



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

237462

(11) (B1)

(22) Prihlásené 27 07 83
(21) (PV 5615-83)

(51) Int. Cl.⁴
C 05 B 7/00

(40) Zverejnené 14 12 84

(45) Vydané 15 01 87

(75)
Autor vynálezu

TEREN JAN ing. CSc., HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA,
VALENTA RUDOLF ing., BŘECLAV, DVORÁK JAN ing., OLÁMOUC

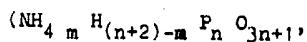
(54) Spôsob prípravy kondenzovaných fosforečnanov amónnych

Vynález sa týka spôsobu prípravy taveniny, obsahujúcej kondenzované fosforečnany amonné reakciou trihydrogénfosforečnej kyseliny s koncentráciou 32 až 64 % P_2O_5 a teplotou 5 až 150 °C alebo roztoku dihydrogénfosforečnanov amónnych v trihydrogénfosforečnej kyseline a plynným amoniakom, pričom neutralizačno-dehydratačná reakcia prebieha za podmienok, pri ktorých stredná hodnota mernej hmotnosti kvapalnej reakčnej zložky obsahujúcej kyselinu trihydrogénfosforečnú je minimálne 1,5-násobne vyššia než je stredná hodnota mernej hmotnosti heterogénnej reakčnej zmesi v reakčnom prostredí. Kvapalná fáza obsahujúca trihydrogénfosforečnú kyselinu sa pred jej reakciou s amoniakom podrobí reakcii s oxidmi síry a/alebo neutralizačno-dehydratačná reakcia medzi fosfor obsahujúcou kvapalnou fázou a amoniakom prebieha v prítomnosti oxidov síry a/alebo v prítomnosti produktov ich polymerizačných alebo hydratačných reakcií, pričom molekulárna dehydratácia takto pripravenej kvapalnej - taveninovej fázy reakčnej zmesi sa prípadne ešte prehĺbi jej reakciou s močovinou.

Uvedenú zlúčeninu je možné použiť ako priemyselné hnojivo.

Vynález sa týka spôsobu prípravy kondenzovaných fosforečnanov amónnych, ktorý umožňuje ich prípravu aj bez zahustenia komerčne dodávaných trihydrogénfosforečných kyselín.

Tavenina kondenzovaných fosforečnanov amónnych, pozostávajúca zo smesi dihydrogén monofosforečnanu amónneho a kondenzovaných fosforečnanov amónnych charakterizovaných nasledujúcim sumárnym vzorcom:



kde

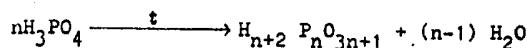
$$n \geq 2 \text{ a}$$

$$m \leq n + 2,$$

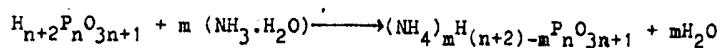
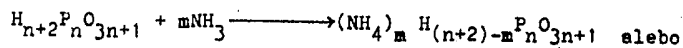
je základnou východiskovou látkou - medziproduktom výroby tzv. roztokových, alebo suspenzných kvapalných viaczložkových hnojív.

Hoci taveninu kondenzovaných fosforečnanov amónnych (KFA) po prvý raz pokusne v priemyselnom meradle pripravili v súvislosti s prípravou kvapalného hnojiva 11-33-0 už 1957 vo West Kentucky Liquid Fertilizer Company v Hopkinsville (USA), prevážna väčšina výrobcov tzv. základných dusíkato-fosforečných kvapalných hnojív polyfosforečnanového typu dodnes používa pri ich príprave v súčasnosti už klasické procesy, ktorých základom je neutralizácia polyfosforečnej tzv. superfosforečnej kyseliny čpavkovou vodou alebo plynným amoniakom. Proces výroby KFA neutralizáciou polyfosforečnej kyseliny amoniakom možno zjednodušiť znázorniť takto:

1. stupeň - príprava polyfosforečnej (tzv. superfosforečnej) kyseliny dehydratáciou H_3PO_4



2. stupeň - neutralizácia polyfosforečnej kyseliny



Tieto procesy sú však už dnes prekonané, a to z dôvodu, že ich využitie v prevádzkovej praxi nie je energeticky efektívne. Pri zakoncentrovaní H_3PO_4 až na superfosforečnú kyselinu je na jednej strane potrebné do systému dodať veľké množstvo energie a na druhej strane, pri neutralizácii takto pripravenej kyseliny amoniakom sa uvoľní $1,05 \cdot 10^6 \text{ kJ}$ ($2,5 \cdot 10^5 \text{ kcal}$) tepla na tonu taveniny KFA.

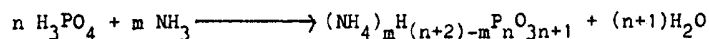
Uvoľnené neutralizačné teplo nemožno v procese dostatočne využiť a treba ho asi z 3/4 odvádzať zo systému chladením (Egan, E. P. - Wakefield, Z. T.: J. Agr. Food Chem., 13, 1965, č. 1, s. 99 až 100, Kelso, T. M. - Stumpe, J. J. - Williamson, P. C.: Com. Fert. 116, 1968, č. 3, s. 10 až 12, 14 až 16). Popri už uvedenej nevýhode, úspešné zvládnutie technológie cez superfosforečnú kyselinu kladie mimoriadne vysoké nároky na koróziu odolnosť kovových konštrukčných materiálov (Meline, R. S.-Lee, R. G.-Scott, W. C.: Use of Pipe Reactor in the Production of Liquid Fertilizers with Very High Polyphosphate Content.

Fertilizer Solutions, 16, 1972, č. 2, s. 32 až 45; Achorn, F.P.-Balay, H. L.-Kimbrough, H. L.: Commercial Uses of the Pipe Reactor Process for the Production of High Polyphosphate

Liquids. Fertilizer Solutions, March-April 1973, s. 44 až 54; Achorn, F. P. - Kimbrough, H. L.: Latest Developments in Commercial Use of the Pipe Reactor Process. Fertilizer Solutions, July - August 1974; Barber, J. C.: Storage and Containment of Phosphoric Acid and Liquid Fertilizer. Fertilizer Solutions, September - October 1975; Achorn, F. P. - Whight, E. B. - Ballay, H. L.: Corrosion Problems can be Alleviated with Right Materials. Fertilizer Solutions, May - June 1976).

V súčasnosti asi 70 závodov v USA a 4 závody vo Francúzsku vyrábajú kvapalné hnojivo typu 10-34-0 zo superfosforečnej kyseliny pripravenej poväčšine koncentrovaním prečistenej H_3PO_4 vyrobenej mokrým spôsobom tzv. extrakčnej H_3PO_4 .

Vývoj procesov výroby dusíkato-fosforečných kvapalných hnojív na báze KFA sa preto stále viac orientuje na čo najúčelnejšie využitie tepla, uvoľneného pri neutralizačnej reakcii fosforečnej kyseliny s amoniakom na dehydratáciu reakčnej zmesi. Procesy tohto typu majú dve hlavné prednosti; uvoľnené neutralizačné teplo sa využije priamo vo výrobnom procese a látky vyskytujúce sa v technológii sa vyznačujú nižšou koróznou agresivitou voči kovovým konštrukčným materiálom. Simultánne prebiehajúcu neutralizáciu a molekulárnu dehydratáciu reakčnej zmesi možno znázorniť reakčnou schémou:



Priamy spôsob výroby taveniny KFA chráni viacero patentov (USA patent. č. 3 375 063, 3 382 059, 3 399 032, 3 420 624, 3 429 624, 3 464 808, 3 503 706, 3 649 175, 3 650 727, 3 677 734, 3 723 086, 3 733 191, 3 788 817, 3 949 058, NSR patent č. 1 909 438, Franc. patent. č. 1 386 897, 1 426 746, 1 493 803, Juhoafr. patent 67/5806 a aut. osvedčenie ZSSR 220 965), ktoré navzájom sa líšia najmä druhom použitej kyseliny, jej koncentráciou a čistotou, typom použitého reaktora, spôsobom vedenia reakcie, spôsobom zachytávania prebytočného amoniaku z technologického stupňa prípravy taveniny KFA, teplotou reagujúcich zložiek, pracovným tlakom, spôsobom odpeňovania reakčnej zmesi a podobne.

Z postupov výroby za použitia komerčnej extrakčnej kyseliny fosforečnej širokú publicitu získal spôsob známy pod označením POLY-ACTOR PHASE, ktorý vyvinula americká spoločnosť FERGUSON INDUSTRIES, Inc. Firma Swift Agricultural Chemicals zahájila výroby dusíkato-fosforečného kvapalného hnojiva polyfosforečnanového typu z komerčnej extrakčnej H_3PO_4 po niekoľkoročnom poloprevádzkovom výskume.

Získané skúsenosti firma uplatnila pri výstavbe novej výrobnéj jednotky produktu 10-34-0 v Mont Pulaski v štáte Illinois (USA). Technológia fy. Swift sa vyznačuje patentovo chráneným rúrovým T-reaktorom (USA patent. č. 3 464 808, 3 503 706, 3 649 175, 3 650 727 a 3 677 734). Modifikovaný postup výroby kvapalného hnojiva 10-34-0 pripraveného reakciou extrakčnej H_3PO_4 s plynným amoniakom v dvoch stupňoch, vyvinutý v NFDC-TVA (USA pat. číslo 3 382 059, 3 399 032, 3 420 624, 3 429 624, 3 464 808, 3 503 706, 3 649 175, 3 650 727, 3 677 734, 3 723 086 a 3 733 191), overila v poloprevádzkovom meradle aj francúzska spoločnosť Kaltenbach-Gardinier (Kaltenbach et Gardinier, Paris: Chem. Ing. Techn., 42, 1970, č. 24, s. 2 309; Kotlarevski, I.: Production the Ammonium Polyphosphates and the Liquid Fertilizers from 52 — 54 %.

Phosphoric Acid. In: Zborník prednášok 11. medzinárodné sympóziu o priemyselných hnojivách. Unido. Viedeň 1971; Kaltenbach and Cie: 192, Grande Rue, 92 310 Sevres (Francúzsko), Kaltenbach Processes - Liquid Fertilizers Manufactured from Ammonium Polyphosphates (B.r./2s.). V súčasnosti využíva túto technológiu závod na výrobu kvapalných hnojív v Mont-Nôtre-Dame. Záujemcom o kúpu licencie na priamu prípravu kvapalného NP-hnojiva technologickým postupom označeným "PSG" ponúka francúzska firma Pechiney-Saint-Gobain.

Zovšeobecnením publikovaných poznatkov možno konštatovať, že najväčšie ťažkosti pri priamom spôsobe výroby KFA z extrakčných H_3PO_4 vznikajú:

- penením reakčnej zmesi (v dôsledku prítomnosti organických látok),
- koróziou výrobného zariadenia (reaktor),
- tvorbou inkrustov na stenách reaktora (vznik inkrustov je podmienený obsahom znečisťujúcich prímiesí anorganického i organického charakteru v spracúvanej kyseline, hlavne tzv. čierneho typu),
- dosahovaním potrebného stupňa premeny monofosforečnanov (MF) na kondenzované fosforečnany (KF),
- nedostatočným využitím amoniaku a podobne (Fleming, J. D.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers-Part I-What Polyphosphates Are. Farm Chemicals, 132, 1969, č. 8; Siegel, M. R. - Young, R. D.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers-Part II- Base Materials. Farm Chemicals, 132, 1969, č. 9, s. 41; Achorn, F. P. - Scott, W. C.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers - Part III - Polyphosphates in Mixtures. Farm Chemicals, 132, 1969, č. 12; Huffman, E. O. - Newman, E. L.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers - Part IV - Behavior and Outlook. Farm Chemicals, 133, 1970, č. 2; Meline, R. S. - Lee, R. G. - Scott, W. C.: Use of Pipe Reactor in the Production of Liquid Fertilizers with Very High Polyphosphate Content. Fertilizer Solutions, 16, 1972, č. 2, s. 32 až 45; Achorn, F. P. - Balay H. L. - Kimbrough, H. L.: Commercial Uses of the Pipe Reactor Process for the Production of High Polyphosphate Liquids.

Fertilizer Solutions, March-April 1973, s. 44 až 54; Achorn, F. P. - Kimbrough, H. L.: Latest Developments in Commercial Use of the Pipe Reactor Process. Fertilizer Solutions, July-August 1974; Barber, J. C.: Storage and Containment of Phosphoric Acid and Liquid-Fertilizer.

Fertilizer Solutions, September-October 1975; Achorn, F. P. - Whight, E. B. - Balay, H. L.: Corrosion Problems can be Alleviated with Right Materials. Fertilizer Solutions, May - June 1976; Pratt, Ch. J.: Brit. Chem. Engng. 16, 1971, s. 172; Kaltenbach et Gardinier, Paris: Chem. Ing. Techn., 42, 1970, č. 24, s. 2 309; Kotlarevski, I.: Production of the Ammonium Polyphosphates and the Liquid Fertilizer from 52 až 54 %. Phosphoric Acid. In: Zborník prednášok 11. medzinárodné sympozium o priemyselných hnojivách. UNIDO. Viedeň 1971).

Uplatnenie KFA v technológiach kvapalných hnojív tzv. roztokového typu umožnilo zvýšiť koncentráciu produktov z pôvodných 26 až 32 % na 44 až 48 % sumy čiasťých rastlinných živín ($N + P_2O_5 + K_2O$). Podmienkou pre prípravu roztokových kvapalných hnojív s ešte vyšším obsahom rastlinných živín je vyššie zastúpenie lineárne kondenzovaných fosforečnanov (hlavne obsahom dvoj a trojfosforečnanov) v tavenine, používanej na prípravu finálnych produktov (Siegel, M. R. - Young, R. D.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers - Part II - Base Materials.

Farm Chemicals, 132, 1969, č. 9, s. 41). Snaha o dosiahnutie čo najvyššieho obsahu lineárnych KFA v produktov reakcie kyseliny fosforečnej s plynným amoniakom je motivovaná tiež agrochemickými a agronomickými dôvodmi (Janiševskij, F. V.: Polifosfaty amoniaka, ich povedenie v pôche i efektívnosť v srovnaní s ortofosfatami. In: Zborník prednášok z 8. medzinárodného kongresu minerálnych hnojív (sekcia č. 7), Moskva 1976, Isao Hashimoto - Lehr, J. R.: Mobility of Polyphosphates in Soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37, 1973, č. 1 (január - február), 36 až 41; Khasawneh, F. E. - Sample, E. C. - Isao Hashimoto: Reactions of Ammonium Ortho- and Polyphosphate Fertilizers in Soil: I. Mobility of Phosphorus. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 38, 1974, č. 3 (máj - jún), 446 až 451; Terman, G. L.: Agronomic Results with Polyphosphate Fertilizers. Phosphorus Agric., 65, 1975, sept., 21 až 26; Sample, E. C. - Soper, R. J. - Racz, C. F.: Reactions of Phosphate Fertilizers in soils. The Role of Phosphorus in Agriculture, Chapter 11. Am. Society of Agronomy,

Inc., Crop Sci Soc. of America, Inc., Soil Science Society of America, Inc., Madison Wisconsin 1980), možnostami používať kvapalné NP hnojivá ako základnú zložku pri výrobe stabilných suspenzných hnojív (ACHORN, F. P.: Fert. Solutions, 20, 1976, č. 1, s. 72) a tiež možnosťou využívať ich sequestračné vlastnosti pri aplikácii stopových prvkov (Achor, F. P. - Scott, W. C.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers - Part III - Polyphosphates in Mixtures. Farm Chemicals, 132, 1969, č. 12; Huffman, E. O. - Newman, E. L.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizer - Part IV - Behavior and Outlook.

Farm Chemicals, 133, 1970, č. 2; Mortvedt, J. J. et al.: Micronutrients in Agriculture. Madison, Wisa, USA. Soil Sci. Soc. of America 1972; GÖR-NAGY, S. Káldi, P. - Bésán, J. - Szántó, A.: The Solubility of Micronutrients in Ammonium Polyphosphate Solutions. Hung. J. ind. Chem. Veszprém, 6, 1978, s. 259 až 274).

V súvislosti s vývojom procesov výroby KFA, ktorých základom sú neutralizačno-dehydratačné reakcie medzi H_3PO_4 a amoniakom a v spojitosti s postupným uplatňovaním týchto technológií vo výrobní praxi sa javí ako zvlášť výhodný spôsob prehĺbovania molekulárnej dehydratácie účinkom chemických kondenzačných činidiel.

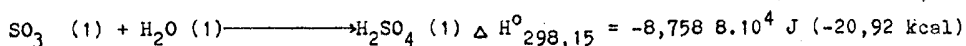
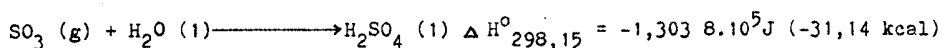
Ďalšie zdokonalenie vo vývoji priamych procesov výroby KFA predstavuje spôsob ich výroby podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že ku tvorbe taveniny obsahujúcej kondenzované fosforečnany amonné dochádza reakciou trihydrogénfosforečnej kyseliny s koncentrácie 32 až 64 % P_2O_5 a teploty 5 až 150 °C, alebo roztoku dihydrogénfosforečnanov amónnych v trihydrogénfosforečnej kyseline s plynným amoniakom.

Neutralizačno-dehydratačná reakcia prebieha za podmienok, pri ktorých stredná hodnota mernej hmotnosti kvapalnej reakčnej zložky obsahujúcej kyselinu trihydrogénfosforečnú je minimálne 1,5-násobne vyššia než je stredná hodnota mernej hmotnosti heterogénnej reakčnej zmesi v reakčnom prostredí, pričom kvapalná fáza obsahujúca trihydrogénfosforečnú kyselinu sa pred jej reakciou s amoniakom podrobí reakcii s oxidmi síry a/alebo neutralizačno-dehydratačná reakcia medzi fosfor obsahujúcou kvapalnou fázou a amoniakom prebieha v prítomnosti oxidov síry a/alebo v prítomnosti produktov ich polymerizačných alebo hydratačných reakcií. Molekulárna dehydratácia takto pripravenej kvapalnej - taveninovej fázy reakčnej zmesi sa môže prípadne ešte ďalej prehĺbiť jej reakciou s močovinou.

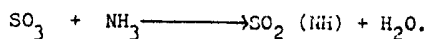
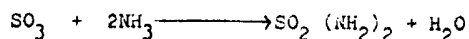
Oxidy síry (najmä oxid sírový vo všetkých skupenstvách a modifikáciách), produkty ich polymerizačných reakcií (napr. cyklické molekuly triméru S_3O_9 zastúpené v kvapalnom stave, lineárne retazce molekúl SO_3 , rôznymi aditívmi stabilizovaný oxid sírový, ktorý nezvyšuje svoj bod tuhnutia komerčne známy ako "SULFAN"), ako aj produkty hydratačných reakcií oxidov síry sa veľmi energicky zlučujú s vodou.

Naviac všetky tieto reakcie sú výrazne exotermické, čím sa pozitívne ovplyvňuje priebeh termickej dehydratácie, napr.:



Vysoká afinita týchto zlúčenín k vode sa prejavuje až zuholnatením organických látok.

Reakciou oxidu sírového s amoniakom v bezvodom stave dochádza v závislosti od reakčných podmienok k tvorbe amidu sulfurylu (sulfamid) a imidu sulfurylu (sulfimid) podľa rovníc:



Za prítomnosti kyseliny sírovej sa imid sulfurylu môže tiež ďalej polymerizovať za tvorby retazovitých polysulfurylimidosírových kyselín, $\text{HO-SO}_2-(\text{NH-SO}_2)_n$ resp. ich amónnych solí. Aby sa pri molekulárnej dehydratacii fosforečnanov amónnych v študovanom systéme vylúčila možnosť priebehu vyššie uvedených, nežiadúcich vedľajších reakcií, je potrebné upraviť reakčné podmienky tak, aby nedochádzalo ku styku oxidu sírového s amoniakom v bezvodom prostredí (sírnu reakčnú zložku pridávať buď do kvapalnej fázy obsahujúcej H_3PO_4 pred jej reakciou s amoniakom, alebo túto pridávať až do neutralizačno-dehydratačného reaktora, v mieste kde je zaručená už i prítomnosť dehydratujúcej sa fosforečnej reakčnej zložky).

Spôsob prípravy kondenzovaných fosforečnanov amónnych neutralizačno-dehydratačnou reakciou H_3PO_4 resp. roztoku dihydrogenfosforečnanov amónnych v H_3PO_4 s plynným amoniakom v prítomnosti oxidov síry, alebo v prítomnosti produktov polymerizačných alebo hydratačných reakcií týchto oxidov má v porovnaní s dnes používanými procesmi prípravy KFA celý rad predností. Možno z nich uviesť aspoň tieto:

- na prípravu KFA možno použiť aj H_3PO_4 s vyšším obsahom vody bez potreby ich predbežného zakonzentrovania, čím sa podstatne znižuje energetická a investičná náročnosť procesu;
- kyseliny fosforečné používané na prípravu KFA nie je nevyhnutné predohrievať na vysoké teploty, čím sa podstatne znižujú nároky na použitie špeciálnych nehrdzavejúcich ocelí pri strojno-technologickom riešení procesu výroby KFA;
- proces umožňuje spracovanie rôznych typov H_3PO_4 (extrakčnej čiernej i zelenej kyseliny, termickej kyseliny);
- podstatne sa znižuje tvorba inkrustov na stenách neutralizačno-dehydratačného reaktora v dôsledku prítomnosti kationických a anionických nečistôt v spracovávanej H_3PO_4 ;
- pri vyššom obsahu síry v produkte neutralizačno-dehydratačnej reakcie sa výrazne menia jeho vlastnosti (stráca sa amorfny charakter taveniny) a tento je vhodný pre spracovanie do formy kvalitného granulátu;
- reakčný produkt sa obohacuje o ďalšiu veľmi významnú sekundárnu rastlinnú živinu - o síru.

Ďalej uvedené príklady objasňujú, avšak neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

Počas tohto kontinuálne vedeného štvrtprevádzkového pokusu sme overovali spôsob prípravy kondenzovaných fosforečnanov amónnych podľa vynálezu v súvislosti s prípravou koncentrovaného NPS - kvapalného hnojiva suspenzného typu.

Pracovali sme s extrakčnou H_3PO_4 tzv. zeleného typu, pripravenou z kalcinovaných fosforitov, ktorá podľa výsledku fotometrického stanovenia obsahovala 47,8 hmot. % celkového P_2O_5 . V zostave kontinuálne pracujúcej modelovej aparatury sme používali vertikálny prietochový filmový neutralizačno-dehydratačný reaktor v zmysle PV 1016-82 so súprudným tokom kvapalnej a plynnej fázy reakčnej zmesi smerom zhora nadol.

Celková výška reaktorového telesa bola 1 000 mm a jeho vnútorný priemer bol 120 mm. Na perforovanom nosnom dne reaktora bola uložená organizovaná výplň pozostávajúca z 9 radov prstencových krúžkov priemeru 50 mm, na túto vrstvu nadväzovala vrstva organizovanej výplne tvorená 12-timi radmi prstencových krúžkov priemeru 30 mm, pričom výplň reaktora z jej hornej strany uzatvárala pomerne úzka vrstva voľne nasýpaných prstencov rôzneho priemeru tvoriacich tzv. rozdeľovaciu vrstvu náplne reaktora. Teleso reaktora, ako aj jeho výplň bola zhotovená z impregnovaného grafitu. Prívod kvapalnej reakčnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú, ako aj prívod plynnej amoniaku ústili nad vrstvu výplne.

Spracovávanú extrakčnú kyselinu fosforečnú sme dávkovali peristaltickým - hadicovým dávkovacím čerpadlom zo zásobníka kyseliny umiestneného na mostkovej váhe, cez rúrový výmenník ohrievaný nízkotlakovou vodnou parou do reaktora.

Tesne pred vstupom kyseliny do reaktora sa cez jej stĺpec vo zvislo umiestnejen rúre zahltenej kyselinou prebublával plyný oxid sýrový, ktorý sme získavali z cca 30 %-ného olea. Reakcia dávkovanej trihydrogénfosforečnej kyseliny s oxidom sýrovým bola prudká, sprevádzaná syčaním a tvorbou jemnej hmly.

Priemerne sa hodinove dávkovalo 52,4 kg extrakčnej H_3PO_4 (47,8 % P_2O_5), 10,5 kg plynnej SO_3 a 13,6 kg plynnej amoniaku. Spenená reakčná zmes teploty 250 °C pretekala perforovaným nosným dnom telesa reaktora do rozpúšťacieho reaktora do ktorého sa kontinuálne dávkovala cca 15 %-ná suspenzia natrifikovaného bentonitu, pripravovaná nepretržitým spôsobom podľa Čs. AO č. (PV č. 2800-81), v množstve cca 7,0 kg.h⁻¹. Teplota reakčnej zmesi v rozpúšťacom reaktore sa udržiavala jej cirkuláciou cez chladič pri 65 až 75 °C. Úplné viazanie dávkovaných plyných reakčných zložiek v produkte sa zabezpečovalo vyplieraním plynnej fázy kvapalnej zmesi pomocou slabo kyslej reakčnej vo výplňovej absorbčnej kolone.

Reakčný produkt - suspenzné NPS hnojivo, charakterizované zložením 13,4 - 30 - 0 - 5S kontinuálne odtekalo z rozpúšťacieho reaktora cez kvapalinový uzáver a zhromažďoval sa v prevádzkovom zásobníku produktu. Produkt sa vyznačoval veľmi priaznivými manipulačnými vlastnosťami, dobrou skladovateľnosťou, mal slabo kyslú reakciu (pH neriedenej suspenzie 6,5) a pri teplote 25 °C obsahoval v 1 m³ 187 kg dusíka; 418,5 kg P_2O_5 a 70 kg síry v plne rastlinami asimilovateľnej forme. Viac než 55 % z celkove v suspenzii prítomného fosforu sa nachádzalo v polykondenzovanej forme. Chromatografickou analýzou na celulózevej tenkej vrstve sa zistilo, že maximálny stupen fosforu v reakčnom produkte odpovedal štvorfosforečnanu (n = 4).

Aj keď obsah tuhej fázy nebol v pripravovanom suspenznom hnojive priamo stanovovaný, možno predpokladať, že podiel tuhých suspendovaných častíc v hnojive nebol väčší než 18 hmot. %. Hnojivo i po niekoľko týždennom skladovaní vykazovalo úplnú stabilitu suspenzie a vzorka produktu sa úplne resuspendovala už na jedno pozvoľné otočenie sedimentačného valca. Dynamická viskozita suspenzného hnojiva pri teplote 20 °C bola 0,215 Pa.s.

P r í k l a d 2

V rámci niekoľkohodinového kontinuálne vedeného pokusu na modelovej aparatúre sa pracovalo s vertikálne situovaným neutralizačno-dehydratačným reaktorom pracujúcim s vrstvou kvapalnej fázy prebublávanej plynom, v zmysle Čs. AO č. 210 335, charakterizovanom týmito geometrickými parametrami:

- celková dĺžka telesa reaktora	1 000 mm
- vnútorný priemer telesa reaktora	125 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), $F_1/F_2 = 1$	
- vzdialenosť prívodu H_3PO_4 od dna	50 mm
- vzdialenosť prepadu reakčnej zmesi od horného uzáveru-veka reaktorového telesa	100 mm
- výška prepážky (prstencového tvaru) oddelujúcej ústie prírodných rúr plyných reakčných zložiek od vtoku kyseliny fosforečnej	200 mm
- vzdialenosť ústia súsovo vedenej rúry na prívod oxidu sírového od dna reaktorového telesa	35 mm
- vzdialenosť ústia súsovo vedenej rúry na prívod plyného amoniaku od dna reaktorového telesa	160 mm.

Teleso reaktora, ako aj rúry na prívod plyných reakčných zložiek, deliaca prstencová prepážka, prívod H_3PO_4 a odvod reakčnej zmesi boli zhotovené z impregnovaného grafitu. Ostatné časti používaného technologického zariadenia boli zhodné so stavom uvedeným v príklade č. 1.

Do neutralizačno-dehydratačného reaktora pracujúceho s vrstvou kvapalnej fázy prebublávanej plynom vyššie špecifikovanej konštrukcie sme priemerne minútovo kontinuálne dávkovali:

- 1 071,0 g čiernej extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny obsahujúcej 53,8 hmot. % celkového P_2O_5 ,
- 180,5 g plyného oxidu sírového a
- 286,8 g plyného amoniaku.

Teplota dávkovanej extrakčnej H_3PO_4 na vstupe do neutralizačno-dehydratačného reaktora kolísala v priebehu pokusu v intervale 43 až 65 °C. Plyné reakčné zložky vstupovali do reaktora pri teplote blízkej teplote miestnosti. Reakčná zmes opúšťala neutralizačno-dehydratačný reaktor pri teplote 244 až 252 °C. Do rozpúšťacieho reaktora sme minútovo priemerne dávkovali 521,9 cm³ vody.

Za uvedených podmienok sme v priemere hodinove získali cca 90 litrov resp. 123,6 kg roztokového kvapalného NPS hnojiva charakterizovaného zložením 11,4 - 28,0 - 0 - 3,5 S, ktorého hodnota pH (neriedený produkt) bola 6,3 až 6,7 a merná hmotnosť pri teplote 20 °C kolísala v rozmedzí 1 362 až 1 369 kg.m⁻³. Kvapalné hnojivo obsahovalo viac než 60 % fosforu viazaného vo forme lineárne kondenzovaných fosforečnanov.

Vzorka kvapalného NPS hnojiva si zachovala dobrú tekutosť a vyhovujúce reologické vlastnosti i po mesačnom skladovaní v mrazničke pri priemernej teplote skladovania - 17 °C.

P r í k l a d 3

V rámci tohto pokusu sa pracovalo s modifikovaným neutralizačno-dehydratačným reaktorom pracujúcim s vrstvou kvapalnej fázy prebublávanej plynom, s tokom kvapalnej fázy reakčnej zmesi po vonkajšej časti telesa reaktora v spojitnej zhora nadol klesajúcej skrutkoviči (Čc. A0 č. 205 849 resp. 216 856).

Popri súosovo umiestnených rúrach slúžiacich na prívod $\text{NH}_3(\text{g})$ a $\text{SO}_3(\text{g})$ (obdobne ako v pokuse popísanom v príklade č. 2) ústila 120 mm pod spodný okraj prepadu reakčnej zmesi zvislo vedená prívodová rúra roztavenej močoviny. Pomocou nej sa do horúcej reakčnej zmesi zubovým dávkovacím čerpadlom ponoreným pod hladinu roztavenej močoviny v jej taviacom zásobníku dávkovala močovina, ktorá v študovanom systéme plnila funkciu kondenzačného činidla.

Počas niekoľkohodinového štvrtprevádzkového pokusu sme priemerne minútovo dávkovali:

- 1 100 g čiastočne zahustenej extrakčnej H_3PO_4 obsahujúcej cca 38 % celk. P_2O_5 ,
- 174 g plynného oxidu sýrového,
- 198,2 g plynného amoniaku a
- 70,0 g roztavenej močoviny.

Za uvedených podmienok sme hodinove priemerne získali 89,6 kg kvapalného NPS-hnojiva charakterizovaného zložením: 11,6 - 28 - 0 - 4,7 S.

Kvapalné hnojivo obsahovalo 26 % fosforu viazaného v kondenzovanej forme, pričom 5,7 % z celkového obsahu dusíka bolo viazané v amidickej forme.

Vzorka kvapalného NPS hnojiva si zachovala dobrú tekutosť a vyhovujúce reologické vlastnosti i po mesačnom skladovaní v mrazničke pri priemernej teplote skladovania - 17 °C.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy kondenzovaných fosforečnanov amónnych reakciou trihydrogéngosforečnej kyseliny koncentrácie 32 až 64 % P_2O_5 a teploty 5 až 150 °C, alebo roztoku dihydrogénfosforečnanov amónnych v trihydrogéngosforečnej kyseline s plynným amoniakom, pričom neutralizačno-dehydratačná reakcia prebieha za podmienok, pri ktorých stredná hodnota mernej hmotnosti kvapalnej reakčnej zložky obsahujúcej kyselinu trihydrogéngosforečnú je minimálne 1,5 - násobne vyššia než je stredná hodnota mernej hmotnosti heterogénnej reakčnej zmesi v reakčnom prostredí vyznačený tým, že kvapalná fáza obsahujúca trihydrogéngosforečnú kyselinu sa pred jej reakciou s amoniakom podrobí reakcii s oxidmi síry a/alebo neutralizačno-dehydratačná reakcia medzi fosfor obsahujúcou kvapalnou fázou a amoniakom prebieha v prítomnosti oxidov síry a/alebo v prítomnosti produktov ich polymerizačných alebo hydratačných reakcií, pričom molekulárne dehydratácia takto pripravenej kvapalnej - taveninovej fázy reakčnej zmesi a prípadne ešte prehĺbi jej reakciou s močovinou.