

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

248991
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 05 C 11/00

(22) Prihlášené 13 08 84
(21) (PV 6134-84)

(40) Zverejnené 14 08 86

(45) Vydané 15 03 88

[75]

Autor vynálezu

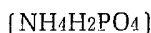
TEREN JÁN ing. CSc., HUTÁR EDUARD ing., NOSKO VLADIMÍR ing.,
DROZDÍK ERNEST ing., VÁŽNY EMIL dipl. tech., BRATISLAVA,
CHROMICKÝ KAROL ing., PEZINOK, KOŠIBA VLADIMÍR ing.,
PETRÍK ALOJZ ing., HARMANIAK IVAN ing., MESZÁROŠ PETER ing.,
HERMANN LUBOŠ ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob kontinuálnej výroby kvapalných dusíkato-fosforečných hnojív monofosforečnanového typu

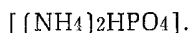
1

Predmetom vynálezu je spôsob kontinuálnej výroby kvapalných dusíkato-fosforečných hnojív monofosforečnanového typu.

Kvapalné dusíkato-fosforečné hnojivá monofosforečnanového tzv. ortofosforečnanového typu, sú vodné roztoky, alebo suspenzie dihydrogénfosforečnanu amónneho



a hydrogénfosforečnanu dvojamónneho



Pripravujú sa neutralizáciou trihydrogénfosforečnej kyseliny, alebo vodného roztoku, resp. suspenzie zmesi monofosforečnanov amónnych typu Amofos, MAP, M-DAP a pod., amoniakom. Pri neutralizácii H_3PO_4 vyrábanej rozkladom fosfátov minerálnymi kyselinami — tzv. extrakčnej kyseliny sa nečistoty ako Mg, Al, Fe, Ca, SiF_6^{2-} dosiahnuté v kyseline vyzrážajú vo forme gelovitých a obvykle z chemického hľadiska značne komplikovaných zrazenín. Množstvo týchto halotvorných zrazenín, ich štruktúra, ako aj ich fyzikálna forma sú závislé na spôsobe vedenia neutralizačnej reakcie. V tejto súvislosti je možné v súčasnosti známe spôsoby prípravy kvapalných dusíkato-fosforeč-

2

ných tzv. NP-hnojív rozdeliť na procesy, v rámci ktorých sa vyzrážané nečistoty oddeľujú [USA pat. 3 264 087; Chemical Engineering Progress, Vol. 58, No. 9, 1962, strana 89 — 93] a technológie, pri ktorých sa vyzrážané nečistoty neoddeľujú, avšak halotvorné nečistoty sa v produkte rôznym spôsobom stabilizujú, aby sa zabránilo sedimentácii kalu [Agricultural and Food Chemistry, Sep.-Okt. 1961, s. 343 — 348; USA patenty č. 3 160 495, 3 179 496, 3 519 413, 3 563 723, 3 579 321, 4 066 432; Čs. AO číslo 200 671].

Spôsob výroby a zariadenie pre prípravu kvapalných monofosforečnanových hnojív je tiež obsahom USA pat. 2 969 280. Podľa tohto postupu sa čpavková voda, H_3PO_4 a technologická voda dávkuje do neutralizačného reaktora, odkiaľ sa horúci roztok v dvoch prúdoch odčerpáva a vedie sa do chladiaceho systému.

Spôsob výroby kvapalného NP-hnojiva monofosforečnanového typu s využitím trúbkového reaktora je predmetom USA pat. 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 i zariadenie a spôsob chladenia reakčnej zmesi, pri ktorom sa 50 — 75 % ochladeného cirkulujúceho produktu mieša s čerstvou pripravenou reakčnou zmesou.

Podľa USA pat. 2 917 380 možno pripraviť kvapalné hnojivo monofosforečnanového typu s vopred určeným pomerom $N-P_2O_5-K_2O$ spôsobom, podľa ktorého sa do miešaného reaktora kotlového typu dávkuje kyselina fosforečná, amoniak a zmes pozostávajúca z vody a schladeného reakčného produktu. Teplota reakčnej zmesi sa udržiava chladením pod $71^\circ C$, pričom príprava hnojiva 8-24-0 je ukončená, keď pH reakčnej zmesi dosiahne hodnotu 6,85. V našich podmienkach sa počas viacerých rokov prevádzkovania výroby kvapalného hnojiva typu 8-24-0 osvedčil spôsob výroby v zmysle Čs. AO č. 202 154, pri ktorom sa H_3PO_4 a čpavková voda dávkuje do reakčného prostredia, ktoré cirkuluje rýchlosťou 10- až 500-násobne vyššou, ako je rýchlosť dávkovania kyseliny fosforečnej.

V súvislosti s prehľbovaním celosvetovej energetickej krízy sa hlavne v druhej polovici sedemdesiatych rokov upriamila pozornosť technologického výskumu kvapalných hnojív na vývoj výroby produktov, ktoré by sa koncentráciou rastlinných živín vyrovnali klasickým kvapalným viaczložkovým hnojivám na báze kondenzovaných fosforečnanov, avšak ktorých technológia by kládla minimálne nároky na spotrebu energie. Takto sa predmetom výskumu v uvedenej problematike stali dusíkato-fosforečné (NP) suspenzie monofosforečnanového typu. Na začiatku výskumu v tejto oblasti maximálne dosiahnuteľnou koncentráciou suspenzie, pri zachovaní jej prijateľných manipulačných a skladovacích vlastností, predstavoval typ 10-30-0 („New Developments in Fertilizer Technology“ — 8 th Demonstration NFDC-TVA, October 6 — 7, 1970; Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, Alabama; Bulletin Y-12). Neskôr sa ukázalo, že ak sa kyselina neutralizuje vo viacerých stupňoch, je možné pripraviť aj koncentrovanejšie NP-suspenzie.

Pri dvojstupňovej technológii kyselinu neutralizovali plynným amoniakom najprv do pH 4,5 (cca 75 % celkovej potreby NH_3), pri bode varu reakčnej zmesi a dobe zotrvania reakčnej zmesi v miešanom neutralizátore kotlového typu asi 30 minút. Neutralizácia kyseliny sa ukončovala v druhom stupni, za chladenia reakčnej zmesi.

Na stabilizáciu produktu — NP suspenzie sa používal práškový atapulgít, ktorý sa do reakčnej zmesi pridával za druhým neutralizačným stupňom, v množstve 1,5 hmot. % sušiny. Dvojstupňová neutralizácia umožnila zvýšiť koncentráciu NP-suspenzie na báze monofosforečnanov z pôvodných 10-30-0 na 11-33-0 a neskôr až 11-39-0. Neskôr sa ukázalo, že ani navrhnutý dvojstupňový proces neutralizácie extrakčnej H_3PO_4 plynným amoniakom nezaručuje potrebnú stabilitu NP suspenzie typu 11-39-0. Po rozsiahlych skúškach s použitím rôznych aditívov ovplyvňujúcich vlastnosti hnojiva (napr. 0,3- až 0,5 %-ný prídavok H_2SiF_6) sa zloženie

vyvíjanej suspenzie napokon ustálilo na type 13-38-0. Pre kontinuálny spôsob prípravy kvapalného hnojiva — suspenzie 13-38-0 bola navrhnutá trojstupňová neutralizácia („New Developments in Fertilizer Technology“ 12 th Demonstration NFDC-TVA, October 18 — 19, 1978, Tennessee Valley Authority Muscle Shoals, Alabama; Bulletin Y-136).

Doposiaľ známe a priemyselne využívané technologické procesy výroby kvapalných NP-hnojív, i keď umožňujú prípravu čerpaťelných a skladovateľných kvapalných hnojív, sú z hľadiska strojno-technologického zariadenia pomerne náročné, či už je to spôsobené viacstupňovou neutralizáciou, komplikovanou manipuláciou, skladovaním a dávkovaním používanej dusíkatej suroviny, zložitým a často i málo účinným, prevádzkovo nespoľahlivým a energeticky náročným spôsobom chladenia reakčnej zmesi, alebo v niektorých prípadoch i prípravou a dávkovaním používanej stabilizačnej prísady.

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 nepretržite vedenej reakcii trihydrogénfosforečnej kyseliny vo vodnom prostredí s priamo kvapalným amoniakom, ktorý sa v jednom mieste, alebo na viacerých miestach kontinuálne dávkuje do kvapalného reakčného prostredia tvoreného zmesou produktu a východiskových surovín a to tak, že miesto vstupu kvapalného amoniaku do reakčného prostredia je od fázového rozhrania tvoreného hladinou vzdialené minimálne 320 milimetrov a kontakt reagujúcich zložiek prebieha za intenzívneho miešania charakterizovaného hodnotou Reynoldsovoho kritéria $Re \geq 1,7 \cdot 10^3$, pričom pH reakčnej zmesi sa počas reakcie trvale udržiava dávkovaním reagujúcich zložiek v rozmedzí 5,7 až 7,4 a na odvod tepla z reakčného prostredia sa využíva entalpia do reakčného prostredia dávkovaného kvapalného amoniaku. Do reakčného prostredia sa prípadne ešte kontinuálne pridáva aj aditív zlepšujúci fyzikálno-manipulačné vlastnosti produktu.

Ukázalo sa, že je zvlášť výhodné, ak sa nepretržite vedená reakcia medzi trihydrogénfosforečnou kyselinou a koncentrovaným kvapalným amoniakom uskutočňuje dávkovaním reagujúcich zložiek do cirkulujúceho reakčného prostredia, pričom pH reakčnej zmesi sa počas reakcie trvale udržiava dávkovaním reagujúcich zložiek v relatívne úzkom rozsahu (pH 5,7 až 7,4).

Za týchto podmienok sa ukázalo byť ďalej osobitne výhodným, ak sa do reakčného prostredia dávkovaná kyselina privádzala pred cirkulačným čerpadlom a ak kvapalný amoniak vstupoval do kvapalného cirkulujúceho reakčného prostredia na výtlačnej časti cirkulačnej trasy, a to v jednom

mieste, alebo na viacerých miestach, pričom miesto vstupu kvapalného amoniaku bolo od fázového rozhrania tvoreného hladinou, vzdialené minimálne 320 mm.

Využitím kontinuálneho spôsobu výroby dusíkato-fosforečných kvapalných hnojív monofosforečnanového typu podľa vynálezu sa dosiahnu v porovnaní s dnes priemyselne využívanými technologickými procesmi najmä tieto prínosy:

- zjednoduší sa samotný technologický proces, ako aj preprava, skladovanie, manipulácia a dávkovanie dusíkatej suroviny (kvapalný amoniak možno spôsobom podľa vynálezu spracovávať i bez nárokov na budovanie nákladného skladového hospodárstva priamo z prepravného zásobníka — napríklad zo železničnej, resp. automobilovej cisterny a pod.);

- významne sa znížia prevádzkové náklady na odvod reakčného tepla, keďže na chladenie reakčnej zmesi sa priamo v procese výroby využije značne vysoká výparná entalpia koncentrovaného kvapalného amoniaku (cca 1 400 kJ/1 kg amoniaku);

- dosiahne sa podstatné zníženie čpavkových exhalácií, ako aj vyššia kultúrna hygiena práce;

- odstraňuje sa požiadavky na energiu pre manipuláciu, skladovanie a dopravu dusíkatej suroviny do výroby;

- aj pri spracovávaní značne znečistených extrakčných H_3PO_4 sa vytvára len jemná, homodisperzná, gelovitá zrazenina, ktorá po stabilizácii vhodným stabilizačným aditívom nezhoršuje reologické vlastnosti, manipulovateľnosť a čerpateľnosť kvapalného NP-hnojiva.

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

Príklad 1

Spôsob prípravy kvapalných dusíkato-fosforečných hnojív monofosforečnanového typu podľa vynálezu bol dlhodobe overovaný na modelovej štvrťprevádzkovej aparátúre, pozostávajúcej z cirkulačného neutralizačného reaktora, tvoreného zásobníkom reakčnej zmesi, opatreného duplikátorom na odvod tepla chladiacou vodou a spätným chladičom vodných pár a s ním potrubnou trasou spojeného odstredivého cirkulačného čerpadla (ZV-40, typ FORMAN). Do potrubnej trasy (Ms 40) na sacej strane 1 odstredivého vertikálneho bezupchávkového čerpadla 2 ústil prívod spracovávanej kyseliny fosforečnej, ktorá sa do reaktora dávkovala pomocou peristaltického-hadícového dávkovacieho čerpadla z kyselinového zásobníka, umiestneného na váhe.

Kvapalný amoniak sa do cirkulačného reaktora prevádzal tvarovanou kovovou rúrkou 4 z tlakového zásobníka kvapalného amoniaku, umiestneného na váhe. Regulácia množstva kvapalného amoniaku dávkovaného do procesu sa robila ihlovým ventilom

5 zabudovaným do kovovej prívodnej trasy kvapalného amoniaku (priemer $10 \times 1,5$ milimetra). V rámci tejto skupiny dlhodobých štvrťprevádzkových skúšok bol vstup kvapalného amoniaku do reaktora, realizovaný kovovou rúrkou (priemer $10 \times 1,5$ milimetra) súsovo zabudovaného do vertikálnej časti výtláčnej cirkulačnej potrubnej trasy reaktora (Ms 40) 3. V záujme vylúčenia možnosti vzniku problémov pri uvádzaní zariadenia do prevádzky, ako aj pri jeho odstavovaní, bol prívod kvapalného amoniaku vybavený tiež prívodom nízkotlakovej pary 6, ktorej pridávanie (len pri štarte a odstavovaní zariadenia) sa regulovalo ventilom 7. Tlakové pomery vo výtláčnej časti cirkulačného reaktora počas dávkovania kvapalného amoniaku bolo možno sledovať manometrom 8, zabudovaným do trasy NH_3 v mieste medzi ústím prívodu vodnej pary 6 a vstupom prívodnej rúry kvapalného NH_3 do potrubnej trasy cirkulačného reaktora 3. Detailný pohľad na časť neutralizačného cirkulačného reaktora s riešením prívodu kvapalného amoniaku je obsahom obrázku č. 1.

Dávkovanie potrebného množstva vody sa realizovalo peristaltickým — hadicovým dávkovacím čerpadlom zo zásobníka umiestneného na váhe, cez výplňovú absorpčnú kolónu koncového odpľnu, zapojenú medzi zásobníkom cirkulujúcej reakčnej zmesi a koncový ventilátor.

Pracovalo sa s kvapalným amoniakom obsahujúcim minimálne 99 % NH_3 a extrakčnou H_3PO_4 obsahujúcou:

53,10 hmot. % celkového P_2O_5 (stanovené fotometricky),
 50,36 hmot. % P_2O_5 podľa acidity kyseliny,
 0,52 hmot. % Fe,
 0,76 hmot. % Al,
 0,22 hmot. % Mg,
 menej než 0,01 hmot. % Ca
 a 3,20 hmot. % síry vyjadrenej ako SO_4^{2-} .

Do neutralizačného reaktora, v zmysle už uvedenej špecifikácie, sa minútove priemerne dávkovalo 1 132 g extrakčnej kyseliny fosforečnej, tzv. čierneho typu a už uvedenej akosti a 246 g koncentrovaného kvapalného amoniaku. Pri chladení reakčnej zmesi výlučne prietokom chladiacej vody cez duplikátor zásobníka reakčnej zmesi ustálila sa teplota cirkulujúcej reakčnej zmesi na $63^\circ C$, pričom jej pH len priemerne kolísalo okolo hodnoty 6,5. Nad vrstvu neorganizovanej keramickej výplne v absorpčnej kolóne sa priemerne dávkovalo 1 125 gramov. min^{-1} vody, pričom táto po prietoku kolónou kontinuálne natekala do zásobníka reakčnej zmesi.

Uvedeným spôsobom pripravované kvapalné dusíkato-fosforečné hnojivo kontinuálne odtekalo cez bočný prepád v zásobníku reakčnej zmesi, pričom sa kontinuálne

sledovala hodnota acidity a priebežne sa kontrolovala tiež jeho merná hmotnosť. Počas 6-hodinového pokusu sa popísaným spôsobom pripravilo viac než 900 kg kvapalného NP-hnojiva typu 8-24-0.

Príklad 2

Za podmienok špecifikovaných v príklade 1, sa počas viachodinového pokusu overovala príprava stabilizovaného kvapalného NP-hnojiva. Na stabilizáciu kalu tvoriaceho sa pri kontinuálnej neutralizácii extrakčnej H_3PO_4 už uvedenej akosti koncentrovaných kvapalným amoniakom sa používala vodná suspenzia gelotvorného sodného mont-

morillonitu, pripravená konverziou vápenatého bentonitu vo vodnom prostredí, pri teplote $85^\circ C$ uhličitánom sodným, v prítomnosti ochranného koloidu. Uvedeným spôsobom pripravený stabilizačný aditív sa kontinuálne dávkoval vo forme vodnej cca 10 percentnej suspenzie (vzhľadom na sušinu bentonitu), v priemernom množstve $500 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ do zásobníka reakčnej zmesi. Počas tohto pokusu sa množstvo dávkovanej vody znížilo na $625 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Takto sa pripravovalo stabilné kvapalné hnojivo typu 8-24-0, vyznačujúce sa veľmi dobrými manipulačno-reologickými vlastnosťami (fluidita: 2,2 hmot. % zostatku; dynamická viskozita pri teplote miestnosti: $0,2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$).

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob kontinuálnej výroby kvapalných dusíkato-fosforečných hnojív monofosforečnanového typu nepretržite vedenou reakciou trihydrogénfosforečnej kyseliny s amoniakom, pri teplote 35 až $105^\circ C$ vyznačujúci sa tým, že kyselina fosforečná sa vo vodnom prostredí neutralizuje priamo koncentrovaným kvapalným amoniakom, ktorý sa v jednom mieste alebo na viacerých miestach kontinuálne dávkuje do kvapalného reakčného prostredia, tvoreného zmesou produktu a východiskových surovín, a to tak, že miesto vstupu kvapalného amoniaku do reakčného prostredia je od fázového rozhra-

nia tvoreného hladinou, vzdialené minimálne 320 milimetrov a kontakt reagujúcich zložiek prebieha za intenzívneho miešania reakčnej zmesi, charakterizovaného hodnotou Reynoldsovho kritéria $Re \geq 1,7 \cdot 10^3$, pričom pH reakčnej zmesi sa počas reakcie udržiava dávkovaním reagujúcich zložiek trvale v rozmedzí 5,7 až 7,4 a na odvod tepla z reakčného prostredia sa využíva entalpia do reakčného prostredia dávkovaného kvapalného amoniaku, pričom do reakčného prostredia sa prípadne ešte kontinuálne pridáva aj aditív, zlepšujúci fyzikálno-manipulačné vlastnosti produktu.

