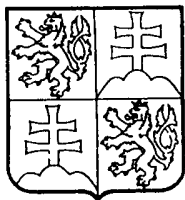


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00530-91.E

(13) A3

5(51) C 07 C 329/00,
A 01 N 47/06

(22) 28.02.91

(32) 28.02.90

(31) 90/486127

(33) US

(40) 15.10.91

(71) Union Oil Company of California, dba UNOCAL, Los Angeles, California, US

(72) Wong Charles F., Yorba Linda, California, US
Kelly Brian J., Corona, California, US
Green James A., Chino, California, US
Young Donald C., Fullerton, California, US

(54) Tuhý thiouhličitan a způsob jeho výroby

(57) Stabilizované tuhé thiouhličitan se připravují způsobem, při kterém se ze stabilizovaných roztoků thiouhličitanových solí, obsahujících stabilizační množství sulfidu, polysulfidu a/nebo zásady, odpařuje voda.

530-91

PRIL	PRO VYNA A 08157	URAD	28. 11. 91	DOŠLO	009426	Č.
------	---------------------	------	------------	-------	--------	----

Tuhý thiouhličitan a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Vynález se týká výroby solí kyseliny thiouhličitě, zejména na způsobu výroby thiouhličitanových solí v tuhé formě.

Dosavadní stav techniky

Mezi rostlinné parazity, výrazněji ovlivňující hospodářské výsledky při pěstování rostlin, patří hlísty, ~~což jsou~~ (Nematoda) ~~škrkavky~~, zahrnující přes 10 000 druhů, z nichž nejméně 150 nepříznivě ovlivňuje růst rostlin. Rostlinné parazitické hlísty jsou známy již asi od roku 1750. Většina z nich způsobuje ztráty na úrodě požíráním kořínků rostlin a vyskytuje se převážně v horních několika centimetrech půdy převážně na koříncích rostlin nebo v jejich bezprostřední blízkosti. Hlísty způsobují ožíráním kořínků tvorbu cecidií a zbytnění poškozených částí kořínků, přičemž větší zamoření rostlinného porostu těmito parazity se projevuje v zakrnělém růstu rostlin, v bledém olistění, vadnutí listů a v mimořádných případech dochází dokonce k uhynutí rostlin.

Prakticky všechny druhy zemědělských plodin i okrasných rostlin mohou být napadány parazitickými hlísty. Důležitými druhy škodlivých hlístů jsou kořenové hlísty, které napadají kořenové baly a jejichž hostiteli jsou rajčata, vojtěška, bavlna, obilí, brambory, citrusy a jiné druhy zemědělských plodin, dále zlaté hlístice bramborové, řepné cystové hlístice a citrusové hlísty. Tyto a některé další druhy hlístů jsou popsány v článku "Přehled půdních škůdců", zveřejněném v Agricultural and Food Chemistry, sv.3, str. 202 až 205 z roku 1955. V tomto článku jsou popsány také další komplikace, vznikající při zamoření určité oblasti hlísty, zejména snížená odolnost rostlin proti napadení bakteriemi a patogenními půdními houbami.

S výjimkou malého množství půdy, kterou je možno sterilizovat, zatím nebyla nalezena možnost likvidace těchto škodli-

vých hlístů. Populace parazitů však může být udržována na úrovni, která umožňuje ekonomickou hospodářskou činnost, desinfekcí půdy kouřem, střídáním zemědělských plodin se zařazováním těch odrůd a druhů, které nejsou hostiteli parazitů, a také v menším rozsahu šlechtěním rostlin, které jsou odolnější proti zamoření. V mnoha případech je možno dosáhnout omezení výskytu hlístů kombinací těchto technik, přičemž však většina těchto omezovacích programů je poměrně nákladná.

Dalším problémem zemědělství je napadání rostlin patogenními mikroorganismy, zejména houbami. Tyto patogeny jsou dosud nejčastěji ničeny desinfekcí půdy kouřem, prováděnou před pěstováním plodin, používáním širokého spektra biocidů a podobných látek, z nichž většina však není považována za bezpečné z hlediska ochrany životního prostředí. Za přijatelné je považováno jen úzké spektrum fungicidů, avšak tyto látky jsou drahé a časem ztrácejí svoji účinnost na další generace hub, které mají genetickou adaptibilitu.

Prvním ze známých půdních fumigantů byl sirouhlík, který byl používán v Evropě v letech kolem roku 1870 pro omezování výskytu hlístů na cukrovce. Tato látka je však pro praktické využití nevýhodná, protože musí být nasazována ve velkém množství, aby se vyrovnaly ztráty způsobené její prchavostí. Tento materiál je také silně hořlavý a k jeho vznícení může dojít dokonce již statickou elektřinou, vznikající například při rozprašování materiálu nebo při jeho vysypávání ze sudů. Navíc sirouhlík má velmi nepříjemný zápach a jeho výpary jsou toxické pro člověka. Sirouhlík prodáváný jako plyný desinfekční prostředek se zpravidla míchá s inertní směsí, omezující hořlavost, například s chloridem uhličitým, popřípadě s jinou látkou pro plynou nebo kouřovou desinfekci. Tyto připravené směsi zpravidla neobsahují sirouhlík ve větším hmotnostním množství než 20%.

Bylo zjištěno, že sirouhlík má kromě svého dezinfekčního účinku na půdu podobnou účinnost pro plynou desinfekci zemědělských plodin jako insekticidy a může být použit také jako

prostředek na hubení hlodavců nebo pro ničení některých druhů plevelů.

Bylo již vyvinuto mnoho látek majících nematocidní vlastnosti, to znamená schopnost likvidovat hlísty, a obsahujících jako aktivní složky například polyaminy, jak je patrné z US-PS 2 979 434, heterocyklické sloučeniny, uvedené v US-PS 2 086 907, a různé halogenované sloučeniny. Mezi použitelné nematocidy, obsahující halogeny, patří 1,2-dibrometan, metylbromid, 3-brompropin, 1,2-dichlorpropan, ethylendichlorid a podobně, které jsou však všechny fytotoxické, takže jejich použití pro přípravu půdy před osetím je vyloučeno.

Jednou ze sloučenin, které zaznamenaly výraznější obchodní úspěch, je 1,2-dibrom-3-chlorpropan /DBCP/, který může být využit pro likvidaci hlístů v půdě, na které se pěstují víceleté rostliny. Avšak nasazení této látky bylo omezeno zjištěním nepříznivých účinků na reprodukční systém pracovníků, kteří jsou vystaveni působení této chemické látky, přičemž se má za to, že tato látka má také karcinogenní účinky. Nepoužitelnost DBCP bylo vážnou překážkou pro pěstitele víceletých rostlin, například vinné révy, peckovin a ořešáků, protože u těchto rostlin se nejvýrazněji projevuje kumulativní růst populací hlístů, přičemž většina náhradních půdních desinfekčních prostředků je pro tyto rostliny velmi toxická. Řešení spojená s použitím DBCP jako plyných půdních desinfekčních prostředků jsou popsána v US-PS 2 937 936 a 3 049 472.

Další třídu materiálů, používaných pro omezování výskytu hlístů, tvoří některé thiouhličitany. US-PS 2 676 129 popisuje výrobu alifatických disubstituovaných thiouhličitanů, majících následující skladbu:



kde R_1 a R_2 jsou alkylové radikály, mající od tří do devíti atomů uhlíku. Tyto sloučeniny jsou rozpuštěny v acetonu a přidány do půd zamořených hlísty, kde působí likvidačním účinkem na tyto škůdce.

Další sloučeniny jsou popsány v US-PS 2 836 532 a 2 836 533, kde se jedná o trithiouhličitan sodný a draselný, z nichž trithiouhličitan draselný patří k alkalickým kovům a amonným solím tetrathioperoxiuhličitanové kyseliny. Obě tyto sloučeniny jsou podle obsahu těchto patentových spisů účinné pro omezování výskytu hlístů.

Tyto materiály také uvádějí, že ne všechny deriváty si-rouhlíku jsou účinné jako jedovaté látky pro hlísty. US-PS 2 826 532 navíc zdůrazňuje, že trithiouhličitan sodný má překvapivě lepší účinky než trithiouhličitan draselný ve funkci nematocidu.

Jiným vážným problémem zemědělství je nízká využitelnost dusíku pro růst rostlin, protože bylo zjištěno, že zemědělské plodiny využívají jen 30 až 70% dusíku z celkového množství hnojiva, které bylo vpraveno do půdy. Největší ztráty dusíku jsou způsobeny tím, že dusičnanové a dusitanové ionty jsou mimořádně pohyblivé v půdním prostředí a tím se snadno ztrácejí povrchovým splachováním a také prosakováním z oblasti, kde se nacházejí kořínky rostlin, do hlubších vrstev půdy. Další ztráty těchto iontů jsou způsobovány denitrifikací, což je redukce elementárních oxidů dusíku nebo plyných oxidů dusíku v půdě s omezeným zkypřením. Kromě značných ekonomických ztrát představují tyto dusíkové sloučeniny značné znečišťovatele životního prostředí, zejména jsou-li splachovány do povrchových nebo spodních vod.

Ačkoliv je část dusíku vpravována do půdy ve formě dusičnanů, například dusičnanu amonného, který je součástí hnojiv, většina dusíkatých hnojiv obsahuje čpavek a čpavkové sloučeniny jiného druhu než jsou dusičnanové nebo močovinové materiály. Dusičnan amonný je pevně vázán různými fyzikálními a chemickými procesy v půdě a tím dochází k jeho podstatně menším ztrátám. Vázaný dusičnan amonný je však bohužel také velmi málo využitelný pro růst rostlin.

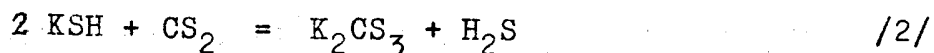
Nitrifikační proces vede k přeměně čpavkových iontů na ni-

trátové ionty. Mikrobiální druhy, známé jako nitrosomony, oxidují čpavek na dusičnany, přičemž nitrobaktery oxidují dusitan na dusičnany. Tyto pohyblivější ionty jsou snadno zachycovány kořánky rostlin a jsou také snadno rostlinami asimilovány. Z tohoto hlediska je nitrifikační proces žádoucí, avšak dosud se nepodařilo zajistit možnost kontroly rychlosti této přeměny. Inhibice nitrifikace by vedla k vytvoření dusíku, který je rostlinami využitelný v delším časovém intervalu, a tím ke zlepšené absorpci dusíku rostlinami.

Jako inhibitory nitrifikace byla navržena celá řada látek včetně drahých organických materiálů, například 2-chloro-6-/trichlormethyl/-pyridin, 2-amino-4-chloro-6-methylpyrimidin, sulfathiazol, alkanolsulfatiazoly a podobně. V článku J.M. Bremmera a G.L.Bundyho v časopisu Soil Biology and Biochemistry, sv.6, str.161 až 165 z roku 1974 je popsána účinnost různých prchavých sloučenin organické síry, zejména metylmerkaptanu, dimetylsulfidu, dimetyldisulfidu, sirouhlíku a sirovodíku. O sirouhlíku je při volbě jeho velmi malého množství v této práci uvedeno, že má znatelný zpomalovací účinek na nitrifikaci čpavku v půdě inkubované v uzavřeném systému. Sirouhlík byl testován na poli a výsledky jsou popsány v článku J.Ashworta a kolektivu v časopisu Chemistry and Industry z 6.9.1975 na str.749 a 750, přičemž z výsledků testů plyne, že sirouhlík má účinky na zpomalování nitrifikace. V US-PS 4 078 912 je použití trithiouhličitanů sodných, draselných a amonných a xantogenátů buď samostatně nebo v hnojivových směsích označeno za opatření pro zpomalení nitrifikace; proces je popisován jako uvolňování sirouhlíku ze směsi.

Chemie thiouhličitých kyselin a jejich solí byla studována do větších podrobností, jak je patrné z prací O'Donoghua a Kahana v publikaci Journal of Chemical Society, sv.89/II/, str. 1812 až 1818 z roku 1906, Yeomana v Journal of Chemical Society, sv.119, str. 38-54 z roku 1921, Millse a Robinsona v Journal of Chemical Society, sv.128/II/, str. 2326 až 2332 a Stoneho a kol. v US-PS 2 893 835.

Podle O'Donoghua a Kahana bylo připraveno 1826 derivátů kyseliny thiouhličitě podle Berzelia, který nechal zreagovat vodné roztoky hydrosirníků se sirouhlíkem a vytvořily se nestabilní roztoky, ze kterých byly získány nestabilní krystalické soli podle následující reakce:



Byly připraveny také další thiouhličitany, které jsou popsány v práci O'Donoghua a Kahana. Tento článek popisuje na str. 1818 přípravu thiouhličitanu amonného reakcí kapalného čpavku se studenou alkoholickou kyselinou thiouhličitou kapalným roztoku thiouhličitanu vápenatého do koncentrované kyseliny hydrochlorovodíkové pro přípravu volné kyseliny thiouhličitě H_2CS_3 . Použitý thiouhličitan vápenatý byl popisován autory jako dvojná sůl, obsahující vápenaté kationty v kombinaci jak s hydroxidovými, tak i thiouhličitanovými anionty. Kromě volné thiouhličitě kyseliny byly podle O'Donoghua a Kahana připraveny také další směsi, například sodné, hořečnaté, zinkové a olovnaté soli. Avšak společným znakem všech takto připravovaných látek byla jejich relativní nestabilita, která se projevovala rozkladem směsí a uvolňováním sirouhlíku a sirovodíku a/nebo kovového sirníku, což probíhalo v časovém intervalu několika minut.

V práci Yeomana je popisováno další studium thiouhličitanů, nazývaných v této práci triithiouhličitanů a také je zde popsána příprava a vlastnosti perthiouhličitanů nebo tetrathiouhličitanů a derivátů tetrathiouhličitě kyseliny H_2CS_4 . Yeoman popisuje také způsob výroby amonných solí, solí alkalických kovů a solí kovů alkalických zemin. Yeoman připravil například triithiouhličitan amonný saturací alkoholového čpavkového roztoku sirovodíkem a následným přidáním sirouhlíku pro vysrážení výsledné soli. Perthiouhličitan amonný byl připraven podobným způsobem s rozdílem v tom, že po reakci čpavku se sirovodíkem byla přidána elementární síra pro vytvoření disulfidu $\text{NH}_4/2\text{S}_2$, přičemž přidáním sirouhlíku se dosáhlo vysrážení konečného produktu.

Yeoman ve své práci uvádí, že roztok triothiouhličitanu amonného a perthiouiuhličitanu je velmi nestabilní v důsledku jednak rozkladu pro vytvoření thiokyanatanu jako produktu a jednak rozkladu zpět na čpavek, sirouhlík a sirovodík.

V tomto článku je uvedeno důležité vysvětlení stability thiouiuhličitanů, které bylo objasněno pomocí příkladů s triothiouiuhličitanem sodným a perthiouiuhličitanem. Roztok triothiouiuhličitanu sodného ve vodě je považován za stabilní jen v případě, že je zamezeno přístupu kyslíku a oxidu uhličitého; přítomnost kyslíku způsobuje rozklad, při kterém vzniká sirouhlík a thiosíran, zatímco oxid uhličitý rozkládá roztok za vzniku uhličitanu a sirouhlíku. Podobně je roztok perthiouiuhličitanu sodného považován za stabilní po určitou dobu jen za nepřítomnosti kyslíku, přičemž přítomnost vzduchu způsobuje rozklad na thiosíran a sirouhlík, přičemž přítomnost oxidu uhličitého způsobuje rozklad směsi na uhličitan, elementární síru, sirouhlík a sirovodík. Thiouiuhličitany hořečnaté se podle Yeomana chovají podobně.

Yeoman se také pokusil připravit soli kyseliny thiouiuhličité a popsal jejich stabilitu u čtyř kovů alkalických zemin. Yeomen nebyl schopen připravit čistý tri- nebo tetrathiouiuhličitan vápenatý, avšak pozoroval, že dvojná sůl triothiouiuhličitanu sodného nebo vápenatého, kterou se mu podařilo připravit, byla stabilnější než sůl thiouiuhličitanu sodného nebo hořečnatého, pravděpodobně proto, že byla méně hygroskopická. Barnatou sůl kyseliny thiouiuhličité a tetrathiouiuhličité není možno izolovat, ačkoliv se Yeoman domnívá, že řešení tohoto problému existuje. Tuhý triothiouiuhličitan barnatý rovněž není možno izolovat, i když se uvádí, že se chová podobně jako triothiouiuhličitan sodný, rozpuštěný ve vodě. Příprava vodných roztoků tri- a tetrathiouiuhličitanu hořčíku a stroncia se údajně uskutečnila, ale thiouiuhličitan hořečnatý se izolovat nepodařilo.

Zmíněný článek Millse a Robinsona popisuje přípravu thiouiuhličitanu amonného vyluhováním pentasulfidu amonného síro-

uhlíkem. Pentasulfid amonný byl získán suspendováním síry ve vodném čpavku a následným nasycováním sirovodíkem. Krystalické zbytky z této reakce byly perthioughličitanem amonným. Autoři připravili "lepší" výsledný perthioughličitan amonný, avšak extrakcí pentasirníku amonného sirouhlíkem v Soxhletově přístroji.

Stone spolu se svým kolektivem popisuje několik metod přípravy tuhého čpavku, hydroxidu alkalického kovu a solí kovů alkalických zemin z tri- a tetraperoxythioughličitanů, které později společně nazývá jednoduše tetrathioughličitany. Jeden z těchto postupů zahrnuje rozpouštění aktivního kovu, například sodíku, v bezvodém ethanolu pro přípravu ethoxidu, který zase reaguje se sirovodíkem a sirouhlíkem na trithioughličitan sodný. Tito autoři však také uvádějí, že trithioughličitany mají tendenci k rozpouštění v ethanolu a je-li třeba získat tuhý materiál z roztoku, je třeba působit na reakční směs tak zvaným přemísťovacím činidlem, například etherem, přičemž v tomto případě se thioughličitany často oddělí nikoli však jako tuhé částice, ale ve formě obtížně krystalizujících olejů, které se zdají být nasyceny vodnými roztoky trithioughličitanových solí. V důsledku toho není tento postup vhodný pro využití v obchodním měřítku. Podobné problémy se objevily ve spojení s tetrathioughličitanovými solemi, které byly připraveny postupem podobným způsobu přípravy trithioughličitanů.

Tyto problémy byly údajně vyřešeny zpracovací reakcí v prostředí, které je složeno z větší části z látek nerozpouštějících reakční složky a z menší části z kapaliny, která je mísitelná s nerozpouštějícími látkami a která je rozpouštědlem v určité míře pro anorganické sirníky. Výhodnou nerozpouštějící látkou byly uhlovodíkové materiály s nízkým bodem varu, například hexan, cyklohexan a benzen. Rozpouštědlem byl s výhodou ethanol, isopropanol nebo dioxan.

Základní fyzikální a chemické vlastnosti těchto materiá-

lů a velký počet způsobů jejich výroby jsou shrnuty a poměrně podrobně objasněny na str. 154 až 177 publikace "Topics in Sulphur Chemistry, sv. 2, A.Senning, Editor, George Thieme Publishers, Stuttgart, 1977, v článku G.Gattowa a W.Behrendta "Carbon Sulphides and their Inorganic and Complex Chemistry".

Podstata vynálezu

Nedostatky tohoto dosavadního stavu jsou odstraněny způsobem výroby thiouhličitanů ve formě tuhých solí kyseliny thiouhličité, přičemž vynález také řeší stabilizované thiouhličitan-y; podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že stabilizované vodné roztoky thiouhličitanových solí se přeměňují na tuhé thiouhličitan-y odpařováním až do vysušení. Takové stabilizované roztoky jsou popsány v našich předchozích US-PA 07/262 961, 07/262 962, 07/415 874 a 07/440 024, u nichž jsou pro stabilizaci thiouhličitanových roztoků použity sulfidy, polysulfidy a/nebo zásady.

Voda se odpařuje z vodného roztoku soli požadované trithiouhličitanové kyseliny nebo z kyseliny tetrathiouhličité, obsahující stabilizační množství sulfidu, polysulfidu a/nebo zásady. Zejména je použito stabilizujícího množství sulfidu, popřípadě polysulfidu. V nejvýhodnějším provedení se použije stabilizačního množství zásady se sulfidem nebo polysulfidem. Odpařování může být prováděno varem roztoku ve vakuu nebo odpařováním při normálním tlaku a při teplotách pod bodem varu. Nejprve se produkují vlhké tuhé částice, které se potom suší při zvýšených teplotách pro vytvoření požadovaného v podstatě vysušeného tuhého materiálu. Ve zvláště výhodném provedení tohoto způsobu podle vynálezu se dvě operace kombinují do poloplynulého procesu.

Požadavek na použití tuhých thiouhličitanových solí vychází z toho, že tyto soli se snáze dopravují a lépe se s nimi manipuluje, přičemž uvolňování CS_2 z těchto solí v tuhém stavu se snáze ovládá různými metodami, například povlékáním solí ne-

bo mícháním s adjuvanty. Na rozdíl od vodných roztoků thio-uhličitanových solí, které jsou v podstatě používány po rozmíchání roztoku ve vodě k postřikování nebo zavlažování, jsou thiouhličitanové soli v tuhé formě využívány výhodně v zemědělství, kde se nepoužívá zavlažování. V tomto případě se z rozprášeného tuhého thiouhličitanu uvolňuje CS_2 po kontaktu s vodou, například se srážkovou vodou.

Základní přednosti způsobu podle vynálezu vyplývají ze srovnání s dosud známými metodami výroby tuhých thiouhličitanových solí, který vyžadují použití organických rozpouštědel, jejichž odstraňování je spojeno s ohrožením životního prostředí. Způsob podle vynálezu naproti tomu nevyžaduje použití organických rozpouštědel a neohrožuje životní prostředí. Další výhodou způsobu je skutečnost, že "stabilizované" tuhé thio-uhličitany, získávané tímto postupem, jsou stabilnější než tuhé látky získávané předchozími metodami a jsou proto lépe využitelné jako desinfekční látky pro plynou desinfekci a jako polotovary pro výrobu dalších směsí, obsahujících thiouhličitany, popřípadě pro přípravu "stabilizovaných" thiouhličitanových roztoků, popisovaných například v US-PA 07/262 961 a 07/262 962, rozpouštěním ve vodě.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude blíže objasněn pomocí výkresu, na kterém je zobrazeno schema technologického postupu, zobrazující v nárysu systém k provádění způsobu podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Ačkoliv jsou vodné roztoky thiouhličitanů využitelné v různých aplikacích, například při omezování výskytu hlístů a jiných rostlinných patogenů, nacházejících se v půdě nebo ve vodě, má použití těchto thiouhličitanových roztoků určité nevýhody. Protože vodné roztoky thiouhličitanů se rozkládají působením vzduchu, zvýšené teploty nebo nízké hodnoty pH okolního prostředí, musí být před použitím uchovávány v těsně uzavřených nádobách. Tyto roztoky mají navíc poměrně krátký poločas

rozpadu po aplikaci do půdy.

Bylo by proto žádoucí dodávat thiouhličitaný ve formě, ve které se nimi snáze manipuluje než je tomu u vodných roztoků. Zjistili jsme, že je třeba vyřešit způsob výroby tuhých thiouhličitanů, který nevyžaduje nasazení organických rozpouštědel a kterým je možno vyrábět "stabilizované" thiouhličitaný, které jsou stabilnější než tuhé thiouhličitaný, známé ze současného stavu techniky a popsané například v pracích Millse, Robinsona a Stoneho. Tyto "stabilizované" tuhé thiouhličitaný jsou navíc vhodnější pro různé druhy jejich použití včetně jejich použití pro desinfekci půdy nebo prostorů k likvidaci rostlinných škůdců a hmyzu a také živočišných škůdců, kteří požírají a/nebo znehodnocují uskladněné potraviny a jiné zboží a materiály. "Stabilizované" tuhé thiouhličitaný, popisované v tomto popisu, jsou vhodnější než tuhé thiouhličitaný, známé z publikované literatury, které jsou polotovarem pro výrobu jiných materiálů, například stabilizovaných tuhých thiouhličitanových směsí, popsanych Pillingem a Youngem v US-PA 07/290 992, jejichž základní znaky jsou uvedeny v tomto popisu.

Stabilizované vodné roztoky thiouhličitanů, ze kterých mohou být získávány stabilizované tuhé látky, zahrnují vodné roztoky thiouhličitanů, rozpustné v roztoku a mající obecný vzorec A_aCS_b , kde A je mono nebo divalentní kation, b je 3 až 4, a je 2, jestliže A je monovalentní kation, a a je 1, jestliže A je divalentní kation, a zásadu a/nebo sulfid a/nebo polysulfid obecného vzorce M_nS_x , kde M je vybráno z mono- a divalentních kationtů, a jejich kombinace, přičemž x je nejméně 1, n je 2, když M je jednomocný kation, a n je 1, když M je dvojmocný kation. Vodné roztoky mohou obsahovat směsi trithiouhličitanů a tetrathiouhličitanů, majících stejné nebo různé kationty, a také směsi sulfidů a polysulfidů se stejnými nebo různými kationty. Díky své dostupnosti a poměrně nízké ceně jsou vhodnými thiouhličitaný thiouhličitaný amonné, thiouhličitaný alkalických zemin a thiouhličitaný kovů alkalických zemin a jejich kombinace, přičemž nejvýhodnějšími jsou thiouhličitaný alkalických zemin a thiouhličitaný kovů alkalických zemin.

"Stabilizované tuhé" thiouhličitany jsou "nestechiometrické", protože obsahují přebytek zásady a/nebo sulfidu a protože jsou stabilnější při působení vody, vzduchu a/nebo zvýšené teploty než tuhé látky, připravené z vodného nebo bezvodého prostředí, a než "stechiometrické" thiouhličitanové směsi, to znamená směsi obsahující jen takové množství uhlíku, síry a kationtů, které odpovídá empirickému vzorci pro příslušné tri-thiouhličitany nebo tetrathiouhličitany, a neobsahující zaznamatelná množství zásady a/nebo sulfidu. Stabilizované tuhé thiouhličitany jsou stabilní na vzduchu při teplotách kolem 24°C a při relativní vlhkosti vzduchu 50% po dobu alespoň 30 minut, obecně ale nejméně 1 hodinu, s výhodou nejméně 2 hodiny a nejvýhodněji nejméně 6 hodin, přičemž stabilita se vyjadřuje časovým intervalem, potřebným pro uvolnění 50% thiouhličitanevého ekvivalentu CS_2 , obsaženého v původní tuhé látce. U těchto stabilizovaných thiouhličitanů byla zaznamenána snížená tendence k pohlcování vody z atmosféry, k rozpouštění a oxidování než tomu bylo u nestabilizovaných tuhých látek, neobsahujících přebytek zásady a/nebo sulfidu. Snížená absorpce vlhkosti se projevuje ve vyšší kritické vlhkosti pro stabilizované tuhé látky, která je obecně kolem 35%, výhodně alespoň 50% a nejvýhodněji nejméně 90%. Kritická relativní vlhkost je relativní vlhkost okolního vzduchu, pod kterou tuhé látky nepohlcují vodu ze svého okolí.

Stabilita tuhých látek na vzduchu při vybrané relativní vlhkosti a teplotě může být snadno určena tříděním částic tuhých látek na sítu s velikostí ok 30 mesh a ponecháním vytríděných částic ležet ve zvolených podmínkách, dokud nedojde ke změně na charakteristickou bílou barvu, popřípadě po určitý časový interval nebo po dobu, dokud nedojde k úniku určitého množství CS_2 do okolní atmosféry. Ztráta CS_2 může být zjišťována zachycováním plynné fáze z prostoru kolem vzorku a analýzou plynu na obsah sirouhlíku. Podobně může být zjišťováno množství ekvivalentu CS_2 , zbylého ve vzorcích po proběhnutí popsaného testu stability, rozpouštěním zbývajících částí tuhých látek ve vodě, zvýšením kyselosti na hodnotu pH 4 nebo menší

pro rozložení thiouhličitanu a zachycením zbytku CS_2 , uvolněného v toluenové fázi, pokrývající vodnou fázi, ve které je rozpuštěn thiouhličitan. Uvolněný CS_2 je zachycován v toluenové fázi a jeho koncentrace může být zjištěna analýzou toluenové fáze na obsah CS_2 v plynném chromatografu.

Stabilizované tuhé látky mohou být určeny svým složením, to znamená množstvím ekvivalentní zásady a/nebo sulfidu a/nebo polysulfidu ve stechiometrickém složení thiouhličitanu. Velikost přebytku zásady a/nebo polysulfidu odpovídá nejméně 0,01, zpravidla nejméně 0,02, výhodně nejméně 0,04 a nejvýhodněji nejméně 0,08 ekvivalentního množství zásady, sulfidu nebo polysulfidu na ekvivalentní množství sirouhlíku v tuhém thiouhličitanu.

Stabilizované tuhé thiouhličitaný mají kromě již uvedených výhod další výhodu v tom, že po rozpuštění ve vodě tvoří stabilizované roztoky thiouhličitanů, které jsou popsány například v US-PA 07/262 961 a 07/262 962. Jak je popsáno v těchto materiálech, obsahujících základní řešení problému, dále řešeného vynálezem, stabilizované vodné roztoky thiouhličitanů, obsahujících v přebytku zásadu, sulfid a/nebo polysulfid, jsou mnohem odolnější proti rozkladu thiouhličitanu a jsou proto lépe využitelné jako desinfekční prostředky pro plynnou desinfekci, jako polotovary pro další výrobu a mají také další široké uplatnění.

Výsledné stabilizované tuhé thiouhličitaný mohou být používány přímo nebo mohou být rozpuštěny ve vodě nebo v jiných rozpouštědlech a využívány v zemědělství nebo i průmyslu, kde mohou najít své uplatnění nebo kde jsou vyžadovány. Tyto pevné látky nebo roztoky připravené z pevných látek tak mohou být využívány jako prostředky pro plynnou desinfekci uzavřených prostorů, skladovaného obilí nebo jiných materiálů podléhajících zkáze nebo jako prostředky pro desinfekci půdy pro omezení výskytu rostlinných škůdců a nosičů parazitů, například hlístů, hmyzu, hub, bakterií, virů a podobně, přičemž mohou být aplikovány na list, na povrch půdy nebo na jiné oblasti pro ničení všech druhů škůdců. Tyto pevné látky mohou být vpravovány do

půdy nebo do směsí hnojiv pro zpomalení nitrifikace čpavkových hnojiv, jak je to popsáno v US-PA 07/128 146, pro rozpouštění parafinických a/nebo živičných usazenin a pro snížení bodu tuhnutí uhlovodíků a ropy, jak je to popsáno v US-PA 07/222 801, přičemž mohou být využívány také pro výrobu mazadel pro mimořádné tlaky, jak je to popsáno v US-PA 07/253 139 a 07/260 912.

Při způsobu podle vynálezu se stabilizovaný vodný roztok thiouhličitanové soli přemění na tuhou thiouhličitanovou sůl postupem, zahrnujícím odstraňování vody ze stabilizovaného vodného roztoku triouhličitanové soli. Protože roztok thiouhličitanové soli se rozkládá, je-li vystaven působení výrazně zvýšených teplot, není možno odpařovat roztok thiouhličitanové soli až k získání vysušeného produktu při zvýšené teplotě. Navíc je obtížné a obecně nemožné odpařit stechiometrický thiouhličitanový roztok do úplného vysušení, protože by se CS_2 uvolňoval a výsledným produktem by byl spíše formou oleje než pevné látky. V důsledku toho je nutno stabilizovat roztok použitím sulfidů, polysulfidů nebo zásad, jak bude popsáno podrobněji v další části popisu.

Pod pojmem "stabilizovaný", který je používán ve vztahu k vodnému roztoku, je třeba rozumět dvě základní stránky základního významu tohoto pojmu: chemickou stabilitu a fyzikální stabilitu. Protože efektivnost směsi je závislá alespoň z větší části na schopnosti uvolňování sirouhlíku v průběhu rozkladu, je možno chemickou stabilitu vyjádřit na základě tohoto hlediska; chemická stabilita tak může být například kvantifikována chemickým rozkladem směsi a měřením množství sirouhlíku, které se uvolňuje. V alternativním provedení může být množství využitelného sirouhlíku zjišťováno spektrofotometrickým určováním přítomnosti thiokarbonylové vazby $>\text{C}=\text{S}/$ ve vzorcích směsi. Absorbance vlnových délek, odpovídajících vlnovým délkám, při kterých obvykle dochází k absorpci energie thiokarbonylem, může být využita pro kvantitativní analýzu.

Fyzikální stabilita je příznakem chemické stability, avšak má také samostatný význam. Tento pojem je důležitý pro určení

povahy produktů, vznikajících v průběhu rozkladu směsi, zejména čpavku, pokud je přítomen, sirovodíku a sirouhlíku, které všechny mají vysoký tlak par. Je zřejmé, že změna fyzikální formy směsi z roztoku s nízkým tlakem par na směs složek, u nichž se u každé složky vyskytuje vysoký tlak par, bude klást značné nároky na skladovací nádoby. Tlak par nad směsí podle vynálezu je tedy možné využívat jako indikátor fyzikální stability; požadovanou vlastností směsi podle vynálezu je udržování nízkého tlaku par. Jiným ukazatelem fyzikální nestability je tvorba nežádoucích nerozpustných sraženin, které nejčastěji jsou tvořeny sírou, nebo nemísitelných kapalných fází, například sirouhlíku. Obecnějším znakem fyzikální stability je potom výskyt pouze jediné fáze ve směsi.

Určení stability roztoku vychází ze zjištění jak fyzikální stability, tak také chemické stability v určitém časovém intervalu, ve kterém je stabilita nutná. Roztoky určitého složení nevytvářejí sraženiny a neuvolňují výpary v takovém množství, aby se zvyšoval tlak par v průběhu průměrné skladovací doby, a jsou proto výhodnější než látky jiného složení, které mají větší chemickou stabilitu, avšak u kterých se projevují nežádoucí fyzikální změny v průběhu skladování.

Využitelné thiouhličitanové směsi obsahují bez konkrétnějšího omezení soli kyseliny trithiouhličité a tetrathiouhličité, jejichž složení je vyjádřeno empirickými vzorci, odpovídajícími těmto solím, například $MCS_{3.7}$, kde M je dvoumocný kationtový ion, přičemž směsi mohou obsahovat kromě thiouhličitanů další složky, například stabilizovaný tetrathiouhličitan amonný, který obsahuje sírník amonný $NH_4/2CS_4 \cdot NH_4/2S$. Tato směs je obecně rozpustná ve vodě a může být připravována, skladována a používána ve formě vodného roztoku. Roztoky jsou stabilní po celou dobu prodlouženého skladování v uzavřených nádobách, produkují nízký tlak par a nejsou hořlavé.

Stabilita jak koncentrovaných, tak i zředěných thiouhličitanových roztoků může být výrazně zvýšena, s ohledem na uvolňování CS_2 a fyzikální stabilitu, přidáním zásady, sulfidu

a/nebo polysulfidu. Zvýšení stability je zvláště zřejmé v koncentrovanějších roztocích, to znamená v roztocích majících ekvivalentní CS_2 koncentrace v přebytku 1 % hmotnostního. Vodné roztoky, které mohou být stabilizovány přidáním zásady, sulfidu a/nebo polysulfidu, zahrnují roztoky tri- a tetrathiouhlíčanů amonných, alkalických a kovů alkalických zemin a jejich kombinace, přičemž mohou být získány velmi stabilní roztoky tetrathiouhlíčanů alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Podstatného zvýšení stability je možno dosáhnout i v koncentrovanějších roztocích. To znamená, že podstatného zvýšení stability je možno dosáhnout ve směsích, majících ekvivalentní koncentraci CS_2 vyšší o 1% hmotnostní nebo dokonce až o více než 5% hmotnostních, přičemž zvýšení může dosáhnout až hranice rozpustnosti thiouhlíčitanu v roztoku. Koncentrovanější roztoky mají zejména koncentraci thiouhlíčitanu odpovídající 1 až 20% hmotnostním ekvivalentu sirouhlíku. Stabilita a bezpečnost koncentrátů, obsahujících nejméně 10% hmotnostních ekvivalentu CS_2 , může být tímto postupem výrazně zvýšena.

Zvýšení stability je možno dosáhnout doplněním roztoku organickou nebo anorganickou bází, která je zejména rozpustná v roztoku a která má zejména dobrou rozpustnost ve vodě. Použité báze zahrnují anorganické báze, rozpustné ve vodě, a nejvýhodněji alkalické kovy a hydroxid amonný, popřípadě kombinaci těchto látek. V alternativním provedení je možno dosáhnout podobného zvýšení stability přidáním sulfidů a/nebo polysulfidů do roztoku, které jsou zejména rozpustné v roztoku a které mají s výhodou dobrou rozpustnost ve vodě. Příkladnými sulfidy jsou sulfidy amonné a sulfidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin a polysulfidy mají obecný vzorec M_nS_x , kde M je amonium, alkálie nebo kov alkalických zemin, x je alespoň 1, zejména je větší než 1 v případě použití polysulfidů a zpravidla je v rozsahu od 1 do 5, nejvýhodněji nejméně 1 až 5, a n je 1, jestliže je M je kovem alkalických zemin. Je možno použít také kombinace různých sulfidů a/nebo polysulfidů. Kombinace sulfidů amonných, alkalických sulfidů a sulfidů kovů al-

kalických zemin a/nebo polysulfidů může být také využívána pro stabilizaci thiouhličitanových směsí, přičemž dalšího zvýšení stability je možno dosáhnout použitím kombinací popsaných bází, sulfidů a/nebo polysulfidů. Nejvýhodnější stabilizované thiouhličitanové roztoky obsahují zásadu přidanou k nejméně jednomu popsanému sulfidu nebo polysulfidu.

Každé množství přidané zásady nebo sulfidu nebo jejich kombinace zvyšuje stabilitu roztoku. Využitelné směsi tedy obsahují vodné roztoky thiouhličitanů, obsahující přidané zásady, sulfidy a/nebo polysulfidy. Obecně činí množství přidané zásady, sulfidu nebo polysulfidu do 0,01, zejména 0,02 a nejvýhodněji 0,04 a především 0,08 ekvivalentů zásady, sulfidu nebo polysulfidu na ekvivalent sirouhlíku v roztoku. Koncentrované vodné roztoky tetrathiouhličitanů, mající tlak par CS_2 odpovídající koncentracím CS_2 v rovnovážné plynné fázi pod asi 1% při teplotě 24°C , to znamená pod hranici výbušnosti sirouhlíku, mohou být dosaženy při koncentraci zásady kolem 0,02 ekvivalentu zásady na ekvivalent sirouhlíku. Poněkud větší koncentrace zásady, to znamená nejméně asi 0,08 ekvivalentů zásady na ekvivalent sirouhlíku, je vhodná pro přípravu vodných roztoků tri-thiouhličitanů, majících parciální tlak CS_2 odpovídající nejvýše 1% objemovému sirouhlíku v rovnovážné plynné fázi při teplotě 24°C . Zatímco podstatného zlepšení stability roztoku a snížení parciálního tlaku CS_2 je možno dosáhnout použitím sulfidů a/nebo polysulfidů bez přidávání zásady, je koncentrace sulfidů a/nebo polysulfidů, požadovaná pro dosažení potřebného snížení parciálního tlaku CS_2 a v důsledku toho pro zvýšení stability, poněkud vyšší než koncentrace zásady, potřebná pro podobné zvýšení stability. Proto je pro dosažení parciálního tlaku CS_2 , odpovídajícího koncentraci CS_2 v rovnovážné plynné fázi nad roztokem nižší než 1% objemové při 24°C , výhodné použití koncentrací sulfidu a/nebo polysulfidu kolem 0,04 ekvivalentu sulfidu a/nebo polysulfidu na ekvivalent sirouhlíku. Stejně jako v případě, kdy byla přidávána zásada je i v tomto případě možno dosáhnout větší stability roztoku a nižšího tlaku CS_2 použitím ještě větších koncentrací sulfidů a/nebo po-

polysulfidů, popřípadě využitím kombinací zásad se sulfidy a/nebo polysulfidy. Koncentrace sulfidů, polysulfidů nebo jejich kombinace má odpovídat nejméně kolem 0,02, zejména nejméně 0,04 a nejvýhodněji nejméně 0,08 ekvivalentního množství sulfidu a/nebo polysulfidu na ekvivalentní množství sirouhlíku. Je-li však použito kombinace zásady a sulfidu, má se příslušné koncentrace každé složky snížit asi na polovinu, aby se dosáhlo porovnatelného stupně zlepšení stability a snížení parciálního tlaku CS_2 . Jinými slovy, stupeň zvýšení stability, dosažený použitím 0,02 ekvivalentu zásady na ekvivalent sirouhlíku, může být dosažen použitím přibližně 0,01 ekvivalentu zásady v kombinaci s asi 0,01 ekvivalentu sulfidu nebo polysulfidu. Pojem "ekvivalent" se v tomto případě používá v jeho konvenčním smyslu. Jeden mol sirouhlíku tak tvoří 2 ekvivalenty a stejné platí pro sulfid a polysulfid a pro báze kovů alkalických zemin a jiné báze, které jsou využitelné a u kterých je kation dvojmocný. Avšak jeden mol amonných zásad a zásad alkalických kovů, jejich kation je jednomocný, představuje pouze 1 ekvivalent; proto jsou na molární bázi, na rozdíl od ekvivalentní báze, 2 moly hydroxidu alkalického kovu, například hydroxidu sodného, odpovídají 1 molu sirouhlíku.

Množství zásady sulfidu a/nebo polysulfidu má být postačující pro snížení parciálního tlaku sirouhlíku o požadovanou hodnotu, přičemž přidané množství přísad, potřebné pro dosažení požadovaného účinku, může být snadno určeno přidáváním různých známých množství zásad, sulfidu a/nebo polysulfidu k thiouhličitranovému roztoku při udržování prostoru nad roztokem, upraveného pro shromažďování par, na teplotě 24°C po postačující časový interval, například po dobu 24 hodin, a analýzou plyné fáze plynovým chromatografem pro určení obsahu sirouhlíku. Nižší koncentrace přísad se projevují poněkud vyšší rovnovážnou koncentrací CS_2 a také vyšším parciálním tlakem CS_2 , přičemž vyšší koncentrace přísad se projevují v nižším parciálním tlaku CS_2 .

Nejvýhodnějšími směsemi jsou ty směsi, u kterých byl parciální tlak sirouhlíku snížen na úroveň odpovídající asi jednomu objemovému procentu nebo méně sirouhlíku v rovnovážné plynné fázi při teplotě 24°C . Většího bezpečnostního faktoru s ohledem na parciální tlak CS_2 , toxicitu, manipulační obtížnost a podobně je možno dosáhnout omezení parciálního tlaku CS_2 na ještě nižší hodnotu. Nejvýhodnějšími thiouhličitanovými roztoky jsou takové, ve kterých je parciální tlak sirouhlíku odpovídající méně než 0,5 a nejvýhodněji méně než 0,2 objemového procenta sirouhlíku v rovnovážné plynné fázi nad roztokem při teplotě 24°C .

Směsi obsahující zásadu a mající zvýšenou stabilitu mohou být snadno získány přidáním požadovaného množství zásady do roztoku soli thiouhličitanu. Zásada může být přidávána před, v průběhu nebo až po přípravě roztoku thiouhličitanové soli, je pouze nezbytné, aby výsledná směs obsahovala přidanou zásadu; ve výhodném provedení je zásada přidávána v průběhu přípravy roztoku thiouhličitanové soli nebo po její přípravě. Podobné techniky je možno využít pro přípravu směsí obsahujících sulfid a polysulfid. To znamená, že rozpustné sulfidy nebo polysulfidy mohou být přidávány před, v průběhu nebo po přípravě roztoku thiouhličitanové soli, ačkoliv je výhodnější přidávání sulfidů v průběhu nebo po dokončení přípravy roztoků thiouhličitanových solí. Sulfid a polysulfid může být vpravován do směsi přímým přidáním této složky nebo může být vytvářen na místě. Potřebné množství zásady, například hydroxidu draselného, může být přidáno potom přidáním ekvivalentního množství sirovodíku pro přeměnu zásady na odpovídající sulfid, na sirník draselný K_2S . Polysulfidy mohou být vytvářeny na místě přidáním elementární síry při odpovídajícím míchání, aby se podporila reakce elementární síry se sulfidem, který je již přítomen ve směsi.

Způsob podle vynálezu odstraňuje vodu z vodného roztoku thiouhličitanových solí, který byl stabilizován proti ztrátám CS_2 . Voda se odstraňuje zpracováním směsi při teplotě, která je postačující pro odpařování vody z roztoku bez nadměrného

rozkladu thiouhličitanových solí, přičemž rozklad těchto solí by vedl ke ztrátám CS_2 ze soli. Tento proces podle vynálezu se provádí odpařováním stabilizovaného roztoku thiouhličitanové soli při teplotách pod bodem varu roztoku nebo varem stabilizovaného roztoku thiouhličitanové soli v dostatečně velkém vakuu, aby se zamezilo ve výraznějším měřítku rozkladu soli.

Odpařovací proces nebo vakuový destilační proces, které vyhovují uvedeným podmínkám, jsou použitelné k provádění způsobu podle vynálezu. Vakuové odpařování je zejména používáno pro odpařování vody ze stabilizovaného roztoku thiouhličitanu, protože thiouhličitan má poměrně nízkou kritickou teplotu, při které dochází k jeho rozkladu. Je však možno použít i jiných procesů, jejichž výsledkem je vytvoření vysušeného thiouhličitanu, obsahujícího podstatné množství vázaného CS_2 . Stabilizovaný vodný roztok může být odpařován také při normální teplotě a tlaku okolní atmosféry prostým a volným odpařováním vody z roztoku do vzduchu. Znamená to, že je možno buď vytvořit kolem roztoku podtlak a/nebo je možno roztok zahřívat na teplotu, při které nedochází k rozkladu thiouhličitanu. Pojem "nadměrný rozklad thiouhličitanu" je zde používán v tom smyslu, že by nemělo docházet k tak rozsáhlému rozkladu tuhého thiouhličitanu ve stabilizovaném roztoku, které by znamenalo znatelný úbytek tuhého thiouhličitanu v roztoku jako důsledek odpařovacího procesu.

Způsob podle vynálezu bude podrobněji vysvětlen na výrobě tetrathiouhličitanu draselného, přičemž podobně je možno postupovat také u jiných thiouhličitanů. Bod rozkladu tuhého thiouhličitanu draselného, určený v zařízení pro zjišťování bodu tavení, je kolem 302°F , tj. asi 150°C . Bod varu vodného roztoku thiouhličitanu se mění v závislosti na koncentraci a na tlaku. Například 40%ní roztok thiouhličitanu draselného vře při 68°C při podtlaku dosahujícího kolem -635 mm Hg, zatímco bod varu za normálního atmosférického tlaku je asi 101°C . Obecně je za atmosférického tlaku bod varu asi o 15°C vyšší než při podtlaku -635 mm Hg. 80% hmotnostních plejovitého roztoku soli vaří při teplotě asi 90°C ve vakuu s hodnotou -635 mm Hg

a při teplotě kolem 123°C při atmosférickém tlaku. Destilováním vody z roztoku thiouhličitanu draselného ve vakuu kolem -635 mm Hg se postupně zvyšuje teplota na 93°C . Takto vznikající tuhá látka je vlhká na dotek a má tendenci tvořit koláče.

Sušení tohoto materiálu pro vytvoření nekoláčující tuhé látky je možno provádět při okolním tlaku pomocí rotačního sušiče, rozprašovacího sušicího zařízení nebo v odpařovacích nebo nízkoteplotních pecích. Suchá tuhá látka vzniká při tlaku okolní atmosféry při teplotě zvýšené na 132°C až 143°C . Tetra-thiouhličitan draselný se začíná rozkládat při teplotách nad 148°C .

Sušení ve vakuu s hodnotou podtlaku -635 mm Hg nebo nižší je výhodnější, protože tímto sušením stabilizovaného roztoku thiouhličitanové soli ve vodě ve vakuu vzniká suchá tuhá thiouhličitanová sůl při teplotách podstatně nižších než je teplota tepelného rozkladu této soli. Například ve vakuu s hodnotou podtlaku -635 mmHg je suchá tuhá látka vytvářena při teplotách od 98°C do 110°C . Sušení ve vakuu se s výhodou provádí v lopatkovém míšiči, ve šroubovicovém míchači nebo v rotačním míchači.

Způsob podle vynálezu bude v další části popisu podrobněji vysvětlen pomocí výkresu, který znázorňuje systém pro přípravu tuhých thiouhličitanových solí přerušovaným nebo poloplynulým procesem.

Tento systém obsahuje kapalinovou zásobní nádrž 10, která je spojena s napájecím čerpadlem 12 pomocí vstupního potrubí 14. Napájecí čerpadlo 12 je spojeno svou výstupní stranou pomocí napájecího potrubí 18 s rozváděčem 16 kapaliny. Rozváděč 16 kapaliny je umístěn uvnitř rotačního sušiče 20 a tvoří jeho součást, přičemž rotační sušič 20 je opatřen topným pláštěm 22. Rotační sušič 20 je spojen s výměníkem tepla 24, působícím jako kondenzátor, spojovacím potrubím 26, přičemž výměník tepla 24 je spojen druhým spojovacím potrubím 30 s vakuovým jímačem 28, k němuž je třetím spojovacím potrubím 34 připojeno

kondenzační čerpadlo 32. K vakuovému jímači 28 je čtvrtým spojovacím potrubím 38 připojeno dmýchadlo 36 a do čtvrtého spojovacího potrubí 38 je vřazen ventil 40. Dmýchadlo 36 je spojeno s neznázorněnou vakuovou vývěvou pomocí druhého ventilu 42 a pátého spojovacího potrubí 44. Dmýchadlo 36 je přemostěno obtokovým potrubím 46, opatřeným třetím ventilem 48 a je spojeno přes čtvrtý ventil 50 s plynovou topnou jednotkou 52 pomocí šestého spojovacího potrubí 54, ze kterého odbočuje odbočné potrubí 58 s pátým ventilem 56 k neznázorněnému zdroji inertního plynu. Plynová topná jednotka 52 je napojena na plynový vstup 60 rotačního sušiče 20 pomocí sedmého spojovacího potrubí 62. Rotační sušič 20 je otočný a může se otáčet ce směru šipky 64.

V alternativním příkladném provedení může být rotační sušič 20 nahrazen stabilní nepohyblivou nádobou, opatřenou vnitřními otáčejícími se míchacími prvky. Výstup 66 plynu z rotačního sušiče 20 je napojen do prvního spojovacího potrubí 26. Uvnitř rotačního sušiče 20 jsou zobrazeny postřikovací trysky 68, upravené na rozváděči 16 kapaliny, vrstva tuhého produktu 70 a rozměňovací prvky 72, promíchané s částicemi tuhého produktu 70.

Výchozím materiálem k provádění způsobu podle vynálezu jsou roztoky thiouhličitanových solí s koncentrací od 15 do 80% hmotnostních thiouhličitanu, zejména obsahující v hmotnostním množství 30 až 60% thiouhličitanu. I když byl v předchozím příkladu výslovně uváděn tetrathiouhličitan hořečnatý, rozumí se, že podobně mohou být zpracovávány i jiné thiouhličitany, například trithiouhličitan amonný a tetrathiouhličitan amonný a jiné soli thiouhličitanů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, popřípadě jiné soli kyseliny thiouhličité.

Aby se zajistilo, že při odpařování roztoku thiouhličitanových solí se neuvolní nadměrné množství CS_2 a že se místo toho nejříve začne odpařovat voda, je výhodné připravit nejprve stabilizovaný vodný roztok. Stabilizace se může provádět doplněním thiouhličitanu zásadou, rozpustnou sulfidovou solí nebo polysulfidem.

Při použití přebytku sulfidu a zásady v průběhu přípravy

vodných roztoků thiouhličitánových solí se vychází z operací, které jsou již popsány v US-PA 415 874 a 440 024.

Při provádění způsobu podle vynálezu ve formě přetržitého procesu je stabilizovaný vodný roztok thiouhličité soli, například K_2CS_4 , čerpán ze zásobní nádrže 10 a rozstřikován v rotačním sušiči 20 pomocí rozváděče 16 kapaliny. Rotační sušič 20 je udržován na požadované teplotě pomocí topného pláště 22, který zvyšuje a kontroluje teplotu roztoku K_2CS_4 v rotačním sušiči 20. V průběhu odpařování a sušení jsou vodní páry z K_2CS_4 odváděny do výměníku tepla 24, kde kondenzují a kondenzát se odvádí druhým spojovacím potrubím 30 do vakuového jímače 28, odkud se odčerpává kondenzačním čerpadlem 32. Nezkondenzovatelný plyn nebo plyny jsou vedeny obtokem kolem dmýchadla 36 čtvrtým spojovacím potrubím 38, obtokovým potrubím 46 a otevřeným ventilem 48 k druhému ventilu 42, který je rovněž otevřen a kterým plyny proudí do vakuového čerpadla a jsou tak odstraňovány. První ventil 40, čtvrtý ventil 50 a pátý ventil 56 jsou v průběhu tohoto přetržitého procesu uzavřeny.

V průběhu odpařovacího a sušicího procesu se rotační sušič 20 otáčí ve směru, naznačeném šipkou 64. Rozmělnovací prvky 72, které mohou být voleny podle potřeby například z takových rozmělnovacích tělísek jako jsou keramické kuličky nebo kuličky z ocelových slitin, jsou přidávány z toho důvodu, aby se zamezilo slepování částic k sobě nebo ulpívání sušeného materiálu na stěnách rotačního sušiče 20. Je-li to nutné, může být vnitřek rotačního sušiče 20 opatřen vnitřními stíracími prostředky nebo noži, aby se udržoval teplosměnný povrch stěn rotačního sušiče 20 nebo v alternativním provedení stacionární skříně bez nalepených tuhých částic.

Místo vakuového odpařovacího a sušicího procesu, popsaného v předchozí části, je možno použít také postupu, využívajícího inertního plynu, například dusíku, jako zahřívací látky. Při tomto alternativním postupu je roztok stabilizované thiouhličitanové soli ve vodě, například K_2CS_4 , čerpán do zásobní nádoby 10 a rozstřikován ve vnitřním prostoru rotačního sušiče 20 pomocí rozváděče 16 kapaliny. Rotační sušič 20 je udržo-

ván na požadované teplotě topným pláštěm 22 a plynovou topnou jednotkou 52, kterou se ovládá teplota inertního plynu vstupujícího do rotačního sušiče 20 plynovým vstupem 60. Intenzitou rozstřikování roztoku v rotačním sušiči 20 se řídí rychlost odpařování vody z roztoku a ukládání tuhých látek v akumulačním loži pevných látek uvnitř rotačního sušiče 20. Přívodem inertního plynu se nejen zamezuje přístupu nežádoucího kyslíku do rotačního sušiče 20, ale také se zajišťuje odvádění vodních par z rotačního sušiče 20 výstupem 66 a spojovacím potrubím 26 do výměníku tepla 24. Vodní páry, které se uvolnily z roztoku K_2CS_4 v průběhu odpařovacího a sušicího procesu, kondenzují ve výměníku tepla 24 a procházejí druhým spojovacím potrubím 30 do vakuového jímače 28, odkud je kondenzát odčerpáván kondenzačním čerpadlem 32. Inertní plyn prochází dmýchadlem 36 a čtvrtým ventilem 50 a vrací se zpět do plynové topné jednotky 52. V průběhu tohoto procesu jsou druhý ventil 42, třetí ventil 48 a pátý ventil 56 uzavřeny. Je-li to třeba, může být inertní plyn navíc veden přes pátý ventil 56.

Výhodná je také kombinace obou těchto popsanych procesů. V takovém kombinovaném procesu je vakua využíváno pro odpařování vodní páry z roztoku thiouhličitanu a inertní plyn je využíván k sušení tuhých látek.

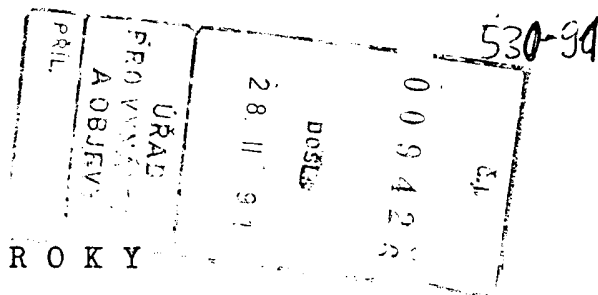
Tuhé thiouhličitanové soli, připravené způsobem podle vynálezu, mohou být mírně hygroskopické. V takovém případě a zejména při vysoké vlhkosti okolí jsou tuhé produkty s výhodou ukládány do vhodných kontejnerů, které jsou po vysušení utěsněny.

Způsobem podle vynálezu se tedy řeší výroba tuhých solí thiouhličitých kyselin bez použití organických rozpouštědel a při zajištění podmínek, zamezujících rozkladu thiouhličitanových solí.

Způsob podle vynálezu může probíhat s některými obměnami, které se neodlišují od základní myšlenky vynálezu a jeho základních charakteristických znaků. Například, jak již bylo řečeno v předchozí části popisu, je možno použít i jiných zaří-

zení než rotačního sušiče 20 pro odpařování vody z vodných thio-uhličitanových roztoků, použitých jako výchozích materiálů při provádění způsobu podle vynálezu. Popsaná příkladná provedení vynálezu mají především objasnit podstatu vynálezu, ale neomezuji rozsah vynálezu, určený patentovými nároky.

P A T E N T O V É N Á R O K Y



1. Způsob výroby tuhé soli kyseliny thiouhličitě, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se odpařuje stabilizovaný vodný roztok soli kyseliny thiouhličitě do vysušení.

2. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že sůl je vybrána ze skupiny zahrnující trithiouhličitany amonné, tetrathiouhličitany amonné, trithiouhličitany alkalických kovů, tetrathiouhličitany alkalických kovů, trithiouhličitany kovů alkalických zemin a tetrathiouhličitany kovů alkalických zemin.

3. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok obsahuje v hmotnostním množství od 15% do 80% soli kyseliny thiouhličitě.

4. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok obsahuje v hmotnostním množství od 30% do 60% soli kyseliny thiouhličitě.

5. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok obsahuje stabilizační množství příměsí, vybrané ze skupiny zahrnující sulfidy, polysulfidy, zásady a jejich směsi.

6. Způsob podle bodu 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že stabilizačním množstvím je nejméně 0,01 ekvivalentu na ekvivalent sirouhlíku, přítomného v soli kyseliny thiouhličitě.

7. Způsob podle bodu 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že stabilizačním množstvím je nejméně 0,08 ekvivalentu na ekvivalent sirouhlíku, přítomného v soli kyseliny thiouhličitě.

8. Způsob podle bodu 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok obsahuje stabilizační množství přísady, vybrané ze skupiny zahrnující sulfidy, polysulfidy, zásady a jejich směsi.

9. Způsob podle bodu 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok obsahuje stabilizační množství přísady, vybrané ze skupiny zahrnující sulfidy, polysulfidy, zásady a jejich směsi.

10. Způsob výroby tuhé soli kyseliny thiouhličitě, v y z n a č u j í c í s e t í m , že stabilizovaný vodný roztok soli kyseliny thiouhličitě se odpařuje a z tohoto roztoku se odebírá voda, načež se tuhá látka, získaná tímto odpařovacím procesem, suší, přičemž roztok se předtím stabilizoval stabilizačním množstvím přísady, vybrané ze skupiny zahrnující sulfidy, polysulfidy, zásady a jejich směsi.

11. Způsob podle bodu 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok obsahuje stabilizační množství směsi sulfidu nebo polysulfidu a zásady.

12. Způsob podle bodu 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že stabilizačním množstvím je nejméně 0,01 ekvivalentu na ekvivalent sirouhlíku, přítomného v soli kyseliny thiouhličitě.

13. Způsob podle bodu 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že stabilizačním množstvím přísady je nejméně 0,08 ekvivalentu na ekvivalent sirouhlíku, přítomného v soli kyseliny thiouhličitě.

14. Způsob podle bodu 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odpařování se provádí za varu roztoku ve vakuu.

15. Způsob podle bodu 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odpařování se provádí při tlaku okolního vzduchu a při teplotě pod bodem varu.

16. Způsob podle bodu 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že sušicí operace se provádí zahříváním výsledné tuhé látky na zvýšenou teplotu.

17. Způsob podle bodu 16, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zvýšenou teplotou je teplota vyšší než teplota okolního vzduchu, avšak nižší než je teplota rozkladu soli kyseliny thiouhličitě.

18. Způsob podle bodu 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odpařovací operace a sušicí operace vytvářejí poloplynulý proces

19. Způsob podle bodu 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odpařovací operace se provádí ve vakuu a sušicí operace se provádí při tlaku okolního vzduchu.

20. Způsob podle bodu 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odpařování i sušení se provádí ve vakuu.

21. Způsob podle bodu 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odpařovací operace i sušicí operace se provádějí při tlaku okolního vzduchu.

22. Způsob podle bodu 14, v y z n a č u j í c í s e t í m , že vakuem je podtlak nejméně -625 mm Hg.

23. Způsob podle bodu 19, v y z n a č u j í c í s e t í m , že vakuem je podtlak nejméně -625 mm Hg.

24. Způsob podle bodu 20, v y z n a č u j í c í s e t í m , že vakuem je podtlak nejméně -625 mm Hg.

25. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že solí je tetrathiouhličitan draselný.

26. Způsob podle bodu 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že solí je tetrathiouhličitan draselný.

27. Způsob podle bodu 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že solí je tetrathiouhličitan draselný.

28. Způsob podle bodu 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že solí je tetrathiouhličitan draselný.

29. Způsob podle bodu 13, v y z n a č u j í c í s e t í m , že solí je tetrathiouhličitan draselný.

30. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok má parciální tlak CS_2 odpovídající nejvýše 1% objemovému CS_2 v rovnovážné plynné fázi při teplotě 24°C .

31. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok má parciální tlak CS_2 odpovídající nejvýše 0,2% objemovému CS_2 v rovnovážné plynné fázi při teplotě 24°C .

32. Způsob podle bodu 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok má parciální tlak CS_2 odpovídající nejvýše 1% objemovému CS_2 v rovnovážné plynné fázi při teplotě 24°C .

33. Způsob podle bodu 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok má parciální tlak CS_2 odpovídající nejvýše 0,2% objemovému CS_2 v rovnovážné plynné fázi při teplotě 24°C .

34. Způsob výroby tuhé soli kyseliny thiouhličitě, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se odpařuje stabilizovaný vodný roztok soli kyseliny thiouhličitě, vybrané ze skupiny zahrnující trithiouhličitan amonný, tetrathiouhličitan amonný, trithiouhličitan alkalických kovů, tetrathiouhličitan alkalických kovů, trithiouhličitan kovů alkalických zemin, tetrathiouhličitan kovů alkalických zemin, obsahující sůl kyseliny thiouhličitě v hmotnostním množství od 30% do 60%, přičemž roztok se stabilizuje nejméně 0,01 ekvivalentu příměsi vybrané ze skupiny zahrnující sulfidy, polysulfidy, zásady a jejich směsi na ekvivalent sirouhlíku přítomného v soli, přičemž roztok má parciální tlak CS_2 menší než 1% objemové CS_2 v rovnovážné plynné fázi při teplotě 24°C a vysušení je výsledkem odpařovací operace.

35. Způsob podle bodu 34, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odpařovací operace a sušicí operace jsou prováděny při tlaku okolního vzduchu.

36. Způsob podle bodu 34, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odpařovací operace a sušicí operace se provádějí ve vakuu s hodnotou nejméně -625 mm Hg.

37. Stabilizovaný tuhý thiouhličitan, vyrobený způsobem podle bodu 10.

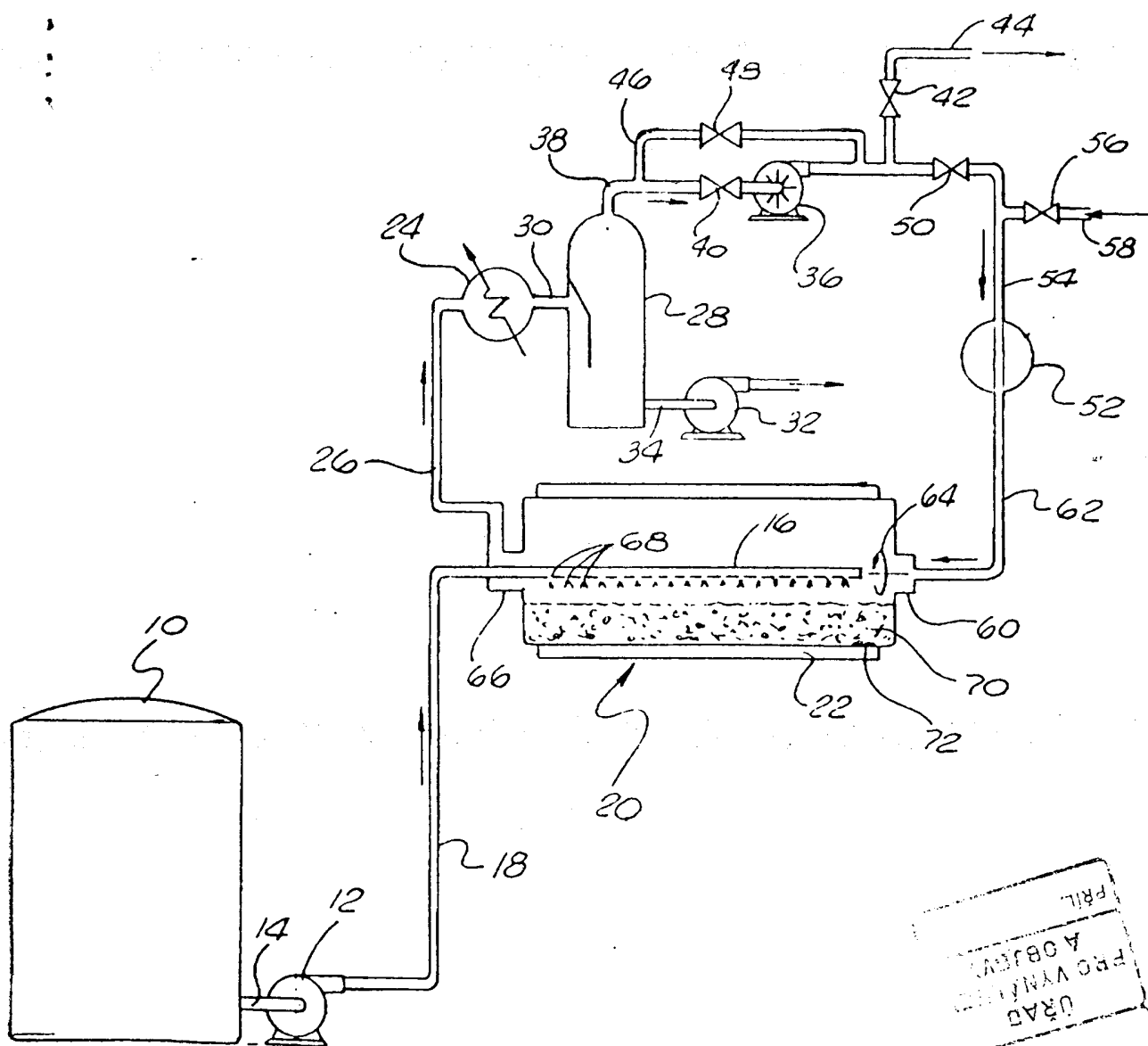
38. Stabilizovaný tuhý thiouhličitan empirického vzorce A_aCS_b a stabilizační množství přísady, vybrané ze skupiny zahrnující zásady, sulfidy, polysulfidy a jejich kombinace, v y z n a č u j í c í s e t í m , že A je vybráno z jednomocných a dvojmocných kationtů, b je 3 až 4, a je 2, jestliže A je jednomocný kation a a je 1, jestliže A je dvojmocný kation.

39. Způsob regulace výskytu škůdců, v y z n a č u j í c í s e t í m , že do oblasti, kde se vyskytují nebo kterou přecházejí škůdci, se nanese směs obsahující stabilizované tuhé thiouhličitanu podle bodu 37.

40. Způsob regulace výskytu škůdců, v y z n a č u j í c í s e t í m , že do oblasti, kde se vyskytují nebo kterou přecházejí škůdci, se nanese směs obsahující stabilizované tuhé thiouhličitanu podle bodu 38.

41. Způsob regulace výskytu škůdců v půdách, v y z n a č u j í c í s e t í m , že do půdy se vpravuje směs obsahující stabilizované tuhé thiouhličitanu podle bodu 37.

42. Způsob regulace výskytu škůdců v půdě, v y z n a č u j í c í s e t í m , že do půdy se vpravuje směs obsahující stabilizované tuhé thiouhličitanu podle bodu 38.



009423
28.11.91
DRAO
PRO VYKONAV
PRIL
A08JGV