

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-182592  
(P2004-182592A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO1B 17/38	CO1B 17/38	3L113
BO1D 1/18	BO1D 1/18	4D076
F26B 3/088	F26B 3/088	
F26B 9/06	F26B 9/06	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-404689 (P2003-404689)	(71) 出願人	501073862 デグサ アクチエンゲゼルシャフト
(22) 出願日	平成15年12月3日 (2003.12.3)		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ ニクゼンプラッツ 1
(31) 優先権主張番号	10256531.7	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成14年12月4日 (2002.12.4)	(74) 代理人	100094798 弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890 弁理士 アイゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
		(74) 代理人	230100044 弁護士 ラインハルト・アイゼル

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無水アルカリ金属硫化物を製造する方法および装置

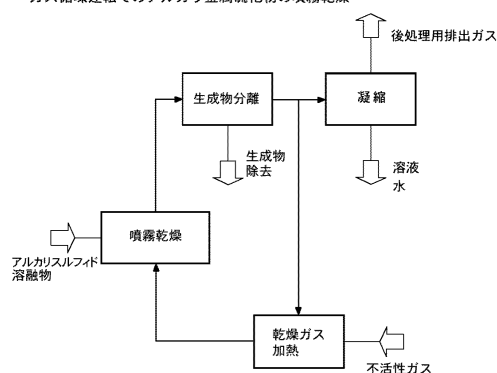
(57) 【要約】

【課題】 無水アルカリ金属硫化物の製造方法を提供する。

【解決手段】 アルカリ金属硫化物溶液、アルカリ金属硫化物懸濁液、アルカリ金属硫化物分散液、またはアルカリ金属硫化物結晶水溶融物を、水蒸気を負荷した不活性乾燥ガスを使用して噴霧乾燥により乾燥する。

【選択図】 図2

ガス循環運転でのアルカリ金属硫化物の噴霧乾燥



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

無水アルカリ金属硫化物の製造方法において、アルカリ金属硫化物溶液、アルカリ金属硫化物懸濁液、アルカリ金属硫化物分散液、またはアルカリ金属硫化物結晶水溶融物を、水蒸気を負荷した不活性乾燥ガスを使用して噴霧乾燥により乾燥することを特徴とする無水アルカリ金属硫化物の製造方法。

**【請求項 2】**

常圧下または  $p = 0$  から周囲圧力より 200 ミリバール高い圧力までのわずかに過剰の圧力下で乾燥する請求項 1 記載の方法。

**【請求項 3】**

定常運転での不活性ガスの使用を回避する請求項 1 記載の方法。

**【請求項 4】**

乾燥ガスを循環させ、定常運転での不活性ガスの使用を回避し、過剰の水蒸気を凝縮により除去し、排ガス不含有にする請求項 1 記載の方法。

**【請求項 5】**

以下の部品：

乾燥室、

前記乾燥室に導入される乾燥器供給物のための粉碎装置、

乾燥ガスの供給装置、

排ガス流の排出開口、

この排出開口を介して乾燥室に接続され、場合によりフィルター装置に用意されるガス流を排出するための排気パイプを有する固体分離装置、

排ガス流からの溶剤を回収する装置、および

乾燥ガスとして再利用するために排ガスを少なくとも部分的に循環し、コンディショニングするための循環およびコンディショニング装置

からなる請求項 1 記載の方法を実施する装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は無水アルカリ金属硫化物を製造する方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

アルカリ金属硫化物は乾燥状態および微細に分散した場合に、高温で空気と反応することがあり、かなりの起こりうる危険を生じ、熱による乾燥の間に生成物の損失を生じる。これはこの種の方法を運転する際に処理技術的および安全技術的障害である。

**【0003】**

結晶水を有する固体から出発する、真空接触乾燥による無水アルカリ金属硫化物の製造が公知である（特許文献 1 参照）。更に熱い無水不活性ガスを使用する無水アルカリ金属硫化物の対流式噴霧乾燥が公知である（特許文献 2 参照）。通過式運転の乾燥ガスとして、例えば窒素のような無水不活性ガスを使用する公知方法の欠点は、高い運転経費にある。従ってガス循環が好ましい。しかし返送された循環ガスはもはや完全に無水でなく、従って乾燥しなければならない。

**【特許文献 1】** 欧州特許（EP - A）第 0 9 2 4 1 6 5 号

**【特許文献 2】** WO 0 1 / 2 5 5 1 4 6 号

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本発明の課題は、ガスを乾燥せずにガス循環運転が可能である方法を提供することである。

**【課題を解決するための手段】**

10

20

30

40

50

## 【0005】

前記課題は、本発明により、アルカリ金属硫化物溶液、アルカリ金属硫化物懸濁液、アルカリ金属硫化物分散液、またはアルカリ金属硫化物結晶水溶融物を、水蒸気を負荷した不活性乾燥ガスを使用して噴霧乾燥により乾燥することを特徴とする無水アルカリ金属硫化物の製造方法により解決される。

## 【0006】

不活性乾燥ガスは窒素、ヘリウム、アルゴンまたは前記ガスの混合物であってもよい。水蒸気を負荷した不活性乾燥ガスは純粋な過熱した水蒸気であってもよい。水蒸気を負荷した不活性乾燥ガス中の水蒸気負荷は1 g / k gより大きく(-15より高い露点)、有利には5 g / k gより大きく(5より高い露点)、特に有利には15 g / k gより大きくてもよい(20より高い露点)。

## 【0007】

アルカリ金属硫化物はジアルカリ金属硫化物、アルカリ水素金属硫化物、またはアルカリ金属ポリ硫化物であってもよい。

## 【0008】

アルカリ金属硫化物溶液、アルカリ金属硫化物懸濁液、アルカリ金属硫化物分散液またはアルカリ金属硫化物結晶水溶融物は、10質量% < X<sub>固体</sub> < 95質量%、有利には20質量% < X<sub>固体</sub> < 70質量%、特に有利には40質量% < X<sub>固体</sub> < 70質量%の固体含量を有して室内で噴霧することができる。

## 【0009】

アルカリ金属硫化物溶液は水中のアルカリ金属硫化物の溶液であってもよい。

## 【0010】

アルカリ金属硫化物としてNa<sub>2</sub>S · xH<sub>2</sub>O (3 < x < 9)を使用することができる。

## 【0011】

本発明の方法により製造した無水アルカリ金属硫化物は10.0質量%未満、有利には3.0質量%未満、特に有利には1.5質量%未満の残留含水量を有することができる。

## 【0012】

噴霧乾燥工程において、これ以後乾燥器供給物と記載する、液体物質製剤(溶液、懸濁液、分散液またはアルカリ金属硫化物の溶融物)を処理室内で粉碎し、熱ガス流と接触することができる。これにより溶剤を完全にまたは部分的に蒸発し、乾燥ガス、固体粒子および蒸気状溶剤からなる排ガス流が形成される。引き続き固体を排ガス流から分離することができる。

## 【0013】

装置に供給されるまたは装置から取り出されるエネルギー量は乾燥ガス流に比例することができる。方法の処理量を高めるために、乾燥ガス流および乾燥ガス導入温度を高くすることができる。処理室中で乾燥器供給物を噴霧または粉碎するために、遠心分離粉碎機またはノズルを使用することができる。1種以上の物質を、ノズルを通して同時に供給することができる。前記装置は圧力ノズルまたは空気式粉碎機として形成することができる。圧力ノズルを使用する場合は、圧力下にある乾燥器供給物のみを噴霧することができる。他方で空気式粉碎機を使用する場合は、液体物質のほかに粉碎ガスおよびノズル浄化ガスを噴霧することができる。ノズルの技術的構成またはノズルを介して処理室に導入する流れの方向は原則的に自由に、生成物に依存して選択することができる。ノズルを通して供給できる物質の最大数はアルカリ金属硫化物の乾燥を限定すべきでない。粉碎に使用される補助ガスは0.1容積%未満、有利には0.05容積%未満の酸素を有する低酸素不活性ガスまたは酸素不含の不活性ガスであってもよい。

## 【0014】

溶剤は乾燥ガスから湿った粒子への熱伝達により蒸発することができる。

## 【0015】

乾燥ガスは処理室を通過する際に蒸発する溶剤を吸収し、工程から取り出すことができ

る。

【0016】

噴霧乾燥は連続的にまたはバッチ式に実施することができる。ガス循環運転において、循環ガスの部分流を有利に循環式に使用することができる。

【0017】

本発明の方法は図1に示される通過式運転で実施することができる。

【0018】

通過式運転において、乾燥ガスとして不活性ガスを加熱することができる。乾燥ガスは有利には0.1容積%未満、より有利には0.05容積%未満の酸素を有する低酸素ガスまたは酸素不含のガスであってもよい。乾燥ガスヒーターは電気により、蒸気または熱伝達媒体を使用して運転することができる。乾燥装置を経済的に運転するために、乾燥ガスヒーターの組み合わせが有利である。

10

【0019】

引き続き乾燥ガスを使用して乾燥器供給物を噴霧乾燥することができる。噴霧乾燥は過圧、常圧または減圧下で実施することができる。最大許容装置温度および最大容量で乾燥ガスを使用して仕様に合わせた粉末を製造する場合に好ましい処理圧力範囲が与えられる。装置への酸素の導入を回避しなければならないので、有利には装置を常圧下または  $p = 0$  から周囲圧力より200ミリバール高い圧力までのわずかに過剰の圧力下で運転することができる。処理室内部の加熱した乾燥ガスは250~800の温度を有することができ、乾燥器供給物が乾燥ガスと接触する場合に溶剤が蒸発する。

20

【0020】

引き続き生成物を排出して生成物の分離を行うことができる。生成物流を、適当な方法で、例えばフィルターまたはサイクロンにより排ガス流から分離し、場合により冷却し、必要により保護ガス雰囲気下で貯蔵し、または充填することができる。ダスト収集のために、圧力サージ洗浄を伴う表面フィルターを使用する場合は、洗浄を酸素不含のガスで行うことができるが、有利には予熱した不活性ガスまたは乾燥ガスの部分流を使用して行う。

【0021】

溶剤を凝縮し、排ガス空気を後処理することができる。

【0022】

通過式運転においては常に再び新鮮な乾燥ガスを処理室に導入し、処理室から排出する排ガスを排除する。

30

【0023】

本発明の方法は図2によるガス循環運転で運転することができる。通過式運転との相違は、排ガスを循環させ、エネルギー供給により乾燥ガスとして再び使用できるようにコンディショニングできることである。コンディショニングの際に排ガスから処理室内で蒸発した液体成分を部分的に再び取り出すことができ、この成分を同様に循環できる。経済的な観点から過剰の溶剤および不活性ガスを排出するだけ完全な循環ガス供給が要求される。

【0024】

循環ガス運転において、使用される純粋不活性ガスが連続的に溶剤蒸気を蓄積することができる。

40

【0025】

いくらかの時間の経過後、付加的に導入される不活性ガスの割合および蒸発する溶剤の割合により決定される乾燥ガスの平衡組成が生じる。

【0026】

水蒸気含有ガスを排除するかまたは有利には水蒸気を凝縮し、ガスを再び乾燥ガスとして使用するために再生することができる。

【0027】

図2による有利な方法において、進行する工程で不活性ガスの引き続き供給を避けるた

50

めに、純粹過熱水蒸気中で、定常運転で乾燥を行うことができ、その際処理室内で噴霧される水の量を排出することができる。場合により悪臭が負荷された排ガスの後処理はこの方法では完全に除くことができる。

**【0028】**

本発明の方法を使用して製造されるアルカリ金属硫化物は $15\ \mu\text{m} \sim 800\ \mu\text{m}$ 、有利には $20\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ 、特に $30\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ の製造した粒度分布の平均値を有することができる、粉末状であってもよい。

**【0029】**

定常運転で不活性ガスの使用を有利に省くことにより、費用をかけて浄化しなければならない有害物含有ガスが生じることがない。

10

**【0030】**

本発明の方法は、循環ガスを乾燥する必要がなく、これにより運転費用および同時に製造費用が低くなるという利点を有する。高価な酸素不含の不活性ガスを消費せずに、このやり方でより安全な装置の運転が可能である。

**【0031】**

本発明のもう一つの対象は、本発明の方法を実施する装置であり、以下の部品からなる。

乾燥室、

前記乾燥室に導入される乾燥器供給物の粉碎装置、

乾燥ガスの供給装置、

20

排ガス流の排出開口、

この排出開口を介して乾燥室に接続され、場合によりフィルター装置に用意されるガス流を排出するための排気パイプを有する固体分離装置、

排ガス流から溶剤を回収する装置、および

乾燥ガスとして再利用する（ガス循環運転）ために排ガスを少なくとも部分的に循環し、コンディショニングするための循環およびコンディショニング装置。

**【0032】****実施例**

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をガラス容器中で $120^\circ\text{C}$ の温度で溶融する。得られた溶融物は約41質量%の含水量を有する。ギアポンプを使用して乾燥器に溶融物を搬送する。溶融物をノズル直径 $1.2\ \text{mm}$ を有する二液ノズル（Schlick 970-S4）を使用して乾燥器に溶融物を噴霧する。ノズルはガス圧力3バールおよび粉碎ガス流動速度 $4.5\ \text{m}^3/\text{h}$ で運転する。使用した噴霧乾燥器は直径 $150\ \text{mm}$ および高さ $830\ \text{mm}$ の乾燥室からなる。シリンダー部分は $630\ \text{mm}$ および円錐部分は $200\ \text{mm}$ の寸法である。直径 $80\ \text{mm}$ および高さ $300\ \text{mm}$ のサイクロンをフィルターと一緒に連続に接続して生成物を分離する。排ガス流を付加的に浄化するために水で運転する洗浄機を使用する。

30

**【0033】**

電気式ガスヒーターを使用して乾燥ガスを加熱する。乾燥ガスとして窒素および水分配装置からの水蒸気を使用する。水蒸気を10バールから大気圧に減圧し、凝縮分離器を通過させ、その後過熱する。乾燥ガスを $600^\circ\text{C}$ の温度で乾燥室に供給し、ここで噴霧した溶融物と接触し、溶剤（結晶水）を蒸発する。乾燥を排ガス温度 $100 \sim 350^\circ\text{C}$ で実施し、その際溶融物の流量により乾燥ガスの出口温度を調節する。乾燥室から排出するガス流がサイクロンおよびフィルターを通過し、ここで乾燥した固体を分離する。分離した固体の粒度は $20 \sim 120\ \mu\text{m}$ である。乾燥を吸引運転で行う。装置の部品はガラスおよび特殊鋼から製造する。表1に設定パラメーターおよび残留湿分を示す。

40

**【0034】**

【表 1】

表 1

パラメーター	単位	比較試験						実施例				
乾燥ガス流	m <sup>3</sup> /h	35										
粉碎ガス N <sub>2</sub>	m <sup>3</sup> /h	4.5										
入口温度	°C	600										
排ガス温度	°C	100	150	200	250	300	350	150	200	250	300	350
乾燥ガス		窒素						水蒸気				
残留湿分	質量%	10.6	4.7	1.2	0.5	0.2	0.1	9.8	4.3	1.5	0.7	0.3

10

## 【0035】

本発明の方法の例は、乾燥ガスとして水蒸気を使用した場合に10質量%未満の残留湿分を示す。

## 【0036】

残留湿分の決定

Na<sub>2</sub>S・xH<sub>2</sub>O 19.5 g を1000 ml メスフラスコに計量して入れ、脱イオン水に溶解し、メスフラスコを目盛り位置まで充填する。この溶液から正確に10 ml をピペットで取り出し、または正確なばかりを使用して10.0 g を計量して取り出し。すりガラスストッパーを有する300 ml エーレンマイヤーフラスコに入れ、メスシリンダーから脱イオン水約90 ml で希釈する。メトロームドジメート (Metrohm Dosimat) を使用して、磁気攪拌機を使用してわずかに攪拌しながらヨウ素溶液60 ml (0.5 mol/l) をピペットで入れ、この工程の間に沈殿する硫黄により時間を経過して溶液が不透明になり、後で過剰のヨウ素溶液により褐色に変化する。ヨウ素滴定は時間の反応であるので、反応溶液を室温で15分間放置し、この時間の間頻繁に振動する。反応溶液をこの時間の間、閉じたフラスコに貯蔵し、ヨウ素が揮発性であり、ヨウ化物が光の導入によりヨウ素に酸化するので、場合により暗所に貯蔵する。

20

30

## 【0037】

この反応時間の後に、過剰のヨウ素を、0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。滴定の間、溶液が存在するヨウ素により褐色に変化するまで標準溶液をまず添加する。2 ml 澱粉溶液 (青色) を添加後、色が変化するまで滴定を継続し、消費したチオ硫酸ナトリウム溶液の量を記録する。それぞれ溶解した試料で3つの測定を実施する。

## 【0038】

計算

硫化ナトリウムはヨウ素と1:1のモル比で反応する。H<sub>2</sub>O 1000 ml 中のNa<sub>2</sub>S 19.5 g (100%) から得られるNa<sub>2</sub>S 溶液10.0 g の滴定に、c = 0.05 mol/l の正確に50.0 ml のヨウ素溶液を使用する。ヨウ素溶液60.0 ml の開始量で、c = 0.1 mol/l のチオ硫酸ナトリウム10.0 ml を使用して更に10.0 ml を逆滴定しなければならない。活性成分含量および更に使用したNa<sub>2</sub>Sの含水量を、以下の式を使用して、チオ硫酸ナトリウム溶液の消費量の増加から計算する。

40

## 【0039】

【数 1】

$$\frac{(V(I_2) - V(Na_2S_2O_3)) \times 0.05 \text{ モル/l} \times M(Na_2S)}{Na_2S \text{ 計量した量 [g]} \times 100 \times 100} = \text{活性成分含量 (質量\%)}$$

V ( I<sub>2</sub> ) = ヨウ素溶液の開始容積 (リットル)

V ( Na<sub>2</sub> S<sub>2</sub> O<sub>3</sub> ) = チオ硫酸ナトリウム溶液の消費量 (リットル)

M ( Na<sub>2</sub> S ) = 硫化ナトリウムの分子量 ( g / モル)

m ( Na<sub>2</sub> S ) = Na<sub>2</sub> S の計量した量 - 試料 ( g )

残留湿分 ( 質量 % ) = 1 0 0 - 活性成分含量 ( 質量 % )

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 0 】

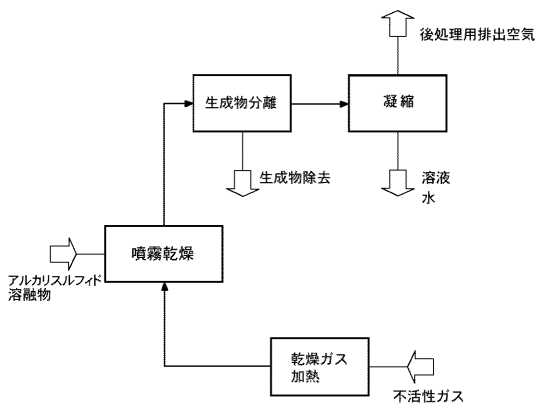
【 図 1 】 本発明の方法を通過式運転で実施する工程図である。

【 0 0 4 1 】

【 図 2 】 本発明の方法をガス循環運転で実施する工程図である。

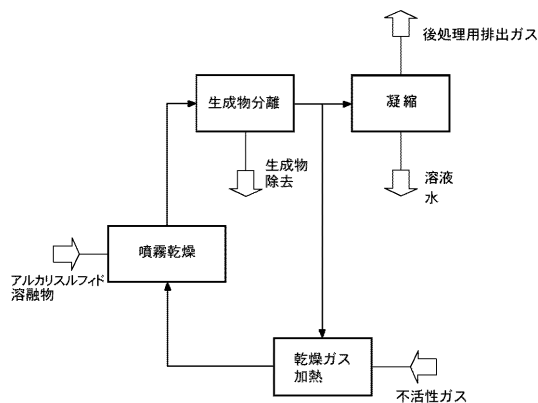
【 図 1 】

通過式運転でのアルカリ金属硫化物の噴霧乾燥



【 図 2 】

ガス循環運転でのアルカリ金属硫化物の噴霧乾燥



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ハンス クリスティアン アルト  
ドイツ連邦共和国 ゲルンハウゼン - メーアホルツ シュペッサルトシュトラッセ 9
- (72)発明者 アンドレアス ゲルツ  
ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ ハイブリヒ - ハイネ - シュトラッセ 2
- (72)発明者 アルフレート アリッヒ  
ドイツ連邦共和国 ガイゼルバッハ - オメールスバッハ ガルテンシュトラッセ 5
- Fターム(参考) 3L113 AA01 AC59 BA01 CA08 CB19  
4D076 AA14 AA24 BA23 CB05 DA22 DA25 EA02Y EA14Y FA03 FA04  
FA20 FA22 FA23 FA34 HA20