



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47591

12.0.17/22
Kl. ~~12 i, 18~~
Kl. internat. C 01 b

Instytut Chemii Nieorganicznej*)

Gliwice, Polska

Ciągły sposób wytwarzania siarczku sodowego

Patent trwa od dnia 31 października 1962 r.

Siarczek sodowy wytwarza się z siarkowodoru i wodorotlenku sodowego. Znane sposoby polegają na wprowadzaniu siarkowodoru do roztworu wodorotlenku sodowego, o stężeniu na przykład 30%, aż do związania stechiometrycznej ilości siarkowodoru, po czym powstały roztwór siarczku zagęszcza się przez odparowanie do wymaganego stężenia i wlewa na gorąco do opakowania, w którym siarczek zestala się po ochłodzeniu. Ponieważ normy różnych krajów przewidują dla pierwszego gatunku siarczku zawartość 62,5—53,5% siarczku w produkcie, odparowanie znacznej ilości wody spośród wprowadzonej z ługiem sodowym i wytworzonej w reakcji zobojętniania, wymaga poważnej ilości ciepła i jest kosztowne. Z francuskiego opisu

patentowego nr 1.011.474 wynika, że w celu uzyskania produktu 60—62%-owego bez dodatkowego odparowywania, należałoby wychodzić z ługu o stężeniu około 83% NaOH co byłoby kłopotliwe, gdyż ług ten jest w zwykłej temperaturze ciałem stałym i wymagałby topienia, a ponadto nie można by obniżyć temperatury masy reakcyjnej poniżej 95°, aby przedwcześnie nie zestalić masy reakcyjnej, co wymagałoby ogrzewania. Wobec tego według wymienionego patentu rozpoczyna się reakcję przez przepuszczanie siarkowodoru przez rozcieńczony roztwór w izolowanym zbiorniku, a następnie dosyca się ten roztwór stałym bezwodnym wodorotlenkiem sodowym w miarę podwyższania się temperatury w masie reakcyjnej na skutek nieodprowadzanego ciepła reakcji. Ten również okresowy sposób pracy nie rozpowszechnił się w przemyśle jako zbyt skomplikowany.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Edward Buntner, inż. Leopold Haczek, inż. Bronisław Dąbrowski, Paweł Franek i Piotr Hassa.

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania siarczku sodowego ze stałego handlo-

wego, praktycznie bezwodnego wodorotlenku sodowego, pozwalający na bezpośrednie uzyskanie siarczku o stężeniu dowolnym na przykład przewidywanym w normach dla gatunku pierwszego.

Stwierdzono, że bezpośrednie działanie siarkowodoru na stały wodorotlenek sodowy powoduje powstanie na powierzchni wodorotlenku warstwy siarczku utrudniającej dalszy przebieg reakcji, jednakże przy temperaturze powyżej 160° warstwa ta ścieka z powierzchni wodorotlenku w postaci stopu wodorotlenku z siarczkiem zawierającego wodę powstałą w reakcji, przy czym powierzchnia wodorotlenku odnawia się dość szybko. Utrzymania tej temperatury lub wyższej samym ciepłem reakcji, okazało się w procesie ciągłym możliwe pod warunkiem podgrzewania doprowadzonego gazu zawierającego siarkowodor. Podgrzewanie osiągnięto przez zetknięcie doprowadzanego gazu z wymienionym wyżej stopem. W czasie tego zetknięcia następuje dalsze wiązanie siarkowodoru przez wolny wodorotlenek zawarty w stopie, a zatem dalsze wydzielanie ciepła reakcji oraz wody obniżającej temperaturę krzepnięcia stopu.

Sposób według wynalazku polega na ciągłym doprowadzaniu siarkowodoru lub gazu zawierającego siarkowodor od dołu do złoża stałego, praktycznie bezwodnego wodorotlenku sodowego w postaci ziarn lub płatków. Gaz doprowadzony styka się uprzednio w przeciwnym kierunku ze ściekającym ze złoża stopem. Stop nie zawierający już wolnego wodorotlenku częściowo ochłodzony doprowadzanym gazem, ścieka do zbiornika w temperaturze wyższej od temperatury krzepnięcia. Stop ten poddaje się kontroli analitycznej i ewentualnie w miarę potrzeby, koryguje jego skład dodatkiem wodorotlenku sodowego w przypadku, gdyby się okazało, że powstał w nim wodosiarczek $NaHS$ obok siarczku Na_2S . Stop ten nadaje się do napełniania opakowań jako gotowy produkt. Ponieważ z suchego gazu i bezwodnego wodorotlenku powstaje siarczek o zawartości 68,4% Na_2S , jak to wynika z wyliczenia stechiometrycznego, może się okazać potrzebne obniżenie procentowości, aby nie przekraczać wymagań stawianych przez normy. W tym celu wraz z doprowadzanym gazem wprowadza się odpowiednią ilość pary wodnej.

Wytwarzanie siarczku sodowego w sposób według wynalazku stanowi proces technologiczny samowystarczalny pod względem cieplnym. Jedynie do jego zapoczątkowania potrzebne jest wstępne podgrzanie przez wprowadzenie do zło-

ża wodorotlenku tak małej ilości pary wodnej, aby jedynie powierzchnia ziarn lub płatków pokryła się warstewką ciekłego ługu. Dalsze podgrzewanie następuje samorzutnie na skutek chłonięcia przez tę warstewkę siarkowodoru, aż do osiągnięcia temperatury powyżej 160° najkorzystniej $180-220^{\circ}$. Niewielka ilość wytworzonego w pierwszej chwili siarczku niższej procentowości nie wpływa praktycznie na jakość produktu po zmieszaniu z siarczkiem wytwarzanym po ustaleniu się warunków pracy ciągłej.

Urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku przedstawione jest na rysunku schematycznym, stanowiącym pionowy przekrój osiowy.

Urządzenie stanowi kolumnę, której górna część 1 zawiera złożo wodorotlenku sodowego, a dolna część 2 wypełnienie o dużej powierzchni wykonane z tworzywa nie biorącego udziału w reakcji, np. pierścienie z alkalicznego tworzywa ceramicznego. Siarkowodor lub gaz zawierający siarkowodor, z ewentualnym dodatkiem pary wodnej, włącza się do urządzenia króćcem 6. Poniżej kolumny znajduje się dowolny zbiornik 3, zaopatrzony w mieszało 4 i izolację cieplną 5. Króciec 7 stanowi odpowietrznik. Wsyp 8 służy do uzupełniania złoża wodorotlenku, a rura przelewowa 9 oraz króciec spustowy 10 służy do odprowadzania gotowego produktu, a zamykany króciec 11 do pobierania próby lub dodawania wodorotlenku sodowego. Zbiornik 3 może być również odrębnym aparatem, do którego doprowadzany jest stop spływający z kolumny.

Działanie urządzenia po ustaleniu się temperatur, jest następujące. Gaz zawierający siarkowodor reaguje ze ściekającym stopem w dolnej części 2 kolumny i nagrzewa się od tego stopu, który spływa do zbiornika przy temperaturze $160-180^{\circ}$. Podgrzany gaz reaguje w dalszym ciągu z wodorotlenkiem sodowym w temperaturze około 220° . Jeżeli gaz nie jest czystym siarkowodorem lecz zawiera składnik gazowy obojętny w danej reakcji, składnik ten po dokładnym pochłonięciu siarkowodoru w złożu wodorotlenku sodowego, opuszcza kolumnę króćcem odpowietrzającym 7. Wsyp 8 jest zaznaczony na rysunku symbolicznie, gdyż pożądane jest w tym miejscu dowolne znane mechaniczne urządzenie, służące do doprowadzania i dozowania ciał sypkich. Mieszało 4 w zbiorniku 3 służy do mieszania stopu przed pobraniem próbki do analizy oraz po ewentualnym dodatku stechiometrycznej ilości wodorotlenku sodowego wyliczonej z analizy.

Zastrzeżenie patentowe

Ciągły sposób wytwarzania siarczku sodowego z wodorotlenku sodowego i siarkowodoru w wyższej temperaturze uzyskanej przez wykorzystanie ciepła reakcji, znamienny tym, że do złoża wodorotlenku w postaci ziarn lub płatków wprowadza się od dołu siarkowodor lub gaz zawierający siarkowodor ewentualnie z dodatkiem pary wodnej poddany uprzednio zetknięciu w przeciwnym kierunku ze ściekają-

cym z tego złoża stopem wodorotlenku i siarczku sodowego i podgrzany ciepłem uzyskanym z tego stopu, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze powyżej 160° najkorzystniej w temperaturze $180-220^{\circ}\text{C}$.

Instytut Chemii Nieorganicznej

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel
rzecznik patentowy

