



Patent dodatkowy
do patentu nr 47 972

Zgłoszono: 13.IX.1963 (P 102 553)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.III.1966

Kl. 12 k, 3/20

MKP C 01 c 3/20

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Leszek Grąbowski, mgr inż. Władysław Michalski, mgr inż. Barbara Knoblich,
mgr Leon Dworakowski

Właściciel patentu: Spółdzielnia Pracy Chemików „Argon”, Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania rodanku sodowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania rodanku sodowego nadającego się do zastosowania przy wytwarzaniu włókien poliakrylonitrylowych.

W opisie patentu głównego nr 47972 podany jest sposób otrzymywania rodanku sodowego z wodnego roztworu otrzymywanego przy oczyszczaniu gazów w przemyśle koksochemicznym. Sposób ten polega na tym, że wodny roztwór, otrzymywany przy oczyszczaniu gazów koksochemicznych metodą Thylox'a, ewentualnie wstępnie podgęszczony i pozbawiony przez wykrystalizowanie tiosiarczanu, zagęszcza się aż do skrzepnięcia masy, ługuje skrzepniętą masę rozpuszczalnikiem organicznym w obecności wody wziętej w ilości wystarczającej do utworzenia się dwuwodnego rodanku sodowego i dwuwodnego tiosiarczanu sodowego, odsącza, dodaje do przesącza wody, oddestylowuje rozpuszczalnik, zagęszcza roztwór do ciężaru właściwego 1,2—1,3, przesącza przez węgiel aktywny, zagęszcza do ciężaru właściwego 1,41—1,43, dodaje rozpuszczalnika organicznego, a po odsączeniu wytrąconych zanieczyszczeń nieorganicznych dodaje wody, oddestylowuje rozpuszczalnik, roztwór podgęszcza do ciężaru właściwego 1,36—1,38 i odwirowuje wykrystalizowane kryształy dwuwodnego rodanku sodowego.

W przypadku zawartości w przerabianym roztworze związków amonowych, proces zagęszczania wodnego roztworu do ciężaru właściwego 1,2—1,3

2

według opisu patentowego nr 47972 przeprowadza się dwuokresowo, przy czym w pierwszym okresie zagęszcza się przy wartości pH = 8,0—9,0, a w drugim okresie przy pH = 7,0—7,5.

5 Przy stosowaniu opisanego sposobu zagęszcza się przerabiany roztwór aż do skrzepnięcia masy, przy czym jak wynika z dalszego postępowania, otrzymana skrzepnięta masa zawiera jeszcze część wody krystalizacyjnej w ilości nie wystarczającej do wytwarzania dwuwodnego rodanku sodowego i dwuwodnego tiosiarczanu sodowego i podczas ługowania rozpuszczalnikiem organicznym dodaje się do niego taką ilość wody, aby ogólna jej zawartość była wystarczająca do utworzenia się soli dwuwodnych. Przed traktowaniem skrzepniętej masy rozpuszczalnikiem organicznym masę tę należy rozdrobnić lub skruszyć, przy czym proces rozdrabniania masy jest kłopotliwy zwłaszcza ze względu na jej hygroskopijność.

10 Przewodnią myślą wynalazku jest wyeliminowanie procesu rozdrabniania skrzepniętej masy przez ługowanie rozpuszczalnikiem organicznym cieplej nieskrzepniętej masy zawierającej jeszcze wodę krystalizacyjną, oraz rozkład zanieczyszczeń rodanku sodowego w postaci tiosiarczanu i siarczków przy pomocy kwasu mineralnego.

20 Sposób według wynalazku polega na tym, że roztwór wodny otrzymywany przy oczyszczaniu gazów w przemyśle koksowniczym, po wstępnym zagęszczeniu i wydzieleniu większej części skry-

stalizowanego tiosiarczanu, zagęszcza się do zawartości wody wystarczającej do utworzenia dwuwodnego rodanku sodowego i pięciowodnego tiosiarczanu sodowego, a otrzymany w tych warunkach i ochłodzony roztwór o temperaturze 40—60°C łąguje się rozpuszczalnikiem organicznym, który rozpuszcza rodanek sodowy, a wytrąca nierozpuszczalne w nim tiosiarczan i siarczki, które odsąca się.

Większa zawartość wody podczas łągowania, niż według opisu patentowego nr 47972, powoduje przejście do przesączu małych ilości soli nieorganicznych, głównie tiosiarczanu sodowego, który zanieczyszcza rodanek.

W celu całkowitego usunięcia tiosiarczanu sodowego z tego przesączu, po dodaniu do niego wody, oddestylowuje się rozpuszczalnik organiczny. Pozostałość doprowadza się do ciężaru właściwego 1,2—1,3, sączy przez węgiel aktywny dodaje rozcieńczonego kwasu mineralnego, np. kwasu siarkowego, w ilości wystarczającej do rozkładu zawartego w wodnym roztworze tiosiarczanu oraz siarczków, przy czym wydziela się siarka elementarna. Wydzieloną siarkę odsąca się, przesącz ogrzewa do wrzenia, przy czym następuje odpędzenie dwutlenku siarki i siarkowodoru.

Następnie roztwór alkalizuje się, np. wodorotlenkiem sodowym, do wartości pH = 8,0—9,0, w celu wytrącenia pozostałych w roztworze śladów związków żelaza. Po odsączeniu zagęszcza się roztwór do ciężaru właściwego 1,41—1,43 dwuetapowo, w pierwszym etapie przy wartości pH = 8,0—9,0, a w drugim etapie przy pH = 7,0—7,5. Dalej postępuje się według sposobu podanego w opisie patentu nr 47972.

Przykład. Roztwór powstający przy oczyszczaniu gazów koksowniczych metodą Thylox'a zagęszcza się wstępnie, wydziela z niego wykrystalizowany tiosiarczan sodowy. Przesącz zagęszcza się dalej do momentu, kiedy pobrana próbka krzepnie w temperaturze 30—40°C. Tak zagęszczony roztwór zawiera jeszcze wodę w ilości wystarczającej w przybliżeniu do utworzenia dwuwodnego rodanku sodowego i pięciowodnego, pozostałego jeszcze w masie, tiosiarczanu sodowego.

Tak otrzymany roztwór zawiera około 30% wagowych wody, około 55% wagowych rodanku sodowego oraz około 15% wagowych tiosiarczanu sodowego wraz z innymi zanieczyszczeniami.

10 kg tak otrzymanego roztworu, o temperaturze 50°C łąguje się 30 l metanolu. Z mieszaniny tej strącają się tiosiarczan sodowy wraz z zanieczyszczeniami, które oddziela na sączku. Do przesączu dodaje się 15 l wody i oddestylowuje metanol, a roztwór wodny, o ciężarze właściwym 1,2—1,3 zakwasza się kwasem siarkowym do słabej reakcji na papierek Kongo, przy czym następuje wytrącenie tiosiarczanu sodowego i siarcz-

ków z wydzieleniem siarki elementarnej, dwutlenku siarki i siarkowodoru.

Po usunięciu produktów gazowych przez ogrzanie, roztwór sączy się przez węgiel aktywny, alkalizuje wodorotlenkiem sodowym do wartości pH = 9,0, oddziela wytrącone związki żelaza, a przesącz zagęszcza do ciężaru właściwego 1,42—1,43 dwuokresowo, w pierwszym okresie przy wartości pH = 8,0—9,0, a w drugim przy pH = 7,0—7,5, zakwaszając roztwór 10%-owym kwasem siarkowym. Z tak zagęszczonego roztworu wytrąca się za pomocą 10 l metanolu siarczan sodowy, który odsąca się, a z przesączu oddestylowuje metanol. Pozostałość rozpuszcza się w wodzie o temperaturze 60°C, wziętej w ilości takiej, aby ciężar właściwy roztworu w temperaturze 30°C wynosił 1,38.

Roztwór sączy się przez węgiel aktywny, ochładza do temperatury 10°C, przy czym z roztworu wydzielają się kryształy dwuwodnego rodanku sodowego w ilości 4 kg. Odwirowany dwuwodny rodanek sodowy przekrystalizowuje się z wody destylowanej, przy czym otrzymuje się 2 kg dwuwodnego rodanku sodowego, odpowiadającego normom obowiązującym w przemyśle włókien poliakrylonitrylowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania rodanku sodowego z roztworu wodnego otrzymywanego przy oczyszczaniu gazów w przemyśle koksowniczym, na drodze wstępnego zagęszczenia roztworu, wydzielenie z niego większej części tiosiarczanu, dalsze zagęszczenie przesączu, traktowanie zagęszczonego roztworu rozpuszczalnikiem organicznym, według patentu nr 47972, **znamienny tym**, że przesącz otrzymywana po wstępnym wydzieleniu większej części tiosiarczanu, zagęszcza się do zawartości wody wystarczającej w przybliżeniu do utworzenia dwuwodnego rodanku sodowego i pięciowodnego tiosiarczanu sodowego, a otrzymywany w tych warunkach i ochłodzony roztwór o temperaturze 40—60°C łąguje się rozpuszczalnikiem organicznym, sączy, a do przesączu dodaje wody i następnie oddestylowuje rozpuszczalnik, po czym za pomocą wody ciężar właściwy przesączu doprowadza się do 1,2—1,3 i roztwór sączy przez węgiel aktywny a następnie zakwasza rozcieńczonym kwasem mineralnym, odsąca wydzieloną siarkę, a przesącz ogrzewa do wrzenia, w celu odpędzenia dwutlenku siarki i siarkowodoru, po czym roztwór alkalizuje się do wartości pH = 8,0—9,0, odsąca wydzielone związki żelaza, a następnie zagęszcza do ciężaru właściwego 1,41—1,43 dwuetapowo, w pierwszym etapie przy wartości pH = 8,0—9,0, a w drugim etapie przy pH = 7,0—7,5, po czym postępuje się dalej według patentu nr 47972.