



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

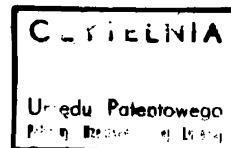
Zgłoszono: 15.12.77 (P. 202984)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.07.79

Opis patentowy opublikowano: 20.07.1982

Int. Cl.² C01B 17/90



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Boliden Aktiebolag, Sztokholm (Szwecja)

Sposób ogrzewania roztworu kwasu siarkowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób bezpośredniego ogrzewania roztworu kwasu siarkowego za pomocą prądu elektrycznego przepływającego pomiędzy elektrodami zanurzonymi w tym roztworze.

W procesach chemicznych, w których zachodzi ogrzewanie cieczy, na przykład w destylacji kwasu siarkowego w celu jego zateżenia i/lub usunięcia z niego zanieczyszczeń w nim rozpuszczonych doprowadza się zwykle ciepło do cieczy pośrednio przez ściankę kotła wypełnionego cieczą przez ogrzewanie tejże ścianki gazem palnym, parą wodną lub grzejnikami elektrycznymi. W tym aspekcie opisana jest w opisie patentowym niemieckim nr 357593 metoda destylacji kwasu siarkowego, w której kwas ogrzewa się pośrednio za pomocą gazów spalinowych, jak też podobna metoda opisana jest na stronach 442—444 w Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, wydanie 3, tom 15, 1964, w której to metodzie do ogrzewania stosuje się parę wodną.

Niekorzystną cechą sposobu pośredniego ogrzewania cieczy jest konieczność stosowania drogiej aparatury, jak też zły bilans cieplny procesu. Aczkolwiek istnieje możliwość częściowego odzyskania ciepła gazów użytych do pośredniego ogrzewania cieczy przez zastosowanie wymienników, jednakże aparaty te są drogie zarówno w zakupie jak i w eksploatacji. Z tego względu proponowano sposoby bezpośredniego ogrzewania kwasu siarkowego przez wdmuchiwanie do niego gazów spalinowych.

2

Tego rodzaju metody opisano na przykład w opisach patentowych RFN nr 69216 i 229676. Chociaż przy ogrzewaniu bezpośrednim gazami spalinowymi przenoszenie ciepła jest dobre, to bilans cieplny jest stosunkowo niedostateczny a w niektórych przypadkach otrzymuje się niedopuszczalnie zanieczyszczony produkt.

W celu polepszenia przenoszenia ciepła, poprawy bilansu cieplnego i uproszczenia aparatury w przypadku ogrzewania cieczy o dobrej przewodności elektrycznej opracowano sposób, w którym przez ciecz przepuszcza się prąd elektryczny przy pomocy elektrod. Stosowano również metodę destylacji wodnego roztworu kwasu siarkowego i kwasu chlorowodorowego w celu odzyskania tych kwasów, przy czym ogrzewanie prowadzono za pomocą prądu elektrycznego, który przepływał przez roztwór między grafitowymi elektrodami.

Problemem, na który napotyka się w przypadku doprowadzania ciepła do kwasu siarkowego i innych cieczy o dobrej przewodności elektrycznej tym sposobem jest mały spadek napięcia pomiędzy elektrodami grafitowymi wskutek czego przy doprowadzaniu stosunkowo dużej ilości energii natężenie prądu przepływającego przez ciecz jest bardzo duże.

Nawet w aparatach o poborze mocy rzędu 100—200 kW natężenie prądu wynosi zwykle wiele tysięcy amperów, co powoduje, że wymiary elektrycznych linii zasilających i transformatorów

muszą być niedopuszczalnie duże. Trudności tych można według wynalazku co najmniej w dużym stopniu uniknąć stosując do bezpośredniego ogrzewania roztworów kwasu siarkowego elektrody wykonane z żelaza lub ze stopów żelaza, których powierzchnie spasywowano tak, by opór przepływu prądu od elektrod do roztworu kwasu siarkowego był co najmniej równy co do wielkości oporowi samego roztworu. W ten sposób uzyskuje się duży opór na granicy między elektrodami a cieczą wskutek czego różnica napięcia między elektrodami znacznie wzrasta a natężenie prądu odpowiednio maleje przy tym samym poborze mocy.

Korzystnie jest stosować elektrody powierzchniowo tak spasywowane, aby ich opór był 3—5 razy większy od oporu roztworu kwasu siarkowego, dzięki czemu uzyskuje się duży pobór mocy przez roztwór kwasu siarkowego na jednostkę czasu przy jednocześnie umiarkowanym natężeniu prądu.

Elektrody można pasywować powierzchniowo przez obróbkę lub pokrycie ich powierzchnii przed użyciem ich do celów ogrzewczych w ten sposób, że się wytwarza na ich powierzchni ciekłą warstwę materiału o dużej odporności na działanie kwasu a jednocześnie o stosunkowo dużej oporności elektrycznej. Zazwyczaj elektrody pasywuje się powierzchniowo in situ za pomocą ogrzewanego roztworu kwasu siarkowego. Przy zetknięciu się elektrod z kwasem siarkowym powstaje bowiem na ich powierzchni cienka warstwa pasywna, która chroni elektrody przed korozją, przy czym warstwa ta, zależnie od składu materiału elektrody i rodzaju zanieczyszczeń obecnych w roztworze kwasu siarkowego składa się głównie z tlenków co najmniej jednego z pierwiastków, żelaza, niklu, chromu, miedzi i krzemu. Warstwa taka tworzy się stosunkowo szybko, na przykład w ciągu mniej niż 4 godzin w przypadku ogrzewania 70% kwasu siarkowego.

Korzystnym materiałem na elektrody jest stop żelaza z węglem i/lub krzemem. Tak na przykład w przypadku, gdy od elektrod nie wymaga się nadzwyczaj długiej trwałości można stosować stal nie-stopową lub w zasadzie niestopową, żeliwo, w szczególności żeliwo szare, lub żelazo krzemowe o zawartości 2—20% wagowych krzemu. Jeśli zaś wymagane są elektrody o dłuższej żywotności, wtedy zaleca się stosować stal stopową zawierającą co najmniej jeden z pierwiastków Ni, Cr i Cu, ewentualnie również Si. Stosowny materiał na elektrody można dobrać spośród stopów, w których zawartość składników mieści się w następujących granicach: Fe poniżej 98% wagowych, Ni 0—20% wagowych, Cr 0—5% wagowych, Cu 0—10% wagowych, Si 0—20% wagowych i C 0—4% wagowych.

Tego rodzaju stopy zaliczające się do opornikowych stopów niklowych okazały się jak stwierdzono szczególnie przydatne jako materiał na elektrody, zarówno pod względem pasywacji powierzchni, jak i odporności na korozję, które to stopy obok żelaza w ilości około 67—80% wagowych zawierają również 13,5—17,5% wagowych Ni, 1,0—2,5% wagowych Cr, 5,5—7,5% wagowych Cu, 1,0—2,0% wagowych Si oraz C w ilości poniżej 3,0% wagowych.

W typowym przykładzie wdrożenia sposobu według wynalazku 70% kwas siarkowy zanieczyszczony siarczanami głównie żelaza, niklu, miedzi i glinu czyszczone systemem ciągłym przez destylację kwasu w kotle kwarcowym w temperaturze 310°C. Jako kwas zastosowano elektrolit używany w procesie elektrolizy miedzi, który to elektrolit oczyszczano usuwając z niego większą część zawartości miedzi i niklu, po czym pozostały kwas i ciecz z przemycia zwracano do kuba kotła destylacyjnego. Ciepło potrzebne do destylacji dostarczano przez trzy elektrody zanurzone w kwasie siarkowym, które zasilano 50-okresowym, 3-fazowym prądem zmiennym o regulowanym napięciu. Z kotła odbierano 66% roztwór kwasu siarkowego zaś pozostały około 96% kwas usuwano w stosunku 5,7 do 1, przy czym kwas ten zawierał wymienione wyżej zanieczyszczenia. Zanieczyszczenia te usuwano z pozostałego kwasu przez ochłodzenie go do temperatury około 20°C i następne oddzielenie wykrystalizowanych soli, które przemycano czystą wodą. Pozostały po usunięciu soli kwas oraz ciecz z przemycia zwracano do kotła destylacyjnego łącznie ze świeżym oczyszczonym z miedzi elektrolitem. Elektrody wykonane z opornikowego stopu niklowego o średnicy 35 mm ustawione były szeregowo w odstępach około 200 mm. Przeprowadzono również próby z elektrodami grafitowymi lecz o średnicy 38 mm ustawionymi również w odstępach 200 mm.

Przy zmianie napięcia na odpowiednich elektrodach niklowych i grafitowych natężenia prądu i pobierane moce wynosiły, jak w poniższej tablicy:

Materiał elektrody	Średnica (mm)	V	A	kW
Grafit	38	14	400	9,7
Grafit	38	23	700	28
Stop niklowy	35	20	100	3,5
Stop niklowy	35	104	400	72

Z powyższych danych wynika, że natężenie prądu ulega znacznemu zmniejszeniu w przypadku zastosowania elektrod ze stopu niklowego, które spasywowano uprzednio lub pasywowano in situ w kwasie siarkowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ogrzewania roztworu kwasu siarkowego za pomocą prądu elektrycznego przepływającego pomiędzy elektrodami zanurzonymi w tym roztworze, **znamienny tym**, że do ogrzewania roztworu stosuje się elektrody z żelaza lub ze stopów żelaza spasywowanych tak, by opór przepływu między elektrodami a roztworem kwasu siarkowego był co najmniej równy oporowi samego roztworu kwasu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się elektrody spasywowane tak, by opór przepływu między elektrodami a roztworem kwasu siarkowego był 3—5 razy większy od oporu roztworu kwasu.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się elektrody pasywowane przed użyciem przez obróbkę lub pokrycie ich zewnętrznymi powierzchniami.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się elektrody pasywowane powierzchniowo in situ przez działanie na nie roztworu kwasu siarkowego podczas jego ogrzewania.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się elektrody zawierające zasadniczo żelazo stopione z co najmniej jednym z pierwiastków C i Si.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się elektrody zawierające zasadniczo żelazo

stopione z co najmniej jednym z pierwiastków Ni, Cr i Cu.

7. Sposób według zastrz. 5 albo 6, **znamienny tym**, że stosuje się elektrody zawierające zasadniczo następujące składniki: Fe poniżej 98% wagowych, Ni 0—20% wagowych, Cr 0—5% wagowych, Cu 0—10% wagowych, Si 0—20% wagowych, C 0—4% wagowych.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosuje się elektrody zawierające zasadniczo następujące składniki: Fe 67—80% wagowych, Ni 13,5—17,5% wagowych, Cr 1,0—2,5% wagowych, Cu 5,5—7,5% wagowych, Si 1,0—2,8% wagowych, C poniżej 3,0% wagowych.