

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

117971



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.07.79 (P. 217443)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.07.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982

Int. Cl.³.

D01F 13/02

Twórcy wynalazku: Aleksander Przepiera, Alfred Haba, Wojciech Paterkowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Szczecińska, Szczecin (Polska)

Sposób regeneracji kąpieli koagulacyjnej przy produkcji włókien wiskozowych oraz urządzenie do regeneracji kąpieli koagulacyjnej przy produkcji włókien wiskozowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji kąpieli koagulacyjnej przy produkcji włókien wiskozowych oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

Proces regeneracji zużytej kąpieli koagulacyjnej w produkcji włókien wiskozowych prowadzi się do wydzielenia nadmiaru wody i siarczanu sodowego, a otrzymany ług macierzysty zawraca się do obiegu kąpieli zregenerowanej.

Znane są z literatury liczne opisy sposobów regeneracji kąpieli koagulacyjnej, których efektem końcowym jest uzyskiwanie bezwodnego siarczanu sodowego oraz zawracana do obiegu produkcyjnego w postaci ługu macierzystego zregenerowana kąpiel.

Sposób regeneracji zużytej kąpieli koagulacyjnej w produkcji włókien wiskozowych, znany z polskiego opisu patentowego nr 87558 polega na bezprzeponowym, bezpośrednim ogrzewaniu zużytej kąpieli koagulacyjnej gorącymi gazami spalinowymi do temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze wrzenia zateżnieniu roztworu do osiągnięcia stężenia kwasu siarkowego 12–18% wagowo, następnie schłodzeniu roztworu do temperatury 308–353°K, po czym oddzieleniu wytrąconych kryształów od ługu macierzystego, który zawraca się do obiegu kąpieli zregenerowanej. Po oddzieleniu kryształów od ługu macierzystego, neutralizuje się je ługiem sodowym i suszy. Druga odmiana tego sposobu polega na zateżnieniu kąpieli aż do osiągnięcia stężenia kwasu siarkowego 18–24% wagowo i wydzieleniu z roztworu przez ochłodzenie do temperatury 308–353°K nadmiaru soli nieorganicznych w postaci kryształów, które następnie kalcynuje się w temperaturze 613–1123°K celem rozkładu termicznego soli kwaśnych oraz usunięcia kwasu siarkowego. Oddzielony ług macierzysty zawraca się do obiegu kąpieli zregenerowanej.

W opisie stanu techniki wyżej cytowanego patentu przedstawiono znany sposób regeneracji kąpieli koagulacyjnej polegający, po wstępnym zateżnieniu kąpieli w wyparkach przeponowych, na ogrzewaniu kąpieli w przeponowych wymiennikach ciepła i następnie odparowaniu wody pod obniżonym ciśnieniem z jednoczesną krystalizacją bezwodnego siarczanu sodowego.

W przypadku kiedy zawartość cynku w kąpieli koagulacyjnej jest niska, znany jest z opisu patentowego Niemieckiej Republiki Demokratycznej Nr 19970 sposób polegający na nieznacznym wstępnym zateżnieniu pod

próżnią kąpieli i następnie odparowaniu w wyparce ciśnieniowej w podwyższonej dość znacznie temperaturze to jest do około 438°K. W czasie odparowania wytrąca się bezwodny siarczan sodowy, który jest oddzielany od ługu macierzystego.

Z polskiego opisu patentowego nr 97939 znany jest sposób otrzymywania bezwodnego siarczanu sodowego w procesie regeneracji kąpieli koagulacyjnych, polegający na tym, że kąpiel koagulacyjną o stosunku siarczanu sodu do siarczanu cynku co najmniej równym 8:1 zateża się najpierw aż do wydzielania soli podwójnej $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, którą oddziela się od ługu macierzystego, który następnie ponownie zateża się aż do wydzielania kwaśnego siarczanu sodowego lub kwaśnej soli mieszanej. Kwaśne siarczany zależnie od ich składu po oddzieleniu od ługu macierzystego miesza się z solą glauberską i następnie podgrzewa aż do otrzymania bezwodnego siarczanu sodowego, oddzielanego następnie znanymi sposobami od ługu macierzystego.

W przypadku kąpieli koagulacyjnej o większej zawartości siarczanu cynku, krystalizacja soli biegnie z mniejszą wydajnością oraz towarzyszą jej większe straty cynku. Odparowanie większych ilości wody z tego rodzaju kąpieli związane jest z krystalizacją soli podwójnej $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Metodę regeneracji kąpieli koagulacyjnej o większej zawartości siarczanu cynku omówiono w polskim opisie patentowym nr 62254. Według tej metody po wydzieleniu soli podwójnej, ług macierzysty zadaje się stężonym kwasem siarkowym i następnie z mieszaniny po ochłodzeniu wydziela się kwaśny siarczan sodowy.

Niedogodnością stosowania znanych sposobów regeneracji kąpieli koagulacyjnych w procesie produkcji włókien wiskozowych jest szeroka zmienność składu ilościowego występujących w przemyśle kąpieli koagulacyjnych co sprawia, że każdy roztwór regeneruje się sposobem odpowiednim do jego składu ilościowego.

Niedogodność tą eliminuje sposób według wynalazku, zgodnie z którym wynalazek można stosować w szerokim przedziale stężeń poszczególnych składników kąpieli oraz przy użyciu środków powszechnie dostępnych w każdym zakładzie włókien wiskozowych.

Zgodnie z wynalazkiem rozwiązano też problem urządzenia do stosowania sposobu regeneracji kąpieli koagulacyjnej według wynalazku.

Sposób regeneracji kąpieli koagulacyjnej przy produkcji włókien wiskozowych według wynalazku polega na zateżeniu zużytej kąpieli, oddzieleniu bezwodnego siarczanu sodowego i zawracaniu ługu macierzystego do obiegu kąpieli zregenerowanej charakteryzuje się tym, że zużytą kąpiel koagulacyjną rozdziela się na co najmniej dwa strumienie cząstkowe, które następnie równolegle poddaje się zateżaniu, przy czym pierwszy strumień cząstkowy podgrzewa się wstępnie do temperatury 333–343°K i następnie zateża próżniowo pod ciśnieniem $2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$ Pa w temperaturze 333–343°K, odparowując wodę w ilościach odpowiadających różnicy między globalną ilością wody wyniesionej z procesu kąpieli a ilością odparowaną w procesie zateżania drugiego strumienia cząstkowego, a drugi strumień cząstkowy po wstępnym ogrzaniu do temperatury 383–403°K poddaje się trójstopniowemu zateżaniu, stosując kolejno: bezprzeponowe zateżanie ciśnieniowe przegrzaną parą wodną w temperaturze 383–403°K pod ciśnieniem $24,5 \cdot 10^4 - 27,5 \cdot 10^4$ Pa, rozprężanie częściowo zateżonego pod ciśnieniem roztworu do ciśnienia $2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$ Pa i zateżanie próżniowe rozprężonego roztworu w temperaturze 333–343°K, przy czym w pierwszym stopniu odparowuje się wodę w ilościach odpowiadających stanowi nasycenia roztworu a na trzecim stopniu w ilościach odpowiadających żadanemu stężeniu siarczanu sodowego w roztworze końcowym drugiego strumienia cząstkowego, który po oddzieleniu kryształów bezwodnego siarczanu sodowego łączy się z częściowo zateżonym roztworem pierwszego strumienia cząstkowego i odprowadza do węzła komponowania obiegu kąpieli zregenerowanej, opary zaś z bezprzeponowego zateżania ciśnieniowego oraz podgrzewania wstępnego stosuje się do przeponowego ogrzewania próżniowych roztworów wyparych obu strumieni cząstkowych.

Urządzenie do regeneracji kąpieli koagulacyjnej przy produkcji włókien wiskozowych składające się z wyparek i wymienników ciepła zgodnie z wynalazkiem posiada dwa równoległe układy wyparne, próżniowy i ciśnieniowo-próżniowy, połączone ze sobą poprzez dwusekcyjny podgrzewacz przeponowy, posiadający króciec międzysekcyjnego odprowadzenia czynnika grzewczego do wymiennika ciepła wyparki próżniowej, przy czym układ próżniowy składa się z wyparki próżniowej z wymiennikiem ciepła oraz podgrzewacza wstępnego, a układ ciśnieniowo-próżniowy składa się z podgrzewacza wstępnego, bezprzeponowej wyparki ciśnieniowej połączonej systemem rurociągów i armatury z wymiennikami ciepła obu wyparek próżniowych, rozprężacza, wyparki próżniowej z wymiennikiem ciepła, rozdzielacza kryształów bezwodnego siarczanu sodowego od roztworu ługu macierzystego oraz mieszalnika zateżonych strumieni wyparych.

Strumienie cząstkowe zużytej kąpieli koagulacyjnej podgrzewa się wstępnie przeponowo przegrzaną parą wodną. W pierwszym stopniu podgrzewania, podgrzewa się strumień cząstkowy zateżany sposobem ciśnieniowo-próżniowym. W drugim stopniu podgrzewania, podgrzewa się strumień cząstkowy zateżany sposobem próżniowym. Nadmiar pary wodnej odprowadza się po pierwszym stopniu podgrzewania do ogrzewania przeponowego roztworu wyparego próżniowego.

Regulując stosunek wielkości poszczególnych strumieni cząstkowych w zależności od stężenia poszczególnych składników w użytym roztworze kąpieli koagulacyjnej, jako produkt końcowy uzyskiwany jest roztwór kąpieli zregenerowanej, który może być bezpośrednio zawracany do węzła komponowania obiegu kąpieli zregenerowanej. Drugim cennym produktem końcowym procesu jest uzyskiwany bezwodny siarczan sodowy.

Bezwodny siarczan sodowy uzyskuje się podczas rozprężania roztworu zatężonego bezprzeponowo pod ciśnieniem. Na skutek gwałtownego odparowania, głównie wody podczas rozprężania do ciśnienia $2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$ Pa wytrąca się na skutek przesylenia roztworu bezwodny siarczan sodowy.

Dalsze odparowanie wody i przesylenie roztworu uzyskuje się w wyparce próżniowej. Stopień odparowania wody w wyparce próżniowej układu ciśnieniowo-próżniowego uzależniony jest od żądanego końcowego stężenia siarczanu sodowego w roztworze do zmieszania. Bezwodny siarczan sodowy po oddzieleniu od tego roztworu łączy się z siarczanem wykryształizowanym podczas rozprężania i usuwa z procesu. Funkcją stężenia końcowego siarczanu sodowego w roztworze z zatężania ciśnieniowo-próżniowego jest stopień odparowania wody w strumieniu cząstkowym zatężanym próżniowo.

W zależności od stężenia siarczanu sodowego w regenerowanej kąpieli koagulacyjnej, można wydzielić z niej dwa lub trzy strumienie cząstkowe.

Przy niższym stężeniu siarczanu sodowego tworzy się trzy strumienie cząstkowe, przesyłając bezpośrednio wyodrębniony trzeci strumień cząstkowy do węzła komponowania kąpieli, a pozostałe dwa strumienie cząstkowe zatęży się jak wspomniano, jeden próżniowo a drugi ciśnieniowo-próżniowo. Po uzyskaniu właściwej koncentracji siarczanu sodowego w strumieniu cząstkowym zatężanym sposobem ciśnieniowo-próżniowym oraz po częściowym odparowaniu wody z pierwszego strumienia cząstkowego miesza się oba strumienie z pozostałym strumieniem w węźle komponowania.

Zasadniczym elementem urządzenia są dwa układy wyparne próżniowy i ciśnieniowo-próżniowy połączone ze sobą równolegle poprzez dwusekcyjny podgrzewacz przeponowy posiadający króciec międzysekcyjnego odprowadzenia czynnika grzewczego do wymiennika ciepła wyparki próżniowej.

Równoległe połączenie dwóch układów wyparnych umożliwia jednocześnie prowadzenie obróbki strumienia kąpieli koagulacyjnej dwoma różnymi sposobami dzięki czemu uzyskuje się zmniejszenie gabarytów urządzeń podstawowych takich jak bezprzeponowa wyparka ciśnieniowa oraz rozprężacz i rozdzielacz kryształów bezwodnego siarczanu sodowego od ługu macierzystego. Nad to obróbka jednego ze strumieni polega tylko na częściowym odparowaniu z niego wody.

Równoległe połączenie układów wyparnych umożliwia też wykorzystanie oparów z bezprzeponowej wyparki ciśnieniowej do celów grzewczych roztworów wyparnych zatężanych próżniowo. Inną korzyścią wykorzystania oparów do celów grzewczych jest wyeliminowanie szkodliwej ich emisji do atmosfery.

Próżniowy układ wyparny urządzenia składa się z przeponowego podgrzewacza wstępnego, który jest integralną częścią sekcyjnego podgrzewacza wstępnego oraz wyparki próżniowej posiadającej zabudowany przeponowy wymiennik ciepła do podgrzewania roztworu wyparnego.

Ciśnieniowo-próżniowy układ wyparny składa się z przeponowego podgrzewacza wstępnego, bezprzeponowej wyparki ciśnieniowej, rozprężacza, wyparki próżniowej z wymiennikiem ciepła, rozdzielacza oraz mieszalnika.

Obiegi roztworu kąpieli koagulacyjnej zatężanej w układach wyparnych urządzenia zamknięte są mieszalnikiem, który stanowi węzeł mieszania kąpieli zregenerowanej przesyłanej do obiegu kąpieli koagulacyjnej przy produkcji włókien wiskozowych.

Sposób oraz urządzenie według wynalazku dokładniej ilustruje następujący przykład wykonania przedstawiony na rysunku fig. 1.

P r z y k ł a d. Przykład wykonania urządzenia do stosowania sposobu według wynalazku pokazano na rysunku. Urządzenie składa się zasadniczo z dwóch układów wyparnych próżniowego i ciśnieniowo-próżniowego.

Próżniowy układ wyparny składa się z wymiennika ciepła drugiego stopnia 1b dwustopniowego podgrzewacza przeponowego 1, przeponowej wyparki próżniowej 2 oraz przeponowego wymiennika ciepła 3 zabudowanego na przeponowej wyparce próżniowej 2. Przeponowy wymiennik ciepła 3 jedno dno posiada zabudowane w pobocznicy stożkowej przeponowej wyparki próżniowej 2, a drugie dno połączone jest przewodem rurowym z dennicą wyparki tworząc obieg cyrkulacyjny kąpieli wyparnej. W dennicy dolnej wyparki zabudowany jest króciec do odprowadzania częściowo zatężonej kąpieli z układu wyparnego do mieszalnika 9 węzła mieszania. Opary z przeponowej wyparki próżniowej odprowadzane są króćcem umieszczonym w górnej dennicy wyparki na zewnątrz układu.

Dwustopniowy podgrzewacz przeponowy 1 składa się z dwóch przeponowych wymienników ciepła z których pierwszy jest wymiennikiem ciepła pierwszego stopnia 1a, a drugi wymiennikiem ciepła drugiego

stopnia 1b. Pomiedzy wymiennikami ciepła 1a i 1b zainstalowano międzystopniowe odprowadzenie czynnika grzewczego 10, poprzez które czynnik grzewczy przesyłany jest do wymiennika ciepła 3 bezprzeponowej wyparki próżniowej 2 układu próżniowego.

Ciśnieniowo-próżniowy układ wyparny urządzenia składa się z wymiennika ciepła pierwszego stopnia 1a dwustopniowego podgrzewacza przeponowego 1, bezprzeponowej wyparki ciśnieniowej 4, rozprężacza 5, przeponowej wyparki próżniowej 6 z przeponowym wymiennikiem ciepła 7 oraz rozdzielacza 8 kryształów bezwodnego siarczanu sodowego od ługu macierzystego.

Obiegi roztworu kąpieli koagulacyjnej zatężanej w układach wyparnych próżniowym i ciśnieniowo-próżniowym urządzenia zamknięte są mieszalnikiem 9, który stanowi węzeł mieszania kąpieli zregenerowanej przesyłanej do obiegu kąpieli koagulacyjnej przy produkcji włókien wiskozowych.

Zużytą kapiel koagulacyjną odprowadza się do dwustopniowego podgrzewacza przeponowego 1 i w zależności od stężenia poszczególnych składników w kąpieli rozdziela na dwa strumienie cząstkowe, które następnie poddaje się zatężaniu w zależnych od siebie układach wyparnych próżniowym i ciśnieniowo-próżniowym.

Do układu próżniowego doprowadzany jest strumień cząstkowy z którego następnie odparowuje się wodę częściowo odprowadzając na zewnątrz opary. Strumień cząstkowy podgrzany jest wstępnie w wymienniku ciepła 1b drugiego stopnia dwustopniowego podgrzewacza przeponowego 1 do temperatury 333–343°K.

Czynnikiem grzewczym w dwustopniowym podgrzewaczu przeponowym 1 jest przegrzana para wodna, której część po pierwszym stopniu wymiany ciepła odprowadzana jest do przeponowego podgrzewania roztworu kąpieli koagulacyjnej zatężanego pod próżnią w układzie próżniowym, a pozostałość czynnika grzewczego wykorzystana na drugim stopniu wymiany ciepła do podgrzewania strumienia cząstkowego odprowadzana jest w postaci skroplin na zewnątrz urządzenia. Roztwór koagulacyjny z wymiennika ciepła 1b podawany jest do przeponowej wyparki próżniowej 2 gdzie pod próżnią $2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$ Pa i w temperaturze około 343°K zatężany jest przez odparowanie wody. Cząstkowy strumień cyrkuluje przez przeponową wyparkę próżniową 2 i przeponowy wymiennik ciepła 3 gdzie ogrzewany jest przeponowo parą odprowadzaną z bezprzeponowej wyparki ciśnieniowej 4 i dwustopniowego podgrzewacza przeponowego 1. Skropliny z przeponowego wymiennika ciepła 3 odprowadza się na zewnątrz urządzenia, a częściowo zatężony roztwór strumienia cząstkowego do mieszalnika 9 węzła mieszania. Stopień zatężania roztworu jest funkcją składu wyjściowego zużytej kąpieli koagulacyjnej oraz żądanego składu końcowego kąpieli zregenerowanej.

Do układu ciśnieniowo-próżniowego podawany jest drugi strumień cząstkowy, który jest zatężany w trójstopniowym procesie wyparnym aż do wytrącenia z roztworu kąpieli zatężanej bezwodnego siarczanu sodowego. W tym celu strumień cząstkowy podgrzewa się wstępnie przegrzaną parą wodną o ciśnieniu $24,5 \cdot 10^4 - 27,5 \cdot 10^4$ Pa i temperaturze 383–403°K w wymienniku ciepła 1a dwustopniowego podgrzewacza przeponowego 1 i następnie przesyła do bezprzeponowej wyparki ciśnieniowej 4, gdzie roztwór kąpieli poddaje się częściowemu zatężaniu bezprzeponowo przegrzaną parą wodną o ciśnieniu $24,5 \cdot 10^4 - 27,5 \cdot 10^4$ Pa i temperaturze 383–403°K.

Częściowo zatężony roztwór w sposób ciągły, kontrolowany odprowadza się następnie do rozprężacza 5, a opary z bezprzeponowej wyparki ciśnieniowej 4 do podgrzewania roztworów wyparnych do wymienników ciepła 3 i 7. Roztwór kąpieli odprowadzany z bezprzeponowej wyparki ciśnieniowej 4 rozpręża się w rozprężaczu 5 do ciśnienia $2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$ Pa i do osiągnięcia temperatury 333–343°K.

Powstające opary w rozprężaczu 5 w postaci skroplin odprowadza się a roztwór przesyła do końcowego zatężania w przeponowej wyparce próżniowej 6, gdzie prowadzi się zatężanie roztworu aż do uzyskania kryształów bezwodnego siarczanu sodowego, które oddzielane są od roztworu w rozdzielaczu 8. Roztwór z rozdzielacza 8 przesyłany jest do mieszalnika 9 gdzie łączy się z roztworem kąpieli strumienia cząstkowego częściowo zatężonego pod próżnią.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji kąpieli koagulacyjnej przy produkcji włókien wiskozowych, polegający na zatężaniu zużytej kąpieli, oddzieleniu bezwodnego siarczanu sodowego i zwracaniu ługu macierzystego do obiegu kąpieli zregenerowanej, z n a m i e n n y t y m, że zużytą kapiel koagulacyjną rozdziela się na co najmniej dwa strumienie cząstkowe, które następnie równolegle poddaje się zatężaniu, przy czym pierwszy strumień cząstkowy podgrzewa się wstępnie do temperatury 333–343°K i następnie zatęży próżniowo pod ciśnieniem $2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$ Pa w temperaturze 333–343°K, odparowując wodę w ilościach odpowiadających różnicy między globalną ilością wody wyniesionej z procesu kąpieli a ilością odparowaną w procesie zatężania drugiego strumienia cząstkowego, a drugi strumień cząstkowy po wstępnym ogrzaniu do temperatury 383–403°K poddaje się

trójstopniowemu zateżaniu, stosując kolejno: bezprzeponowe zateżanie ciśnieniowe przegrzaną parą wodną w temperaturze 383–403°K pod ciśnieniem $24,5 \cdot 10^4 - 27,5 \cdot 10^4$ Pa, rozprężanie częściowo zateżonego pod ciśnieniem roztworu do ciśnienia $2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$ Pa i zateżanie próżniowe rozprężonego roztworu w temperaturze 333–343°K pod ciśnieniem $2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$ Pa, przy czym w pierwszym stopniu odparowuje się wodę w ilościach odpowiadających stanowi nasycenia roztworu a na trzecim stopniu w ilościach odpowiadających żadanemu stężeniu siarczanu sodowego w roztworze drugiego strumienia cząstkowego, który po oddzieleniu kryształów bezwodnego siarczanu sodowego łączy się z częściowo zateżonym roztworem pierwszego strumienia cząstkowego i odprowadza do węzła komponowania obiegu kąpieli zregenerowanej, opary zaś z bezprzeponowego zateżania ciśnieniowego oraz podgrzewania wstępnego stosuje się do przeponowego ogrzewania próżniowych roztworów wyparnych obu strumieni cząstkowych.

2. Urządzenie do regeneracji kąpieli koagulacyjnej przy produkcji włókien wiskozowych składające się z wyparek i wymienników ciepła, z n a m i e n n e t y m, że posiada dwa równoległe układy wyparne próżniowy i ciśnieniowo-próżniowy, połączone ze sobą poprzez dwusekcyjny podgrzewacz przeponowy (1), posiadający króciec (10) międzysekcyjnego odprowadzenia czynnika grzewczego do wymiennika ciepła (3), przy czym układ próżniowy składa się z wyparki próżniowej (2) z wymiennikiem ciepła (3) oraz podgrzewacza wstępnego (1b), a układ ciśnieniowo-próżniowy składa się z podgrzewacza wstępnego (1a), bezprzeponowej wyparki ciśnieniowej (4) połączonej systemem rurociągów i armatury z wymiennikami ciepła (3) i (7), rozprężacza (5), wyparki próżniowej (6) z wymiennikiem ciepła (7), rozdzielacza (8) oraz mieszalnika zateżonych strumieni wyparnych (9).

