



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132157

(51) Int. Cl.² C 23 G 1/36

(21) Patensøknad nr. 2621/73

(22) Inngitt 25.06.73

(23) Løpedag 25.06.73

(41) Alment tilgjengelig fra 30.12.74

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 16.06.75

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Anordning for adskillelse av jern og saltsyre i saltsyrebeisebad for jern og stål.

(71)(73) Søker/Patenthaver SINTEF,
7034 Trondheim-NTH

(72) Oppfinner THORSEN, Thor,
LOE, Ivar,
7000 Trondheim.

(74) Fullmektig Siv.ing. Reiel Folven, Melhus.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 1271891
US patent nr. 1755437 (259-4)

Oppfinnelsen vedrører en anordning for adskillelse av jern og saltsyre i saltsyre-beisebad for jern og stål ved tilsetning av svovelsyre og oppvarming slik at det utfelles ferrosulfat og avdestilleres saltsyre.

Beising i en mineralsyre, så som saltsyre, er en av de mest utbredte fremgangsmåter for kjemisk overflatebehandling av jern og stål. Dette gjøres for å blottlegge en aktiv metalloverflate. Beisingen er egentlig en oppløsning av oxydsjiktet på overflaten samt litt av metallet. Beisebadet vil derved anrikes på metall under bruk samtidig som konsentrasjonen av fri syre avtar. Begge disse forhold nedsetter badets effektivitet og etter en viss utnyttelse må det fornyes. Dette kan skje ved at hele badet tømmes og erstattes med nytt, men dette er ingen akseptabel løsning, blant annet fordi det skaper utillatelige forurensninger.

Regenerering av saltsyre-beisebad kan gjennomføres ved at jernet fjernes fra løsningen og erstattes av hydrogenioner. De fremgangsmåter som er vanlige idag er imidlertid for kostbare og driftsteknisk kompliserte for bruk i små og middelstore bedrifter. Den vanligste metode er hydrolyse av det brukte beisebad i gassfase ved temperaturer over 400 °C. Herved frigjøres saltsyredamp som så absorberes i vann. Jernet frigjøres som oxydpartikler som må fanges opp i egnet anordning. Denne anordning krever stort og meget korrosjonsfast utstyr og viser seg å ha endel problemer med driftsstabilitet og korrosjon. Anordningen er kostbar.

132157

En annen metode benytter utfelling av jern som klorid til separasjon fra saltsyre. Den gir den alvorlige ulempe at det relativt kostbare klorid fjernes som biprodukt. For å gi rimelige driftsomkostninger må kloridet så spaltes ved hydrolyse til saltsyre og jernoxyd, og denne ekstra anordning gjør hele prosessen komplisert og investeringene store.

Fra tysk patentskrift nr. 532.252 er det kjent at saltsyre kan gjenvinnes ved avdestillasjon fra brukt beisebad etter tilsetning av konsentrert svovelsyre. Herved felles jern ut som ferrosulfat i residuet.

Hensikten med oppfinnelsen er å komme frem til en fremgangsmåte og en anordning som gjør det mulig å anvende dette prinsipp for kontinuerlig regenerering av saltsyre-beisebad. Det nødvendige utstyr må være enkelt og rimelig slik at det kan benyttes selv ved små anlegg. Det må dessuten gi sikker drift og enkelt vedlikehold slik at det kan drives uten behov for spesialutdannet tilsyns- og vedlikeholdspersonell. Dette kan skje med en anordning utformet i overensstemmelse med patentkravet.

Anordninger som benytter det samme kjemiske prinsipp for en slik adskillelse er kjent fra tidligere patenter, for eksempel engelsk patent nr. 1271891 og østerriksk patent nr. 212663. Felles for disse anordninger er blant annet at oppvarming og krystallisasjon utføres i to adskilte beholdere, mens foreliggende oppfinnelse benytter en.

Dernest benytter de tidligere kjente anordninger tilføring av den nødvendige energi som varme, som derfor må overføres gjennom heteflater til kokende eller nær kokende væske. Dette gir behov for relativt store energioverførende flater og derved store beholdere. En slik fremgangsmåte er dessuten uheldig på grunn av væskens sterke tendens til korrosjon og beleggdannelse i beholderne og spesielt på varme flater. Foreliggende oppfinnelse benytter tilføring av energi som elektrisk strøm som så genererer varmeenergi i selve væskevolumet. Dette reduserer tendensen til korrosjon og beleggdannelse betydelig samtidig som den energioverførende flate og derved beholderens størrelse reduseres.

Oppfinnelsen reduserer dessuten separasjon mellom saltsyredamp og vann til det absolutt nødvendige ved at destillasjonen er enkel. Alt i alt gir oppfinnelsen en vesentlig reduksjon av anordningens totale dimensjoner og derved investeringene, samtidig som driftssikkerheten øker. Anordningen

egner seg på grunn av sitt enkle tekniske prinsipp og det valgte konstruksjonsmateriale først og fremst til små og middelstore størrelser sammenlignet med tidligere kjente anordninger.

Oppfinnelsen er beskrevet nærmere nedenfor under henvisning til figurene, hvor:

Fig. 1 viser skjematisk et eksempel på prinsipputforming av anordningen

Fig. 2 viser i forenklet gjengivelse et vertikalsnitt gjennom en utførelsesform av en reaktorblanding med to stavelektroder.

Fig. 3 viser et horisontalsnitt gjennom innløpspartiet til beholderen i fig. 2

Fig. 4 viser i en gjengivelse som tilsvarende fig. 2 en reaktorbeholder med en enkelt stavelektrode,

Fig. 5 og 6 viser i aksialsnitt eksempel på utførelsesformer av stavelektroder.

Den anordning som er skissert i fig. 1 omfatter en reaktorbeholder 1, en kondensator 2 og en ytterligere kondensator 3 for den avdestillerte saltsyre. Dessuten finnes det i en sirkulasjonssløyfe som er tilkoblet reaktorbeholderen 1 en krystallavskiller 4 og en sirkulasjonspumpe 5. Utløpet fra kondensatoren 3, som er koblet i serie med kondensatoren 2, er ført frem til en tank for gjenvunnet saltsyre, som er betegnet med 6, og fra denne tanken føres saltsyren gjennom en matepumpe 7 til en utløpsledning 13.

Tilførselen av beisebad som skal regenereres skjer gjennom en tilførselsledning 9 og en ventil 12 i denne, som styres ved hjelp av en nivåregulator "LC". Denne er innrettet slik at den avføler nivået i reaktorbeholderen 1 og søker å holde dette innenfor bestemte øvre henholdsvis nedre grenser. Styringen av ventilen 12 kan være "av-på" eller trinnvis eller kontinuerlig variabel.

Det tilførte, brukte beisebad benyttes som kjølemedium i den første kondensator 2 for avkjøling av den avdestillerte saltsyre.

Tilførselen av svovelsyre skjer gjennom en ledning 8 og en ventil 11 i denne. Denne ventil styres av en temperaturregulator "TC" slik at svovelsyretilsetningen benyttes for å holde temperaturen i elektrolytten mest mulig konstant.

Innføringen av brukt beisebad, svovelsyre og sirkulert elektrolytt, det vil si den del som slippes ut av krystallavskilleren 4, kan skje gjennom en felles åpning 17 (fig. 2 og 3) i beholderveggen. Denne åpning er rettet slik at den skaper en væskestrøm som er skråttstilt i forhold til beholderveggen på innføringsstedet. Dette, sammen med en høy strømningshastighet på væsken som føres inn, fortrinnsvis over 3 m/sek, skaper en sterk turbulens i beholderen, som gjør røreverk unødvendig.

Avdestillasjon av saltsyre fra beisebadet i reaktorbeholderen 1 krever varmetilførsel. I det viste utførelseksempel skjer dette ved direkte motstandsoppvarming ved hjelp av to elektroder som tilføres vekselstrøm idet væskemassen tjener som motstandselement.

I figurene 2 og 4 er det vist to eksempler på elektrodeplasseringer. I det første tilfelle er det benyttet to stavelektroder 14 av grafitt, som er ført ned gjennom beholderens overside og ned i beholderen. Utløpsåpningen 15 for avdestillert saltsyre kan være plassert i beholderoversiden mellom elektrodene. I det andre tilfelle som er vist i fig. 4 benyttes det en enkelt stavelektrode 14 av grafitt, som er ført sentralt gjennom beholderens overside. Den andre elektrode vil være anordnet i eller ved beholderveggen eller slik at beholderveggen selv benyttes som elektrode. Denne løsning, som er særlig egnet ved en-fase drift, gir god fordeling av varmeutviklingen kombinert med enkel konstruksjon. Ved tre-fase drift benyttes det fortrinnsvis stavelektroder på tilsvarende måte som vist i fig. 2.

Reaktorbeholderens 1 bunnparti er i begge eksempler kjegleformet med spissen vendt mot en utløpsåpning 16 til sirkulasjonssløyfen som fører til krystallavskilleren 4. Bunnpartiets åpningsvinkel er fortrinnsvis under 80° .

Fig. 5 viser et eksempel på en stavelektrode 14 med metallkjerne 18. Metallkjernen virker som varmeavleder, og gir bedre ledningsevne og strømfordeling. Dette betyr at elektrodens fysiske dimensjoner kan reduseres. Som kjernemetall kan det benyttes kobber.

Fig. 6 viser et annet eksempel på en stavelektrode som dessuten er rørformet. En slik elektrode kan benyttes for tilførsel av beisebad og/eller resirkulert væske, noe som vil føre til en effektiv kjøling av grafittmassen.

Anleggets kapasitet styres ved elektrodespenning eller væsknivå i reaktor 1. Tilførselen av brukt beisebad styres som nevnt ved en automatisk nivå-regulering og tilførselen av svovelsyre styres automatisk av reaktortemperaturen. Den manuelle styring av anlegget i denne utførelsesform består da i innstilling av kapasitet og kokepunkt. Høyt kokepunkt gir høy svovelsyrekonsentrasjon og lav saltsyrekonsentrasjon i reaktorbeholderen, noe som også vil gi lavt kloridinnhold i de utvunne ferrosulfatkrystaller. Dette vil vanligvis være fordelaktig ved salg av dette stoff som er illustrert ved 10. Lavt kokepunkt er derimot mer skånsomt for utstyret, blant annet fordi det reduserer korrosjonen og varmetapet.

Fra reaktoren fjernes kontinuerlig to stoffstrømmer. Destillatet inneholder HCl og H_2O og kondenseres i de to kondensatorene 2 og 3. Kondensatoren 2 vil samtidig varme opp det tilførte brukte beisebad, mens kondensatoren 3 benytter vannkjøling. Kondensatet av frisk beisesyre samles så opp i tanken 6. Denne kan tømmes kontinuerlig eller porsjonsvis.

I reaktorbeholderen 1 vil jern utfelles som ferrosulfat-krystaller. Disse føres ned i den blandingen som trekkes ut gjennom åpningen 16 og tilføres en krystallavskilleren 4. Krystallavskilleren kan være en filtersentrifuge eller et platefilter.

Krystallene kan samles opp i en lukket beholder som kan tømmes eller skiftes ut med jevne mellomrom. Væsken som skilles ut av krystallavskilleren 4 blandes i eksempelet med brukt beisebad og svovelsyre og føres inn i reaktorbeholderen under væskespeilet med stor hastighet i horisontalplanet som angitt foran, slik at en rotering og derved omrøring og god blanding i beholderen oppnås.

De driftsvariable kan varieres innen vide grenser. Normale variasjoner i konsentrasjonsforholdene i det brukte beisebad har liten betydning. Høyt kokepunkt gir lettest regulering av svovelsyretilførselen, da temperaturgradienten da er størst. Derimot er krystallene litt lettere å adskille fra væsken ved lavere verdier for kokepunkt og svovelsyrekonsentrasjon. I et eksempel ble det benyttet en svovelsyrekonsentrasjon på 40 vekt-%. Kokepunktet var da ca. $120^{\circ}C$ ved en opprinnelig syrekonsentrasjon i beisebadet som ble tilført på 15 vekt-% HCl og ca. 30 % rest av den fri syre. Energibehovet vil variere med den tekniske apparaturs virkningsgrad, men vil være 0.75 - 1.0 kWh pr. liter gjenvunnet beisebad.

Frengangsmåten som beskrevet har gjort det mulig å skape en anordning som er enkel og driftssikker samtidig som den er i stand til å regenerere saltsyre-

beisebad med et rimelig energiforbruk. Den kan derfor anvendes selv i små bedrifter med begrenset mulighet for investering i tidligere kjent rense- og regenereringsutstyr.

Oppfinnelsen er foran beskrevet under henvisning til et bestemt utførelses-eksempel med enkelte varianter. Det skulle imidlertid være klart at dette eksempel kan modifiseres på en rekke måter innenfor rammen av oppfinnelsen slik den er angitt i patentkravene.

Istedenfor den viste elektrodeutforming kan det for eksempel benyttes plate-elektroder eller elektroder med annen form. Stavelektroder med metallkjerne har imidlertid fordeler med hensyn til framstillingskostnader, lett vint utskiftning og kontrollert elektrodetemperatur.

Innføringen av væske til beholderen kan også skje på annen måte enn den som er vist dog fortrinnsvis slik at væsketilførselen, enten beisebad eller den væske som skilles ut fra avskilleren 4 eller begge, benyttes til å skape turbulens og bevegelse i reaktorbeholderen slik at et eventuelt korrosjons-utsatt røreverk kan sløyfes. Valget av materialer og konstruksjonsdetaljer i reaktorbeholderen og utstyret forøvrig vil være avhengig av driftsbetingelsene.

En ytterligere fordel ved anordningen er at den lett kan bygges om til regenerering av svovelsurt beisebad. Dette har betydning dersom man ved beisingen av andre årsaker velger å gå over fra saltsyre til svovelsyre eller omvendt.

Patentkrav:

Anordning for adskillelse av jern og saltsyre i brukte saltsyre-beisebad ved tilsetning av svovelsyre til beisebadet og oppvarming i en reaksjonsbeholder slik at det utfelles ferrosulfatkrystaller og avdestilleres saltsyre, og hvor den kokende blanding eller suspensjon resirkuleres gjennom en avskiller for ferrosulfat, karakterisert ved at reaksjonsbeholderen (1) er forsynt med elektroder, hvorav minst en fortrinnsvis er stavformet (14) og fortrinnsvis består av grafitt med en kjerne av metall, at uttaket (16) av suspensjon for resirkulering er anordnet ved beholderens nederste del som er generelt kjegleformet med åpningsvinkel oppover som fortrinnsvis er under 80° , og at beholderen (1) er forsynt med et tilnærmet tangentielt innløp (17) for tilbakeføring av væske fra avskilleren (4) såvel som for direkte tilførsel av brukt beisebad og svovelsyre.

132157

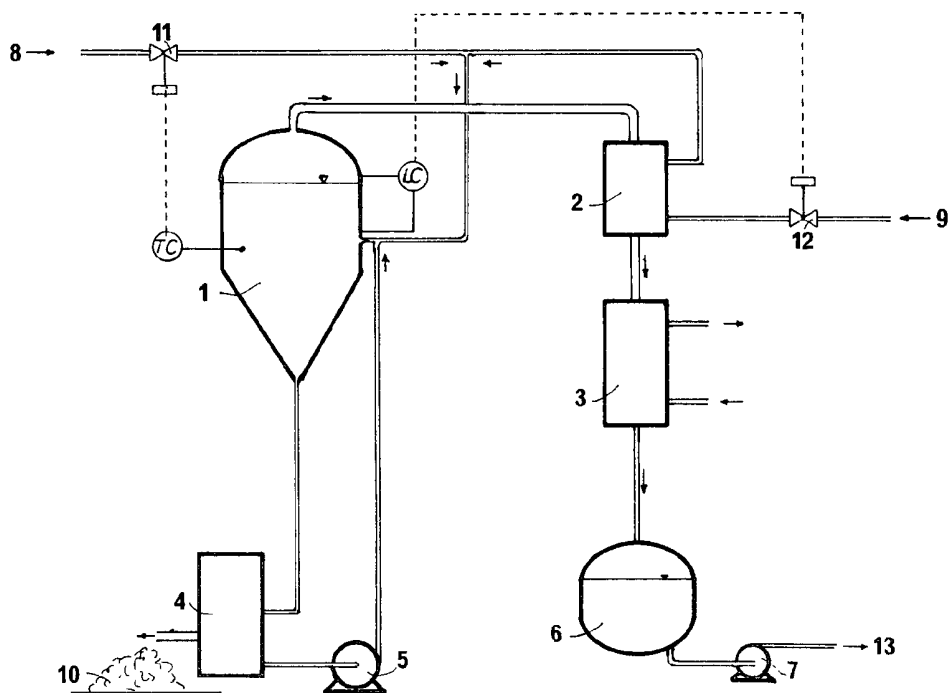


Fig. 1.

132157

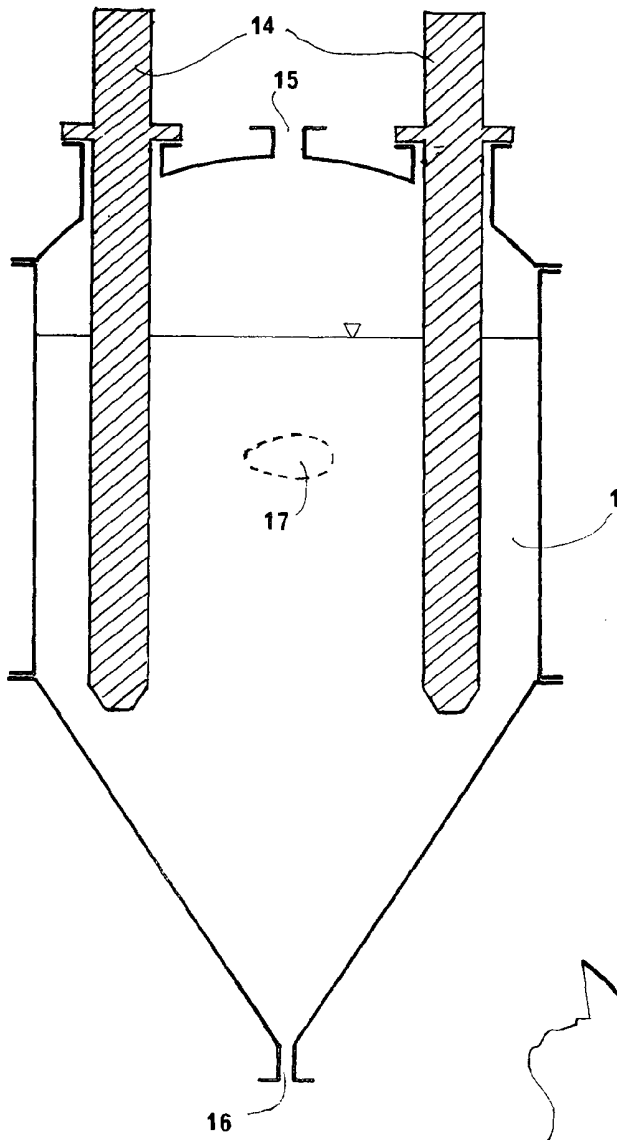


Fig. 2.

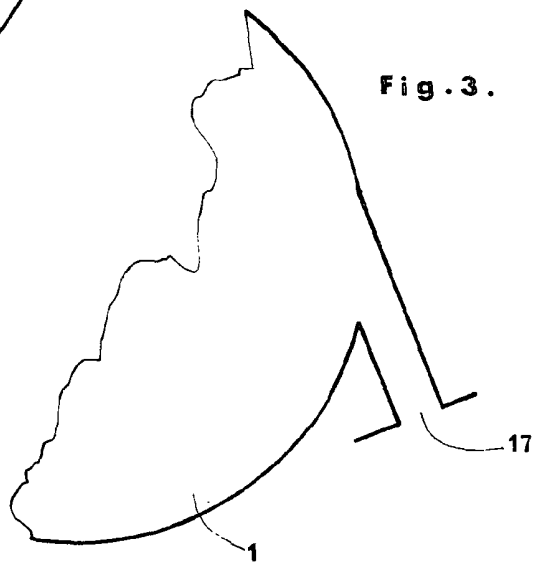


Fig. 3.

132157

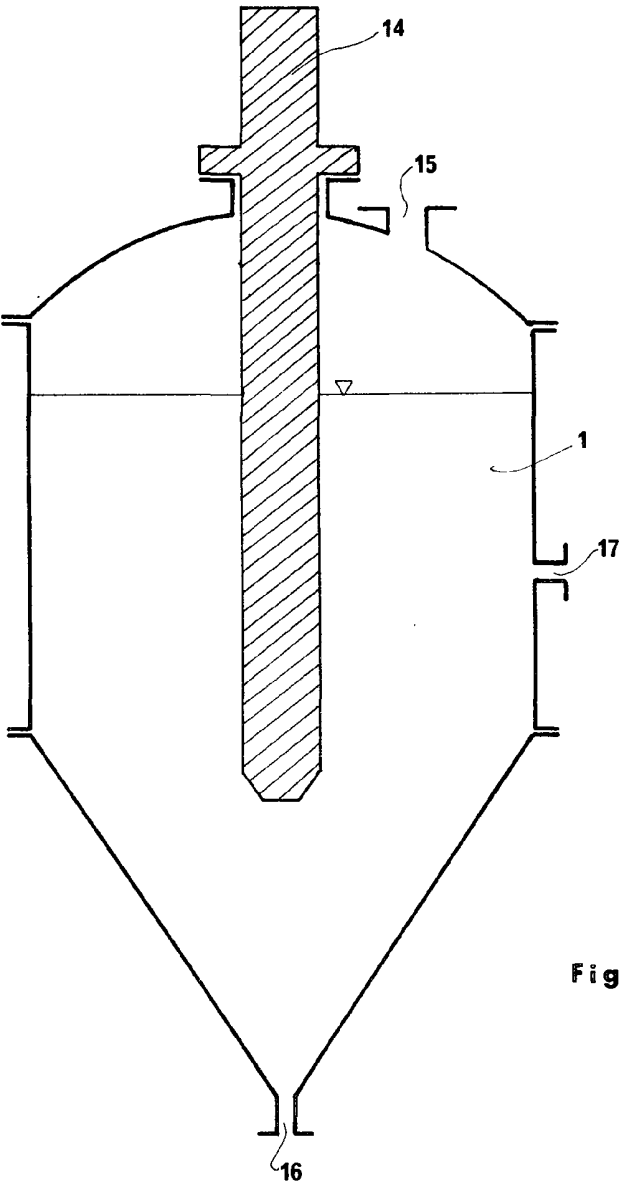


Fig . 4 .

132157

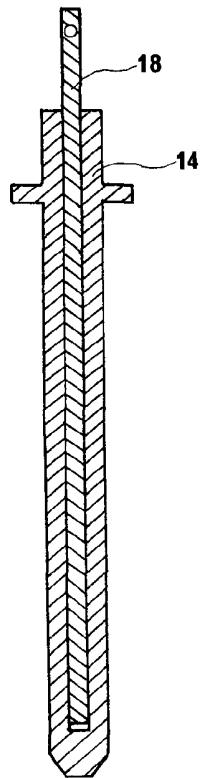


Fig .5 .

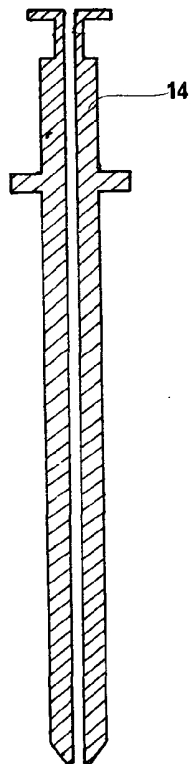


Fig .6 .