



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlásené 23 11 77
(21) (PV 7727-77)

(40) Zverejnené 29 02 80

(45) Vydané 15 10 82

202154
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 05 B 11/00

(75)

Autor vynálezu

JUHÁŠ MILAN ing., NÁDVORNÍK RÓBERT ing. CSc., HUTÁR EDUARD
ing. a TEREN JÁN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob kontinuálnej výroby kvapalných NP-hnojív

Predmetom vynálezu je spôsob kontinuálnej výroby kvapalných NP-hnojív.

Kvapalné NP-hnojivá ortofosforečnanového typu sú vodné roztoky zmesi dihydrofosforečnanu amónneho a hydrofosforečnanu dvojamónneho. Pripravujú sa neutralizáciou termickej alebo extrakčnej kyseliny trihydrofosforečnej plyným alebo kvapalným amoniakom, alebo vodným roztokom čpavku tzv. čpavkovou vodou. Pri amoniakalizácii extrakčnej trihydrofosforečnej kyseliny sa vyzrážajú nečistoty obsiahnuté v kyseline ako sú Al, Fe, Mg, SiF_6^{2-} vo forme gelovitých ťažko filtrovateľných zrazenín. Množstvo týchto zrazenín a ich štruktúra sú závislé na hodnote pH a teplote reakčnej zmesi, teda na spôsobe vedenia neutralizačnej reakcie. Vzhľadom k tomu je možné v súčasnosti známe spôsoby prípravy základných NP-roztokov rozdeliť do dvoch hlavných skupín.

Do prvej skupiny patria postupy, pri ktorých sa vyzrážané nečistoty oddeľujú, pričom sa získa číry NP-roztok a oddelená zrazenina sa používa ako tzv. kalové hnojivo, alebo sa zapravuje do tuhých hnojív. Za týmto účelom je proces neutralizácie vedený tak, aby sa získala zrazenina o najvyššej filtračnej prípadne sedimentačnej rýchlosti. Známy je postup dvojstupňovej neutralizácie trihydrofosforečnej kyseliny plyným amoniakom (USA pat. 3 264.087, Chemical Engineering progress, Vol. 58, No. 9, september 1962, 89–93), pri ktorom neutralizácia v prvom stupni prebieha pri teplote 103 °C do hodnoty pH 4,2, v druhom stupni sa pri teplote 102 °C reakčná zmes doneutralizuje na finálny produkt o pH 6,0–6,6. Kontinuálnou sedimentáciou sa potom získava 70 % objemových číreho hnojiva a 30 % kalového hnojiva.

Do druhej skupiny patria postupy, pri ktorých sa vyzrážané nečistoty neoddeľujú, takže sa v pravom slova zmysle získava NP-suspenzia. Pri týchto postupoch sa získava produkt, v ktorom je sedimentácia častíc zrazeniny pomalá a vzniknuté častice sú natoľko jemné, že nezhoršujú fluiditu produktu a neupchávajú rozstrekovacie trysky aplikačných zariadení. Takto je známy postup dvojstupňovej neutralizácie, pričom v prvom stupni sa vedie neutralizácia do pH 7 alebo vyššie, v druhom stupni sa kyselinou vyrovná pH na hodnotu 6,7 za súčasného pridávania 1–2 % hydrofilnej hliny s napučiacimi vlastnosťami. Narastaniu kryštálov fosforečnanu horečnat-amónneho je možné zabrániť rýchlym ochladením na normálnu teplotu (Agricultural and Food Chemistry, september–október 1961, 343–348).

Ďalej sú známe postupy, pri ktorých sa do hotového NP-roztoku pridávajú rôzne stabilizujúce

prísady, ako sú attapulgit, bentonit, lignosulfonáty, kaolíny (USA pat. č. 3 179.496, USA pat. č. 3 160.495).

Spôsob výroby a zariadenie pre prípravu kvapalných ortofosforečnanových hnojív je popísaný i v patente USA č. 2 969.280. Čpavková voda, H_3PO_4 a technologická voda sú dávkované do reaktora, odkiaľ sa horúci roztok odčerpáva a v dvoch prúdoch sa vedie do chladiacej sprchovacej veže, chladenej obiehajúcou studenou vodou.

Spôsob výroby NP-kvapalného hnojiva s využitím trubkového reaktora je predmetom patentu USA č. 3 130.033. Reaktor sa skladá z dvoch zón, pričom do prvej zóny sa dávkuje H_3PO_4 a do druhej čpavková voda. Uvedené je zariadenie a spôsob chladenia, pri ktorom sa 50–75 % ochladeného cirkulujúceho produktu mieša s čerstvým produktom. Podľa patentu USA č. 2 917.380 sa dá pripraviť kvapalné hnojivo s vopred určeným pomerom $\text{N} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ spôsobom, podľa ktorého sa do premiešavacej nádoby, umiestnenej v samotnej reakčnej nádobe, privádza kvapalný amoniak, kyselina fosforečná a zmes pozostávajúca z vody a cirkulujúceho schladeného produktu. Teplota reakčnej zmesi udržiava maximálne do 71°C a pri pH 6,85 sa získa kvapalné hnojivo zloženia 8–24–0.

Výrobné postupy tejto druhej skupiny, aj keď umožňujú prípravu čerpateľných a skladovateľných NP-hnojív, sú z hľadiska technologického zariadenia pomerne náročné, či už je to viacstupňová neutralizácia alebo príprava stabilizačnej prísady a v niektorých postupoch i pomerne zložitý systém odvodu neutralizačného tepla.

Teraz sa zistilo, že nedostatky niektorých popísaných spôsobov možno do značnej miery odstrániť spôsobom kontinuálnej výroby kvapalných NP-hnojív podľa vynálezu.

Podľa tohto spôsobu, spočívajúceho na neutralizácii kyseliny trihydrofosforečnej amoniakom sa kyselina a amoniak dávkujú do reakčného prostredia tvoreného zmesou a východiskových surovín, ktoré cirkuluje rýchlosťou minimálne 10-násobne vyššou a maximálne 500-násobne vyššou, než je rýchlosť dávkovania H_3PO_4 .

Je zvlášť výhodné zavádzať do cirkulujúceho reakčného prostredia najprv amoniak a až potom H_3PO_4 , čím sa dosiahne nastavenie požadovanej hodnoty pH-produktu smerom z mierne zásaditej oblasti, čo má zvlášť priaznivý vplyv na charakter kalu tvoreného vyzrážanými nečistotami, ktoré sa do reakčného prostredia vnášajú extrakčnou trihydrofosforečnou kyselinou.

Za týchto podmienok, pri použití značne znečistených extrakčných H_3PO_4 , sa vytvára jemná, homodisperzná, gelovitá zrazenina, ktorá nezhoršuje reologické vlastnosti a čerpateľnosť NP-roztoku.

Takto získaný NP-roztok má dlhodobú skladovateľnosť a sediment vznikajúci pomalým usadzovaním sa jemných častíc zrazeniny nečistôt je možno ľahko suspendovať jeho premiešaním v zásobníku s výhodou pomocou tlakového vzduchu. Takto vyrobený produkt obsahuje minimálne 8 % N a 24 % celkového P_2O_5 , z čoho minimálne 96–98 % P_2O_5 je vo vodorovnej forme, jeho pH sa pohybuje v rozmedzí 6–7.

Spôsob výroby podľa vynálezu je vhodné realizovať na výrobnom zariadení, ktorého jeden z možných príkladov prevedenia je znázornený na obr. 1. Zariadenie pozostáva z výmenníka tepla 1, zásobníka produktu 2, cirkulačného čerpadla 3, privodu amoniaku 4, privodu kyseliny trihydrofosforečnej 5, a z privodu vody 6.

Pri výrobe základných NP-roztokov ortofosforečnanového typu cirkuluje reakčná zmes zo zásobníka 2 pomocou cirkulačného čerpadla 3 cez výmenník tepla 1 späť do zásobníka 2. Do sacieho potrubia cirkulačného čerpadla 3 sa prúdom 4 privádza v požadovanom množstve amoniak, a to buď v koncentrovanej forme ako kvapalný resp. plyný alebo ako vodný roztok amoniaku vo forme tzv. čpavkovej vody. V inom mieste cirkulačného potrubia sa privádza prúdom 5 v požadovanom množstve H_3PO_4 . Ukázalo sa výhodnejšie privádzať kyselinu trihydrofosforečnú do sacieho potrubia až za miestom dávkovania amoniaku v smere toku obiehajúceho NP-roztoku. Samotná neutralizačná reakcia prebieha takto v sacej časti potrubia a ďalej v cirkulačnom čerpadle 3, kde dochádza k jej dokonalej homogenizácii. Je výhodné používať na cirkuláciu odstredivé čerpadlo, v ktorom sa dosiahne vysokého stupňa homogenizácie. Technologickú vodu, potrebnú na získanie vodného NP-roztoku požadovanej koncentrácie, je možné priviesť alebo do zásobnej nádrže 2 alebo tiež do cirkulačného potrubia. Množstvo privádzaných surovín sa reguluje podľa hodnoty pH a mernej hmotnosti produktu.

Ďalej uvedené príklady bližšie ilustrujú, ale nijako neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do zásobného kotla objemu 150 l sa načerpá NP-roztok v takom množstve, aby po spustení cirkulačného čerpadla boli zahľtené potrubné trasy a chladič a súčasne aby bola hladina NP-roztoku vo výške bočného výtoku pre produkt opatreného kvapalinovým uzáverom, čo zodpovedá objemu 130 l. Základný NP-roztok obieha pomocou cirkulačného čerpadla rýchlosťou 150 l min^{-1} cez výmenník tepla o chladiacej ploche $1,5\text{ m}^2$. Dávkovacími čerpadlami sa do sacej časti potrubia, v ktorom obieha reakčná zmes, dávkuje čpavková voda koncentrácie 21,88 % NH_3 , technologická voda a extrakčná kyselina H_3PO_4 o koncentracii 47,42 % celkového P_2O_5 a alkali-metrický stanovenou koncentráciou 69,55 % H_3PO_4 .

Extrakčná kyselina trihydrofosforečná bola dávkovaná rýchlosťou $1,5\text{ kg min}^{-1}$, úmerne

k tomu boli dávkané čpavková voda a technologická voda tak, aby hodnota pH kontinuálne odtekajúceho produktu sa pohybovala v rozsahu 6–7 a jeho merná hmotnosť v rozmedzí 1270–1350 kg m⁻³. Počas 8 hodinového nepretržitého pokusu sa pripravilo 1390 kg kvapalného NP-hnojiva, obsahujúceho 8,46 % celkového dusíka a 24,80 % celkového P₂O₅, pričom 97 % z celkového obsahu P₂O₅ bolo vo vodorozpustnej forme. Priemerná hodnota pH finálneho produktu bola 6,8, priemerná hodnota mernej hmotnosti pri 20 °C bola 1289 kg m⁻³. V priebehu pokusu bola rýchlosť cirkulácie reakčnej zmesi 127-krát väčšia ako rýchlosť dávkovania kyseliny trihydrofosforečnej.

Príklad 2

Reakčná zmes cirkulovala zo zásobníka objemu 150 l cez výmenník tepla s chladiacou plochou 1,5 m² späť do zásobníka rýchlosťou 250 kg min⁻¹. Do cirkulujúcej reakčnej zmesi bola dávkaná v množstve 1 kg min⁻¹ extrakčná H₃PO₄, obsahujúca 52,87 % P₂O₅ a podľa hodnoty pH a mernej hmotnosti produktu sa nastavilo dávkovanie plynného amoniaku a technologickej vody. Počas 6-hodinového pokusu sa získalo 770 kg základného NP-roztoku, obsahujúceho 8,12 % dusíka a 24,35 % celkového P₂O₅.

Príklad 3

Do zásobníka objemu 3 l bol zadávaný vopred pripravený základný NP-roztok a zahájená jeho cirkulácia cez chladič s výmennou plochou 0,3 m². Cirkulačná rýchlosť reakčnej zmesi bola 300 kg h⁻¹. Do takto cirkulujúcej reakčnej zmesi bola dávkaná extrakčná H₃PO₄ s obsahom 52,08 % celkového P₂O₅ a v odpovedajúcom množstve čpavková voda s obsahom 25 % NH₃ a technologická voda. Kyselina fosforečná bola dávkaná rýchlosťou 10 kg h⁻¹, takže rýchlosť cirkulujúcej reakčnej zmesi bola 30-krát väčšia. Po dvoch hodinách nepretržitého chodu sa získalo 41,5 kg základného NP-roztoku, obsahujúceho 8,4 % dusíka a 24,54 % P₂O₅.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob kontinuálnej výroby kvapalných NP-hnojív neutralizáciou kyseliny trihydrogénfosforečnej amoniakom plynným, kvapalným alebo vo forme vodného roztoku, vyznačujúci sa tým, že kyselina trihydrogénfosforečná a amoniak sa dávkujú do reakčného prostredia tvoreného zmesou produktu a východiskových surovín, ktoré cirkuluje rýchlosťou 10 až 500-násobne vyššou ako je rýchlosť dávkovania kyseliny trihydrogénfosforečnej.

1 výkres

