



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210335

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 22 12 78
(21) (PV 8809-78)

(51) Int. Cl.³
C 05 B 7/00

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 15 06 83

(75)

Autor vynálezu

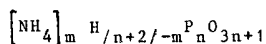
TEREN JÁN ing., HUTÁR EDUARD ing., NÁDVORNÍK RÓBERT ing. CSc.
a JUHÁS MILÁN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob kontinuálnej prípravy taveniny polykondenzovaných fosforečnanov amónnych a zariadenie na prevádzanie tohto spôsobu

1

Predmetom vynálezu je spôsob kontinuálnej prípravy taveniny polykondenzovaných fosforečnanov amónnych a zariadenie na prevádzanie tohto spôsobu.

Tavenina kondenzovaných fosforečnanov amónnych sumárneho vzorca:



je jednou zo základných východiskových látok pre prípravu koncentrovaných kvapalných hnojív čírych i suspenzných.

V súčasnosti sú známe viaceré spôsoby prípravy taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych. Najprepracovanejšie a najrozšírenejšie sú spôsoby, základom ktorých je atmosferická, alebo tlaková neutralizácia fosforečných kyselín rôznej koncentrácie a čistoty amoniakom.

Pre výrobu taveniny kondenzovaných fosforečnanov sa používajú najrôznejšie typy reaktorov, najmä reaktorov trubkovej konštrukcie, z ktorých najrozšírenejšie sú tzv. T-reaktory. Tie-to reaktory sú chránené celým radom patentov napríklad USA pat. č. 2 985 513, 3 382 059, 3 464 808, 3 502 441; franc. pat. č. 1 493 803; juhoafrický pat. č. 67/5806; DOS 1 909 438, DOS 2 114 055, DOS 2 308 716; švéd. pat. č. 366 012; čs. autorské osvedčenie 180 802.

Z T-reaktorov uvádzaných v odbornej literatúre je najznámejší Swiftov reaktor.

Rôzne modifikované trubkové reaktory uvádzajú tiež publikácie

Chem. Engineering /8/, 60, 21, /1972/

Agric. Chem. /2/, 12-16, 28, /1973/

Fert. Solutions /2/, 44-54, 17, /1973/

Meline R. S.: "Production of High-Polyphosphate Liquid Fertilizer by the Pipe Reactor Process - ISMA, Praha 1974, Phosphorus and Potassium 90, 25-30, /1977/

Chem. průmysl 28/53, 229-233, 5, /1978/.

- Aj keď uvedené typy trubkových reaktorov znamenajú podstatný pokrok vo vývoji zariadenia na výrobu taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych, majú určité nevýhody napríklad:
- neumožňujú spracovanie značne znečistených extrakčných kyselín fosforečných, ktoré je spojené s penením reakčnej zmesi v dôsledku obsahu organických látok; s tvorbou nánosov zužujúcich prierez reaktorov a negatívne ovplyvňujúcich hydrodynamiku a podobne;
 - neefektívne využitie neutralizačného tepla, vzhľadom na priebeh molekulárnej dehydratácie;
 - málo účinné miešanie reagujúcich zložiek /relatívne nízka turbulencia toku/;
 - nutnosť dávkovania kyseliny fosforečnej pod tlakom;
 - zvýšené nároky na koróziu odolnosť konštrukčných materiálov zariadenia pre dávkovanie horúcej kyseliny fosforečnej;
 - nároky na obsluhu vyplývajúce z úrovne prevádzkovej istoty zariadenia a podobne.

Uvedené nevýhody sú v podstatnej miere odstránené spôsobom výroby a zariadením podľa vynálezu.

Spôsob kontinuálnej prípravy taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych podľa vynálezu, reakciou kyseliny fosforečnej o koncentrácii 50 až 70% P_2O_5 a teplote 50 až 290 °C, alebo roztoku dihydrogénfosforečnanov amónnych v kyseline fosforečnej s plynným amoniakom spočíva v tom, že plynný amoniak predohriaty pred vstupom do reakčného prostredia teplom reakčnej zmesi sa dávkuje v 10 až 15% prebytku voči množstvu amoniaku viazanému v tavenine vo forme fosforečnanov a kondenzovaných fosforečnanov amónnych.

Merná hmotnosť kvapalnej reakčnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú dávkovanej do reakčného prostredia je aspoň dvojnásobne vyššia než stredná hodnota mernej hmotnosti heterogénnej reakčnej zmesi v reakčnej zmesi v reakčnom prostredí. Reakcia prebieha za miešania charakterizovaného hodnotou Reynoldsovoho kritéria $Re \geq 1,5 \cdot 10^3$.

Účinným turbulentným miešaním reagujúcich zložiek a reakčnej zmesi, ako aj plynulým voľným nátokom kvapalnej reakčnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú do reakčného prostredia, sú vytvorené zvlášť výhodné podmienky pre simultánny priebeh neutralizácie kyseliny fosforečnej a molekulárnej dehydratácie jej amónnych solí vznikajúcich pri tejto neutralizácii.

Uvedený spôsob kontinuálnej výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych reakciou fosforečnej kyseliny neobsahujúcej, alebo obsahujúcej chemicky viazaný amoniak s plynným amoniakom možno s výhodou prevádzať na zariadení podľa vynálezu.

Zariadenie na kontinuálnu prípravu taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych spôsobom podľa vynálezu pozostáva z reaktora opatreného prívodom a vývodom vyznačené tým, že reaktor 1 zvierá s vodorovnou rovinou uhol α z intervalu $0^\circ \leq \alpha < 180^\circ$.

Reaktor 1 je ďalej opatrený prívodom 2 prechádzajúcim telesom reaktora 1 ústiaceho vývodom 3 vo vnútri telesa reaktora 1. Pomer plochy vnútorného prierezu telesa reaktora 1 v mieste vývodu 9 reaktora 1 k ploche vnútorného prierezu telesa reaktora 1 v mieste prívodu 10 reaktora 1 je rovný $5 \cdot 10^{-2}$ až $5 \cdot 10^2$.

Pomer účinnej dĺžky reakčného pásma k najužšiemu vnútornému prierezu telesa reaktora je rovný 1,2 až 95. Pomer vzdialenosti prívodu 10 reaktora 1 od miesta vývodu 9 reaktora 1 k vzdialenosti vývodu 3 vo vnútri telesa reaktora 1 od miesta vývodu 3 vo vnútri telesa reaktora 1 od miesta vývodu 9 reaktora 1 je rovný 0,5 až 1,5.

Vzdialenosť vývodu 3 vo vnútri telesa reaktora 1 od miesta vývodu 9 reaktora 1 je rovná najmenej polovici účinnej dĺžky reakčného pásma.

Zariadenie na kontinuálnu prípravu taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych podľa vynálezu môže byť upravené tak, že vývod 3 vo vnútri telesa reaktora 1 môže byť od prívodu 10 reaktora 1 oddelený prepážkou 4 a/alebo prívod 10 reaktora 1 je opatrený kvapalinovým uzáverom 5 a ďalej prípadne je reaktor 1 vo vnútri v celej účinnej dĺžke alebo v jej časti opatrený výplňou 6 a/alebo zostavbou 7 a/alebo obsahuje statický miešač 8.

Do dôkladne izolovaného telesa reaktora 1 voľne nateká cez prívod - vtok kvapalnej reakčnej zložky 10 kyselina fosforečná 21 o koncentrácii 50 až 72% P_2O_5 a teplote 50 až 290 °C, alebo horúci roztok hydrogénfosforečnanov amónnych v kyseline fosforečnej.

V priestore nad ústím - vtokom kvapalnej reakčnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú dochádza k jej styku s predohriatym plynným amoniakom 20, ktorý je do tejto časti reaktora zostupne /smerom zhora nadol/ zavádzaný prívodnou trubicou 2 vedenou súosovo stredom reakčného priestoru telesa reaktora, takže súčasne dochádza k predohriatiu plynného amoniaku teplom reakčnej zmesi.

Nežiadúcemu miešaniu kvapalnej reakčnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú s plynným amoniakom mimo reakčného priestoru v prívodnom potrubí kvapalnej reakčnej zložky sa zabráni alebo tak, že vývod plynného amoniaku 3 sa umiestni nad prívod - vtok kvapalnej reakčnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú, alebo vhodne riešenou a umiestnenou prepážkou 4 a/alebo tiež vhodne riešeným nátokom kvapalnej reakčnej zložky cez kvapalinový uzáver 5.

Reakciou plynného amoniaku s kvapalnou reakčnou zložkou obsahujúcou kyselinu fosforečnú dochádza k uvoľneniu neutralizačného tepla, ktorým sa reakčná zmes zohreje na teplotu vyššiu ako 200 °C.

Pri simultánne prebiehajúcej neutralizácii a molekulárnej dehydratácii sa uvoľneným neutralizačným teplom odparí chemicky neviazaná /voľná/ a čiastočne i molekulárne viazaná voda. Vplyvom takto vzniklých vodných pár, ako aj vplyvom kinetickej energie plynného amoniaku dávkovaného v 10 až 150% prebytku oproti množstvu, ktoré sa viaže pri tvorbe taveniny, dochádza k intenzívnemu miešaniu reakčnej zmesi, ktorého intenzitu možno charakterizovať hodnotou Reynoldsovho kritéria $Re \geq 1,5 \cdot 10^3$.

Pretože objem reakčnej zmesi je prevažne tvorený prehriatou plynnou zmesou vodnej pary a prebytočného amoniaku, je jej merná hmotnosť podstatne nižšia, než merná hmotnosť prívádzanej kvapalnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú.

Tento rozdiel merných hmotností umožňuje voľný nátok kvapalnej reakčnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú do reakčného priestoru telesa reaktora a tiež vzostupný tok /zdola-nahor/ reakčnej zmesi týmto reakčným priestorom.

Reakčná zmes pozostávajúca z taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych, vodnej pary a prebytočného amoniaku 22 sa kontinuálne odvádza prepadom reakčnej zmesi 9.

Za účelom dosiahnutia potrebnej doby zadržania reakčnej zmesi v reakčnom priestore telesa reaktora 1 pri podmienkach vhodných pre optimálny simultánny priebeh neutralizácie kyseliny fosforečnej a molekulárnej dehydratácie jej amónnych solí vznikajúcich pri neutralizácii je vhodné, keď plocha vnútorného prierezu telesa reaktora v mieste prepadu reakčnej zmesi F_1 je väčšia, než plocha vnútorného prierezu telesa reaktora v mieste ústia - vtoku kvapalnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú F_2 .

V záujme ďalšieho zvýšenia intenzity miešania a zväčšenia reakčného povrchu je výhodné opatriť reakčný priestor telesa reaktora 1 výplňou 6 a/alebo zostavbou 7 a/alebo vhodne zvo-

leným statickým miešačom 8. Spôsob výroby taveniny polykondenzovaných fosforečnanov amónnych a zariadenie na prevádzkanie tohto spôsobu výroby v zmysle vynálezu má rad predností:

- spôsob výroby a zariadenie sa vyznačuje veľkou prevádzkovou istotou a je nenáročné na obsluhu
- uvedenie zariadenia do činnosti a jeho odstavenie je jednoduché a nie je potrebné robiť žiadne prípravne opatrenia
- zariadenie umožňuje spracovanie P_2O_5 obsahujúcich kvapalných surovín rôznej čistoty a koncentrácie pohybujúcej sa v širokom rozmedzí obsahu P_2O_5
- zariadenie pracuje za minimálnych požiadavok na energiu pri dávkovaní kvapalnej reakčnej zložky
- zariadenie je jednoduché a nemá točivé súčasti
- spôsob výroby a zariadenie umožňuje prípravu taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych, vyznačujúcich sa vysokým obsahom fosforu viazaného v polykondenzovanej forme, vhodnej pre výrobu koncentrovaných kvapalných hnojív, ako aj pre prípravu tuhých granulovaných hnojív.

Ďalej uvedené príklady objasňujú, ale v žiadnom prípade neobmedzujú predmet vynálezu.

Pr í k l a d 1

V rámci viachodinového kontinuálne vedeného poloprevádzkového pokusu na vertikálne situovanom / $\alpha = 90^\circ$ / reaktore v zmysle vynálezu, charakterizovanom nasledujúcimi parametrami:

- účinná dĺžka reakčného pásma /reakčného priestoru/ $L = 500$ mm
- najužší vnútorný priemer telesa reaktora $S = 90$ mm
- pomer plochy vnútorného prierezu telesa reaktora v mieste prepadu reakčnej zmesi $/F_1/$ k ploche vnútorného prierezu telesa reaktora v mieste ústia - vtoku kyseliny fosforečnej $/F_2/$
 $F_1:F_2 = 1$

bola spracovaná komerčná extrakčná kyselina špecifikovaná takýmto zložením!

- | | |
|--|----------------|
| - celkový obsah fosforu /stanovené spektrofotometricky/: | 59,4% P_2O_5 |
| - acidita vyjadrená ako obsah fosforečnej zložky: | 54,5% P_2O_5 |
| - celkový obsah železa: | 0,27% Fe |
| - celkový obsah hliníka: | 0,25% Al |
| - celkový obsah horčíka: | 0,58% Mg |
| - celkový obsah fluóru: | 0,34% F |

Kyselina bola dávkovacím čerpadlom kontinuálne dávkovaná v priemernom množstve asi 80 kg $H_3PO_4 \cdot h^{-1}$ do atmosférickej odparky, odkiaľ voľne natekala cez zavzdušnenú potrubnú trasu do spodnej časti reaktora oddeleného od prívodu amoniaku súsovo uloženou válcovou prepážkou.

Plynný amoniak bol dávkovaný z výparníka cez sústavu rotametrov v priemernom množstve 17,85 kg $NH_3 \cdot h^{-1}$ prírodnou trúbkou ukončenou rozdelovacou ružicou na dno reaktora.

Reakciou čiastočne zakonzentrovanej fosforečnej kyseliny, natekajúcej do reaktora o priemernej koncentrácii 61,7 % celkového P_2O_5 a teplote 140 až 145 °C s plynným amoniakom, predohriatym teplom reakčnej zmesi, došlo k ohriatiu reakčnej zmesi na teplotu 255 až 265 °C a k jej speneniu vplyvom uvoľňujúcej sa vodnej pary a nezreagovaného amoniaku.

Tavenina polykondenzovaných fosforečnanov amónnych kontinuálne otekajúca prepacom v hornej časti reaktorového telesa, vo forme silno spenenej viskózne kvapaliny, bola spracovávaná na NP-kvapalné hnojivo.

Tavenina bola charakterizovaná týmto priemerným chemickým zložením:

- | | |
|---|----------------|
| - celkový obsah dusíka: | 11,4% N |
| - celkový obsah fosforu: | 64,1% P_2O_5 |
| - obsah fosforu viazaného v orto-forme: | 28,9% P_2O_5 |

- obsah fosfora viazaného v kondenzovanej forme: 35,2% P_2O_5
- konverzia fosforečnej zložky na kondenzované formy: 54,9%
- maximálny kondenzačný stupeň zastúpený v tavenine: $n = 3/4$

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob kontinuálnej prípravy taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych reakciou kyseliny fosforečnej o koncentrácii 50 až 72% P_2O_5 a teplote 50 až 290 °C, alebo roztoku dihydrogénfosforečnanov amónnych v kyseline fosforečnej s plynným amoniakom, vyznačený tým, že plynný amoniak predohriaty pred vstupom do reakčného prostredia teplom reakčnej zmesi sa dávkuje v 10 až 150% prebytku voči množstvu amoniaku viazanému v tavenine vo forme fosforečnanov a kondenzovaných fosforečnanov amónnych, merná hmotnosť kvapalnej reakčnej zložky, obsahujúcej kyselinu fosforečnú, dávkovanej do reakčného prostredia je aspoň 2,0 násobne vyššia než stredná hodnota mernej hmotnosti heterogénnej reakčnej zmesi v reakčnom prostredí, pričom reakcia prebieha za miešania charakterizovaného hodnotou Reynoldsovo kritéria $Re \geq 1,5 \cdot 10^3$.

2. Zariadenie na kontinuálnu prípravu taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych spôsobom podľa bodu 1 pozostávajúce z reaktora opatreného prívodom a vývodom vyznačené tým, že reaktor /1/ zvisla s vodorovnou rovinou uhol α z intervalu $0^\circ < \alpha < 180^\circ$, pričom reaktor /1/ je ďalej opatrený prívodom /2/ prechádzajúcim telesom reaktora /1/ ústiacim vývodom /3/ vo vnútri telesa reaktora /1/, pričom ďalej pomer plochy vnútorného prierezu telesa reaktora /1/ v mieste vývodu /9/ reaktora /1/ k ploche vnútorného prierezu telesa reaktora /1/ v mieste prívodu /10/ reaktora /1/ je rovný $5 \cdot 10^{-2}$ až $5 \cdot 10^2$, pomer účinnej dĺžky reakčného pásma k najužšiemu vnútornému prierezu telesa reaktora je rovný 1,2 až 95 a pomer vzdialenosti prívodu /10/ reaktora /1/ od miesta vývodu /9/ reaktora /1/ k vzdialenosti vývodu /3/ vo vnútri telesa reaktora /1/ od miesta vývodu /9/ reaktora /1/ je rovný 0,5 až 1,5, pričom vzdialenosť vývodu /3/ vo vnútri telesa reaktora /1/ od miesta vývodu /9/ reaktora /1/ je rovná najmenej polovici účinnej dĺžky reakčného pásma.

3. Zariadenie na kontinuálnu prípravu taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych podľa bodu 2, vyznačené tým, že vývod /3/ vo vnútri telesa reaktora /1/ môže byť od prívodu /10/ reaktora /1/ oddelený prepážkou /4/ a/alebo prívod /10/ reaktora /1/ je opatrený kvapalinovým uzáverom /5/ a ďalej prípadne je reaktor /1/ vo vnútri v celej účinnej dĺžke alebo v jej časti opatrený výplňou /6/ a/alebo zostavbou /7/ a/alebo obsahuje statický miešač /8/.

1 list výkresov

OBR.1

