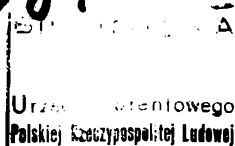


Opis wydany drukiem dnia 21 grudnia 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47703

Kl. 29 b, 3/65
Kl. internat. D 01 f

Courtaulds Limited

Londyn, Wielka Brytania

Sposób doprowadzenia do stanu nasycenia roztworów wodnych przesyconych względem siarczanu sodowego lub potasowego i zawierających odpowiedni tiocyjanian

Patent trwa od dnia 20 kwietnia 1961 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji roztworów tiocyjanianu sodowego lub potasowego, które stosuje się jako rozpuszczalnik przy polimeryzacji akrylonitrylu i przy wytwarzaniu z poliakrylonitrylu takich wyrobów jak nici, przędza, włókno cięte, taśmy i błony. Przez poliakrylonitryl rozumie się zarówno homopolimery akrylonitrylu, jak również kopolimery zawierające co najmniej 80% wagowo pozostałości akrylonitrylu. Takimi kopolimerami mogą być produkty kopolimeryzacji z akrylonitrylem takich monomerów jak styren, akrylan metylu, kwas itakonowy, kwas metyloaliliosulfonowy i jego sole, octan winylu i winylopirydyna.

W brytyjskim opisie patentowym nr 796294 opisano proces wytwarzania roztworu poliakrylonitrylu, obejmujący rozpuszczanie akrylonitrylu z innymi zdolnymi do kopolimeryzacji

związkami w stężonym wodnym lub wodno-alkoholowym roztworze nieorganicznego tiocyjanianu i polimeryzację monomeru lub monomerów w roztworze w obecności nieutleniającego katalizatora polimeryzacji tworzącego wolne rodniki.

Zastosowanie tych katalizatorów może jednak spowodować odbarwienie roztworu, które pozostawałoby na niciach wytworzonych z roztworu.

To odbarwienie można zmniejszyć przez prowadzenie polimeryzacji przy wartościach $\text{pH} = 3.5-8.0$, w szczególności o zakresie $3.5-5.5$ w obecności czynnika redukującego, obojętnego wobec katalizatora w warunkach polimeryzacji. Z czynników redukujących odpowiednimi są dwutlenek tiomocznika, formaldehydosulfoksy-lan sodowy, pirosiarczyn sodowy. Jednakże stosowanie tych redukujących zawierających siar-

kę środków, zwiększa stężenie jonów siarczanowych w roztworze. Gdy rozpuszczalnikiem w polimeryzacji jest roztwór tiocyjanianu sodowego lub potasowego i nici są przedzone w bardziej rozcieńczonym roztworze tej samej soli, w tym przypadku zazwyczaj stęży się roztwór kąpieli przedzalnicy i zawraca ją do obiegu jako rozpuszczalnik. Zawracanie do obiegu roztworu powoduje stały wzrost stężenia jonów siarczanowych, a normalna rozpuszczalność siarczanu w roztworze zostaje przekroczone i otrzymuje się roztwór przesycony. Przesycony roztwór ma dążność do osadzania kryształów podczas przedzenia i podczas zawracania rozpuszczalnika, co powoduje szereg trudności, jak blokowanie dysz przedzalnicy i filtrów.

Przedmiotem wynalazku jest sposób zmniejszania zawartości jonu siarczanowego w roztworze tiocyjanianu sodowego lub potasowego przesyconego siarczanem sodowym lub potasowym, polegający na przesączeniu roztworu przez warstwę siarczanu sodowego lub potasowego.

Sposób według wynalazku polega na przesączeniu przesyconego roztworu przez warstwę soli siarczanowej. W wyczerpanych roztworach tiocyjanianu pochodzących z polimeryzacji akrylonitrylu, ewentualnie przedzenia nici, siarczan w przesyconym roztworze często będzie mieć ten sam kation co i tiocyjanian a więc kation sodowy lub potasowy. Niezależnie od rodzaju kationu w roztworze sól siarczanowa przez którą przesącza się roztwór może być taka sama jak siarczan w roztworze.

Proces można prowadzić korzystnie z roztworem w podwyższonej temperaturze. Zwiększenie temperatury pociąga za sobą dwa przeciwstawne efekty, co należy wziąć pod uwagę przy wyborze temperatury operacyjnej. Wraz ze wzrostem temperatury szybkość wytrącania nieorganicznego siarczanu z roztworu zwiększa się, lecz stężenie siarczanu przy którym roztwór jest nasycony także wzrasta wskutek wzrostu rozpuszczalności. Dlatego pożądane jest wybrać temperaturę, która daje najlepszą szybkość wytrącania i zadowalające stężenie końcowe siarczanu. Jeżeli zamierza się stosować traktowany roztwór w niższej temperaturze niż temperatura regeneracji, co może doprowadzić do przesylenia roztworu wskutek ochłodzenia, korzystnie jest przed zastosowaniem roztwór rozcieńczyć.

Korzystnie jest przed regeneracją roztwór zatężyć przez odparowanie, a następnie rozcień-

czyć go po przesączeniu przez warstwę siarczanu. W wyniku zatężenia roztworu przed przesączeniem możliwe jest powstanie roztworu przesyconego, co jest koniecznym warunkiem zastosowania sposobu według wynalazku.

Po przejściu roztworu przez warstwę siarczanu, korzystnie przeprowadza się go przez strefę o przepływie laminarnym, w której unoszony stały siarczan osadza się. Resztę ciał stałych jeszcze unoszonych przez roztwór następnie usuwa się na przykład przez odsączenie lub odwirowanie.

Szybkość przepływu roztworu przez warstwę powinna być nie za wysoka, ponieważ przy większych szybkościach przepływu stały siarczan jest unoszony przez roztwór. Korzystna szybkość liniowa przepływu nie przewyższa 65 cm/godzinę w przypadku bezwodnego siarczanu sodowego, znanego w handlu pod nazwą „Kemsol”, który czyni zadość warunkowi, aby przynajmniej 50% cząstek przechodziło przez sito o 24—80 oczek na cm (według normy brytyjskiej). Siarczan sodowy Duisbergera również odpowiada temu warunkowi.

Ilość siarczanu stosowanego w warstwie zależy od objętościowej szybkości przepływu roztworu. Stwierdzono, że ażeby zmniejszyć zawartość siarczanu sodowego w przesyconym roztworze prawie do stężenia nasycenia, powinno się stosować co najmniej 0,9 kg Kemsolu przy szybkości przepływu 1 litr/godzinę. Ażeby zmniejszyć zawartość siarczanu do tego poziomu, konieczne jest przesączenie rozpuszczalnika przez warstwę więcej niż raz, w zależności od wyjściowego stężenia siarczanu.

Postać urządzenia odpowiedniego do ciągłego usuwania siarczanu sodowego z roztworu tiocyjanianu sodowego zawierającego siarczan na poziomie przesylenia, wyjaśnia rysunek przedstawiający pionowy przekrój urządzenia.

Naczynie 1 posiada dwie cylindryczne sekcje o różnej średnicy, mianowicie sekcję z warstwą siarczanu 2 i sekcję osadzania 3. Mieszadło ramowe 4 w rodzaju bramy osadzone na wale 5, odpowiada zasadniczo osłowemu przekrojowi poprzecznemu warstwy siarczanu. Wał 5 jest napędzany u góry za pomocą odpowiedniego silnika i osadzony jest w łożysku 6 umieszczonym w środku pokrywy 7 naczynia 1.

Sól siarczanową wprowadza się do naczynia przez otwór 8. Przesycony roztwór wprowadza się w sposób ciągły przez wlot 9 dna naczynia 1. Rozprzeczanie roztworu w warstwie siarczanu ułatwia tarczowy rozdzielacz 10 obracany przez wał 5. Osadzaniu siarczanu w otwo-

rze wlotowym 9 zapobiega się za pomocą płaskiego skrobaka 11 umieszczonego na końcu wału 5 i obracającego się z wałem.

Przegrody 12 wystają w naczyniu powyżej warstwy siarczanu i zmniejszają ruch wirowy cieczy, po przejściu przez warstwę.

Roztwór o zmniejszonej zawartości siarczanu przepływa z naczynia 1 przez szczeliny 13 umieszczone w ścianie naczynia. Szczeliny są otoczone przez pierścieniowy kanał przelewowy 14, z którego roztwór odprowadzany jest ciągle przez rurę odpływową 15.

Do usuwania warstwy siarczanu służy urządzenie zaopatrzone w rurę 16 odprowadzającą.

Przykład I. W typowym przykładzie zastosowania urządzenia, roztwór wodny zawierający 54% wagowo tiocyjanianu sodowego i 0,16% wagowo siarczanu sodowego przeprowadzono przez 3 tony „Kemsolu” w postaci półpłynnego roztworu w naczyniu 1, z szybkością w przybliżeniu 1360 litrów/godzinę (przedstawia to szybkość liniową około 40 cm/godzinę). Roztwór płynący z rury odpływowej 15 zawierał 0,13% wagowo siarczanu sodowego, przy czym stałego siarczanu przenosił około 0,03%, w stosunku do masy roztworu. Stały siarczan następnie usuwano przez odwirowanie.

Podobne doświadczenia prowadzono z wodnymi roztworami zawierającymi 54% wagowo tiocyjanianu sodowego i zwiększone stężenie siarczanu sodowego 0,24% i 0,40% wagowo. W każdym przypadku otrzymany roztwór zawierał 0,13% wagowo siarczanu sodowego.

Przykład II. W urządzeniu podobnym, lecz mniejszy od stosowanego w przykładzie I, umieszczono w naczyniu ładunek z 6,0 kg wyżej wspomnianego bezwodnego siarczanu sodowego Duisberger’a, technicznie czystego. Wodny roztwór zawierający 12% wagowo tiocyjanianu sodowego, wycofany jako wyczerpana kąpiel przedziałnicza odparowano do zawartości 53,6% tiocyjanianu sodowego i 0,179% siarczanu sodowego wagowo, co stanowi stan przesylenia siarczanem sodowym.

Roztwór przepuszczono w temperaturze 41°C, z szybkością przepływu 7,7 litrów/godzinę (od-

powiadającą przepływowi liniowemu 42 cm/godzinę) przez warstwę siarczanu, przy obrotach mieszadła obrotowego 35 obrotów/minutę. Przesączony roztwór, po osadzeniu się porwanego stałego siarczanu zawierał 0,113% wagowo siarczanu sodowego i 53,8% wagowo tiocyjanianu sodowego. Zawartość stałego siarczanu sodowego w postaci zawiesiny wynosiła 0,029% wagowych. Następnie roztwór rozcieńczono do stężenia 51% tiocyjanianu sodowego i stosowano jako rozpuszczalnik w polimeryzacji akrylonitrylu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób doprowadzenia do stanu nasycenia roztworów wodnych przesyconych względem siarczanu sodowego lub potasowego i zawierających odpowiedni tiocyjanian, stosowanych jako rozpuszczalniki przy polimeryzacji akrylonitrylu i wytwarzaniu włókien z poliakrylonitrylu, znamienny tym, że roztwór przesącza się przez warstwę takiego samego siarczanu o postaci stałej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że roztwór przesącza się w podwyższonej temperaturze przez warstwę siarczanu stałego.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że po przesączeniu przez warstwę siarczanu stałego, roztwór przeprowadza się przez strefę o przepływie laminarnym, w której osadza się porwany przez roztwór siarczan stały.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że materiał stały usuwa się z roztworu za pomocą filtrowania.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że przed przesączeniem przez warstwę siarczanu stałego, roztwór zateża się przez odparowanie a po przesączeniu przez warstwę siarczanu stałego roztwór rozcieńcza się.

Courtaulds Limited

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

