



УКРАЇНА

(19) UA (11) 35579 (13) C2

(51) 7 C01B17/90

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ХІМІЧНО ЧИСТОЇ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

(21) 94010248

(22) 10.03.1993

(24) 16.04.2001

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Воробйов Валерій Іванович, Какічева Валентина Андріївна, Воробйова Інна Павлівна, Заречений Володимир Григорович

(73) Воробйов Валерій Іванович, Какічева Валентина Андріївна, Воробйова Інна Павлівна, Заречений Володимир Григорович

(56) Вывоженная заявка JP № 61-127604, C 01 B 17/74, 28.11.84.

(57) 1. Способ получения химически чистой серной кислоты, включающий удаление примесей железа и взвешенных частиц из серной кислоты, **отличающийся** тем, что удаление примесей проводят на пористом кислотостойком материале при температуре кислоты 40-50°C и рабочем давлении 1-4 кгс/см<sup>2</sup>.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве пористого кислотостойкого материала используют политетрафторэтилен толщиной 3-8 мм с размерами пор не более 0,5 мкм.

Настоящее изобретение относится к способу производства особо чистой серной кислоты и может быть использовано в химической, электронной, фармацевтической и других отраслях народного хозяйства.

Известен способ производства серной кислоты, предусматривающий стадию дистилляции серного ангидрида, который затем подвергают сублимации-конденсации путем охлаждения охлаждающим агентом при температуре от -5 до -15°C. Полученные кристаллы серного ангидрида растворяют в 95-96 % серной кислоте, в результате чего образуется кислота высокой степени чистоты, содержащая катионы в количестве  $10^{-7}$ - $10^{-8}$ % масс [1].

Несмотря на то, что указанный способ позволяет получить кислоту высокой степени очистки, он не нашел практической значимости из-за трудностей в техническом исполнении, так как требует сложного, многооперационного аппаратного оформления, жестких условий на стадии сублимации, что неизбежно приводит к повышению энергоёмкости процесса. Из-за указанных технических сложностей данный способ не нашел практического применения в производстве особо чистой серной кислоты.

Известен также способ производства особо чистой серной кислоты путем продувки «дымящей» серной кислоты (олеума) азотом с последующей абсорбцией SO<sub>3</sub> раствором особо чистой серной кислоты концентрацией 95% [2].

Указанный способ предусматривает использование на стадии продувки «дымящей» серной ки-

слоты газообразного азота, который поставляется на предприятия в специальных сосудах под давлением, что удорожает производство особо чистой серной кислоты. Сам процесс требует многооперационного аппаратного оформления: отдувочных башен, брызгоуловителей, абсорбционных башен и систем санитарной очистки отходящих газов системы абсорбции. Кроме того, указанный способ не позволяет получать особо чистую серную кислоту, отвечающую требованиям микронизированной промышленности по показателю массовая доля взвешенных частиц диаметром более 0,5 мкм и массовой долей остатка после прокаливания.

Данный способ производства особо чистой серной кислоты является наиболее близким по технической сущности и выбран в качестве прототипа.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования процесса получения особо чистой серной кислоты путем интенсификации стадии очистки за счёт введения дополнительной очистки серной кислоты, загрязнённой примесями железа и взвешенных частиц, что позволяет упростить процесс очистки и улучшить её качественные показатели.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения особо чистой серной кислоты, включающей удаление примесей железа и взвешенных частиц из серной кислоты, согласно изобретению удаление примесей из серной кислоты квалификации «химически чистая» с содержанием катиона железа на уровне  $2 \times 10^{-5}$ % и взвешенных

(19) UA (11) 35579 (13) C2

частиц диаметром более 0,5 мкм в количестве 20000 шт в 1 см<sup>3</sup> кислоты осуществляют путём дополнительной очистки на кислотостойком пористом материале (политетрафторэтилене) толщиной 3÷8 мм с размерами пор не более 0,5 мкм при рабочем давлении 1÷4 кгс/см<sup>2</sup> и температуре серной кислоты 40÷50°C.

Благодаря наличию в этом материале открытых пор размером не более 0,5 мкм возможна очистка серной кислоты под рабочим давлением в интервале 1÷4 кгс/см<sup>2</sup> и температуре кислоты 40÷50°C в результате чего происходит очистка серной кислоты от механических примесей на 60-90 %, снижается массовая доля железа и остатка после прокаливания.

Заданный температурный диапазон серной кислоты 40÷50°C обусловлен тем, что при более высоких температурах снижаются механические свойства политетрафторэтилена по показателям: предел прочности при растяжении, модуль упругости при изгибе, модуль упругости при сжатии. Такие изменения механических свойств политетрафторэтилена приводят к нарушениям-деформациям пористой структуры, что ухудшает степень очистки серной кислоты.

Температура кислоты менее 40°C не желательна, так как это приводит к снижению скорости очистки кислоты за счёт возрастания её вязкости (при температуре 50°C вязкость 94% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> равна 9,9 спз, при 43°C - 11,3 спз, а при 20°C – 22 спз).

Повышение температуры серной кислоты более 50°C приводит к снижению механических свойств политетрафторэтилена (см. таблицу 1) за счёт чего снижается степень очистки кислоты.

Использование политетрафторэтилена толщиной 38 мм обусловлено получением заданной степени очистки кислоты от примесей железа, остатка после прокаливания в том числе мелкодисперсных механических примесей.

Применение пластин политетрафторэтилена с толщиной слоя менее 3 мм приводит к снижению степени очистки серной кислоты.

Увеличение толщины слоя более 8 мм приводит к снижению скорости очистки серной кислоты при неизменной степени её очистки.

Вследствие кристалличности структуры пластин политетрафторэтилена он под действием внешней нагрузки может подвергаться холодному течению, что выражается в появлении необратимых деформаций. Учитывая эти свойства политетрафторэтилена, не рекомендуется нагружать поверхность пластин более 30 кгс/см<sup>2</sup> (Д.Д. Чегодаев, З.К. Наумова, Ц.С. Дунаевская. Фторопласты. - Госхимиздат, 1960. – 39 с).

Рабочее давление серной кислоты менее 1 кгс/см<sup>2</sup> на поверхность политетрафторэтилена нецелесообразно, так как при более низком давлении

снижается скорость очистки серной кислоты.

Рабочее давление, создаваемое насосами для перекачки жидких сред, в том числе и серной кислоты, в основном находится в диапазоне 2÷4 кгс/см<sup>2</sup>.

Создание рабочих давлений более 4 кгс/см<sup>2</sup> приводит к повышению энергоёмкости, что экономически нецелесообразно.

Пример 1. 1 л серной кислоты концентрацией 93,6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с массовой долей остатка после прокаливания 1×10<sup>-3</sup>, железа 4,5×10<sup>-5</sup>% и количеством взвешенных частиц размером 0,3÷0,5 мкм 20000 шт/см<sup>3</sup> при температуре 20°C и рабочем давлении 1 кгс/см<sup>2</sup> пропускали через пластину политетрафторэтилена толщиной 3 мм. Производительность очистки составила 0,71 л/мин. В очищенной кислоте содержание остатка после прокаливания снизилось до 5×10<sup>-4</sup>%, железа до 3×10<sup>-6</sup>%, количество частиц до 440 шт/см<sup>3</sup> (по ТУ 6-09-5344-87 не более 800 шт в 1 см<sup>3</sup>).

Пример 2. 1 л серной кислоты очищаем от примесей при температуре 40°C по примеру 1.

Производительность очистки составила 2,0 л/мин. Качественные показатели очищенной серной кислоты: содержание остатка после прокаливания 5×10<sup>-4</sup>%, железа до 2,9×10<sup>-6</sup>%, количество частиц до 435 шт/см<sup>3</sup>.

Пример 3. 1л серной кислоты очищали от примесей при температуре 60°C по примеру 1. Производительность очистки составила 2,4 л/мин. Качественные показатели очищенной серной кислоты: остаток после прокаливания 4,5×10<sup>-4</sup>%, массовая доля железа до 2,2×10<sup>-6</sup>%, количество частиц до 600 шт/см<sup>3</sup>.

Пример 4. 1л серной кислоты по примеру 1 при температуре 50°C и рабочем давлении 0,7 кгс/см<sup>2</sup> пропустили через пластину политетрафторэтилена толщиной 8,5 мм. Производительность очистки составила 0,5 л/мин. Качественные показатели серной кислоты после очистки: остаток после прокаливания до 5×10<sup>-4</sup>%, железа до 3×10<sup>-6</sup>%, количество частиц до 439 шт/см<sup>3</sup>.

Пример 5. 1л серной кислоты по примеру 1 при температуре 50°C и рабочем давлении 4 кгс/см<sup>2</sup> пропустили через пластину политетрафторэтилена толщиной 3 мм. Производительность очистки составила 2,9 л/мин. Качественные показатели серной кислоты после очистки: остаток после прокаливания 5×10<sup>-4</sup>%, железа до 3×10<sup>-6</sup>%, количество частиц до 520 шт/см<sup>3</sup>.

В табл. 2 представлены результаты влияния условий очистки серной кислоты на её качественные показатели.

Таблица 1

Зависимость механических свойств политетрафторэтилена от температуры серной кислоты

№ п/п	Температура серной кислоты, °С	Модуль упругости при сжатии, кг/см <sup>2</sup>	Модуль упругости при изгибе, кг/см <sup>2</sup>	Предел прочности при растяжении, кг/см <sup>2</sup>
1	0	11000	18100	300
2	+20	7000	8500	200
3	+40	4500	5100	180
4	+60	3300	4800	150
5	+80	2400	3800	135

Таблица 2

Параметры способа	Показатели по способу					
	Прототип	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
1	2	3	4	5	6	7
1 Температура серной кислоты, °С	-	20	40	60	50	50
2 Рабочее давление, кгс/см <sup>2</sup>	-	1	1	1	0,7	4
3 Толщина пластины, мм	-	3	3	3	8,5	3
4 Показатели качества серной кислоты:						
4.1 Содержание частиц 0,3-0,5 мкм, шт/мл:						
• в исходной кислоте	20000	-	-	-	-	-
• в очищенной кислоте	900	440	435	600	439	520
4.2 Содержание железа, %:						
• в исходной кислоте	$4,5 \times 10^{-5}$					
• в очищенной кислоте	$3 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$2,23 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$
4.3 Остаток после прокаливании, %:						
• в исходной кислоте	$1 \times 10^{-3}$					
• в очищенной кислоте	$8 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$
5. Производительность очистки, л/мин	-	0,71	2,0	2,4	0,5	2,9

Из полученных данных примеров конкретного выполнения способа получения серной кислоты предлагаемым и известным способами следует, что осуществление процесса по предлагаемому способу дает возможность получать серную кислоту, отвечающей требованиям квалификации «о.с.ч.» по ГОСТ 14262-78.

Данный способ прошёл испытания на опытно-промышленной установке. Результаты испытаний подтверждают данные лабораторных исследова-

ний. Нарботана опытная партия серной кислоты квалификации «о.с.ч.» в количестве 20 т, которая прошла испытания в производстве микроэлектроники. Получены положительные результаты.

Источники информации.

1. Патент США № 4125596 «Способ производства серной кислоты» СО I В 17/72,17/90, 19.04.77

2. Выложенная заявка Японии № 61-127604 «Получение особо чистой серной кислоты» СО I В 17/74, 28.11.84

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60х84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22

---