



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47972

12/10, 3/20
Kl. 12-k, 10
Kl. internat. C 01 c

Spółdzielnia Pracy Chemików „Argon“ *)

Łódź, Polska

Sposób otrzymywania rodanku sodowego

Patent trwa od dnia 3 kwietnia 1963 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania rodanku sodowego, nadającego się do wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych.

Rodanek sodowy jest obecnie wytwarzany na drodze syntetycznej, przeważnie z dwusiarczku węgla lub cyjanków. Rodanek sodowy otrzymywany tymi znanymi sposobami jest drogi, gdyż jego wytwarzanie wymaga stosowania kosztownej aparatury.

Poza tym znane jest odsiarczanie gazów w przemyśle koksochemicznym metodą Thylox'a. W procesie tym otrzymuje się roztwory wodne, z których po zagęszczeniu wydziela się przez wykrystalizowanie część zawartego w steżonym roztworze tiosiarczanu, a pozostałość poddawana jest zniszczeniu ze względu na to,

że zawiera składniki, których obecność w ściekach stanowi truciznę biologiczną.

Przewodnią myślą wynalazku jest otrzymywanie rodanku sodowego o dużej czystości, wymaganej przy produkcji włókien poliakrylonitrylowych przez wykorzystanie roztworu otrzymywanego przy odsiarczaniu gazów koksochemicznych metodą Thylox'a.

Sposób według wynalazku polega na tym, że roztwór wodny otrzymywany przy odsiarczaniu gazów w przemyśle koksochemicznym zagęszcza się tak, aby po ochłodzeniu zagęszczonego roztworu ulegał on zestaleniu, po czym zestaloną masę rozdrabnia się i poddaje ługowaniu rozpuszczalnikami organicznymi, a po odsączeniu do przesączu dodaje się wody, oddestylowuje rozpuszczalnik i zagęszcza wodny roztwór do ciężaru właściwego 1,2 — 1,3. Tak otrzymywany roztwór wodny przesącza się przez warstwę węgla aktywnego, w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych, po czym przesącz zagęszcza się do ciężaru właściwego 1,41 — 1,43, zadaje rozpuszczalnikami organicznymi.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Leszek Grabowski, mgr inż. Barbara Knobloch, mgr inż. Władysław Michalski, mgr Leon Dworakowski.

nym w ilości takiej, aby zostały wytrącone zanieczyszczenia nieorganiczne. Po odstaniu i odsączeniu, do przesączu dodaje się wody, oddestylowuje rozpuszczalnik i wodę do ciężaru właściwego 1,36 — 1,38. Z tak zagęszczonego roztworu po jego chłodzeniu krystalizuje rodanek sodowy dwuwodny o zawartości zanieczyszczeń nie przekraczającej obowiązujących norm.

Jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się niższe alkohole alifatyczne, analogiczne ketony lub ich mieszaniny.

Przy procesie ługowania rozpuszczalnikami organicznymi rozdrobionej masy, należy przestrzegać, aby sumaryczna zawartość wody w rozpuszczalniku i w ługowanej masie była wystarczająca do tworzenia się w mieszaninie zarówno dwuwodnego tiosiarczanu sodowego, jak i dwuwodnego rodanku sodowego. Warunek ten powinien być przestrzegany, ponieważ dwuwodny rodanek sodowy jest łatworozpuszczalny w używanych do ługowania rozpuszczalnikach. Z drugiej strony nadmiar wody w mieszaninie powoduje częściowe rozpuszczanie się tiosiarczanu sodowego, co utrudnia dalszy proces technologiczny.

Jest rzeczą ważną zagęszczanie wodnego roztworu rodanku sodowego do ciężaru właściwego 1,41 — 1,43, albowiem dopiero w granicach tych stężeń dodawanie rozpuszczalnika organicznego powoduje wytrącanie się zanieczyszczeń nieorganicznych.

Należyte wytrącanie zanieczyszczeń nieorganicznych osiąga się przez dodawanie 1 litra rozpuszczalnika na 1 kg roztworu.

W razie zawartości soli amonowych w roztworze otrzymywanym po ługowaniu rozdrobionej masy rozpuszczalnikami organicznymi, dodaniu wody i odpędzeniu rozpuszczalnika, zateżenie roztworu przeprowadza się dwuokresowo, przy czym w pierwszym okresie zateża się roztwór przy wartości $\text{pH} = 8-9$, co powoduje ulatnianie się amoniaku, a w drugim okresie zateża przy $\text{pH} = 7,0-7,5$.

W celu wykorzystania rodanku sodowego zawartego w roztworze macierzystym pozostałym po krystalizacji rodanku sodowego, z tego roztworu macierzystego wytrąca się siarczki znanyymi metodami, a tak oczyszczony roztwór jest dodawany do przeróbki następnej szarży.

Ponieważ wyciąg w rozpuszczalniku organicznym zawiera rodanek sodowy w ilości znacznie mniejszej od ilości jaką zawiera roztwór nasycony, wyciąg ten może być powtórnie użyty do ługowania następnej szarży.

Zamiast wodnego roztworu otrzymywanego bezpośrednio przy odsiarczaniu gazów w przemyśle koksowniczym, stosuje się według wynalazku roztwór otrzymywany przez wstępne zagęszczenie roztworu wyjściowego i częściowe wydzielenie z niego tiosiarczanu, przy czym cały proces technologiczny nie ulega zmianie.

Przykład I. 10 kg mieszaniny soli zawierającej 30% wagowych rodanku sodowego, 55% tiosiarczanu sodu, 10% wody i 5% zanieczyszczeń, otrzymanej drogą zateżenia wodnego roztworu z odsiarczalni gazów koksowniczych, ługuje się po rozdrobnieniu 30 litrami metanolu i 1,1 litra wody w temperaturze około 20°C. Ilość dodanej wody wystarcza do utworzenia rodanku sodowego dwuwodnego i tiosiarczanu sodowego dwuwodnego. Po ługowaniu odsącza się pozostały osad, który przemywa się 10 l metanolu. Do połączonych przesączów dodaje się 4 l wody, a następnie oddestylowuje metanol, zagęszcza do ciężaru właściwego 1,25, po czym filtruje z węglem aktywnym w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych. Przesącz podgęszcza się do ciężaru właściwego 1,42, przy czym otrzymuje się go w ilości 4,3 kg, dodaje 4,3 litra metanolu, a po upływie 24 godzin odsącza zanieczyszczenia nieorganiczne. Do przesączu dodaje się 3 litry wody, oddestylowuje metanol i zagęszcza roztwór wodny do ciężaru właściwego 1,37, a po oziębieniu krystalizuje rodanek sodowy w temperaturze 10 — 15°C. Po odwirowaniu otrzymuje się 2 kg krystalicznego dwuwodnego rodanku sodowego, czystego nadającego się do stosowania przy produkcji włókien poliakrylonitrylowych. Zawartość zanieczyszczeń nie przekracza norm obowiązujących i wynosi maksymalnie 0,0002% żelaza, 0,01% chlorków, 0,05% siarczanów, 0,001% metali ciężkich (jak Pb), 0,0005% wapnia, 0,0005% baru, 0,0005% cynku, 0,002% innych składników siarkowych w przeliczeniu na siarkę.

Przykład II. Przerobiony roztwór zawiera 0,01% wagowych związków amonowych. Otrzymywany z niego według przykładu I wyciąg w rozpuszczalniku organicznym po oddestylowaniu rozpuszczalnika podgęszcza się do ciężaru właściwego 1,25 przy wartości $\text{pH} = 8,5$, a następnie przy $\text{pH} = 7$ do ciężaru właściwego 1,3. Dalszą przeróbkę również przeprowadza się jak w przykładzie I.

Rodanek sodowy otrzymywany sposobem według wynalazku zawiera zanieczyszczenia w ilościach nieprzekraczających obowiązujące normy, które wynoszą w procentach wagowych: 0,0002% żelaza, 0,01% chlorków, 0,05%

siarczanów, 0,001% metali ciężkich, 0,0005% wapnia, 0,0005% baru, 0,0005% cynku, innych składników siarkowych w przeliczeniu na siarkę 0,002%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania rodanku sodowego, znamienny tym, że roztwór wodny otrzymywany przy oczyszczaniu gazów w przemyśle koksochemicznym zagęszcza się, a skrzepniętą po oziębieniu masę rozdrabnia się i ługuje rozpuszczalnikiem organicznym w obecności wody w ilości wystarczającej do tworzenia się dwuwodnego rodanku sodowego i dwuwodnego tiosiarczanu sodowego, odsąca, do przesączu dodaje wody, oddestylowuje rozpuszczalnik, zagęszcza do ciężaru właściwego 1,2—1,3, sączy przez węgiel aktywny, zagęszcza do ciężaru właściwego 1,41—1,43, dodaje rozpuszczalnika organicznego a po odsączeniu wytrąconych zanieczyszczeń nieorganicznych dodaje wody, oddestylowuje rozpuszczalnik, podgęszcza do ciężaru właściwego 1,36—1,38 i po oziębieniu roztworu odwirowuje wydzielone kryształy dwuwodnego rodanku sodowego.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że zamiast wodnego roztworu otrzymywanego bezpośrednio przy odsiar-

czaniu gazów w przemyśle koksochemicznym, stosuje się roztwór otrzymywany z roztworu wyjściowego przez zagęszczenie częściowe i wydzielenie z niego tiosiarczanu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że w przypadku zawartości w przera-bianym roztworze związków amonowych, proces zagęszczania wodnego roztworu do ciężaru właściwego 1,2 — 1,3 przeprowadza się dwuokresowo, przy czym w pierwszym okresie zagęszcza się przy wartości $\text{pH} = 8,0 - 9,0$, a w drugim okresie przy $\text{pH} = 7,0 - 7,5$.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że do roztworu wodnego zagęszczonego do ciężaru właściwego 1,41 — 1,43 dodaje się rozpuszczalnika organicznego w stosunku 1 litr rozpuszczalnika na 1 kg roztworu.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się niższe alkohole alifatyczne, analogiczne ketony lub ich mieszaniny.

Spółdzielnia Pracy Chemików
„Argon“

Zastępca: mgr inż. Aleksander Samujłło
rzecznik patentowy