

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

69530

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 08.VII.1969 (P 134 673)

Pierwszeństwo: 09.VII.1968 Republika
Federalna
Niemiec

Opublikowano: 1.07.1974

Kl. 12k,3/18

MKP C01c 3/18

Współtwórcy wynalazku: Johannes Krause, Hans Rabowsky

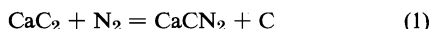
Właściciel patentu: Knapsack Aktiengesellschaft, Knapsack k.Kolonii (Niemiecka
Republika Federalna)

Ciągły sposób wytwarzania cyjanamidku wapnia

1

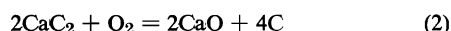
Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania cyjanamidku wapnia przez reakcję węgliku wapnia z azotem w obrotowym piecu rurowym w temperaturze 1050—1130°C.

Wytwarzanie cyjanamidku wapnia z karbidu w obrotowym piecu rurowym przebiega według reakcji



w temperaturze od 1000 do 1150°C.

Czujniki temperaturowe umieszczone wzdłuż obrotowego pieca rurowego mierzą temperaturę w poszczególnych obszarach pieca, które można podzielić na strefę wstępnego ogrzewania karbidu, strefę reakcji i strefę chłodzenia utworzonego cyjanamidku wapnia. Reakcja prowadzona jest w atmosferze azotu, który jest w nadmiarze i jest wydmuchiwany we współprądzie lub w przeciwnym przypadku, pod ciśnieniem w piecu prowadzi do tego, że podczas załadunku i wyładunku pieca zassane powietrze rozkłada karbid według równania:



W strefie reakcji powinna panować temperatura 1050—1100°C. Temperaturę tę osiąga się bez trudu w wyniku egzotermicznej reakcji (1). Temperatura reakcji nie może przekroczyć wyżej wymienionego zakresu temperatur gdyż w wyższej temperaturze wskutek częściowego mięknięcia substancji biorących udział w reakcji powstają spieki na ściankach pieca, zaś zbyt

2

niska temperatura wpływa niekorzystnie na szybkość reakcji i tym samym na wydajność pieca. W celu osiągnięcia optymalnych wydajności konieczne jest kontrolowanie przebiegu egzotermicznej reakcji i odpowiednie jej regulowanie.

Aby uzyskać możliwość regulacji przebiegu reakcji, doprowadza się do pieca dokładnie taką ilość azotu, jaka jest konieczna do utrzymania ciśnienia w piecu na poziomie ± 0 mm słupa wody przy zamkniętej zasuwie na odlocie gazów. Ta ilość gazu służy jako wskaźnik przebiegu reakcji. Przez pomiar tej ilości w ustalonych odstępach czasu można stwierdzić, czy reakcja ulega przyspieszeniu czy zwolnieniu.

W celu regulowania przebiegu reakcji obserwuje się temperatury w poszczególnych strefach i wpływa się na ten przebieg odpowiednio przez zmianę doprowadzanej ilości karbidu, przez zmianę ciśnienia w piecu za pomocą zasuw na odlocie gazów i przez zmianę ilości wdmuchiwanego azotu.

Wielokrotnie próbowano zautomatyzować opisany proces, aby wyeliminować możliwość fałszywej oceny przebiegu reakcji przez obsługę pieca, co jest nie do uniknięcia. Próbowano na przykład przyjąć zmianę temperatury w strefie reakcji jako wielkość podstawową do regulacji. Jednakże ta wartość temperatury jest często nieprawdziwa wskutek tego, że na czujnikach badających temperaturę osadzają się spieki, które przeszkadzają w uzyskaniu właściwych wyników pomiarów. Również niezależnie od tego niepożądanego zjawiska,

spadek lub wzrost temperatury w strefie reakcji odzwierciedla zawsze proces, który odbył się już wcześniej, toteż regulacja byłaby możliwa do przeprowadzenia tylko z pewnym opóźnieniem w czasie. Także regularnego określenia ilości azotu potrzebnej do przebiegu reakcji w danej chwili nie można przyjąć za podstawę do ciągłej automatycznej regulacji, gdyż obrotowy piec rurowy musi stale pracować przy nadciśnieniu, aby niedopuszczyć do zmniejszenia wydajności.

Stwierdzono, że przy ciągłym wytwarzaniu cyjanamidu wapnia w obrotowym piecu rurowym można w prosty sposób regulować automatycznie równowagę ciepłą w piecu. W tym celu przy ciągłym dodawaniu stałych ilości węgliku wapnia wdmuchuje się azot do pieca w stałej ilości w nadmiarze w stosunku do węgliku wapnia i przez automatyczną regulację ilości gazów odlotowych opuszczających piec utrzymuje się nadciśnienie w piecu na stałym poziomie: 0–30 mm słupa wody, a najkorzystniej 5–10 mm słupa wody.

Korzystnie reakcję przeprowadza się w rurowym piecu obrotowym, który ma uszczelnienie stosowane dla gazoszczelnych połączeń umieszczone na nie obracających się złączkach znajdujących się na końcach pieca. Takie uszczelnienie składa się z usztywnionego cylindrycznego pierścienia uszczelniającego, który to pierścień ma w zasadzie prostokątny przekrój i na ogół prostopadłą do osi obrotu płaszczyznę środkową, przy czym pierścień ten jest wykonany z tworzywa termoodpornego o dobrych właściwościach ślizgowych, a także dobrych właściwościach do prac bez smarowania, na przykład z grafitu. Pierścień uszczelniający opiera się swymi obydwooma okrągłymi wzajemnie równoległymi obrzeżami wewnętrznymi pod działaniem skierowanej osiowo siły nacisku na dwóch podkładkach uszczelniających, których powierzchnie uszczelniające mają kształt czasz kulistych. Przy tym promienie powierzchni kulistych obu podkładek uszczelniających powinny być jednakowe, a ich stosunek do wewnętrznego promienia pierścienia uszczelniającego powinien wynosić około $\sqrt{2}:1$. Poza tym osie czasz kulistych powinny pokrywać się z osią rurowego pieca obrotowego, a podkładki uszczelniające powinny być skierowane do siebie mniejszymi płaszczyznami w odstępie osiowym oraz posiadać centryczny otwór do przepływu mieszaniny reakcyjnej, przy czym złączka powinna być przesuwalna wzdłuż swojej podłużnej osi i zaopatrzona w urządzenie do wytwarzania w zasadzie równoramiennego ciśnienia dociskającego między podkładkami uszczelniającymi a pierścieniem uszczelniającym.

Atmosfera pieca składa się, jak wiadomo, nie tylko z azotu, lecz także z wodoru, który powstaje przez reakcję węgliku wapnia z zawartym w nim wodorotlenkiem wapnia, w wyniku czego tworzy się tlenek wapnia i acetylen, przy czym ten ostatni rozkłada się natychmiast w temperaturze panującej w piecu.

Obecny w fazie gazowej wodór zmienia ciśnienie cząstkowe N_2 w atmosferze pieca, które ma wpływ na przebieg reakcji. Wyższe ciśnienie cząstkowe N_2 przyspiesza reakcję, zaś niższe ciśnienie cząstkowe N_2 zmniejsza jego szybkość. Okazało się, że zmiana ilości wodoru, który zbiera się w piecu lub zostaje wypływany, wpływa na przebieg reakcji w taki sposób, że gospodarka cieplna utrzymuje się w równowadze. Jeżeli szybkość reakcji zmniejsza się, to wówczas zwiększa

się odpowiednio ciśnienie cząstkowe N_2 przez wypływanie wodoru nie biorącego udziału w reakcji. Jeżeli przyspiesza się przebieg reakcji, to ilość wodoru w piecu zwiększa się.

- 5 Nadmiar azotu powinien wynosić korzystnie 5–40 m³, najkorzystniej 15–25 m³ na tonę węgliku wapnia.

Sposób umożliwiający regulację równowagi cieplnej przedstawia się następująco:

- 10 Jeżeli szybkość reakcji zwiększa się, to w reakcji tej zużywają się większe ilości azotu. Zasuwa na przewodzie gazów odlotowych przemyka się w mniejszym lub większym stopniu, aby utrzymać w piecu założone stałe nadciśnienie. Powstający stale w jednakowej ilości wodór opuszcza piec przez zasuwę na przewodzie gazów odlotowych w coraz to mniejszych ilościach, co powoduje spadek ciśnienia cząstkowego N_2 . Wskutek tego szybkość reakcji ulega zmniejszeniu, gdyż zmniejsza się pochłaniania ilość azotu. Równocześnie wzrasta ogólne ciśnienie w piecu, tak że zasuwa na przewodzie gazów odlotowych znowu się otwiera i obok nadmiaru azotu opuszcza piec także wodór, który się tam zebrał.

- 20 Wskutek tego wzrasta ciśnienie cząstkowe N_2 i szybkość reakcji znowu ulega zwiększeniu.

- 25 Wielkość założonego ciśnienia ustala się w zależności od ilości wodorotlenku wapnia zawartego w węgliku wapnia i tym samym — od ilości — wodoru powstającego w obrotowym piecu rurowym, który zostaje wypływany wraz z odpowiednio dobraną ilością będącego w nadmiarze azotu. Wynika z tego, że większe ilości wodoru wymagają większego nadmiaru azotu.

- 30 Zasada ta odgrywa istotną rolę, gdy obsługa pieca nie może zauważyć zmiany przebiegu reakcji przy użyciu innych przyrządów pomiarowych. Różnorodna jakość węgliku wapnia i rozmaite zachowanie się węglów wapnia o takiej samej jakości podczas reakcji, których stała kontrola analityczna pociągnęłaby ze sobą ogromne nakłady, nie powodują trudności w eksploatacji obrotowego pieca rurowego. Ponadto okazało się, że jeżeli nie pojawia się żaden nowy impuls zakłócający równowagę ciepłą pieca, na przykład wskutek silnych wahań jakości karbidu, to regulacja sposobem według wynalazku wykazuje znaczne naturalne zmniejszenie oddziaływania.

- 35 Przykład I. W obrotowym piecu rurowym z automatyczną regulacją ciśnieniową zamyka się początkowo zasuwę na przewodzie gazów odlotowych, nastawia regulator ciśnienia na wymagane nadciśnienie wynoszące 5 mm słupa wody, a następnie poddaje CaC_2 , zawierający 1,2% wagowych katalizatora w przeliczeniu na CaC_2 — w postaci $CaCl_2$ i posiadający liczbę objętościową wynoszącą 290 l/kg, reakcji z azotem wprowadzonym w nadmiarze wynoszącym 50 m³/godz., również w przeliczeniu na CaC_2 . Wywiązuje się przy tym 2,5 m³ wodoru na godzinę. Po osiągnięciu ustalonej wartości ciśnienia, na jaką nastawiono regulator, zasuwa na przewodzie gazów odlotowych otwiera się automatycznie, w toku dalszej reakcji zasuwa na przewodzie gazów odlotowych, sterowana za pomocą automatycznej regulacji, zamyka się i otwiera w mniejszym lub większym stopniu w zależności od ciśnienia panującego każdorazowo w obrotowym piecu rurowym.

wskutek czego przebieg reakcji ulega odpowiedniej regulacji.

W porównaniu z prowadzeniem procesu bez regulacji ciśnieniowej, sposobem według wynalazku uzyskuje się zwiększenie wydajności o 2,1% wagowego cyjanamidku wapnia w przeliczeniu na karbid, niezależnie od bardziej równomiernego przebiegu reakcji.

Przez liczbę objętościową rozumie się ilość acetylenu mierzoną w litrach, która powstaje z 1 kg CaC_2 w reakcji z wodą. Jest ona wskaźnikiem charakteryzującym jakość karbidu.

Przykład II. Proces prowadzi się jak w przykładzie I z tą różnicą, że stosuje się CaC_2 o liczbie objętościowej 260 l/kg i o zawartości katalizatora wynoszącej 1,7% wagowych w przeliczeniu na CaC_2 — w postaci CaCl_2 . Założone ciśnienie ustalono na 10 mm słupa wody za pomocą regulatora ciśnienia. Nadmiar N_2 wyniósł 60 m³/godz. Wodór powstał w ilości 5 m³/godz.

W porównaniu z prowadzeniem procesu bez regulacji ciśnieniowej, sposobem według wynalazku uzyskuje się

zwiększenie wydajności o 1,9% wagowego cyjanamidku wapnia w przeliczeniu na karbid, niezależnie od bardziej równomiernego przebiegu reakcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania cyjanamidku wapnia przez reakcję węgla wapnia z azotem w obrotowym piecu rurowym w temperaturze 1050—1130°C, a najkorzystniej około 1100°C, **znamienny tym**, że przy ciągłym dodawaniu stałych ilości węgla wapnia wdmuchuje się do pieca azot w stałej ilości i w nadmiarze w stosunku do węgla wapnia, a przez automatyczną regulację ilości gazów odlotowych opuszczających piec utrzymuje się nadciśnienie w piecu na stałym poziomie wynoszącym 0—30 mm słupa wody, a najkorzystniej 5—10 mm słupa wody.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że azot wprowadza się w nadmiarze wynoszącym 5—40 m³, a najkorzystniej 15—25 m³ na tonę węgla wapnia.