

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

87558

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.10.73 (P. 165863)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1977

MKP D01f 3/30 •

Int. Cl.² D01F 13/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Zbigniew Eliaszuk, Jerzy Kędzior, Michał Komar,
Zbigniew Leszczyński, Jan Szrama, Longin Wolski,
Marek Woźniak

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób regeneracji zużytej kąpieli koagulacyjnej włókien wiskozowych oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji zużytej kąpieli koagulacyjnej stosowanej do produkcji włókien wiskozowych przez wydzielanie nadmiaru siarczanu sodowego i wody powstających w procesie przędzalniczym oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

Proces regeneracji kąpieli koagulacyjnej prowadzony jest obecnie w sposób następujący: kąpiel zateża się w wyparkach przeponowych a następnie ochładza się do temperatury około $+5^{\circ}\text{C}$, w której prowadzi się krystalizację siarczanu sodowego w postaci soli glauberskiej zawierającej 56% wody. W procesie krystalizacji usuwa się nadmiar siarczanu sodowego i znaczną ilość wody, jednakże otrzymana sól glauberska nie jest produktem handlowym i musi być poddawana procesowi dehydratacji. Ponadto ochładzanie kąpieli poniżej temperatury otoczenia jest bardzo niekorzystne z ekonomicznego punktu widzenia ze względu na wysoki koszt zimna.

Znany jest również sposób regeneracji kąpieli koagulacyjnej polegający, po wstępnym zateżeniu kąpieli w wyparkach przeponowych, na ogrzewaniu kąpieli w przeponowych wymiennikach ciepła, a następnie odparowaniu wody pod obniżonym ciśnieniem z jednoczesną krystalizacją bezwodnego siarczanu sodowego. W tym przypadku unika się konieczności ochładzania kąpieli poniżej temperatury otoczenia oraz dehydratacji soli glauberskiej, jednakże przeponowe ogrzewanie zateżonej kąpieli

2

koagulacyjnej nastęca duże trudności ze względu na wytrącanie się osadów na powierzchniach wymiany ciepła oraz silne działanie korozyjne kąpieli. Stosowane do tego celu wymienniki ciepła mają rury stalowe emaliowane, są więc drogie, a jednocześnie mają mały współczynnik przenikania ciepła.

Celem wynalazku było wyeliminowanie w procesie regeneracji kąpieli koagulacyjnej ochładzania kąpieli poniżej temperatury otoczenia i dehydratacji soli glauberskiej z jednej strony i wyeliminowanie konieczności przeponowego ogrzewania zateżonej kąpieli z drugiej strony.

Cel ten osiągnięto przez zastosowanie bezprzeponowego zateżania kąpieli koagulacyjnej za pomocą gorących gazów spalinowych w połączeniu z odpowiednim układem recyrkulacji kąpieli.

Zużytą kąpiel koagulacyjną używaną do produkcji włókien wiskozowych ogrzewa się do temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym za pomocą gorących gazów spalinowych wprowadzonych bezprzeponowo do kąpieli. Usuwanie odparowującej w tej temperaturze wody powoduje zateżanie kąpieli prowadzone tak, aby stężenie kwasu siarkowego w kąpieli wynosiło 12—18% wagowych, przy czym najkorzystniejszy skład, częściowo wytrącających się z kąpieli w tych warunkach, soli nieorganicznych uzyskuje się przy stężeniu kwasu siarkowego wynoszącym 16% wagowych. Ochłodzenie tak zateżonej kąpieli do temperatury

35—85°, zwłaszcza 50°C powoduje wydzielanie się z kąpieli nadmiaru soli nieorganicznych w postaci kryształów zawierających 98—99,5% wagowo siarczuanu sodowego, które po oddzieleniu od ługu macierzystego przemywa się ługiem sodowym w celu neutralizacji i suszy. Ług macierzysty zawracany jest do obiegu kąpieli zregenerowanej.

W szeregu przypadkach uzasadnione jest zateżanie zużytej kąpieli koagulacyjnej do wyższego niż 18% wagowych stężenia kwasu siarkowego. Powoduje to jednak zmianę w składzie kryształów soli nieorganicznych wydzielonych z kąpieli. Przy bezprzeponowym zateżaniu zużytej kąpieli koagulacyjnej do stężenia kwasu siarkowego zawartego w granicach 18—24% wagowych wydzielony przez ochłodzenie kąpieli do temperatury 35—85°, zwłaszcza 50°C, nadmiar soli nieorganicznych w postaci kryształów zawiera 75—95% wagowo siarczuanu sodowego, 2—18% wagowych kwasu siarkowego i 0,1—8% wagowo siarczuanu cynku. W celu uzyskania stosunkowo najbardziej czystego siarczuanu sodowego kryształy te, po oddzieleniu od ługu macierzystego kalcynuje się w temp. 240—850°C, szczególnie 450° co powoduje rozkład termiczny soli kwaśnych i usunięcie kwasu siarkowego. Ług macierzysty zawracany jest do obiegu kąpieli zregenerowanej.

Urządzenie do regeneracji zużytej kąpieli koagulacyjnej jest w zasadniczej swojej części takie samo zarówno przy zateżaniu kąpieli do 12—18%, jak i przy zateżaniu do 18—24% wagowych kwasu siarkowego. Różnice występują dopiero w końcowej obróbce oddzielonych od ługu macierzystego kryształów soli nieorganicznych, wymagającej w pierwszym przypadku zastosowania suszarki, w drugim zaś kalcynatora. Podstawową częścią urządzenia według wynalazku jest wyparka bezprzeponowa wyposażona w palnik zanurzony dostosowany do spalania oleju lub gazu oraz w pompę służącą do ciągłego zroszania kąpieli końcówki palnika. Pompa ta zespółona jest z układem recyrkulacji kąpieli koagulacyjnej, w skład którego wchodzi zbiornik naporowy mieszający strumień dopływającej do urządzenia zużytej kąpieli koagulacyjnej ze strumieniami cyrkulacyjnymi zawracanymi z przelewu zagęszczacza oraz ze zbiornika wyrównawczego zawierającego przesącz z wirówki. Zbiornik naporowy połączony jest rurociągiem ze zbiornikiem wyparki oraz pompą do zroszania końcówki palnika.

W skład układu recyrkulacyjnego kąpieli wchodzi również przeponowy wymiennik ciepła, w którym ochładzana jest zawieszina kryształów soli nieorganicznych pompowana ze zbiornika wyparki do zagęszczacza, gdzie zachodzi krystalizacja soli rozpoczęta w zbiorniku wyparki, oraz następuje zagęszczanie zawiesziny kryształów przez częściowe oddzielenie ługu macierzystego. Ług macierzysty z przelewu zagęszczacza odprowadzony jest w części do zbiornika naporowego w części zaś zawracany do obiegu kąpieli zregenerowanej. Zagęszczone kryształy soli spływają grawitacyjnie do wirówki filtracyjnej, w której następuje dalsze oddzielenie od kryształów ługu macierzystego odprowadzanego do zbiornika wyrównawczego, a stąd pompą do obie-

gu kąpieli zregenerowanej bądź częściowo do zbiornika naporowego.

W celu utylizacji ciepła odprowadzonego z gazami wylotowymi z wyparki bezprzeponowej w układ recyrkulacji kąpieli, pomiędzy zbiornikiem naporowym a wyparką, włączony jest przeponowy wymiennik ciepła pozwalający na podgrzanie kąpieli zasilającej zbiornik wyparki lub zraszającej końcówkę palnika. Wprowadzenie pomiędzy pompą odbierającą zawieszinę kryształów ze zbiornika wyparki a zagęszczaczem hydrocyklonu pozwala na wstępną klasyfikację kryształów wytrąconych soli nieorganicznych i zawrót części zawierającej drobne kryształy do zbiornika wyparki bezprzeponowej tak, że do zagęszczacza doprowadzona jest tylko ta część zawiesziny, która zawiera większe kryształy. Poprawia to w znacznym stopniu warunki pracy zagęszczacza.

W celu zachowania właściwych proporcji poszczególnych strumieni cyrkulacyjnych, warunkujących uzyskanie pożądanego efektu technologicznego urządzenie według wynalazku wyposażone jest w system automatycznej regulacji obejmującej w szczególności: automatyczny zawór regulacyjny na rurociągu doprowadzającym zużytą kapiel koagulacyjną do zbiornika naporowego służący do utrzymywania stałego poziomu cieczy w zbiorniku naporowym, automatyczny zawór regulacyjny na odcinku rurociągu, łączącego zbiornik naporowy ze zbiornikami wyparki bezprzeponowej, pomiędzy zbiornikiem naporowym a rozgałęzieniem do pompy zraszającej końcówkę palnika, służący do utrzymywania stałego poziomu cieczy w zbiorniku wyparki bezprzeponowej oraz automatyczny zawór regulacyjny na rurociągu odprowadzającym kapiel zregenerowaną służący do utrzymywania żądanej wartości końcowej stężenia kwasu siarkowego w kąpieli.

Zastosowanie bezprzeponowego zateżenia kąpieli pozwoliło wyeliminować zjawisko powstawania osadów na powierzchniach wymiany ciepła i zapewniło możliwość zastosowania odpowiednich wykładzin antykorozyjnych nie mających w tym przypadku wpływu na intensywność procesu wymiany ciepła.

Odpowiedni układ recyrkulacji kąpieli zapewnia możliwość ścisłej kontroli stopnia zateżenia kąpieli zregenerowanej będącej głównym produktem procesu, usunął trudności ruchowe związane z operowaniem roztworami nasyconymi i zawieszinami siarczuanu sodowego o dobrych własnościach handlowych.

Sposób regeneracji kąpieli koagulacyjnej według wynalazku oraz urządzenie do stosowania tego sposobu są opisane szczegółowo w poniższym przykładzie.

Przykład. Przykładowe urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku pokazane jest na rysunku. Urządzenie składa się zasadniczo z wyparki bezprzeponowej 1, zbiornika naporowego 2, zagęszczacza sedymentacyjnego 3, wirówki filtracyjnej 4, chłodnicy 5 i wymiennika ciepła 6. Zużyta kapiel koagulacyjna z przedzalni, surowa bądź wstępnie zateżona, dopływa rurociągiem a do zbiornika naporowego 2. Na rurociągu a znajduje się

automatyczny zawór regulacyjny służący do utrzymywania stałego poziomu cieczy w zbiorniku 2, w którym dopływający strumień kąpieli łączy się ze strumieniami cyrkulacyjnymi z zagęszczaczem 3 i zbiornika wyrównawczego 11 zawierającego odciek z wirówki filtracyjnej 4. Kąpiel ze zbiornika naporowego 2 spływa grawitacyjnie poprzez ekonomizer 6 i automatyczny zawór regulacyjny do wyparki bezprzeponowej 1. Zawór regulacyjny służy do utrzymania stałego poziomu cieczy w wyparce. Wyparka bezprzeponowa wyposażona jest w palnik nurnikowy z końcówką zraszaną w sposób ciągły kapielą koagulacyjną. Kąpiel do zraszania podawana jest pompą obiegową 7. W celu zapewnienia stałej wydajności zraszania, niezależnej od ilości cieczy spływającej ze zbiornika 2 przez zawór regulacyjny, rurociąg łączący zbiornik 2 z pompą 7 posiada odgałęzienie do zbiornika wyparki. Przez to odgałęzienie odpływa do zbiornika wyparki część kąpieli ze zbiornika 2 w przypadku jej nadmiaru, lub pobierana jest ze zbiornika wyparki dodatkowa ilość kąpieli w przypadku niedomiaru kąpieli ze zbiornika 2, w stosunku do wymaganej wydajności zraszania. Palnik nurnikowy opalany jest olejem opałowym doprowadzanym rurociągiem d i podawanym pompą 10. Rurociągiem g poprzez filtr 16 za pomocą dmuchawy 15 tłoczone jest powietrze do spalania. Gazy odlotowe z wyparki przepływają przez ekonomizer 6, są neutralizowane w skruberze 13 i odpływają rurociągiem i. Ług do neutralizacji, doprowadzany rurociągiem f, podawany jest do skrubera pompą obiegową 14, a ług zużyty odprowadzany jest do ścieków rurociągiem k. W zbiorniku wyparki kąpieli ogrzewana jest gazami spalinowymi do temperatury wrzenia wynoszącej 110—120°C a następnie zateżana aż stężenie kwasu siarkowego osiągnie wartość 16% wagowo, co powoduje częściowe wytrącanie się soli nieorganicznych w postaci kryształów zawierających 99,0% wagowo siarczanu sodowego. Zawiesina kryształów odbierana jest ze zbiornika wyparki za pomocą pompy 8 i chłodzona wodą doprowadzaną rurociągiem a w chłodnicy 5 do temperatury 50°C. Woda pochłodnicza odprowadzana jest do ścieków rurociągiem i. Ochłodzona zawiesina jest następnie kierowana do hydrocyklonu 25, w którym następuje wstępna klasyfikacja kryształów. Część strumienia zawiesiny zawierająca drobne kryształy zwracana jest do wyparki 1, natomiast część strumienia zawierająca duże kryształy spływa grawitacyjnie do zagęszczacza sedymentacyjnego 3. W zagęszczaczu następuje zagęszczanie zawiesiny, przy czym nadmiar kąpieli z przelewu zagęszczacza spływa grawitacyjnie do zbiornika naporowego 2 lub częściowo odprowadzany jest rurociągiem b, przez zawór regulacyjny, jako kąpiel zregenerowana. Zagęszczona zawiesina dozowana jest na wirówkę filtracyjną 4, gdzie kryształy oddzielane są od ługu macierzystego, przemylwane ługiem sodowym dozowanym ze zbiornika 12 i wyładowywane na przenośnik taśmowy 17. Ług macierzysty z wirówki 4 spływa grawitacyjnie do zbiornika wyrównawczego 11, skąd pompą 9 podawany jest bądź do zbiornika naporowego 2, bądź przez zawór regulacyjny odprowadzany rurociągiem b jako kąpiel zregenero-

wana. Kryształy podawane są przenośnikiem 17 do dozownika suszarki pneumatycznej 18 i suszone gazami spalinowymi wytwarzanymi przez spalanie oleju opałowego podawanego pompą 22. Powietrze do spalania doprowadzane jest rurociągiem h, przez filtr 24 i sprężane dmuchawą 23. Zawiesina suchych kryształów w gazach odlotowych przepływa przez odpylacze cyklonowe 19 i 20, z których gazy odpływają rurociągiem j, a stanowiący produkt uboczny siarczan sodowy zsypuje się do silosu 21. Strumień produktu c jest następnie konfekcjonowany i transportowany do magazynu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji zużytej kąpieli koagulacyjnej w produkcji włókien wiskozowych, polegający na zateżeniu zużytej kąpieli, oddzieleniu nadmiaru siarczanu sodu i zawróceniu pozostałego ługu macierzystego do obiegu kąpieli zregenerowanej, **znamienny tym**, że zużytą kapiel koagulacyjną ogrzewa się bezprzeponowo bezpośrednio gorącymi gazami spalinowymi do temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze wrzenia, zateża aż stężenie kwasu siarkowego osiągnie 12—18% wagowe, korzystnie 16% wagowo, przez co następuje częściowe wytrącanie się soli nieorganicznych, a następnie schładza się kąpieli do temperatury 35—80°C, korzystnie 50°C, w wyniku czego następuje wydzielanie się z kąpieli nadmiaru soli nieorganicznych w postaci kryształów, zawierających 98—99,5% wagowo siarczanu sodu, po czym kryształy odziera się od ługu macierzystego, neutralizuje ługiem sodowym, suszy, a oddzielony ług macierzysty zwraca do obiegu kąpieli zregenerowanej.
2. Sposób regeneracji zużytej kąpieli koagulacyjnej w produkcji włókien wiskozowych polegający na zateżeniu zużytej kąpieli, oddzieleniu nadmiaru siarczanu sodu i zawróceniu pozostałego ługu macierzystego do obiegu kąpieli zregenerowanej, **znamienny tym**, że kapiel koagulacyjną zateża się bezprzeponowo bezpośrednio gorącymi gazami spalinowymi aż do osiągnięcia stężenia kwasu siarkowego 18—24% wagowo, a wydzielony z kąpieli przez ochłodzenie do temperatury 35—85°C, zwłaszcza 50°C nadmiar soli nieorganicznych w postaci kryształów zawierających 75—95% wagowo siarczanu sodowego, 2—18% wagowo kwasu siarkowego i 0,1—8% wagowo siarczanu cynku kalcynuje się w temperaturze 240—850°C zwłaszcza 450°C celem rozkładu termicznego soli kwaśnych oraz usunięcia kwasu siarkowego, a oddzielony ług macierzysty zwraca się do obiegu kąpieli zregenerowanej.
3. Urządzenie do regeneracji zużytej kąpieli koagulacyjnej w produkcji włókien wiskozowych, **znamiennie tym**, że składa się z wyparki bezprzeponowej (1), wyposażonej w palnik zanurzony dostosowany do spalania oleju lub gazu oraz pompę (7) służącą do ciągłego zraszania kapielą końcówki palnika, zespolonej z układem recyrkulacji kąpieli koagulacyjnej, w skład którego wchodzi zbiornik naporowy (2) służący jednocześnie do mieszania dopływającego do urządzenia strumienia zużytej kąpieli koagulacyjnej ze strumieniami cyrkulacyj-

nymi zawracanymi z zagęszczacza (3) oraz ze zbiornika wyrównawczego (11) zawierającego przesącz z wirówki filtracyjnej (4), przeponowy wymiennik ciepła (5) połączony z jednej strony z zagęszczaczem (3), a z drugiej strony z pompą (8) odbierającą zawiesinę kryształów ze zbiornika wyparki (1), zagęszczacz (3), w którym zachodzi krystalizacja soli rozpoczęta w zbiorniku wyparki oraz następuje zagęszczenie zawiesiny kryształów przez częściowe oddzielenie ługu macierzystego odprowadzanego z przelewu zagęszczacza do zbiornika naporowego (2) bądź częściowo do obiegu kąpieli zregenerowanej, wirówka filtracyjna (4), w której następuje oddzielenie kryształów od ługu macierzystego, oraz zbiornik wyrównawczy (11), z którego ług pokrystaliczny odprowadzany jest za pomocą pompy (9) do obiegu kąpieli zregenerowanej bądź częściowo do zbiornika naporowego (2).

4. Urządzenie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że pomiędzy zbiornikiem naporowym (2) a wyparką bezprzeponową (1) w układ recyrkulacji kąpieli włączony jest przeponowy wymiennik ciepła (6) służący do regeneracji ciepła z gazów odlotowych.

5. Urządzenie według zastrz. 3, **znamiennie tym**,

że pomiędzy pompą (8) a zagęszczaczem (3) w układ recyrkulacji kąpieli włączony jest hydrocyklon (25) służący do klasyfikacji kryształów odbieranych w zawieszynie ze zbiornika wyparki bezprzeponowej (1), i z którego część zawiesziny zawierająca drobne kryształy zawracana jest do zbiornika wyparki bezprzeponowej (1), a część zawiesziny zawierająca większe kryształy kierowana jest do zagęszczacza (3).

6. Urządzenie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że na rurociągu (a) doprowadzającym zużytą kapiel koagulacyjną do zbiornika naporowego (2) znajduje się automatyczny zawór regulacyjny służący do utrzymywania stałego poziomu cieczy w zbiorniku naporowym (2), na rurociągu łączącym zbiornik naporowy (2) ze zbiornikiem wyparki bezprzeponowej (1) pomiędzy zbiornikiem (2) i rozgałęzieniem do pompy (7) znajduje się automatyczny zawór regulacyjny służący do otrzymywania stałego poziomu cieczy w zbiorniku wyparki bezprzeponowej (1) oraz na rurociągu (b) odprowadzającym kapiel zregenerowaną znajduje się automatyczny zawór regulacyjny służący do utrzymywania żądanej wartości końcowej stężenia kwasu siarkowego w kapieli.

