

432 139

21 DIC. 1974

P.- 59.087

File:3741

MEMORIA DESCRIPTIVA

Case; COIG//DOLF

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de FMC CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 1617 John F. Kennedy Boulevard, Filadelfia,
Pensilvania, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS
DE FILTRACION DE SOLIDOS EN UN LIQUIDO RESIDUAL
NEUTRALIZADO".

(Clase Internacional C02c, B01d)

14-12-74

- 1 -

Es conocido como recuperar hidróxido de zinc u óxido de zinc hidratado por filtración de una sus pensión diluida del mismo. La recuperación de zinc de ba ños de hilado de viscosa y de los líquidos de tratamiento se enseña, por ejemplo, en la publicación de patente ale mana DAS 1.086.856 y en la patente de Estados Unidos 3.380.804. La primera patente describe la adición de cal al líquido de tratamiento de viscosa residual para neu tralizar primeramente el ácido y precipitar luego el zinc en forma de hidróxido de zinc. La temperatura empleada para calentar el líquido neutralizado antes de la fil tración es superior a 60°C y preferiblemente 100°C y su periores. La segunda de las patentes citadas describe un procedimiento de intercambio catiónico para recuperar zinc del líquido del tratamiento de la viscosa.

Otros métodos para recuperar zinc de sus pensiones residuales incluyen secado con calcinación, ex tración química, comprensión y separación electrolítica.

Los métodos anteriores se consideran ac tualmente demasiado caros para empleo en una industria de rayón competitiva. Sin embargo, ha llegado a ser impe rativo que tal material residual sea tratado de nuevo pa ra impedir el derrame del residuo neutralizado almacenado en depósitos terrestres en ríos, corrientes y aguas sub terráneas.

Un objeto principal de este invento es proporcionar un sistema económicamente factible para la recuperación de un producto de zinc más útil del líquido residual neutralizado de un procedimiento de viscosa para fabricar filamentos de rayón, conteniendo dicho líquido óxido de zinc hidratado.

Otro objeto de este invento es proporcionar un método en el que este líquido de tratamiento residual que contiene óxido de zinc hidratado floculante se trata para producir un cambio en las características de filtración del óxido de zinc con lo cual los sólidos retienen menos agua en la recuperación.

Estos y otros objetos se consiguen de acuerdo con este invento elevando la temperatura del líquido residual neutralizado a al menos aproximadamente 125°C bajo una presión elevada suficiente para impedir esencialmente la pérdida de agua del líquido de tratamiento y durante un tiempo suficiente para disminuir el agua del contenido de hidratación del óxido de zinc hidratado en el líquido de tratamiento pero no menos de 5 minutos, y recuperar luego los sólidos filtrables incluyendo el óxido de zinc hidratado que tiene un contenido reducido de agua de hidratación.

La temperatura mínima de aproximadamente 125°C se requiere con el fin de obtener una disminu-

ción en el contenido del agua de hidratación del óxido de zinc hidratado en la suspensión. Se prefiere desde el punto de vista de los resultados óptimos de la instalación, que la temperatura de la suspensión sea mantenida a aproximadamente 163-177°C durante un período de tiempo de aproximadamente 10 minutos. Esto se consigue del modo más práctico inyectando vapor de agua en la suspensión contenida en un recipiente a presión. Sin embargo, pueden emplearse otros medios de calentar la suspensión en un recipiente a presión.

El tiempo mínimo de tratamiento de al menos 5 minutos está dictado por limitaciones de sistemas a presión convencionales que requieren tiempo para inyectar calor o vapor de agua, tiempo de tratamiento y tiempo para quitar la presión del sistema. En general, el tiempo de tratamiento óptimo de la suspensión, tal como se ha establecido anteriormente, es aproximadamente 10 minutos cuando el intervalo de temperatura se encuentra en su óptimo.

La expresión "presión elevada suficiente para impedir esencialmente la pérdida de agua de la suspensión" quiere decir que se incluyen procedimientos en los que se deja que parte del agua escape del sistema puesto a presión que se mantiene al menos a la temperatura mínima prescrita. Sin embargo, debe permanecer suficien

te agua para actuar como disolvente para las impurezas solubles en agua del sistema por encima de las que se mantendrían por el óxido de zinc durante la filtración

El procedimiento de este invento se emplea en la recuperación de una solución útil de sulfato de zinc a partir de un líquido de tratamiento residual del procedimiento del rayón de viscosa. El líquido de tratamiento residual procedente del procedimiento del rayon de viscosa contiene usualmente ácido sulfúrico, sulfato sódico, pequeñas cantidades de sulfato de zinc e impurezas que son absorbidas por contacto con la maquinaria del tratamiento. El líquido de tratamiento residual recogido se trata con suficiente cal $[Ca(OH)_2]$ para neutralizar el ácido y convertir el sulfato de zinc en hidróxido de zinc. Alternativamente, pueden emplearse cal y sosa caústica, tal como se enseña en la memoria descriptiva de la patente británica número 678.462, para neutralizar y elevar el pH de la suspensión. La suspensión de hidrato de zinc se hace pasar a través de un clarificador en el que el lodo se sedimenta y el efluente sustancialmente transparente se hace pasar a los residuos.

Como se muestra en los dibujos, el lodo procedente del clarificador l puede hacerse pasar directamente al aparato de tratamiento de acuerdo con el procedimiento de este invento o hacerse pasar a depósitos de

fluidos para un tratamiento posterior.

En cualquier caso, la suspensión que contiene desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente 1 a 4%, de sólidos de los cuales una cantidad predominante es hidróxido de zinc, usualmente aproximadamente 40-60% en peso, se precalienta preferiblemente al principio haciéndola pasar a través de un cambiador de calor 2 y luego a un recipiente de presión calentado 4 en el cual se inyecta por 6 un vapor recalentado. Después del tiempo de permanencia requerido en el recipiente 4, el lodo se hace pasar de nuevo a través del cambiador de calor 2 y luego a través de un filtro prensa 8. La torta del filtro 8 se transfiere a un depósito 10 de mezcla con ácido en el que se añade ácido sulfúrico a través del conducto 12. El filtrado procedente del filtro 8 se separa a través de la tubería 9. Se forma una solución de sulfato de zinc que contiene sulfato cálcico, productos orgánicos (procedentes de la celulosa) y sulfato ferroso y se bombea al filtro prensa 14 en el que la torta filtrante se desecha como residuo a través de 15 y el filtrado se hace pasar al recipiente de mezcla 16 a través de la tubería 17. Un agente oxidante, por ejemplo, peróxido de hidrógeno y un ajustador del pH, por ejemplo, hidróxido sólido entran en el recipiente de mezcla a través de las tuberías 18 y 20, respectivamente.

Después de la mezcla, la solución de sulfato que contiene hidróxido férrico filtrable se bombea a un filtro de vacío 22 y el precipitado de hierro se retira por 21. La solución de sulfato de zinc recuperada puede bombearse
5 ahora a través de la tubería 23 hasta un depósito de reserva o directamente a los baños de tratamiento de viscosa. El procedimiento anterior ha sido descrito con un mínimo de etapas y se advertirá que el procedimiento puede efectuarse utilizando aparatos y etapas adicionales. Por
10 ejemplo, pueden estar intercalados depósitos de reserva o compensación entre cada unidad de tratamiento y las suspensiones y soluciones pueden recircularse para obtener rendimientos superiores y mayor pureza del producto.

Ventajosamente, la inclusión de la etapa
15 de calentar la suspensión hidratada bajo presión proporciona un óxido de zinc de características de filtración cambiadas con lo cual los sólidos filtrados contienen mucha menos agua. Esto permite la separación de mucha mayor cantidad de impurezas solubles en agua durante
20 la filtración. Además, con el fin de obtener una solución de sulfato de zinc de la concentración deseada por adición de ácido sulfúrico a la torta de filtración, se necesitan muy poca o ninguna energía térmica para separar por ebullición el agua en exceso. Por consiguiente, esta
25 etapa se requiere para proporcionar un procedimiento eco-

nómico.

Los siguientes ejemplos demostrarán el método de este invento.

5

EJEMPLO I

Líquido de tratamiento de rayón de vis
cosa neutralizado con cal en forma de un lodo que contie
ne aproximadamente 4% de sólidos floculantes de los cua
les aproximadamente el 50% esta contituido por hidróxido
de zinc se calienta en un reactor de presión de 7,5 litros
por inyección directa de vapor de agua a diversas tempe
raturas y tiempos sin pérdida del líquido del lodo. Al
final de cada tratamiento se quita la presión igualándo
se a la atmosférica en un período de tiempo de aproxima
damente 10 minutos. El lodo tratado se enfría y luego
se filtra bajo vacío en el laboratorio. La filtración se
continuó hasta el punto en el cual se agrietaba la tor
ta y se detuvo cuando era evidente que no se producía nin
gún agrietamiento adicional.

20

El efecto de la temperatura y el tiempo de permanencia sobre las características de filtración del lodo tratado se representa en la Tabla siguiente:

25

EJEMPLO 2

Líquido residual de tratamiento de ración de viscosa se neutraliza con suficiente cal $[Ca(OH)_2]$ para convertir el sulfato de zinc en hidróxido de zinc. La suspensión resultante se hace pasar a una unidad de clarificación y el lodo procedente de esta unidad contiene 1-2% de sólidos floculantes de los cuales aproximadamente el 50% en peso es hidróxido de zinc. Este se bombea continuamente a un depósito de compensación y luego a través de un cambiador de calor para lograr un calentamiento previo. El lodo se bombea luego a un recipiente de tratamiento a presión en el que se somete a vapor de agua a $10,5 \text{ kg/cm}^2$ (186°C) durante un tiempo de permanencia de 10 minutos. La temperatura del lodo alcanza aproximadamente 171°C . El lodo se bombea a través del cambiador de calor para transferir calor al lodo de entrada y luego a un depósito de compensación desde el cual es bombeado a un filtro prensa en el que se separa la mayor parte de los sólidos filtrables. El efluente procedente del filtro prensa puede recircularse o salir como residuo mientras que los sólidos filtrados se depositan en un reactor con ácido que tiene medios agitadores mecánicos. Se transporta por la tubería hacia el reactor para ácido, suficiente ácido sulfúrico de la concentración requerida

para proporcionar una solución de sulfato de zinc de una concentración de 30%. La solución se bombea luego a un depósito de compensación y desde allí a un filtro prensa. Los sólidos filtrados procedentes del filtro que contienen algo del sulfato de zinc residual pueden ser transformados periódicamente en pasta haciéndolos pasar de nuevo a otros depósitos de mezcla que proporciona una solución-suspensión que se devuelve al filtro prensa. Eventualmente, los sólidos, tales como el sulfato cálcico y los productos orgánicos se desechan como residuos.

Para separar hierro que es perjudicial para el procedimiento de la viscosa, el filtrado procedente del filtro prensa se hace pasar a un depósito de mezcla de la solución y se añaden suficiente hidróxido sódico y peróxido de hidrógeno para convertir la sal ferrosa en hidróxido férrico. El pH de la solución se eleva a 5 por adición de hidróxido sódico. El tiempo de permanencia en el depósito de mezcla de la solución es suficiente para permitir que coagule sustancialmente la totalidad del óxido de hierro en partículas susceptibles de ser filtradas. Esta solución se hace pasar luego a un filtro rotatorio de vacío en el que el contenido de hierro de la solución se disminuye hasta la cantidad deseada, por ejemplo aproximadamente 100 partes por millón. La solución de sulfato de zinc está ahora lista para ser

usada de nuevo en un procedimiento de rayón de viscosa.

5 Ventajosamente se emplea una temperatura de vapor de agua de entre aproximadamente 177°C y aproximadamente 188°C o vapor de agua bajo una presión de aproximadamente 8,8 a aproximadamente 10,5 kg/cm² durante el período de tiempo preferido para calentar la suspensión entre 163 y 177°C.

10

- REIVINDICACIONES -

15

20 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un procedimiento para mejorar las características de filtración de sólidos en un líquido residual neutralizado de un procedimiento de viscosa pa

ra fabricar filamentos de rayón y que contiene óxido de zinc hidratado, que comprende elevar la temperatura del líquido residual y luego tratar el líquido residual para recuperar del mismo los sólidos filtrables incluyendo el óxido de zinc hidratado, caracterizado porque la temperatura del líquido residual se eleva a al menos 125°C bajo una presión elevada suficiente para impedir esencialmente la pérdida del agua en el líquido residual, y durante un tiempo suficiente para disminuir el contenido de agua de hidratación del óxido de zinc hidratado, siendo dicho tiempo de al menos 5 minutos.

2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura elevada del líquido residual es proporcionada por vapor de agua bajo presión.

3ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado porque el vapor de agua se suministra a una presión de al menos 8790 g/cm² durante al menos 10 minutos.

4ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el líquido residual ha sido neutralizado con cal.

5ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque los sólidos del filtro se tratan con áci-

do sulfúrico acuoso en una cantidad suficiente para convertir sustancialmente la totalidad del óxido de zinc en sulfato de zinc.

5 6ª Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, caracterizado porque se filtra la solución de sulfato de zinc y se recupera el filtrado.

10 7ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado porque los iones ferrosos de la solución de sulfato de zinc se oxidan a iones férricos, siendo ajustado el pH de la solución para precipitar el hidróxido férrico, y el hidróxido férrico se separa de la solución

15 8ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª, caracterizado porque el filtrado sustancialmente exento de hierro se devuelve al procedimiento de la viscosa.

20 9ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS DE FILTRACION DE SOLIDOS EN UN LIQUIDO RESIDUAL NEUTRALIZADO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.


Esta Memoria consta de quince hojas
escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,
P.A.

21 DIC. 1974

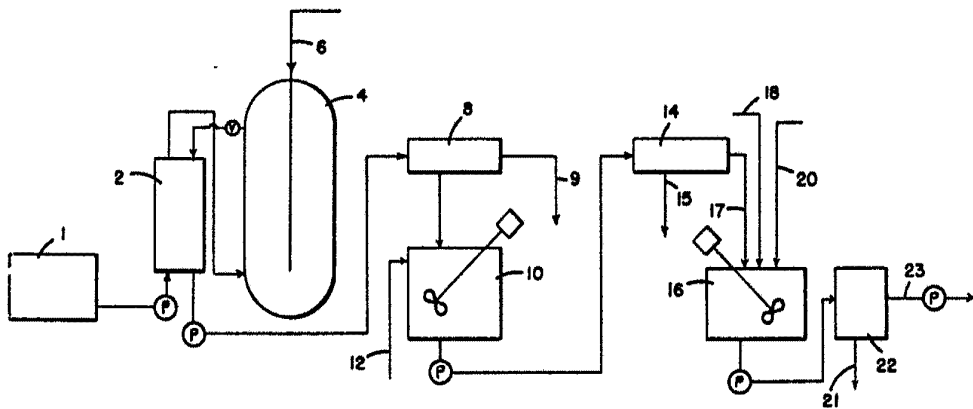
Fernando de Elizaburu
Por Poderes



14-12-74

ECV.

- 15 -



Fernando de Siqueira
Por Poder