

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

258640
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 17/22

(22) Prihlášené 27 12 86

(21) (PV 9898-86.S.)

(40) Zverejnené 12 11 87

(45) Vydané 15 03 89

(75)
Autor vynálezu

KOŠTŮR PETER ing., MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., CHARVÁT JĀN,
VICIANOVÁ KATARĪNA, BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby sulfidu sodného o vysokej čistote

1

2

Princíp spôsobu spočíva v premene hydroxidu sodného na sulfid sodný v nasledujúcich stupňoch: príprava sulfidu sodného, premena sulfidu sodného na hydrosulfid za súčasného rozkladu tiokomplexov na sulfidy železa, odfiltrovanie sulfidov železa a premena hydrosulfidu sodného zbaveného železa na sulfid sodný pôsobením hydroxidu sodného odťahovaného z koncového absorbéra. Roztok sulfidu sodného sa odparením za vákua zbaví vody za vzniku bieleho produktu.

Vynález sa týka spôsobu výroby sulfidu sodného o vysokej čistote. Podľa tohto spôsobu možno vyrobiť sulfid sodný s nízkym obsahom farebných zlúčenín, napríklad zlúčenín železa, hlavne tiokomplexov.

Podľa patentového spisu NSR č. 499 417 a britského patentového spisu č. 284 958 reaguje tiokomplex železa v sulfide sodnom s kyanidmi a rozkladá sa práškovým zinkom alebo niektorými soľami zinku (NSR patentový spis č. 414 970, japonský patentový spis č. 1702/51, autorské osvedčenie ZSSR č. 33 141). Pri reakcii s kyanidmi sa síce získa biely sulfid sodný, ale železo sa z neho neodstráni. Rozklad tiokomplexu železa zinkom je neekonomické.

Tiokomplex železa vznikajúci v sulfide sodnom o koncentrácii nad 23 percent hmotnostných sa rozkladá na sulfid železnatý zriedením sulfidu sodného pod 20 percent hmotnostných. Sulfid železnatý sa vyzerá v jemnej ťažkofiltrovateľnej forme. Zriedovanie koncentrovaného sulfidu sodného vodou má za následok vzrast energetických nákladov na odparenie vody.

Čistenie sulfidu sodného pomocou alkoholov, ktoré je predmetom patentového spisu USA č. 2 838 074 a patentových spisov NSR č. 1 016 242, 1 068 677, 1 127 335.

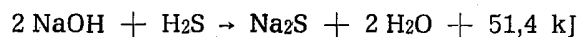
Podľa patentového spisu USA č. 2 662 000

a patentového spisu NSR č. 1 300 909 sa sulfid sodný vysokej čistoty vyrobí len z hydroxidu sodného o koncentrácii do 30 percent hmotnostných cestou hydrosulfidu.

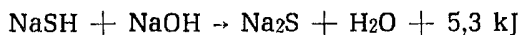
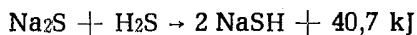
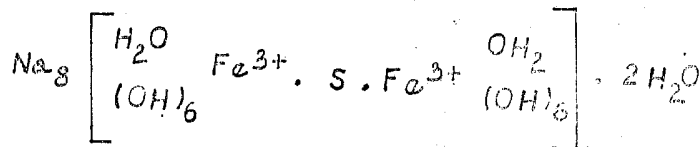
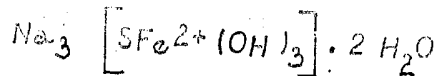
V súlade s týmto vynálezom možno vyrobiť sulfid sodný s nízkym obsahom farebných tiokomplexov železa z hydroxidu sodného o koncentrácii nad 30 percent hmotnostných.

Spôsob výroby spočíva v tom, že sa hydroxid sodný najprv sýti sírovodíkom na sulfid sodný za tvorby tiokomplexu tmavočervenej farby a potom sa nechá zreagovať so sírovodíkom v molárnom pomere sulfidu sodného k sírovodíku 0,5 až 1, pričom sa tiokomplex premení na sulfidy železa. Reakčný produkt sa filtráciou zbaví sulfidov železa a na filtrát sa pôsobí hydroxidom sodným v molárnom pomere hydrosulfid sodný k hydroxidu sodnému 1 : 1. Po odparení vody sa získa sulfid sodný s obsahom železa 10 až 30 ppm.

Pri tomto spôsobe prebiehajú tieto reakcie



Pri koncentrácii sulfidu sodného nad 23 percent hmotnostných sa vytvárajú tieto tiokomplexy v prítomnosti ionov železa



Zlúčeniny železa sa do sulfidu sodného dostávajú v dôsledku korózie technologického zariadenia východiskovými surovinami a medziproduktami. Aj samotný sulfid sodný je korozívny a jeho korozívny účinok vzrastá so vzrastom teploty. Je preto pri výrobe sulfidu sodného výhodné pracovať pri čo najnižších teplotách, ktoré umožňuje proces. Obsah železa v sulfide sodnom pripravenom klasickým spôsobom sa pohybuje v rozmedzí 200 až 350 ppm. Zlúčeniny železa sú tmavo farebné a sulfid sodný s uve-

deným obsahom železa sa nedá aplikovať pre náročné cieľové produkty.

Teplota, pri ktorej je možné nechať reagovať hydroxid sodný respektíve sulfid so sírovodíkom, je závislá od koncentrácie východiskového hydroxidu sodného. Reguláciou teploty sa zabráni tvorbe kryštálov sulfidu sodného pred rozložením tiokomplexov železa a pred odfiltrovaním sulfidov železa. Hydroxid sodný sa pred jeho kontaktovaním so sírovodíkom ohreje na minimálne 60 °C a vplyvom reakčného tepla sa teplota reagujúcej zmesi nechá vystúpiť maximálne na 150 °C.

Teploty kryštalizácie vodného roztoku

sulfidu sodného totiž vzrastajú so vzrastom jeho koncentrácie. Päť percent hmotnostných sulfidu sodného vo vodnom roztoku hydroxidu sodného o koncentrácii 38,4 percent hmotnostných má teplotu kryštalizácie 58,5 °C. Vodný roztok sulfidu sodného o koncentrácii 40 percent hmotnostných má teplotu kryštalizácie 94,5 °C. Hydrosulfid sodný o koncentrácii 43 percent hmotnostných má teplotu kryštalizácie 12,5 °C. Táto teplota vzrastá s poklesom obsahu hydrosulfidu sodného a so vzrastom sulfidu sodného.

V dôsledku poklesu kryštalizačnej teploty reakčného roztoku so vzrastom obsahu hydrosulfidu sodného možno konverziu sulfidu sodného na hydrosulfid robiť pri teplotách pod 100 °C.

Absorpciu sírovodíka v hydroxide sodnom je výhodné robiť v dvoch alebo troch absorberoch zapojených za sebou, aby došlo ku kvantitatívnemu zreagovaniu sírovodíka. Premenu hydrosulfidu sodného na sulfid sodný je výhodné robiť hydroxidom sodným odťahovaným z koncového absorbéra. Konverzia hydroxidu sodného v koncovom absorbéri je totiž vzhľadom na konverziu hydroxidu sodného v prvom alebo v prvých dvoch absorpciách nízka.

Proces výroby sulfidu sodného o vysokej čistote sa môže uskutočňovať v zariadení pracujúcom diskontinuálne alebo kontinuálne.

Pre ilustráciu sú uvedené príklady, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Dva moly vodného hydroxidu sodného o

koncentracii 42 percent hmotnostných sa v násadove pracujúcom absorbéri ohrejú na 60 °C a privedú sa do kontaktu s jedným molom sírovodíka. V priebehu troch hodín vzrastie teplota v absorbéri na 120 °C a pri tejto teplote sa udržiava až do zreagovania hydroxidu sodného na sulfid sodný. Plyny vychádzajúce z prvého absorbéra sa kontaktujú v druhom koncovom absorbéri s hydroxidom sodným o koncentrácii 42 percent hmotnostných. V koncovom absorbéri sa z plynu odstraňujú zvyšky sírovodíka.

Na roztok sulfidu sodného vytvoreného v prvom absorbéri sa pôsobí sírovodíkom v molárnom pomere sulfidu sodného k sírovodíku rovnom jednej v priebehu 5 hodín. Počas tejto periódy sa postupne zníži teplota reakčnej zmesi na 90 °C. Vodný roztok hydrosulfidu sodného sa filtruje, čím sa odstráni sulfidy železa.

Získaný filtrát sa potom nechá zreagovať s hydroxidom sodným odťahovaným z druhého koncového absorbéra. Získa sa vodný roztok sulfidu sodného, z ktorého sa za vákua 670 Pa odparí voda. Získa sa pevný biely sulfid sodný s obsahom železa 10 ppm.

Príklad 2

Postupuje sa rovnako ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa pracuje v troch absorberoch zapojených za sebou. Odplyny z prvého a druhého absorbéra sa pohlcujú v treťom absorbéri. Z druhého absorbéra sa odťahuje vodný roztok hydrosulfidu sodného, ktorý sa zbavuje sulfidu železa filtráciou. Filtrát z druhého absorbéra sa kontaktuje s hydroxidom sodným odťahovaným z tretieho, koncového absorbéra.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby sulfidu sodného o vysokej čistote vyznačujúci sa tým, že sa hydroxid sodný o koncentrácii 30 až 60 percent hmotnostných ohreje minimálne na 60 °C a privedie sa do kontaktu so sírovodíkom, s výhodou v molárnom pomere hydroxidu sodného k sírovodíku 2 : 1, pri teplote maximálne 150 °C, vodný roztok sulfidu sodného sa nechá reagovať so sírovodíkom v molárnom pomere sulfidu sodného k sírovodíku 1 : 0,5 až 1 za postupného znižovania teploty v reaktore maximálne na 100 °C, v tom istom reaktore alebo v druhom reaktore odplyny z prvého alebo z oboch reaktorov

sa vedú do koncového reaktora, v ktorom prichádzajú do kontaktu s hydroxidom sodným o rovnakej koncentrácii akú má hydroxid sodný v prvom reaktore, roztok hydrosulfidu alebo zmesi sulfidu a hydrosulfidu sodného sa odfiltruje od zrazeniny sulfidu železa a na filtrát sa pôsobí roztokom hydroxidu sodného z koncového absorbéra v molárnom pomere hydrosulfidu sodného k hydroxidu sodnému 0,95 až 1,05, získaný roztok sulfidu sodného sa odfiltruje, odparí sa z neho voda a získa sa pevný biely sulfid sodný.