

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89615

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.12.73 (P. 167573)

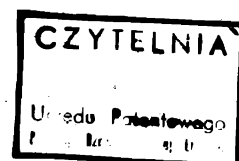
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1977

MKP C01b 35/00

Int. Cl.² C01B 35/00



Twórcy wynalazku: Paweł Jędrus, Marian Kijanowski, Tadeusz Nowak,
Waldemar Nowakowski, Joachim Strzys

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Tarnowskie Góry”,
Tarnowskie Góry (Polska)

Sposób oczyszczania technicznego kwasu borowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania technicznego kwasu borowego na drodze wymiany jonowej umożliwiający jego zastosowanie zwłaszcza do kondensatorów elektrolitycznych.

Znane jest zastosowanie wymiany jonowej do wytwarzania kwasu borowego z wodnych roztworów boranów alkalicznych np. boranów sodowych z opisów patentowych: RFN nr 1140912 i St.Zjedn.Am. nr 3216795. Zastosowanie jonitów do otrzymywania kwasu borowego znane jest również z opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 1064232.

Oczyszczanie technicznego kwasu borowego najczęściej prowadzi się przez poddawanie kwasu borowego wielokrotnej rekrytalizacji z wody demineralizowanej. Proces oczyszczania kwasu borowego na drodze rekrytalizacji jest bardzo pracochłonny i mało wydajny.

W celu uzyskania kwasu borowego o czystości potrzebnej do kondensatorów elektrolitycznych ilość cykli rekrytalizacji wynosi 2–4 i jest zależna od czystości produktu wyjściowego jakim jest kwas borowy techniczny, oraz parametrów prowadzenia rekrytalizacji.

W znanym sposobie oczyszczania kwasu borowego technicznego na masach jonowymiennych, w którym przepuszcza się kwas borowy techniczny o stężeniu 130–200 g H_3BO_3 /l i temperaturze 60–100°C przez kolumnę wypełnioną kationitem i kolumnę wypełnioną anionitem, otrzymuje się kwas borowy o czystości odczynnikowej. Kwas taki nie odpowiada wymaganiom stawianym przez przemysł podzespołów radiowych, ponieważ zawiera śladowe zanieczyszczenia w postaci związków organicznych pochodzących głównie z rozkładu anionitu bezpośrednio w procesie uaktywniania względnie regeneracji mas jonowymiennych.

Niespodziewanie stwierdzono, że można otrzymać kwas borowy nie zawierający zanieczyszczeń organicznych jeżeli uaktywniony w znany sposób anionit podda się wstępnej obróbce tak zwanemu procesowi

formowania. W procesie formowania traktuje się uaktywniony anionit roztworem czystego kwasu borowego o stężeniu 60–80 g $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{l}$ i o temperaturze nie przekraczającej 60°C , korzystnie 45°C – 50°C a wyciek z procesu formowania usunie z obiegu produkcyjnego.

W sposobie według wynalazku kwas borowy techniczny o stężeniu 130–200 g $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{l}$, korzystnie 150–160 g $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{l}$ w temperaturze 60 – 100°C przepuszcza się kolejno przez kolumny zawierające uaktywnione złoża kationitu i anionitu, przy czym złoża anionitu poddaje się dodatkowej obróbce tak zwanemu formowaniu.

Proces przygotowania mas jonitowych polega na tym, że kationit uaktywnia się przeprowadzając go za pomocą kwasu solnego w formę wodorową, a anionit za pomocą wodorotlenku sodowego w formę wodorotlenową. Resztki roztworów uaktywniających usuwa się, a masy jonitowe przemywa się dokładnie wodą. Następnie anionit poddaje się procesowi formowania przez traktowanie w okresie co najmniej 30 minut roztworem czystego kwasu borowego o stężeniu 60–80 g $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{l}$ i o temperaturze 40 – 50°C , który wprowadza się w ilości około 150% w stosunku do pojemności wymiennej anionitu i po procesie formowania usuwa się z obiegu.

Kwas borowy oczyszczony na tak przygotowanym złożu kationitu i anionitu wypływa z kolumn jako wyciek, który poddaje się bezpośrednio procesowi krystalizacji następnie wytrącone kryształy oddziela się od roztworu pokrystalicznego, który zawraca się do rozpuszczania nowej partii kwasu borowego technicznego. Po nasyceniu pojemności wymiennej stosowanych mas jonitowych zanieczyszczeniami z technicznego kwasu borowego, co objawia się znacznym wzrostem przewodności elektrolitycznej wycieku, masy jonitowe regeneruje się i anionit poddaje się procesowi formowania w poprzednio opisany sposób.

Pracę kolumny lub układu kolumn kontroluje się w sposób ciągły mierząc przewodność końcowego wycieku. Wydajność opisanego procesu jest bardzo wysoka i wynosi powyżej 98%. Wynalazek zostanie szczegółowo opisany w przykładzie wykonania.

Przykład. Do dwóch szeregowo połączonych reaktorów kolumnowych których pierwszy zawiera 83,33 litra Wofatitu KPS (użytkowa zdolność wymienna 100 Vali) a drugi 71,42 litra Wofatitu AD 41 (użytkowa zdolność wymienna – 80 Vali) wprowadza się roztwory uaktywniające (względnie regenerujące) o temperaturze 15 – 25°C . Przez kationit przepuszcza się 144 litry 5% roztworu kwasu solnego z szybkością 2,5 litra na minutę a przez anionit 140 litrów 3% roztworu wodorotlenku sodowego z szybkością 2,5 litra na minutę. Masę jonitową po uaktywnieniu (względnie regeneracji) przemywa się wodą do uzyskania obojętnego wycieku, następnie do kolumny anionitowej wprowadza się 386 litrów roztworu kwasu borowego o stężeniu 80 gramów H_3BO_3 w litrze oraz o temperaturze 50°C przepuszczając go przez kolumnę z szybkością 12 litrów na minutę. Wyciek z procesu formowania usuwa się z obiegu.

Przez układ kolumn zawierających tak przygotowane masy jonitowe przepuszcza się z szybkością 10,7 l/min. roztwór technicznego kwasu borowego o temperaturze 80°C i stężeniu 191 g $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{l}$. Wyciek z kolumn kieruje się do krystalizatora. Kontrolę wycieku, charakteryzującą pracę układu przeprowadza się w sposób ciągły mierząc przewodność właściwą konduktometrycznie.

W przypadku produkcji kwasu borowego, którego jakość powinna odpowiadać wymaganiom normy dla kwasu borowego do kondensatorów elektrolitycznych według ZN – 72/MPCh/N–186/ przewodność właściwa wycieku powinna być mniejsza od wartości ujętych na wykresie. Pracę układu kolumn przerywa się, a masy poddaje procesowi regeneracji i uaktywniania w momencie przekroczenia przez przewodność wycieku wartości określonej krzywą wykresu. Roztwór w krystalizatorze chłodzi się do temperatury 21°C . W tych warunkach z 1 litra roztworu krystalizuje 142,1 g oczyszczonego kwasu borowego. Wytrącone kryształy oddziela się od flegmy macierzystego na wirówce i suszy. Ługi pokrystaliczne o stężeniu 69,8 g $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{l}$ używa się do sporządzania nowego roztworu.

Stosując kwas borowy techniczny odpowiadający wymaganiom gatunku I normy PN–64/C – 84067 można oczyścić 2.724 kg. kwasu borowego co wynosi 14.260 l roztworu o wyżej wymienionych parametrach, otrzymując 2.026,4 kg czystego kwasu borowego oraz 697,6 kg kwasu w postaci roztworu pokrystalicznego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania technicznego kwasu borowego na drodze wymiany jonowej w podwyższonej temperaturze na kolumnach zawierających uaktywnione złoża anionitu i kationitu i następnej krystalizacji czystego kwasu borowego z wycieku, z n a m i e n n y t y m, że wymianie jonowej poddaje się roztwór kwasu borowego o stężeniu 130–200 g $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{l}$ korzystnie 150–160 g $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{l}$ i temperaturze 60 – 100°C korzystnie 80 – 90°C , przy czym proces prowadzi się najpierw na złożu kationitu, a następnie na złożu anionitu, które traktuje się wstępnie roztworem czystego kwasu borowego o stężeniu 60–80 g $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{l}$ i temperaturze 40 – 50°C wprowadzanym w ilości 150% w stosunku do pojemności jonowymiennej anionitu w czasie co najmniej 30 minut.