



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.04.77 (P. 197210)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.78

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1980

Int. Cl.² C01B 17/64

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Kaczmarek, Jadwiga Jurkiewicz, Irena Kustra, Tadeusz Kończyk, Jerzy Niedźwiecki, Ryszard Dobrowolski, Kazimierz Grządkowski, Polikarp Romanowski, Wacław Polak

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób i urządzenie do ciągłego otrzymywania tiosiarczanu alkalicznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób i urządzenie do ciągłego otrzymywania tiosiarczanu alkalicznego przez syntezę siarczanu alkalicznego i wodorotlenku lub innego związku alkalicznego.

Jak podaje Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie; Natrium, Ergänzungsband Lieferung 3, System-Nummer 21, s. 248; 1966 r. — Verlag Chemie GmbH, Weinheim — stosowana jest metoda siarczynowa opierająca się na reakcji siarczynu alkalicznego z rozdrobnioną siarką w temperaturze 90—100°C w środowisku wodnym, do którego doprowadza się siarczyn alkaliczny w postaci krystalicznej. Sposób ten zmusza do stosowania odrębnej instalacji do wytwarzania, oddzielania i suszenia siarczynu alkalicznego.

Syntezę tiosiarczanu przebiegającą ze stosunkowo małą szybkością prowadzi się okresowo w podgrzewanym przepływowo zbiorniku z mieszałem, ponieważ roztworzenie pożądanej ilości siarki następuje praktycznie dopiero po kilkunastu godzinach. Dla skrócenia tego procesu daje się do ogrzewanych reaktorów nadmiar siarki, dochodzący nawet do 200% albo doprowadza oddzielnie lub wspólnie z roztworem wielosiarczku alkalicznego.

Przy zastosowaniu obu substancji okres roztwarzania siarki wynosi od 3 do 5 godzin. Dalsze zwiększenie szybkości tej reakcji uzyskuje się przez wprowadzenie do roztworu reakcyjnego kationowego czynnika powierzchniowo aktywnego np. bromku alkilo-pirydynowego. Działanie tego czynnika powoduje, że ok. 85% wprowadzonej siarki przereagowują w ciągu kilkunastu minut, natomiast pozostała siarka musi być odprowadzona z procesu. Otrzymany roztwór tiosiarczanu alkalicznego przelewa się do

2

wyparki, gdzie po około 4 godzinach powstaje roztwór tiosiarczanu o stężeniu około 60%. Zatężony roztwór zlewa się do urządzeń krystalizacyjnych, kryształy oddziela się na wirówce lub nuczy filtracyjnej, poddając je następnie suszeniu w suszarce.

Opisane postępowanie sprawia, że produkcja jest pracochłonna i czasochłonna, zużycie materiałów bezpośrednich jest stosunkowo wysokie, co w konsekwencji powoduje obniżenie uzyskiwanych efektów ekonomicznych.

W sposobie według wynalazku stosuje się jako surowce stężone roztwory wodorosiarczynu, wodorotlenku alkalicznego lub innej substancji alkalicznej. Oba roztwory intensywnie miesza się w takim stosunku, aby otrzymana zawiesina siarczynu alkalicznego w jego nasyconym roztworze posiadała wartość pH powyżej 7. Powstająca w takich warunkach zawiesina, którą następnie poddaje się reakcji z siarką, ma korzystniejsze rozdrobnienie i lepszą reaktywność. Wydzielające się podczas neutralizacji ciepło wykorzystuje się w procesie, gdyż dopływająca do syntezy tiosiarczanu zawiesina posiada temperaturę powyżej 80°C.

Dla zwiększenia szybkości reakcji i zmniejszenia zużycia siarki, do strefy reakcyjnej o temperaturze 80—110°C, zawierającej stały zapas siarki, jednocześnie wprowadza się określone ilości siarki oraz roztwory bromku alkilopirydynowego i wielosiarczku alkalicznego. W wyniku takiego postępowania, roztwarzanie pożądanej ilości siarki przebiega w czasie kilku minut z wydajnością przekraczającą 98%.

W zależności od zastosowanych temperatur uzyskuje się w roztworze poreakcyjnym pożądane stężenie tiosiarczanu aż do zawartości 55%.

Równoległe z procesem syntezy tiosiarczanu następuje w zastosowanych warunkach wydzielenie metali ciężkich w postaci siarczków względnie wielosiarczków, które oddziela się w dalszych stadiach procesu, co pozwala na otrzymanie produktu o znacznie wyższej czystości. Wynalazek ten pozwala na produkowanie tiosiarczanu alkalicznego sposobem periodycznym lub ciągłym.

Urządzenie do realizacji opisanego sposobu przedstawiono na rysunku. Reaktor składa się z komory neutralizacyjnej 1 zaopatrzonej w szybkoobrotowe mieszadło 2. Komorę 1 zasila się roztworami wodorosiarczynu i wodorotlenku alkalicznego przez króćce 3 i 4. Króćcem 5 wypływa wytwarzana zawiesina siarczynu alkalicznego do ogrzewanej przeponowo podwójnej komory reakcyjnej 6a i 6b, w której przebiega reakcja syntezy tiosiarczanu. Jednocześnie do komory 6a wyposażonej w mieszadło 7 dozuje się osobnym urządzeniem zmieloną siarkę króćcem 8 oraz wprowadza się roztwory bromku alkilopirydynowego i wielosiarczku alkalicznego króćcami 9 i 10. Przeptywające przez komorę 6a i 6b reagenty dopływają przez króciec 11 do ogrzewanej przeponowo komory zatężającej 12, gdzie otrzymuje się roztwór tiosiarczanu o pożądanym stężeniu. Opuszczający urządzenie przez króciec 13 roztwór przetwarza się w znany sposób na tiosiarczan krystaliczny lub bezwodny.

Przykład. Do komory neutralizacyjnej reaktora syntezy tiosiarczanu doprowadza się w sposób ciągły przy wyłączonym mieszadło 670 cm³ roztworu wodorosiarczynu sodowego o gęstości 1,38 g/cm³ oraz 205 cm³ roztworu wodorotlenku sodowego z prędkością 1,48 g/cm³ na minutę. Otrzymana zawiesina siarczynu sodowego o temperaturze 82°C i wartości pH 8,2 dopływa do ogrzewanych przeponowo do temperatury 95°C komór reakcyjnych, wyposażonych w mieszadło. Jednocześnie do pierwszej komory reakcyjnej ze stałym zapasem siarki wynoszącym 2500 g wprowadzono w ciągu minuty 111 g zmielonej siarki oraz 3,42 cm³ 1% roztworu bromku dodecylopiry-

dyniowego i 35 cm³ roztworu wielosiarczku sodowego o gęstości 1,18 m/cm³. Wytworzony roztwór tiosiarczanu sodowego po przepłynięciu przez ogrzewaną przeponowo komorę zatężającą opuszczał reaktor w ilości 45,5 dm³/godz. Wypływający roztwór posiadał gęstość 1,48 g/cm³ i wartość pH 9,3 oraz zawierał wytrącone połączenia siarkowe metali ciężkich. Z powyższego roztworu uzyskano w znany sposób 49,1 kg krystalicznego tiosiarczanu sodowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągłego otrzymywania tiosiarczanu alkalicznego przez reakcję siarczynu alkalicznego z rozdrobnioną siarką, **znamienny tym**, że działa się ciągle mieszając na stężony roztwór wodorosiarczynu alkalicznego, stężonym roztworem wodorotlenku lub innego związku alkalicznego w temperaturze powyżej 80°C, do utworzenia subtelnie rozdrobnionej zawiesiny siarczynu alkalicznego w nasyconym roztworze siarczynu alkalicznego i tak otrzymaną zawiesinę poddaje się reakcji z siarką w komorze reakcyjnej, podczas której powstaje tiosiarczan alkaliczny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do ogrzewania komory reakcyjnej wykorzystuje się ciepło tworzenia się siarczynu alkalicznego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że celem przyspieszenia reakcji syntezy tiosiarczanu alkalicznego i wydzielania z roztworu reakcyjnego metali ciężkich, stosuje się jednocześnie nadmiar siarki oraz rozcieńczone roztwory wielosiarczku alkalicznego i bromku alkilopirydynowego.

4. Urządzenie do ciągłego otrzymywania tiosiarczanu alkalicznego, **znamiennie tym**, że zawiera komorę (1) neutralizacyjną zaopatrzoną w szybkoobrotowe mieszadło (2), połączoną z podwójną komorą (6a i 6b) reakcyjną i komorą (12) zatężającą, przy czym komora reakcyjna i zatężająca się ogrzewane.

