



Warszawa, dnia 20 października 1951 r.



C05c 7/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34278

American Cyanamid Company
(New York, New York, Stany Zjednoczone Ameryki)

Kl. 16, 13

166 7/02

Sposób obróbki surowego cyjanamidu wapnia w celu wytwarzania zeń ziarenek

Zgłoszono 6 maja 1938 r.

Udzielono 13 października 1950 r.

Pierwszeństwo: 14 maja 1937 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy sposobu obróbki surowego cyjanamidu wapnia w celu wytwarzania zeń ziarenek.

Dotychczas znany jest cały szereg sposobów wytwarzania ziarenek cyjanamidu wapnia. Chociaż z teoretycznego punktu widzenia zamiana materiału nieziarnistego na ziarnisty jest stosunkowo prosta, w praktyce napotyka się przy tym duże trudności.

Jedną z trudności, występujących przy obróbce surowego cyjanamidu wapnia, stanowi konieczność rozłożenia przed tym węgliku wapnia i uwodnienia całej ilości wolnego wapna, zawartych jako zanieczyszczenia w materiale ziarnowanym. Jeżeli węgiel wapnia nie zostanie rozłożony, to przy przechowywaniu cyjanamidu wilgoć z powietrza może reagować z tym węglikiem, a wytworzony wskutek tego acetylen wywołać może wybuch. Konieczne jest wykluczenie tego niebezpieczeństwa.

Inną trudnością podczas ziarnowania cyjanamidu jest potrzeba przeciwdziałania wytwarzaniu się niepożądanych ilości dwucyanodwuamidu. Przyjęte normy wymagają, by zawartość dwucyanodwuamidu w produkcie nie przekraczała 2%.

Ilość wytwarzanego dwucyanodwuamidu przy obróbce cyjanamidu wapnia jest funkcją temperatury, wilgotności otoczenia i czasu. Odpowiednio do tego starano się dotychczas utrzymywać możliwie niską temperaturę (o ile materiał jest wilgotny), a jeśli nie można było uniknąć wyższych temperatur, to przez tę część instalacji, która posiadała wysoką temperaturę, materiał przepuszczano możliwie szybko, aby skrócić czas działania wilgoci, pod wpływem której wytwarza się dwucyanodwuamid. Powodowało to małą wydajność produkcji, gdyż właściwej obróbki nie można było dokonać w tak krótkim okresie czasu.

Stwierdzono, że wytwarzanie się dwucyanodwuamidu może być powstrzymane przez pewne

substancje, dodawane w określonych ilościach i w określonym czasie podczas ziarnowania i to nawet w takich temperaturach i przy takich zawartościach wilgoci, jakie bez tych środków powstrzymujących powodowałyby wytwarzanie się dużych ilości dwucyanodwumidu.

Ziarnowanie cyjanamidu wapnia dokonywano dotychczas przez toczenie po sobie nieziarnistego i stosunkowo drobnego materiału, aż do wytworzenia się ziarenek o żądanej wielkości. Sposób ten jest zupełnie zadawalający, lecz wymaga starannej kontroli w celu zapobieżenia nagłemu zbijaniu się ziarenek w grudki większe od pożądaných. Wynalazek podaje sposób ziarnowania, z góry określający wielkość ziarenek.

Przedmiotem wynalazku jest ulepszony sposób ziarnowania surowego cyjanamidu wapnia, według którego obrabiany materiał można stosunkowo łatwo przeprowadzić w dużym procencie w ziarnka o określonej wielkości przy usunięciu wszystkich powyższych wad.

Surowy cyjanamid wapnia, zawierający jako zanieczyszczenia, głównie węglík wapnia i wapno, miele się w dowolny sposób i miesza z wodą, wziętą w nadmiarze w stosunku do ilości, koniecznej do rozłożenia węglíku wapnia i uwodnienia wapna. Wskutek uwodnienia wapna temperatura wzrasta, a nadmiar wody zostaje w znacznym stopniu usunięty w postaci pary. Całkowicie uwodniony materiał chłodzi się następnie i zwilża cieczą, zawierającą substancję, zapobiegającą wytwarzaniu się dwucyanodwumidu.

Substancja ta nie powinna działać jako środek wiążący.

Zwilżony materiał po starannym wymieszaniu przepuszcza się między walcami, wytwarzającymi płatki materiału. Grubość tych płatków określa w znacznym stopniu średnicę przyszłych ziarenek.

Płatki przechodzą do przyrządu łamiącego je na mniejsze kawałki lub chropowate (surowe) ziarnka. Ponieważ materiał w tym stadium obróbki jest nieco wilgotny, więc w celu zapobieżenia przywieraniu do siebie surowych ziarenek korzystne jest dodanie w tym miejscu pewnej ilości zimnego, całkowicie uwodnionego cyjanamidu z urządzenia chłodzącego.

Połamane płatki, stanowiące surowe ziarnka, przechodzą następnie do przyrządu ziarnującego, który może mieć postać obracającego się bębna. W przyrządzie tym kawałki płatków toczą się po sobie, ich naroża obtłukują się, nieco pyłu lub drobniejszych cząstek przyłącza się do tych kawałków i wreszcie z urządzenia wychodzą ziarna o zasadniczo kulistym kształcie. Materiał wyładowuje się na sito, przy czym ziarnka zbyt duże przechodzą z sita między walce roztlaczające i z

powrotem do łamacza, podczas gdy większa część ziarenek przechodzi przez sito i dostaje się do suszarki. W suszarce wilgotne ziarnka stykają się z gorącymi spalinami, przepuszczanymi we wspólnym prądzie, wskutek czego zostaje zmniejszona zawartość wilgoci w ziarnkach. Pył, wychodzący z suszarki wraz z uchodzącymi spalinami, zostaje oddzielony i powraca do mieszalnika, umieszczonego za chłodnicą. Wyszuszony materiał ziarnisty dostaje się na sito, przy czym ziarnka zbyt duże zostają połamane tak, że przechodzą przez sito; wreszcie suchy ziarnisty cyjanamid wychodzi z urządzenia jako produkt gotowy.

Na rysunku przedstawione jest urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku. Fig. 1 przedstawia schemat przebiegu procesu; fig. 2 i fig. 3 przedstawiają schematy poszczególnych części urządzenia; fig. 4 — przekrój suszarki wzdłuż linii 4 — 4 na fig. 3.

Według fig. 2 przez przewód 1 wchodzi surowy cyjanamid wapnia, zawierający między innymi zanieczyszczeniami wolne wapno i węglík wapnia. Cyjanamid miele się w ten sposób, aby największe jego ziarnka posiadały wielkość odpowiadającą otworom sita o liczbie oczek 62 na cm² i aby materiał zawierał 40 — 50% cząstek o wielkości odpowiadającej otworom sita o liczbie 6200 oczek na cm². Materiał ten dostaje się do zbiornika 2 a stąd do ślimaka przesuwowego 3, pracującego ze stałą wydajnością i przenoszącego materiał do samoczynnej wagi 4, z której za pomocą przyrządu zasilającego 5 materiał jest doprowadzany do mieszalnika 6.

Do mieszalnika tego dopływa przez przewód 7 woda lub przez przewód 8 inna ciecz. Ilość wody lub innej cieczy odmierza się za pomocą urządzenia 9. Mieszalnik może się składać z cylindrycznego płaszcza lub długiego zamkniętego koryta, zawierającego obracający się wał 10, na którym umieszczony jest cały szereg łopatek 11, mieszających suchy cyjanamid z wodą, lub z inną cieczą. W praktyce wody dodaje się w ilości, stanowiącej nadmiar w stosunku do ilości potrzebnej do uwodnienia wolnego wapna i do rozłożenia węglíku wapnia, przy czym przy ustalaniu tego nadmiaru uwzględnia się częściowe odparowanie wody wskutek podniesienia się temperatury w miejscu uwadniania. Zwykle, jeśli stosuje się cyjanamid, zawierający 24,5% azotu potrzeba dodać około 9,5% wagowych wody.

Pierwszym działaniem, jakie wywiera woda na cyjanamid, jest rozkład węglíku wapnia i wytwarzanie acetyleny. Ponieważ mieszaniny acetyleny i powietrza są gwałtownie wybuchowe, więc z mieszalnika 6 należy usunąć powietrze. Można to łatwo uskutecznić przez utrzymywanie przyrządu zasilającego 5 w stanie dostatecznego za-

pełnienia tak, by przejście między tym przyrządem a mieszalnikiem było wypełnione cyjanamidem. Drugi koniec mieszalnika 6 jest zaopatrzony w wylot 12, na którym znajduje się lejkowata głowica 13, połączona z dmuchawą 14 i kominem wylotowym 15. Wylot 12 i głowica 13 znajdują się w odpowiedniej od siebie odległości. Dzięki temu przy pracy dmuchawa 14 zasysa znaczną ilość powietrza przez przestrzeń między częściami 12 i 13 tak, że zasadniczo 100%-owy acetylen, opuszczający wylot 12 zostaje rozrzedzony powietrzem w stopniu tak znacznym, że jego stężenie staje się znacznie mniejsze niż stężenie, powodujące wybuch. Inaczej mówiąc, w mieszalniku 6 nie ma powietrza, lub też są tak małe ilości powietrza, że stężenie acetyleny jest znacznie większe niż stężenie powodujące wybuch, gdy zaś tylko acetylen opuszcza wylot 12, to jego stężenie zostaje zmniejszone tak, że staje się mniejsze, niż stężenie wywołujące wybuch.

Cyjanamid, uwolniony zasadniczo od węgliku wapnia i zwilżony wodą, dostaje się następnie do przyrządu uwodniającego 16. Przyrząd ten posiada zwykle dużą pojemność. Z przyrządu tego całkowicie uwodniony cyjanamid jest powoli, lecz w sposób ciągły wyładowywany przy dnie przez wyloty 17. Dzięki temu przechodzenie cyjanamidu od góry do dna przyrządu 16 trwa dosyć długo. Podczas tego przechodzenia, mogącego trwać w przybliżeniu 3, 5 godzin, następuje uwodnienie wapna, zawartego w materiale. Wskutek tego uwodnienia temperatura wzrasta od około 95°C aż do 140°C, przy czym para wytworzona dzięki tej wysokiej temperaturze uchodzi przez komin. Oczywiście przez przewód 7 należy wprowadzić taką ilość wody, aby po uwzględnieniu strat przez wyparowanie w przyrządzie uwodniającym, wystarczyła ona do uwodnienia wapna. Ponadto wskutek uwadniania wapna i innych zachodzących w tym miejscu reakcji ubocznych, materiał ma skłonność do zwiększania swej objętości i jednocześnie do wysychania. Wskutek tego zaś materiał, gdy wychodzi przez wylot 17, jest znacznie bardziej drobnoziarnisty, niż przy wlocie do przyrządu uwadniającego 16. Analiza sitowa wykazuje, że około 70% materiału składa się z ziarenek o wymiarze, odpowiadającym otworom sita o liczbie 6200 oczek na cm². Z wylotu 17 całkowicie uwodniony cyjanamid dostaje się do zbiornika 18.

Ponieważ, jak wiadomo, cyjanamid najlepiej ziarnuje się w temperaturze 40 — 70°C, a materiał ze zbiornika 18 posiada temperaturę znacznie powyżej 100°C, przeprowadza się go zatem do chłodnicy 19 poprzez przyrząd zasilający 18a o zmiennej wydajności objętościowej. Chłodnica ta może posiadać kształt pochylonego, obracają-

cego się walca, chłodzonego od zewnątrz powietrzem lub od wewnątrz rurami 20, przez które przepływa zimna woda. Najlepsze wyniki osiąga się, gdy uwodniony cyjanamid chłodzi się aż do temperatury 70°C.

Ochłodzony materiał dostaje się z chłodnicy 19 do wagi samoczynnej 22. Dopływ materiału ze zbiornika 18 reguluje się tak, aby dla kontroli pewien dostateczny nadmiar materiału znajdował się zawsze w obiegu, w celu zapewnienia stałego zasilania wagi samoczynnej 22, oraz doprowadzania do łamacza pewnej ilości uwodnionego, ochłodzonego cyjanamidu. Z tego względu zastosowany jest przewód 23, przez który nieco ochłodzonego materiału powraca z chłodnicy 19 do zbiornika 18, jak również przewód 24, rozgałęziający się na przewody 24a i 24b, prowadzące do łamacza.

Wagę samoczną 22 nastawia się tak, by dostarczała do mieszalnika 25 określoną ilość uwodnionego cyjanamidu na godzinę. W mieszalniku tym cyjanamid miesza się z cieczą, zawierającą środek, zapobiegający tworzeniu się dwucyjanodwuamidu. Ciecz ta może być dostarczana ze zbiornika 26, zaopatrzonego w przyrząd pomiarowy 27.

Stwierdzono, że cukier lub substancje, zawierające cukier, są szczególnie skutecznie przy zapobieganiu nadmiernemu wytwarzaniu się dwucyjanodwuamidu podczas powstawania i suszenia ziarenek cyjanamidu, przy czym w czasie suszenia można stosować wysokie temperatury. Chociaż można tu stosować wszelkie substancje należące do cukrów i o charakterze cukrów np. cukier inwertowany, fruktozę, cukier trzcinowy, arabinozę, glukozę oraz ługi posiarzynowe celulozowe i podobne substancje, to jednak prawdopodobnie najtańszym i najbardziej zadawalającym materiałem jest melasa. Do tego celu wystarczy rozcieńczony roztwór melasy w wodzie zawierający od 1% do 0,5% melasy. Całkowita ilość użytego roztworu melasy może wynosić od 20% do 35% ciężaru przerobionego materiału w stanie suchym, przy czym najkorzystniejsza ilość wynosi około 27%.

Stwierdzono, że melasa zapobiega nie tylko nadmiernemu wytwarzaniu się dwucyjanodwuamidu, lecz także zestalaniu się cyjanamidu i wody na twardą masę. Melasa zmniejsza także ilość azotu, tracone w postaci amoniaku w suszarce.

Jeśli zastosuje się zbyt dużo melasy, to wytwarzane ziarnka są bardzo miękkie wskutek małej zawartości dwucyjanodwuamidu. Ponieważ od zawartości dwucyjanodwuamidu w gotowych ziarnkach zależy w znacznym stopniu ich twardość, więc stosowanie zbyt dużej ilości mela-

sy jest niepożądane. Jeśli zawartość dwucyjanodwuamidu w gotowych ziarnkach wynosi około 1,5%, to ziarnka posiadają pożądaną twardość i trwałość, a ta zawartość dwucyjanodwuamidu nie jest za duża.

Podczas ziarnowania można w razie potrzeby wprowadzać dodatkowo pewną ilość cieplego środka wiążącego, lub roztworu środka wiążącego ze zbiornika 28 z przyrządem pomiarowym 29, chociaż zwykle nie jest to potrzebne. Stwierdzono, że azotan wapnia jako skutecznie działający środek wiążący jest bardzo korzystny w tym przypadku.

Po wprowadzeniu do mieszalnika 25 żądanej ilości ochłodzonego, uwodnionego cyjanoamidu i roztworu cukru substancje te miesza się starannie, a następnie doprowadza do walców 30, wytwarzających płatki. Powierzchnie tych walców są gładkie i zwykle nastawione tak, by odległość między nimi wynosiła około 0,81 mm. Jeden walec jest ustalony, a drugi utrzymywany w swym miejscu za pomocą sprężyn w zwykły sposób tak, by zapobiec połamaniu się walców w przypadku ewentualnej obecności kawałków twardych substancji. Odległość między tymi walcami określa grubość wytwarzanych w tym miejscu płatków i wskutek tego także wielkość wytwarzanych ziarenek.

Materiał, przechodzący przez walce, zostaje sprasowany na płatki i za pomocą znanych łopatek, umieszczonych na dolnych częściach tych walców, zrzucony do łamacza. Łamacz jest zaopatrzony w noże 31, przymocowane do obracającego się wału 32 i służące do łamania płatków na mniejsze kawałki w przybliżeniu o kształcie ziarn. Ponieważ płatki posiadają nadmiar wilgoci na powierzchni wskutek przejścia przez walce, więc przez przewody 24a i 24b doprowadza się suchy, drobno sproszkowany i całkowicie uwodniony cyjanamid, służący do pochłonięcia tego nadmiaru wilgotności i zapobieżenia zbijaniu się razem surowych cząstek ziarnistych. Z łamacza surowe ziarnka przechodzą do przyrządu ziarnującego 33 (fig. 3), posiadającego postać pochyłego, obracającego się bębna. W bębnie tym chropowate ziarnka toczą się po sobie i zaokrąglają się do żądanej wielkości. Zasadniczo okrągłe cząstki dostają się następnie na sito 34, przy czym cząstki zbyt duże, nie mogące przejść przez sito, zostają przeniesione za pomocą przenośnika 35 do pary walców rozgniatających i płatkujących 36. Walce te mają za zadanie wytwarzanie cząstek zasadniczo o kształcie płatków, które następnie powracają do łamacza 32 i znowu dostają się do obiegu.

Materiał przechodzący przez sito dostaje się do suszarki obrotowej 37. Suszarka ta ma postać

pochyłego obracającego się bębna z umieszczonym wewnątrz niego współosiowo bębniem 38 (fig. 4), podtrzymywanym za pomocą przegród 39 umieszczonych promieniowo, które dzielą suszarkę na szereg przedziałów. Palnik 40, zasilany paliwem przez przewód 41 i powietrzem przez przewód 42, dostarcza spalin, które przez kanał 43 przechodzą do suszarki 37, przy czym spaliny te przechodzą we współpracy z suszonymi ziarnkami. Przez przewód 44 można doprowadzać dodatkową ilość zimnego powietrza w celu obniżenia temperatury spalin, przy czym ilość tę można odpowiednio regulować.

W wyniku podziału suszarki 37 na szereg przedziałów uzyskuje się spotęgowane działanie grzejne dzięki promieniowaniu i odbiciu ciepła, a jednocześnie zmniejsza się drogę, po której spadają wysuszone ziarnka. Zmniejsza to niebezpieczeństwo rozbijania się ziarenek, gdy są one słabe lub kruche.

Szybkość obrotu suszarki, kąt pochylenia i temperaturę gazów spalinowych reguluje się w ten sposób, by ilość wilgoci, zawartej w wychodzących ziarnkach, była nie większa niż 1%.

Stwierdzono, że obecność cukru lub substancyj, zawierających cukier, w okresie tworzenia się i suszenia ziarenek zapobiega wytwarzaniu się zbyt wielkiej ilości dwucyjanodwuamidu. Wytwarzanie się pewnej ilości dwucyjanodwuamidu jest korzystne, gdyż jak wspomniano, przyczynia się do uzyskania odpowiedniej twardości ziarenek. Ta okoliczność, że spaliny zawierają znaczne ilości dwutlenku węgla, przyczynia się do wytwarzania w ziarnkach węglanu wapnia, co również zwiększa twardość ziarenek.

Spaliny z porwanym przez siebie pyłem są usuwane dmuchawą 45 i doprowadzane do odpylacza odśrodkowego 46, przy czym pył opada do zbiornika 47 i za pomocą przewodu 48 jest doprowadzany do przyrządu zasilającego 49 (fig. 2), skąd powraca do mieszalnika 25, znajdującego się bezpośrednio przed walcami 30.

Wysuszone ziarnka dostają się na przenośnik 50 i przechodzą na sito 51. Ziarnka o nadmiernej wielkości dostają się za pomocą przenośnika 52 do pary walców kruszących 53, skąd przechodzą z powrotem na przenośnik 50. Materiał, przechodzący przez sito 51, dostaje się do zbiornika 54, a następnie do komory odpylania 55. Pył zostaje usunięty za pomocą dmuchawy powietrznej 56 i przechodzi przez odpylacz odśrodkowy 57 do zbiornika 47. Ostatecznie wysuszone ziarnka, pozbawione pyłu, przechodzą do przyrządu zasilającego 58 i idą do opakowania i przechowania. Gotowy produkt, otrzymany powyższym sposo-

hem, zawiera więcej niż 90% ziarenek o wymiarach odpowiadających otworom sita o liczbie oczek 15 — 360 na cm² i jest zasadniczo wolny od pyłu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób obróbki surowego cyjanamidu wapnia w celu wytwarzania zeń ziarenek, w którym zmielony surowy cyjanamid wapnia miesza się z wodą w celu rozłożenia węgliku wapnia i uwodnienia zawartego w nim wapna, znamienne tym, że po zakończeniu uwadniania cyjanamid wapnia zwilża się, starannie mieszając, określonymi ilościami specjalnej cieczy, po czym przepuszcza się go między wałcami w celu wytworzenia płatków, które następnie są łamane na chropowate ziarnka, po czym ziarnka te toczy się po sobie w celu zaochrąglenia ich, a następnie suszy się.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że suche ziarnka oddziela się od towarzyszącego im pyłu, a suchy pył doprowadza się z powrotem do przyrządu, gdzie następuje dodawanie specjalnej cieczy przed ziarnowaniem.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że pewną dodatkową ilość całkowicie uwodnionego cyjanamidu nie przepuszcza się przez walce i wprowadza ją w celu zapobieżenia zbijaniu się materiału do przyrządu, wytwarzającego chropowate ziarnka.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że jako ciecz zwilżającą stosuje się roztwór, zawierający cukier, o takim stężeniu, aby ilość zawartego cukru była niewystarczająca do nadania roztworom właściwości środka wiążącego, natomiast ilość dodawanej cieczy wystarczała do zwilżenia cyjanamidu.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienne tym, że stosuje się ciecz, w której zawartość cukru wynosi od 0,1% do 0,5%.
6. Sposób według zastrz. 4, znamienne tym, że jako ciecz, zawierającą cukier, stosuje się rozcieńczoną melasę.
7. Sposób według zastrz. 6, znamienne tym, że ilość użytego roztworu melasy wynosi od 20% do 35% w stosunku do wagi użytego cyjanamidu w stanie suchym.
8. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienne tym, że uwadnianie surowego cyjanamidu wapnia odbywa się w sposób ciągły, przy czym cyjanamid przesuwa się z góry na dół w wyniku stałego usuwania całkowicie uwodnionego materiału u dołu przyrządu uwadniającego, ilość materiału usuwanego zaś reguluje się tak, by podczas przesuwania się nieuwodnionego materiału przez aparat od góry do dołu materiał ten uwadniał się całkowicie.

American Cyanamid Company

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy



