

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

147 651

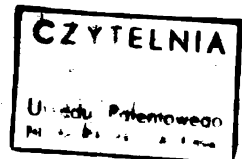
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 01 07 /P. 257383/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 09 07

Opis patentowy opublikowano: 1989 11 30



Int. Cl.⁴ C01B 17/10

Twórcy wynalazku: Vladimir Fedorovich Reutsky, Andrei Fedoročich Gresko, Anatoly Stepanovich Kostyrko, Ivan Ivanovich Zozulya, Ivan Danilovich Krivosheev, Jury Ivanovich Golovleŭ, Nadezhda Iosifovna Dobrovolskaya

Uprawniony z patentu: Vladimir Fedorovich Reutsky, Novoyarovsk; Andrei Fedorovich Gresko, Novy Rozdol; Anatoly Stepanovich Kostyrko, Lwów; Ivan Ivanovich Zozulya, Novy Rozdol; Ivan Danilovich Krivosheev, Novy Rozdol; Jury Ivanovich Golovlev, Lwów; Nadezhda Iosifovna Dobrovolskaya, Novy Rozdol /Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich/

SPOSÓB OTRZYMYWANIA SIARKI MIELONEJ Z JEJ STOPU

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania siarki mielonej z jej stopu, obejmujący chłodzenie stopu, granulowanie, przekrystalizowanie i mielenie siarki. Sposób ten ma najbardziej efektywne zastosowanie w dziedzinie wytwarzania preparatów na podstawie siarki, wykorzystywanych w rolnictwie do zwalczania szkodników roślin, a także jako środek wulkanizujący w produkcji ogumienia i gumowych artykułów technicznych.

W ostatnich latach tradycyjnym sposobem otrzymywania siarki mielonej było mielenie siarki w młynach różnego rodzaju z zastosowaniem gazu obojętnego. Było to spowodowane skłonnością siarki do nagromadzenia ładunku elektrostatycznego i zdolnością pyłu siarkowego do tworzenia z powietrzem mieszaniny grożącej pożarem i wybuchem. Wiadomo, że siarka zestalona metodą szybką charakteryzuje się gorszymi właściwościami przemiałowymi niż siarka zestalona drogą powolnego chłodzenia. Tłumaczy się to obecnością w miarce nierozpuszczalnej odmiany S_{μ} , której zwiększenie zawartości w masie siarki pogarsza proces mielenia, czego powodem jest jej lepkość i wysoka wytrzymałość w przypadku całkowitego zestalenia. S_{μ} w zestalonej siarce przy określonej temperaturze ulega przemianie w krystaliczną siarkę rombowa, jednakże przekrystalizowanie to trwa przewlekłe. Utrzymywanie siarki w ciągu kilku dób w tym stanie nie zapewnia pełnej przemiany S_{μ} w odmianę rombowa, co znacznie zwiększa zużycie energii potrzebnej do zmielenia siarki. Krystaliczna siarka rombowa łatwo poddaje się przemiałowi, a wprowadzenie jej do przemiału zapewnia otrzymanie siarki w wysokiej jakości i o potrzebnej miękkości oraz niezbędną wydajność procesu wobec obniżenia zużycia energii.

Współczesny poziom rozwoju technologii stawia sposobom otrzymywania siarki mielonej wymagania wysokiej wydajności i obniżenia zużycia energii potrzebnej do mielenia, przy zapewnieniu wysokiej jakości otrzymywanego produktu.

Znany jest sposób otrzymywania siarki mielonej /porównaj książkę pt.: Prirodna sera, autor dr nauk techn., prof. M.A. Menkowski, wyd. Chimijska, 1972, strony 185-190/ na drodze mielenia zestalonej siarki w młynach rolkopierścieniowych w środowisku gazu obojętnego wobec ograniczonej /4-8%/ zawartości tlenu. Siarkę przed wprowadzeniem do mielenia przechowuje się na składowiskach /odkrytych placach/ w ciągu 4-6 dób w celu zapewnienia przekrystalizowania siarki, to jest przejścia siarki w krystaliczną odmianę rombową, charakteryzującą się najniższą wytrzymałością mechaniczną. Sposób ten prowadzi do obniżenia wydajności urządzeń mielących i do zwiększenia zużycia energii, a także wymaga zwiększenia powierzchni składowisk do przechowywania siarki.

Pod względem swej istoty najbardziej bliskim sposobowi według wynalazku jest sposób utrzymywania siarki mielonej, omówiony w polskim opisie patentowym nr 102858. Zgodnie ze wskazanym sposobem do mielenia wprowadza się siarkę uprzednio poddaną cieplnej obróbce i przekrystalizowaniu, przy czym obróbce cieplnej poddaje się ciekłą siarkę o temperaturze 140-150°C, mieszając chłodzi się ją powoli /w ciągu 4 godzin/ do temperatury poniżej 115°C, po czym przeprowadza się proces jej granulowania /krystalizacji/, a następnie poddaje przekrystalizowaniu w ciągu 4-6 dni. Po zakończeniu tego procesu siarkę wprowadza się do młynów udarowych w celu jej zmielenia.

Wadą takiego postępowania jest konieczność przechowywania siarki w ciągu 4-6 dni w celu zajścia jej przekrystalizowania. Inną niedogodnością jest długotrwałość etapu cieplnej obróbki siarki przed krystalizacją, to jest chłodzenie siarki do temperatury 140-150°C do temperatury 115°C z równoczesnym mieszaniem w ciągu średnio 4 godzin oraz z tym związane zużycie uzupełniającej energii. Należy zauważyć nadto, że cieplna obróbka siarki według wskazanego sposobu nie zapewnia całkowitego przekrystalizowania siarki, ponieważ po tej obróbce siarkę przechowuje się w tym celu jeszcze w ciągu 4-6 dni. Realizacja postępowania znanym sposobem pozwala na zmniejszenie wytrzymałości siarki tylko o 15-20%.

Celem wynalazku jest zatem opracowanie takiego sposobu otrzymywania siarki mielonej z jej stopu, który zapewniłby rzeczywiste obniżenie wytrzymałości siarki, poddawanej mieleniu.

Osiąga się ten cel za pomocą sposobu otrzymywania siarki mielonej, obejmującego chłodzenie stopu, granulowanie, przekrystalizowanie i mielenie siarki, który polega według wynalazku na tym, że chłodzenie stopu prowadzi się równocześnie z jego granulowaniem, otrzymywane granulki ogrzewa się w ciągu 30-60 minut do temperatury przejścia siarki w odmianę jednoskośną, następnie chłodzi do temperatury przejścia siarki w odmianę rombową, po czym poddaje mieleniu, korzystnie w fazie ciekłej.

Sposób według wynalazku zapewnia obniżenie wytrzymałości cząstek siarki kosztem jej przekrystalizowania /przejścia siarki polimerycznej w rombową, rombówą w jednoskośną i jednoskośną ponownie w rombową/. Wytrzymałość mechaniczna stałej siarki, poddanej trzykrotnie przemianom strukturalnym, jest 3-4 krotnie mniejsza niż wytrzymałość wyjściowa, siarka staje się bardziej krucha i łatwo ulega zmieleniu. Sprzyja to zwiększeniu wydajności mielenia i obniżeniu zużycia energii potrzebnej do mielenia, a także pozwala na wyeliminowanie przechowywania siarki w ciągu 4-6 dni oraz na znaczne zmniejszenie powierzchni składowisk, wykorzystywanych do tego celu.

W sposobie według wynalazku ogrzewanie granulek siarki prowadzi się w ciągu 30-60 minut. Taki okres cieplnej obróbki siarki najefektywniej zapewnia zajście wyżej omówionych przemian strukturalnych siarki i, zgodnie z tym, pozwala na zwiększenie wydajności mielenia siarki oraz na wyeliminowanie powierzchni składowisk do przechowywania siarki w celu jej przekrystalizowania. W przypadku ogrzewania granulek siarki w ciągu mniej niż 30 minut wytrzymałościowe charakterystyki siarki w kierunku malejącym zmieniają się nieznacznie, co jest uwarunkowane nie całkowitym przejściem siarki nierozpuszczalnej w odmianę rombową. W przypadku ogrzewania granulek w ciągu powyżej 60 minut wytrzymałościowe charakterystyki siarki już praktycznie się nie zmieniają, a zatem następowałoby niecelo-

we zużycie energii na dalsze ogrzewanie. W przypadku bardziej długotrwałego ogrzewania, np. w ciągu 90 minut, granulki w całości rozpadają się, co prowadzi do znacznego tworzenia pyłu.

Korzystnie mielenie granulek siarki prowadzi się w fazie ciekłej. Realizacja sposobu tą drogą pozwala na zapewnienie nie zagrażających pożarem lub wybuchem warunków prowadzenia procesu mielenia oraz na wyeliminowanie w tym etapie stosowania gazu obojętnego. Korzystnie mielenie granulek siarki prowadzi się w obecności środków zwilżających siarkę, takich jak techniczne ligninosulfoniany lub inne substancje powierzchniowo czynne, np. oksyetylenowany alkilofenol o nazwie handlowej OP-10, opisany w poradniku "Substancje powierzchniowo czynne", wyd. Khimia, Leningrad, 1979, strony 305-306.

W procesie mielenia granulek w obecności środków zwilżających siarkę zachodzi osłabienie krystalicznej sieci siarki, a tym samym zmniejsza się jej wytrzymałość mechaniczna. W przypadku otrzymywania sproszkowanej siarki zwilżalnej, wykorzystywanej jako środek owado- i grzybobójczy, oraz środek wulkanizujący w produkcji ogumienia i gumowych artykułów technicznych, stosuje się środki zwilżające siarkę /substancje powierzchniowo czynne/.

Środki zwilżające siarkę celowo wprowadza się w etapie otrzymywania siarki mielonej. W procesie mielenia te środki, zwilżające mające zdolność wnikania w mikroszczeliny cząstek siarki, rozłupują te cząstki, sprzyjając zmniejszeniu wytrzymałości siarki. Ponadto wprowadzenie tych środków w procesie mielenia siarki zapewnia ich równomierne rozprowadzenie, tj. zapewnia jednorodność mieszaniny, i zapobiega zlepianiu się cząstek podczas przemiału. Środki zwilżające siarkę, wprowadzone w etapie mielenia, pozostają w siarce i są wykorzystywane do wytwarzania produktu końcowego.

Proces mielenia granulek siarki prowadzi się korzystnie w warunkach ciągłych. Ciągłość strumienia gwarantuje wyprowadzenie z młyna tylko drobno zmielonych cząstek siarki /zachodzi separacja na mokro/, co zapewnia wysoką jakość otrzymywanego produktu pod względem miążkości. Nadto stałe odprowadzenie już rozdrobnionej, subtelnej frakcji również sprzyja procesowi mielenia z powodu zmniejszenia lepkości produktu pozostałego w młynie, czyli zwiększenia siły uderzenia elementów mielących.

Dalsze cele i zalety sposobu według wynalazku wynikają z niżej podanego, szczegółowego omówienia przykładów wykonania tego sposobu.

Roztopioną siarkę w temperaturze 125-150°C wprowadza się rurociągiem do aparatu do jej ochłodzenia, realizowanego z równoczesnym granulowaniem siarki. W tym celu może być wykorzystane dowolne ze znanych w technice urządzeń, przydatne do granulowania. Otrzymane granulki przenośnikiem skierowuje się do zbiornika do ich przekrystalizowania. W zbiorniku siarkę ogrzewa się w ciągu 30-60minut do temperatury przejścia siarki w odmianę jednoskośną i chłodzi do temperatury przejścia jej w odmianę rombową. Obrobione granulki siarki przetransportowuje się do aparatu mielącego, a po mieleniu skierowuje do zasobnika produktu gotowego.

Dla zapewnienia bezpieczeństwa przeciwpożarowego i przeciwybuchowego wprowadza się do aparatu mielącego wodę w ilości 5 - 35% wagowych, otrzymując przy tym siarkę w postaci zawiesiny lub pasty.

W przypadku dalszego stosowania siarki mielonej jako sproszkowanej siarki zwilżalnej albo jako substancji wulkanizującej w produkcji ogumienia i gumowych artykułów technicznych należy mielenie siarki przeprowadzać w obecności środków zwilżających siarkę, np. w obecności lignosulfonianu amonowego. Tak otrzymaną siarkę mieloną kieruje się do dalszego przetwarzania.

Dla dodatkowego zwiększenia efektywności rozdrobnienia prowadzi się mielenie w warunkach ciągłych z nieprzerwanym odprowadzeniem z młyna subtelnie rozdrobnionych cząstek siarki.

P r z y k ł a d I. Roztopioną siarkę o temperaturze 135°C wprowadzono do granula-

tora i prowadzono jej chłodzenie równocześnie z wodnym granulowaniem. Otrzymano siarkę w postaci granulek o przeciętnej średnicy 2-3 mm i o temperaturze 10-20°C. Granulki siarki poddano przekrystalizowaniu drogą ogrzewania do temperatury 98°C w ciągu 60 minut i ochłodzono do temperatury poniżej 95°C. Wytrzymałość mechaniczna granulek przed przekrystalizowaniem wynosiła 0,305 kg/mm², a po przekrystalizowaniu wynosiła 0,102 kg/mm². Tak obrobioną siarkę wprowadzono w celu mielenia do młyna kulkowego.

Mielenie prowadzono metodą suchą /w środowisku gazu obojętnego/ i metodą moką /z dodatkiem wodnego roztworu lignosulfonianu amonowego jako środka zwilżającego siarkę/.

Wyniki zestawiono w podanej niżej tablicy 1.

T a b l i c a 1. Granulometryczny skład otrzymanej siarki.

Klasa, mm	Skład rozdrobnionej siarki według klas [%]	
	przebieg suchy	przebieg mokry ze środkiem zwilżającym
- 0,07+0,06	21,73	4,0
- 0,06+0,04	35,89	17,5
- 0,04+0,02	19,68	35,7
- 0,02+0,01	20,91	26,3
- 0,01	1,82	16,1

P r z y k ł a d II. Roztopioną siarkę o temperaturze 150°C wprowadzono do granulatora i prowadzono chłodzenie z równoczesnym jej granulowaniem. Otrzymano granulki siarki o średnicy 2-3 mm i o temperaturze 20°C. Granulki siarki poddano przekrystalizowaniu drogą ich ogrzewania do temperatury 100°C w ciągu 30 minut i ochłodzono do temperatury 95°C.

Wytrzymałość mechaniczna granulek przed krystalizacją wynosiła 0,342 kg/mm², a po krystalizacji wynosiła 0,124 kg/mm². Przekrystalizowaną siarkę wprowadzono w celu mielenia do młyna kulowego. Mielenie prowadzono metodą suchą /w środowisku gazu obojętnego/ i w fazie ciekłej.

Wyniki zestawiono w podanej niżej tablicy 2.

T a b l i c a 2. Granulometryczny skład otrzymanej siarki

Klasa, mm	Skład rozdrobnionej siarki według klas [%]	
	przebieg suchy	przebieg mokry
0,5	0,4	0,131
-0,5+0,25	3,06	1,072
-0,25+0,074	35,67	28,75
-0,074+0,040	60,87	70,047
-0,040	zachodzi aglomeracja i oblepianie cząstkami elementów mielących i wewnętrznej powierzchni aparatu mielącego	

P r z y k ł a d III. Roztopioną siarkę o temperaturze 140°C wprowadzono do granulatora i prowadzono jej chłodzenie równocześnie z wodnym granulowaniem. Otrzymano siarkę w postaci granulek o przeciętnej średnicy 2-3 mm i o temperaturze 20°C. Granulki siarki poddano przekrystalizowaniu drogą ogrzewania do temperatury 98°C w ciągu 50 minut i

ochłodzono do temperatury poniżej 95°C . Wytrzymałość mechaniczna granulek przed przekryształizowaniem wynosiła $0,321 \text{ kg/mm}^2$, a po przekryształizowaniu wynosiła $0,109 \text{ kg/mm}^2$.

Tak obrobioną siarkę wprowadzono w celu mielenia do młyna kulowego. Mielenie prowadzono metodą suchą /w środowisku gazu obojętnego/ i metodą moką / z dodatkiem wodnego roztworu oksyetylenowanego alkilofenolu OP-10 jako środka zwilżającego siarkę/.

Wyniki zestawiono w podanej niżej tablicy 3.

T a b l i c a 3. Granulometryczny skład otrzymanej siarki.

Klasa, mm	Skład rozdrobnionej siarki według klas [%]	
	przebieg suchy	przebieg mokry ze środkiem zwilżającym
-0,07+ 0,06	17,0	7,0
-0,06+0,04	22,5	10,4
-0,04 + 0,02	36,3	40,6
-0,02 + 0,01	16,4	21,5
-0,01	7,8	20,5

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania siarki mielonej z jej stopu, obejmujący chłodzenie stopu, granulowanie, przekryształizowanie i mielenie, z n a m i e n n y t y m , że chłodzenie stopu prowadzi się równocześnie z jego granulowaniem, otrzymane granulki ogrzewa się w ciągu 30-60 minut do temperatury przejścia siarki w odmianę jednoskośną, następnie chłodzi do temperatury przejścia siarki w odmianę rombową, po czym poddaje mieleniu, korzystnie w fazie ciekłej.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że mielenie granulek prowadzi się w obecności środków zwilżających siarkę, takich jak techniczne ligninosulfoniany lub inne substancje powierzchniowo czynne.

3. Sposób według zastrz.1, albo 2, z n a m i e n n y t y m , że proce mielenia granulek prowadzi się w warunkach ciągłych.