

20 stycznia 1933 r.

2

CO1d 5/02

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 17293.

Kl. 82 I 5.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania siarczanów potasowców i amonu z siarczynów albo dwusiarczynów.

Zgłoszono 1 grudnia 1930 r.

Udzielono 24 października 1932 r.

Pierwszeństwo: 2 grudnia 1929 r. (Niemcy).

Wytwarzanie siarczanów przez utlenianie siarczynów zapomocą tlenu nie przebiega z żadaną szybkością ani przy użyciu siarczynu w postaci soli stałej, ani też w roztworze, tak iż sposób ten nie zdobył żadnego znaczenia w technice. Przemiana siarczynów albo mieszanin siarczynów i dwusiarczynów w siarczany, siarkę i ewentualnie w siarczki, wyłącznie przez ogrzewanie materiałów, ma tę wadę, iż sposób wymaga stosowania ciśnienia, przyczem przemiana przebiega bardzo gwałtownie, zwłaszcza przy zastosowaniu mieszaniny siarczynu i dwusiarczynu, i dzięki nagłemu i znacznemu wzrostowi ciśnienia może nastąpić wybuch.

Wynalazek dotyczy sposobu przemiany siarczynów lub dwusiarczynów w siarczany bez potrzeby użycia ciśnienia. Sposób polega na tem, iż działaniem siarki lub środków, zawierających albo odczepiających siarkę, przeprowadza się siarczyn, względnie dwusiarczyn, w tiosiarczany, które zapomocą dwutlenku siarki przemienia się w politioniany, które następnie rozkłada się, dodając ewentualnie dalsze ilości wymienionych materiałów wyjściowych, na siarczany i siarkę. Sposób wykonuje się następująco. Wodny roztwór materiałów wyjściowych ogrzewa się wpierw z siarką przez pewien czas, najlepiej do wrzenia. Do wytworzonego w ten sposób ługu, za-

wierającego tiosiarczan, wprowadza się po ochłodzeniu dwutlenek siarki albo gaz, zawierający dwutlenek siarki. Przez pozostawienie roztworu przez pewien czas przy pokojowej temperaturze albo nieco wyższej, tiosiarczan reaguje mniej lub więcej z dwutlenkiem siarki, tworząc politioniany, a pozostały jeszcze tiosiarczan przy następnym ogrzaniu roztworu do temperatury wrzenia reaguje z politionianami, tworząc siarczan i siarkę. Do roztworu tiosiarczanu i politionianu przed lub w czasie ogrzewania można dodać dalszą ilość siarczynu, dwusiarczynu albo mieszaniny obu soli, która może zawierać jeszcze tiosiarczan. Dodatek taki wchodzi zwłaszcza wówczas w rachubę, jeśli tiosiarczan przechodzi podczas działania dwutlenkiem siarki, praktycznie całkowicie, w politionian. Siarczyn, względnie dwusiarczyn, tworzy z pięcio-, względnie czterototionianem, tiosiarczan i trójtotionian, a ostatnie dwa związki reagują ze sobą podczas ogrzewania, przechodząc całkowicie na siarczan i siarkę oraz, w przypadku gdy na 1 cząsteczkę politionianu przypadają przynajmniej 2 cząsteczki triosiarczanu, na dwutlenek siarki.

Przy przeróbce siarczynu amonowego można reakcje, zachodzące przy tym procesie, przedstawić następującymi wzorami:

1. $5(NH_4)_2SO_3 + 5S = 5(NH_4)_2S_2O_3,$
2. $5(NH_4)_2S_2O_3 + 3SO_2 = 3(NH_4)_2S_2O_3 +$
 $+ (NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S_4O_6,$
3. $3(NH_4)_2S_2O_3 + (NH_4)_2SO_3 +$
 $+ (NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S_4O_6 =$
 $= 4(NH_4)_2S_2O_3 + 2(NH_4)_2S_3O_6,$
4. $4(NH_4)_2S_2O_3 + 2(NH_4)_2S_3O_6 =$
 $= 6(NH_4)_2SO_4 + 8S.$

Jak z powyższego wynika, siarczyn przemienia się całkowicie w siarczan, a otrzymana przytem siarka (równanie 4) wy-

starcza akurat na pokrycie zapotrzebowania siarki celem otrzymania triosiarczanu (równanie 1) i do wytworzenia potrzebnego, według równania 2, dwutlenku siarki. Sposób jest więc zamkniętym procesem kołowym, przyczem materiały pomocnicze wytwarzają się już w samym procesie.

Przy użyciu mieszaniny siarczynu i dwusiarczynu wywiązuje się podczas tworzenia się tiosiarczanu dwutlenek siarki, który może częściowo lub całkowicie zastąpić dwutlenek siarki otrzymany przez spalanie siarki. W tym przypadku otrzymuje się więc siarkę w ilości większej, niż potrzeba do przeprowadzenia procesu kołowego, wskutek czego nadmiar siarki może być użyty do innych celów. Przy przemianie tiosiarczanu z politionianem uzyskuje się na 6 części zawartej w siarczanie siarki 8 do 9 części siarki elementarnej, z której podczas następnego gotowania siarczynu każdorazowo 6 części siarki zostają zużyte do wytworzenia tiosiarczanu. Wskutek tego pozostają po zagotowaniu siarczynu 2 do 3 części siarki w kotle, dzięki czemu po kilkakrotnym następującem po sobie gotowaniu siarka zbiera się w kotle. Najlepiej stopić siarkę przez podwyższenie temperatury w kotle ponad punkt topnienia, na przykład, przez ogrzanie łągu tiosiarczanowego pod ciśnieniem 1—2 atm i odciągnięcie tak stopionej siarki z aparatu. Przy następującem gotowaniu roztworu tiosiarczanu i politionianu tworzy się znów tyle siarki, ile potrzeba do przemiany siarczynu w tiosiarczan.

Niniejszy sposób celowo ujmuje znane reakcje, tworząc proces techniczny. Sposób rozwiązuje poraz pierwszy zadanie przemiany siarczynów i dwusiarczynów w siarczany bez zastosowania ciśnienia i z pominięciem materiałów pomocniczych z osobnych źródeł. Nie należy przez to rozumieć, jakoby nie można stosować ciśnienia również przy niniejszym sposobie.

Sposób nadaje się między innymi do

przeróbki siarczynu amonu i dwusiarczynu amonu, a zwłaszcza zawierających powyższe związki azotu ługów, którymi dysponuje się w technice, jako taniemi produktami ubocznymi, na siarczan amonu, cenny przedewszystkiem przy wyrobie nawozów sztucznych.

Przykład I. Roztwór 116 części siarczynu amonu w 150 częściach wody zadaje się 35 częściami siarki i ogrzewa mniej więcej do wrzenia. Po kilku minutach rozpuszcza się siarka w przeważnej ilości, a siarczyn amonu przechodzi w tiosiarczan amonu. Następnie ochładza się płyn do 30°C i przepuszcza przez ług strumień gazowy, zawierający dwutlenek siarki, otrzymany przez spalenie 15 części siarki. Ciecz pochłania dwutlenek siarki mniej więcej, wydzielając nieznaczne ilości ciepła. Temperaturę płynu utrzymuje się w ciągu 1 godziny przy około 40°C. Barwa początkowo zielona przechodzi w tym czasie na jasnożółtą. Następnie ogrzewa się ciecz do wrzenia, przytem tiosiarczan reaguje z politionianem, wytworzonym działaniem dwutlenku siarki, dając siarczan i siarkę. Po niedługim czasie przemiana jest ukończona i ług zawierający wytworzony siarczan amonu można z łatwością oddzielić od siarki, znajdującej się w postaci skupionej. Siarka pozostaje w naczyniu reakcyjnym i można ją przerabiać ponownie z siarczynem amonu na tiosiarczan amonu. Niezwiązaną przytem siarkę stapia się po ukończonem wytwarzaniu tiosiarczanu w samem naczyniu i płórze, a następnie używa się ją do wyrobu dwutlenku siarki, potrzebnego do przemiany tiosiarczanu w politionian. Ług siarczanu amonu zagęszcza się i ochładza; przez odwirowanie uzyskuje się 130 części stałego siarczanu.

Przykład II. Ług uzyskany przy oczyszczaniu gazu przez utlenienie katalityczne siarkowodoru i przemianę otrzymanego przytem dwutlenku siarki z amonjakiem, zawierający w 120 częściach 46.4 części

siarczynu amonu i 19.8 części dwusiarczynu amonu, ogrzewa się przez krótki czas do wrzenia w kotle, wyłożonym materiałem kwasoodpornym, z 16 częściami siarki. Do ługu, zawierającego obecnie tiosiarczan, wprowadza się po ochłodzeniu 19.2 części dwutlenku siarki. Owe 19.2 części SO_2 składają się z 6.4 części SO_2 , otrzymanych przy wytwarzaniu tiosiarczanu, i 12.8 części SO_2 , otrzymanych przez spalenie 6.4 części siarki. Po jednogodzinnem staniu w temperaturze od 30 — 40° dodaje się do cieczy 24 części ługu wspomnianego już, zawierającego siarczyn i dwusiarczyn amonu, poczem całość ogrzewa się przez kwadrans do wrzenia. Przytem zachodzi kompletna przemiana tiosiarczanu amonu z powstałym tetrathonianem amonu. Tak uzyskany roztwór siarczanu oddziela się od siarki, odbiera z naczynia reakcyjnego i przerabia na stały siarczan, podczas gdy siarkę po zmieleniu gotuje się ponownie z siarczynem i dwusiarczynem amonu celem otrzymania tiosiarczanu. Nie zużytą przytem przez ług siarkę stapia się, oddziela i płórze; $\frac{2}{3}$ (6.4 części porównaj wyżej) służy do wytworzenia dwutlenku siarki, a $\frac{1}{3}$ (3.2 części) można użyć do innych celów. Według niniejszego sposobu można również przerabiać ługi, otrzymane przy oczyszczaniu gazu, zawierające prócz siarczynu i dwusiarczynu amonu także tiosiarczan amonu; uzyskuje się z nich prócz siarczanu amonu również większą ilość siarki zależnie od ilości zawartego tiosiarczanu.

Przykład III. Dwutlenek siarki zawarty w gazach uchodzących z fabryk kwasu siarkowego wypłókuje się roztworem węgla potasu i uzyskuje roztwór dwusiarczynu potasu. 1430 kg powyższego roztworu (435 kg siarczynu potasu i 240 kg dwusiarczynu potasu) zadaje się 284 kg politionianu potasu i słabo ogrzewa; przytem siarczyn i dwusiarczyn potasu przechodzą w zupełności w tiosiarczan potasu. Do ochłodzonego do 25°C ługu, zawierającego tio-

siarczan potasu, wprowadza się 192 kg dwutlenku siarki.

Płyn pozostawia się około 1 godziny przy 20—40°, a następnie dodaje się 158 kg siarczynu potasu i gotuje prawie do wrzenia. W ciągu pół godziny następuje całkowita przemiana tiosiarczanu potasu i politionianu potasu na siarczan potasu i siarkę. Siarkę stapia się, podwyższając temperaturę do 120°C, a następnie odbiera z naczyń w stanie stopionym; uzyskuje się w ten sposób około 250 kg siarki, którą używa się ponownie. Przez ochłodzenie zagęszczonego roztworu siarczanu potasu uzyskuje się około 800 kg siarczanu potasu. Jeżeli zamiast siarczynu potasu do mieszaniny tiosiarczanu potasu i politionianu potasu dodać siarczynu amonu, powstają, jako produkty końcowe, mieszaniny siarczanu potasu i siarczanu amonu, które można stosować jako nawozy mieszane.

Przykład IV. Gazy, zawierające dwutlenek siarki, zrasza się roztworem węglanu potasu, tak aby powstał roztwór 30—40% siarczynu potasu. 1000 kg tego łągu, zawierającego 316 kg siarczynu potasu, zadaje się 200 kg łągu siarczku amonu, zawierającego 130 kg polisiarczków, a następnie ogrzewa się. Przytem tworzy się tiosiarczan potasu, a siarczek amonu oddestylowuje. Gazy siarczku amonu pochłania się w wodzie, uzyskując zpowrotem roztwór siarczku amonu. Do ochłodzonego roztworu tiosiarczanu potasu wprowadza się 64 kg dwutlenku siarki. Po godzinnem działaniu SO_2 ogrzewa się łąg do wrzenia. Przytem następuje przemiana tiosiarczanu

z politionianem uzyskanym działaniem SO_2 na siarczan potasu i siarkę. Część siarki (około 30 kg) odpuszcza się w stanie stopionym i używa do wytworzenia potrzebnego w procesie dwutlenku siarki, podczas gdy resztę (około 65 kg) rozpuszcza się w uzyskanym przez adsorbcję w wodzie roztworze siarczku amonu i w ten sposób zużytkowuje do wytworzenia łągu polisiarczków. Z roztworu siarczanu potasu otrzymuje się przez odparowanie około 350 kg stałego siarczanu potasu.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania siarczanów potasowców i amonu z siarczynów lub dwusiarczynów albo mieszanin tychże soli, znamienny tem, że materiały wyjściowe przeprowadza się znanym sposobem, działaniem siarki lub związków zawierających albo odczepiających siarkę, w tiosiarczany, które znanym sposobem, przy pomocy dwutlenku siarki, przeprowadza się w politioniany, które następnie rozkłada się, ewentualnie dodając dalsze ilości wymienionych materiałów wyjściowych, przez ogrzanie na siarczany i siarkę, przyczem siarkę i dwutlenek siarki, uzyskane w toku pracy, używa się całkowicie lub częściowo do przemiany dalszych ilości materiałów wyjściowych.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.