

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 17/38

F26B 3/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310118752. X

[43] 公开日 2004年6月30日

[11] 公开号 CN 1508063A

[22] 申请日 2003. 12. 2

[21] 申请号 200310118752. X

[30] 优先权

[32] 2002. 12. 4 [33] DE [31] 10256531. 7

[71] 申请人 德古萨股份公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫市

[72] 发明人 汉斯·克里斯蒂安·阿尔特

安德烈亚斯·格尔茨

阿尔弗雷德·艾利格

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

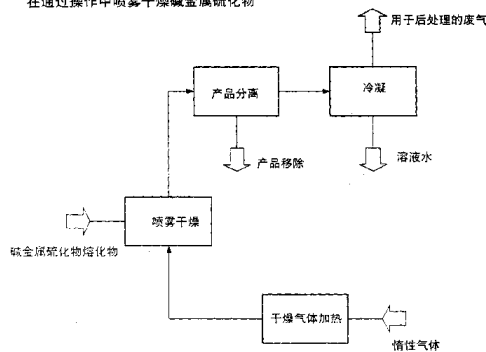
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称 制备无水碱金属硫化物的方法

[57] 摘要

本发明涉及制备无水碱金属硫化物的方法，其中使用载有水蒸气的惰性干燥气体，通过喷雾干燥来干燥碱金属硫化物溶液、碱金属硫化物悬浮液或碱金属硫化物结晶水溶化物。

在通过操作中喷雾干燥碱金属硫化物



ISSN 1008-4274

1. 制备无水碱金属硫化物的方法，其特征在于使用载荷水蒸气的惰性干燥气体，通过喷雾干燥来干燥碱金属硫化物溶液、碱金属硫化物悬浮液或碱金属硫化物结晶水溶化物。

2. 如权利要求 1 的制备无水碱金属硫化物的方法，其特征在于干燥是在常压或在高于环境压力的 $\Delta p=0-200$ 毫巴的微超压下实施。

3. 如权利要求 1 的制备无水碱金属硫化物的方法，其特征在于避免在静止操作中使用惰性气体。

4. 如权利要求 1 的制备无水碱金属硫化物的方法，其特征在于循环干燥气体，避免在静止操作中使用惰性气体，以及通过冷凝除去过量水蒸气，使其由废气中除去。

5. 实施如权利要求 1 的方法的装置，其特征在于其由以下部分组成：

- 干燥室，
- 引入该干燥室用于干进料的雾化装置，
- 干燥气体的进料装置，
- 废气流的排放出口，
- 固体分离系统，其经由所述排放出口连接到所述干燥室并且含有任选配备过滤器装置以除去气流的废气管，
- 由废气流中回收溶剂的设备，
- 用于至少部分循环并调节废气以重新用作干燥气体的循环及调节装置。

制备无水碱金属硫化物的方法

技术领域

本发明涉及制备无水碱金属硫化物的方法。

背景技术

在干燥状态并且当良好分散时，碱金属硫化物可与空气在高温下反应，在热干燥期间引起相当大的潜在危险和产物损失。这是实施这种方法的主要加工和安全障碍。

EP 0924165A1 公开了由含有结晶水的固体起始，通过真空接触干燥制备无水碱金属硫化物的方法。

另外，WO 01/255146 公开了使用热的、无水惰性气体来对流喷雾干燥无水碱金属硫化物。

在通过操作中使用无水惰性气体如氮气作为干燥气体的已知方法的缺点是高运行成本。因此，使气体循环是希望的。然而，循环气体不再是完全无水的，并且因此必须被干燥。

发明内容

本发明的目的是提供一种方法，其中气体可循环操作而无需干燥气体。

本发明提供了一种用于制备无水碱金属硫化物的方法，其特征在于碱金属硫化物溶液、碱金属硫化物悬浮液、碱金属硫化物分散液或碱金属结晶水熔化物通过喷雾干燥用载荷水蒸汽的惰性干燥气体来干燥。

惰性干燥气体可以是氮气、氦气、氩气或上述气体的混合物。载

荷水蒸汽的惰性干燥气体可以是纯的过热水蒸气。承载水蒸汽的惰性气体中承载的水蒸汽可以高于 1 g/kg (露点高于 -15°C)，优选高于 5 g/kg (露点高于 5°C)，特别优选高于 15 g/kg (露点高于 20°C)。

碱金属硫化物可以是二碱金属硫化物、碱金属硫氢化物或碱金属多硫化物。

碱金属硫化物溶液、碱金属硫化物悬浮液、碱金属硫化物分散液或碱金属硫化物结晶水熔化物可在小室内喷淋，其固含量为 $10\text{ wt.}\% < X_{\text{固}} < 95\text{ wt.}\%$ ，优选为 $20\text{ wt.}\% < X_{\text{固}} < 70\text{ wt.}\%$ ，特别优选为 $40\text{ wt.}\% < X_{\text{固}} < 70\text{ wt.}\%$ 。

碱金属硫化物溶液可以是碱金属硫化物的水溶液。

$\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($3 \leq x \leq 9$) 可用作碱金属硫化物。

根据本发明方法制备的无水碱金属硫化物的残留水含量可小于 10.0 wt.%，优选小于 3.0 wt.%，特别优选小于 1.5 wt.%。

在喷雾干燥方法中，液体物质制品（碱金属硫化物的溶液、悬浮液、分散液或熔化物，以下称为干进料）可在加工室内雾化并与热气流接触。在此方法中，溶剂可完全或部分蒸发，并形成由干燥气体、固体颗粒及蒸发的溶剂构成的废气流。然后可使固体与废气流分开。

供给系统的能量或由系统中除去的能量与干燥气流成正比。可提高干燥气流和干燥气体入口温度，以便提升加工量。可在加工室内使用离心喷雾器或喷嘴来喷淋或雾化干进料。经由喷嘴可同时供给一种或多种物质。他们可采取压力喷嘴或气压雾化器的形式。如果使用压力喷嘴，则仅可喷淋加压干进料。另一方面如果使用加压雾化器，则除了液体物质外还可喷淋雾化气体及喷嘴清洗气体。喷嘴或经喷嘴流入加工室的方向的技术设计原则上可自由选择，并取决于产品。可经由喷嘴供给的物质的最大量决不限制碱金属硫化物的干燥。用于雾化的辅助气体可以是含有低于 0.1 体积%、优选低于 0.05 体积%氧的低氧惰性气体，或者是无氧惰性气体。

可通过由干燥气体向湿颗粒的热传递来蒸发溶剂。

在干燥气体通过加工室时，其可吸收蒸发的溶剂并使之由该过程中除去。喷雾干燥可连续或分批实施。在气体循环操作中，可优选循环使用循环气体的分流。

附图说明

图 1 为在通过操作中实施喷雾干燥方法的示意图。

图 2 为在气体循环操作中实施喷雾干燥方法的示意图。

具体实施方式

本发明的方法可在图 1 所示的通过操作中实施。

在通过操作中，惰性气体可作为干燥气体加热。干燥气体可优选是含有低于 0.1 体积%、优选低于 0.05 体积%氧的低氧气体，或者是无氧惰性气体。干燥气体加热可用蒸汽或用热传递介质进行操作。为了经济地运行干燥设备。多个加热器的组合可以是适宜的。

然后可使用干燥气体来喷雾干燥干进料。喷雾干燥可在超压、常压或部分真空下进行。如果在最大容许系统温度及最大容量下使用干燥气体制备符合规格的粉末，可使用有利的加工压力。因为必须避免将氧引入系统中，设备可优选在常压或高于环境压力 $\Delta p=0-200$ 毫巴的微超压下操作。在加工室内的经加热的干燥气体的温度可为 250—800°C，以便当干进料与干燥气体接触时使溶剂蒸发。

然后，产物分离可随着排出产物而进行。产物流可通过合适的装置与废气流分离，例如使用过滤器或旋风分离器，任选冷却，并且如果需要则在保护性气氛下储存或包装。如果具有压力波动清洗的表面过滤器用于集尘，那么清洗可使用任何无氧气体来实施，但优选使用预热的惰性气体或干燥气体的分流。

可冷凝溶剂，并且后处理废气。

在通过操作中，新干燥气体重复加入到加工室中，并且弃掉离开加工室的废气。

本发明的方法可在图 2 所示的气体循环操作中实施。与通过操作不同的是废气可再循环，并且由能量输入来调节，使其可再次用作干燥气体。在调节期间，加工室中蒸发的液体组分可部分地由废气中除去，使得他们也可再循环使用。由经济方面来说，尽可能完全地除去过量溶剂的气体循环及惰性气体是所希望的。

在气体循环操作中，溶剂蒸汽可逐渐在所用的纯惰性气体中逐渐积累。一段时间以后，可建立平衡干燥气体组成，其取决于另外加入的惰性气体的比例和蒸发溶剂的比例。

含水蒸气的废气可弃掉，或者优选冷凝水蒸汽并再次调节气体用作干燥气体。

在图 2 所示的优选方法中—避免额外引入惰性气体至正在进行的过程中—干燥可在纯过热水蒸气中于静止操作中进行，由此可除去在加工室中喷淋的水量。用此操作模式，可完全避免后处理可能的有味废气。

本发明方法生产的碱金属硫化物产生的平均粒度分布为 15 μm 至 800 μm ，优选为 20 μm 至 300 μm ，特别优选为 30 μm 至 150 μm ，并且可以是粉末的形式。

由于在静止操作中优选避免使用惰性气体，可避免形成难以清洗的含污染物的废气。

本发明的方法的优点是循环气体不必干燥，并且因此运行成本及由此的生产成本都得到降低。因此，可以此方式安全的运转设备，而无需消耗昂贵的、无氧惰性气体。

本发明还提供了用于实施本发明方法的设备。其由以下部分组成：

—干燥室，

- 引入该干燥室用于干进料的雾化装置,
- 干燥气体的进料装置,
- 废气流的排放出口,
- 固体分离系统, 其经由此排放出口连接到所述干燥室并且含有任选配备过滤器装置以除去气流的废气管,
- 由废气流中回收溶剂的设备,
- 用于至少部分循环并调节废气以重新用作干燥气体(气体循环操作)的循环及调节装置。

实施例

在 120°C 的温度下, 于玻璃容器中熔化 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。所得到的熔化物的含水量约为 41 wt.%。使用齿轮泵将熔化物转移到干燥器中。使用直径为 1.2 mm 的双流喷嘴 (Schlick 970-S4) 将熔化物喷淋到干燥器中。该喷嘴操作的气压为 3 巴, 雾化气体流速为 $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

所用喷雾干燥器由直径为 150 mm 及高度为 830 mm 的干燥室构成。其柱状部分测量为 630 mm, 锥状部分为 200 mm。直径为 80 mm 及高度为 300 mm 的旋风分离器与过滤器一起串联连接以分离产物。使用水的洗涤器被用于附加清洗废气流。

使用气体电加热器来加热干燥气体。氮气和来自水分散体系的水蒸汽用作干燥气体。水蒸汽由 10 巴减压到大气压, 通过冷凝分离器, 然后使其过热。该干燥气体在 600°C 的温度下加入干燥室中, 并在此与喷淋的熔化物接触并蒸发溶剂(结晶水)。在 100 至 350°C 的废气温度进行干燥, 熔化物的质量流量控制干燥气体的出口温度。离开干燥室的气流通过旋风分离器和过滤器, 在此将干燥的固体分离出去。分离的固体的粒度介于 20—12 μm 之间。使用抽吸来进行干燥。装置部件由玻璃及不锈钢制成。

设置的参数及残留水含量如表 1 所示。

表 1

参数	单位	比较测试										实施例
干燥气流	m ³ /h	35										
雾化气体 N ₂	m ³ /h	4.5										
入口温度	°C	600										
废气温度	°C	100	150	200	250	300	350	150	200	250	300	350
干燥气体		氮气					水蒸气					
残留水分	wt.%	10.6	4.7	1.2	0.5	0.2	0.1	9.8	4.3	1.5	0.7	0.3

本发明方法的实施例表明当使用水蒸汽作为干燥气体时，残余水含量低于 10 wt.%。

测定残余水分

19.5 g 的 Na₂S·xH₂O 称重加入 1000 ml 容量瓶中，在软化水中溶解，然后将容量瓶充填至校准刻度。用移液管精确移取 10 ml 或使用精密天平称出 10.0 g 该溶液，加进 300 ml 具有磨口玻璃塞的锥型瓶中，然后用量筒取约 90 ml 软化水稀释。利用 Metrohm Dosimat，在磁力搅拌器的温和搅拌下用移液管移取 60 ml 碘溶液（0.5 摩尔 / 升），在此过程期间，由于硫的沉淀使溶液随时间变得混浊，并由于碘溶液过量而后来便成棕色。由于碘滴定法是时间反应，该反应溶液在室温放置 15 分钟，在此期间对其频繁摇晃。由于碘是挥发性的并且光的引入将使碘化物氧化为碘，因此于此期间，其是储存于密闭的瓶中，并且如果可能是储存在暗处。

于此反应时间之后，用 0.1 N 的硫代硫酸钠溶液滴定过量的碘。在滴定期间，首先加入标准溶液，直至该溶液由于碘的出现而刚刚变成棕色。加入 2 ml 淀粉溶液（蓝色）之后，继续滴定直到颜色改变，记录所消耗的硫代硫酸盐溶液的量。每个样品都实施滴定三次。

计算

硫化钠与碘以 1: 1 的摩尔比反应。对于滴定 10.0 g 的将 19.5 g 的 Na_2S (100%) 溶于 1000 ml 水中得到的 Na_2S 溶液, 需使用精确的 50.0 ml 的 $c=0.05$ 摩尔/升的碘溶液。初始量为 60.0 ml 的碘溶液, 还必须用 10 ml 的 $c=0.1$ 摩尔/升的硫代硫酸钠溶液反滴定。然后使用以下方程式由硫代硫酸钠消耗量的增加计算活性成分含量, 并随后计算 Na_2S 的含水量:

$$\frac{(V(I_2)-V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3))*0.05\text{mol/l}*M(\text{Na}_2\text{S})}{\text{Na}_2\text{S 的重量 (g)}} *100*100 = \text{活性成分含量 (wt.\%)}$$

$V(I_2)$ = 碘溶液的初始体积 (升)

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ = 硫代硫酸钠溶液的消耗量 (升)

$M(\text{Na}_2\text{S})$ = 硫化钠的摩尔质量 (g/mol)

$m(\text{Na}_2\text{S})$ = Na_2S 样品的重量 (g)

残余水分 (wt.\%) = 100 - 活性成分含量 (wt.\%)

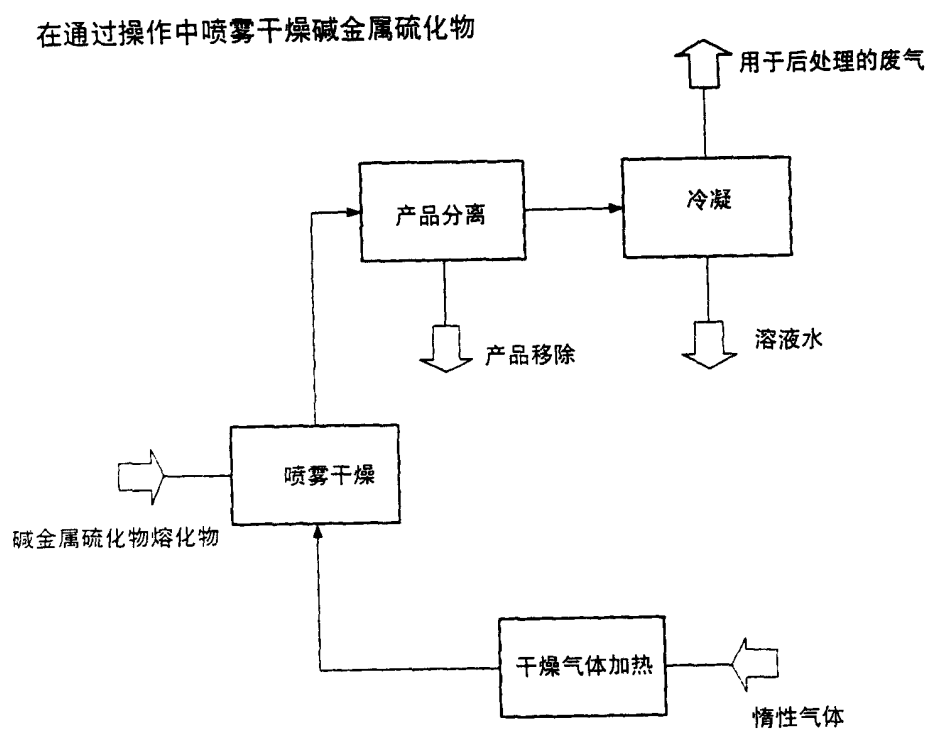


图1

在气体循环操作中喷雾干燥碱金属硫化物

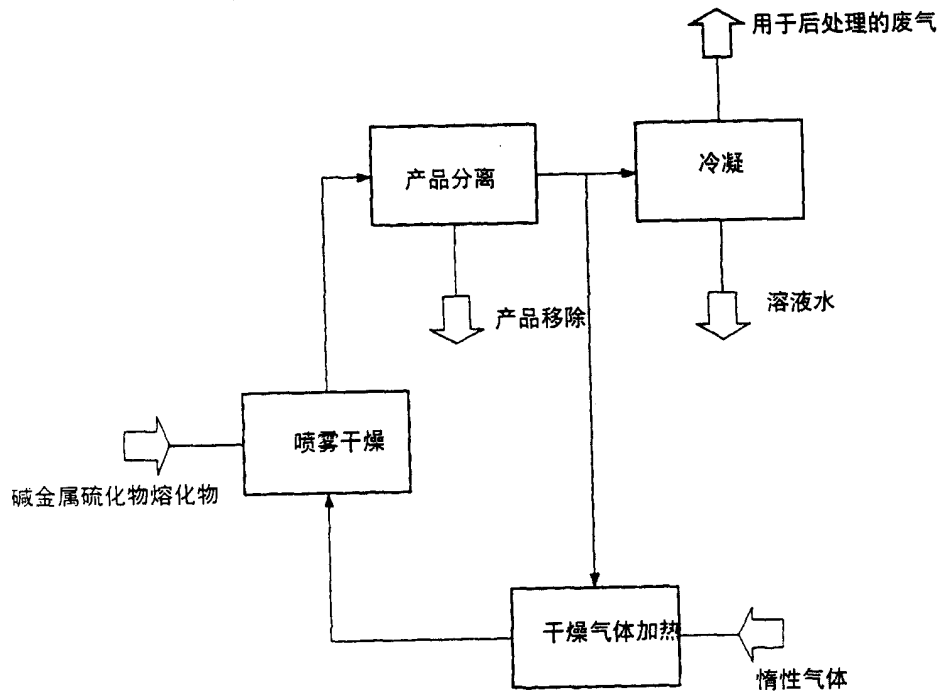


图2