandingen etter adskillelse av de utfelte metallsalter, som er nødvendig for dannelse av tilstrekkelige mengder av en høykonsentrert svovelsyre for oppkonsentrering av ytterligere mengder av forkonsentratet, konsentreres på kjent måte til et innhold på 90 - 96 vekt% H_2SO_4 , og denne nødvendige mengde, uten på forhånd å fortynnes til 60 - 70 vekt% H_2SO_4 , tilbakeføres til oppkonsentreringstrinnet.

Det blir riktignok ved foreliggende fremgangsmåte også anvendt indirekte opphetning, men bare i området med forkonsentreringsprosessen hvor svovelsyrekonsentrasjonen ennå er forholdsvis lav, og ved slike betingelser at ingen forstyrrende mengder av metallsalter blir presipitert.

I områder med andre syrekonsentrasjoner, hvor store mengder metallsalter faller ut blir indirekte oppvarming over heteflater unngått. Her foregår opphetningen ved tilblanding av varm, høykonsentrert svovelsyre ved på den ene side syrens høye temperatur og på den annen side den frigjorte varmeenergi ved selve blandingprosessen. Neddykkede brennere blir overhodet ikke anvendt.

Frengangsmåten oppviser derfor ikke de ovennevnte ulemper som den indirekte opphetning ved tilstedeværelse av store mengder presipiterte metallsalter eller anvendelse av neddykkede brennere bringer med seg.

Frengangsmåten muliggjør en god varmeøkonomi og det opptrer ingen avgassproblemer. Videre viser frengangsmåten en høy driftssikkerhet. Økning av svovelsyrekonsentrasjonen ved oppkonsentrering av forkonsentratet kan styres enkelt og lett ved tilførsel av høykonsentrert svovelsyre.

Den svovelsyrekonsentrasjon man kan forkonsentrere til er avhengig av metallsaltinnholdet i den fortynnede svovelsyreoppløsning og av den temperatur man foretar forkonsentreringen ved. Grenseområdet fra ca. 25 - 32 vekt % H_2SO_4 for forkonsentreringstrinnet er gitt ved at over dette grenseområde tiltar mengden av utfelte metallsalter slik at varmeoverføringen fra heteflatene synker sterkt på grunn av dannelsen av belegg på disse.

Blandingen av forkonsentratet med den høykonsentrerte svovelsyre gjennomføres fortrinnsvis på den måte at man tilfører begge produkter samtidig men adskilt til en svovelsyre hvis H_2SO_4 -innhold tilsvarer H_2SO_4 -innholdet i den ønskede oppkonsentrerte syre, resp. til en suspensjon som ved siden av denne svovelsyre inneholder metallsalter som utfelles.

I og for seg kan man for oppkonsentrering av forkonsentratet anvende en hvilken som helst høykonsentrert svovelsyre. For at frengangsmåten skal være økonomisk er det imidlertid en fordel hvis den nødvendige høykonsentrerte svovelsyre kan fremstilles fra den oppkonsentrerte svovelsyre ifølge frengangsmåten. Høykonsentreringen kan skje på hvilken som helst kjent måte. Det er i den sammenheng i regel økonomisk fordelaktig at man får en høykonsentrert svovelsyre med en temperatur mellom 250 - 320° C og tilbakefører den direkte med omtrent denne temperatur til oppkonsentreringstrinnet.

Den 60 - 70%ige svovelsyre som man får ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er etter adskillelse av de utskilte metallsalter ofte så ren at den uten videre kan tilbakeføres til titandioxydfremstillingsprosessen eller anvendes for andre formål. I dette tilfelle er det i alminnelighet fordelaktig bare å tilføre så meget oppkonsentrert svovelsyre til høykonsentreringstrinnet at den i dette trinn fremstilte høykonsentrerte svovelsyre akkurat rækker til oppkonsentrering av forkonsentratet.

Hvis det er ønskelig å fremstille høykonsentrert svovelsyre og anvende den, foruten til oppkonsentreringstrinnet, også til videre bearbeidelse, kan også en større del av den oppkonsentrerte svovelsyre tilføres til høykonsentreringstrinnet. Det er også mulig å høykonsentrere hele mengden av den oppkonsentrerte svovelsyre. I dette tilfelle blir med hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ved siden av metallsalter bare høykonsentrert syre fremstillet. Av denne syre blir en så stor del tilbakeført til oppkonsentreringstrinnet som det er nødvendig for dets oppvarmning og for oppkonsentrering av ytterligere mengder av forkonsentratet.

En fordelaktig utføringsform ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved at opphetningen ved forkonsentrering av den fortynnede svovelsyreoppløsning skjer med vanndamp fra oppkonsentreringstrinnet og/eller høykonsentreringstrinnet. Derved oppnår man en optimal energiutnyttelse.

Den ved forkonsentreringen dannede vanndamp kan anvendes til forvarmning av den fortynnede svovelsyreoppløsning før forkonsentreringen.

Ved høykonsentreringen må det arbeides slik at den damp som avviker er svovelsyrefri, ellers får man korrosjonsproblemer.

Forkonsentreringen og/eller blandingen i oppkonsentrerings-trinnet kan skje ved normaltrykk og/eller ved undertrykk.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er ikke bare egnet for tynnsyre fra titandioxydfremstillingsprosesser, men også for oppkonsentrering av metallsaltholdige svovelsyreopp-løsninger som stammer fra andre prosesser.

Følgende eksempler skal nærmere forklare oppfinnelsen. Alle prosentangivelser er vektprosent.

Eksempel 1

Man gikk ut fra en tynnsyre med følgende sammensetning:

H_2SO_4	23%
$FeSO_4$	5,3%
$MgSO_4$	2,6%
H_2O	69,1%

1000 kg/h av denne tynnsyre ble oppvarmet til 70°C ved hjelp av en inndirekte varmeveksler og derpå forkonsentrert i en sirkulasjonsfordamper ved 90°C under et trykk på 0,49 bar til et syreinnhold på 30% H_2SO_4 . Derved ble 233 kg/h vann fordampet. Ingen metallsalter ble utfelt.

Forkonsentratet (767 kg/h) ble blandet i et blandingskar med rørverk med 419 kg/h høykonsentrert svovelsyre (svovelsyreinnhold 96%), som hadde en temperatur på 295°C. I blandingskaret var det en temperatur på 151°C. Fra blandingen fordampet 125 kg/h vann. Den dannede blanding av oppkonsentrert svovelsyre og utfelte metallsalter ble kontinuerlig fjernet fra blandekaret og avkjølt i en kjøleinnretning, forsynt med en rører, til 100°C for adskillelse av ytterligere metallsalter. Derefter ble de utfelte metallsalter avfiltrert og vasket med tynnsyre. Den vaskede metallsaltblanding hadde følgende sammensetning:

20 %	H ₂ SO ₄
46 %	FeSO ₄ ·H ₂ O
23,2%	MgSO ₄ ·H ₂ O
10,8%	H ₂ O

Som filtrat fikk man 933 kg/h av en oppkonsentrert svovelsyre med et innhold på 65% H₂SO₄. Herav ble 619 kg/h høykonsentrert til 96% H₂SO₄ ved en temperatur på 300°C, hvorved 200 kg/h vann fordampet. Den høykonsentrerte svovelsyre ble tilbakeført til oppkonsentreringstrinnet.

Vanndampen fra oppkonsentreringen og høykonsentreringen ble anvendt til oppvarming i forkonsentreringstrinnet. Vanndampen fra forkonsentreringstrinnet ble anvendt til forvarming av tynnsyre før forkonsentrering.

Eksempel 2

100 kg/h av en tynnsyre med en sammensetning av

23 %	H ₂ SO ₄
11,6%	FeSO ₄
2,8%	MgSO ₄
62,6%	H ₂ O

ble forvarmet og forkonsentrert til et syreinnhold på 30%, som i eksempel 1. Derved ble 207 kg/h vann fordampet. Ved forkonsentreringen falt det ut 26 kg/h metallsalter (i vesentlig grad ferrosulfat-monohydrat).

Forkonsentratet, sammen med de utfelte metallsalter (tilsammen 793 kg/h) ble blandet med 333 kg/h høykonsentrert svovelsyre (H₂SO₄-innhold 96%), som hadde en temperatur på 295°C, hvorved temperaturen i blandekaret, som i eksempel 1, var 151°C. 118 kg/h vann ble fordampet. Blandingen ble viderebehandlet som i eksempel 1 og det ble utvunnet en metallsaltblanding med følgende sammensetning:

20 %	H_2SO_4
55,4%	$FeSO_4 \cdot H_2O$
13,8%	$MgSO_4 \cdot H_2O$
10,8%	H_2O

Filtratet besto av 774 kg/h svovelsyre med et innhold på 65% H_2SO_4 . Av dette ble 492 kg/h høykonsentrert til 96% H_2SO_4 ved $300^\circ C$. Herved fordampet 159 kg/h vann. Den høykonsentrerte svovelsyre ble tilbakeført til oppkonsentreringstrinnet.

Vanndampen fra de forskjellige trinn ble anvendt på samme måte som i eksempel 1.

Den metallsaltmengde som falt ut i forkonsentreringstrinnet var så liten at den ikke hadde noen uheldig innflytelse på prosessen.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved opparbeidelse av fortynnede ferro-sulfat-holdige svovelsyreoppløsninger til svovelsyreoppløsninger med høyere konsentrasjon under adskillelse av metallsalter, hvorved den fortynnede svovelsyreoppløsning oppkonsentreres i to trinn til et innhold på 60 - 70 vekt% H_2SO_4 , idet den fortynnede svovelsyreoppløsning i første trinn forkonsentreres ved indirekte opphetning og det dannede forkonsentrat oppkonsentreres i et andre trinn under innblanding av svovelsyre med høyere konsentrasjon, og fra den dannede blanding, eventuelt etter avkjøling, de utfelte metallsalter adskilles fra den oppkonsentrerte 60 - 70 vekt% H_2SO_4 -innholdende svovelsyre, k a r a k t e r i s e r t v e d at forkonsentreringen gjennomføres til et svovelsyreinnhold på 25 - 32 vekt% slik at ingen, eller ingen forstyrrende mengder, metallsalter utskilles, og at forkonsentratet blandes i oppkonsentreringstrinnet med en varm, høykonsentrert svovelsyre med et H_2SO_4 -innhold på 90 - 96 vekt%, slik at vanndamp frigjøres og metallsalter utfelles, hvorefter minst en så stor del av denne til 60 - 70 vekt% oppkonsentrerte H_2SO_4 , oppnådd fra blandingen etter adskillelse av de utfelte metallsalter, som er nødvendig for dannelse av tilstrekkelige mengder av en høykonsentrert svovelsyre for oppkonsentrering av ytterligere mengder av

forkonsentratet, høykonsentreres på kjent måte til et innhold på 90 - 96 vekt% H_2SO_4 , og denne nødvendige mengde, uten på forhånd å fortynnes til 60 - 70 vekt% H_2SO_4 , tilbakeføres til oppkonsentreringstrinnet.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at oppvarmningen ved forkonsentrering av den fortynnede svovelsyre skjer med vanndamp som er dannet ved oppkonsentreringstrinnet og/eller høykonsentreringstrinnet.