



OPIS PATENTOWY

91630

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.05.74 (P. 170813)

Pierwszeństwo: 25.03.74 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C01b 17/10

Int. Cl.² C01B 17/10

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Kali — Chemie Aktiengesellschaft, Hannover
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania siarki granulowanej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarki granulowanej, wytworzonej przez granulację metodą obtaczania droбноziarnistej siarki odmiany lambda z dodatkiem oleju mineralnego i ewentualnie środków kondycjonowania siarki.

Znany jest sposób wytwarzania siarki granulowanej przez granulację stopionej siarki lub przez nadawanie siarce zwartej konsystencji za pomocą środka wiążącego, z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 334 159 i z brytyjskich opisów patentowych nr nr 1 225 116 i 1 010 904, polskiego opisu patentowego nr 48 911.

Znany jest również sposób powlekania droбноziarnistej siarki węglowodorami $C_6 - C_{50}$, w którym stosuje się 0,01 — 2% wagowe węglowodorów (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 661 530). Sposobem tym uzyskuje się siarkę łatwo obrabialną, jednak nie otrzymuje się tak siarki granulowanej.

Znany jest ponadto sposób granulowania nierozpuszczalnych w wodzie sproszkowanych substancji za pomocą pomocniczych środków granulacyjnych, które mają często rodnik alifatyczny o dłuższym łańcuchu, w ich wodnej zawieszynie (opis patentowy RFN DAS nr 1 279 658) albo z dodatkiem rozpuszczalników organicznych o temperaturze wrzenia do 135° C (opis patentowy RFN DOS nr 1 542 068). Oba te sposoby są uciążliwe, ponieważ trzeba usunąć z granulatu wodę lub rozpuszczalnik organiczny w procesie suszenia.

2

W przemyśle przetwórczym, w szczególności także w przemyśle gumowym istnieje zapotrzebowanie na preparat siarki, który nie wykazuje właściwości, cechujących z natury siarkę droбноziarnistą, jak np. tworzenie pyłu, naładowanie elektrostatyczne, przywieranie i zbrylanie przy składowaniu, transporcie i dozowaniu automatycznym.

Granulat otrzymany ze stopionej siarki jest do tych celów zbyt twardy, ponieważ nie składa się on z siarki droбноziarnistej.

Z tych powodów prowadzono badania nad otrzymaniem granulatu siarki, w sposób technicznie prosty i ekonomiczny. Granulat obtaczany otrzymany sposobem według wynalazku nieoczekiwanie wypełnia tę lukę.

Sposób według wynalazku polega na tym, że 80 — 90% siarki lambda o wielkości ziarna 60 — 95° Chancel'a, 10 — 15% wagowych oleju mineralnego i ewentualnie 0,2 — 5% środków kondycjonowania siarki poddaje się zmieszaniu w przeciwnieprądowym mieszalniku pospiesznym i wstępnie granuluje a następnie za pomocą jednego ze znanych aparatów, jak tarczy, granuluje się do końca.

Przez określenie „granulat obtaczany” należy rozumieć materiał, który otrzymuje się przez odpowiednie obracanie drobnych cząstek substancji stałej i ich zrastanie na ziarna.

W przypadku siarki potrzebny jest do otrzymania granulatu obtaczanego dodatek oleju mineralnego w ilości, tym większej, im drobniejsza jest użyta siarka. Na przykład siarka o 60° Chancel'a tworzy granulaty obtaczane już z 10%, siarka o 90/95° Chancel'a dopiero z 15% wagowymi oleju mineralnego.

Jakość oleju mineralnego nie jest istotna dla własności granulatu obtaczanego, może on być ciemny i lepki albo jasny i mniej lepki. Korzystne są te gatunki, które są potrzebne lub w każdym razie nie szkodzą przy zastosowaniu granulatu, obtaczanego.

W razie potrzeby można również stosować inne substancje oleiste zamiast oleju mineralnego jako składnik granulatu obtaczanego, z takim samym skutkiem, jak np. zmniejszacz. Korzystny jest ten pierwszy między innymi ze względu na cenę.

Jako środki kondycjonowania siarki stosuje się drobnoziarniste, niekiedy hydrofilowe substancje stałe, które dodaje się do siarki drobnoziarnistej w mniejszych ilościach, aby uczynić ją swobodniej płynącą i mniej skłonną do zbrylania. W technice znana jest np. „siarka aerosilowa”, zawierająca 0,2% pirogenicznego kwasu krzemowego (aerosilu).

Stosuje się jednak również inne środki kondycjonowania, np. naturalny lub syntetyczny węglan wapnia, węglan magnezu, bentonit, glina, strącone kwasy krzemowe lub także glinokrzemiany. Im drobniejszy jest środek kondycjonowania, tym mniejsze ilości dodatku są potrzebne, aby nadać siarce pożądaną właściwość. Natomiast potrzebna ilość dodatku środka kondycjonowania wzrasta z rozdrobnieniem siarki. Z tego powodu potrzeba np. 5% bentonitu dla siarki o 90/95° Chancel'a, lecz mniej niż 0,2% aerosilu dla siarki o 70/75° Chancel'a.

Siarka z dodatkiem środków kondycjonowania tworzy lepsze granulaty obtaczane niż bez nich. Po pierwsze tworzą się one szybciej, oprócz tego ich jakość jest również lepsza, ponieważ ziarno jest bardziej jednorodne i także po dłuższym okresie składowania nie występują zjawiska rozdzielania. Dlatego korzystne produkty według niniejszego wynalazku stanowią granulaty obtaczane z dodatkiem środków kondycjonowania siarki.

Wytwarzanie można przeprowadzać wieloma częściowo. znanymi, częściowo dotychczas nieznanymi sposobami. Można zatem w mieszalniku, który jest wyposażony w wirujące dno i narzędzia do mieszania, dodawać olej do siarki i odciągać granulaty. Okazało się przy tym, że drobne rozdzielanie oleju np. przez rozpylanie nie daje żadnej korzyści. Może on równie dobrze dopływać albo być dodawany kroplami. W podobny sposób można stosować tarczę do granulowania, przy czym miesza się przy tarczy poziomej i granuluje przy nachylonej. Ponadto zastosowano z powodzeniem kocioł do drażetkowania z wbudowanymi elementami do wytwarzania granulatu obtaczanego według wynalazku. W podobny sposób otrzymuje się granulaty w rurze obrotowej. Dobrze nadaje

się również mieszarka Nauta, której sposób działania pod względem jej specyfiki konstrukcyjnej nie jest bardzo odmienny niż w przypadku niżej opisanego 2-stopniowego procesu syntezy.

Granulaty o szczególnie równomiernych właściwościach w odniesieniu do wystarczającej wytrzymałości, niezbyt dużej twardości, trwałości podczas transportu, trwałości przy składowaniu i przede wszystkim o technicznie wystarczającej wydajności produkcyjnej na jednostkę czasu otrzymuje się w dwustopniowym procesie syntezy według wynalazku. Wobec wysokiej sprawności produkcyjnej można stosować małe wymiary aparatów, a efektywność siły roboczej jest wysoka.

Korzystny sposób przeprowadzenia procesu wytwarzania siarki granulowanej, polega na zastosowaniu następujących etapów: w etapie a) wytwarza się wstępną mieszaninę siarki, ewentualnie zawierającej środek kondycjonowania, i oleju. W etapie b) wytwarza się „zarodki” granulatu w ilości około 20% w tej mieszaninie za pomocą pospiesznego narzędzia mieszającego. W etapie c) przeprowadza się granulowanie całego materiału, zawierającego około 20% zarodków granulatu, np. za pomocą tarczy do granulowania.

Etapy a) i b) przeprowadza się korzystnie w tej samej mieszarce pospiesznej na tym samym materiale w tej samej operacji.

Jako narzędzie do pospiesznego mieszania stosuje się np. mieszarkę pospieszną przeciwprądową, ponieważ zapotrzebowanie czasu na tworzenie zarodków jest wtenczas szczególnie niewielkie. Można również wytwarzać zarodki granulatu za pomocą urządzeń o wolniejszym biegu i bez stosowania zasady przeciwprądu, wtedy jednak trzeba się liczyć z mniejszą wydajnością.

Wielkość granulatu obtaczanego według wynalazku jest dobrana w zależności od celu zastosowania. Można syntetyzować ziarna od poniżej 1 do np. 12 mm. Często odpowiednia jest wielkość 2—4 mm.

W niektórych przypadkach korzystne jest zasypywanie powierzchni ziaren pudrem, zwłaszcza środkiem kondycjonowania siarki. Osiąga się w ten sposób wchłanianie ewentualnego nadmiaru oleju na powierzchni, wygładzenie powierzchni i większą wytrzymałość granulek na obciążenie mechaniczne.

W następujących przykładach opisano kilka procesów wytwarzania granulatu obtaczanego i jego właściwości.

Przykład I. Do 8,9 kg mielonej siarki 90/95, znajdującej się w mieszarce Eyrich'a, który jest ustawiony z nachyleniem 70° wobec poziomu, wkrapla się w ciągu 20 minut 1,1 kg ciemnego oleju mineralnego (Naphtolen ND). Krótko przed zakończeniem zasypuje się utworzony granulaty pudrem 5 g aerosilu. Granulki są dość miękkie i mają skłonność do tworzenia bardzo dużych ziarn częściowo powyżej 10 mm.

Przykład II. 75 kg mielonej siarki 70/75, zawierającej 0,2% aerosilu, miesza się w ciągu 45 minut na poziomej tarczy do granulowania z 10,5

kg jasnego oleju mineralnego (Ingraplast). Mieszanina zawiera wtedy 15 kg granulek o wielkości około 2 mm.

Następnie umieszcza się 5 kg tej mieszaniny na pochylonej tarczy, granuluje i dodaje pozostałe 70 kg w ciągu 2 godzin i granuluje na ziarna o wielkości 4 mm. Ziarna są stałe do twardawych.

Przykład III. 25 kg mielonej siarki 70/75 z 0,2% aerosilu miesza się z 3,6 kg jasnego oleju mineralnego (Ingraplast) w ciągu 16 minut w mieszarce pospiesznej Eyrich'a SKG 1. Mieszanina zawiera 22% zarodków granulatu, których ilość oznacza się przez przesiewanie. Mieszaninę granuluje się następnie za pomocą tarczy do granulowania o nachyleniu 65° w ciągu 11 minut z utworzeniem granulatu obtaczanego o wielkości 2—7 mm. Granulki są stałe, nie twarde, trwałe podczas transportu, trwałe przy składowaniu.

Przykład IV. 25 kg mielonej siarki 70/75 miesza się z 3,6 kg jasnego oleju mineralnego (Ingraplast) w ciągu 32 minut w mieszarce pospiesznej Eyrich'a SKG 1. Mieszanina zawiera 18% zarodków granulatu. Następnie mieszaninę granuluje się za pomocą tarczy do granulowania o nachyleniu 65° w ciągu 10 minut na granulaty obtacza-

ny o wielkości 3—8 mm. Granulki są wystarczająco stałe, trwałe podczas transportu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania siarki granulowanej o wielkości granulatu 1—8, korzystnie 2—4 mm, **znamienny tym**, że 80—90% wagowych siarki lambda o wielkości ziarna 60—95° Chancel'a, 10—15% wagowych oleju mineralnego i ewentualnie 0,2—5% środka kondycjonowania siarki poddaje się zmieszaniu w przeciwnieprądowym mieszalniku pospiesznym i wstępnie granuluje, a następnie poddaje dalszemu granulowaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy granulacji wstępnej granuluje się część mieszaniny wynoszącą 10—30, korzystnie 20% do wielkości granulatu 1—3, korzystnie 2 mm.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek kondycjonowania siarki stosuje się pirogeniczny kwas krzemowy, korzystnie w ilości 0,2%.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że środek kondycjonowania siarki dodaje się dopiero krótko przed zakończeniem procesu granulowania.