



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264 874

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 D 5/08

(22) Přihlášeno 13 04 87

(21) PV 2618-87.K

(40) Zveřejněno 15 12 88

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

BROUL MIROSLAV ing. CSc., MARKALOUS FRANTIŠEK ing.,
HLOŽNÝ LADISLAV ing., SÖHNEL OTAKAR ing. CSc., Ústí nad Labem

(54) Způsob výroby bezvodého síranu sodného a chloridu amonného

(57) Účelem řešení bylo zlepšit podvojnou konverzi síranu amonného a chloridu sodného. Cíle se dosáhne ve dvou technologických krocích tak, že se v prvním kroku z tuhého síranu amonného, chloridu sodného a kapalně fáze z druhého kroku připraví suspenze, rozmícháním se z ní oddělí tuhá fáze obsahující převážně bezvodý síran sodný, kapalná fáze se ochladí, vyloučená tuhá fáze, obsahující převážně chlorid amonný, se oddělí a kapalná fáze se použije pro přípravu čerstvé suspenze prvního kroku procesu. Konkrétní reakční podmínky se odvozují z fázového diagramu v Jäneckeho projekci.

Vynález se týká způsobu výroby bezvodého síranu sodného a chloridu amonného podvojnou konverzí síranu amonného a chloridu sodného.

Využití síranu amonného jako průmyslového hnojiva vzhledem k jeho nízkému obsahu dusíku a okyselení půd klesá, přičemž jeho uplatnění v jiných aplikacích je problematické. Je proto žádoucí uvažovat o jeho přepracování na jiné, žádanější produkty. Jednou z cest je i využití konverze anorganických solí. Ze směsi síranu amonného a chloridu sodného ve vodném prostředí lze podvojnou konverzí připravit síran sodný a chlorid amonný. Dosud navrhované způsoby provádění této konverze vycházejí z úplného rozpuštění vstupních surovin a v postupném ochlazování roztoku, ze kterého postupně vypadávají žádané produkty. Proces však neposkytuje produkty vysoké čistoty, je energeticky náročný a vznikají odpadní matečné roztoky.

Podstatně výhodnějším se jeví způsob výroby bezvodého síranu sodného a chloridu amonného podvojnou konverzí síranu amonného a chloridu sodného podle předpokládaného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že z tuhého síranu amonného, chloridu sodného a kapalně fáze po usku-tečnění druhého kroku se v prvním kroku připraví suspenze o teplotě zvolené v rozmezí 35 °C až bod varu systému, která se míchá, načež se z ní odstraní tuhá fáze obsahující převážně bezvodý síran sodný, kapalná fáze jako vstupní surovina do druhého kroku se ochladí za míchá-ní, vyloučená tuhá fáze obsahující převážně chlorid amonný se oddělí a kapalná fáze se použi-ní, pro přípravu čerstvé suspenze v prvním kroku, přičemž skutečné reakční podmínky, tj. kon-centrace, poměry složek a teploty se odvozují v jednotlivých případech z příslušného fázového diagramu, nejlépe diagramu v Jäneckeho projekci tak, aby proces byl provozován cyklicky bez vedlejších produktů. Tuhé fáze vyloučené v prvním a druhém kroku procesu se promývají a filt-ráty se spojují s příslušnou kapalnou fází pro krytí ztrát kapaliny.

Způsob podle vynálezu je založen na konverzi síranu samonného chloridem sodným a je cyk-lickou bezodpadovou technologií s relativně vysokou čistotou produktů, dosahovanou promytím krystalů a využitím promývací vody pro krytí ztrát. Významnou výhodou je realizace konverze v suspenzi, která je dostatečně rychlá a nevyžaduje nákladné zahušťování roztoků.

Směs síranu amonného a chloridu sodného lze vzhledem ke shodnosti přítomných iontů ozna-čit jako reciproký kvartérní systém $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$. K zobrazení takového systému se pro svou názornost nejvíce hodí Jäneckeho projekce. Sestrojení fázového diagramu vícesložkového systému je poměrně pracné, ale nezbytné pro hledání vhodných podmínek separa-ce, potřebné údaje lze nalézt v literatuře.

Způsob podle vynálezu sestává ze dvou, cyklicky se opakujících kroků, z nichž v prvním je přidávána směs síranu amonného a chloridu sodného, obvykle v ekvimolárním poměru do kapal-né fáze z druhého kroku, suspenze je míchána za konstantní teploty po dobu nezbytně nutnou (obvykle alespoň 5 minut), načež se tuhá a kapalná fáze oddělí. Tuhá fáze je prvním produktem a kapalná fáze postupuje do druhého kroku, kde je ochlazená a míchána nezbytně dlouhou dobu (obvykle nejméně 5 minut). Přitom dojde k vyloučení druhé tuhé fáze. Po jejím odseparování se kapalná fáze z druhého kroku použije pro přípravu čerstvé suspenze prvního kroku. Čistota získaných tuhých produktů závisí na dodržení fázové rovnováhy a je možné ji regulovat. Poměry tuhých složek v technologických prouděch je možné do určité míry volit, resp. odečítat z fá-zového diagramu. Pro nastartování způsobu podle vynálezu je nutné vyrobit potřebnou kapalnou fázi ze směsi surovin a vody v poměru daném fázovými rovnováhami a následnou separací vznik-lých fází za příslušné teploty. Čistotu produktu je možné zvýšit promýváním krystalů čistou vodou. Spojením promývacího filtrátu s předem oddělenou kapalnou fází je možno realizovat přídavek nezbytného množství vody do systému.

Volba pracovní teploty v prvním kroku, který produkuje bezvodý síran sodný je zdola ohraničena bodem hydrátové přeměny a shora teplotou varu. Interval koncentrací složek v tomto prvním kroku je zdola vymezen požadavkem, aby směs při dané teplotě představovalo suspenzi. Horní mez koncentrací složek je určena řešitelností hydrodynamiky použitého zařízení.

V druhém kroku, který produkuje chlorid amonný je pak teplota vždy nižší než při separa-

ci síranu sodného v prvním kroku. Rozdíl teplot v obou krocích je možno volit podle požadovaného množství vyloučené tuhé fáze. Dolní hranice pro volbu této teploty je určena bodem tuhnutí směsi, jejíž koncentrace je určena teplotou zvolenou v prvním kroku procesu (vyšší teplota). Při volbě obou pracovních teplot a složení roztoků jsou dva stupně volnosti.

Na přiloženém obr. 2 je v Jäneckeho projekci fázový diagram reciprokého kvartérního systému $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ s odpovídající vodní projekcí systému. Na obrázcích jsou vyznačeny jednotlivé kroky způsobu podle vynálezu (obr. 1) ve shodě s dále uváděným příkladem provedení.

R označuje tuhou fázi startovacího kroku, A označuje kapalnou fázi po prvním kroku, B kapalnou fázi po druhém kroku, A' označuje poměrné zastoupení nevodných složek ve fázi A, B' označuje poměrné zastoupení nevodných složek ve fázi B, H označuje složení směsi surovin přidávaných do prvního kroku procesu a šrafovaná oblast označuje vhodnou pracovní oblast. Koncentrace složek jsou v bezvodé projekci udávány v molárních zlomcích. Ve vodní projekci je na svislé ose počet kmolů vody na 1 kmol sumy bezvodých složek.

Z obr. je patrné vymezení vhodné pracovní oblasti dané hranicemi koncentrací, vyznačenými zde jako spojnice invariantních bodů a vrcholů čistých vznikajících složek. Z hlediska maximálního výtěžku, jistoty kvality produktu a složitosti procesu se jeví jako optimální volba takových koncentrací složek, aby grafický záznam prováděných kroků měl v Jäneckeho projekci směr shodný s úhlopříčkou spojující vrcholy vznikajících složek. Obsah vody není v obou krocích shodný, což je patrné z vodní projekce diagramu. Nerespektování nutné změny relativního obsahu vody by vedlo k porušení cykličnosti procesu.

P ř í k l a d

Uváděný postup je možno současně sledovat v diagramech na přiloženém obr.

0) Startovací krok

Směs 160,6 g NaCl (= 2,75 mol) + 181,6 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (= 1/2 · 2,75 mol) byla doplněna 356 g H_2O (= 19,78 mol) a míchána 30 minut při teplotě 40 °C. Vzniklá tuhá fáze R byla odseparována a promyta 20 ml vody a matečný louh B dále zpracován.

A) První krok

Matečný louh B byl doplněn tuhou směsí H o složení 98,2 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 86,9 g NaCl. Suspenze byla míchána 30 minut při 80 °C. Po této době byla tuhá fáze A odseparována a promyta 20 ml destilované vody. Kapalná fáze A byla dále zpracována ve druhém kroku.

B) Druhý krok

Kapalná fáze A byla ochlazená na 40 °C a při této teplotě ponechána 30 minut za míchání, přičemž došlo k vyloučení tuhé fáze B. Ta byla odseparována a promyta 20 ml vody. Kapalná fáze B byla zpracována v opakovaném prvním kroku atd.

Separace fází byla prováděna pomocí laboratorní odstředivky. Promývací filtráty byly vždy spojeny s příslušnou kapalnou fází. Odpařování vody nezbytné podle diagramu, které by mělo být zařazeno v prvním kroku pracovního postupu bylo realizováno nepřímo samovolným odpařem teplého roztoku při separaci fází. Množství takto odpařené vody bylo odhadnuto z rozdílu hmotností technologických proudů po odečtení manipulačních ztrát.

Zjištěné hodnoty hmotnostních proudů včetně stanoveného složení příslušné tuhé fáze jsou patrné z následující tabulky:

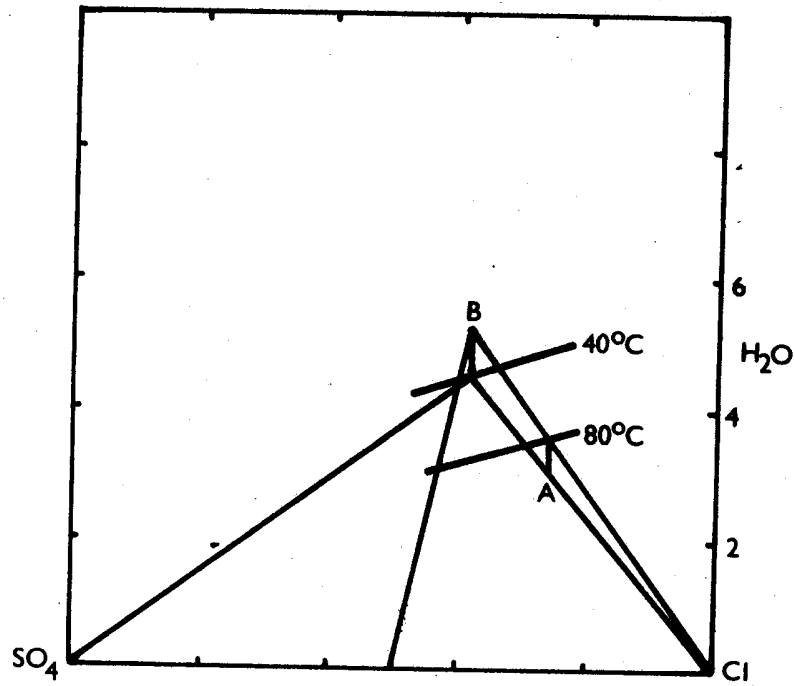
Krok	Násada (g)			roztok A	roztok B	teplota (°C)	matečný louh (g)	promývací voda (g)	vlhké (g)	krystaly suché (g)	obsah NH ₄ Cl %
	(NH ₄) ₂ SO ₄	NaCl	H ₂ O								
O	181,6	160,6	356	-	-	40	614	20	65,7	62,9	98,2
A	98,2	86,9	-	-	643	80	667	20	108,9	105,0	95,1
B	-	-	-	698	-	40	641	20	45,3	42,2	0,2
A	98,2	86,9	-	-	669	80	735	20	63,7	59,6	94,6
B	-	-	-	721	-	40	650	20	45,1	41,7	2,7
A	98,2	86,9	-	-	682	80	716	20	95,4	91,5	97,7
B	-	-	-	753	-	40	676	20	70,1	66,3	0,0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

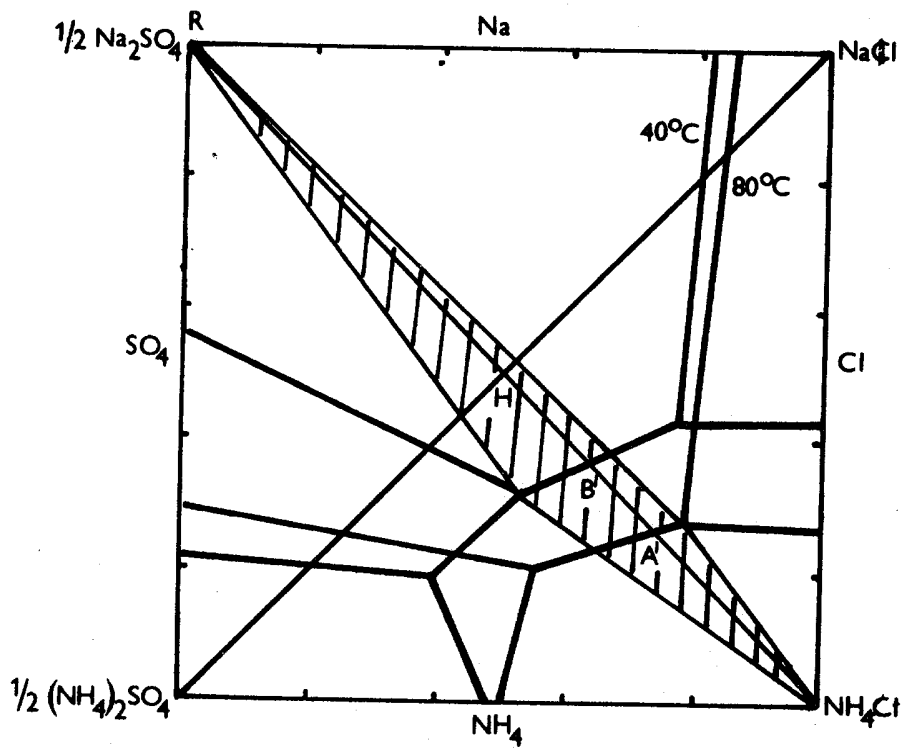
1. Způsob výroby bezvodého síranu sodného a chloridu amonného podvojnou konverzí síranu amonného a chloridu sodného vyznačený tím, že z tuhého síranu amonného, chloridu sodného a kapalně fáze po uskutečnění druhého kroku se v prvním kroku připraví suspenze o teplotě zvolené v rozmezí 35 °C až teplota varu systému, která se míchá, načež se z ní odstraní tuhá fáze obsahující převážně bezvodý síran sodný, kapalná fáze jako vstupní surovina do druhého kroku se ochladí za míchání, vyloučená tuhá fáze obsahující převážně chlorid amonný se oddělí a kapalná fáze se použije pro přípravu čerstvé suspenze v prvním kroku, přičemž skutečné reakční podmínky, tj. koncentrace, poměry složek a teploty se odvozují v jednotlivých případech z příslušného fázového diagramu, nejlépe diagramu v Jäneckeho projekci tak, aby proces byl provozován cyklicky bez vedlejších produktů.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že tuhé fáze vyloučené v prvním a druhém kroku se promývají a filtrát se spojuje s příslušnou kapalnou fází pro krytí ztrát kapaliny.

1 výkres



Obr. 1



Obr. 2