

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81099

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.10.1970 (P. 143 809)

Pierwszeństwo: 08.10.1969 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 30.11.1972

Opis patentowy opublikowano: 10. 02. 1976

MKP C01c 3/20

Int. Cl.² C01C 3/20

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Hans Pflieger, Friedrich Bittner, Paul Meffert

Uprawniony z patentu: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt n./Menem Republika
Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania rodanku metalu alkalicznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rodanku metalu alkalicznego na drodze reakcji cyjanku metalu alkalicznego z siarką, w roztworze rodanku metalu alkalicznego, ewentualnie w obecności środka zwilżającego.

Znany jest z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2 372 119 sposób wytwarzania rodanku metalu alkalicznego w reakcji cyjanków metali alkalicznych z siarką w obecności siarczków, rozpuszczających siarkę, takich jak siarczki amonowy lub siarczki metalu alkalicznego. W sposobie tym stosowana ilość związków tworzących wielosiarczki jest przy tym mniejsza od stosowanej ilości soli cyjanku i powinna ona odpowiadać stosunkowi molarnemu $\text{Na}_2\text{S}:\text{NaSCN}$ — (produkt końcowy) wynoszącemu 1:140. Temperatura reakcji nie powinna przy tym przekraczać 100°C w celu uniknięcia przemiany siarki w siarkę plastyczną i jej zbrylania się. W opisanym sposobie stosuje się wyłącznie siarkę mieloną. Siarka mielona stanowi surowiec znacznie kłopotliwszy niż powszechnie używana siarka ciekła, gdyż wymaga zachowania szczególnej ostrożności w powodu samozapłonu, jednak główną wadą jej stosowania stanowi fakt konieczności użycia znacznych ilości rozpuszczalnika dla siarki, który z kolei należy oddzielić przy uzyskiwaniu rodanku.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 739 635 znany jest również sposób wytworzenia rodanku metalu alkalicznego, w którym zmieloną siarkę pod-

2

daje się reakcji z cyjankami metali alkalicznych w obecności rodanku metalu alkalicznego i środka zwilżającego w temperaturze 100°C — 110°C . W sposobie tym należy unikać temperatury powyżej 110°C , ponieważ siarka topnieje w takich warunkach, a to powoduje zmniejszenie szybkości reakcji. Wadą tego sposobu, do którego stosuje się również sproszkowaną i niewygodną w użyciu siarkę, jest długi czas reakcji, wynoszący około cztery godziny, co sprzyja powstawaniu produktów ubocznych. Tak na przykład wodne roztwory cyjanku sodowego, ulegają zmydleniu w temperaturze powyżej 50°C do mrówczanu sodowego co podano w Encyklopedii Kirk-Othmera, Encyklopedia of chemical technology, II edition, tom 6, str. 589. Konieczność ograniczenia zmydlenia cyjanku sodowego w możliwie dużym stopniu jest jednym z powodów określania w cytowanych opisach patentowych temperatury reakcji powyżej 110° jako niekorzystnej.

Również z japońskiego opisu patentowego znane jest wytwarzanie rodanku sodu na drodze reakcji cyjanku sodu ze sproszkowaną siarką rozpuszczoną w siarczku sodu w temperaturze poniżej punktu topnienia siarki. Także i w tym sposobie stosuje się wyłącznie siarkę sproszkowaną.

Znany sposób końcowej obróbki w celu usunięcia rozpuszczalnika polega na tym, że pozostały po zakończeniu etapu wstępnego reakcji siarczek alkaliczny utlenia się do siarczanu alkalicznego, po

czym uzyskany siarczan wytrąca się za pomocą węglanu barowego w postaci siarczanu barowego.

Postępowanie takie opisane jest w opisie patentowym ZSSR nr 142 301 oraz w artykule V. Masek, „Plyn”, 1967, 47, ne 10, str. 349—350. Obróbka ta zastosowana jest jednak do sposobów których etap następny jest inny niż sposób według wynalazku, a mianowicie polega na przeprowadzeniu kwasu cyjanurowodorowego z gazu koksowniczego w rodanek sodu za pomocą mieszanin soli zawierających Na_2S_x , przy czym mieszaniny te zawierają również tiosiarczany i siarczany.

Celem niniejszego wynalazku było znalezienie łatwego i prostego sposobu pozwalającego na stosowanie siarki w postaci ciekłej, co umożliwiłoby uniknięcie kłopotów technicznych związanych ze stosowaniem siarki proszkowej oraz zmniejszyłoby ilość stosowanego rozpuszczalnika, którego znaczne ilości używane w znanych metodach stanowią poważny problem technologiczny.

Sposób według wynalazku polega na tym, że cyjanek metalu alkalicznego poddaje się reakcji z siarką w obecności siarczku metalu alkalicznego jako rozpuszczalnika siarki, zwłaszcza w roztworze rodanku metalu alkalicznego i ewentualnie w obecności środka zwilżającego. Siarczek metalu alkalicznego stosuje się w stosunku molowym do wprowadzonej siarki 1:1000—1:2000. Cyjanek metalu alkalicznego i siarkę doprowadza się do temperatury powyżej temperatury topnienia siarki, mianowicie powyżej $112,8^\circ\text{C}$.

Rodanek metalu alkalicznego można wytworzyć sposobem według wynalazku z praktycznie ilościową wydajnością w temperaturze powyżej temperatury topnienia siarki ($112,8^\circ\text{C}$) i w czasie około 1—2 godzin.

Tak na przykład, roztwór rodanku metalu alkalicznego, siarczek metalu alkalicznego i środek zwilżający ogrzewa się do temperatury około 120°C i następnie dodaje w ciągu 1—2 godzin reagenty cyjanek metalu alkalicznego i siarkę w stosunku stechiometrycznym, stosując przy tym korzystnie niewielki nadmiar siarki. Po zakończeniu reakcji pozostający w niewielkiej ilości siarczek metalu alkalicznego można utlenić do siarczanu za pomocą nadtlenku wodoru o stężeniu do 35% wagowych w temperaturze do około 80°C , mieszając energicznie, i następnie wytrącić siarczany za pomocą węglanu barowego jako siarczan barowy, który odzienia się za pomocą odsączenia. Po zagęszczeniu przesącza otrzymuje się rodanek metalu alkalicznego o czystości odpowiadającej wymogom rynku.

Przy użyciu środka zwilżającego, wprowadza się go korzystnie razem z siarczkiem metalu alkalicznego.

W sposobie według wynalazku stosuje się niewiele małe ilości siarczku alkalicznego jako rozpuszczalnika siarki, dzięki temu, po zakończeniu reakcji nie ma potrzeby przerabiania dużych ilości rozpuszczalnika siarki, co występuje w znanych sposobach.

W sposobie według wynalazku cyjanek alkaliczny oraz siarkę wprowadza się jednocześnie i stopniowo do odbieralnika, a w znanych sposobach miesza

się roztwór NaCN z roztworem sproszkowanej siarki w Na_2S . Dzięki temu unika się zmydlania cyjanu oraz konieczności stosowania znacznych ilości Na_2S .

Istotną cechą sposobu według wynalazku jest fakt, że siarka występuje w środowisku reakcyjnym w formie ciekłej; można ją wprowadzać w tej postaci do środowiska reakcyjnego. Wystarczy wobec tego jedynie bardzo mała ilość rozpuszczalnika siarki, zaledwie taka, aby rozpuścić siarkę do reakcji z cyjankiem sodu.

Poza uniknięciem kłopotów związanych z transportem i składowaniem siarki proszkowej, sposób według wynalazku skraca czas reakcji co najmniej o połowę w stosunku do znanych sposobów. Zauważa się to z jednej strony przyspieszeniu reakcji dzięki podwyższeniu temperatury, a z drugiej strony temu, że stopiona ciekła siarka w bardzo rozdrobnionej postaci i z bardzo aktywną powierzchnią jest nadzwyczaj łatwo wchłaniana przez rozpuszczalnik siarki.

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. (wytwarzanie rodanku sodowego).

W 2 l kolbie, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz, chłodnicę zwrotną i zamykany wpust dla dodawania siarki, umieszcza się 100 ml wodnego roztworu NaSCN , zawierającego 69,2 g NaSCN i zadaje czterema kroplami odpornego na działanie alkaliów środka zwilżającego (na przykład typu Marlophen R, Chemische Werke Hüls) oraz 1 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, odpowiadający 325 mg Na_2S i ogrzewa do temperatury 120°C . Następnie dodaje się 392 g NaCN (8 moli) w postaci 40% wodnego roztworu oraz 258,5 g siarki (8 moli + 2 g nadmiaru) w ciągu jednej godziny, utrzymując temperaturę 120°C . Siarka powinna przez cały czas znajdować się w mieszaninie reakcyjnej w niewielkim nadmiarze. W roztworze, po zakończeniu reakcji znajduje się łącznie z wprowadzoną ilością rodanku sodowego 713 g NaSCN , co odpowiada wydajności 99,4%.

Następnie utlenia się siarczek sodowy za pomocą 3% nadtlenku wodoru w temperaturze 80°C , mieszając energicznie, aż mała próbka roztworu po zadaniu octanem ołowiu nie wykazuje zabarwienia. Zużywa się przy tym 100 ml 3% wagowych H_2O_2 .

W próbach porównawczych, stosując inne stężenia nadtlenku wodoru i inne temperatury utleniania, zużyto następujące ilości roztworu H_2O_2 :

Stężenie H_2O_2 % wagowe	Temperatura $^\circ\text{C}$	Zużycie ml
3	80	100
35	30	8,5
35	80	8,5

Po dodaniu 4,5 g węglanu barowego do utlenionego roztworu i ogrzewaniu przez jedną godzinę w temperaturze 80°C i następnie dodaniu 0,5 g

węglanu amonowego, siarczan wytrąca się ilościowo, po czym zostaje oddzielony za pomocą odsączenia.

Następnie zateża się roztwór pod zmniejszonym ciśnieniem do stężenia około 60% wagowych zawartości substancji stałej. Dwuwodny rodanek sodowy $\text{NaSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ krystalizuje w temperaturze poniżej 30°C . Po odwirowaniu otrzymuje się produkt o następującym składzie:

$\text{NaSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98,5%
siarczan	ślady
bar	poniżej 5 ppm

Przykład II. (Wytwarzanie rodanku sodowego).

W 2 l kolbie, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz, chłodnicę zwrotną i zamykany wpust do wprowadzania siarki, umieszcza się 100 ml roztworu NaSCN , zawierającego 62,3 g NaSCN oraz 1,5 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ odpowiadającego 487 mg Na_2S .

Roztwór ogrzewa się do temperatury 120°C . Następnie dodaje się 392 g NaCN (8 moli) w postaci 40% roztworu wodnego, oraz 258,5 g siarki (8 moli + 2 g nadmiaru) w ciągu dwóch godzin, utrzymując temperaturę 120°C . W mieszaninie reakcyjnej powinien stale znajdować się niewielki nadmiar siarki. Po zakończeniu reakcji w roztworze znajduje się łącznie z wprowadzoną ilością rodanku sodowego 708 g NaSCN , co odpowiada wydajności 99,5%.

Przykład III. (Wytwarzanie rodanku potasowego).

W naczyniu opisanym w przykładzie I umieszcza się 90 g KSCN w 100 ml wody i cztery krople środ-

ka zwilżającego (typ Marlophen R, Chemische Werke H&L), zadaje 325 mg Na_2S , ogrzewa do temperatury 120°C i dodaje w ciągu jednej godziny w temperaturze 120°C 521 g KCN (8 moli) w 750 ml wody oraz 258,5 g siarki (8 moli + 2 g nadmiaru). Otrzymuje się w ten sposób roztwór, zawierający 865 g rodanku potasowego, co odpowiada wydajności 99,7% w stosunku do użytego cyjanku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rodanku metalu alkalicznego przez reakcję cyjanku metalu alkalicznego z siarką w obecności siarczku metalu alkalicznego jako rozpuszczalnika siarki, zwłaszcza w roztworze rodanku metalu alkalicznego, ewentualnie w obecności środka zwilżającego, **znamienny tym**, że stosuje się siarczek metalu alkalicznego jako rozpuszczalnik siarki w stosunku molowym do wprowadzonej siarki 1:1000 — 1:2000 oraz doprowadza się cyjanek metalu alkalicznego i siarkę do temperatury powyżej temperatury topnienia siarki, mianowicie powyżej $112,8^\circ\text{C}$.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji siarczek metalu alkalicznego utlenia się nadtlenkiem wodoru o stężeniu do 35% wagowych w temperaturze do około 80°C .

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że wytworzony siarczan metalu alkalicznego wytrąca się za pomocą węglanu barowego w postaci siarczanu barowego, który oddziela się przez odsączenie.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że środek zwilżający wprowadza się razem z siarczkiem metalu alkalicznego.