

真空耙式干燥制备无水硫化钠

李柏春, 旷多多, 张文林

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 实验确定干燥工艺条件为: 选择杂质质量少的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 作为干燥原料; 在真空条件下干燥, 真空度 ≥ 0.096 MPa; 干燥温度在 $80 \sim 180^\circ\text{C}$, 干燥中通入 N_2 加速水蒸气的脱除; 出料温度低于 40°C , 防止硫化钠氧化。通过这样的方法制得的无水硫化钠中 Na_2S 质量分数 $\geq 94\%$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 Na_2SO_3 质量分数 $\leq 3\%$, 能作为纤维级 PPS 的合成原料。

关键词: 无水硫化钠; 真空干燥; 内热式耙式干燥机

中图分类号: TQ131.12

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0126-04

Preparation of anhydrous sodium sulfide by vacuum rake drying

LI Bai-chun, KUANG Duo-duo, ZHANG Wen-lin

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: The anhydrous sodium can be prepared under the following conditions; selecting purer $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ as the drying raw material, drying under vacuum, the vacuum degree ≥ 0.096 MPa, drying temperature difference between 80°C and 180°C , injecting N_2 during the drying process for accelerating the removal of water vapor and keeping the discharge temperature of material less than 40°C for preventing oxidation of anhydrous sodium sulfide. For the anhydrous sodium obtained in this way, the content of Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and Na_2SO_3 are more than 94%, less than 3% and less than 3%, respectively, which can be used as fiber-grade PPS synthetic material.

Key words: anhydrous sodium sulfide; vacuum drying; heat-type rake dryer

高纯度无水硫化钠是高性能特种工程塑料聚苯硫醚(PPS)的优质合成原料。在聚苯硫醚合成反应中,硫化钠中的水和杂质均会引起副反应,导致聚苯硫醚性能下降。市场上 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 价格是 3 900 元/t,而质量分数在 93% 以上的无水硫化钠市场价格高达 6 万元/t,且国内只有少数几家可以生产无水硫化钠。因此,无论从市场需求角度还是从经济效益角度出发,高纯无水硫化钠的制备都具有很大的意义。

由于结晶硫化钠属于热敏性物质,在干燥过程中易氧化、黏结。因此需要采取真空干燥,尽可能减少硫化钠与空气接触。目前国内外有用真空烘箱、真空接触式干燥器制备无水硫化钠的,干燥时间一般 > 36 h。真空烘箱制备无水硫化钠时处理量小,干燥时间较长。真空接触式干燥器干燥硫化钠时处理量大,但是由于传热面积小,干燥时间也较长。而内热式耙式干燥机内部加热可以增大传热面积,改善传热方式,使热量在干燥机内部均匀稳定传递^[1]。该设备能提高干燥效率,缩短干燥时间,处理量也大。所以本实验选用传热面积大的内热式耙式干燥机为实验设备。此外本实验在干燥过程中通入惰性气体及时带出水汽,控制干燥真空度、干燥温度、干燥时间、出料温度等条件来解决结晶硫化钠易氧化、黏结的问题,从而得到高纯度的无水硫化钠。

1 实验部分

1.1 结晶硫化钠及无水硫化钠的要求

表 1 是目前国内硫化钠市场的主要产品的各项指标。从表 1 可知, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 价格低廉, Na_2S 质量分数 $\geq 31.0\%$, 但水的质量分数过高,脱水过程时间长,耗能大,此外 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等杂质质量分数较高 ($\geq 3.0\%$),干燥后得到的无水硫化钠杂质质量分数过高;黄片碱中 Na_2S 质量分数 $\geq 60.0\%$,含量稳定,价格适中,但 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 质量分数 $\geq 2.0\%$,脱水后 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 质量分数 $\geq 3.5\%$,且干燥过程中还会有氧化和其他反应等原因造成杂质质量分数增大,另外片状的也不利于干燥;而 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 中 Na_2S 质量分数 $\geq 45.0\%$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 质量分数 $\leq 0.5\%$,产品硫化钠含量稳定,价格适中,杂质质量分数较低,颗粒大小均匀,比表面积大;综合考虑各项因素,选取 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 作为干燥原料^[2]。其质量要求指标见表 2。

表 1 国内主要硫化钠产品指标

名称	Na_2S 质量 分数/%	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ 质量分数/%	价格/ (万元·t ⁻¹)
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	≥ 31	≥ 3.0	0.20
黄片碱	≥ 60	≥ 2.0	0.35
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	≥ 45	≤ 0.5	0.39

表2 结晶硫化钠质量指标

成分	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃ + Na ₂ SO ₃	Na ₂ CO ₃
质量分数/%	≥45	≤0.5	—

根据国内外合成纤维级聚苯硫醚对无水硫化钠要求,硫化钠质量分数越高,杂质质量分数越低越有利于纤维级聚苯硫醚的合成。无水硫化钠质量指标见表3。

表3 无水硫化钠质量指标

成分	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃ + Na ₂ SO ₃	Na ₂ CO ₃	H ₂ O
质量分数/%	≥94	≤3	≤2	≤0.5

1.2 实验设备

ZPG-500型内热式真空耙式干燥机,常州市佳力干燥设备有限公司;JZJS70-21罗茨泵-水环泵机组,浙江扬子江泵业有限公司;Q500型热分析仪,美国TA公司;YDW-48D有机热载体炉,无锡伟达热工设备厂;DZF-6020真空烘箱,上海圣科仪器设备有限公司。

1.3 实验方法和装置

往真空干燥机内一次性投入一定量的Na₂S·5H₂O,密闭干燥机,开启真空泵,待真空度达到0.08 MPa时开启罗茨风机。真空表稳定后干燥机

(上接第125页)

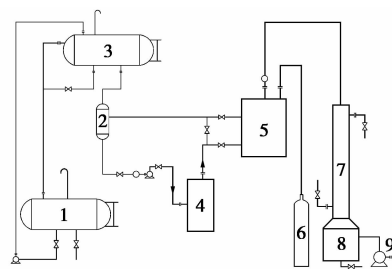
催化剂相比,再生后的催化剂活性基本保持一致,再生重复性好。引起分子筛催化剂失活的原因应该是积炭失活、分子筛骨架破坏和活性中心损失等,该催化剂经多次再生后可恢复其催化活性,而且再生重复性好,说明该催化剂失活是由积炭造成的,可通过烧炭再生重复使用。根据上述再生试验推算,催化剂的总使用寿命至少为2年(单程最小周期按照1200 h计)。

3 结论

在实验室中采用全馏分FCC汽油的芳构化反应模拟了碳四芳构化催化剂的失活,使催化剂在积炭量和积炭性质保持不变的情况下,积炭时间缩短了90%。在此基础上对催化剂进行了10个周期的反复失活-体内再生试验。催化剂的装填量为30 g。结果表明,再生温度和氧含量是影响再生速度的2个重要因素。其中,温度的影响大于氧含量的影响。在较高温度下烧炭速度对氧含量的增加十分敏感;但在较低温度下烧炭速度对氧含量的增加不敏感。

开始搅拌,导热油加热并控制温度。干燥温度从80℃阶跃式升温至180℃。干燥过程中保持真空度≥0.096 MPa,往干燥机内通入氮气,加速带出结晶硫化钠脱出的水分。干燥结束,降温至40℃以下,停止搅拌,通氮气至常压,出料。

干燥后的硫化钠利用热分析仪测定其含水质量分数。按照GB 10500—2009《工业硫化钠的测定方法》分析无水硫化钠的组成。实验装置流程如图1所示。



1—储油罐;2—分离器;3—膨胀槽;4—加热炉;5—耙式干燥机;
6—氮气钢瓶;7—冷凝器;8—水罐;9—真空机组

图1 硫化钠干燥实验装置

2 结果与讨论

2.1 真空度的选择

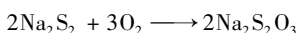
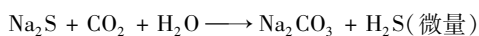
对于结晶硫化钠这类易氧化、易黏结的物质,一定要采取真空干燥,且干燥过程中要保持一定的真

在实验室条件下,需要4~5 d可以使积炭20%的催化剂在反应器内再生完全。在限定再生器内最高温度不高于450℃的情况下,催化剂进行了10个周期的失活-体内再生处理后,芳构化活性仍然可以达到新剂水平。预计该催化剂的总使用寿命为至少2年。

参考文献

- [1] 叶娜. 纳米ZSM-5沸石上C₄液化气低温芳构化反应研究[D]. 大连:大连理工大学,2006.
- [2] 由宏君. 华北C₄液化气芳构化的研究[J]. 工业催化,2007,15(5):28-32.
- [3] 孙琳,叶娜,王祥生,等. 晶粒度对ZSM-5沸石上C₄液化气低温芳构化反应的影响[J]. 化学通报,2007,(8):633-636.
- [4] 闫平祥,高金森,徐春明,等. 混合C₄烃低温芳构化生产高辛烷值汽油组分的研究[J]. 石油炼制与化工,2007,38(3):5-8.
- [5] 孙书红,谢进宁,马建泰. 低碳烃、汽油芳构化技术进展[J]. 工业催化,2005,13(s1):8-11.
- [6] 宋月芹,钱新华,张士博,等. 液化气低温芳构化过程的研究[J]. 石油化工,2004,33(s1):1519-1521. ■

空度,这是实验成功的一个关键,一般真空度 ≥ 0.096 MPa^[3-4]。利用真空烘箱干燥结晶硫化钠发现,在真空度低于 0.096 MPa 时,干燥过程中均会发生熔融黏壁现象,氧化也比较严重。主要反应如下:



这些反应主要会引起无水硫化钠中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_3 和 Na_2CO_3 质量分数的增加,氧化速率很快^[5]。所以干燥过程中一定保证真空度,减少硫化钠与空气的接触。

2.2 干燥温度与干燥时间的确定

赵秀萍等^[6]利用真空烘箱干燥,处理量小的情况下,实验温度在 80 ~ 120℃。国外利用接触式真空干燥机干燥制备,干燥温度在 20 ~ 180℃^[7-9]。结晶硫化钠熔点随含水质量分数的减少而升高,几种结晶硫化钠的熔点如表 4 所示。

表 4 几种结晶硫化钠的熔点

化合物	Na_2S 质量分数/%	熔点/℃
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	32.5	49
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	44.1	87
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	46.4	95
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	59.1	115

在此基础上经过实验、优化,设计真空耙式干燥实验温度在 80 ~ 180℃。实验中考察干燥机的装填系数分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 时的干燥效果,比较发现装填系数为 0.1、0.2 与装填系数 0.3 相比较,干燥时间差别不大,但处理量小。装填系数为 0.4、0.5 时,会由于料层太厚,下层物料脱出的水汽无法及时排出,干燥过程中容易发生熔融黏壁,传质传热效率低。所以优先选择装填系数 0.3 进行实验。为了更准确地知道结晶硫化钠的脱水情况,设定装填系数 0.3,耙式干燥机干燥温度为 85℃,干燥 10 h,采取中间取样,测定硫化钠的脱水情况。具体脱水情况如图 2 所示。

从图 2 可以看出 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 在 85℃ 干燥 6 h,经过脱水,此时的结晶硫化钠含水质量分数大约为 51.7%,相当于 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 4.75\text{H}_2\text{O}$ 。根据表 4, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 4.75\text{H}_2\text{O}$ 熔点 $> 95^\circ\text{C}$,此时可以升温至 95℃。要在之前升温会由于结晶硫化钠熔点低于加热温度而导致晶体硫化钠熔化。通过本次实验,可以得出

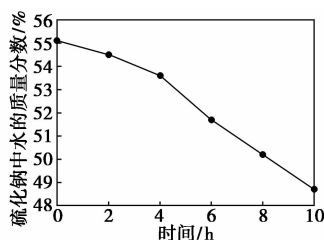


图 2 85℃ 下结晶硫化钠中水质量分数随干燥时间变化

在 85℃ 下干燥 6 h,可以升温。

按照上次实验先在 85℃ 干燥 6 h,再以此为原料升温至 95℃,恒温 10 h,考察结晶硫化钠脱水情况,结果如图 3 所示。

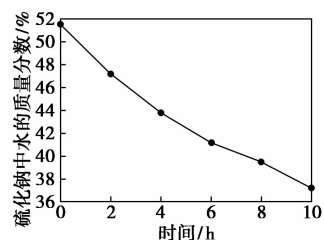


图 3 95℃ 下结晶硫化钠中水质量分数随干燥时间变化

由图 3 可以看出在 95℃ 干燥 8 h,结晶硫化钠中水的质量分数由 51.5% 降到 39.5%,通过换算大约为 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2.88\text{H}_2\text{O}$ 。根据表 4,此时可以升温至 115℃,并确保不会因为温度高而发生熔化现象。

随后通过实验,及时取样观测硫化钠形态,得到 115℃ 恒温 3 h,135℃ 恒温 3 h,干燥正常,未发生熔融黏壁现象。由于结合水比较难脱除,因此干燥后期需高温,加速结合水的脱除。通过 160℃ 恒温 3 h,180℃ 恒温 3 h,测定产品成分及含水质量分数,能初步得到目标产物。得到装填系数为 0.3 时干燥工艺条件如表 5。

表 5 装填系数 0.3 时干燥工艺条件

温度/℃	85	95	115	135	160	180
时间/h	6	8	3	3	3	3

2.3 出料温度的选择

由于硫化钠极易氧化,温度越高氧化越快,因此出料温度对产品的质量影响很大。氧化主要会导致 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Na_2SO_3 的质量分数上升,氧化过程硫化钠的颜色会很明显地由浅黄色变为白色^[10]。为此,设计一组实验验证出料温度对产品氧化程度的影响。用同一批干燥后得到的无水硫化钠,每次称量

相同的量放置在真空干燥机内,抽真空,加热,分别考察 30、40、50、60、70、80、90℃ 出料时的氧化情况,在这些温度点分别停留 0.5 h,使物料温度维持稳定,然后充氮气,将取出的样品在空气中停留相同时间,然后密封。测定各组物料中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Na_2SO_3 的质量分数。结果如图 4 所示。

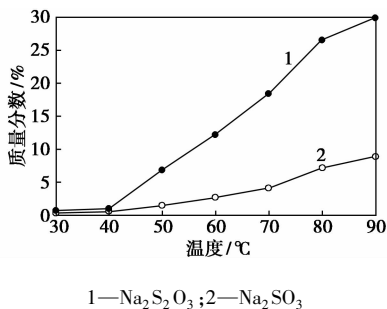


图 4 物料氧化度随出料温度的变化曲线

由图 4 可以清楚地看出,物料中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Na_2SO_3 的质量分数随出料温度的升高而增加,特别当出料温度高于 40℃ 时, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Na_2SO_3 的质量分数会大幅升高,说明温度超过 40℃ 硫化钠极易被氧化。因此,为了减少产品中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Na_2SO_3 的质量分数,出料温度要低于 40℃。

2.4 实验工艺的优化

按照表 5 的工艺条件进行实验 1,得到无水硫化钠,具体指标如表 6。

表 6 实验 1 无水硫化钠的各项指标

成分	Na_2S	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2SO_3	Na_2CO_3	H_2O
质量分数	90.8	2.44	2.87	1.61	1.90

注:原料结晶硫化钠,各成分质量分数为: Na_2S = 44.78%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0.51%, Na_2S = 0.28%。

实验 1 得到的无水硫化钠产品未达到预期结果,颗粒碎小、粉末较多、含水较多。分析具体原因有:①实验过程中采取了每次升温前的中间取样(充氮气至常压,取出少量样品),会导致少量的空气进入干燥机内氧化硫化钠;②干燥后期,硫化钠中水的质量分数较低,易碎,在搅拌作用下,颗粒状的硫化钠被搅碎造成粉末量增加;③后期硫化钠含有少量的水,比较难脱除。

针对上述原因,对实验进行优化改进,进行几组实验。具体操作为:干燥工艺条件与实验 1 相同,取消中间取样,干燥后期搅拌时间减少,干燥过程中通入氮气,加速水分的脱除。得到黄色的无水硫化钠

颗粒均匀,粉末较少,具体指标如表 7 所示。

表 7 无水硫化钠各项指标

实验序号	产品质量分数			
	Na_2S	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2SO_3	H_2O
1	95.13	1.27	0.59	0.04
2	95.76	0.99	0.74	0.05
3	94.44	1.23	0.45	0.02

从表 7 可以得出本工艺制备的无水硫化钠质量稳定,能作为纤维级聚苯硫醚的合成原料。本工艺干燥时间为 26 h,较以前的干燥方法需时 36 h 相比,干燥效率有较大提高。此外,干燥过程中通入氮气,可以一定程度上缩短干燥时间,提高干燥效率,并能促进硫化钠中结晶水的脱除。

3 结论

(1) 选用内热式耙式干燥机制备无水硫化钠,处理量大,干燥效率高。

(2) 选择杂质少的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为干燥原料最有利于制备高纯度的无水硫化钠。

(3) 保证干燥体系的真空度 ≥ 0.096 MPa,出料温度要低于 40℃,防止无水硫化钠被氧化。

参考文献

- [1] 袁卫,肖立川,石文卿,等.易氧化粘性物料的一种新型干燥器[J].化学工程,1998,26(4):24-26.
- [2] 赵秀萍.白色结晶硫化钠的工艺实验条件摸索[J].无机盐工业,2005,37(4):29-31.
- [3] 曹引群,王尚军.无水硫化钠晶体的制备方法:CN,00137133.9[P].2000-12-30.
- [4] Kanosuke Maeda. Process for preparing crystals of anhydrous sodium sulfide;US,5071632[P].1991-10-10.
- [5] 周亚樵,张灼伯,邹纲明,等.硫化钠氧化速率与机理的探讨[J].太原工业大学学报,1993,24(3):69-72.
- [6] 赵秀萍,周新国,原俊武.真空干燥脱水制备高纯度无水硫化钠条件控制[J].无机盐工业,2007,39(1):36-38.
- [7] Robert Magiera. Process for the preparation of anhydrous sodium sulfide;US,6503474B1[P].2003-01-07.
- [8] Alfred Alig. Method for the preparation of anhydrous sodium sulfide;US,20010033824A1[P].2001-10-25.
- [9] Kanosuke Maeda. Process for preparing crystals of anhydrous sodium sulfide;US,5173088[P].1992-10-22.
- [10] 毛善成.硫化钠氧化的复杂反应动力学与机理[D].北京:中国矿业大学,2009. ■