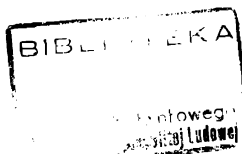


19 grudnia 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY C05c 7/02

Nr 2617.

Société l'Azote Français
(Paryż, Francja).Kl. 16 s.
16 6 7/02**Sposób wyrobu ziarn cyjanamidowych o wysokiej zawartości azotu.**

Zgłoszono 24 stycznia 1922 r.

Udzielono 27 lipca 1925 r.

Pierwszeństwo: 25 stycznia 1921 r. dla zastrz. 1; 6 lipca 1921 r. dla zastrz. 2, 3 (Francja).

Granulacja cyjanamidu, stanowiąca czynność bardzo ważną, ale jednocześnie bardzo delikatną, dała początek wielu metodom.

Potrzeba bowiem jednocześnie osiągnąć, by utworzone ziarna nie rozpadały się w pył po upływie paru tygodni, albo nawet kilku miesięcy, by wytwarzanie się ziaren nie doprowadziło do zbyt znacznego ulatniania się azotu (pod postacią amonjaku); by otrzymane ziarna nie utraciły znacznej części swego azotu (pod postacią amonjaku) w przeciągu czasu, który upływa pomiędzy ich wytwarzaniem, a ich użyciem, np. ogólnie biorąc w przeciągu kilku miesięcy; żeby część cyjanamidu, przemieniona na dwucyjandwuamid, była nieznaczna i wreszcie, żeby część produktu zlepionego

była dość małą, by pod nazwą produktu, zawierającego azot w ziarnach, mogła uchodzić w handlu.

Pod tym ostatnim względem należy odrzucić te sposoby, w których ilość produktu zlepionego byłaby bardzo dużą i zbyt obniżałaby gatunek cyjanamidu.

Co się tyczy stosunku cyjanamidu do dwucyjandwuamidu, to dzięki pracom Hager'a i Kern'a wiadomem jest, że zwiększa się ona znacznie z ilością wody wlanej do surowego cyjanamidu. W ciągu czterech miesięcy w cyjanamidzie surowym z ilością wody 25% przemiana dosięga 16,8%, a jeżeli ilość wody stanowi 50%, przemiana dochodzi w tym samym przeciągu czasu do 62,3%, największa ilość wody, którą należy

wlewać dla granulacji, nie powinno przy-
to wynosić więcej ponad 25%.

Stosunek azotu, który traci ziarno po
ich fabrykacji, strata ta zachodzi w kształ-
cie amoniaku, jest tem większy, im więcej
wody zawiera produkt.

Stosunek azotu, straconego podczas gra-
nulacji jest tem większy, im temperatura
masy podczas granulacji jest wyższą i im
więcej wody dodaje się do masy. Strata
zwiększa się znacznie, gdy używa się, jako
materiału łączącego, materiałów kwaśnych,
lub pewnych soli, takich jak chlorki lub
siarczany glinu, magnezu lub potasu. Dzia-
łanie szkodliwe tych soli zmniejsza się w
porządku, w jakim są one wymienione.

Wreszcie jedynie stałymi ziarnami nie
rozpadającymi się w pył, są te, które
w chwili wytwarzania są bardzo mocno ści-
śnięte.

Wynalazek niniejszy ma za przedmiot
sposób wytwarzania ziaren stałych cyja-
namidu o wielkiej zawartości azotu, w i-
stocie swej charakterystyczny przez dzia-
łanie bardzo wielkiego ciśnienia na suro-
wy cyjanamid, poddawany działaniu w ilo-
ściach niewielkich, po dodaniu wody w ilo-
ści nieprzekraczającej 15% do 20%, przy-
czem z cyjanamidu tworzy się ciasto albo
mieszanina zupełnie równomierna, i unika
się zbyt wielkiego podnoszenia tempera-
tury, zaś ciśnienie wytwarza się przeważ-
nie zapomocą cylindrów, obracających się
w kierunkach odwrotnych; jeden z nich co
najmniej jest zaopatrzony w liczne otwory
do wyciągania w nitkę cyjanamidu po-
przez dziurki tego cylindra. Te dziurki
mogą mieć zmniejszające się otwory od ze-
wnątrz ku wnętrzu i tworzyć tym sposo-
bem matrycę do przeciskania.

W miarę wytwarzania mieszaniny prze-
chodzi pomiędzy temi dwoma cylindrami;
tym sposobem wyciska się ona w nitkę
pod bardzo silnem ciśnieniem poprzez
dziurki. Skutkiem ruchu obrotowego cy-

lindra cyjanamid, wyciągany w nitkę, ła-
mie się na krótkie kawałki, które stanowią
ziarna i są usuwane sposobem ciągłym na-
zewnątrz. Ziarna wytworzone są pozostawio-
ne samym sobie, aż do zupełnego
stwardnienia, co wymaga paru godzin. Pod-
czas tego czasu ziarna winny być układane
cienką warstwą, aby ochładzanie było ła-
twe. Gdyby je pozostawić w masie, tem-
peratura podniosłaby się szybko i strata
azotu stałaby się znaczną. Zamiast wody
można użyć roztworu stężonego azotanu wap-
niowego. Otrzymany produkt posiada tę
zaletę, iż zawiera zarazem i azot szybko
przyswajalny (azotan) i azot zapasowy
(cyjanamid).

Sposób opisany charakteryzuje się
przez działanie bardzo silnego ciśnienia na
surowy cyjanamid, zmieszany dobrze z wo-
dą; masa cyjanamidu, poddana ciśnieniu,
jest cienka, dla uniknięcia podniesienia ze-
wnętrznego temperatury. Wykorzystowu-
jąc tę zasadniczą cechę natychmiastowego
ciśnienia na słabą masę cyjanamidu, możli-
we jest wniesienie do sposobu kilku od-
mian, które będą tu teraz zbadane.

Czynność skuteczną się w dwóch fa-
zach sposobem następującym:

W pierwszej fazie, która nie wytwarza
żadnej zmiany stanu fizycznego cyjanami-
du, zwilża się produkt około 7% wody.
To zwilżanie wykonywa się w jakichkolwiek
aparatach, np. w aparatach, przenoszących
cyjanamid, i produkt w taki sposób zwil-
żony jest układany w warstwy grube około
15 centymetrów i nie poddaje się go albo
wcale, albo zaledwie w małym stopniu
mieszaniu. Ilość wody dodana takim spo-
sobem do cyjanamidu, jest wystarczającą,
aby hydratyzować prawie całkowicie wap-
no, które zawiera cyjanamid, i powinna
być w każdym razie wystarczającą, aby
woda w całości połączyła się z tym pro-
duktem. Temperatura masy może dosię-
gnąć 160° C, nie przechodząc jednak poza
to maximum, które jest niedostateczne dla

przemiany cyjanamidu w dwucyjandwuamid. Po tej pierwszej czynności cyjanamid pozostaje w proszku, jak na początku; w stanie fizycznym nie zaszła żadna zmiana.

Ta pierwsza czynność trwa w przybliżeniu od jednej do dwóch godzin.

Następnie masa poddaje się wolnemu ochładzaniu w przeciągu mniej więcej 2-ch godzin. Stwierdzono, że należy zostawić czas potrzebny dla reakcji gaszenia wapna, aby to gaszenie było w miarę możności zupełne i całkowite, a to prawdopodobnie z powodu specjalnego stanu fizycznego, jaki przedstawia sobą wapno w cyjanamidzie.

Następnie dodaje się do otrzymanego tym sposobem proszku od 10% do 20% wody i miesza, by otrzymać mieszaninę równomierną.

Przemieszany i równomierny produkt jest następnie, jak to było zaznaczone, poddany działaniu mocnego ściskania, w bardzo krótkim czasie, które można nazwać ciśnieniem chwilowym, np. pomiędzy walcami ściskającymi, z których jeden jest podziurkowany. Ciśnienie powinno być o wysokości 300 kg na centymetr kwadratowy.

Badania co do roli i skutków ciśnienia wykazały, że tworzenie się dwucyjandwuamidu podczas ściskania jest bardzo nieznaczne, gdy stosuje się ciśnienie nie wyższe od 300 kg, i że to tworzenie dwucyjandwuamidu powiększa się, w miarę przedłużenia się ciśnienia.

A ponieważ w materiałach ściskanych powstają ciśnienia wewnętrzne, konieczną jest rzeczą, by ciśnienie było wytwarzane przejściowo dla uniknięcia tworzenia się z biegiem czasu dwucyjandwuamidu.

Z drugiej strony doświadczenie wykonane przez ściskanie przy różnych ciśnieniach cyjanamidu po dodawaniu ilości zmiennych wody, dały wyniki następujące. Spoistość materiału ściskanego zwiększa się przy jednakowym ciśnieniu z czasem

trwania ściskania. Gdy ściskanie nazbyt się przedłuża, spoistość staje się taką, że lasowanie się azotu, zawartego w materiale ściskanym, rzuconym w teren wilgotny albo wcale się nie odbywa, albo odbywa się zbyt wolno. Wreszcie ilość wody potrzebna do otrzymania materiału ściskanego o określonej spoistości naprzód zmniejsza się, gdy ciśnienie wzrasta, lecz praktycznie pozostaje stałą pod ciśnieniem 300 kg.

Dla tych wszystkich powodów, ściskanie ziaren z siłą 300 kg zdaje się posiadać największe zalety.

Jak widać z załączonego rysunku, walec-ściskacz podziurkowany ma grubość około 12 milimetrów i dziurki, poprzez które przeciskany jest produkt w kształcie nitki, kształtu walcowatego, posiadające na końcu rozszerzenie. Otrzymuje się tym sposobem, po sformowaniu pod ciśnieniem, produkt, po przejściu przez dziurki *a* walca podziurkowanego, w kształcie szeregu małych cylinderek, które łamią się przy wychodzeniu z dziurek, na krótkie laseczki wewnątrz cylindra *b* pod działaniem siły odśrodkowej lub zastosowanej odpowiedniej skrobaczki.

Dziurki *a* zostają wypełnione cyjanamidem podczas całego obrotu, przyczem każda cząstka ściskanego cyjanamidu pozostaje zamkniętą w dziurze *a*, którą zajmuje w czasie całkowitego obrotu walca. Materiał posiada w pewnym stopniu okres formowania, następujący po okresie wielkiego ciśnienia, przyczem po tym okresie formowania, następuje wyciskanie w nitkę masy, zawartej w dziurce *a* podczas jego zastąpienia przez nową ilość materiału. Jak widać, wyciskanie w nitkę każdego materiału ściskanego, odbywa się wtedy, gdy materiał ten przybrał ostateczny swój kształt, zaś ostateczna powierzchnia zewnętrzna materiału ściskanego jest taką, jaka została po zetknięciu się ze ściankami wewnętrznymi dziurki *a*, którą zapełniała.

To wyciskanie w nitkę o kształcie ostatecznym, odgrywa rolę zdaje się znaczną z punktu widzenia zewnętrznej stałości materiałów ściskanych.

Czas pozostawiania materiału w części cylindrycznej dziurek, po poddaniu go ciśnieniu, zdaje się być rzeczą bardzo ważną dla dobrego zachowania się materiału ściskanego.

Można przez analogję porównać ten czas pozostawiania w stanie ściśnionym z tem, co zachodzi w betonie, gdzie jest konieczne, aby beton, po wylaniu w formę, pozostawał przez czas jakiś w formach, aż nie nastąpi jego stężenie, i aby powłoka zewnętrzna miała spoiłość dostateczną, dla uniknięcia skruszenia się masy wewnętrznej.

Dzięki sposobowi, który tylko co został opisany, otrzymuje się materiały ściskane, i te po naładowaniu ich do zwykłych worków zachowują swój kształt, nie rozpadając się w pył, w ciągu okresu czasu praktycznie nieograniczonego, gdy tymczasem wszelkie ziarna cyjanamidu, otrzymywane dotychczas, zamieniały się w tych warunkach bardzo prędko w proszek i traciły azot przyswajalny pod postacią amoniaku i dwucyjanowuamidu bez porównania w większej mierze. Bez względu na tę godną uwagi stałość materiałów ściskanych, otrzymanych tym sposobem, całkowita ilość azotu, zawartego w materiałach ściskanych, szybko jest pochłaniana, gdy te materiały są rozsypane, jako nawóz sztuczny i wprowadzone w zetknięcie z gruntem mniej lub więcej wilgotnym i to nawet w tym wypadku, gdy materiały te zachowują swój zewnętrzny kształt.

Jako drugą zaletę niniejszego sposobu należy zaznaczyć, że tworzenie się dwucyjanowuamidu przy tych operacjach nie przekracza 1 do 1,5% wagi azotu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przygotowania ziarn stałych cyjanamidu o wielkiej zawartości azotu, znamieny przez działanie bardzo wielkiego chwilowego ciśnienia na cienką warstwę surowego cyjanamidu dokładnie zmieszanego z wodą, przyczem warstwa poddanego działaniu cyjanamidu jest cienka, w celu uniknięcia nadmiernego podniesienia się temperatury.

2. Sposób zgodnie z zastrz. 1, znamieny tem, że cyjanamid poddaje się działaniu walców, obracających się w kierunku odwrotnym, z których jeden przynajmniej jest podziurkowany dla tworzenia nitek cyjanamidu.

3. Odmiana sposobu, wskazanego w zastrz. 1, znamienna tem, że cyjanamid, poddany działaniu wysokiego ciśnienia około 300 kg/cm² w ciągu kilku sekund, dla wytwarzania nitek cyjanamidu kształtu ostatecznego, jest uprzednio przygotowany w dwóch różnych fazach: w pierwszej bez zmiany stanu fizycznego, polegającej na dodaniu do cyjanamidu 7% wody; w drugiej fazie, polegającej na powolnem ochłodzeniu cyjanamidu, na dodaniu 10 do 20% wody i na przemieszaniu go, pomiędzy dwoma walcami, przyczem ściskanie odbywa się tak, jak to jest wskazane w zastrz. 2.

Société l'Azote Français.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

