



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.12.78 (P. 211 429)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.04.80

Opis patentowy opublikowano: 5.05.1983

Int. Cl.³

B01J 2/04
C01B 17/02

Twórcy wynalazku: Halina Leszczyńska, Michał Gulcz, Zdzisław Januszewski, Czesław Godlewski, Zdzisław Gorczyca, Norbert Janota

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób granulowania siarki i urządzenie do granulowania siarki

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób granulowania siarki z fazy ciekłej oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

Znane dotychczas sposoby granulowania siarki z fazy ciekłej można w zasadzie podzielić na dwie grupy. Pierwsza grupa sposobów polega na zestalaniu kropeł siarki w wodzie; druga na zestalaniu kropeł siarki w powietrzu.

Granulowanie siarki w wodzie wykazuje tę niedogodność, że część siarki, w postaci drobno zdyspergowanej, dostaje się do ścieków, których bez oczyszczenia nie można odprowadzać. Poza tym gotowy produkt wymaga kłopotliwego suszenia.

Mniej kłopotliwe technologicznie i korzystniejsze z punktu widzenia ochrony naturalnego środowiska okazują się być sposoby granulowania siarki w powietrzu.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 48 911 sposób otrzymywania siarki granulowanej w atmosferze powietrza polega na tym, że przed zapoczątkowaniem procesu granulacji wytwarza się w wieży granulacyjnej aerozol z drobno zdyspergowanego pyłu siarkowego i powietrza, po czym dopiero doprowadza się do zraszalnika ciekłą, ogrzaną do temperatury około 403 K siarkę poddawaną granulowaniu. Zbiornik ciekłej siarki umieszcza się przy tym na takiej wysokości nad zraszalnikiem, aby siarka wypływała z otworów zraszalnika samorzutnie, pod ciśnieniem hydrostatycznym około 60 kPa. Działanie pyłu siarkowego, wytwa-

2

zowanego na drodze rozpylania ciekłej siarki pod ciśnieniem 0,3—0,4 MPa, polega na zainicjowaniu procesu zestalania siarki ciekłej. Siarka ta, po wypłynięciu z otworów zraszalnika, ulega rozbiću na krople, które zestalają się w trakcie opadania na kuliste granulki. Pył siarkowy spełnia rolę zarodników krystalizacji.

W opisanym wyżej znanym sposobie czas opadania kropeł jest stosunkowo krótki i dla osiągnięcia pełnego ich zestalania potrzebna jest bądź długa droga zestalania bądź znaczne ilości powietrza będącego medium chłodzącym. Spełnienie tych warunków prowadzi do znacznego powiększania kubatury urządzenia; w innym przypadku występuje niecałkowite zestalenie kropeł, ich deformowanie się przy zetknięciu z dnem wieży, wreszcie tworzenie się niepożądanych aglomeratów. Konsekwencją tego jest niska efektywność procesu i konieczność częstego czyszczenia dna wieży oraz urządzeń transportowych. Dodatkowym mankamentem opisanego sposobu jest problem emisji pyłów siarki do atmosfery.

Inny sposób granulowania materiałów z fazy ciekłej jest opisany w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 4 031 174. Zgodnie z deklaracją zawartą w opisie, wynalazek znajduje zastosowanie głównie do granulowania materiałów nawozowych; może też być stosowany do granulowania siarki. Sposób opisany w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 4 031 174 jest realizowany w wieży granu-

lacyjnej, w której górnej części znajduje się zraszalniki, zaś w części dolnej jest wytwarzana warstwa fluidalna granulatu. Wypływający ze zraszalnika stopiony materiał formuje się w krople, opadające w dół wieży w strumieniu przeciwnie do kierowanego powietrza. W obszarze bezpośrednio pod zraszalnikiem utrzymywana jest strefa zawiesiny pyłu wodnego w powietrzu. Zalecany wymiar kropelek wody wynosi 70–200 mikrometrów.

Podczas opadania przez strefę zawiesiny krople stopionego materiału zdarzają się z kroplami rozpylonej wody która odbiera ciepło od stopionego materiału, aż do wytworzenia zestalonej otoczki na kropli. Krople z zestaloną otoczką opadają dalej w dół wieży na warstwę fluidalną, skąd dostatecznie schłodzony granulatu jest odbierany.

Z uwagi na to, że woda jest głównym odbiorcą ciepła, sposób zaleca, aby następowało możliwie dobre kontaktowanie pomiędzy kroplami stopionego materiału a kroplami wody. Osiąga się to przez wtryskiwanie do wieży dużej ilości wody. Jednakże górny zakres ilości wtryskiwanej wody jest determinowany zdolnością utrzymania zawieszonych kropelek przez przepływający przeciwnie do strumienia powietrza.

Opisany wyżej sposób granulowania ma w odniesieniu do siarki ograniczone zastosowanie. Man-kamentem sposobu jest fakt, że następuje tu bezpośrednie kontaktowanie się niezestалonych jeszcze kropelek ciekłej siarki z zawieszonymi w strumieniu powietrza kroplami wody. Prowadzi to do penetracji wody do wnętrza kropli siarki powodując jej odkształcenia, przejawiające się następnie chropowatością powierzchni. Skutkiem tego jest pogorszenie odporności mechanicznej granulek, które w trakcie przeładunku oraz transportu znacznie łatwiej, niż granule o powierzchni gładkiej, ulegają kruszeniu się, czemu towarzyszy wytwarzanie niepożądanego pyłu siarkowego. Wadą taką dyskwalifikuje chropowaty granulatu siarkowy jako produkt handlowy.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu, który pozwoliłby uzyskiwać wydajnie granulatu siarkowy o dobrej jakości handlowej, w warunkach różnej temperatury otoczenia.

Sposób granulowania siarki polegający na tym, że na spływające z góry strumienie ciekłej siarki kieruje się przeciwnie do dołu powietrze wprowadzane poprzez sfluidyzowaną warstwę powstającego w wyniku procesu granulatu, według wynalazku charakteryzuje się tym, że strumienie ciekłej siarki wprowadza się przeciwnie do pionowy strumień powietrza o liniowej prędkości wzrastającej ku dołowi od prędkości mniejszej niż prędkość krytyczna pyłu siarkowego w strefie zraszania, do prędkości większej niż prędkość krytyczna uformowanej granulki w strefie intensywnego chłodzenia.

W przypadku temperatury otoczenia wyższej od 303 K, strumienie ciekłej siarki wprowadza się przeciwnie do pionowy strumień powietrza o liniowej prędkości wzrastającej ku dołowi od prędkości mniejszej niż prędkość krytyczna pyłu siarkowego w strefie zraszania, do prędkości więk-

szej niż prędkość krytyczna uformowanych granulek w strefie intensywnego chłodzenia, a jednocześnie, powyżej poziomu wypływu ciekłej siarki obwodowo rozpyła się wodę o temperaturze nie wyższej od 343 K, tworząc koncentryczny do strumienia ciekłej siarki płaszcz filmu wodnego, spływający w dół po powierzchni ścian wieży granulacyjnej.

Sposób według wynalazku polega na zestawieniu ciekłej siarki w powietrzu, wprowadzając ją przeciwnie do pionowy strumień powietrza o liniowej prędkości wzrastającej ku dołowi od wartości mniejszej niż prędkość krytyczna pyłu siarkowego stanowiącego zarodniki krystalizacji — najmniejsze odrobiny siarki stałej, do wartości większej niż prędkość krytyczna uformowanych granulek.

W strefie wprowadzania siarki, określanej strefą zraszania, powietrze obok funkcji wstępnej wymiany ciepła spełnia również funkcję nośnika zarodników krystalizacji, a prawidłowo dobrana jego prędkość pozwala na wytworzenie nasyconej zawiesiny pyłu siarki, uniemożliwiając jego emisję do atmosfery.

U dołu strumienia utrzymuje się prędkość powietrza większą niż prędkość krytyczna uformowanych granulek siarki, co pozwala na utrzymanie ich w fazie fluidalnej przez okres kilkunastu minut, potrzebnych do właściwego zestawienia granulki. Tak dobrana prędkość liniowa powietrza umożliwia bardzo powolne opadanie granulek, całkowicie je zabezpieczając przed wtórną deformacją i pękaniem. W tej strefie, zwanej strefą intensywnego chłodzenia, następuje najintensywniejsza wymiana ciepła.

Urządzenie stanowiące pionową wieżę o przekroju koła lub wieloboku, posiadające w górnej części zraszalniki, zaś u podstawy perforowaną płytę a pod nią wlot doprowadzanego do wieży powietrza, według wynalazku polega na tym, że na całą geometryczną figurę wieży składa się kilka symetrycznych figur geometrycznych o różnych wielkościach powierzchni przekroju poprzecznego tak, że zawierające koncentrycznie osadzone zraszalniki zwieńczenie wieży ma postać walca lub graniastosłupa, dalej zwieńczenie to przechodzi w odwrócony ścięty stożek lub ścięty ostrosłup w strefie zraszania, a następnie w walec lub graniastosłup w strefie zestawienia granulki, po czym wieża przybiera powtórnie kształt ściętego stożka lub ściętego ostrosłupa tworząc strefę intensywnego chłodzenia zamkniętą od dołu perforowaną płytą, pod którą znajduje się podstawa wieży w postaci stożka lub ostrosłupa zamknięta rurą ściekową. Ponadto wieża ma obwodowo otwarcie stro-pu, a w świetle tego otwarcia, ponad poziomem zraszalników, znajduje się instalacja do rozpylania wody.

Rozwiązanie według wynalazku pozwala wytwarzać granule o różnej charakterystyce ziarnowej, dobierając żądaną charakterystykę ziarnową zmianą ilości wprowadzanego powietrza i jego prędkością liniową. Uzyskuje się przy tym ziarno o dużej selektywności, z niewielkim udziałem pod-

ziarna i nadziarna; o gładkiej, sferycznie uformowanej granuli.

Proces granulowania prowadzony, według wynalazku, w strumieniu powietrza o zmiennej prędkości liniowej zapewnia wytwarzanie granul siarki o wysokiej trwałości mechanicznej. Wynika to z faktu, iż krople siarki w pierwszej fazie wytwarzania się otoczki, czemu towarzyszy formowanie się granuli, są chłodzone bardzo powoli ze względu na małą prędkość powietrza w strefie zraszania. Zetknięcie się granul z powietrzem zimnym w strefie intensywnego chłodzenia, w dole wieży przed fluidem, następuje korzystnie już po wytworzeniu się wystarczająco wytrzymałej mechanicznie otoczki.

W warunkach temperatury otoczenia wyższej od 303 K wynalazek przewiduje użycie wody jako dodatkowego medium chłodzącego. Woda ta, rozpylana obwodowo powyżej poziomu zraszalników, opada grawitacyjnie na stożkową część wieży i po jej ścianach spływa w dół, tworząc koncentryczny do strumienia siarki płaszcz filmu wodnego, odbierający ciepło od ścian wieży.

Z zasady więc woda w sposób według wynalazku nie stanowi medium odbierającego ciepło od kropli stopionej siarki, bowiem nie styka się z siarką w obszarze zraszania gdzie następuje formowanie granul. Jeżeli jednak nawet niewielka część wody w postaci mgły przemieści się do środka wieży, to nastąpi to poniżej strefy zraszania, w strefie zestalania, gdzie granulka siarki jest już uformowana i wystarczająco zewnętrznie zestalona. Wyklucza to deformację i chropowacenie jej powierzchni.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony na przykładach wykonania, z wykorzystaniem rysunku, przedstawiającego schematycznie w przekroju podłużnym przykładowe wykonanie urządzenia do granulowania siarki. Dla uproszczenia wybrano przykład wykonania wieży o przekroju kołowym; według wynalazku będzie także wieża o przekroju wieloboku.

Przykładowe urządzenie według wynalazku jest pionową wieżą w postaci figury kołowsymetrycznej. Na ten kształt wieży składa się kilka figur kołowsymetrycznych o różnych powierzchniach przekroju poprzecznego. Nad stożkową podstawą wieży, przegrodzoną poprzecznie perforowaną płytą 2, znajduje się strefa 3 intensywnego chłodzenia i ta część wieży ma postać odwróconego stożka ściętego. Stożek ten większą średnicą przechodzi w część walcową tworzącą strefę 4 zestalania granul. Nad częścią walcową 4 znajduje się strefa 5 zraszania w postaci znów odwróconego stożka ściętego, którego mniejsza średnica odpowiada średnicy części walcowej. Większa średnica stożkowej części strefy 5 zraszania przechodzi w część cylindryczną będącą zwieńczeniem wieży. Wylot wieży jest w postaci obwodowego otwarcia 6 stropu, bowiem koncentrycznie wewnątrz cylindrycznego zwieńczenia jest osadzony zraszalnik 10 ciekłej siarki. Zraszalnik 10 jest okapturzony, zaś boczne ścianki kaptura schodzą poniżej poziomu wypływu ciekłej siarki. W świetle obwodowego otwarcia 6 stropu, ponad poziomem zraszalnika 10,

znajduje się instalacja 7 do rozpylania wody. Podstawa wieży jest zamknięta rurą ściekową 8, zaś z boku perforowanej płyty 2 jest zamocowane do niej rurowe odprowadzenie 9 granulatu. Wylot odprowadzenia 9 znajduje się na zewnątrz wieży.

Niżej podano przykłady granulowania siarki sposobem i w urządzeniu według wynalazku, w warunkach różnych temperatur otoczenia.

Przykład I. Ciekła siarka o temperaturze 405 K w ilości 56 t/h jest kierowana do zraszalnika 10 z otworami o średnicy 1,37 mm, przez które pod ciśnieniem 10 kPa ciekła siarka wypływa w postaci cienkich strumieni, dzielących się samorzutnie na krople o średnicy 2–3,5 mm. Od dołu wieży, poprzez perforowaną płytę 2 wprowadza się przeciwprądowo do strumienia siarki powietrze o temperaturze otoczenia. W przykładzie temperatura powietrza wynosiła 283 K; wprowadzono je pod ciśnieniem 3 kPa w ilości 280.000 m³/h. Perforowana płyta ma otwory o średnicy 5 mm.

Prędkość powietrza ulega w czasie przepływu przez różne przekroje wieży kolejnemu zmniejszeniu, od prędkości 1,3 m/s w strefie 3 intensywnego chłodzenia, przez prędkość 0,9 m/s w strefie 4 zestalania granul, do prędkości 0,5 m/s w strefie 5 zraszania, po czym powietrze to jest emitowane z wieży przez obwodowe otwarcie 6 stropu z prędkością 0,8 m/s. W złożu fluidalnym, nad perforowaną płytą 2, w trakcie wzajemnego ściągania się granulek wytwarzają się drobiny siarki, które są unoszone z powietrzem w górę wieży. Drobiny o średnicy mniejszej niż 25 mikrometrów osiagają strefę 5 zraszania, gdzie następuje ich zetknięcie z opadającymi kroplami stopionej siarki. Drobiny te stanowią zarodniki krystalizacji; ich stężenie jest na tyle duże, iż każda kropla napotyka na swej drodze opadania co najmniej jedną drobinę. Obniżenie w strefie 5 zraszania prędkości powietrza do 0,5 m/s powoduje zawrócenie do wieży wszystkich drobin siarki o średnicy większej niż 10 mikrometrów. W tych warunkach ilości emitowanego do atmosfery pyłu siarkowego praktycznie nie przekraczają 0,1 g/m³. W omówionym przykładzie otrzymuje się siarkę granulowaną zawierającą 92% ziaren w klasie 2–3,5 mm.

Przykład II. W czasie prowadzonego w sposób ciągły procesu granulowania siarki opisanego w przykładzie pierwszym, temperatura otoczenia wzrosła powyżej 303 K. Zachowując wymienione w przykładzie pierwszym parametry procesu, uruchomiono dodatkowo instalację 7 do rozpylania wody. Krople wody o średnicy rzędu 20 mikrometrów spływały grawitacyjnie w dół obwodowym otwarcie 6 stropu wieży. Okapturzenie zraszalnika 10 nie pozwalało na skierowanie pyłu wodnego w kierunku strumienia wypływającej siarki; skutkiem tego woda docierała do stożkowej powierzchni strefy 5 zraszania. Po tej powierzchni woda spływała dalej w dół wieży, tworząc koncentryczny do strumienia siarki płaszcz filmu wodnego odbierający ciepło od ścian wieży. Część wody, która nie odparowała, spływa w

dół aż do podstawy wieży, skąd jest odprowadzana na zewnątrz rurą ściekową 8.

Uzyskany w opisanych w tym przykładzie granulach siarki nie odbiegał jakością od granulatu z przykładu pierwszego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób granulowania siarki, polegający na tym, że na spływające z góry strumienie ciekłej siarki kieruje się przeciwprądowo od dołu powietrze wprowadzane poprzez sfluidyzowaną warstwę powstającego w wyniku procesu granulatu siarkowego, **znamienny tym**, że strumienie ciekłej siarki wprowadza się przeciwprądowo w pionowy strumień powietrza o liniowej prędkości wzrastającej ku dołowi od prędkości mniejszej niż prędkość krytyczna pyłu siarkowego w strefie zraszania, do prędkości większej niż prędkość krytyczna uformowanej granulki w strefie intensywnego chłodzenia.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powyżej poziomu wypływu ciekłej siarki rozpyla się obwodowo wodę o temperaturze nie wyższej od 343 K, tworząc koncentryczny do strumieni

siarki płaszcz filmu wodnego, spływający w dół po powierzchni ścian wieży granulacyjnej.

3. Urządzenie do granulowania siarki, stanowiące pionową wieżę o przekroju koła lub wieloboku, posiadające w górnej części zraszalnik, zaś u podstawy perforowaną płytę a pod nią wlot doprowadzanego do wieży powietrza, **znamiennie tym**, że na całą geometryczną figurę wieży składa się kilka symetrycznych figur geometrycznych o różnych wielkościach powierzchni przekroju poprzecznego tak, że zawierające koncentrycznie osadzone zraszalnik (10) zwieńczenie wieży ma postać walca lub graniastosłupa, dalej wieńczenie to przechodzi w odwrócony ścięty stożek lub ścięty ostrosłup w strefie (5) zraszania, a następnie w walec lub graniastosłup w strefie (4) zestalania granul, po czym wieża przybiera powtórnie kształt ściętego stożka lub ściętego ostrosłupa tworząc strefę (3) intensywnego chłodzenia zamkniętą od dołu perforowaną płytą (2), pod którą znajduje się podstawa wieży w postaci stożka lub ostrosłupa zamkniętą rurą ściekową (8); ponadto wieża ma obwodowe otwarcie (6) stropu.

4. Urządzenie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że w świetle obwodowego otwarcia (6) stropu, ponad poziomem zraszalników (10), znajduje się instalacja (7) do rozpylania wody.

