

Warszawa, 8 lipca 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

166 7/00

Nr 21589.

Société pour l'Exploitation des Brevets Jullien
(Paryż, Francja).

Kl. 16, 13.

Sposób wytwarzania azotniaku i piec do przeprowadzenia tego sposobu.

Zgłoszono 9 marca 1933 r.

Udzielono 25 maja 1935 r.

Pierwszeństwo: 8 marca 1932 r. (Francja).

Przy fabrykacji azotniaku znanym sposobem nieciągłym w tak zwanym piecu kadziowym, azot doprowadza się do dna pieca i rozprawdza równomiernie w całej przestrzeni wolnej.

Zapoczątkowanie tej reakcji egzotermicznej odbywa się wzdłuż osi ładunku karbidu na ściankach komory rurowej, umieszczonej w piecu, w celu wytworzenia dostatecznej ilości ciepła, potrzebnego do tego zapoczątkowania, poczem reakcja rozprzestrzenia się stopniowo nazewnątrz.

Wydajność, uzyskiwana sposobem powyższym, jest zawsze daleko niższa od wydajności teoretycznej, a to z następujących głównych powodów:

1. Azot, wprowadzony na dno pieca, nie rozprasza się dokładnie w przestrzeni pieca.

2. Azot wnika wewnątrz masy karbidu

powoli i niedostatecznie i to tem mniej, im karbid znajduje się dalej od środka, co przedłuża azotowanie ładunku karbidu i sprzyja powstawaniu szkodliwych reakcyj wtórnych.

3. Azot nie dociera dostatecznie do miejsc, w których temperatura jest wystarczająco wysoka do przeprowadzenia reakcji, ale i dość wysoka, ażeby zmiękczyć tworzący się azotniak, wskutek czego grudy karbidu, otulone wytworzonym azotniakiem, pozostają nietknięte lub mało zmienione.

4. Wskutek tego faktu, nie można stosować karbidu wysokoprocentowego, ponieważ przy użyciu materiału, zawierającego powyżej 80% karbidu, reakcja staje się żywsza, co z kolei podwyższa temperaturę i sprzyja otulaniu karbidu przez azotniak. Stwierdzono, że w przypadku powyższym

zawartość azotu w wytworzonym azotniaku zmniejsza się od środka ku obwodowi, podczas gdy, w przeciwieństwie do tego, zawartość karbidu, pozostałego w tym azotniaku, wzrasta.

Rozmieszczenie w ładunku karbidu kanałów ciągowych, w celu wytworzenia bardziej równomiernego i przyspieszonego działania azotu, może dać tylko niewielkie wyniki. Rozprzestrzenianie się reakcji poprzez te kanały musi pozostać bardzo ograniczone z braku krążenia gazu i wskutek stałości głównego ośrodka reakcji, pozostającego stale w środku całej masy.

5. Ilość azotu, doprowadzonego do pieca, jest niezależna od tego, jaka ilość jego zostaje w piecu związana, i jest uzależniona wyłącznie tylko od produkcji azotu, którą można uważać za stałą, oraz od liczby pieców pracujących, która może być zmienna. Powstaje więc często nadmiar lub niedobór azotu, co wpływa szkodliwie na reakcję.

Jeśli przerabiany karbid jest niskoprocentowy, odczuwa się nadmiar gazu, a egzotermiczność reakcji nie jest wystarczająca do jej rozprzestrzeniania; reakcja w tym przypadku odbywa się z trudem, a może nawet zupełnie ustać. Gdy natomiast stosuje się karbid wysokoprocentowy, to wówczas, gdy wielka masa karbidu wchodzi w reakcję, może powstać brak gazu, a stąd zahamowanie jego przenikania i zwolnienie reakcji wraz ze wszystkimi niedogodnościami, które temu towarzyszą, jak: szkodliwe reakcje wtórne, dysocjacje, otulanie się karbidu powłoką azotniaku i podobne skutki.

We wszystkich więc przypadkach wiązania się azotu zrazu równe zeru rośnie z biegiem czasu do pewnego punktu, poczem zmniejsza się znowu i wreszcie dochodzi zpowrotem do zera. Nawet gdyby przypuścić, że to zjawisko samej reakcji nie szkodzi, to jednak z początku i przy końcu reakcji powstaje nadmiar azotu, który powoduje nieprodukcyjne zużycie gazu.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób fabrykacji, który usuwa wyżej opisane niedogodności i pozwala na zwiększenie szybkości reakcji oraz wydajności wiązania się azotu przy użyciu tych samych urządzeń z niewielkimi zmianami.

Całkowite zazotowanie masy przebiega w dwu lub większej liczbie okresów, przy czem krążenie azotu w każdym z tych okresów jest niezależne od jego krążenia w innych okresach.

W pierwszym okresie reakcja zostaje zrazu zapoczątkowana tak, jak przy zwykłym sposobie postępowania, t. j. w środku ładunku karbidu, natomiast azot dopływa wyłącznie od dołu przez rurę środkową. Nadmiar gazu rozchodzi się dalej po całym piecu lub uchodzi przez otwór, przewidziany w tym celu w pokrywie.

Gdy rozprzestrzenienie się reakcji jest wystarczające, aby temperatura zapoczątkowania zapanowała już w pewnej odległości od środka, wtedy w tej odległości i naokoło tego pierwszego ośrodka tworzy się inne ośrodki reakcji, doprowadzając tam azot. Rozprzestrzenianie reakcji przez pierwszy ośrodek, który służył do jej zapoczątkowania, zostaje wtedy całkowicie zahamowane przez zupełne odcięcie dopływu azotu do tego miejsca.

W tym drugim okresie reakcja rozprzestrzeniania się więc przez coraz to nowe ośrodki obwodowe i to tem szybciej, im tych ośrodków jest więcej i im bardziej ograniczony jest czas, potrzebny na przenikanie azotu. Przenikanie azotu i towarzysząca mu reakcja następują równocześnie z rozprzestrzenianiem się ciepła, przy czem reakcja spóźnia się tem bardziej, im większa jest zawartość karbidu.

Wskutek powyższego, z jednej strony, szybkość reakcji jest większa, aniżeli szybkość reakcyj ubocznych, i nawet dysocjacja, szkodliwa przy azotowaniu, zostaje uniemożliwiona, z drugiej zaś strony, nie zachodzi otulanie się karbidu azotniakiem top-

niejącym, co pozwala na osiągnięcie większej jednorodności i związanie większej ilości azotu.

Jest rzeczą jasną, że przy przeróbce wielkich mas karbidu można zastosować trzeci okres, tworząc według tej samej zasady drugą strefę ośrodków reakcji, w celu odpowiedniego zmniejszenia odległości pomiędzy miejscami przenikania azotu.

Poza tem sposób według wynalazku umożliwia w każdej chwili doprowadzanie do pieca azotu w ilości równej ilości teoretycznej, powiększonej o potrzebny nadmiar, w zależności od stopnia czystości karbidu przetwarzanego, zapewniając najlepszy bieg reakcyj w ciągu całego trwania przeróbki, nie licząc wahań, powodowanych przez zmiany temperatury.

Sposób polega na utrzymywaniu w piecu stałego ciśnienia przy pomocy urządzenia, zwiększającego lub zamykającego samoczynnie dopływ gazu, gdy ciśnienie spada lub rośnie.

Rysunek przedstawia schematycznie przykłady pieców, służących do wykonania sposobu niniejszego.

Fig. 1 przedstawia przekrój pionowy pieca, fig. 2 — przekrój wzdłuż linii II — II fig. 1, a fig. 3 — szczegół konstrukcji.

Fig. 4 i 5 są to widoki analogiczne do fig. 1 i 2 z uwidocznieniem mechanizmów do samoczynnego nastawiania dopływu gazu.

Piec według fig. 1 jest zaopatrzony w znaną kadź piecową 1, wyłożoną materiałem ogniotrwałym, w pokrywę 2, której obrzeże jest zanurzone w rowku 3, wypełnionym piaskiem dla zapewnienia szczelności, w opornik węglowy 4, w przewody elektryczne 5 i 6 oraz w kosz z blachy dziurkowanej, zawierający ładunek miazły karbidowej.

Według wynalazku wyłożenie dna pieca jest zaopatrzony w kanał pierścieniowy 8, poza tem otwór środkowy jest zwężony, zwykła rura dopływowa do azotu jest usunięta, jak również oczywiście usunięte jest połączenie tej rury z kanałem środkowym.

Kosz spoczywa na dnie pieca, opierając się na warstwie miazłkiego piasku, dzięki czemu część górna kanału pierścieniowego jest zamknięta dnem kosza i uszczelniona warstwą piasku.

Dno kosza jest zaopatrzony w otwory, prowadzące do kanału pierścieniowego, w liczbie równej liczbie zamierzonych ośrodków obwodowych; w przypadku, przedstawionym na rysunku, jest ich sześć. Podczas napełniania kosza w otworach tych umieszcza się zatyczki takie, jak zatyczka do otworu środkowego, lecz o mniejszej średnicy, dzięki czemu wówczas, gdy te zatyczki wraz z zatyczką środkową usunie się po umieszczeniu kosza w piecu, powstają kanały 12.

Przez samo rozmieszczenie tych kanałów 12 bez dalszych zmian pieca, przy zachowaniu warunku, że pozostawi się małą przestrzeń pomiędzy dnem pieca a dnem kosza, pozwalającą, aby gaz tam dochodził i przechodził ku górze temi kominami, uzyskuje się już lekką poprawę azotowania.

Rurociąg 13, doprowadzający azot, posiada zasuwę 14 do regulowania dopływu. Gaz przechodzi przez kurek trójdrogowy 15, który w położeniu, przedstawionym na rysunku, prowadzi azot do dolnej części kanału środkowego, umieszczonej w wyłożeniu dna kadzi. Przed rozpoczęciem reakcji przepuszcza się azot w ciągu krótkiego czasu przez kanał środkowy i kanały 12, w celu wypędzenia powietrza, poczem ogrzewa się opornik 4.

Reakcja, raz zapoczątkowana, rozprzestrzenia się tem lepiej, im większa ilość azotu będzie przechodziła przez kanał środkowy 9.

Wskutek rozprzestrzenienia się reakcji ogrzewa się masa karbidu, otaczająca kanały 12.

Gdy temperatura obok kanałów 12 dojdzie do temperatury zapoczątkowania, wówczas obraca się czop kurka 15 i doprowadza azot do kanału pierścieniowego 8, z któ-

regu azot zasila kanały 12. W tym momencie przerywa się doprowadzenie prądu do opornika i zamyka nie tylko otwór jego przejścia przez pokrywę, lecz również i górny wylot kanału środkowego. Do tego celu służy pręt 16, przechodzący przez środek czopa, zamykającego otwór w pokrywie, i zaopatrzony w przegubowo umocowany czop żelazny 17 kształtu stożka ściętego. Po zamknięciu wylotu kanału 9 czopem 17 reakcja nie może się rozprzestrzeniać z powodu zupełnego braku azotu.

Przy tym stanie pieca reakcja rozprzestrzenia się od każdego z nowych ośrodków 12a aż do obwodu masy karbidu. Od chwili wejścia w reakcję tych nowych ośrodków, azotowanie pozostałej masy karbidu odbywa się tem szybciej im więcej jest tych ośrodków i im mniejsza jest odległość przenikania. Jest rzeczą oczywistą, że azotowanie można przeprowadzić, przepuszczając równocześnie gaz przez kanał środkowy i kanały 12, a więc nie zatrzymując pierwszego ośrodka reakcji, wydajność jednak w tym przypadku będzie mniejsza.

W celu ułatwienia czyszczenia kanału pierścieniowego przed każdym napełnieniem pieca, w wyłożeniu oraz w blasze dna pieca przewidziany jest otwór 18, zamknięty płytą, uszczelnioną azbestem i przyciskaną śrubą 19.

Wskutek łatwości przenikania azotu, płaszcz kosza z dziurkowanej blachy można zastąpić blachą pełną, co czyni niepotrzebnym stosowanie papierowych osłon do utrzymania miału karbidowego.

Zmieniając odpowiednio powierzchnię wyłożenia, można stosować kosze już używane, których dno zostało zniekształcone.

Wreszcie przy użyciu karbidu, zawierającego azotek wapnia, sposób niniejszy jest tem bardziej korzystny.

Fig. 4 i 5 rysunku przedstawiają przykład mechanizmu do samoczynnego utrzymywania w piecu stałego ciśnienia.

Przewód 20, wychodzący z górnej czę-

ści kadzi pieca, kończy się w głębi zamkniętego zbiornika 21, na którego dnie osadza się pył porwany, usuwany przez otwór, zamknięty nakrętką 22. Drugi przewód 23 prowadzi z górnej części tego zbiornika do komory manometrycznej 24, której ruchome dno składa się z krążka metalowego 25 i przepony 26, która wewnętrzną krawędzią jest przyciśnięta do krążka, a krawędzią zewnętrzną — do dna komory 24. Krążek 25, jest zaopatrzony w swym środku w pręt 27, który przechodzi przez dno puszek i przez najniższą część strzemiennia z taśmy żelaznej 28, przymocowanego do tego dna. Strzemię służy również jako oparcie sprężyny przeciwdziałającej 29, której napięcie można ustawiać nakrętką 30. Długość pręta można regulować śrubą o dwóch przeciwnych gwintach 31. Pręt jest zakończony małym kółkiem przewodniczem, które przesuwają się w szczelinie i kieruje dźwignią 32, umocowaną na osi zaworu dławiącego 33, który z kolei reguluje przepływ gazu. Manometr wodny 34 podaje ciśnienie wewnętrzne pieca, a zasuw 35 w przewodzie, doprowadzającym gaz, jest otwarta całkowicie przy puszczeniu w ruch pieca.

Gdy ciśnienie w piecu jest równe zeru, napięcie sprężyny powinno być w każdym razie wystarczające, aby krążek 25 znajdował się w swym górnym położeniu krańcowym, któremu odpowiada poziome położenie kłapy zaworu dławiącego 33, t. j. największy otwór do gazu doprowadzanego. Naodwrot, krańcowe położenie dolne krążka 25 odpowiada zupełnemu zamknięciu przepływu gazu. Sprężynę 29 można zastąpić przeciwwagą 36, osadzoną ruchomo na przedłużeniu dźwigni 32.

Przy otwartej zasuwie 35 i powstającym ciśnieniu wewnętrznym pieca, krążek 25 obniża się i zawór 33 zamyka dostęp gazu, aż ciśnienie, wystarczające do uchodzenia gazu przez otwór pokrywy i działające na krążek 25, zrównoważy się z napięciem sprężyny lub działaniem przeciwwagi 36.

W tym stanie jest rzeczą widoczną, że ilość gazu, uchodzącego przez otwór pokryw, przy odrzuceniu wahań, zależnych od temperatury, stanowi stały nadmiar w ciągu całej przeróbki. Przez zmianę napięcia sprężyny lub położenia przeciwwagi można zmieniać ciśnienie, przy którym uchodzi azot, w granicach od paru milimetrów do kilku centymetrów słupa wody, dzięki czemu nadmiar gazu wahać się będzie odpowiednio do stosunku tych granic.

Z chwilą zapoczątkowania reakcji i rozpoczęcia wiązania azotu, ciśnienie wewnętrzne spada i zawór 33 otwiera się o tyle, żeby utrzymać ciśnienie stałe. Odwrotne zjawisko zachodzi wówczas, gdy wiązanie azotu znacznie się zmniejsza.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania azotniaku w piecu o ruchu nieciągłym, znamieny tem, że azotowanie uskutecznia się co najmniej w dwu okresach, przyczem w każdym z tych okresów azot doprowadza się inaczej, mianowicie w pierwszym okresie azot prowadzi się koniecznie przez ogrzewany kanał środkowy, a w następnych okresach azot prowadzi się przez szereg kanałów, rozmieszczonych w masie reakcyjnej w pewnej odległości od kanału środkowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że okres pierwszy ogrzewania jest przerywany przez zamknięcie dopływu azotu wówczas, gdy reakcja rozprzestrzeni się już do ośrodków następnego okresu reakcji, wytwarzając tam ilość ciepła, wystarczającą do zapoczątkowania reakcji.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że do pieca doprowadza się ilość azotu, równą ilości teoretycznej, powiększonej o nadmiar, zmienny w zależności od zawartości karbidu przerabianego, lecz stały podczas trwania całej operacji, przyczem w razie potrzeby nadmiar ten zmienia się w czasie trwania przerobu.

4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tem, że stosuje się samoczynną kontrolę przepływu azotu przez utrzymywanie stałego ciśnienia w piecu.

5. Piec do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że wyłożenie jego dna jest zaopatrzone w środkowy kanał o małej średnicy, przedłużający się w kanał w masie karbidu, oraz we współśrodkowy kanał pierścieniowy lub w większą liczbę takich kanałów, które łączą się z szeregiem kanałów prostopadłych kominów, rozmieszczonych na obwodach współśrodkowych z kanałem środkowym w masie karbidu.

6. Piec według zastrz. 5, znamieny tem, że rurociąg, doprowadzający azot, jest zaopatrzony w jedno lub w większą liczbę odgałęzień, sterowanych zapomocą kurka trójdrogowego i pozwalających na doprowadzanie strumienia gazu kolejno do środka i do każdej strefy reakcji.

7. Piec według zastrz. 5, znamieny tem, że w otworze do doprowadzania prądu do opornika umieszczony jest czop, zapomocą którego można zamknąć z zewnątrz kanał środkowy.

8. Piec według zastrz. 5, 6 i 7, znamieny tem, że przewód, doprowadzający azot, jest zaopatrzony w zasuwę lub zawór dławiący, regulowany i nastawiany samoczynnie przez ciśnienie, panujące w piecu.

9. Piec według zastrz. 8, znamieny tem, że samoczynne urządzenie regulujące jest utworzone z komory manometrycznej z przeponą, połączonej, najlepiej za pośrednictwem odpylacza z górną częścią pieca, przyczem ruchy przepony, powstające pod wpływem zmian ciśnienia, działają na zawór dławiący za pośrednictwem jakichkolwiek odpowiednich urządzeń mechanicznych.

Société pour l'Exploitation
des Brevets Jullien.

Zastępca: Inż. W. Suchowiak,
rzecznik patentowy.

