

20 maja 1927 r.

2

URZĄD PATENTOWY



CO/c 3/10

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 5716.

Kl. 12 k 10

Deutsche Gold- und Silber - Scheideanstalt vormals Roessler
(Frankfurt n. M., Niemcy).

12/k, 3/10

Sposób wyrobu stężonych alkalicznych ługów cyjanowych.

Zgłoszono 22 grudnia 1925 r.

Udzielono 3 września 1926 r.

Pierwszeństwo: 23 grudnia 1924 r. dla zastrz. 1, 2 (Niemcy).

Wiadomo, że przy wprowadzeniu cyjanowodoru do roztworu siarczanów wapnia lub potasowców powstaje alkaliczny ług cyjanowy. Przy próbach uzyskania tym sposobem stężonego ługu cyjanku potasowców okazało się, że po pewnym czasie mieszania staje się bardzo gęsta, nie daje się mieszać i nie absorbuje wystarczająco cyjanowodoru wprowadzanego później.

Doświadczenia wykazały, że przyczyną tego zaburzenia jest powstawanie podwójnej soli gipsu i siarczanu sodowego, bo sól ta ma niezwykle wielką objętość. Jeżeli np. wprowadzi się cyjanowodoru do roztworu zawierającego takie ilości siarczanu sodowego i wapniowego, jakie są potrzebne do wy-

tworzenia 25%-go roztworu cyjanku sodowego, to proces odbywa się bez przeszkody aż do utworzenia się cyjanku sodowego o pewnym określonym stężeniu, lecz po przejściu tego stężenia krytycznego zaczyna się wytwarzać wspomniana podwójna sól.

Dalsze doświadczenia wykazały, że powstawanie tej szkodliwej podwójnej soli zależy nie tylko od stężenia siarczanu potasowców i cyjanku potasowego w roztworze, lecz także od zwyżki temperatury spowodowanej przez reakcję. Okazało się możliwem zapobieżenie powstawaniu podwójnej soli przez utrzymywanie pewnej obniżonej temperatury krytycznej, poniżej której sole te nie mogą powstawać. Naogół okazało się,

że można uniknąć powstawania podwójnych soli jeżeli reakcja odbywa się przy temperaturach poniżej 15°. Przy zachowaniu tego warunku można z łatwością otrzymać ługi zawierające np. 40 — 45% cyjanku sodowego. Do reakcji takiej można użyć mieszanin roztworów, które już od początku zawierają tyle siarczanu sodowego i wapniowego, ile potrzeba do wytworzenia ługu o pożądanym stężeniu. Niema jednak żadnej przeszkody do rozpoczynania pracy z mieszaniną roztworów, które zawierają tylko część substancyj potrzebnych do wytworzeniażądanego ługu, poczem zawartość tych substancyj uzupełnia się w czasie reakcji. Okazało się, że przy przeprowadzeniu reakcji tą drugą metodą dobrze jest przy końcu, lub po ukończeniu procesu absorbcji cyjanowodoru podwyższyć temperaturę, aby wydzielony cyjanek sodowy przeszedł znowu do roztworu.

Stwierdzono dalej, że można przeprowadzić reakcję także przy wyższej temperaturze (to znaczy powyżej krytycznej temperatury 15°C) o ile będą zachowane pewne warunki. Jeżeli np. produktem wyjściowym jest mieszanina roztworów, zawierających oprócz potrzebnej ilości wapna jeszcze np. 25 — 28% siarczanu sodowego, to można do niej wprowadzić tyle cyjanowodoru, żeby siarczan sodowy uległ całkowicie przemianie, tak że otrzymuje się roztwór cyjanku sodowego, zawierający tego składnika około 18 — 20%. Szkodliwe sole podwójne nie wydzielają się przy takim sposobie pracy, nawet gdy się przekroczy krytyczną temperaturę 15°C. Jeżeli natomiast produktem wyjściowym jest roztwór zawierający w 100 częściach wody więcej niż 28% siarczanu sodowego w obecności takiej ilości wapna, jaka jest potrzebna do otrzymania cyjanku sodowego w pożądanym stężeniu, to po pewnym czasie następuje takie stężenie cyjanku sodowego, że przy istniejącym jeszcze stężeniu siarczanu sodowego i przy temperaturze przewyższającej temperaturę

krytyczną np. 15°C następuje wydzielanie się szkodliwych soli podwójnych. Krytyczne stężenie cyjanku sodowego, powodujące strącanie podwójnych soli, jest zależne od stężenia w roztworze siarczanu sodowego. Jeżeli więc w roztworze znajduje się jeszcze dużo (stosunkowo) niezużytego siarczanu sodowego, to małe stężenie cyjanku sodowego (np. 15 — 18%) wystarcza do spowodowania wydzielania się podwójnych soli.

Na podstawie opisanych powyżej spostrzeżeń można postępować w ten sposób, że rozpoczyna się pracę z mieszaniną, która zawiera całą ilość wapna, lecz tylko 28 części siarczanu sodowego na 100 części wody. Do tej mieszaniny można wprowadzić cyjanowodór bez obawy, aby się wytwarzały podwójne sole, a produktem reakcji jest cyjanek sodowy i gips. Po całkowitem zużyciu siarczanu sodowego, względnie przemianieniu go na cyjanek sodowy, można dalej postępować w ten sposób, że dodaje się ostrożnie, bez przerwy, lub z przerwami małe ilości siarczanu sodowego. Trzeba się przytem starać, aby dalsze ilości cyjanku sodowego powstawały równocześnie w miarę dodawania siarczanu sodowego, albo żeby dodawać tylko tyle siarczanu sodowego, aby nie było obawy wydzielania się nierozpuszczalnych soli podwójnych.

Można jednak pracować także w ten sposób, że po zużyciu siarczanu sodowego, znajdującego się w roztworze na początku, dodaje się w dalszym ciągu cyjanowodoru, nie wprowadzając na razie do roztworu siarczanu sodowego. Wtedy cyjanowódór wytwarza z wapnem cyjanek wapniowy, a gdy powstała już pewna ilość tego ostatniego, wówczas wprowadza się dawkę siarczanu sodowego, który reaguje natychmiast z cyjankiem wapniowym, wskutek czego powstaje cyjanek sodowy i gips. Użyte ilości siarczanu sodowego powinny być przytem takie, aby cyjanek wapniowy był w nadmiarze wobec siarczanu sodowego, tak że w czasie

procesu niema nigdy wolnego siarczanu sodowego, któryby mógł spowodować powstawanie podwójnych soli. Po wprowadzeniu dawki siarczanu sodowego dodaje się znowu cyjanowodoru, aby wytworzyć cyjanek wapniowy, który przemienia się znowu na cyjanek sodowy przez wprowadzenie następnej dawki siarczanu sodowego. Przy końcu procesu przemienia się całkowicie pozostały jeszcze cyjanek wapniowy na cyjanek sodowy.

Tego rodzaju procesy umożliwiają otrzypywanie ługów o silnem stężeniu cyjanunku sodowego np. 40 — 45%, przyczem proces nie jest ograniczony do ściśle określonych granic temperatury i nie potrzeba się obawiać przeszkód, wymienionych na wstępie. Wapno potrzebne do przeprowadzenia procesu wprowadza się odrazu w takiej ilości, jaka jest potrzebna do uzyskania pożądanego stężenia cyjanunku sodowego, lecz można też dodawać wapno stopniowo przyczem należy uważać, aby wapno było zawsze w nadmiarze w stosunku do siarczanu.

Możliwość takiego procesu trudno było przewidzieć wobec znanego faktu, że cyjanek wapniowy rozkłada się bardzo łatwo, wskutek czego można się było obawiać znaczniejszych strat cyjanowodoru, mimo to zjawisko to nie zachodzi, bo widocznie silniej stężony cyjanek sodowy chroni cyjanek wapniowy przed rozkładem.

Poniżej podano przykład przeprowadzenia procesu w myśl wynalazku, przyczem użyto wody płóczkowej z procesu wcześniej przeprowadzanego.

Przykład. 220 l wody pochodzącej z poprzedniego procesu i zawierającej 11% NaCN , oraz 10% Na_2SO_4 , zmieszano z 100 kg wapna (zawierającego 73% $\text{Ca}(\text{OH})_2$) i 30 kg siarczanu sodowego. Do tego roztworu — mieszając — wprowadzono cyjanowodór. Po 20-tu minutach siarczan sodowy był już zużyty. Wtedy dodawano cyjanowodór w dalszym ciągu, nie dodając zaraz siarczanu sodowego. Po 15-tu minutach do-

dano 30 kg siarczanu sodowego celem przemiany powstałego w międzyczasie cyjanunku wapniowego, przyczem cyjanowodór doprowadzano w dalszym ciągu. Następnie dodaje się jeszcze 75 kg siarczanu sodu w dawkach po 25 kg mniej więcej co 20 minut, tak że całkowita ilość użytego siarczanu sodu wynosiła 135 kg. Temperatura wynosiła z początku 19°, potem wzrosła do 40°, a przy końcu procesu spadła na 37°. Po ukończeniu procesu oddzielono ciecz od gipsu, a cyjanek wapniowy znajdujący się jeszcze w cieczy przemienia się na cyjanek sodowy przez dodanie stosownej ilości siarczanu sodu. Wyprodukowany ług zawierał 36% cyjanunku sodu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu stężonych alkalicznych ługów cyjankowych przez wprowadzanie cyjanowodoru do wodnej mieszaniny siarczanów wapnia i potasowców, znamieny tem, że pracuje się w takich warunkach, w których unika się wydzielania się podwójnej soli siarczanu sodowego i siarczanu wapniowego np. w ten sposób, że pracuje się przy niskich temperaturach, albo w ten sposób, że unika się takich stężeń siarczanu sodowego, które powodują wydzielanie się podwójnych soli, albo w ten sposób, że stosuje się jednocześnie obydwie wymienione sposoby.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że przeprowadza się proces przy temperaturach nie przekraczających w znaczniejszym stopniu 15°, przyczem dobrze jest pod koniec przebiegu absorbcji, lub po jego ukończeniu, temperaturę podwyższyć, aby wydzielony cyjanek sodowy znowu przeprowadzić do roztworu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że proces rozpoczyna się z mieszaniną roztworów, zawierających tylko tyle siarczanu potasowców, żeby przy jego reakcji z cyjanowodorem nie mogły się wydzielić

podwójne sole, poczem dalsze dodatki siarczanu sodowego stosuje się w takich warunkach, że unika się tego stopnia stężenia alkalicznego siarczanu, który powoduje już wydzielanie się podwójnych soli.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamieny tem, że gdy nastąpiła już przemiana całej ilości użytego siarczanu potasowców, to dalsze ilości alkalicznego siarczanu stosuje się w takich dawkach, że wprowadzony siarczan zużywa się na wytworzenie cyjanku zanim zdoła wytworzyć z gipsem podwójną sól.

5. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamieny tem, że gdy nastąpiła już przemiana całej ilości użytego siarczanu, potasowców, to cyjanowodór doprowadza się w dalszym ciągu, aż wytworzy się pewna ilość cyjanku wapniowego, który przez dodanie siarczanu potasowców przemienia się na cyjanek potasowców, przyczem dodaje się siarczanu potasowców mniej, niż potrzeba

do przemiany całkowitej ilości cyjanku wapniowego.

6. Wykonanie sposobu według zastrz. 5, znamienne tem, że gdy nastąpiła już przemiana całej ilości użytego siarczanu potasowców, to doprowadza się w dalszym ciągu cyjanowodór, wprowadza się potrzebną jeszcze do procesu ilość siarczanu potasowców w kilku dawkach, dodawanych w takich odstępach czasu, że między poszczególnymi dawkami siarczanu sodowego wytwarza się w roztworze cyjanek wapniowy, który później przemienia się na cyjanek sodowy, przyczem reakcja ta przebiega w takich warunkach, że nigdy nie ma nadmiaru siarczanu sodowego.

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt
vormals Roessler,
Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.