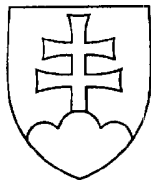


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285 297

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. (2006):

C01C 1/00

C05C 1/00

- (21) Číslo prihlášky: **968-2002**
(22) Dátum podania prihlášky: **4. 1. 2001**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **5. 10. 2006**
Vestník ÚPV SR č.: **10/2006**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **20000013**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **4. 1. 2000**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **FI**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **4. 3. 2003**
Vestník ÚPV SR č.: **3/2003**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **18. 9. 2006**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/FI01/00011**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO01/49608**

- (73) Majiteľ: **Kemira GrowHow Oyj, Helsinki, FI;**
(72) Pôvodca: **Hero Heikki, Espoo, FI;**
Poukari Juhani, Masala, FI;
(74) Zástupca: **ROTT, RŮŽIČKA & GUTTMANN, Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob stabilizácie dusičnanu amónneho**

- (57) Anotácia:
Zosietený kremičitan kovu v množstve 1 až 3 % hmotn. z produkovaného dusičnanu amónneho sa rozpustí v tekutine pozostávajúcej hlavne z kyseliny dusičnej, vzniknutý roztok sa nechá reagovať s čpavkom, čím sa vytvorí suspenzia dusičnanu amónneho a roztok sa neutralizuje. Vzniknutá suspenzia dusičnanu amónneho sa vysuší a granuluje.

SK 285297 B6

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka výroby tepelne a mechanicky stabilného dusičnanu amónneho s použitím ako stabilizačného prostriedku zosieťovaného kremičitanu zo skupiny sľudových minerálov. Okrem toho sa tento vynález týka stabilného dusičnanu amónneho vyrábaného týmto spôsobom.

Doterajší stav techniky

Dusičnan amónny sa typicky vyrába neutralizáciou kyseliny dusičnej čpavkom. Takto vyrobený produkt sa hlavne používa buď priamo sám osebe, alebo ako mechanicky primiešaná zložka zmesi pri výrobe kvalitných dusíkatých hnojív alebo zmesových hnojív. Od komerčne dôležitého čistého dusičnanu amónneho sa očakáva, že obsah dusíka bude vyšší než 33,5 % (teoretické maximum je 35 %), pričom môže typicky obsahovať asi 4 % nečistôt, ako sú stabilizačné látky, a nejakú vodu. Dusičnan amónny je tiež účinným oxidačným činidlom používaným v priemysle výbušnín.

Typickou vlastnosťou dusičnanu amónneho sú objemové zmeny tohto materiálu v dôsledku zmien kryštalickej formy pri teplotných zmenách. Najväčšie problémy sú s nevratným napučiavaním, ku ktorému dochádza pri typických aplikáciách tejto zlúčeniny pri teplote okolo 32 °C a ktoré je 3,6 % pri jednom teplotnom cykle, napríklad 25 °C → 50 °C. Tento problém sa zväčšuje, keď sa teplotný cyklus v uvedenom teplotnom rozmedzí prekračujeme túto teplotu konverzie niekoľkokrát opakuje. Granuly dusičnanu amónneho sa potom začínajú rozpadáť na malé častice a postupne sa menia na prachové častice. V priemyselnom meradle sa potom kvalita tohto materiálu zhoršuje pri doprave a dlhodobom skladovaní, pričom navyše v dôsledku hydroskopicity dochádza ku spekaniu. Okrem toho sa pracovisko musí opakovanne zbavovať prachu, čo môže viesť k odstávke závodu.

Pri použití ako hnojivo je toto napučiavanie sprevádzané rozpadom a dezintegráciou granúl hnojiva, v dôsledku ktorého dochádza k trhaniu vriec a vystaveniu zlúčeniny vonkajšej vlhkosti.

Už dlho sa vedú pokusy s cieľom zlepšiť vlastnosti granúl dusičnanu amónneho pridaním do tohto materiálu rôznych prísad. Tieto stabilizátory sa môžu pridať do reakcie v pevnej fáze alebo do taveniny dusičnanu amónneho, pričom sa touto cestou úspešne zmenili napríklad mechanické vlastnosti alebo odolnosť proti vlhkosti. Používané stabilizátory sú napríklad CaSO_4 , H_3PO_3 + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, polyfosfát amónny a polyfosfát draselný, silikagél, oxidy kovov, kaolín, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, dusičnan draselný, fluorid draselný, soli dinitramidu kovov, oxid zinočnatý, oxid horečnatý, oxidy niklu, soli rôznych kovov ako je Li, Ca, Ba a Al, močovina, etyléndiamín-dinitrát, dietyléndiamín-trinitrát, guanídium-nitrát a melamín. Ako zlúčeniny, ktoré slúžia ako kryštalizačné centrá, sa používajú hliny, mastenec, kremičitany a prírodné kremičité materiály. Žiadna z týchto možností sa však neprejavila ako vo všetkých ohľadoch plne vyhovujúce riešenie stabilizácie dusičnanu amónneho. Problémy boli spôsobené napríklad zlou odolnosťou proti vlhkosti $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, nedostatočnou mechanickou pevnosťou granúl (mastenec), nebezpečnou povahou výrobného procesu (KF), poklesom prechodovej teploty, veľkým množstvom nevyhnutných prísad a ekonomickými faktormi, ako je konkurencia schopná cena pri veľkom výrobnom meradle.

Podľa patentu GB 1 189 448 sa stabilita dusičnanu amónneho zlepšila primiešaním do taveniny nitrátu amónneho 0,1 - 10 % jemne rozomletého hlinitého materiálu, kaolínu, atapulgitu, mastenca, montmorilonitu alebo ich zmesi a granuláciou takto získanej zmesi. Okrem ílovitých materiálov je možné tiež pridať zlúčeniny vytvárajúce hydráty, ako je oxid hlinitý, síran hlinitý, oxid horečnatý, uhličitan horečnatý alebo dusičnan horečnatý. Problémy vznikajú v dôsledku prašnosti týchto ílovitých materiálov spôsobenej extrémne malou veľkosťou ich častíc (<75 μm) a napríklad vysokou cenou atapulgitu.

Najbežnejšími sľudovými materiálmi, s ktorými sa v prírode stretávame, sú muskovit $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, flogopit $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$ a biotit $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$. Ich vnútorná klasifikácia sa zakladá na množstve železa, hliníka a horčíka v ich štruktúre. Flogopit a biotit vytvárajú spojité rady, v ktorom je minerál flogopit, keď pomer $\text{Mg}/\text{Fe} > 2$, a je biotit, keď $\text{Mg}/\text{Fe} < 2$. Sľudové materiály sa v prírode nachádzajú ako lupienkové a sľudy so štiepnosťou v listoch. Najväčším odbytiskom tejto sľudy je elektrotechnický priemysel, čo je spôsobené jej dobrými izolačnými vlastnosťami, odolnosťou a ohybnosťou. Sľudové materiály sú chemicky inertné. Lupienková sľuda sa používa na výrobu sľudového papiera a ako plnivo, napríklad do plastov, cementu, farbív a kaučuku. Prírodný flogopit sa môže použiť dokonca ako prísada na zlepšenie pôdy, zvlášť ako zdroj pomaly sa rozpúšťajúceho draslíka. Flogopit získavaný ako vedľajší produkt pri úprave apatitu môže ako nečistotu obsahovať napríklad kalcit alebo dolomit.

Vlastnosti flogopitu pri použití ako hnojivo sa študujú v dizertácii Liise Mäkelä (Technologická Univerzita Helsinky, 1998: Properties of phlogopite as raw material for a fertilizer). V experimentálnej časti bolo zistené, že účinkom kyseliny sa flogopit mení na minerál typu vermikulitu s extrémne dobrou schopnosťou viazať vodu. Flogopit upravený kyselinou môže viazať vodu v množstve 2/3 svojej vlastnej hmotnosti, čo vysvetľuje jeho dobrú odolnosť proti vlhkosti pozorovanú pri hnojivách obsahujúcich flogopit.

V patente FI 100 102 (Kemira) sa opisuje, ako je možné zlepšiť vlastnosti, pevnosť a stabilitu granúl hnojiva použitím flogopitu ako suroviny. Tento spôsob umožňuje, aby sa zle rozpustný draslík a horčík flogopitu premenil na rozpustnú formu s cieľom použiť ju vo funkcii hnojiva. Vyrobené granuly hnojiva odolávajú doprave, skladovaniu aj teplotným zmenám bez rozkladu, spekania alebo prechodu do práškovej konzistencie. Vo formulácii podľa tohto spôsobu bolo potrebné množstvo flogopitu veľké, 100 až 300 kg flogopitu na tonu hnojiva.

Podstata vynálezu

Prekvapivo sa zistilo, že je možné pripraviť tepelne a mechanicky stabilný dusičnan amónny tak, že sa malé množstvo zosieťovaného kremičitanu, ako je flogopit, pridá do výrobného procesu dusičnanu amónneho. Tým sa podstatne zmenšilo problematické napučiavanie dusičnanu amónneho a zlepšili sa fyzikálne vlastnosti výrobku.

Cieľom tohto vynálezu je pripraviť dostatočne tepelne a mechanicky odolný dusičnan amónny.

Podľa tohto vynálezu sa v prvej etape rozpustí menšie množstvo, napríklad 10 až 30 kg zosieťovaného kremičitanu, výhodne biotitu, flogopitu alebo ich zmesi, v 760 až 770 kg koncentrovanej 100 % kyseliny dusičnej, čo je v zásade čistá kyselina dusičná, alebo môže obsahovať malé množstvo iných zlúčenín, výhodne napríklad 10 až 15 kg koncentrovanej kyseliny sírovej. Pritom sa väčšia časť mi-

nerálov exotermicky rozpustí. Teplota reakčnej zmesi sa udržiava v rozmedzí 40 až 70 °C, výhodne v rozmedzí 50 až 70 °C. Ak sa teplota nechá vystúpiť príliš vysoko, vznikajú jedovaté plyny NO_x. Okrem toho rozpustnosť zlúčenín kovov obsiahnutých v zosieťovanom kremičitanu je selektívne úmerná teplote; pri vyšších teplotách začne nežiaduce rozpúšťanie zlúčenín železa a hliníka.

V druhej etape takto vyrobená reakčná zmes obsahujúca menšie množstvo nerozpustného reziduálneho materiálu reaguje s plynným čpavkom až do takmer neutrálnej reakcie. Keď hodnota pH zostane príliš nízka, vyrobený dusičnan amónny sa začne rozkladať a na druhej strane pri príliš vysokom pH vzrastie emisia plynného čpavku. Je výhodné, keď sa pH upraví na 5,0 až 7,0. Potrebné množstvo čpavku je 200 až 205 kg/t. Reakcia s čpavkom sa môže vykonávať buď pri atmosférickom tlaku, alebo za zvýšeného tlaku. Pri tejto reakcii stúpe teplota zmesi na teploty v rozmedzí 110 až 170 °C, výhodne 110 až 150 °C. Keď teplota stúpe príliš vysoko, dusičnan amónny sa začne rozkladať. Tým vzniká suspenzia.

V tretej etape sa takto získaná suspenzia granuluje pomocou napríklad bubna, vrtuľového rozplavovadla, sprchovej technológie alebo fluidizovaného lôžka. Potom sa získaný produkt suší tradičným zariadením na výrobu hnojiva, napríklad v bubnovej sušiarňi. Vyrobené granuly sa ochladia a potiahnu napríklad olejom alebo práškom, ako je mastenec.

Dusičnan amónny vyrobený podľa vynálezu je dostatočne čistý na použitie napríklad ako hnojivo, pričom jeho obsah dusíka je v rozmedzí 32 až 34,5 %, výhodne 33 až 34 %. Typickými nečistotami pri aplikácii napríklad flogopitu sú menšie množstvá rozpustného draslíka a horčíka, ktoré sa tiež môžu uplatniť ako hnojivo, a voda.

Prídavok kyseliny sírovej viaže horčík a prípadne vápnik zo zosieťovaného kremičitanu, ako je flogopit, vo forme siranových solí. Bez prídavku kyseliny sírovej by tieto kovy existovali ako ich dusičnanové soli, čím by prispievali k hygroskopickému vyrobenému produktu.

Zosieťovaný kremičitan v tomto spôsobe použitý nemusí nutne byť úplne čistý. Napríklad flogopit získaný ako vedľajší produkt pri upravovacích procesoch môže obsahovať ďalšie minerály, ako 20 % kalcitu a 10 % dolomitu.

Vlastnosti vyjadrujúce tepelnú a mechanickú stabilitu dusičnanu amónneho podľa vynálezu sa môžu testovať pomocou typických meracích metód. Z nich najdôležitejšie sú tieto:

Napučiavanie, ktoré odráža objemové zmeny, ktorými dusičnan amónny prechádza v dôsledku zmien v kryštalickej konfigurácii pri 32 °C, a je spôsobené opakovanými vzrastami a poklesmi teploty. Dusičnan amónny vyrobený spôsobmi podľa vynálezu sa vyznačuje veľmi obmedzeným napučiavaním, typicky v rozmedzí len 0 - 2 %.

Adsorpcia oleja, odrážajúca tendenciu granúl dusičnanu amónneho absorbovať olej, čo charakterizuje potenciálne explozívne vlastnosti tohto materiálu. Dusičnan amónny vyrobený týmto spôsobom podľa vynálezu sa vyznačuje tým, že adsorpcia oleja je veľmi nízka, typicky len asi 4 %.

Spekanie, ktoré znamená súdržnosť granúl dusičnanu amónneho, pričom výrobok stratí tekutosť. Dusičnan amónny vyrobený spôsobom podľa vynálezu sa vyznačuje nízkym spekaním pod 1 %, pokiaľ sa pridá dostatok zosieťovaného kremičitanu (20 kg/t) a produkt sa vybaví povlakom.

Pevnosť granúl, odrážajúca schopnosť granúl zniesť statickú záťaž, napríklad pri skladovaní alebo doprave. Dusičnan amónny vyrobený spôsobom podľa vynálezu sa vyznačuje tým, že pevnosť granúl je vysoká, vyššia než 30 N,

pokiaľ množstvo pridaného zosieťovaného kremičitanu je 15 kg na tonu alebo viac.

Okrem toho je možné predvídať správanie granúl v rôznych podmienkach, keď poznáme napríklad relatívnu kritickú vlhkosť, absorpciu vlhkosti, porozitu amernú hmotnosť materiálu. Prídavok zosieťovaného kremičitanu znižuje pórovitosť dusičnanu amónneho, pričom súčasne zvyšuje jeho mernú hmotnosť. Štruktúra sa takto stáva kompaktnejšia.

Pridanie zosieťovaného kremičitanu spôsobom opísaným vo vynáleze do výrobného procesu dusičnanu amónneho je technicky veľmi jednoduché. Okrem toho je zosieťovaný kremičitan, ako flogopit, veľmi výhodný z hľadiska materiálových nákladov v porovnaní s inými materiálmi používanými ako stabilizátory.

Vynález je v ďalšom ilustrovaný pomocou porovnávacích príkladov a príkladov účinnosti bez toho, aby sa tým obmedzoval rozsah vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Dusičnan amónny sa vyrobil reakciou čpavku so 762 kg 100 % kyseliny dusičnej pri 110 °C do dosiahnutia pH asi 6,5. Potom sa pridalo do roztoku 30 kg dolomitu. Vyrobená suspenzia sa granulovala a vyrobené granuly sa sušili a ochladili.

Príklad 2

Dusičnan amónny stabilizovaný flogopitom sa vyrobil polhodinovým rozpustením 10 kg flogopitu získaného úpravnými procesmi odpadu z apatitovej bane Siilinjärvi v 762 kg 100 % kyseliny dusičnej pri teplote 50 °C. Roztok reagoval so čpavkom pri 110 °C do dosiahnutia pH asi 6,5. Potom sa do roztoku pridalo 20 kg dolomitu. Vyrobená suspenzia sa granulovala a vyrobené granuly sa sušili a ochladili.

Príklad 3

Dusičnan amónny stabilizovaný flogopitom sa vyrobil podľa opisu v príklade 2, ale pridaná dávka flogopitu bola 20 kg a dolomitu 10 kg.

Príklad 4

Dusičnan amónny stabilizovaný flogopitom sa vyrobil podľa opisu v príklade 2, ale pridaná dávka flogopitu bola 30 kg a prídavok dolomitu sa vynechal.

Príklad 5

Dusičnan amónny stabilizovaný flogopitom sa vyrobil polhodinovým rozpustením 20 kg flogopitu v 762 kg 100 % kyseliny dusičnej a v 10 kg koncentrovanej kyseliny sírovej pri teplote 50 °C. Roztok reagoval so čpavkom pri teplote 110 °C do dosiahnutia pH asi 6,5. Vyrobená suspenzia sa sušila, granulovala a ochladila a nakoniec potiahla olejom NESTE v množstve 1,5 kg na tonu a mastencom v množstve 2 kg na tonu.

Príklad 6

Na základe štruktúrnej analýzy röntgenovou difrakciou granúl dusičnanu amónneho vyrobených podľa príkladov 1 až 5, ich titrácia podľa Karia Fischera a obsahu dusíka v NH₄ a NO stanoveného autoanalýzátorom je možné pozorovať, že obsah všetkého dusíka v granulách bol v rozmedzí 32,8 až 33,6 % a obsah vody 0,74 až 1,5 %. Množstvo vody vzrástlo z 0,74 → 1,2 a → 1,5 %, keď podiel flogo-

pitu vo výrobnom procese vzrástol z 10 → 20 a → 30 kg na tonu, čo je dobrý dôkaz toho, že prídavkom flogopitu sa docíli lepšia rezistencia k vode. Vo všetkých prípadoch boli vytvorené zlúčeniny z väčšej časti (IV) fázy, ale obsahovali menšinové podiely pod 4 % fázy (III). Ako nečistoty boli zistené malé množstvá kalcitu a dolomitu.

Príklad 7

Spekavosť granúl dusičnanu amónneho vyrobených v príkladoch 1 až 5 sa skúšala udržiavaním mikrovrecúšok s obsahom 100 ml počas 24 hod. v pretlakovom zariadení pri tlaku 210 kPa (2,1 baru), načo boli testované pádom zo skúšobnej veže s výškou 480 mm na tvrdý podklad. Potom sa obsah všetkých vrecúšok preosial na site s veľkosťou oka 7,1 mm a zväžili sa agregované zhluky, ktoré zostali na site. Spekavosť sa stanovila ako percentuálny podiel vzorky, ktorá zostala na site, z celkovej hmotnosti. Vlhkosť sa stanovila zahrievaním vzorky dusičnanu amónneho v zahrievanej peci pri 105 °C počas 4 hodín a po vysušení zmenou zmeny hmotnosti.

Tabuľka 1

	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4	Pr. 5
Spekavosť (%)	23	39	30	7,2	0,3
Vlhkosť určená v peci (%)	0,7	0,5	1,2	1,4	1,0

Z údajov v tabuľke 1 je zrejmy priaznivý účinok prídavku flogopitu na zníženie spekavosti. Spekanie významne poklesne, keď sa pridá dostatok flogopitu (30 kg/t ako v príklade 4), aj keď sa mnoho vlhkosti viaže v jeho štruktúre. Prídavok kyseliny sírovej znižuje absorpciu vlhkosti a spoločne s povlakom znižuje spekanie ešte viac, takže k spekaniu dochádza v produkte podľa príkladu 5 nárastne málo, len z 0,3 %.

Príklad 8

Napučiavanie granúl dusičnanu amónneho, vyrobeného podľa príkladov 1 až 5, sa meralo skladovaním granúl jednak pri 25 °C, jednak pri 50 °C. Objemová zmena granúl nasýpaných do kalibrovannej nádoby sa stanovila 5 cyklami teplotných zmien v uvedených rozmedziach: 2 hod./50 °C/25 % RH (RH = relatívna vlhkosť) a 2 hod./25 °C/50 % RH. Napučovanie sa uvádza ako percentuálna objemová zmena v porovnaní s východiskovou situáciou.

Podľa údajov uvedených v tabuľke 2 aj malé prídanie flogopitu (10 kg/t ako v príklade 2) do procesu výroby dusičnanu amónneho podstatne znižuje napučovanie a keď je prídavok dostatočne veľký (20 až 30 kg/t), k napučovaniu prakticky nedochádza. Účinok flogopitu na prevenciu napučovania je zrejmy aj v prípade, keď sa do výrobného procesu pridajú malé množstvá (10 % hmotn.) kyseliny sírovej.

Tabuľka 2

	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4	Pr. 5
Napučiavanie (%)	8	4	0	0	2

Príklad 9

Absorpcia oleja granulami dusičnanu amónneho, vyrobenými podľa príkladov 1 až 5, sa testovala ponorením vzoriek granúl do vykurovacieho oleja pre domácnosti (Neste Oy, viskozita 5 mPa.s, 40 °C; hustota 0,85 g/ml, 20 °C). Granuly sa ponechali v oleji hodinu, potom sa z povrchu granúl odstránil nadbytočný olej a granuly sa zväžili. Absorpcia oleja v percentách sa vypočítala z hmotnostnej

zmeny vzorkových granúl v pomere k pôvodnej hmotnosti vzorky.

Pórovitosť sa stanovila umiestnením vzorky granúl za vákua v kyvete, potom sa kyveta naplnila ortuťou, ktorá sa vtlačila tlakom 100 Kpa (jedného baru) do pórov vzorky. Hladina ortuti v kyvete sa v dôsledku vniknutia ortuti do pórov vzorky znížila. Objem pórov vzorky je možné stanoviť zmeraním kapacitancie ochrannej trubice kyvety.

Objemová hmotnosť sa stanovila zväžením hmotnosti vzorky, ktorá voľne vytekla z pripojenej nálevky umiestnenej vo výške 440 mm odo dna kadičky do jednolitrovej kadičky.

Podľa údajov v tabuľke 3 vzrastá hmotnosť granúl so vzrastom flogopitu pridaného do výrobného procesu a súčasne klesá pórovitosť týchto granúl. Je to zrejme z tendencie granúl adsorbovať olej, ktorá s prídavkom flogopitu do výrobného procesu výrazne klesá.

Tabuľka 3

	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4	Pr. 5
Pórovitosť (%)	0,177	0,108	0,094	0,111	0,102
Objemová hmotnosť (kg/l)	0,71	0,73	0,81	0,81	0,82
Adsorpcia oleja (%)	18	15	4,4	3,9	3,9

Príklad 10

Pevnosť granúl dusičnanu amónneho, vyrobených podľa príkladov 1 až 5, sa stanovila rozbitím 30 granúl tlakom v príslušnom tlakovom prístroji vybavenom dynamometrom a vypočítaním priemernej hodnoty.

Z údajov v tabuľke 4 vyplýva, že malý prídavok flogopitu zlepšuje pevnosť granúl. Keď sa granuly vyrábajú s prídanim do výrobného procesu tak flogopitu, ako kyseliny sírovej, ako je to v príklade 5, zlepši sa pevnosť granúl výrazne.

Tabuľka 4

	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4	Pr. 5
Pevnosť granúl (N)	16	17	30	31	41

Príklad 11

Účinok vlhkosti na kvalitu granúl dusičnanu amónneho, vyrobeného podľa príkladov 1 až 5, sa zisťoval meraním kritickej relatívnej vlhkosti (CRH) granúl pri 20 °C a zmien hmotnosti spôsobených absorpciou vlhkosti, keď sa granuly vzorky udržiavali 2 alebo 4, alebo 6 hodín pri 22 °C v relatívnej vlhkosti (RH) 80 %.

Tabuľka 5

	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4	Pr. 5
CRH(%)	35	30	16	12	22
Absorpcia vlhkosti (%):					
2 hod.	1,9	2,4	3,0	3,1	1,6
4 hod.	3,8	4,3	5,2	5,4	3,5
6 hod.	5,6	6,0	7,2	7,5	5,0

Z tabuľky 5 je zrejme, že pokiaľ sa flogopit pridá do výrobného procesu samotný, má tendenciu oslabovať odolnosť výrobku proti vlhkosti, ale keď sa ako pomocná prísada pridá malé množstvo kyseliny sírovej, môže sa zmenšiť podiel interferujúcich hygroskopických solí Mg a Ca, pričom sa zlepši odolnosť proti vlhkosti.

Príklad 12

V granulách dusičnanu amónneho, vyrobených podľa príkladov 1 až 5, sa stanovili obsahy dusičnanu horečnatého a vápenatého a výsledky ukazuje tabuľka 6. Zistilo sa,

že pridanie kyseliny sírovej znižovalo množstvo reziduálneho hygroskopického $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Tabuľka 6

	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4	Pr. 5
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (%)	0,03	0,56	1,4	2,4	0,69
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (%)	0,53	0,97	0,56	0,03	0,03

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby tepelne a mechanicky stabilného granulovaného dusičnanu amónneho, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že

a) zosietený kremičitan kovu v množstve 1 až 3 % hmotn. z produktového dusičnanu amónneho sa rozpustí v tekutine pozostávajúcej hlavne z kyseliny dusičnej,

b) roztok pozostávajúci hlavne z kyseliny dusičnej a zosieteného kremičitanu kovu sa nechá reagovať so čpavkom s cieľom vytvoriť suspenziu dusičnanu amónneho a roztok neutralizovať,

c) suspenzia dusičnanu amónneho sa vysuší a granuluje.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zosietený kremičitan kovu je výhodne biotit alebo flogopit, alebo ich zmes a najvýhodnejšie flogopit.

3. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že flogopit alebo biotit je buď čistý, alebo obsahuje ako nečistotu odpad z procesov úpravy, ktorým môže byť kalcit a/alebo dolomit.

4. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zosietený kremičitan kovu sa rozpustí v čistej kyseline dusičnej, alebo výhodne v kyseline dusičnej, do ktorej sa pridá 1 až 2 % hmotn. koncentrovanej kyseliny sírovej.

5. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zosietený kremičitan kovu sa rozpustí pri teplote 40 až 70 °C, výhodne pri 50 až 70 °C.

6. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že reakcia so čpavkom sa vykonáva pri teplote 110 až 170 °C, výhodne pri 110 až 150 °C.

7. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 6, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že pri reakcii so čpavkom sa pH upraví na hodnotu 5,0 až 7,0.

8. Tepelne a mechanicky stabilný dusičnan amónny, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa vyrába spôsobom podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 7.

9. Tepelne a mechanicky stabilný dusičnan amónny podľa nároku 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že jeho celkový obsah dusíka je v rozmedzí 32 až 34,5 % hmotn., výhodne 33 až 34 % hmotn.

Koniec dokumentu