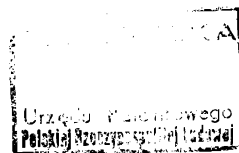


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19535.

Kl. 55 b, 1/20.

Patentaktiebolaget Gröndal-Ramén
(Stockholm, Szwecja).

**Sposób otrzymywania roztworów dwusiarczynu wapnia lub alkaliów
i urządzenie do wykonywania tego sposobu.**

Zgłoszono 11 marca 1933 r.

Udzielono 21 grudnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 12 marca 1932 r. (Szwecja).

Roztwór dwusiarczynu wapnia, używany do wytwarzania tak zwanej celulozy siarczynowej, otrzymuje się zwykle w ten sposób, że gazowy SO_2 przeprowadza się przez wieże, wypełnione kawałkami wapna, zraszanego jednocześnie wodą, przy czym SO_2 i woda łączą się z wydzieleniem dwutlenku węgla z wapnem, tworząc dwusiarczyn wapniowy.

Ponieważ sposób ten jest z rozmaitych względów niedogodny, próbowano otrzymywać roztwory dwusiarczynu wapnia tak, iż gazowym SO_2 działano na gaszone wapno, zawieszone w wodzie, lub na rozdrobniony i szlamowany w wodzie wapniak lub palone wapno, przyczem roztwór zawiera-

jący wapno względnie zawiesinę przeprowadzano w przeciwwądmie do gazowego SO_2 przez szereg komór reakcyjnych. W podobny sposób usiłowano otrzymywać roztwory dwusiarczynu alkalicznego z roztworów soli alkalicznych, jak np. siarczanów alkalicznych lub mieszanin siarczanów alkalicznych z innymi solami alkalicznymi przez ich przemianę zapomocą SO_2 i rozdrobnionego węglanu wapnia lub palonego wapna. Tych sposobów nie można było jednakże skutecznie z wynikiem zadowalającym i z tego powodu nie udało się ich wprowadzić do przemysłu. Należy to przede wszystkim przypisać temu, że nie można było zmieniać stężeń materiału za-

wieszzonego w cieczy podczas przeprowadzania go przez baterję komór reakcyjnych. Ponieważ sama reakcja nie powoduje zmian stężenia, więc zawiesina wędrowałaby przez baterję pod postacią równomiernej zawiesiny.

Następnie proponowano również, aby przy stosowaniu roztworów, zawierających wapno, ułatwić reakcję w ten sposób, aby roztwór krążył przez poszczególne komory reakcyjne lub oddziały baterji oddzielnie, niezależnie od pozostałych komór reakcyjnych tak, aby roztwór wypływający u dołu z komory reakcyjnej był nawracany za pośrednictwem pomp do górnej części komory reakcyjnej, przez którąby następnie przepływał. Przeprowadzanie roztworu z jednego oddziału baterji do drugiego odbywa się przytem w ten sposób, że roztwór przeprowadza się przez przewody, połączone z dolną częścią komór reakcyjnych.

Ten sposób wymaga roztworu, nie zawierającego zawiesiny. Przy stosowaniu zawiesiny, które jest pod pewnemi względami korzystne, a mianowicie z powodu tego, że otrzymuje się bardziej stężone roztwory dwusiarczynu, należałoby wziąć pod uwagę, że przy powolnym przepływie zawiesiny przez przewody następuje osiadanie materiału zawieszonego, wskutek czego przewody te łatwo ulegają zapchaniu, co powoduje zakłócenia i przerwy w pracy. Zachodzi to przedewszystkiem przy otrzymywaniu dwusiarczynu alkalicznego z siarczanu alkalicznego w powyżej podany sposób, przyczem powstają znaczne ilości gipsu, które następnie w postaci zawiesiny należy przeprowadzać przez baterję.

Wynalazek niniejszy dotyczy zatem otrzypywania roztworów dwusiarczynu, np. roztworów dwusiarczynu wapnia lub alkaliów, w sposób ciągły przez przemianę dwutlenku siarki i wapna, zawieszonego w wodzie lub odpowiednich roztworach soli (w celu uproszczenia opisu nazwą „wapno“

oznacza się w poniższym opisie zarówno wapniak jak i wapno palone). Sposób niniejszy usuwa całkowicie wymienione niedogodności i zapewnia pracę bez przeszkód.

Sposób według wynalazku polega na tem, że zawiesinę wapna w znany sposób przeprowadza się przez baterję, składającą się z szeregu komór absorbcyjnych lub reakcyjnych w przeciwnym kierunku do gazowego SO_2 , przyczem jednocześnie pompy powodują krążenie cieczy oddzielnie w każdej poszczególnej komorze reakcyjnej. Według wynalazku zawiesinę, wypływającą z komór absorbcyjnych lub reakcyjnych, zbiera się w połączonych z temi komorami zbiornikach, które ze względu na swą budowę działają jako odszlamiarki, w których dolnej części następuje stężanie, względnie oddzielanie (osadzanie) ciał zawieszonych w cieczy, t. j. wapna, względnie ewentualnych stałych produktów, powstających przy reakcji, poczem otrzymaną bardziej stężoną zawiesinę zapomocą pomp nawraca się częściowo do wymienionych komór reakcyjnych, a częściowo w ilościach dostosowanych do panujących warunków absorbcji i reakcji przeprowadza się do odpowiednich następnych komór reakcyjnych baterji. W ten sposób przeważna ilość szlamu z zawiesiny przesuwana się naprzód przez baterję, przyczem jednocześnie dzięki przepływowi rozcieńczonej zawiesiny przez rury, łączące zbiorniki z komorami reakcyjnymi, następuje niezależnie od pomp wyrównanie poziomu cieczy w baterji tak, iż z baterji na jednostkę czasu otrzymuje się stałą ilość gotowego roztworu siarczynu o określonym składzie odpowiednio do ilości cieczy, doprowadzanej na przeciwległym końcu do baterji.

Dzięki temu sposobowi przeprowadzania i rozdzielania zawieszonych ciał w baterji niezależnie od przeprowadzania cieczy przez baterję można dowolnie zmieniać stężenie, względnie ilość ciał, zawie-

szonych w rozmaitych komorach reakcyjnych lub oddziałach baterji i w najlepszy sposób dostosować do szczególnych warunków pracy danego oddziału baterji, przyczem zawiesina krąży tyle razy i z taką szybkością przez każdą komorę reakcyjną, jak to jest pożądane, jednocześnie wszelkie zapchanie rur i przewodów łącznikowych przez osady zawieszonego szlamu jest całkowicie wykluczone.

W celu otrzymania roztworu dwusiarczynu wapnia stosuje się zawiesinę wapna w wodzie. Dwutlenek siarki rozpuszcza się przytem w wodzie i ulega przemianie z zawiesiną wapna na dwusiarczyn wapnia, który rozpuszcza się w powstałym roztworze kwasu siarkawego. Natomiast w celu otrzymania roztworu dwusiarczynu sodowego stosuje się zawiesinę wapna w odpowiednim roztworze soli sodowej, np. w roztworze siarczanu sodu. Również i w tym przypadku najpierw otrzymuje się dwusiarczyn wapnia, który następnie przemienia się w siarczan sodowy i gips pod działaniem siarczanu sodu. Skoro roztwór zawiera oprócz siarczanu alkaliów sodę, względnie potaż, jak to ma miejsce np. w roztworach otrzymywanych przy rozpuszczaniu stopu, otrzymywanego przy regenerowaniu ługów odpadkowych przy wyrobie celulozy, następuje oczywiście przemiana tych obu soli pod działaniem SO_2 bezpośrednio na dwusiarczyn alkaliów.

Stosowane wapno musi być dostatecznie rozdrobnione, co ma znaczenie zarówno dla wytwarzania zawiesiny w cieczy, jak i przeprowadzania jej przez baterję oraz — w tych przypadkach, w których następuje powstawanie gipsu — w celu uzyskania szybkiej i całkowitej przemiany. Mianowicie w tym przypadku gips osiada w postaci powłoki na ziarnach wapna, utrudniając ich rozpuszczanie i dalszą przemianę. Jeżeli jednak ziarna wapna są dostatecznie małe, wówczas ta powłoka gipsowa jest o tyle cienka, że otaczająca ciecz

może przez nią przenikać i reagować z wapnem. Okazało się, że górna granica wielkości ziarna przy jakiej to ma miejsce wynosi około 0,14 — 0,15 mm, przyczem granicy tej nie wolno przekraczać, jeżeli wapno ma być całkowicie wykorzystane.

Gazowy dwutlenek siarki, jak to wyżej wspomniano, przeprowadza się w przeciwnym kierunku przez urządzenie, lub zostaje ssany przez samo urządzenie, np. zapomocą dmuchawy, lub też doprowadzany pod ciśnieniem. Ten ostatni sposób jest korzystniejszy, ponieważ umożliwia zwiększenie szybkości absorbcji dwutlenku siarki względnie szybkości reakcji.

Na rysunku przedstawiono trzy odmiany urządzenia do wykonywania sposobu według niniejszego wynalazku, przyczem na fig. 1—3 przedstawiono pierwszą odmianę urządzenia; na fig. 4—6 — drugą, a na fig. 7 — trzecią.

Na fig. 1 liczbą 1 oznaczono poszczególną wieżę lub zbiornik baterji, którego górną część stanowi komora absorbcyjna lub reakcyjna, wypełniona pierścieniami, koksem lub kawałkami pumeksu, w celu zwiększenia powierzchni, a więc ułatwienia reakcji pomiędzy doprowadzanymi ciałami, a dolna część zwęża się ku dołowi w postaci leja i stanowi komorę zbiorczą, przyczem na fig. 1—3 i 7 lej ten stanowi komorę 2 do zawiesiny lub cieczy, zawierającej szlamowane ciało stałe, podczas gdy na fig. 4—6 komora 2 jest bezpośrednio połączona i umieszczona pod zbiornikiem 1. Z dolnej części komory 2 prowadzi rura 4, 5 do górnej części reakcyjnej komory 1, przyczem w rurę tę włączona jest pompa 3, która tłoczy zawiesinę z komory 2 do komory reakcyjnej, przez którą ciecz krąży w opisany poprzednio sposób.

Jak już wyżej przytoczono, kilka takich zbiorników łączy się w szereg, tworząc baterję, która na fig. 2, 3, 5, 6 i 7 składa się z trzech zbiorników, umieszczonych obok siebie na fig. 2 i 3 względnie 5 i 6, lub jed-

ne nad drugimi, zgodnie z fig. 7, przy-
czem w tym ostatnim przypadku bateria ta
składa się tylko z dwóch lub trzech zbiorników.
Do przeprowadzania zawiesiny z
jednego zbiornika do drugiego służą rury
6, przedstawione na fig. 1—3 i 7, stanowią-
ce odgałęzienia rur 5 i wchodzące w gór-
ną część reakcyjnej komory 1 następnego
zbiornika baterji. W odmianie urządzenia,
przedstawionej na fig. 4—6, zamiast tych
rur znajdują się rozdzielcze narządy 6',
przez co zawiesina, wypływająca z komory
reakcyjnej może być w razie potrzeby roz-
dzielana do dwóch komór zbiorczych tak,
iż pewną część względnie większość szla-
mu można nawracać do tej samej komory,
podczas gdy resztę przeprowadza się do
następnej komory reakcyjnej baterji.

Na fig. 2, 4 i 6 liczbą 7 oznaczono bez-
pośrednie otwarte połączenie pomiędzy po-
szczególnymi komorami zbiorczymi, przez
które następuje przepływ cieczy z jednej
komory zbiorczej do drugiej, tak, iż nie-
zależnie od przeprowadzania szlamu we-
wnątrz baterji i niezależnie od krążenia w
poszczególnych komorach zbiorczych i ko-
morach reakcyjnych następuje wyrównanie
poziomu cieczy w baterji. W odmianie u-
rządzenia, przedstawionej na fig. 7, wy-
równanie to odbywa się za pośrednictwem
rury przelewowej 7', łączącej górną część
komory zbiorczej 2 z górną częścią komory
reakcyjnej następnego dolnego zbiornika.
Do doprowadzania wapna i cieczy służą
króćce lub leje 8 albo tym podobne narzą-
dy, a do odciągania gotowego roztworu
dwusiarczynu — rury odpływowe 9, pod-
czas gdy do doprowadzania gazowego SO_2
służy rura 10, wchodząca od dołu do ko-
mory reakcyjnej ostatniego zbiornika ba-
terji (na jej końcu wypływowym) i która
prowadzi następnie z górnej części tej ko-
mory reakcyjnej do dolnej części komo-
ry reakcyjnej następnego (poprzedniego)
zbiornika i tak dalej w powyższy sposób,
przyczem rura 10 wychodząca z pierwsze-

go zbiornika baterji posiada zawór 11 słu-
żący do regulowania ciśnienia gazu w
przypadku, gdy dwutlenek siarki zostaje
doprowadzany pod ciśnieniem. W ostat-
niej komorze zbiorczej na końcu wyloto-
wym baterji umieszczone jest miesządo,
np. śmigło 12, służące do utrzymywania,
względnie przeprowadzania ciał stałych w
postać jednorodnej zawiesiny, zanim roz-
twór dwusiarczynu opuści urządzenie. Te-
go rodzaju miesządo można również umie-
ścić i w innych komorach zbiorczych tak,
iż w przypadku, gdy jeden zbiornik wyłącza się z baterji, wówczas w razie potrze-
by można mieszać zawartość ostatniej ko-
mory zbiorczej na końcu wypływowym ba-
terji.

Na fig. 7 liczbą 13 oznaczono zbiornik,
w którym otrzymuje się zawiesinę wapna
w cieczy przed wprowadzeniem jej do ba-
terji. Z tego zbiornika zawiesinę przepro-
wadza się zapomocą pompy 14 bezpośred-
nio do komory reakcyjnej górnego zbiornika.
Oprócz tego urządzenia są oczywiście
zaopatrzone w niezbędne zawory, otwory
i inne techniczne urządzenia, ułatwiające
obsługę i nadzór nad urządzeniem, względ-
nie regulowanie i kontrolowanie jego pracy.

Urządzenie, przedstawione na fig. 1—
3, działa w następujący sposób.

Przez lej lub króciec 8 doprowadza się
wodę lub ciecz, która ma ulec przemianie,
jak również rozdrobniony wapień lub pa-
lone wapno w ilości, zależnej od składu
otrzymywanego roztworu dwusiarczynu
tak, iż woda lub roztwór z zawiesiną wap-
na wypełnia pierwszą (lewą na fig. 2) ko-
morę zbiorczą 2. Stąd pompa 3 tłoczy za-
wiesinę rurami 4, 5 do górnej części komo-
ry absorbcyjnej lub reakcyjnej zbiornika
1. Zawiesina spływa następnie w dół przez
komorę z odpowiednim wypełnieniem i
dostaje się do komory zbiorczej 2. Przy
przepływie przez komorę reakcyjną zawie-
sina napotyka wznoszący się gazowy SO_2 ,
doprowadzany przez rurę 10; ciecz absor-

buje gaz, względnie gaz ten reaguje z ciałami rozpuszczonymi lub zawieszonymi w cieczy.

Z wymienionej komory zbiorczej 2 przeprowadza się zawiesinę ponownie zapomocą pompy 3 przez rurę 5 do komory reakcyjnej i w ten sposób wywołuje się krążenie w zbiorniku. Przy przeprowadzaniu przez rurę 5 pobiera się przez rurę 6 odpowiednią ilość i przeprowadza ją do następnego zbiornika baterji, a zapomocą pomp powoduje w podobny sposób krążenie w tym zbiorniku. Z wymienionego ostatnio zbiornika również przeprowadza się część zawiesiny przez rurę 6 do ostatniego zbiornika baterji, w którym również następuje krążenie. Z tego ostatniego zbiornika wypływa stale gotowy roztwór dwusiarczynu przez rurę odpływową 9 wraz z nieprzemienionem wapnem lub z powstałymi przy reakcji nierozpuszczalnymi zawieszonymi ciałami, które następnie osiadają nazewnątrz urządzenia w osadnikach.

Ilość zawiesiny, którą się w ten sposób przeprowadza z jednego zbiornika do drugiego jest zależna od warunków pracy poszczególnych zbiorników. W pierwszej komorze reakcyjnej, do której się najpierw wprowadza zawiesinę (na lewo na fig. 2 i 5), zostaje ona poddana działaniu stosunkowo rozcieńczonego gazowego SO_2 , który zostaje bardzo szybko absorbowany. Z tego zbiornika przeprowadza się zatem zawiesinę szybko do następnego, gdzie się styka z mocniejszym gazowym SO_2 .

W dolnej części komór zbiorczych następuje, jak to wyżej podano, stężenie względnie osadzenie wapna, zawieszonego w cieczy, względnie ciał stałych, powstających podczas reakcji, poczem tę stężoną zawiesinę, względnie osadzony szlam, przeprowadza się zapomocą pomp do głównej części odpowiednich komór reakcyjnych, względnie do następnych komór reakcyjnych baterji. Poziom cieczy w baterji zostaje przytem wyrównany skutek

przepływu rozcieńczonej zawiesiny przez rury 7, zaopatrzone w zamknięcia pływowe (nieprzedstawione na rysunku), zapobiegające przepływowi gazów. Ponieważ w ten sposób wszystkie komory zbiorcze są ze sobą połączone, więc jasne jest, że ilość cieczy wypływająca w sposób ciągły z baterji równa jest ilości cieczy doprowadzanej również w sposób ciągły do baterji, z czego wynika, że szybkość krążenia w poszczególnych zbiornikach nie ma wpływu na ilość cieczy wypływającej z urządzenia.

Urządzenie, przedstawione na fig. 4—6, działa w ten sam sposób co poprzednie, z tą jednak różnicą, że w tym przypadku przeprowadzanie zawiesiny z jednego oddziału baterji do drugiego uskutecznia się zapomocą regulowanych rozdzielczych narządów 6'. Zawiesina, opuszczająca zbiornik (fig. 5), zostaje doprowadzana zapomocą rozdzielczego narządu 6' częściowo w ilości zależnej od położenia tego narządu do komory zbiorczej, leżącej na lewo od wymienionego zbiornika, skąd ponownie do niego powraca, a częściowo do jego komory zbiorczej, leżącej z prawej strony, skąd zostaje wprowadzona do następnego zbiornika baterji.

Urządzenie przedstawione na fig. 7 posiada zbiornik 13, w którym przygotowuje się zawiesinę wapna w odpowiedniej cieczy, a następnie tłoczy ją zapomocą pompy 14 przez rurę 8 do komory reakcyjnej najwyższej położonego zbiornika baterji. Skoro ciecz w komorze zbiorczej tego zbiornika doszła do pewnego poziomu, wówczas zawiesina przepływa przez rurę 7' do komory reakcyjnej niżej położonego zbiornika i w ten sam sposób z komory zbiorczej tego zbiornika do najniższej położonego zbiornika. Poza tem to urządzenie działa podobnie do urządzenia, przedstawionego na fig. 1—3.

Chemiczne reakcje sposobu zostały już podane powyżej. Przy użyciu zawiesiny

wapna w wodzie otrzymuje się dwusiarczyn wapniowy i roztwór, zawierający wolny SO_2 , w którym zachowuje się dwusiarczyn wapnia bez rozkładu dowolnie długo, zaś przy użyciu zawiesiny wapna w roztworach soli alkaliów otrzymuje się roztwory dwusiarczynu alkaliów, o określonym stężeniu soli w gotowym roztworze. Ponieważ naogół chodzi o otrzymanie możliwie stężonego roztworu dwusiarczynu alkaliów, więc dwusiarczyn alkaliów stęży się aż do zawartości 40 g Na_2O w litrze lub jeszcze bardziej. Przy użyciu takich stężonych roztworów otrzymuje się oczywiście duże ilości gipsu, które trzeba przeprowadzać przez baterję, jednakże nie narażać to trudności przy stosowaniu opisanego urządzenia.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie metodą ciągłą roztworów dwusiarczynu o określonym składzie w sposób dogodny i tani i bez żadnych przeszkód, przyczem opisanie urządzenie zajmuje niewiele przestrzeni, która wynosi tylko niewielką część tej, jaką zajęłoby urządzenie o tej samej wydajności, do którego się stosuje wapno w kawałkach.

Sposób według wynalazku dotyczy również otrzymywania roztworów dwusiarczynu magnezu lub roztworów zawierających dwusiarczyn magnezu, które się otrzymuje, stosując zamiast wapna dolomit.

Należy podkreślić, że w konstrukcji opisanego urządzenia i połączeń poszczególnych części można wprowadzić takie zmiany, które zasadniczo nie wpływają na istotne działanie urządzenia i są objęte ramami wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania roztworów dwusiarczynu, np. roztworów dwusiarczynu wapnia lub alkaliów, przez działanie gazowym SO_2 na zawiesinę rozdrobnionego wapna w odpowiedniej cieczy, przy któ-

rem zawiesinę wapna przeprowadza się przez szereg komór absorbcyjnych lub reakcyjnych, stanowiących baterję, w przeciwnym kierunku do gazowego SO_2 i jednocześnie zapomocą pompy powoduje się krążenie zawartości każdej poszczególniej komory absorbcyjnej lub reakcyjnej oddzielnie, znamienny tem, że zawiesina wypływająca z komór absorbcyjnych lub reakcyjnych zostaje przeprowadzona do połączonych z temi komorami komór zbiorczych, w których dolnej części następuje stężenie, względnie osadzenie wapna, zawieszonego w cieczy, ewentualnie produktów stałych, powstających przy reakcji, poczem w ten sposób otrzymaną stężoną zawiesinę, względnie osadzony szlam, przeprowadza się zapomocą pomp częściowo do wymienionych komór reakcyjnych, a częściowo w ilościach dostosowanych do warunków absorbcji i reakcji do odpowiednich następnych komór reakcyjnych baterji i w ten sposób główna część szlamu stanowiącego zawiesinę zostaje przeprowadzona przez baterję, podczas gdy jednocześnie rozcieńczona zawiesina, przepływająca przez komory zbiorcze, względnie między komorami zbiorczymi i reakcyjnymi przez odpowiednie rury niezależnie od pompowania powoduje wyrównanie poziomu cieczy w baterji tak, iż stała ilość gotowego roztworu siarczynu wypływa w jednostce czasu przez wylot baterji odpowiednio do ilości cieczy, doprowadzanej przez wlot baterji.

2. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1, składające się z baterji dwóch lub kilku obok siebie umieszczonych wież lub komór reakcyjnych, połączonych ze sobą u dołu przez komory zbiorcze do zawiesiny, z których rury z odpowiednimi narządami, np. pompami, prowadzą do górnej części odpowiednich komór, znamienny tem, że komory zbiorcze do zawiesiny mają kształt lejowy i zwężają się ku dołowi, przez co działają jak odszlamiarki oraz, że przewody po-

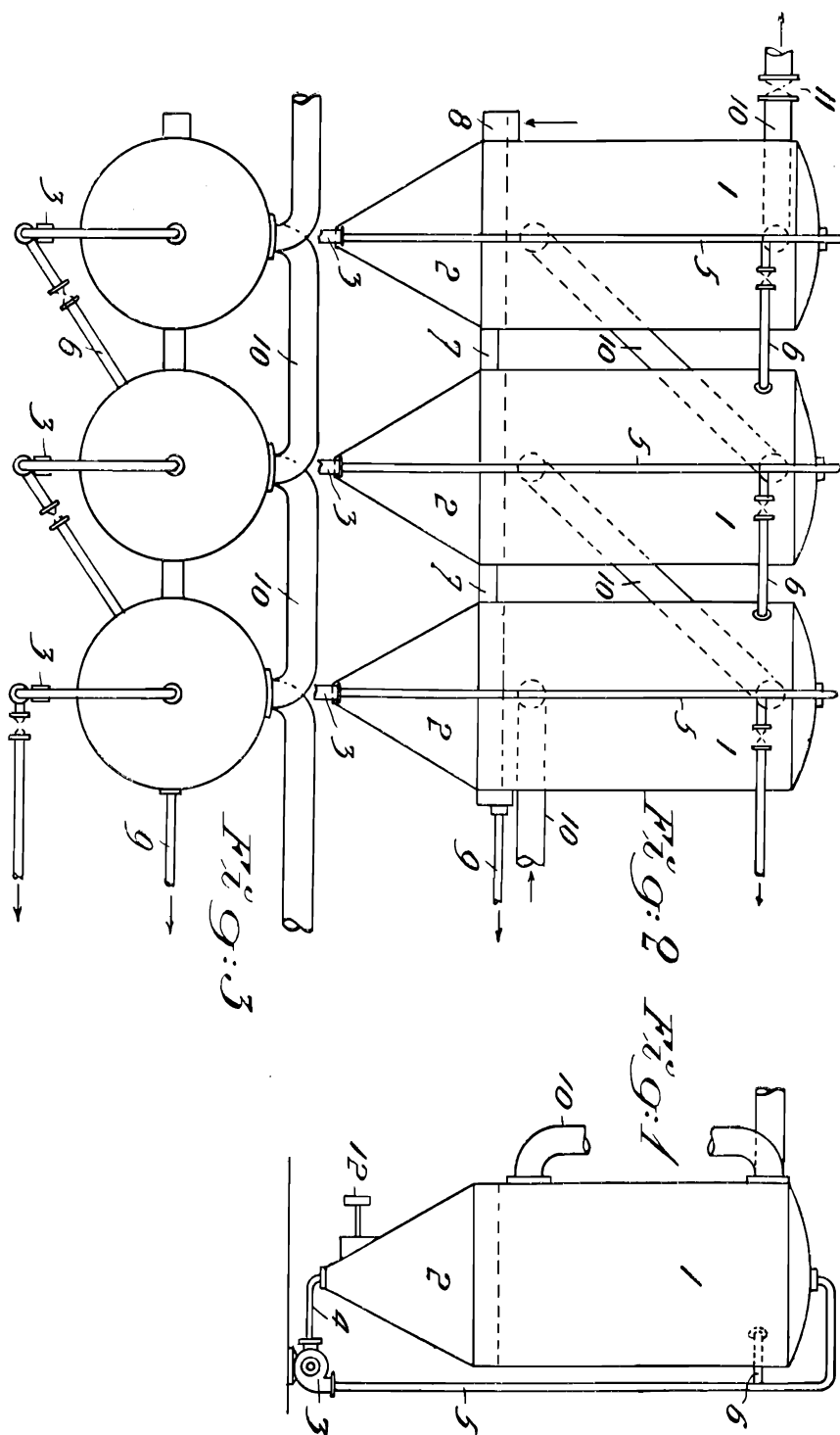
między komorami zbiorczymi i górnymi częściami odpowiednich komór reakcyjnych są zaopatrzone w odgałęzienia, prowadzące do komór lub następnych kolei komór reakcyjnych baterji tak, iż zawiesina, względnie wydzielony szlam, z komory zbiorczej zostaje przeprowadzana bezpośrednio do następnej komory reakcyjnej.

3. Odmiana urządzenia według zastrz. 2, znamienna tem, że poszczególne wieże lub komory reakcyjne są umieszczone nad sobą, a połączenia pomiędzy komorami zbiorczymi są zastąpione przez rury przelewowe, łączące górną część komory zbiorczej jednej komory reakcyjnej z następną niżej leżącą komorą reakcyjną.

4. Urządzenie według zastrz. 2 i 3, znamienna tem, że w dolnej części komór zbiorczych umieszczone są mieszadła, jak np. śmigła lub tym podobne narządy.

5. Urządzenie według zastrz. 2, znamienna tem, że w przewodach pomiędzy komorami zbiorczymi umieszczone są zamknięcia płynowe w celu zapobieżenia przepływowi gazów przez te przewody.

Patentaktiebolaget
Gröndal-Ramén.
Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.



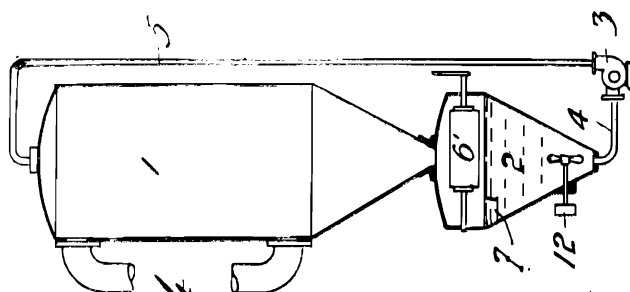


Fig. 4

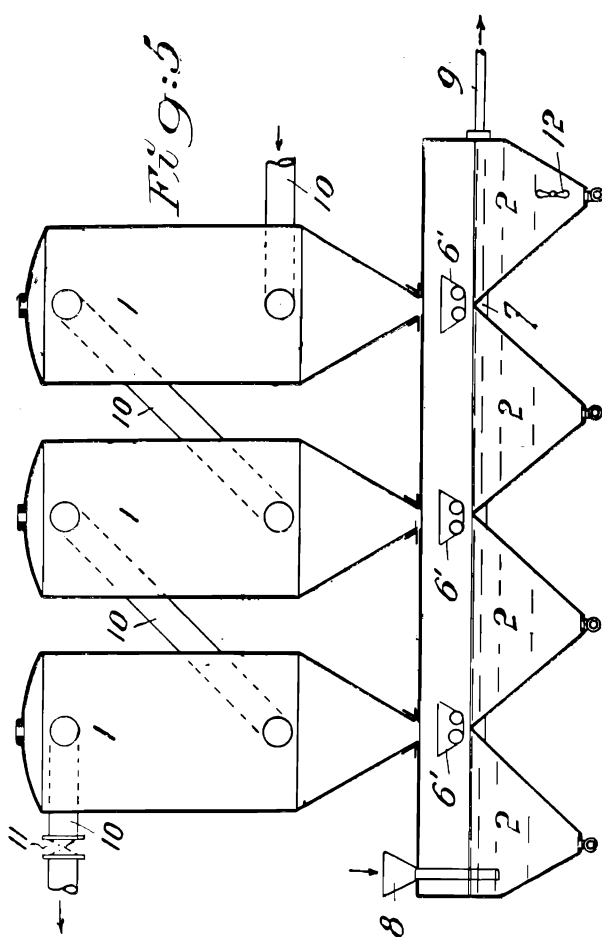


Fig. 5

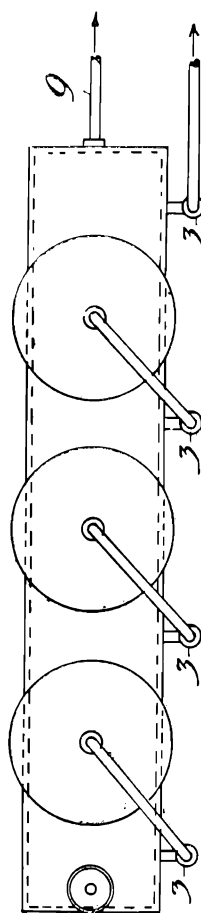


Fig. 6

Fig. 7

