

Warszawa, dnia 20 grudnia 1951 r.

CO1 d 5/14



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34309

Kl. ~~12 i, 21~~

12 l 5/14

Maria Neyman

(Łódź, Polska)

i Andrzej Kazimierz Neyman

(Łódź, Polska)

Sposób otrzymywania pirosiarczynu sodu

Zgłoszono 5 sierpnia 1939 r.

Udzielono 26 października 1950 r.

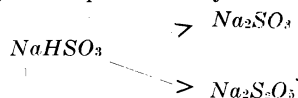
Dotychczasowe metody produkcji pirosiarczynu, siarczynu i kwaśnego siarczynu sodu posiadają zasadnicze braki i dlatego techniczny pirosiarczyn zawiera najwyżej 62% SO_2 , a siarczyn sodu — najwyżej 46 — 48% SO_2 . Sposób według wynalazku pozwala na wytwarzanie pirosiarczynu sodu o zawartości 65 — 66% SO_2 i siarczynu o zawartości 48,5 — 49% SO_2 w bezwodnym produkcie. Według dotychczasowych metod pirosiarczyn sodu wytwarza się z kwaśnego siarczynu sodu. Przy wyrobie kwaśnego siarczynu sodu, postępuje się w ten sposób, że do stężonego roztworu sody amoniakalnej wtłacza się pod ciśnieniem suchy SO_2 . Reakcja wiązania dwutlenku siarki jest wybitnie egzotermiczna i znaczne ilości SO_2 utleniają się przy tym na SO_3 , tak, że otrzymany produkt jest zanieczyszczony siarczanami, co ujemnie wpływa na jego wartość. Poza tym proces odbywa się pod ciśnieniem, co przy trudnościach uszczelnień powoduje nie tylko straty w SO_2 ,

ale czyni pracę wysoce niehigieniczną dla zatrudnionych. Pirosiarczyn sodowy wytwarzany jest przez odwadnianie kwaśnego siarczynu w próżni. Ma on zawartość najwyżej 62% SO_2 i jest zanieczyszczony siarczanem sodu.

We wszystkich metodach otrzymywania siarczynów sodowych kwaśnego siarczynu $NaHSO_3$, obojętnego Na_2SO_3 , i pirosiarczynu $Na_2S_2O_5$, produktami wyjściowymi są: soda amoniakalna, dwutlenek siarki oraz woda. Produkty wyjściowe nie powinny zawierać związków żelaza, które nawet w bardzo nieznacznych ilościach nadają gotowym produktom niepożądany żółtawy kolor. Poszczególne metody wytwarzania siarczynów mogą się zatem różnić stosowaniem odrębnych warunków przeprowadzania reakcji, jakimi np. są skład gazu, ciśnienie, temperatura, stężenie roztworu itd.

W klasycznych metodach wytwarzania omawianych siarczynów zachowana jest pewna ko-

lejność ich otrzymywania. Jako pierwszy produkt wytwarza się kwaśny siarczyn sodu ze stężonego roztworu sody amoniakalnej, działając nań SO_2 w rozmaitego rodzaju aparatach. Można go otrzymać w postaci roztworu o zawartości około 22% SO_2 , lub też pod postacią suchego, śnieżno białego produktu, zawierającego około 62% SO_2 . Produkt ten nie jest trwały i łatwo ulega rozkładowi. Drugim z kolei produktem jest obojętny siarczyn sodu, $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, otrzymywany drogą zobojętnienia roztworu $NaHSO_3$ na syconym roztworze sody. Oddzielone i wysuszone kryształy uwodnionego produktu zawierają od 24 — 25% SO_2 . Produkt odwodniony w odpowiednich suszarkach, otrzymywany jako biały proszek, zawiera od 46 — 48% SO_2 . Wreszcie drogą odwodnienia pod zmniejszonym ciśnieniem suchego kwaśnego siarczynu sodu uzyskiwany jest pirosiarczyn sodu, zgodnie z równaniem: $2NaHSO_3 - H_2O = Na_2S_2O_5$. Zatem kolejność otrzymywania produktów jest:



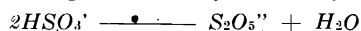
W nowszej metodzie w obrotowych bębnach działa się na sodę kalcynowaną, w obecności określonej ilości pary wodnej, stężonym SO_2 . W wyniku egzotermicznej reakcji otrzymywany jest bezpośrednio bezwodny kwaśny siarczyn sodu, jako produkt śnieżno biały o zawartości 60 - 62% SO_2 , zawierający znaczne ilości pirosiarczynu. Produkt ten często jest zanieczyszczony siarczanem sodu.

Według wynalazku kolejność uzyskiwania siarczynów jest w pewnym stopniu odwrócona. Pierwszym otrzymywanym produktem jest pirosiarczyn sodu, z którego w razie potrzeby może być drogą uwodnienia uzyskany bezwodny kwaśny siarczyn, zaś z ługu pokrystalicznego przy fabrykacji pirosiarczynu — obojętny siarczyn sodu.

W celu otrzymania pirosiarczynu sodu, do kadzi kwasoodpornych, zaopatrzonych w mieszadła, zawierających określone ilości wody, dodaje się stopniowo czystą sodę amoniakalną i jednocześnie doprowadza się przez 6 — 8 rur, dochodzących do dna kadzi, gaz z pieców pirytowych o składzie 7 — 8% SO_2 , 9 — 11% O_2 i 84 — 81% N_2 . Gaz ten poprzednio odpylony w wieżach płuczkowych musi być wysuszony przy pomocy 99% kwasu siarkowego.

Gaz powinien być suchy, w celu uzyskania w wyniku powolnej reakcji, trwającej około 7 godzin, roztworu o odpowiednim wysokim stężeniu. Dopływ gazu jest tak regulowany, aby pochłanianie SO_2 było możliwie całkowite. Odechodzące gazy, o zawartości poniżej 0,0005% SO_2 są odciągane, tak że aparatura pracuje pod próż-

nią. Gazy nie przedostają się na zewnątrz i nie zatrują powietrza. Ponieważ gazy z pieców pirytowych zawierają stosunkowo mało tlenu, natomiast dużo azotu, i powoli prowadzony proces nie powoduje zbytniego wzrostu temperatury, nie zachodzi więc utlenienie SO_2 na SO_3 i otrzymany produkt nie jest zanieczyszczony siarczanem. Dokładne zachowanie przytoczonych warunków pracy: stopniowe doprowadzenie roztworu w aparacie reakcyjnym do pożądanego stężenia i powolne prowadzenie reakcji — sprzyja głównie powstawaniu jonów w myśl równania:



oraz umożliwia uzyskanie produktu jednolitego, składającego się z kryształów o jednakowej wielkości, łatwych do odwirowania. Po 7 godzinach proces dochodzi do końca; koniec reakcji poznajemy po obfitym osadzie przytym roztwór powinien wykazywać 39 — 40° Bé. Wtedy otwiera się wylot spustowy i produkt wypuszcza się do koryta filtracyjnego również pracującego pod próżnią, z którego odciąga się większość ługu pokrystalicznego, a kryształki pirosiarczynu o zawartości 65 — 66% SO_2 w suchym produkcie prowadzi się na wirówkę o 800 obrotach na minutę, najlepiej poziomą o wyładowaniu ciągłym, po czym produkt zawierający jeszcze około 2,5% wody idzie albo na inżektorową, albo na rozpylniową suszarnię, gdzie zostaje ostatecznie wysuszony.

Do następnego procesu bierze się otrzymany ług pokrystaliczny o stężeniu 39 — 40° Bé, dodaje stopniowo sody amoniakalnej, dopuszcza gaz w takiej ilości, by został zaabsorbowany i postępuje dalej, jak w procesie pierwszym. Wydajność wynosi 97 — 98%. Istotnym warunkiem wytwarzania pirosiarczynu sodu sposobem według wynalazku jest stosowanie gazów zawierających jedynie 7 — 8% SO_2 o dużej zawartości azotu, który zapobiega utlenianiu SO_2 na SO_3 .

Produkcja siarczynu sodu odbywa się w myśl wynalazku w ten sposób, że do ługu pokrystalicznego po fabrykacji pirosiarczynu dodaje się stopniowo sody aż do zobojętnienia wobec fenoltaleiny, następnie roztwór rozcieńcza się do 23,5 — 24,5° Bé, spuszcza do kadzi reakcyjnej z mieszadłem i podgrzewa do temperatury 92°C, przy pomocy wężownicy łożwianej, po czym dodaje się stopniowo w ciągu 1,5 godziny sody amoniakalnej, do powstania obfitego osadu drobnych kryształów Na_2SO_3 , który należy odwirować i wysuszyć. Do przesączu zawierającego głównie rozpuszczoną sodę dodaje się powoli nadmiaru ługu pokrystalicznego po fabrykacji pirosiarczynu sodowego i dalej przerabia, jak wyżej opisano, na obojętny siarczan. Wydajność procesu wynosi 97 — 98%.

Przez przyłączenie 1 cząsteczki wody do dwóch cząsteczek pirosiarczynu sodowego otrzymuje się kwaśny siarczyn sodu o zawartości 62% SO_2 , według reakcji $Na_2S_2O_5 + H_2O = 2NaHSO_3$

Według wynalazku dodaje się wody w ilości niedostatecznej do przeprowadzenia całkowitej przemiany; otrzymuje się więc mieszaninę $Na_2S_2O_5$ i $NaHSO_3$, bardziej trwałą niż czysty $NaHSO_3$.

Urządzenie do wytwarzania w myśl wynalazku pirosiarczynu i siarczynu sodu normalnego i kwaśnego, składa się z szeregu naczyń szczelnych, kwasoodpornych z mieszadłami; naczynia te połączone są z jednym wspólnym dopływem do gazu SO_2 i wyciągami do gazów niezaabsorbowanych; zaopatrzone są we włazy do dopełniania sody i przewody do dopuszczania ługu pokrywającego, wyloty spustowe, koryta filtracyjne i urządzenia wirowe pionowe lub poziome z wyładowaniem ciągłym i urządzeniem do suszenia systemu inżektorowego lub rozpyleniowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania pirosiarczynu sodu, znamienny tym, że do zawierającego wodę szczelnego naczynia reakcyjnego z mieszadłem doprowadza się stopniowo sodę kalcynowaną oraz szeregiem rur, dochodzących do

dną naczynia, wysuszony gaz o składzie 7 — 8% SO_2 , 9. — 11% O_2 i 84 — 81% N_2 , stale mieszając, utrzymując naczynie pod próżnią i regulując dopływ gazu tak, żeby się prawie cały zaabsorbował, do czasu wytworzenia się krystalicznego osadu, po czym wypuszcza się zawartość naczynia reakcyjnego do urządzenia filtracyjnego z którego odsączony osad przeprowadza się do wirówki, a następnie do suszarni w celu otrzymania bezwodnego pirosiarczynu sodu, a ług pokrywający zawraca się do naczynia reakcyjnego, lub przerabia na obojętny siarczan sodu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w kadzi reakcyjnej z mieszadłem ług pokrywający z fabrykacji pirosiarczynu sodowego, o stężeniu 39 — 40° Bé, zobojętnia się sodą amoniakalną, wobec fenoloftaleiny, rozcieńcza do 23,5 — 24,5° Bé, następnie ogrzewa do temperatury 92°C i dodaje stopniowo sody amoniakalnej, do czasu wykrystalizowania obojętnego siarczynu sodu, który sączy się przez płótno filtracyjne, odwirowuje i suszy.

Maria Neyman
Andrzej Kazimierz Neyman
Zastępca: Stefan Grzeszczak
advokat