



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

223674
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
B 01 D 1/00

(22) Prihlásené 16 06 81
(21) (PV 4485-81)

[40] Zverejnené 30 04 82

[45] Vydané 15 03 86

[75]

Autor vynálezu

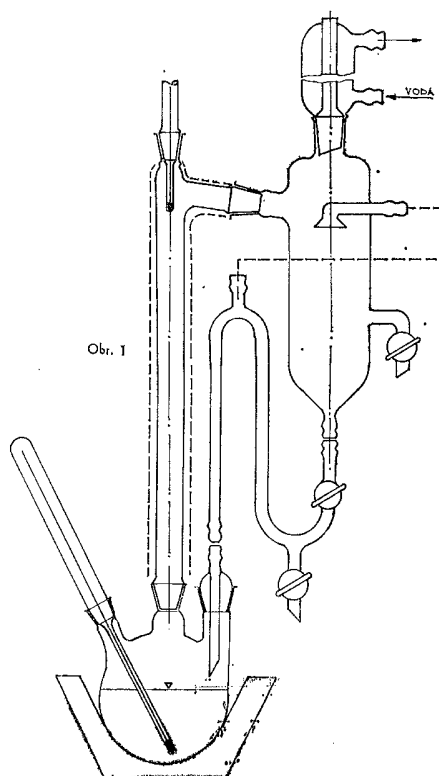
TEREN JÁN ing., HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA

[54] Spôsob koncentrovania vodných roztokov obsahujúcich trihydrogénfosforečnú kyselinu a/alebo jej soli

1

2

Vynález sa týka spôsobu koncentrovania vodných roztokov obsahujúcich trihydrogénfosforečnú kyselinu H_3PO_4 a/alebo jej soli odparovaním voľnej alebo i časti molekulárne viazanej vody pri atmosferickom tlaku alebo pri tlaku nižšom, než je tlak atmosferický. Odparovanie prebieha v prítomnosti aspoň jednej zo skupiny látok, pre ktoré platí, že ich teplota varu pri rovnakom tlaku je nižšia, než je teplota varu za koncentrovaného vodného roztoku obsahujúceho kyselinu fosforečnú a/alebo niektorú z jej solí. Tieto látky sa nemiešajú alebo len obmedzene miešajú s vodou a ich merná hmotnosť pri rovnakej teplote je nižšia alebo vyššia, než je merná hmotnosť vody alebo merná hmotnosť jej zriedeného vodného roztoku. Zo zmesi pár po ich kondenzácii sa oddelí vodná vrstva a látka, alebo zmes látok, charakterizovaná uvedenými vlastnosťami, sa opätovne vráti do prostredia, v ktorom dochádza k odparovaniu. Ako látky, v prítomnosti ktorých prebieha odparovanie, sa môžu použiť benzén alebo toluén alebo xylén alebo cyklohexán alebo petroléter alebo benzín alebo chlorid uhličitý alebo trichlórmetán.

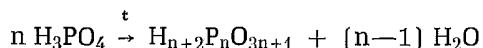


Vynález sa týka spôsobu koncentrovania vodných roztokov obsahujúcich trihydrogénfosforečnú kyselinu H_3PO_4 a/alebo vodné roztoky jej solí odparovaním voľnej, alebo i časti molekulárne viazanej vody pri atmosferickom tlaku, alebo tlaku nižšom, než je tlak atmosferický.

V súvislosti s výrobou fosforečných solí a priemyselných hnojív, najmä kvapalných viaczožkových hnojív, je obvykle potrebné v technologickom procese ich výroby odstrániť z vodných roztokov obsahujúcich trihydrogénfosforečnanové anióny časť a niekedy prakticky i všetku voľnú vodu.

Pri výrobe priemyselných hnojív s obsahom kondenzovaných fosforečnanov je obvykle potrebné z vodných roztokov trihydrogénfosforečnej kyseliny odstrániť popri voľnej vode i časť molekulárne viazanej vody.

Molekulárnu dehydratáciu spojenú so vznikom kondenzovaných fosforečných kyselín možno pri značnom zjednodušení znázorniť potom takto:



Aj keď zahusťovanie vodných roztokov obsahujúcich trihydrogénfosforečnanové ióny, odparením voľnej alebo i časti molekulárne viazanej vody, je dnes už značne prepracované a v súčasnosti v rôznych obmenách rozšírené i v podmienkach priemyselnej praxe, prináša realizácia týchto procesov často viaceré problémy, ktoré je potrebné v záujme úspešnej funkcie výrobnej jednotky účinne riešiť. Sú to predovšetkým otázky súvisiace s mimoriadne vysokou koróznou agresivitou, najmä voľných fosforečných kyselín voči väčšine bežne používaných kovových konštrukčných materiálov, sklon k tvorbe ťažko rozrušiteľnej peny tvoriacej sa na medzifázovom rozhraní pri zahusťovaní prevážnej väčšiny tzv. extrakčných fosforečných kyselín, najmä tzv. čierneho typu, vznik veľmi stabilných aerosolov obsahujúcich nezanedbateľné množstvá koncentrovanej fosforečnej zložky. Vzhľadom na exponenciálne sa zvyšujúcu teplotu varu fosforečných kyselín s ich koncentráciou je potrebné pri atmosferickom tlaku pracovať pri teplotách vyšších než 200 °C (pri príprave polyfosforečnej tzv. superfosforečnej kyseliny za použitia odparky s tzv. ponorným horákom sa teplota zahusťovanej kyseliny udržiava obvykle v rozmedzí 270–340 °C), pričom sa často pracuje i pri zníženom tlaku. [Weber, W. C. „Phosphoric Acid Production Technology“, prednáška na „Fertiliser Round Table“, Washington, D. C. — 1964, A. V. Slack „Phosphoric Acid“ Marcel Dekker, Inc., New York — 1968, P. Morillon, J. Robinet (Pechiney-Saint Gobain, France) „The Concentration of Phosphoric Acid Possible Variations in the Design of Forced—Circulation Vacuum Evaporators“, ISMA — Technical Conference in Sandefjord, Nórsko —

8.—11. september 1970, R. Marcal (Companhia Uniao Fabril, Portugal) „Submerged Combustion Evaporation — Recent Experience at the Barreiro Works“ ISMA — Technical Conference in Sandefjord, Nórsko — 8.—11. september 1970, Y. F. Berquin (Azote et Produits Chimiques S. A. France) „Concentration of Phosphoric Acid Using the PERLOMATIC“ ISMA — Technical Conference in Sandefjord, Nórsko — 8.—11. september 1970].

V súčasnosti sa v súvislosti so zahusťovaním trihydrogénfosforečných kyselín a vodných roztokov ich solí, odparovaním vody, používajú hlavne tieto systémy a typy odparovacích zariadení: atmosferické alebo vákuové (resp. pri zníženom tlaku pracujúce) odparky s voľnou — tzv. termosifónovou, alebo nútenou cirkuláciou zahusťovaného roztoku cez výmenník tepla zapojený v cirkulačnom okruhu, odparky využívajúce priamy styk spaľných plynov so zahusťovanými vodnými roztokmi (systémy s tzv. ponornými horákmi), odparky s voľným, alebo núteným roztieraním, alebo nanášaním zahusťovateľných roztokov do formy tenkých — filmových vrstiev, odparky pracujúce s rozprašovaním zahusťovaných roztokov do priamo, alebo nepriamo vyhrievaného prostredia, odparovacie zariadenie využívajúce elektrický (indukčný ohrev, elektrický výboj), ohrev na zahusťovanie vodných roztokov a tiež ďalšie.

Teraz sa zistilo, že vodné roztoky obsahujúce trihydrogénfosforečnú kyselinu H_3PO_4 a/alebo jej soli možno za veľmi výhodných podmienok koncentrovať odparením voľnej alebo i časti molekulárne viazanej vody pri atmosferickom tlaku alebo tlaku nižšom, než je tlak atmosferický, ak odparovanie prebieha v prítomnosti aspoň jednej zo skupiny látok, pre ktoré platí, že ich teplota varu pri rovnakom tlaku je nižšia, než je teplota varu zahusťovaného vodného roztoku obsahujúceho kyselinu fosforečnú a/alebo niektorú z jej solí, tieto sa nemiešajú alebo len obmedzene miešajú s vodou a ich merná hmotnosť pri rovnakej teplote je nižšia alebo vyššia, než je merná hmotnosť vody alebo merná hmotnosť zriedeného vodného roztoku používanej látky alebo zmesi takýchto látok.

Zistilo sa tiež, že ako látky, v prítomnosti ktorých prebieha odparovanie, je výhodné použiť benzén alebo toluén alebo xylén alebo cyklohexán alebo petroléter alebo benzín alebo chlorid uhličitý alebo trichlórmetán.

Ďalej sa zistilo, že zo zmesi pár po ich kondenzácii možno oddeliť odparenú vodu vo forme vodnej vrstvy a látku, alebo zmes látok, charakterizovaných vyššie uvedenými vlastnosťami je možné s výhodou opätovne vrátiť do prostredia, v ktorom prebieha odparovanie.

Uvedený spôsob koncentrovania vodných

roztokov trihydrogénfosforečnej kyseliny a/ alebo vodných roztokov jej solí možno teoreticky zdôvodniť takto. Keď sa dve navzájom nerozpustné a chemicky inertné kvapalné látky (látka **A** a látka **B**) spolu zahrievajú, každá z nich sa vyparuje tak, ako keby druhej látky v systéme nebolo. Parciálne tlaky ich pár sa teda rovnajú tlakom pár čistých zložiek p_A° a p_B° . Ak predpokladáme, že pre plynnú zmes platí Daltonov zákon, môžeme pre celkový tlak nad zmesou kvapalín **P** napísať:

$$P = p_A^\circ + p_B^\circ.$$

Keďže tlak nasýtených pár čistých zložiek p_A° a p_B° nezávisí od ich množstva, zrejme ani celkový tlak nad zmesou kvapalín nie je závislý od ich vzájomného pomeru v zmesi.

Ako je známe, kvapalina vri vtedy, keď sa tlak jej nasýtenej pary vyrovná okolitému — vonkajšiemu tlaku. Keďže celkový tlak **P** je väčší ako hodnota parciálnych tlakov jednotlivých čistých zložiek p_A° a p_B° , je i teplota varu takejto zmesi vždy nižšia ako teploty varu oboch čistých zložiek zmesi. Teplota varu takejto zmesi ostáva konštantnou až dovtedy, kým sa celkom neodparí jedna zo zložiek. Potom sa teplota skokom zmení na teplotu varu druhej zo zložiek.

Koncentrovanie vodných roztokov fosforečnej kyseliny a/alebo vodných roztokov fosforečnanov spôsobom podľa vynálezu má celý rad významných predností, z ktorých možno uviesť napríklad tieto.

Odparovanie voľnej a prípadne i časti molekúlárne viazanej vody možno realizovať pri teplotách nižších, než je normálny bod varu koncentrovaných vodných roztokov fosforečnanov. Na vyhotovenie jednotlivých častí strojno-technologického zariadenia prichádzajúceho do bezprostredného styku so zahusťovanými roztokmi možno vzhľadom na ich nižšiu teplotu prakticky vždy použiť kovové konštrukčné materiály, ktoré sa používajú v súvislosti s technologickými procesmi výroby kyseliny fosforečnej. Spôsob koncentrovania vodných roztokov fosforečnanov spôsobom podľa vynálezu je výhodný i z energetického hľadiska a umožňuje využiť na koncentrovanie i menej hodnotné — nízkotepelné alebo v súčasnosti málo využívané zdroje tepelnej energie (odpadová teplá voda, nízkotlaká para, slnečná energia a podobne). Pri vhodnej voľbe použí-

vanej aditívnej látky, resp. zmesi látok a pri vhodnom usporiadaní jednotlivých aparátov možno prakticky úplne vylúčiť penenie, ktoré je inak bežným, negatívne pôsobiacim javom pri zahusťovaní väčšiny extrakčných fosforečných kyselín, hlavne tzv. čierneho typu, pri ich zahusťovaní nad ich obvyklú komerčnú koncentráciu 50—54 % P_2O_5 . Spôsob zahusťovania podľa vynálezu možno s výhodou realizovať pri kontinuálnom usporiadaní a vedení procesu.

Ďalej uvádzané príklady ilustrujú, avšak neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1 až 7

V celosklenenej laboratórnej apartúre zostávajúcej z varnej banky s možnosťou merania teploty kvapalnej i parnej fázy, umiestnenej v elektricky vyhrievanom topnom hniezde, kalibrovannej deličky s možnosťou kontinuálneho vracania ľahšej kvapalnej fázy späť do varnej banky a vertikálne situovaného chladiča, sa urobila séria pokusov diskontinuálneho zahusťovania termickej trihydrogénfosforečnej kyseliny obsahujúcej 52,7 % P_2O_5 v prítomnosti viacerých s vodou sa nemiešajúcich, resp. len obmedzene sa miešajúcich rozpúšťadiel, ktorých merná hmotnosť pri laboratórnej teplote je nižšia než merná hmotnosť vody. Za uvedených podmienok sa experimentovalo s použitím týchto organických rozpúšťadiel: cyklohexanu C_6H_{12} , benzénu C_6H_6 , n-pentánu C_5H_{12} , n-hexánu C_6H_{14} , n-heptánu C_7H_{16} , petroléteru a automobilového benzínu.

Počas všetkých pokusov sa pracovalo približne s rovnakým hmotnostným pomerom medzi zahusťovanou termickou kyselinou fosforečnou (52,7 % P_2O_5) a použitým organickým aditívom (hmotnostný pomer bol rovný približne 1 : 4 v prospech org. aditívu).

Počas varu zmesi sa priebežne sledovala teplota kvapalnej fázy a teplota pár a zaznamenával sa tiež objem vodnej vrstvy v deličke.

Po ukončení destilácie a po vychladnutí zmesi vo varnej banke sa zahustená kyselina tvoriaca špecificky ťažšiu — spodnú kvapalnú fázu oddelila od organickej fázy.

Vo vzorke kyseliny sa titračne stanovil obsah fosforečnej zložky.

Experimentálne získané výsledky sú zhrnuté v tabuľke č. 1.

Tabuľka č. 1

Príklad č.	Druh overovaného organického aditívu	Teplota (°C)		Koncentrácia zahustenej kyseliny (% P ₂ O ₅)
		kvapalnej fázy	parnej fázy	
1	cyklohexan, C ₆ H ₁₂	79,5 až 81	79,0 až 79,5	65,56
2	benzén, C ₆ H ₆	80,0 až 80,5	79	66,16
3	n-pentán, C ₅ H ₁₂	36,5 až 37,5	36	56,1
4	n-hexán, C ₆ H ₁₄	68,5 až 70,0	68	59,96
5	n-heptán, C ₇ H ₁₆	96,5 až 97,0	96	63,55
6	petroléter	55,5 až 58,5	52 až 54	58,49
7	automobilný benzín	79,0 až 88,5	73 až 79	65,25

Príklad 8 až 11

V laboratórnej aparatúre, ktorej schéma je na obrázku č. 1, pozostávajúcej z varnej banky s možnosťou merania teploty kvapalnej fázy, umiestnenej v elektricky vyhrievanom topnom hniezde, izolovaného destilačného nástavca s teplomerom, slúžiacim na meranie teploty pár, deličky umožňujúcej odpúšťanie hornej i spodnej — ťažšej kvapalnej fázy spojenjej sifónovým prepacom s varnou bankou a z vertikálneho skleneného chladiča, sa experimentálne sledovala možnosť zahusťovania termickej a extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny spôsobom podľa vynálezu za použitia tetrachlórmetánu — chloridu uhličitého, (CCl₄) a v iných pokusoch za použitia chloroformu — trichlórmetánu, CHCl₃, ktoré sa s vodou nemiešajú alebo len obmedzene miešajú, a ktorých merná hmotnosť pri laboratórnej teplote je vyššia, než je merná hmotnosť vody.

Počas pokusov tejto série sa pracovalo pri-

Tabuľka č. 2

Príklad č.	Druh použitej kyseliny	Druh použitého aditívu	Teplota (°C)		Koncentrácia zahustenej kyseliny (% P ₂ O ₅)
			kvapalnej fázy	parnej fázy	
8	termická k.	trichlórmetán, chloroform - CHCl ₃	65,5 až 68,5	59,5 až 60,3	58,50
9	extrakčná k.	trichlórmetán, chloroform - CHCl ₃	68 až 69	60	55,18
10	termická k.	tetrachlórmetán, chlorid uhličité, CCl ₄	84 až 90,5	75 až 75,5	60,22
11	extrakčná k.	tetrachlórmetán, chlorid uhličité, CCl ₄	80,5 až 84,0	76	58,12

Príklad 12 a 13

Kontinuálne pracujúca, celosklenená aparatura, schématicky znázornená na obrázku č. 2 používaná počas tejto série pokusov pozostávala z týchto hlavných častí:

— z varnej banky s možnosťou merania teploty kvapalnej fázy a kontinuálnym odvodom špecificky ťažšej vrstvy cez kvapalinový uzáver, umiestnenej v elektricky vyhrievanom „hniezde“;

blízne s rovnakým hmotnostným pomerom medzi zahusťovanou kyselinou a použitým rozpúšťadlom (hmotnostný pomer medzi zložkami na začiatku pokusu bol rovný 1 : 6,8 až 9,1 v prospech rozpúšťadla).

Používaná a v rámci skúšok zahusťovaná kyselina obsahovala:

- termická H₃PO₄ z n. p. Fosfa - Poštorná: 52,7 % celk. P₂O₅
- extrakčná H₃PO₄ od fy. IHP - Praha: 50,47 % celk. P₂O₅.

V priebehu každého z urobených pokusov sa priebežne sledovala teplota kvapalnej i parnej fázy. Po ukončení pokusu a po vychladnutí zmesi vo varnej banke sa zahusťovaná kyselina tvoriaca špecificky ťažšiu — spodnú kvapalnú fázu oddelila od vrstvy rozpúšťadla v sklenenom deliacom lieviku.

Vo vzorke zahustenej kyseliny sa analyticky určil obsah fosforečnej zložky.

Získané výsledky sú zhrnuté v tabuľke č. 2.

— vertikálnej, tepelne izolovanej kolóny naplnenej voľne nasýpanou sklenenou výplňou, opatrenej v jej hornej časti prívodom zahusťovaného vodného roztoku obsahujúceho fosforečnanové ióny s možnosťou sledovania teploty parnej fázy;

— kontinuálne pracujúcej deličky s kvapalinovým uzáverom a z dvoch nad sebou umiestnených a vertikálne situovaných chladičov.

Ako zahusťovaný vodný roztok, charakterizovaný obsahom PO_4 -iónu sa používala komerčná extrakčná trihydrogénfosforečná kyselina od firmy IHP - Praha, obsahujúca 47,37 % celkového P_2O_5 a 49,22 % P_2O_5 určeného prepočtom jej acidity a komerčná extrakčná trihydrogénfosforečná kyselina tzv. čierneho typu pôvodne určená pre spracovanie na trojitý superfosfát, obsahujúca 51,86 % celkového P_2O_5 a 52,09 % P_2O_5 určeného prepočtom acidity kyseliny.

Ako organická fáza tvoriaca druhú zložku — s vodou len obmedzene sa miešajúci aditív sa použil technický chloroform — CHCl_3 (merná hmotnosť pri 20°C $d_{20} = 1455 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Počas pokusov sa postupovalo tak, že do varnej banky sa predložilo cca 100 g zahusťovanej extrakčnej kyseliny a asi 600 g technického chloroformu. Plášť spodného z dvoch vertikálnych chladičov sa zahltil zahusťovanou kyselinou a druhý chladič sa napojil na prívod čerstvej chladiacej vody. Potom sa zmes vo varnej banke začala vyhrievať na teplotu jej bodu varu (86°C). Po ustálení tepelného režimu započalo sa s kontinuálnym dávkovaním zahusťovanej kyseliny cez vertikálny kondenzačný výmenník tepla — chladič do hornej časti verti-

kálnej výplňovej kolóny. Zahusťovaná kyselina stekala po povrchu výplne proti pohybu parnej fázy v dôsledku čoho dochádzalo k odparovaniu v nej obsiahnutej vody. Zahustená kyselina sa ako špecificky ťažšia zložka zhromažďovala pri dne varnej banky, odkiaľ odtekala, úmerne k jej dávkovanému množstvu, cez kvapalinový uzáver. Zmes pár chloroformu a vody s obsahom znečisťujúcich prchavých zložiek vnášaných do systému najmä zahusťovanou kyselinou sa po kondenzácii v sústave chladičov zhromažďovala v sklenenej deličke. Tu dochádzalo k oddeľovaniu vodnej fázy, tvoríacej v danom prípade hornú vrstvu, od špecificky ťažšieho chloroformu, ktorý kontinuálne pretekal kvapalinovým uzáverom a vracal sa tak k odparovanej zmesi vo varnej banke.

V záujme zlepšenia separácie kvapalných fáz pridávali sme do deličky cez sústavu vertikálne situovaných chladičov — kondenzátorov malé množstvo povrchovo aktívnej látky (Neokal).

Počas dlhodobého, viachodinového kontinuálneho chodu zariadenia sme merali základné údaje, ktoré sú zhrnuté v tabuľke č. 3.

Tabuľka č. 3

Označenie pokusu — príkladu a vzorky	Druh dávkovanej extrakčnej H_3PO_4	Dávkované množstvo kyseliny [$\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$]	Teplota ($^\circ\text{C}$) kvapalná fáza	parná fáza	Koncentrácia zahustenej kyseliny (% P_2O_5) foto- prepočtom metricky acidity
Príklad č. 12	Komerčná extrakčná H_3PO_4 od firmy IHP - Praha (SFRJ)				
vzorka č. 1		0,62	86	60	52,06
vzorka č. 2		0,78	86	60	54,06
vzorka č. 3		0,78	86	60	54,43
Príklad č. 13	Komerčná extrakčná H_3PO_4 tzv. čierny typ				
vzorka č. 1		1,30	86	60	54,44
vzorka č. 2		1,30	86	60	55,20

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob koncentrovania vodných roztokov obsahujúcich trihydrogénfosforečnú kyselinu H_3PO_4 a/alebo jej soli odparovaním voľnej alebo i časti molekulárne viazanej vody pri atmosferickom tlaku alebo tlaku nižšom, než je tlak atmosferický vyznačujúci sa tým, že odparovanie prebieha v prítomnosti aspoň jednej zo skupiny látok, pre ktoré platí, že ich teplota varu pri rovnakom tlaku je nižšia, než je teplota varu zakonzentrovaného vodného roztoku obsahujúceho kyselinu fosforečnú a/alebo niektorú z jej solí, tieto sa nemiešajú alebo len obmedzene miešajú s vodou a ich merná

hmotnosť pri rovnakej teplote je nižšia alebo vyššia než je merná hmotnosť vody alebo merná hmotnosť jej zriedeného vodného roztoku, pričom zo zmesi pár po ich kondenzácii sa oddelí vodná vrstva a látka alebo zmes látok, charakterizovaná uvedenými vlastnosťami, sa opätovne vráti do prostredia, v ktorom dochádza k odparovaniu.

2. Spôsob koncentrovania podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že odparovanie prebieha v prítomnosti benzénu alebo toluénu alebo xylénu alebo cyklohexánu alebo petroléru alebo benzínu alebo chloridu uhličitého alebo trichlórmetánu.

