

Warszawa, 26 marca 1934 r.

Colc 3/18

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19556.

Kl. ~~12 k, 9.~~

12K, 3/18

Aktiengesellschaft für Stickstoffdünger
(Knapsack pod Kolonją, Niemcy).

Sposób wytwarzania ziarnistego cyjanamidu wapnia (wapna azotowego).

Zgłoszono 15 czerwca 1932 r.

Udzielono 15 stycznia 1934 r.

Pierwszeństwo: 15 sierpnia 1931 r. (Niemcy).

Wogóle używana metoda wytwarzania wapna azotowego na wielką skalę polega na tem, że bardzo drobno zmielony karbid (węglik wapnia) ułożony luźnymi warstwami w większym zbiorniku wprowadza się w reakcję w atmosferze azotowej przez ogrzewanie z zewnątrz albo przez zapalenie początkowe. Rozpoczęta silnie egzotermiczna reakcja między karbidem i azotem rozszerza się po zapaleniu na całą masę i nie daje się już powstrzymać i regulować. Wskutek coraz burzliwiej przebiegającej reakcji i wskutek wytworzonych przytem bardzo wielkich ilości ciepła temperatura podwyższa się coraz wyżej i masa reakcyj-

na przemienia się w krótkim czasie w masę ciągliwą, która przy ostygnięciu krzepnie na blok twardy jak kamień.

Ten twardy blok trzeba mechanicznie rozdrobnić i doprowadzić do postaci, w której dopiero nadaje się jako nawóz sztuczny.

Obecnie stwierdzono, że wapno azotowe można wytwarzać w dokładnie rozdrobnionej postaci w ten sposób, że działa się azotem bezpośrednio na granulowany przedtem węglik wapnia, zmieszany w razie potrzeby z niezbyt wielką ilością pyłowego węglika wapnia i utrzymywany w ciągłym ruchu. Azotowanie rozpoczyna się

powoli w możliwie niskiej temperaturze, którą podwyższa się stopniowo do wysokości wymaganej temperatury końcowej, przyczem unika się spiekania produktu wskutek wydzielania się zbyt wielkiej ilości ciepła. Przy tym sposobie pracy jest także korzystnym przymieszać katalizatory, które pomyślnie wpływają na przebieg azotowania węglik wapnia. Przy takim sposobie pracy można zupełnie opanować termiczne przeprowadzenie procesu azotowania i otrzymywać bardzo dobre wydajności reakcyjnego produktu. Przy tym sposobie pracy węglik wapnia nie przetwarza się w ciągliwą masę, a otrzymane wapno azotowe pozostaje aż do ukończenia procesu azotowania w tem samym dokładnem rozdrobnieniu, w jakim węglik wapnia wprowadzono do urządzenia azotującego.

Trzema zasadniczymi czynnikami tego nowego sposobu są więc postać rozdrobnienia węglik wapnia, utrzymywanie go w ciągłym ruchu i stała kontrola temperatury azotowania zapomocą chłodzenia lub doprowadzenia ciepła. Wielkość ziaren węglik wapnia wprowadzanego do urządzenia azotującego waha się w dość szerokich granicach, na przykład między 0,3 i 4 mm średnicy ziarna; nie potrzeba jednak koniecznie utrzymywać tych granic, jeżeli produkt ostateczny może nie być całkowicie zazotowany. Nie zaleca się stosować ziaren, średnica których wynosi wiele mniej od 0,3 mm, ponieważ szybkość reakcji między węglikiem wapnia i azotem wzrasta coraz więcej w miarę zmniejszania się ziaren. Dodatek pewnej ilości pyłowego węglik wapnia nie wpływa ujemnie na bieg reakcji. W ogólności, im drobniej jest zmielony węglik wapnia, tem szybciej postępuje reakcja i tem ostrożniej należy podwyższać temperaturę; im większe są ziarna stosowanego karbidu, tem powolniej postępuje azotowanie, natomiast tem szybciej można podwyższać temperaturę i tem dłużej należy azotować w wysokiej temperaturze,

na przykład w temperaturze 950°—1050°C, aby azotowanie doprowadzić do końca. Stosując, na przykład, ziarna o wielkości $\frac{1}{2}$ — 1 mm, zawierające jeszcze 10 — 20% pyłowego karbidu, z początku należy jeszcze bardzo ostrożnie azotować przy 650°C; po przemianie mniej więcej połowy węglik wapnia na wapno azotowane, można szybciej podwyższać temperaturę lub szybciej zwiększyć ilości pochłanianego azotu. Stosując ziarna o wielkości 1—3 mm, z początku można stosunkowo szybko podwyższać temperaturę, jednak należy wówczas dłużej pracować w temperaturze wyższej, aby zupełnie przeprowadzić azotowanie większych ziaren.

Wiadomo, że im dokładniej zmielony jest karbid, tem w ogólności burzliwiej przebiega przetworzenie go na wapno azotowe. Jeżeli jednak ładunku karbidu, utrzymanego stale w ruchu, nie zapalać w zwykłej temperaturze, lecz ogrzać go tylko do mniej więcej 650°C, wtedy przy przepuszczaniu azotu nad drobnym karbidem zaczyna się powoli azotowanie. Temperaturę utrzymuje się przy 650°C tak długo, aż początkowo silne pochłanianie azotu znów ustanie. Następnie podwyższa się temperaturę o mniej więcej 50° do mniej więcej 700°C. Podwyższenie temperatury można skutecznie przez doprowadzenie ciepła z zewnątrz (ogrzewanie) lub przez zwiększenie ilości doprowadzanego azotu, co powoduje powiększenie się ilości produktu przemiany, a tem i podwyższenie temperatury. Pochłanianie azotu wzrasta znów i zmniejsza się znów po upływie pewnego czasu. Po pochłonięciu w tej temperaturze możliwej ilości azotu, podwyższa się znów temperaturę o 50° i postępuje tym sposobem tak długo, aż osiągnie się temperaturę reakcji 950° — 1050°C, która wystarcza do ukończenia procesu azotowania. W wyższych zakresach temperatur (przy 850°C i wyżej) jest zawsze konieczne w celu podwyższenia temperatury do-

prowadzać ciepło z zewnątrz. Pracując tym sposobem i unikając zbyt szybkiego podwyższenia temperatury, otrzymuje się równomierny ziarnisty produkt, a masa reakcyjna nie zbija się i nie spieka.

Ponieważ wiązanie azotu powoduje wydzielanie się ciepła, proces ten można tak samo regulować zapomocą odpowiedniej szybkości doprowadzania azotu. W tym wypadku nie wolno, jak to wyżej opisano, przepuszczać dowolnych ilości azotu nad azotowanym materiałem, lecz wpuszcza się, na przykład do bębna, w którym karbid utrzymywany jest w ciągłym ruchu, pewną określoną ilość azotu, dostosowaną do znajdującej się w bębnie ilości karbidu tak, że temperatura podwyższa się powoli tylko przez wiązanie azotu zapomocą karbidu i przez wydzielone wskutek tego ciepło. Koniec bębna może być zamknięty, można jednak przytem wypuszczać od czasu do czasu gazy, powstające wskutek reakcji ubocznej. Azotowanie rozpoczyna się przy mniej więcej 650°C. Wskutek zwolnionego podczas reakcji ciepła temperatura masy reakcyjnej podwyższa się powoli, przyczem szybkość azotowania może być ściśle regulowana zapomocą ilości wiążanego azotu. Po upływie mniej więcej 20 godzin osiąga się temperaturę około 1000°C, przy której kończy się azotowanie. Zasadniczym warunkiem jest i tu powolne podwyższenie temperatury. Jeżeli temperaturę podwyższałoby się zbyt szybko, zwłaszcza na początku procesu wskutek zbyt szybkiego wiązania azotu, wtedy nie byłoby możliwe uniknąć zbijania i spiekania się masy.

Także i inne środki nadają się w znacznej mierze do regulowania temperatury. Stosując te środki w odpowiedni sposób, można stosownie do okoliczności nie doprowadzać ciepła i osiągać zupełną przemianę węgla wapnia w wapno azotowane zapomocą ciepła, wydzielającego się podczas procesu azotowania. Takimi pomocniczymi środkami są, na przykład, rozcieńcze-

nie stosowanego do azotowania azotu gazami ubocznymi lub, w razie stosowania czystego azotu, rozcieńczenie poddawanego azotowaniu karbidu albo gotowym wapnem azotowym albo innym środkiem rozcieńczającym, na przykład wapnem. Również i przy tym sposobie pracy nie potrzeba temperatury podwyższać tak ostrożnie, jak to ma miejsce przy stosowaniu wysokowartościowych materiałów.

Wytworzone tym sposobem wapno azotowe posiada równomierną ziarnistość i wygląd podobny do prochu czarnego.

Proces azotowania można też z łatwością przeprowadzić sposobem ciągłym w ten sposób, że azotowanie rozpoczyna się w niskiej temperaturze, po przeprowadzeniu $\frac{2}{3}$ procesu ładuje się ciągle do bębna świeży karbid ziarnisty, przyczem należy dbać o to, aby temperatura w przedniej części bębna, w miejscu doprowadzenia świeżego karbidu, została utrzymana o 200 — 300°C niżej, aniżeli na końcu bębna, gdzie z poruszającego się bębna usuwa się ciągle gotowy produkt azotowany i gdzie należy utrzymywać możliwie wysoką temperaturę, aby osiągnąć zupełne azotowanie produktu.

Przykład I. 2000 g karbidu w postaci ziaren, których średnica leży między 0,5 i 1 mm, miesza się z 100 g sproszkowanego chlorku wapnia w bębnie o pojemności 6,3 l ze stali niklowo-chromowej, obracając go powoli i ogrzewając mieszaninę do 650°C. Wiązanie azotu mierzono w temperaturze 650°. Co 4 godziny podwyższano temperaturę o 50° i utrzymywano ją w przeciągu tego czasu. Oznaczając na osiach układu współrzędnych absorbcję, czas i temperaturę, otrzymuje się krzywą uwidocznioną na fig. 1.

Otrzymano około 2600 g ziarnistego wapna azotowego z zawartością 22% N i 0,2% pozostałego karbidu. Doświadczenie trwało 32 godzin.

Przykład II. 30 kg karbidu o wielko-

ści ziaren między 0,5 i 1 mm zmieszano z 1,5 kg sproszkowanego chlorku wapnia i ogrzewano mieszaninę do 600° w walcowatym bębnie z stali nikłowo-chromowej, obracając go powoli. Wiązanie azotu zaczyna się w temperaturze 615°C, podwyższenie temperatury odbywa się i tu stopniowo w miarę związanej ilości azotu. Stosunki tego doświadczenia przedstawiono na fig. 2.

Otrzymano około 40 kg ziarnistego wapna azotowego z zawartością 21,7% N i 0,1% pozostałego karbidu. Doświadczenie to trwało 19 godzin.

Przykład III. 3000 g karbidu o wielkości ziaren między 0 — 4 mm zmieszano z 90 g sproszkowanego chlorku wapnia i azotowano powoli w ciągu 24 godzin w temperaturach podwyższanych stopniowo do 1050°C.

Otrzymano około 3800 g ziarnistego wapna azotowego z zawartością 20,2% N i 0,1% pozostałego karbidu.

Przykład IV. 30 kg karbidu o wielkości ziaren między 0,5 i 3 mm zmieszano z 1,5 kg sproszkowanego chlorku wapnia i azotowano powoli w ciągu 60 godzin w temperaturach podwyższanych stopniowo do 1050°C.

Otrzymano około 39 kg ziarnistego wapna azotowego z zawartością 22% N i 0,75% pozostałego karbidu.

Przykład V. 30 kg karbidu o wielkości ziaren między 0,5 i 2 mm średnicy zmieszano z 1,5 kg sproszkowanego chlorku wapnia i azotowano w ciągu 56 godzin w temperaturach podwyższanych stopniowo do około 1040°C.

Otrzymano około 39,5 kg ziarnistego wapna azotowego z zawartością 22,4% N i 0,1% pozostałego karbidu.

Przykład VI. W celu wytwarzania wapna azotowego sposobem ciągłym wsypano do bębna mieszaninę, składającą się z 30 kg karbidu w postaci ziaren o średnicy między 0,3 i 1 mm i z 1,5 kg sproszkowanego chlorku wapnia. Azotowanie prze-

prowadzono jak poprzednio aż do osiągnięcia temperatury mniej więcej 780°C. Następnie włączano przy pomocy urządzenia śluzowego świeżą mieszaninę karbidu i chlorku wapnia. Temperaturę utrzymywano w przedniej części bębna na wysokości mniej więcej 780° — 800°C, a na końcu bębna — około 1000°C (fig. III).

Tym sposobem można było azotować sposobem ciągłym mniej więcej 1 kg karbidu co godzinę.

Przykład VII. 30 kg karbidu w postaci ziaren o średnicy między 0,5 i 1 mm miesza się z 1,5 kg sproszkowanego chlorku wapnia, a następnie traktuje się mieszaninę azotem w ciągu 51 godzin w temperaturach, podwyższanych stopniowo do 1070°C.

Otrzymuje się około 40 kg ziarnistego wapna azotowego z zawartością 22,7% N i 0,1% pozostałego karbidu.

Przykład VIII. Do bębna o pojemności 6,3 l wsypano wprzód 500 g ziarnistego wapna azotowego z zawartością 20,5% N, a następnie dodawano w temperaturze 950°C w ciągu 8 godzin porcjami, wynoszącymi każdorazowo 100 g, 2 kg karbidu o wielkości ziaren od 0,3 do 0,6 mm zmieszanego z 40 g chlorku wapnia. Następnie podwyższano temperaturę w ciągu 6 godzin do 1050°C.

Otrzymano 3,06 kg ziarnistego wapna azotowego z zawartością 21,2% N i 0,2% CaC_2 .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania ziarnistego cyjanamidu wapnia zapomocą bezpośredniego azotowania węgliku wapnia, w razie potrzeby z zastosowaniem katalizatorów, przez działanie azotem na drobnodziarnisty węgiel wapnia, do którego można przymieszać do 50% pyłowego węgliku wapnia, znamienny tem, że azotowanie prowadzi się przy utrzymywaniu węgliku

wapnia w ciągłym ruchu, przyczem rozpoczyna się je w możliwie niskich temperaturach, które podwyższa się potem stopniowo do wymaganej temperatury końcowej tak powoli, iż w żadnym okresie azotowania nie zachodzi zbijanie i spiekanie się poddawanego azotowaniu materiału wskutek wytwarzania zbyt wielkiej ilości ciepła.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że temperaturę podwyższa się do następnego wyższego stopnia dopiero wówczas, gdy ustanie wydzielanie się ciepła reakcyjnego, wytwarzającego się w poprzednim okresie azotowania

3. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że azot doprowadza się tylko w takich małych ilościach, a temperatura podwyższa się wskutek zwolnionej tym sposobem reakcji tylko w takich granicach, iż nie następuje zbijanie i spiekanie się poddawanego azotowaniu materiału.

4. Sposób według zastrz. 1, znamien-

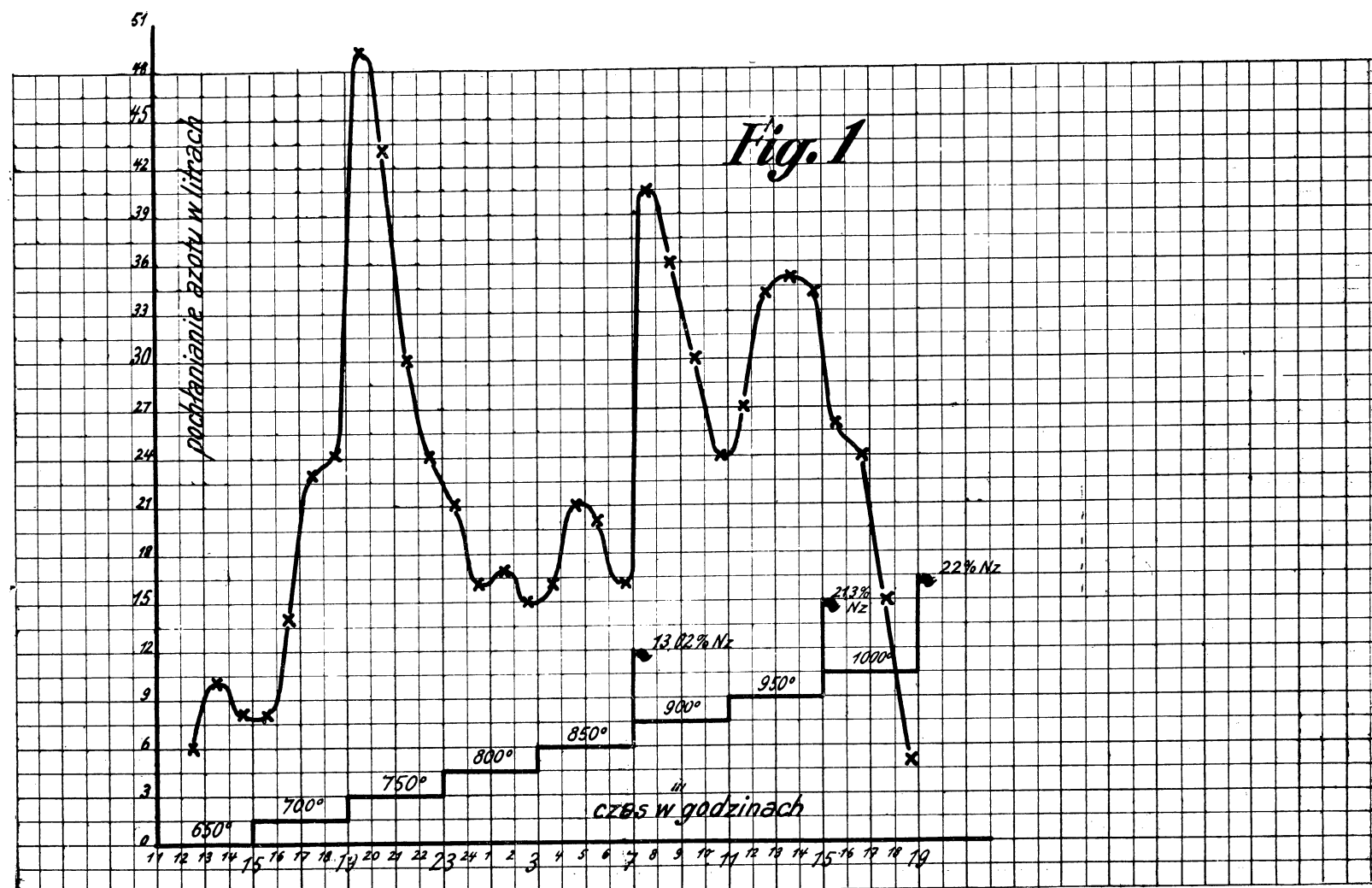
ny tem, że azot miesza się z obojętnymi gazami ubocznymi.

5. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że do ładunku dodaje się domieszki nie reagujące z azotem egzotermicznie, zwłaszcza wapno azotowe.

6. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że w celu przeprowadzenia azotowania sposobem ciągłym wprowadza się ziarnisty karbid do znajdującego się w bębnie półazotowanego materiału w temperaturze niższej, poczem temperaturę, wynoszącą w przedniej części bębna mniej więcej 780°C, podwyższa się tak, iżby przy końcowej części bębna wynosiła około 1000°C.

Aktiengesellschaft
für Stickstoffdünger.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.



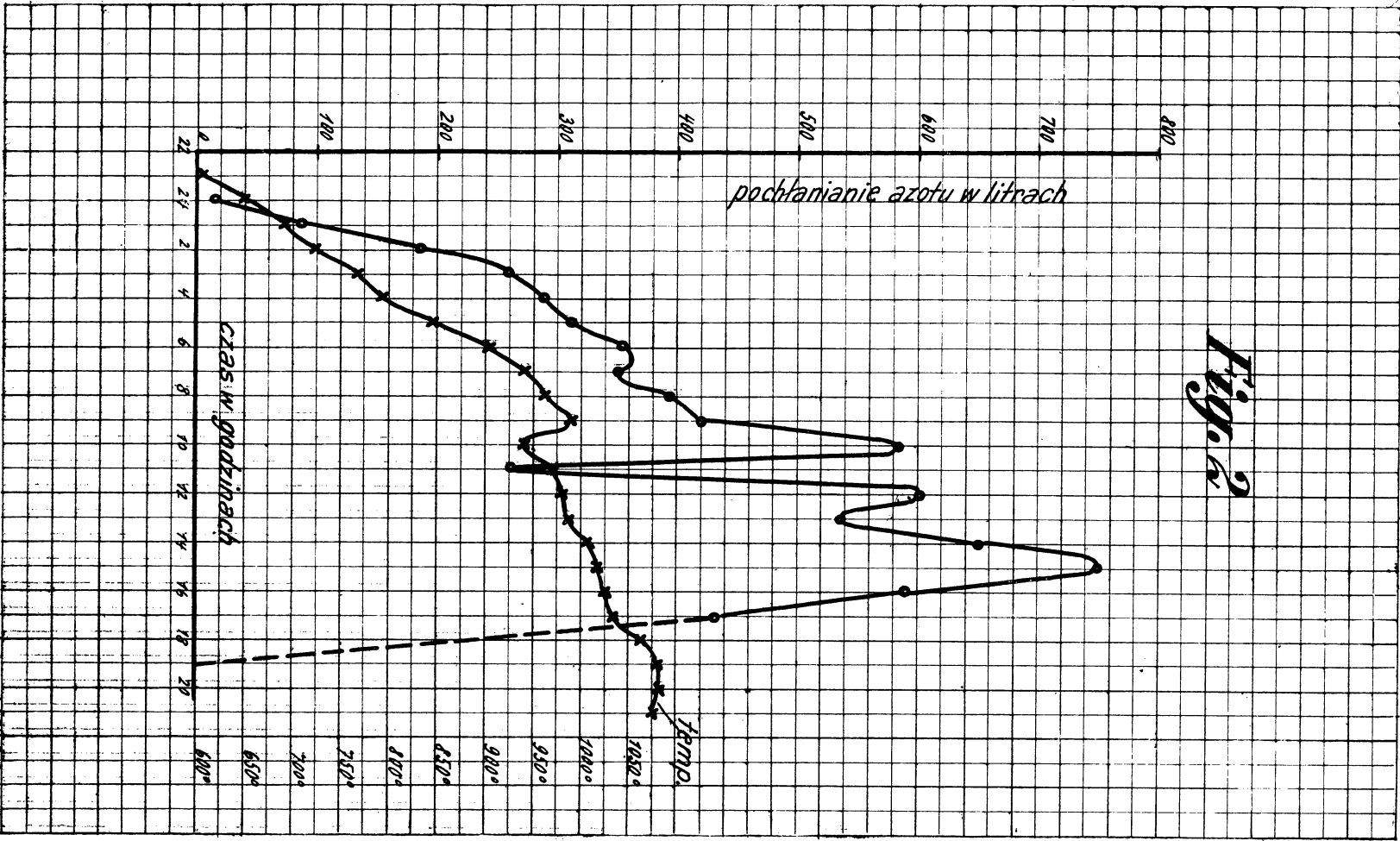


Fig. 3

