



Patent dodatkowy
do patentu nr 47 591

Zgłoszono 06.XI.1965 (P 111 501)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.I.1967

Kl. 12 i, 17/22

MKP C 01 b 17/22

UKD 661.83..51

BIOTEK

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Edward Buntner, inż. Jan Fiołna, inż. Leopold Haczek, inż. Bronisław Dąbrowski

Urzędu Patentowego
Główny Biuro
ul. Krakowska 1
00-263 Warszawa

Właściciel patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Ciągły sposób wytwarzania siarczku i wodorosiarczku sodowego

1

Przedmiotem patentu nr 47591 jest ciągły sposób wytwarzania siarczku sodowego polegający na działaniu siarkowodoru w temperaturze powyżej 160°, najkorzystniej 180—220°, na stały wodorotlenek sodowy stanowiący złożo. Ze złoża tego ścieka stop siarczku z wodorotlenkiem, który w dalszym ciągu styka się w przeciwnym kierunku z dopływającym siarkowodorem, przy czym pozostały w stopie wodorotlenek sodowy przechodzi również w siarczek i otrzymuje się stopiony siarczek, który po zastygnięciu jest produktem handlowym. W urządzeniu do wykonywania tego sposobu podanym przykładowo w opisie patentowym nr 47591 znajduje się złożo wodorotlenku sodowego ziarnistego lub płatkowanego oraz drugie złożo umieszczone poniżej utworzone przez dowolne wypełnienie np. pierścienie Raschiga z tworzywa nie biorącego udziału w reakcji. Siarkowódór przechodzi przez dolne złożo i zostaje całkowicie pochłonięty w górnym złożu. Z górnego złoża ścieka stop, który reaguje dalej w dolnym złożu. Poniżej dolnego złoża znajduje się zbiornik na gotowy stop siarczku sodowego.

Przy przejściu z urządzenia prototypowego do produkcji siarczku sodowego odpowiadającego normom na analogiczne urządzenie o innej skali wielkości okazało się, że w wyprodukowanym na tym urządzeniu siarczku znajduje się znaczna ilość wodorosiarczku. Dokładne badania wyjaśniły zachodzące tu zjawiska. Okazało się, że w dolnym złożu zachodzi reakcja między wodorotlenkiem sodowym

2

ściekającym w stopie, a siarkowodorem, prowadząca do otrzymywania siarczku sodowego. Stwierdzono, że jeżeli stop siarczku sodowego nie zawierający wolnego wodorotlenku sodowego ścieka w dalszym ciągu w tym złożu stykając się z siarkowodorem, zachodzi wówczas dalsza reakcja między siarczkiem, a siarkowodorem, w wyniku której powstaje wodorosiarczek. Wobec tego otrzymanie siarczku sodowego wolnego od wodorosiarczku, a również nie zawierającego wodorotlenku, jest uwarunkowane właściwym doбором czasu i powierzchni, czyli parametrów styku stopu z siarkowodorem. Praktycznie parametry te ustala wielkość dolnego złoża. W dalszym ciągu okazało się, że gdy po doświadczalnym dobraniu wielkości dolnego złoża takiej, przy której otrzymuje się siarczek odpowiadający normom handlowym, złożo to znacznie powiększono w kierunku pionowym, to otrzymano z tego samego urządzenia wodorosiarczek zawierający jedynie minimalną ilość siarczku.

Powyższe spostrzeżenia pozwalają na zastosowanie sposobu według patentu nr 47591 nie tylko do produkcji siarczku, ale również do produkcji wodorosiarczku przy odpowiednim dymensjonowaniu dolnego złoża. Urządzenie do produkcji wodorosiarczku może być w prosty sposób przekształcone w urządzenie do produkcji siarczku jedynie przez usunięcie pewnej ilości elementów tworzących dolne złożo i przeciwnie, przez uzupełnienie dolnego złoża

można urządzenie do produkcji siarczku zastosować do produkcji wodorosiarczku.

Można również przewidzieć w urządzeniu dwa doprowadzenia siarkowodoru, z których jedno umieszczone poniżej dolnego złoża służyłoby w przypadku produkcji wodorosiarczku, a drugie umieszczone np. w połowie wysokości złoża, służyłoby w przypadku produkcji siarczku. Wówczas w celu ochrony utworzonego siarczku można w miarę potrzeby dolną nie wykorzystaną część złoża przy produkcji siarczku wypełniać parą wodną, której dodatek przewidziany jest w sposobie według patentu nr 47591.

Ponieważ niezależnie od wyboru rozwiązania konstrukcyjnego głównym parametrem decydującym o wyniku reakcji jest czas pobytu stopu w atmosferze siarkowodoru oznaczono wartości tego parametru, przy których otrzymuje się czysty siarczek i czysty wodorosiarczek. Praktycznie siarczek wolny od wodorotlenku i wodorosiarczku otrzymuje się w stopie ściekającym w złożu w atmosferze siarkowodoru w ciągu około 30 sekund, zwłaszcza 30—35 sekund od chwili utworzenia tego stopu działaniem siarkowodoru na sodę kaustyczną. Następnie rozpoczyna się przechodzenie siarczku w wodorosiarczek. Proces ten jest powolniejszy i dlatego niewielkie przekroczenie okresu 30 sekund nie jest przy produkcji siarczku szkodliwe. W celu osiągnięcia praktycznie tylko wodorosiarczku stop powinien ściekać w atmosferze siarkowodoru w ciągu co najmniej 60 sekund. Przedłużenie tego okresu pozostaje bez wpływu na produkt reakcji.

Przykład. W kolumnie o średnicy wewnętrznej 500 mm dolne wypełnienie poniżej złoża sody kau-

stycznej stanowiły pierścienie Raschiga z węgla grafitowanego o średnicy zewnętrznej 120 mm, średnicy wewnętrznej 80 mm i długości około 100 mm. Górne wypełnienie stanowiła soda płatkowana kaustyczna. Złoże sody kaustycznej uzupełniano okresowo starając się utrzymać jego wysokość około 500 mm. Przez tę kolumnę prowadzono 15—17 Nm³ na godzinę siarkowodoru pod ciśnieniem około 160 mm słupa wody powyżej ciśnienia atmosferycznego. Z różnych wysokości dolnego wypełnienia pobierano próbki oznaczając czas styku z siarkowodorem odpowiadający tym próbkom. Po wykonaniu analiz stwierdzono, że po 32 sekundach styku stop zawierał praktycznie tylko siarczek a po upływie 60—66 sekund stop zawierał wyłącznie wodorosiarczek.

Zastrzeżenie patentowe

Ciągły sposób wytwarzania siarczku i wodorosiarczku sodowego przez działanie siarkowodorem na złoże wodorotlenku sodowego w temperaturze powyżej 160° najkorzystniej 180—220° oraz dalsze działanie siarkowodorem na ściekający z tego złoża stop wodorotlenku z siarczkiem według patentu nr 47591, znamienny tym, że w celu uzyskania siarczku sodowego praktycznie nie zawierającego ani wodorotlenku ani wodorosiarczku prowadzi się stop ściekający po wypełnieniu w atmosferze siarkowodoru w ciągu 30—35 sekund od chwili utworzenia tego stopu, a w celu otrzymania wodorosiarczku nie zawierającego siarczku ściekający stop prowadzi się w atmosferze siarkowodoru w ciągu co najmniej 60 sekund.