

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

109 158

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.10.78 (P. 210 081)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.². C01B 17/10

Zgłoszenie ogłoszono: 09.04.79

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1981

Twórcy wynalazku: Teresa Gałec, Marian Dojka, Tadeusz Tyniec,

Jan Wawrzyńczak, Teresa Partyka

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy

Przemysłu Siarkowego „Siarkopol”,

Tarnobrzeg (Polska)

Sposób otrzymywania siarki strąconej

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania siarki strąconej w reakcji rozkładu mieszaniny zawierającej rozpuszczone wielosiarczki i tiosiarczany sodowy.

Znanych jest kilka podstawowych typów reakcji prowadzących do otrzymywania siarki strąconej. Należą do nich: chemiczny rozkład wielosiarczków nieorganicznych — utlenienie siarkowodoru dwutlenkiem siarki.

Otrzymywany w wymienionych typach reakcji produkt nie zawsze odpowiada wszystkim wymaganiom stawianym siarce strąconej zwłaszcza w zakresie uzyskanego rozdrobnienia.

Warunek ten, jak i inne własności związane z bardzo rozwiniętą powierzchnią siarki strąconej oraz minimalna zawartość zanieczyszczeń są podstawowymi kryteriami do oceny przydatności tej siarki w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym, do produkcji środków ochrony roślin i innych. Rozdrobnienie otrzymywanego produktu bardzo istotne z uwagi na możliwość zastosowania do różnych celów, zależy w dużym stopniu od składu chemicznego substratów oraz od warunków prowadzonego procesu wytrącania siarki.

Znany z opisu patentowego nr 56973 sposób otrzymywania siarki strąconej wykorzystuje wprawdzie niepełnowartościowe surowce zawierające siarkę, to jednak z uwagi na wprowadzane z tymi surowcami zanieczyszczenia oraz to, że siarkę wytrąca się z roztworu wielosiarczku wapnia, prowadzi do uzyskiwania produktu o niepełnej jakości, zawierającego trudne do usunięcia zanieczyszczenia. Praktycznie proces ten jest bardzo skomplikowany technologicznie, a z uwagi na wyzwajający się siarkowodor oraz znaczne ilości odpadów odprowadzanych w formie ścieków zawierających zawieszony związków wapnia, zanieczyszczeń mineralnych, siarczki, i siarkę jest bardzo uciążliwy dla otoczenia.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu wytwarzania siarki strąconej, w którym ilość uciążliwych i nieużytecznych odpadów, a zwłaszcza siarkowodoru byłaby zredukowana do minimum, a jakość uzyskiwanej siarki zwłaszcza w zakresie rozdrobnienia odpowiadałaby wymogom odbiorców. Cel ten osiągnięto poprzez zastosowanie jako substratów czystej rozdrobnionej siarki najkorzystniej płatkowanej lub granulowanej i roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego. W wyniku reakcji między siarką a wodorotlenkiem alkalicznym w środowisku wodnym, powstaje wielosiareczek sodowy lub potasowy oraz tiosiarczany. Otrzymany roztwór po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zadaje się nieutleniającym kwasem mineralnym doprowadzając pH do

wartości 6–7. Przebiegająca w roztworze reakcja między wielosiarczkiem, tiosiarczanem i kwasem daje w efekcie siarkę strąconą, sól kwasu mineralnego rozpuszczalną w wodzie oraz nieznaczne ilości siarkowodoru. Stosując kwas solny uzyskuje się rozpuszczalny niezbyt uciążliwy w ściekach chlorek sodu. Wytrąconą siarkę przemycia się do uzyskania bezbarwnego i przeźroczystego przesączu a następnie w znany sposób odsacza i suszy niedopuszczając do agregacji produktu. Otrzymywanie roztworu mieszaniny wielosiarczków i tiosiarczanu przeprowadza się stosując 20 do 50% roztwór wodorotlenku alkalicznego, a rozpuszczanie siarki prowadzi się w temperaturze od 70° do 95°C.

Korzystną jakość produktu uzyskuje się stosując mieszaninę wielosiarczków (Me_2S_x) i tiosiarczanu alkalicznego, w którym liczba wielosiarczkowa x wynosi od 2 do 4,5 a stężenie kwasu, zwłaszcza kwasu solnego od 5 do 15%. Wytrącanie siarki przeprowadza się z intensywnie mieszanego roztworu ochłodzonego do temperatury od 0 do 30°C wkraplając równomiernie kwas nieutleniający, najkorzystniej kwas solny w czasie 2 do 3 godzin.

Przykład. Do szklanej trójszynej kolby o pojemności 2000 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło, umieszczonej na łaźni wodnej z regulacją temperatury, wprowadzono 240 g wodorotlenku sodowego oraz około 700 ml wody. Zawartość kolby intensywnie mieszano utrzymując temperaturę między 70 a 90°C do rozpuszczenia wodorotlenku sodowego. Następnie rozpoczęto stopniowe dozowanie 192 g siarki granulowanej przy równoczesnym mieszaniu. Dozowanie prowadzono w czasie 1 godziny utrzymując równocześnie temperaturę środowiska reakcji między 70 a 95°C. Po tym czasie zawartość kolby ochłodzono do temperatury pokojowej i przeprowadzono równomierne wkraplanie 10% roztworu kwasu solnego w czasie ok. 2 godzin do mieszanego roztworu w kolbie. Roztwór ten utrzymywany był w temperaturze od 15 do 25°C. Wkraplanie kwasu solnego przerwano po osiągnięciu pH – 6,0. Zawieszinę otrzymanej siarki dekantowano i przemycano kilkakrotnie wodą, po czym odsączono i przemycano do uzyskania klarownego przesączu. Tak otrzymaną siarkę wysuszone w temperaturze ok. 80°C uzyskując 120 g miękkiej bezpostaciowej siarki barwy jasno-żółtej o rozmiarach cząstek od 1 do 70 mikrometrów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania siarki strąconej przez rozkład mieszaniny zawierającej wielosiarczki metalu i tiosiarczan alkaliczny, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę wielosiarczku i tiosiarczanu alkalicznego uzyskuje się w reakcji między rozdrobnioną siarką najkorzystniej płatkowaną lub granulowaną z roztworem wodorotlenku alkalicznego na uzyskaną w ten sposób mieszaninę działa się kwasem mineralnym, zaś wytrąconą i przemytą siarkę oddziela i suszy znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do wytworzenia roztworu mieszaniny wielosiarczków i tiosiarczanu alkalicznego, stosuje się 20 do 50% roztwór wodorotlenków alkalicznych, a rozpuszczanie siarki prowadzi się w temperaturze 70–95°C.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że przygotowuje się mieszaninę wielosiarczków Me_2S_x i tiosiarczanu $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tak, aby liczba wielosiarczkowa $=x=$ wynosiła od 2 do 4,5 a stężenie kwasu użytego do wytrącenia siarki mieściło się w granicach od 5–15%.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się nieutleniający kwas, zwłaszcza kwas solny i wkrapla się go do ochłodzonego w zakresie od 0 do 20°C i mieszanego ciągle roztworu w czasie 2 do 3 godzin, uzyskując pH około 6–7.