



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

248480
(11) (B1)

{51} Int. Cl.⁴
C 05 C 1/00
C 05 C 9/00

(22) Prihlášené 31 07 84
(21) {PV 5858-84}

(40) Zverejnené 17 07 86

(45) Vydané 15 03 88

{75}
Autor vynálezu

NOSKO VLADIMÍR ing., DROZDÍK ERNEST ing., TEREN JÁN ing. CSc.,
HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA, CHROMICKÝ KAROL ing., PEZINOK,
BOCKO JOZEF ing., DOBIÁŠ ŠTEFAN ing., STRAPEK MILAN,
NELIŠER LADISLAV ing., BRATISLAVA

{54} Spôsob kontinuálneho vedenia reakcie amoniakátov dusičnanu amónneho a/alebo močoviny s kyselinou sírovou a/alebo fosforečnou a zariadenie na prevádzkanie tohoto spôsobu

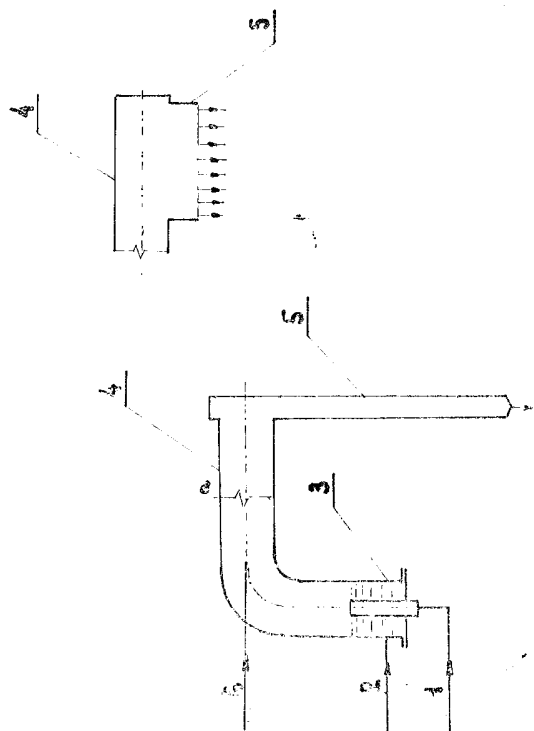
1

2

Riešenie sa týka spôsobu a zariadenia na kontinuálne vedenie reakcie amoniakátov dusičnanu amónneho a/alebo močoviny s kyselinou sírovou a/alebo fosforečnou, ktorý je využiteľný predovšetkým v spojitosti s výrobou granulovaných viaczložkových hnojív. Reakcia medzi amoniakom obsiahnutým v amoniakáte a kyselinou sírovou a/alebo kyselinou fosforečnou nastáva v dôsledku kontaktu amoniakátu a kyseliny pred vrstvou reakčnej zmesi. Intenzívne miešanie reakčnej zmesi a jej kontinuálne vynášanie z reakčného prostredia sa dosahuje predovšetkým tvorbou paro-plynnej zmesi, ktorá za reakčných podmienok tvorí minimálne 70 objemových percent reakčnej zmesi.

Ku kontaktu reagujúcich zložiek dochádza s výhodou pod vrstvou reakčnej zmesi. Do reakčnej zmesi sa s výhodou pridáva voda.

Zariadenie na kontinuálne vedenie reakcie amoniakátov dusičnané amónneho a/alebo močoviny s kyselinou sírovou a/alebo fosforečnou pozostáva zo zvislo situovaného telesa reaktora, ktoré je horizontálnou časťou spojené s rozdeľovačom reakčnej zmesi. Prívody amoniakátu a kyseliny sírovej a/alebo fosforečnej ústia do spodnej časti zvislo situovaného telesa reaktora. Do reaktora, prípadne ďalej ústi tiež prívod vody.



Vynález sa týka spôsobu kontinuálneho vedenia reakcie amoniakátov dusičnanu amónneho a/alebo močoviny s kyselinou sírovou a/alebo fosforečnou, využiteľného predovšetkým v súvislosti sa výrobou granulovaných viaczložkových hnojív a zariadenia na prevádzanie tohto spôsobu.

Rozpustnosť niektorých anorganických solí, najmä dusičnanov a tiež niektorých anorganických zlúčenín (močovina, tiomočo-

Soľ — druh dusičnanu

	Rozpustnosť [g/1 000 g]	
	vo vode	v kvapal. (100%-nom) NH ₃
NH ₄ NO ₃	2 090	3 587
Ca(NO ₃) ₂	1 380	803,5
NaNO ₃	927	986,7
KNO ₃	382,5	103,4

Štúdiom kvapalín získaných pri reakcii bezvodého, plynného amoniaku s tuhým dusičnanom amónnym sa zapodievali okrem iných napríklad BERGMAN, A. G. — MOROZ, K. K.: Žur. neorg. chim. 1967, s. 551—555. Títo autori uvádzajú, že v teplotnom intervale -15 až +25 °C možno v sústave NH₄NO₃—NH₃ predpokladať tvorbu dvoch kryštalických zlúčenín: NH₄NO₃·2NH₃ a NH₄NO₃·NH₃. V uvedenej práci sú tiež podrobne diskutované výsledky štúdia fázových rovnováh v ternárnom systéme NH₃—CO(NH₂)₂—NH₄NO₃.

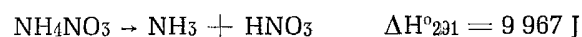
Vzhľadom na relatívne vysoký obsah dusíka v roztokoch uvedených zlúčenín v koncentrovanom amoniaku, v tzv. amoniakátoch používajú sa tieto ako tlakové dusíkaté kvapalné hnojivá na priamu aplikáciu a slúžia tiež ako zdroj dusíkatej zložky pri výrobe kvapalných beztlakových a najmä niektorých typov granulovaných viaczložkových hnojív. Použitie amoniakátov je značne rozšírené hlavne v súvislosti s výrobou granulovaných zmesných hnojív pripravovaných tzv. integrovanými technológiami, ktoré umožňujú výrobu vysokokoncentrovaných granulovaných viaczložkových hnojív (GVH).

Racionálne spojenie chemickej a mechanickej technológie v jednom procese umožňuje výrobu vynikajúcich typov GVH, ktoré obvykle agrochemickými i fyzikálno-mechanickými vlastnosťami prevyšujú úroveň GVH pripravovaných rozkladom fosfátov kyselinou dusičnou, alebo jej kombináciou s ďalšími minerálnymi kyselinami.

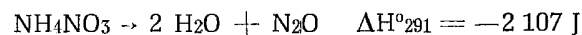
Dobré výsledky pri výrobe GVH integrovanými technológiami dosahuje proces THÜRING, ktorý ako zdroj dusíkatej zložky používa amoniakáty dusičnané amónneho, obsahujúce 55 až 63 ± 1,5 hmot. % NH₄NO₃; 20 až 26 ± 1,2 hmot. % voľného NH₃ a 17 až 19 ± 2,7 hmot. % vody, takže celkový obsah dusíka vnášaného týmito surovinami do procesu obvykle odpovedá 38,5 až 40,6 ± 1 hmot. % N. V záujme viazania voľného amoniaku obsiahnutého v amoniakáte je potrebné do výrobného procesu GVH vnášať tiež niektorú z minerálnych kyselín, ob-

vina a pod.) v koncentrovanom — kvapalnom amoniaku je porovnateľná a niekedy i vyššia než vo vode. KLEVKE, V. A. — LEVIN, I. A. — PETRJAIEVA, D. A. — TOŠCEV, A. F.: „Židkie abotnyje udobrenia“, Moskva, Izd. Chimija 1973 udávajú pre rozpustnosť niektorých dusičnanov vo vode a v kvapalnom (100 %-nom) amoniaku pri teplote 25 °C tieto hodnoty:

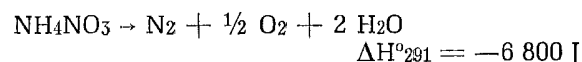
vykle kyselinu sírovú, fosforečnú alebo zmes týchto kyselín. Riešenie prírodov amoniakátu a kyselín do procesu výroby GVH u integrovaných technológií uvedeného typu má značný vplyv na agronomickú hodnotu produktu (najmä účinnosť fosforečnej zložky); bezpečnosť a prevádzkovú istotu technológie; dodržiavanie spotrebnej normy amoniakátu; koncentráciu dusíkatých, chlórových a fluorových emisií; fyzikálno-mechanické vlastnosti granulátu a podobne. Zdrojom prevažnej väčšiny uvedených ťažkostí je tepelný rozklad dusičnanu amónneho obsiahnutého v amoniakáte, ku ktorému môže dochádzať vplyvom uvoľneného neutralizačného tepla. Priebeh tepelného rozkladu NH₄NO₃ závisí na teplote, na jeho fyzikálnom stave, na prítomnosti oxidačne a katalyticky pôsobiach prímiesí a podobne. Literatúra uvádza, že nad 150 °C je možné u NH₄NO₃ pozorovať endotermický rozklad na NH₃ a HNO₃:



Pri opatrnom ohrievaní nad 185 °C dochádza k rozkladu NH₄NO₃ podľa rovnice:



Nad 235 °C prebieha rozklad NH₄NO₃ už autokatalyticky a môže viesť až k výbuchu. Pri rýchlom ohreve na 400—500 °C dochádza k explozívnomu rozkladu podľa reakcie:

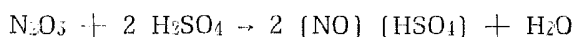


Explozívnosť NH₄NO₃ sa silno zvyšuje prítomnosťou anorganických látok, ľahko sa okysličujúcich látok a kovov v práškovom stave (najnebezpečnejší pôsobia Cu a Zn). Explozívny termický rozklad má svoju príčinu v tom, že produkty rozkladu poväčšine pôsobia katalyticky. Na autokatalýze sa podieľajú hlavne kyslíčníky dusíka a čiastočne tiež vodná para.

V dôsledku kontaktu dávkovanej silnej minerálnej kyseliny (najmä H_2SO_4) s chloridom draselným používaným obvykle ako zdroj draslíka, môže dochádzať k čiastočnému rozkladu KCl na chlorovodík. Za prítomnosti látok, ktoré odnímajú vodu (napr. koncentrovaná H_2SO_4), môžu oxidy dusíka (hlavne N_2O_5) reagovať s chlorovodíkom za vzniku chloridu nitrozylu — NOCl , ktorý je výrazne endotermnou zlúčeninou:

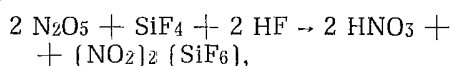


Reakciou oxidu dusitého s kyselinou sírovou môže tiež v sledovanom systéme vznikáť podľa rovnice:



hydrogénsíran nitrozylu, ktorý sa zvykne označovať ako kyselina nitrozylsírová.

V prítomnosti niektorých plyných zlúčenín fluóru, ktoré môžu v študovanom systéme vznikáť v dôsledku rozkladu používaných fosforečných surovín, môžu prebiehať reakcie typu:



ktorých produktom môžu byť nestále nitryly (fluórkremičitan nitrilyl).

Nedokonalé rozdelenie amoniakátu v granuláčnej zmesi môže mať tiež za následok lokálne prečpavkovanie používanej fosforečnej suroviny (fosforečnan vápenatý, resp. amónny), v dôsledku čoho dochádza k významným zníženiam agronomickej hodnoty fosforečnej zložky hnojiva.

V záujme riešenia uvedených problémov je snahou výrobcov GVH integrovanými technológiami optimalizovať hlavne spôsob prívodu amoniakátu a používanej minerálnej kyseliny. Súhrnne možno konštatovať, že pri praktickom riešení tohoto problému sa doposiaľ uplatnili, alebo aspoň v prevádzkových podmienkach overili tieto systémy:

- riešenie prívodu amoniakátu a kyseliny viacerými párami flexibilných prívodov zasahujúcich do zádrže granuláčnej zmesi v granulátore;
- vsádzkovou alebo kontinuálne vedenou reakciou amoniakátu s používanou minerálnou kyselinou v miešanom neutralizačnom reaktore kotlového typu mimo samotného procesu granulácie;
- použitie kontinuálne pracujúcich prietochných reaktorov tzv. predneutralizátorov rôznej konštrukcie, ktoré sú zabudované do granuláčného bubna, alebo sú umiestnené v jeho tesnej blízkosti a ústia do jeho vnútra.

Prvé dva z uvedených systémov sa vyzna-

čujú celým radom nedostatkov, z ktorých možno uviesť najmä tieto:

- nízky stupeň prevádzkovej istoty;
- nízka energetická efektívnosť;
- vysoké požiadavky na údržbu technologického zariadenia;
- problematické dodržiavanie požadovaného vzájomného pomeru medzi amoniakátom a minerálnou kyselinou (hlavne v prípade riešenia rozvodu systémom viacerých flexibilných prívodov);
- nízka úroveň bezpečnosti práce s ohľadom na možnosť vzniku samozápalných až explozívnych, alebo toxických látok;
- obsah osobitne sledovaných plyných exhalátov v odplyne z granulátora;
- retrogradácia fosforečnej zložky;
- nerovnomerné zloženie vyrábaného granulátu a tiež niektoré ďalšie.

Medzi najvýznamnejšie nevýhody jestvujúcich spôsobov zapravovania kvapalných surovín — amoniakátov a minerálnych kyselín — do granuláčnej hmoty patrí priebeh nežiadúcich vedľajších reakcií medzi jednotlivými zložkami vyskytujúcimi sa v procese granulácie, ktoré sú zdrojom respiračných a patologicky aktívnych exhalátov, vysoko korozívnych zlúčenín a môžu tiež spôsobiť samovoľné zahorenie až náhlu explóziu.

Účelom predneutralizácie amoniakátu príslušnou minerálnou kyselinou (obvykle H_2SO_4 , H_3PO_4 , resp. ich zmes) je zabrániť lokálnemu prekysleniu granuláčnej hmoty, čím sa prakticky vylúči možnosť uvedených nežiadúcich vedľajších reakcií. Predneutralizátor musí byť konštrukčne riešený tak, aby zabezpečoval dokonalý styk reagujúcich zložiek a maximálne potláčal rozklad v amoniakáte dusičnanu amónneho obsiahnutého NH_4NO_3 pôsobením používanej minerálnej kyseliny.

Doposiaľ v prevádzkových podmienkach skúšané typy kontinuálne pracujúcich prietochných reaktorov pre neutralizáciu amoniakátu dusičnanu amónneho a/alebo močoviny minerálnymi kyselinami, aj keď znamenali pokrok v riešení diskutovanej problematiky, mali ešte celý rad nedostatkov a ich použitie pri výrobe GVH neriešilo všetky problémy sledovanej oblasti na požadovanej úrovni. Zviacerých v minulosti overovaných reaktorov — predneutralizátorov možno na tomto mieste uviesť aspoň (stručne) dva, ktoré boli skúšané už i v podmienkach prevádzkovej praxe výroby GVH.

Základom funkcie prvého z nich bola ho-

mogenizácia reagujúcich zložiek (amoniakátu dusičnanu amónneho a kyseliny sírovej) po ich nastrekovaní na stabilný teflónový kužeľ.

Druhý typ skúšaného predneutralizátora využíval na miešanie amoniakátu s kyselinou voľný gravitačný tok reagujúcich zložiek po striedavo uložených prepážkach zabudovaných vo vnútri zvislo situovaného reaktorového telesa.

Z orientačného pokusu, za použitia celoklennej modelovej aparatury (viď príklad), uvedený spôsob kontinuálnej reakcie amoniakátu dusičnanu amónneho s kyselinou sírovou nevytvára predpoklady pre účinný styk reagujúcich zložiek a vytvára priaznivé podmienky pre vznik samovznietivých vedľajších reakčných produktov.

Uvedené problémy rieši spôsob kontinuálneho vedenia reakcie amoniakátov dusičnanu amónneho a/alebo močoviny s kyselinou sírovou a/alebo fosforečnou, ktorý je možno využiť predovšetkým v súvislosti s výrobou granulovaných viaczložkových hnojív, spočívajúci na tom, že reakcia medzi amoniakom obsiahnutým v amoniakáte a kyselinou sírovou a/alebo fosforečnou dochádza v dôsledku kontaktu amoniakátu a kyseliny pred vrstvou reakčnej zmesi, pričom intenzívne miešanie reakčnej zmesi a jej kontinuálne vynášanie z reakčného prostredia sa dosahuje predovšetkým tvorbou paro-plynnej zmesi, ktorá za reakčných podmienok tvorí minimálne 70 objemových percent reakčnej zmesi, pričom reakciou vznikajúca heterogénna reakčná zmes sa z reakčného prostredia vynáša lineárnou rýchlosťou 3 až 125 m . s⁻¹.

Ďalej sa zistilo, že osobitne výhodné, ak ku kontaktu reagujúcich zložiek — amoniakátu a jednej, alebo oboch kyselín — dochádza pod vrstvou reakčnej zmesi.

V záujme nastavenia optimálnych teplotných pomerov pri neutralizácii, zvýšenia rýchlosti prúdenia a tým i účinnosti miešania reakčnej zmesi, ako i v záujme zabezpečenia vysoko účinnej dispergácie absorbentu s obsahom rastlinných živín v granulárnej hmote sa ukázalo výhodným pridávať do reakčnej zmesi vodu v kvapalnej a/alebo parnej fáze, alebo pridávať do reakčnej zmesi vodný roztok a/alebo vodnú suspenziu anorganických solí obsahujúcich dusík a/alebo draslík. Táto voda, para, alebo vodu obsahujúca zložka sa môže pritom vnášať do reakčného prostredia samostatne alebo spolu s niektorou z reagujúcich zložiek.

Zariadenie na kontinuálne vedenie reakciu amoniakátov dusičnanu amónneho a/alebo močoviny s kyselinou sírovou a/alebo fosforečnou spôsobom podľa vynálezu, využiteľné predovšetkým v súvislosti s výrobou granulovaných viaczložkových hnojív (obr. 1), pozostáva z prívodu 1 kyseliny sírovej a/alebo fosforečnej a prívodu 2 amoniakátu dusičnanu amónneho a/alebo močoviny, ktoré ústia do spodnej časti zvislo situovaného te-

lesa reaktora 3, pričom tento je horizontálnou spojovacou časťou 4 spojený s rozdeľovačom 5 reakčnej zmesi, pričom do reaktora, prípadne ďalej ústi ešte prívod 6 vody a/alebo vodnej pary alebo vodného roztoku a/alebo suspenzie anorganických solí obsahujúcich dusík a/alebo fosfor a/alebo draslík.

Pri kontinuálnom vedení reakcie amoniakátov dusičnanu amónneho a/alebo močoviny s kyselinou sírovou a/alebo fosforečnou spôsobom a za využitia zariadenia podľa vynálezu sa postupuje tak, že prívodom 1, ústiace do zvislo situovaného telesa reaktora 3 v jeho dolnej časti, sa dávkuje kyselina sírová a/alebo fosforečná a druhým prívodom 2, ústiace rovnako do vertikálne situovanej časti telesa reaktora 3, sa dávkuje amoniakát dusičnanu amónneho a/alebo močoviny. Kontaktom dávkovaných reagujúcich zložiek dochádza k prudkej neutralizačnej reakcii spojenej s uvoľnením reakčného tepla a tým i k tvorbe vodnej pary. Vznik a postupné prehrievanie vodnej pary spôsobuje, že reakčná zmes významne zvýši svoj objem, v dôsledku čoho dochádza k vysoko turbulentnému miešaniu reakčnej zmesi a tiež k jej vynášaniu z vertikálne situovanej tzv. zmiešavacej časti 3 reaktora cez spojovaciu horizontálnu časť 4 reaktora do jeho koncovej časti tvorenej rozdeľovačom 5 paro-kvapalnej zmesi. Rozdeľovač 5 môže mať rozmanitý tvar a môže ústiť do granulárnej hmoty, do prívodu tuhých komponentov a/alebo do prívodu recyklujúceho podielu, alebo vyúsťuje nad povrchom granulárnej hmoty. Osobitne výhodným sa ukázalo jeho umiestnenie do „presypu“ granulárnej hmoty, vznikajúceho v granuláte pri jeho otáčavom pohybe. Pri umiestnení vyústenia rozdeľovača 5 do granulárnej hmoty (v hĺbke 50 až 300 mm), je výhodné, ak prierez minimálne tej časti rozdeľovača 5, ktorá je ponorená do granulárnej hmoty, má pretiahnutý tvar (napr. ovál, nepravidelný viacuholník, elipsa a pod.) v smere otáčania granulátora, alebo ak časť ponorená do granulárnej hmoty je opatrená nožom.

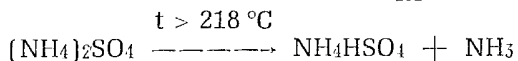
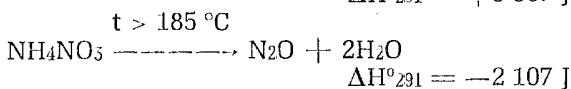
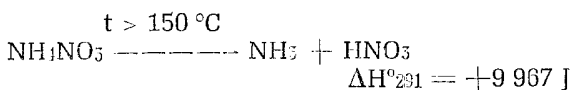
V prípade, že vyústenie paro-kvapalnej reakčnej zmesi je vyvedené do priestoru mimo tuhú granulárnu hmotu, je vhodné ústie rozdeľovača 5 tvarovať a umiestniť tak, aby dlhšia z osí jeho prierezu bola situovaná v smere osi granulárneho bubna, resp. v smere, toku granulárnej hmoty. V takomto prípade obvykle plne postačuje, ak je rozdeľovač 5 riešený ako predĺženie horizontálnej spojovacej časti 4, ktorá je ukončená pozdĺžnou štrbinou tvoriacou vlastný rozdeľovač 5, pričom štrbina je situovaná v smere osi granulárneho bubna a zabezpečuje jemné rozptýlenie paro-kvapalnej reakčnej zmesi po povrchu granulárnej hmoty.

Je tiež výhodné, ak do hornej časti vertikálneho zmiešavača 3 a/alebo v niektorom mieste spojovacej horizontálnej časti 4 a/ale-

bo do hornej časti rozdeľovača 5 reakčnej zmesi ústi prívod vody a/alebo pary a/alebo vodu obsahujúcej zložky s obsahom dusíka a/alebo fosforu a/alebo draslíka.

Prídavkom vhodne zvoleného množstva vody a/alebo vodnej pary a/alebo prídavkom vodu obsahujúcej kvapalnej zložky s obsahom dusíka a/alebo fosforu a/alebo draslíka (napr. absorbčný roztok, resp. suspenzia z koncovkej výpierky technologického procesu) možno dosiahnuť:

- požadované zníženie teploty reakčnej zmesi a tým i významné inhibovanie nežiadúcich vedľajších reakcií typu:



- zlepšenie podmienok pre viazanie voľného amoniaku do granulačnej hmoty a vytvorenie priaznivých podmienok pre vyústenie paro-kvapalnej reakčnej zmesi nad vrstvou granulačnej hmoty;
- zlepšenie podmienok pre tvorbu granulačných zárodkov vplyvom dosiahnutia vysokého stupňa disperzity granulačnej kvapaliny;
- nepretržité odstraňovanie prípadne tvoriacich sa nápekov stuhnutej kvapalnej-taveninovej fázy reakčnej zmesi z vnútorných stien reaktora a ústia rozdeľovača, ako aj niektoré ďalšie priaznivé vplyvy na priebeh technologického procesu.

Ďalej uvedené príklady obsahujú, ale v žiadnom prípade neobmedzujú predmet výnálezu.

Príklad 1 — 7

V záujme štúdia základných podmienok reakcie amoniakátu dusičnanu amónneho s kyselinou sírovou, ako i poznania základných technologicky významných vlastností

reakciou vznikajúcej kvapalnej fázy, bola v prvej fáze urobená séria laboratórnych pokusov v quasi adiabatických podmienkach vo vsádzkovom usporiadaní. Pracovali sme s amoniakátom dusičnanu amónneho, obsahujúcim:

25,88 hmot. % voľného NH_3
 55,34 hmot. % NH_4NO_3
 40,71 hmot. % celkového dusíka (ako N)

Použitá kyselina sírová obsahovala 92 hmot. % $\text{MH}-\text{H}_2\text{SO}_4$.

Laboratórna aparatúra pozostávala zo širokohrdlej termosky objemu cca 1 dm³, do ktorej cez otvory v korkovej zátkke ústili výpuste dvoch sklenených dávkovacích odmierek, sklenené dvojkrídlové miešadlo a teplomer.

Počas pokusov sa postupovalo tak, že navázané množstvá oboch zmiešavaných zložiek sa približne v rovnakom a pritom v čo najkratšom čase, otvorením sklenených kohútov, súčasne vypustili za účinného miešania do termosky, pričom sme sa usilovali určiť maximálne dosiahnutú teplotu reakčnej zmesi.

Prvé 4 z týchto pokusov boli vedené tak, aby použité množstvá zmiešavaných zložiek (amoniakátu a H_2SO_4) približne odpovedali neutralizácii voľného amoniaku v zmysle schémy:



Počas ďalších pokusov sa dávkovanie reagujúcich zložiek upravilo tak, aby obsah voľného amoniaku v amoniakáte odpovedal neutralizácii dávkovaného množstva H_2SO_4 do druhého stupňa.

Prehľad základných výsledkov dosiahnutých počas laboratórnych pokusov tejto série je obsahom tabuľky č. 1.

Aj keď urobené laboratórne pokusy mali výlučne orientačný — informatívny charakter a ich výsledky sú pravdepodobne zaťažené experimentálnou chybou spôsobenou najmä nekontrovateľným únikom časti voľného amoniaku z používaného amoniakátu, ich výsledky prispeli k efektívnemu zameraniu nasledujúceho štvrtprevádzkového technologického výskumu v predmetnej problematike.

Tabuľka 1										
Pokus, resp. príklad číslo	Predpokl. stupeň neutraliz. H_2SO_4	Zadávkov. množstvá zložiek (g) amoniakát (ADA)	92 %-ná H_2SO_4	Hmotn. pomer tq ADA/tq H_2SO_4	— zložiek pred homogeniz.	Teplota (°C)		Doba dávk. reakč. zlož. (s)	pH (1 %-ný vodný roztok)	Poznámka
						— termoska pred pokusom	— max. postr. reak. zmesi			
1		99,8	162,2	0,615	26	29		cca 60	—	zač. vyluč. tuhej fázy z RZ: 92 °C pri tepl. 80 °C mala RZ už kašov. konzistenciu
2	I	100,7	163,0	0,618	24,5	26	143	35	—	pri teplote 76 °C bolo pozorov. zakalenie, pri vyššej tepl. čirej RZ (zač. vyluč. tuhej fázy)
3	$[NH_4HSO_4]$	100,7	162,9	0,618	23,5	29	148	42	—	prvé kryštály v čírom rozt. (RZ): 85 °C
4		101,3	162,8	0,622	24	—	152	30	—	vyluč. prvých kryštálikov z horúcej RZ bolo pozorov. pri t = 83 °C
5		100,7	82,5	1,221	20	26	135	35	1,6	pri pozvol. ochlad. horúcej RZ na t = 52 °C bola pozorov. tvorba prvých kryšt. tuh. fázy, pri t = 35 °C mala RZ charakt. riedkej kryšt. kaše
6	II	200,9	164,3	1,223	25	25	133	30	1,6	vznik opalesc. RZ pri jej pozv. ochl. na t = 50 °C
7	$[(NH_4)_2SO_4]$	200,7	164,0	1,224	27	26	138	20	1,8	vznik opalesc. RZ pri jej pozv. ochl. na t = 68 °C, pri ochl. RZ na 45 °C bola táto ešte dobre miešateľná

248480

Príklad 8

Za účelom ilustrácie niektorých predností spôsobu a zariadenia podľa vynálezu uvádzame v rámci tohoto príkladu výsledky, kontinuálne vedeného štvrtiprevádzkového pokusu neutralizácie amoniakátu dusičnanu amónneho obsahujúceho $26 \pm 1,2$ hmot. % voľného NH_3 , $55 \pm 1,5$ hmot. % NH_4NO_3 a $19 \pm 2,7$ hmot. % vody kyselinou sírovou obsahujúcou 92 hmot. % $\text{MH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ vo výplňovej kolóne s tokom reagujúcich zložiek a reakčnej zmesi smerom zhora.

Používaná aparátúra pozostávala z dvoch zásobníkov (amoniakátu a kyseliny sírovej), umiestnených na váhe; z piestového dávkovacieho čerpadla fa Bran-Lübbe s porcelánovou dávkovacou hlavou, používaného na dákovanie H_2SO_4 ; z peristaltického — hadicového dávkovacieho čerpadla fa Bachofen, používaného na dákovanie amoniakátu; z vertikálne situovanej celosklenenej kolóny o celkovej výške 1 250 mm a svetlosti 50 mm naplnenej neorganizovanou keramikou vyplňou (Raschigove krúžky $d = 10$ mm) a z ocelového suda objemu 200 dm^3 , do ktorého ústil spodný koniec sklenenej výplňovej kolóny, opatreného odťahom plyných reakčných produktov pomocou ventilátora cez vodu skrúpanú absorpčnú kolónu. Do kolóny v spodnej tretine vrstvy výplne a tiež pred ústie reakčnej zmesi do ocelového suda, tvoriaceho zberný zásobník produktu reakcie, boli zainštalované ortuťové teplomery (0—250 °C).

Do aparatury vyššie uvedeného typu sa samostatnými prívodmi ústiáciami nad vrstvu výplne dávkovalo v priemere 667,7 g tq amoniakátu NH_4NO_3 už uvedeného typu a 500 g tq H_2SO_4 obsahujúcej 92 hmot. % $\text{MH}-\text{H}_2\text{SO}_4$.

Prakticky okamžite po dosiahnutí kontaktu reagujúcich zložiek na vrstve výplne sa v hornej vrstve výplne a vo voľnom priestore nad výplňou objavil súvislý plameň oranžovo-hnedej farby, ktorý mal v hornej časti modro-fialový okraj. Plameň, ktorého vznik súvisel s tvorbou samozápalných rozkladných produktov študovanej reakcie, nezmizol počas celého trvania pokusu (asi 40 minút) a jeho veľkosť a intenzita priamo závisela od zmeny dákovania množstva amoniakátu.

Teplota reakčnej zmesi v spodnej časti výplne sa v závislosti od zmien dákovania amoniakátu pohybovala v rozmedzí od 190 do 220 °C, pričom na druhom teplomeri (pred ústím reakčnej zmesi do ocelového suda bola nameraná teplota v intervale až 220 až 230 °C).

Pozorovalo sa, že v priebehu pokusu reakčná zmes — silno spenená tavenina postupne zvyšovala svoju viskozitu a strácala schopnosť voľne tiecť. Rovnako paro-plynná zmes pôvodne bielej farby (vodná para) sa postupne čoraz viac sfarbovala do žltého od plyných rozkladných pro-

duktov. Po ukončení dákovania amoniakátu a kyseliny boli z rúrovej časti za vrstvou výplne odobraté dve vzorky stuhnutej taveninovej reakčnej zmesi, v ktorých bol analyzovaný tento obsah stanovovaných zložiek:

Stanovovaná zložka	Vzorka číslo:	
	1	2
Celkový dusík (hmot. % N)	24,70	24,56
Amoniakálny dusík (hmot. % N)	19,18	18,98
Celková síra (hmot. % S)	15,70	15,80

Z potrubnej trasy, slúžiacej na odsávanie paro-plynnej časti reakčnej zmesi zo zberného zásobníka reakčnej zmesi, bol izolovaný práškový kondenzát hnedo-červenej farby, v ktorého vzorke (č. 3) bol stanovený takýto obsah analyzovaných zložiek:

- celkový obsah dusíka:
27,99 hmot. % N
- obsah amoniakálneho dusíka:
14,38 hmot. % N
- celkový obsah síry:
0,51 hmot. % S
- celkový obsah železa:
5,44 hmot. % Fe.

Acidita jednotlivých vzoriek, vyjadrená hodnotou pH 1 %-ných roztokov tavenaín v destilovanej vode (pH₀ 6,6), bola:

vzorka č.	pH
1	3,0
2	2,7
3	6,6

Príklad 9 a 10

Spôsob kontinuálne vedenej neutralizácie amoniakátu dusičnanu amónneho kyselinou sírovou podľa vynálezu bol dlhodobe overovaný na modelovej štvrtiprevádzkovej aparátúre, ktorej rozhodujúce časti boli zhotovené z normalizovaného technického skla Ms 25 mm. Aparátúra pozostávala za skleneného medzikusu — tvarovky „T“, do ktorej boli prostredníctvom rúrok z nehrdzavejúcej ocele (ČSN 17 246; $d = 12 \times 1$ mm), utesnených gumovými zátkami, riešené prívoody reagujúcich zložiek — amoniakátu (bočným hrdlom) a kyseliny sírovej (spodným hrdlom tak, že ústie kovovej rúrky siahalo asi 50 mm nad ústie amoniakátu). Na už špecifikovaný T-kus sa prostredníctvom gumového prievlečného tesnenia a normalizovanej skrútkovej spojky pripojila vertikálne situovaná sklenená rúra (Ms 25 mm; $l = 300$ mm) ukončená v hornej časti opäť sklenenou „T“-tvarovkou, ktorá slúžila na zabudovanie teplomera do zvislej rúrovej časti a na ktorú sa v horizontálnom smere už uvedeným spôsobom pripojila sklenená

rúra (Ms 25 mm; 1 = 1000 mm), prechádzajúca na opačnej strane normalizovaným oblúkom do kovového zberného zásobníka reakčného produktu.

Dávkovanie amoniakátu a kyseliny, ako aj odťah paro-plynnej zmesi zo zásobníka produktu boli riešené analogicky ako počas pokusu popísaného v príklade 8. Rovnako špecifikácia používaných surovín bola zhodná s tým, ako je uvedené v predošlom prí-

klade. Hmotnostný pomer dávkovaných množstiev amoniakátu (ADA) a kyseliny sírovej bol pre oba pokusy predpísaný rovnako a mal sa rovnať;

$$t_q \text{ ADA}/t_q \text{ H}_2\text{SO}_4 = 1,335;$$

pričom skutočné dávkované množstvá reagujúcich zložiek počas oboch z pokusov boli rovné:

Pokus č.	Dávkované množstvo (kg $t_q \cdot h^{-1}$)	
	ADA	H ₂ SO ₄
9	41,2	32,2
10	98,0	69,6

Počas oboch štvrtprevádzkových pokusov sa nepozorovali žiadne javy, ktoré by svedčili o významnejšom tepelnom rozklade amoniakátu. Teplota reakčnej zmesi meraná na jej výstupe z vertikálnej — zmiešavacej časti bola v prípade pokusu č. 9 rovná 172 °C až 174 °C a počas pokusu č. 10 kolísala teplota reakčnej zmesi v rozmedzí 165 až 172 °C.

Za uvedených reakčných podmienok možno predpokladať, že hmotnostný pomer kvapalnej — taveninovej fázy k paro-plynnej zmesi v reakčnom produkte bol blízky $85/15 = 5,7$; pričom objem vznikajúcej paro-plynnej zmesi v prípade pokusu č. 9 bol rovný cca $6,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a u podmienok pokusu č. 10 možno usudzovať, že jeho hodnota bola blízka $14,8 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Možno tiež ďalej predpokladať, že podiel objemu kvapalnej — taveninovej fázy z celkového objemu reakčnej zmesi v rámci pokusu č. 9 bol cca 0,15 obj. % a u pokusu č. 10 dokonca len asi 0,06 obj. %. Pri použitom type sklenenej rúrovej časti aparatury (Ms 25 mm; P = 490,6 mm²) možno tiež usudzovať, že priemerná hmotnostná lineárna rýchlosť reakčnej zmesi v použitom zariadení bola približne rovná $13,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (v rámci pokusu č. 9) a cca $30,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (počas pokusu č. 10).

Vplyvom značne vysokých hodnôt hmot-

nostnej lineárnej rýchlosti prúdenia reakčnej zmesi dosahovalo sa vysokoúčinné — turbulentné miešanie reakčnej zmesi v časti reaktora nad ústím kyseliny sírovej (obr. 2) a tiež vysoký stupeň dispergácie kvapalnej fázy v paro-plynnej fáze reakčnej zmesi na jej výstupe z rúrovej časti zariadenia.

Počas oboch štvrtprevádzkových pokusov sa na vyústení reakčnej zmesi z rúrovej časti aparatury do zberného zásobníka odobrali viaceré vzorky taveniny, ktorých priemerné chemické zloženie bolo nasledovné:

Stanovovaná zložka	Tavenina z pokusu č.	
	9	10
Celkový obsah dusíka (hmot. % N)	23,34	24,78
Obsah amoniakálneho dusíka (hmot. % N)	17,66	18,66
Celkový obsah síry (hmot. % S)	16,48	15,46

Vodný výluh odobratých vzoriek tavenín mal kyslú reakciu — pH 1 %-ného roztoku taveniny v destilovanej vode (pH₀ 6,05) bolo pre vzorky z pokusu č. 9 rovné 2,1 a u pokusu č. 10 bola priemerná hodnota pH 2,4.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob kontinuálneho vedenia reakcie amoniakátov dusičnanu amónneho a/alebo močoviny s kyselinou sírovou a/alebo fosforečnou pre výrobu granulovaných viaczložkových hnojív, vyznačujúci sa tým, že reakcia medzi amoniakom obsiahnutým v amoniakáte a kyselinou sírovou a/alebo fosforečnou sa uskutočňuje vzájomným kontaktom amoniakátu a kyseliny v prítomnosti vody pred vrstvou reakčnej zmesi, pričom reakčná zmes sa intenzívne mieša a z reakčného prostredia vynáša lineárnou rýchlosťou 3 až 125 m . s⁻¹ paro-plynnou zmesou tvoriacou sa reakciou a paro-plynná zmes tvorí za reakčných podmienok minimálne 70 objemových percent heterogénnej reakčnej zmesi.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ku kontaktu reagujúcich zložiek dochádza pod vrstvou reakčnej zmesi.

3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že do reakčnej zmesi sa pridáva voda v kvapalnej a/alebo parnej fáze, alebo vodný roztok a/alebo vodná suspenzia anorganických solí obsahujúcich dusík a/alebo fosfor a/alebo draslík, pričom táto sa do reakčného prostredia vnáša samostatne, alebo spolu s niektorou z reagujúcich zložiek.

4. Zariadenie podľa bodov 1 až 3, vyznačujúce sa tým, že prívod (1) kyseliny sírovej a/alebo fosforečnej a prívod (2) amoniakátu dusičnanu amónneho a/alebo močoviny ústi do spodnej časti zvislo situovaného tela reaktora (3), ktorá je spojená horizontálnou časťou (4) s rozdeľovačom (5) reakčnej zmesi, pričom do reaktora, prípadne ďalej ústi tiež prívod (6) vody a/alebo vodnej pary alebo vodného roztoku a/alebo suspenzie anorganických solí obsahujúcich dusík a/alebo fosfor a/alebo draslík.

1 list výkresov

