PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.04.2009**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **16.04.2008**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **20081853**

(33) Země priority: **NO**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.08.2010**

(Věstník č. 32/2010)

(21) Číslo dokumentu:

2009-222

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C01D 9/16	(2006.01)
B01D 21/00	(2006.01)
C01F 11/36	(2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Yara International ASA, N-0202 Oslo, NO

(72) Původce:

Obrestad Torstein, N-3830 Ulefoss, NO
Mutsaers Peter, N-3157 Baräker, NO
Wallestad Ingar, N-3912 Porsgrunn, NO

(74) Zástupce:

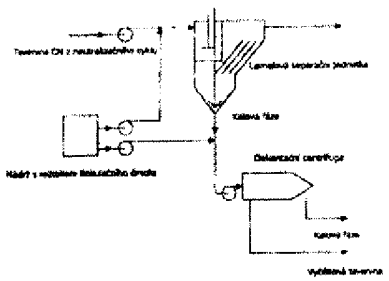
Ing. Veronika Zemanová, Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob čištění roztoků nebo tavenin dusičnanu vápenatého

(57) Anotace:

Při způsobu čištění roztoků nebo tavenin dusičnanu vápenatého je uplatněna sedimentace.



CZ 2009 - 222 A3

09.04.09

2009-222

nebo

Způsob čištění roztoků tavenin dusičnanu vápenatého ~~a roztoky / taveniny dusičnanu vápenatého připravené tímto způsobem~~

Oblast vynálezu

Vynález se týká způsobu čištění roztoků / tavenin dusičnanu vápenatého (CN) a dále roztoků / tavenin dusičnanu vápenatého připravených tímto způsobem.

Dosavadní stav techniky

V nitrofosfátovém procesu je fosfát rozkládán v nadbytku kyseliny dusičné, následně je tzv. rozložená břečka ochlazena na asi 0°C, aby došlo k vysrážení tetrahydrátu dusičnanu vápenatého.

Kyselá sraženina je odstraněna odstřeďováním a neutralizována amoniakem. Obsah vody je před granulací nebo sprchovou krystalizací nastaven odpařováním.

Minerální fosfáty, např. apatit, obsahují kromě vápníku a fosforu vysoké koncentrace iontů, jako jsou Si^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} , F^-, atd. Krystaly dusičnanu vápenatého, které vznikají z rozloženého fosfátu, proto obsahují různá množství nečistot - fluoridů, fosfátů a křemičitanů. Také mohou být stále přítomny částice písku, křemičitanů a kalu ze stádia rozkladu. Většina nečistot musí být odstraněna, aby byl získán dusičnan vápenatý, vhodný pro technické aplikace nebo systémy kapkových závlah ve sklenících.

Stávající procesy čištění: Výrobní fáze CN v nitrofosfátovém procesu jsou schématicky zobrazeny na obr. 1. Čištění CN se provádí v cyklech 5 až 7 a před neutralizací amoniakem na hodnotu pH 5 až 8 je tavenina CN naředěna vodou na hustotu 1,45 až 1,48 kg/l při teplotě 60°C.

Neutralizací dochází k precipitaci anorganických složek, např. apatitu, fluoridu vápenatého, křemičitanů a oxidu křemičitého, atd.

Pro snížení množství nerozpustných látek v tavenině je roztok z cyklu 5 smíchán s flokulačním činidlem. Vytvářejí se vločky a velké množství anorganických látek je odstraněno pomocí dekantačních centrifug.

Kapalina nad sedlinou je převáděna do cyklu 8, ve kterém je nastaven obsah vody a vzniká tavenina, obsahující 77% dusičnanu vápenatého (CaN), 7% dusičnanu amonného (AN) a 15% vody.

Granulací nebo sprchovou krystalizací vzniká pevný produkt (pevný CN), ve kterém se obsah nerozpustných látek pohybuje v rozmezí 900 až 2 400 ppm. Nerozpustné látky jsou směsí např. oxidu křemičitého, fluoridu vápenatého, křemičitanů Al-Fe, atd.

Tento postup čištění je dobře zaveden a jeho provedení je snadné. Avšak výše uvedený postup čištění má také některé nevýhody a nedostatky. Metoda čištění vyžaduje přidání velkého množství vody pro snížení hustoty z hodnoty cca 1,6 kg/l (70°C) na hodnotu cca 1,45 kg/l (70 °C). Tato voda pak musí být před granulací a sprchovou krystalizací odpařena, což vede k významnému zvýšení spotřeby energie. Navíc, pro některé technické aplikace není úroveň čistoty v rozmezí 900 až 2400 ppm dostatečná. Na pěstitelském trhu způsobuje tato úroveň nerozpustných látek nadměrnou sedimentaci ve skladovacích nádržích, což vede k nutnosti čištění těchto nádrží. A konečně, popsaný proces vyžaduje provoz několika dekantačních centrifug, jejichž údržba je nákladná.

Jiné techniky čištění: Čištění filtračním lisem (deska a rám) nebo jinými typy filtračních zařízení (jako je např. svíčkový filtr) jsou velmi dobře známé metody čištění solných roztoků na vysoký stupeň čistoty. Avšak pro použití k čištění dusičnanu vápenatého z apatitu vyžadují tyto filtrační systémy použití pomocného filtračního prostředku (např. křemeliny) pro udržení dostatečného průtoku filtračním koláčem. Množství pomocného filtračního prostředku omezuje použití tohoto zařízení na malé výrobní objemy, jelikož filtrační koláč musí být likvidován ekologicky, což zvyšuje finanční náklady. Většina filtrů také pracuje diskontinuálně, což je značná nevýhoda pro jinak kontinuální proces. Z důvodu dosažení přijatelné viskozity a filtrační rychlosti je třeba roztok CN před čištěním naředit na hustotu minimálně 1,5 kg/l, což je další nevýhoda. Pro získání pevného CN je totiž třeba přidanou vodu následně odstranit, což zvyšuje finanční náklady.

Mezi další metody čištění patří například mikrofiltrace za použití keramických filtrů a diskových centrifug. Tato mikrofiltrační metoda však vyžaduje velké finanční investice.

Navíc, v průběhu experimentů s diskovými centrifugami docházelo k nadměrnému zanášení zařízení.

RU 2228906 (anotace) popisuje způsob čištění taveniny nebo roztoku dusičnanu vápenatého izolací krystalů tetrahydrátu dusičnanu vápenatého

vymražováním z extraktu fosfátové rudy v kyselině dusičné, roztavením krystalů, naředěním taveniny / roztoku dusičnanu vápenatého 0,5 až 60% roztoku dusičnanu amonného a neutralizací naředěného roztoku amoniakem na hodnotu pH v rozmezí 6,1 až 7,6 a následnou separací pevných nečistot sedimentací v dekantační nádrži za vzniku suspenze v jednom kroku.

RU 2154045 popisuje metodu přípravy komplexního minerálního hnojiva, při níž je fosfát, kalcinovaný při teplotě 850 až 1050°C, rozložen nekoncentrovanou kyselinou dusičnou. Suspenze, vzniklá rozkladem, je přidávána do vody v objemu 0,5 až 2,5 na objem suspenze, nerozpustné zbytky jsou odstraněny tak, že je jim umožněno sedimentovat, část dusičnanu vápenatého je odstraněna vymražováním. Roztok je poté neutralizován amoniakem a zpracován na typ hnojiva NP nebo NPK pomocí odpařování, granulace a vysoušení, přidaná voda je odstraněna odpařením před krystalizací dusičnanu vápenatého. Postup sedimentace nerozpustného precipitátu je několikanásobně zrychlen, z fosfátu je vyrobeno normalizované hnojivo.

JP 2006225175 se zaměřuje na metodu výroby transparentního kapalného hnojiva, obsahujícího jako hlavní složky dusičnan hořečnatý a dusičnan vápenatý. Kyselina dusičná je přidávána do vody, ve které je rozmíchán uhličitan vápenatohořečnatý, po neutralizaci vzniká dusičnan hořečnatý a dusičnan vápenatý. Dále je přidána a rozpuštěna nejméně jedna látka, vybraná ze skupiny draselných složek, jedna látka, vybraná ze skupiny dusičných složek a jedna látka ze skupiny složek stopových prvků. Dále je přidáno flokulační činidlo o vysoké molekulové hmotnosti a směs je míchána při teplotě v rozmezí 40 až 80 °C. Poté je směs ponechána v klidu, aby se nerozpuštěný podíl mohl usadit, následně je oddělen.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 schématicky popisuje výrobní cykly CN v nitrofosfátovém procesu.

Obr. 2 zobrazuje zkušební výrobní zařízení pro kontinuální čištění CN tavenin / roztoků sedimentací.

Obr. 3 zobrazuje příklad lamelové jednotky.

Obr. 4 zobrazuje příčný průřez zkušební jednotkou, tj. příčný průřez lamelovou jednotkou s příslušnými přípojkami.

Obr. 5 zobrazuje graf obsahu ve vodě nerozpustných látek v čisté tavenině, která opouští lamelový separátor, v závislosti na hustotě taveniny (při 60 až 70 °C, včetně flokulačního činidla) a rychlosti průtoku taveniny.

Obr. 6 zobrazuje graf obsahu ve vodě nerozpustných látek v CN roztoku, vytékajícím z lamelového separátoru, a poměr mol P/mol F v surovém CN v průběhu 3 dnů.

Obr. 7 schématicky zobrazuje čištění CN, pocházejícího z nitrofosfátového procesu.

Podstata vynálezu

Jedním z cílů vynálezu je poskytnout zdokonalený způsob čištění roztoků / tavenin CN, tedy způsob, kterým se zajistí roztok / tavenina CN, v nichž bude obsah ve vodě nerozpustných látek snížen.

Dalším cílem vynálezu je snížit spotřebu energie při procesu čištění dusičnanu vápenatého.

Tento vynález podává způsob čištění roztoku CN, pocházejícího z nitrofosfátového procesu, zahrnující krok sedimentace nerozpustného materiálu. Nerozpustný materiál pochází částečně z fosfátu a částečně z neutralizace kyselého surového roztoku CN.

Sedimentace může být prováděna v jakémkoliv zařízení, vhodném k tomuto účelu, zejména v nádržích, obsahujících tenké destičky nebo lamely.

Především vynález podává způsob čištění roztoku CN sedimentací po nastavení poměru mol P / mol F na hodnotu vyšší než 0,4 pomocí kyseliny fosforečné nebo jiné sloučeniny fosforu, rozpustné v kyselém roztoku CN.

Příkladná provedení vynálezu

Tento vynález podává způsob čištění roztoků nebo tavenin dusičnanu vápenatého, který obsahuje sedimentační krok. Po sedimentaci následuje centrifugace kalové fáze. Dále tento způsob zahrnuje opětovné použití kalové fáze v cyklu rozkladu fosfátu.

Způsob podle vynálezu obsahuje následující kroky:

a) louhování fosfátu,

b) vymražování / krystalizaci,

c) filtraci,

d) propírání krystalů,

e) rozpuštění a naředění na hustotu v rozmezí hodnot 1,3 až 1,75 kg/l při teplotě

20 až 90°C,

f) neutralizaci,

g) přidání flokulačního činidla a nastavení poměru mol P / mol F,

h) sedimentaci,

i) centrifugaci kalové fáze a případně opětovné použití kalu v bodě a),

j) odpařování,

k) rozmělnění.

Další provedení tohoto způsobu zahrnuje ve výše uvedeném bodě e) naředění taveniny na hustotu 1,6 kg/l při teplotě 70°C.

V jiném provedení způsobu je ve výše uvedeném bodě g) nastaven poměr mol P / mol F na hodnotu vyšší než 0,30, s výhodou na hodnotu vyšší než 0,45.

V jiném provedení vynálezu je sedimentace ve výše uvedeném bodě h) prováděna v sedimentační nádrži, vybavené tenkými destičkami a lamelami.

V dalším provedení vynálezu je získáván roztok / tavenina dusičnanu vápenatého, která obsahuje méně než 3% ve vodě nerozpustných látek.

Dusičnan vápenatý, získaný způsobem podle vynálezu, je rozmělněn granulací, sprchovou krystalizací nebo jinou dobře známou metodou rozmělňování.

Rentgenovou difrakční analýzou bylo zjištěno, že nerozpustný materiál, který se sráží při neutralizaci kyselého roztoku CN, obsahuje zejména fluoroapatit ($Ca_5(PO_4)_3F$ (70 až 95%), a malá množství SiO_2 a CaF_2. Hustoty těchto minerálů jsou v rozmezí 2,2 až 3,2 g/cm^3 a mohou proto ve vodném roztoku CN sedimentovat. Bylo zjištěno, že jakmile je neutralizovaný roztok ponechán v klidu, nerozpustné látky pomalu sedimentují a tvoří na dně nádrže kal.

Rychlost sedimentace je kromě jiných faktorů závislá na hustotě roztoku a poměru mol P / mol F. Obecně platí, že čím je roztok zředěnější, tím vyšší je rychlost sedimentace, a čím je nižší poměr mol P / mol F, tím nižší je rychlost sedimentace.

Skutečnost, že čím je roztok zředěnější, tím vyšší je rychlost sedimentace, vychází přímo ze Stokesova zákona:

$$Vs = K(\rho ins - \rho sol) d_p^2 / \eta$$

kde

Vs je rychlost sedimentace

K je konstanta

ρins je hustota nerozpustných látek

ρsol je hustota roztoku

η je viskozita roztoku

d_p^2 je průměr částic

To, že nízký poměr mol P / mol F vede k nízké rychlosti sedimentace, je způsobeno faktem, že hlavní nečistotou, která precipituje v průběhu neutralizace, je fluoroapatit ($Ca_5(PO_4)_3F$). Ideální hodnota poměru mol P / mol F pro precipitaci zmíněné sloučeniny, je 3. Pokud je poměr příliš nízký, precipituje malé množství krystalů apatitu a jsou malé velikosti, to znamená nízkou rychlost růstu krystalů apatitu, přebývající F precipituje jako CaF_2 a celá směs nerozpustného materiálu sedimentuje výrazně pomaleji. Vznikající krystaly CaF_2 a SiO_2 jsou malé, s velkým povrchem a výraznějším "vločkovým" chováním.

Výzkum ukázal, že nízký obsah F a vysoký poměr mol P / mol F ($\geq 0,7$) v roztoku CN vede k precipitaci větších krystalů apatitu, které rychleji sedimentují. Na druhé straně však vysoká koncentrace F a nízká hodnota poměru mol P / mol F (<0,4) často způsobuje vznik malých krystalů a nízkou rychlost sedimentace.

Jak bylo zmíněno výše, fosfáty obsahují kromě Ca a P různá množství F, Si, Al, Fe a jiných látek. Množství těchto látek se liší podle typu fosfátu a aplikovaných promývacích postupů, viz obr. 1, krok 4.

Proto se poměr mol P / mol F CN krystalů, které postupují do ředicího a neutralizačního kroku, liší v závislosti na použitém surovém fosfátu.

Mezi běžně používané fosfáty patří např. Kola fosfáty, Boucraa, (Maroko) a Youssoufia (Maroko) nebo jejich směsi. Obsah Si, F, Fe, Al, Ca, P a podobně se v jednotlivých typech fosfátů liší a liší se i v rámci jednoho typu fosfátu. Proto se také velmi výrazně liší poměr mol P / mol F v roztoku CN, získaném nitrofosfátovým procesem. Konzistence nerozpustných látek a množství jednotlivých sloučenin v průběhu neutralizace CN taveniny je různá, což může ovlivnit proces sedimentace.

Při kontinuálním procesu sedimentace je před vstupem do sedimentační nádrže přidáváno do roztoku/taveniny CN flokulační činidlo. Přídavek flokulačního činidla zlepšuje čistotu, protože se sníží množství látek nerozpustných ve vodě a pevný obsah kalu se zvýší, takže je získán kompaktnější kal. Pro dosažení lepší čistoty je hustota roztoku / taveniny CN snížena a poměr mol P / mol F zvýšen.

Množství nerozpustných látek v čištěných roztocích je překvapivě daleko nižší, než v roztocích, získaných čisticí metodou, používanou ve výrobním zařízení CN dosud (obr. 1), kde je pro odstranění nerozpustných látek používána centrifuga o odstředivé síle 500 až 2000 g.

Čisticí metoda, zahrnující sedimentaci nerozpustných látek, může být proto použita pro čištění CN v nitrofosfátovém procesu.

Pro další zdokonalení čištění roztoku / taveniny CN je sedimentační nádrž vybavena kovovými destičkami nebo lamelami. Sedimentační nádrž s lamelami je připojena k dávkovací nádrži roztoku / taveniny CN, např. k neutralizační nádrži výrobního zařízení CN (cyklus 6, obr. 7). Před vstupem do sedimentační nádrže je do roztoku / taveniny CN volitelně přidáno flokulační činidlo a/nebo je nastavena hodnota poměru mol P / mol F. Kal, získaný sedimentací, je vypuštěn do dekantační centrifugy, kde dochází k odvodnění kalové fáze.

Lamelová sedimentační nádrž je ve skutečnosti nádrž, vybavená velkým množstvím tenkých kovových destiček (lamel), umístěných ve vzdálenosti 0,05 až 0,1 m od sebe. Úhel sklonu destiček je 40 až 70 stupňů. Lamely zvyšují celkovou sedimentační plochu v nádrži a sedimentace je účinnější. Prostor mezi destičkami umožňuje volný pohyb kapaliny směrem vzhůru, avšak pohyb nerozpustných částic je omezen, mají tendenci se na destičkách usazovat a klesají dolů do kuželovité nádrže na kal.

Jak bylo uvedeno výše, před vstupem roztoku / taveniny CN do sedimentační nádrže je volitelně přidáváno flokulační činidlo. Přidávané flokulační činidlo je nejprve převedeno do prvního směšovacího oddílu, kde je dobře zamícháno do roztoku / taveniny CN. Tento směšovací oddíl je vybaven rotačním míchacím zařízením nebo jiným vhodným míchacím zařízením. Roztok / tavenina CN, smíchaná s flokulačním činidlem, následně přetéká do druhého směšovacího oddílu, který je vybaven míchacím zařízením s pomalým pohybem, pomocí kterého jsou flokulované částice udržovány suspendované.

Roztok / tavenina CN proudí z druhého směšovacího oddílu do lamelové sedimentační nádrže a vstupuje na spodní část destiček. Roztok se pohybuje směrem vzhůru mezi destičkami a opouští lamelový separátor odtokovými kanálky, umístěnými nad destičkami. Odtokové kanálky mají velké množství otvorů, kterými kapalina odtéká ven z lamelového prostoru. Tímto způsobem je zajištěna rovnoměrná distribuce kapaliny nad destičkami.

Pevné částice se usazují na destičkách a klesají dolů do kalové jímky, která je vybavena rotačním stíračem s velmi nízkou rychlostí otáčení. Hladina kalu v kalové jímce je udržována na stálé úrovni nebo kolísá při čerpání kalové fáze do dekantační centrifugy pro odvodnění.

V jednom provedení předmětného vynálezu je dán způsob čištění roztoku / taveniny CN v nitrofosfátovém procesu, kde čisticí krok obsahuje sedimentaci nerozpustných látek a jejich odstranění ze spodní části sedimentační nádrže.

V jiném provedení předmětného vynálezu je dán způsob čištění roztoku / taveniny CN v nitrofosfátovém procesu, kde čisticí krok obsahuje sedimentaci nerozpustných látek v lamelové sedimentační nádrži.

V jiném provedení předmětného vynálezu je před vstupem roztoku/taveniny CN do sedimentační nádrže přidáváno flokulační činidlo. Mohou být použity různé typy flokulačních činidel, s výhodou je flokulační činidlo vybráno z následujících: Fennopol A3304, Nordfloc A172 a Superfloc AF126.

V dalším provedení předmětného vynálezu je kal, tvořený usazenými nerozpustnými látkami, vypuštěn ze spodní části sedimentační nádrže a volitelně použit k dalším postupům, jako je například centrifugace. Další centrifugací je kal rozdělen na precipitát, tzn. koncentrovanou směs nerozpustných látek, a supernatant, tedy vyčištěnou taveninu.

Hustota roztoku / taveniny CN, určené k čištění, se pohybuje v rozmezí 1,3 až 1,75 kg/l, s výhodou 1,45 až 1,65 kg/l, a teplota roztoku/taveniny CN je udržována v rozmezí 25 až 90 °C, s výhodou 40 až 80°C.

Poměr mol P / mol F je pro nezpracovanou CN taveninu charakteristický a může být změněn použitím jiného fosfátu ve výrobním zařízení NPK nebo přidáním koncentrované kyseliny fosforečné k nezpracované břečce CN. Poměr mol P / mol F může být také změněn přidáním jiné sloučeniny fosforu, rozpustné v kyselém nezpracovaném roztoku CN. Množství přidané koncentrované kyseliny fosforečné se může lišit podle poměru mol P / mol F v roztoku / břečce CN, avšak dávka 0 až 9 kg/m^3 roztoku CN je za normálních okolností, při 50% koncentraci CN v roztoku, dostačující.

Čištění CN v nitrofosfátovém procesu podle tohoto vynálezu je schématicky zobrazeno na obr. 7.

Čištění zahrnuje dodatečný cyklus 8, čištění sedimentací. Cyklus 7 volitelně zahrnuje přídavek flokulačního činidla a nastavení poměru mol P / mol F přídavkem kyseliny fosforečné nebo jiné sloučeniny fosforu.

Modifikace cyklu 7, zahrnující nastavení poměru mol P / mol F a zahrnující cyklus sedimentace, který obsahuje dekantační centrifugaci kalu, přináší ve srovnání s procesem, zobrazeným na obr. 1, několik výhod.

Mezi tyto výhody patří úspora značného množství energie, jelikož zpracovávaný roztok CN má hustotu až 1,67 kg/l. V současném procesu čištění je potřeba taveninu CN (cyklus 4, obr. 1) naředit na hustotu přibližně 1,47 kg/l. V procesu podle vynálezu lze tento krok za normálních okolností zcela vynechat. Z cyklu sedimentace je získán pevný CN, obsahující nerozpustné látky o koncentraci 350 ppm. Ve srovnání se současným postupem, zobrazeným na obr. 1, kterým je získán CN, obsahující nerozpustné látky o koncentraci 1000 ppm, jde o významné zlepšení.

Se stejnou spotřebou energie jako u procesu zobrazeného na obr. 1, lze u tohoto vynálezu obsah nerozpustných látek snížit na hodnoty v rozmezí 50 až 100 ppm. Náklady na údržbu dekantační centrifugy jsou významně sníženy, protože při procesu tohoto vynálezu je použita pouze jedna malá centrifuga oproti třem velkým centrifugám používaným v současném procesu.

Vynález bude nyní demonstrován na několika neomezujících příkladech.

Příklady

Pokud není vyznačeno, že byla použita jiná flokulační činidla, pak byly všechny příklady provedeny použitím Nordfloc A172 (dodaným firmou SNF). Roztok flokulačního činidla byl připraven v dávkách, rozpuštěním 1 kg flokulačního činidla v $1m^3$ vody v nádrži na flokulační činidlo. Výsledný 0,1% roztok byl odveden jak k nezpracované tavenině, tak ke kalové fázi, vstupující do dekantační centrifugy.

Příklad 1

Při laboratorních testech byly smíchány různé neutralizované roztoky z výrobního zařízení CN (cca 1000 ml) s flokulačním činidlem a přečerpány do třídícího válce (1000 ml), kde zůstaly po dobu 2 minut. Byl pozorován objem kalové fáze, tedy usazené nerozpustné látky. Výsledky jsou uvedeny v níže zobrazené tabulce 1:

Vzorky 1 a 2 ze zařízení jsou označeny S1 a S2.

Tabulka 1 Roztok CN, neutralizovaný na hodnotu pH 6 až 7 (1+10) amoniakem

Hustota roztoku (g/cm^3)	Flokulační činidlo - přidaný Superfloc (Cytec Ind) 1% (ml/l roztoku)	Objem kalu (ml)	% P	% F	Poměr mol P / mol F	Množství nerozpustných látek v kapalině nad kalovou fází (ppm)
1.57 (S1)	6	330	0.15	0.12	0.77	NA
1.57 (S1)	6	350	0.15	0.12	0.77	80
1.49 (S1+voda)	6	190	0.15	0.12	0.77	72
1.49 (S1+voda)	6	180	0.15	0.12	0.77	68
1.55 (S2)	6	800	0.065	0.14	0.28	60
1.48 (S2+voda)	6	750	0.065	0.14	0.28	55

NA = nedostupný

Výsledky z tabulky 1 jasně ukazují, že nerozpustné látky se usazují rychleji za předpokladu splnění některých nezbytných podmínek. Je možné vyvodit následující závěry: i) čím zředěnější je roztok, tím je vyšší rychlost sedimentace, ii) při nízkých poměrech mol P / mol F je rychlost sedimentace nízká, a iii) v roztoku nad kalem je obsaženo velmi malé množství nerozpustných látek.

Příklad 2

Testování ve zkušebním zařízení

Test popsaný v příkladu 1 je dávkovací proces. Pro další test použití sedimentace pro získání vyčištěné taveniny, tj. pro účinné čištění CN taveniny z nitrofosfátového procesu sedimentací, bylo navrženo zkušební zařízení, dle zobrazení na obr. 2. Zkušební zařízení o objemu cca 1,5 m^3 bylo vyrobeno z plexiskla, aby bylo možné pozorovat sedimentaci.

Popis zařízení:

Nádrž A: Pečlivé smíchání flokulačního činidla a surového roztoku CN

Nádrž B: Jemné míchání flokulačního činidla a surového roztoku CN

Část D: Sedimentační plocha pro kal, nerozpustný ve vodě

Část C: Vyčištěný roztok CN

Surový roztok CN byl přečerpán do nádrže A, kde byl pečlivě smíchán s vhodným flokulačním činidlem, Nordfloc A172 (vysokorychlostní míchací zařízení, krátká doba zdržení). Pak byl roztok rozmícháván v nádrži B po dobu 2 až 6 minut, aby byla umožněna flokulace větších vloček. Roztok tekl samospádem do části D, rozprostřel se po celé nádrži a pohyboval se pomalu směrem vzhůru do části C.

Vločky (nerozpustné látky) se přesunuly do části D - kuželovitá část nádrže, a ze spodní části nádrže byly vypuštěny. Roztok z části C byl hnán nahoru, přetékal přes stěnu do výstupní komory a nádrž opouštěl přes výstupní hrdlo "čistá tavenina".

Pro testování byl použit neutralizovaný roztok CN z výrobního zařízení ("CN tavenina" na obr. 2) a za různých podmínek bylo provedeno několik zkoušek. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2. Výsledky čištění sedimentací ve zkušebním zařízení

Hustota surového roztoku CN 1% nerozpustných látek	pH roztoku CN	% P	% F	Poměr mol P / mol F	Doba zdržení v sedimentační nádrži (min)	% nerozpustné látky v kalu (zhutňování kalu)	Ppm flokulačního činidla	Přídavek H_3PO_4 + Δmol P/F	Ppm nerozpustných látek v roztoku CN
1630	6.2	NA	NA	NA	86	5.7	7.4	NA	484
1500		0.10	0.15	0.41	36	8.0	8.0	NA	250
1500	6.1			0.50	36	10.6	8.0	+0.1	189
1515	6.1	0.10	0.14	0.44	89	NA	8.3	NA	204
1535	6.1	0.13	0.14	0.57	89	NA	8.2	NA	150
1510	6.1	NA	NA	0.70	60	13.0	9.0	+0.2	120

NA= nedostupný

Příklad 3

V dalším příkladu bylo zkušební zařízení z obr. 2 nahrazeno mnohem dokonalejší sedimentační jednotkou, vyvinutou pro čištění vody. Sedimentační jednotka Lamella (model LF, dodaný společností Nordic Water) byla připojena k neutralizační nádrži výrobního zařízení CN (cyklus 5 na obr. 1) a dále byla připojena dekantační centrifuga pro odvodnění kalové fáze.

V podstatě je jednotka Lamella velmi podobná sedimentačnímu zařízení z obr. 2, avšak tato jednotka je navíc vybavena destičkami (lamelami), vzájemně od sebe vzdálenými 0,05 až 0,1 m. Úhel sklonu destiček je 55 stupňů. Celková plánovaná horizontální sedimentační plocha je 5 m^2. Prostor mezi destičkami umožňuje volný pohyb kapaliny směrem vzhůru, avšak pohyb nerozpustných částic je omezen a tyto se usazují na destičkách a klesají směrem dolů do kuželovité části zařízení.

Příčný řez zkušebním zařízením, znázorňující jednotku Lamella s přípojkami, je zobrazen na obr. 4.

V horní levé části jednotky Lamella je flokulátor, který se skládá ze dvou oddílů o celkovém objemu 1 m^3. První oddíl je malý a je vybaven míchacím zařízením s vysokou rychlostí otáčení, pro správné smíchání flokulačního činidla a taveniny. Tavenina následně přetéká do druhého oddílu, jehož míchací zařízení, pohybující se nízkou rychlostí, udržuje flokulované částice suspendované.

Z druhého oddílu proudí tavenina / roztok do nádrže Lamella a vstupuje na spodní část destiček. Roztok se pohybuje směrem vzhůru mezi destičkami a opouští lamelový separátor odtokovými kanálky, umístěnými nad destičkami. Odtokové kanálky mají spoustu otvorů, kterými kapalina odtéká ven z jednotky Lamella. Tímto způsobem je zajištěna rovnoměrná distribuce kapaliny nad destičkami.

Pevné částice se usazují na destičkách a klesají do kalové jímky, která je vybavena rotačním stíračem s velmi nízkou rychlostí otáčení. Hladina kalu v kalové jímce je udržována na stálé úrovni nebo kolísá při čerpání kalové fáze do dekantační centrifugy pro odvodnění.

Výsledky, u nichž se liší doba zdržení a hustota surového roztoku CN, jsou uvedeny v grafu na obr. 5. Graf znázorňuje obsah ve vodě nerozpustných látek v čisté tavenině CN, která vytéká z jednotky Lamella, v závislosti na hustotě taveniny (při teplotě 60 až 70 °C, včetně přídavku flokulačního činidla) a v závislosti na rychlosti průtoku taveniny.

Tyto výsledky ukazují, že čím je menší hustota surového roztoku CN, tím nižší je obsah nerozpustných látek v čistém roztoku, který vytéká z jednotky Lamella. Při hustotách v rozmezí 1,58 až 1,60 kg/l (70 °C) je obsah nerozpustných látek běžně nižší než 300 ppm. Při hustotách kolem 1,46 až 1,47 kg/l je dosažitelný obsah nerozpustných látek nižší než 50 ppm.

Změny doby zdržení v rozmezí 35 až 60 min čištění roztoku CN významně neovlivňují.

Příklad 4

Účinek poměru mol P / mol F surového roztoku CN

Lamelová sedimentační jednotka byla připojena k výrobnímu zařízení CN a následně byl proveden kontinuální sedimentační pokus po dobu tří dnů. Poměr mol P / mol F surového roztoku CN byl měněn změnou surového fosfátu v zařízení NPK a

přidáním kyseliny fosforečné do surové břečky CN. Při pokusu byl měřen obsah nerozpustných látek ve vyčištěném roztoku CN.

Při pokusu byly použity následující podmínky:
Průtok: 2,5 m^3 roztoku CN/hod
Doba zdržení: 34 min
Dávkování flokulačního činidla: 20 ppm (0,1% roztok)
Hustota taveniny: průměrně 1580 kg/m^3 při 80°C (1550 až 1620)
Obsah nerozpustných látek v surové tavenině CN: 1 až 1,6 %
pH surové taveniny CN: v rozmezí 5,5 a 6,5.
Průtok kalové fáze: 250 l/hod

Výsledky jsou uvedeny v grafu na obr. 6. Graf znázorňuje množství látek nerozpustných ve vodě v roztoku CN, který vytékal z jednotky Lamella, a poměr mol P / mol F v surové tavenině CN během 3 dnů.

Obrázek 6 znázorňuje, že množství látek nerozpustných ve vodě bylo sníženo na 150 až 350 ppm v období až do 23. května, 18:00 hodin. V tomto období byl poměr mol P / mol F mezi hodnotami 0,4 a 0,5.

Od 23. května, 18:00 hodin, se množství látek, nerozpustných ve vodě, začalo zvyšovat a poměr mol P / mol F surového CN se snížil na hodnotu 0,3. Od 24. května, 04:00 hodin a dále se poměr mol P / mol F soustavně posouval k hodnotě 0,7 a množství látek nerozpustných ve vodě začalo klesat z hodnoty cca 1000 ppm na hodnotu cca 200 ppm.

Poslední uvedený vývoj obsahu látek, nerozpustných ve vodě, byl přerušen 24. května, mezi 12:00 a 16:00 hodin, protože se hodnoty pH začaly měnit mimo přijatelný rozsah (nad hodnotu pH 7, z důvodu zablokování HNO_3 ve výrobním zařízení).

Jestliže poměr mol P / mol F v surovém roztoku CN (a v kyselém roztoku CN z výrobního zařízení NPK) klesl, vznikaly v neutralizačním cyklu malé a nadýchanější, ve vodě nerozpustné krystaly. Tento kal sedimentoval výrazně pomaleji a obsah nerozpustných látek v CN, vytékajícím z jednotky Lamella, se zvýšil.

Poměr mol P / mol F je pro surový CN charakteristický a lze jej ovlivnit změnou fosfátu ve výrobním zařízení NPK nebo přídavkem koncentrované kyseliny fosforečné.

Úprava kalové fáze:

Kalová fáze, vypuštěná z lamelové jednotky, byla odvodněna pomocí dekantační centrifugy. Odstředivá síla dekantační centrifugy měla hodnotu přibližně 550g.

Před vstupem do centrifugy bylo ke kalové fázi přidáno flokulační činidlo o koncentraci 25 až 35 ppm.

Koncentrovaný kal (cca 15% dodávky z lamelové jednotky), který opustí centrifugu, je recyklován návratem do cyklu louhování, tedy do cyklu 1 na obr. 1.

Roztok CN, získaný centrifugací (cca 85 % dodávky do centrifugy), obsahoval 450 ppm nerozpustných látek a byl smíchán s tokem vyčištěného roztoku CN, vytékajícího z lamelové jednotky, nebo recyklován přidáním k toku surového roztoku CN do lamelové jednotky.

Výsledky ukazují, že surový roztok CN, pocházející z nitrofosfátového procesu, o hustotě až 1620 kg/m3 při teplotě 70 °C, může být pomocí sedimentační nádrže vyčištěn na koncentraci nerozpustných látek v rozmezí 200 až 300 ppm, s výhodou s využitím sedimentační nádrže vybavené lamelovými destičkami, s dobou zadržení až 35 minut a poměrem mol P / mol F roztoku CN vyšším než 0,4, s výhodou vyšším než 0,5.

Jestliže je poměr mol P / mol F nižší než 0,4, rychlost sedimentace kalu se sníží a zároveň se sníží účinnost čištění. Čištění je v tomto případě stále možné, ale tok kalu ze sedimentační nádrže bude mnohem vyšší.

Hodnotu poměru mol P / mol F lze snadno ovlivnit přidáním koncentrované kyseliny fosforečné nebo jiné sloučeniny fosforu, rozpustné v kyselém roztoku CN.

09-04-09
2009 - 222

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob čištění roztoků nebo tavenin dusičnanu vápenatého, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje krok sedimentace.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že po sedimentaci následuje centrifugace kalové fáze.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e kal je recyklován vracením do kroku louhování fosfátu.

4. Způsob podle nároku 1, 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e zahrnuje kroky

a) louhování fosfátu,

b) chlazení / krystalizace,

c) filtrace,

d) promývání krystalů,

e) rozpuštění a naředění na hustotu 1,3 až 1,75 kg/l při teplotě v rozmezí 20 až 90°C,

f) neutralizace,

g) přidání flokulačního činidla a nastavení hodnoty poměru mol P / mol F,

h) sedimentace,

i) centrifugace kalové fáze a případné recyklace kalu v kroku a)

j) odpařování,

k) rozmělňování.

5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e v kroku e) je tavenina naředěna na hustotu přibližně 1,6 kg/l při teplotě 70°C.

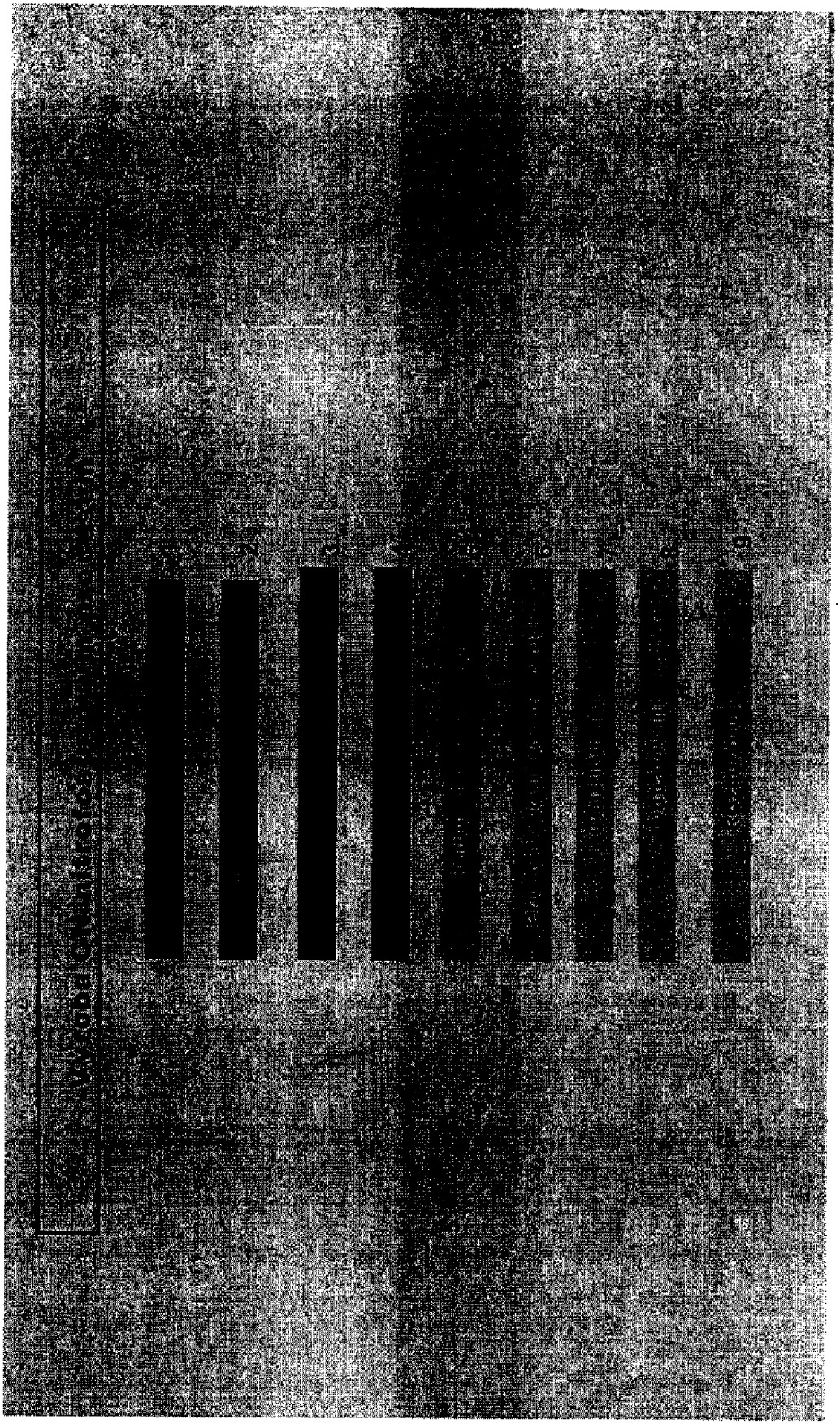
6. Způsob podle nároku 4 nebo 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e v kroku g) je poměr mol P / mol F nastaven na hodnotu vyšší než 0,30, s výhodou vyšší než 0,45.

7. Způsob podle nároku 4, 5 nebo 6,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e sedimentace v kroku h) je prováděna v sedimentační nádrži, vybavené tenkými destičkami, lamelami.

8. Roztok / tavenina dusičnanu vápenatého,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e obsahuje méně než 3 % ve vodě nerozpustných látek.

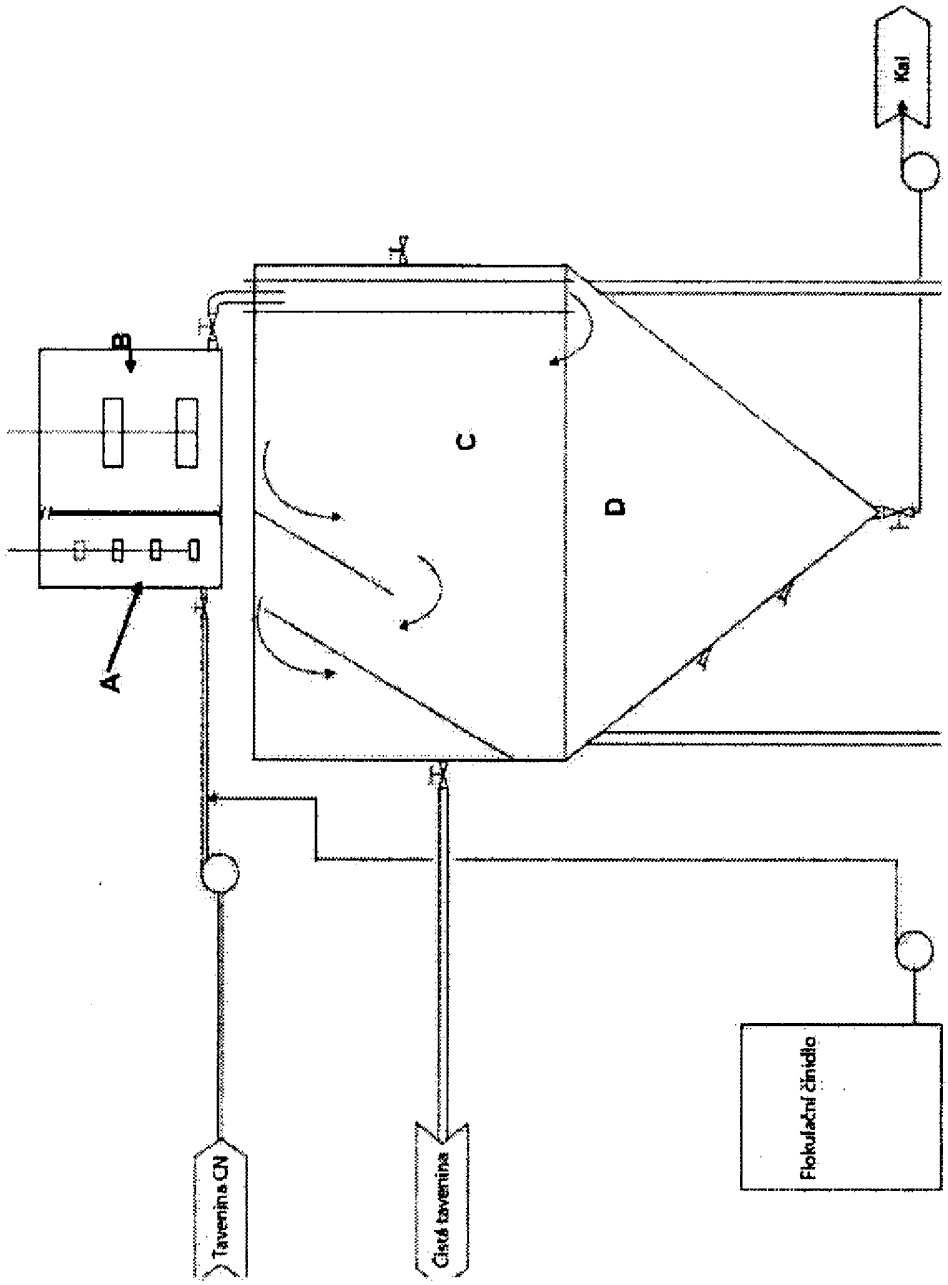
9. Roztok / tavenina dusičnanu vápenatého podle nároku 8,
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e je připravena způsobem podle nároku 1 až 7.

2009-222



OBRÁZEK 1

2009-222

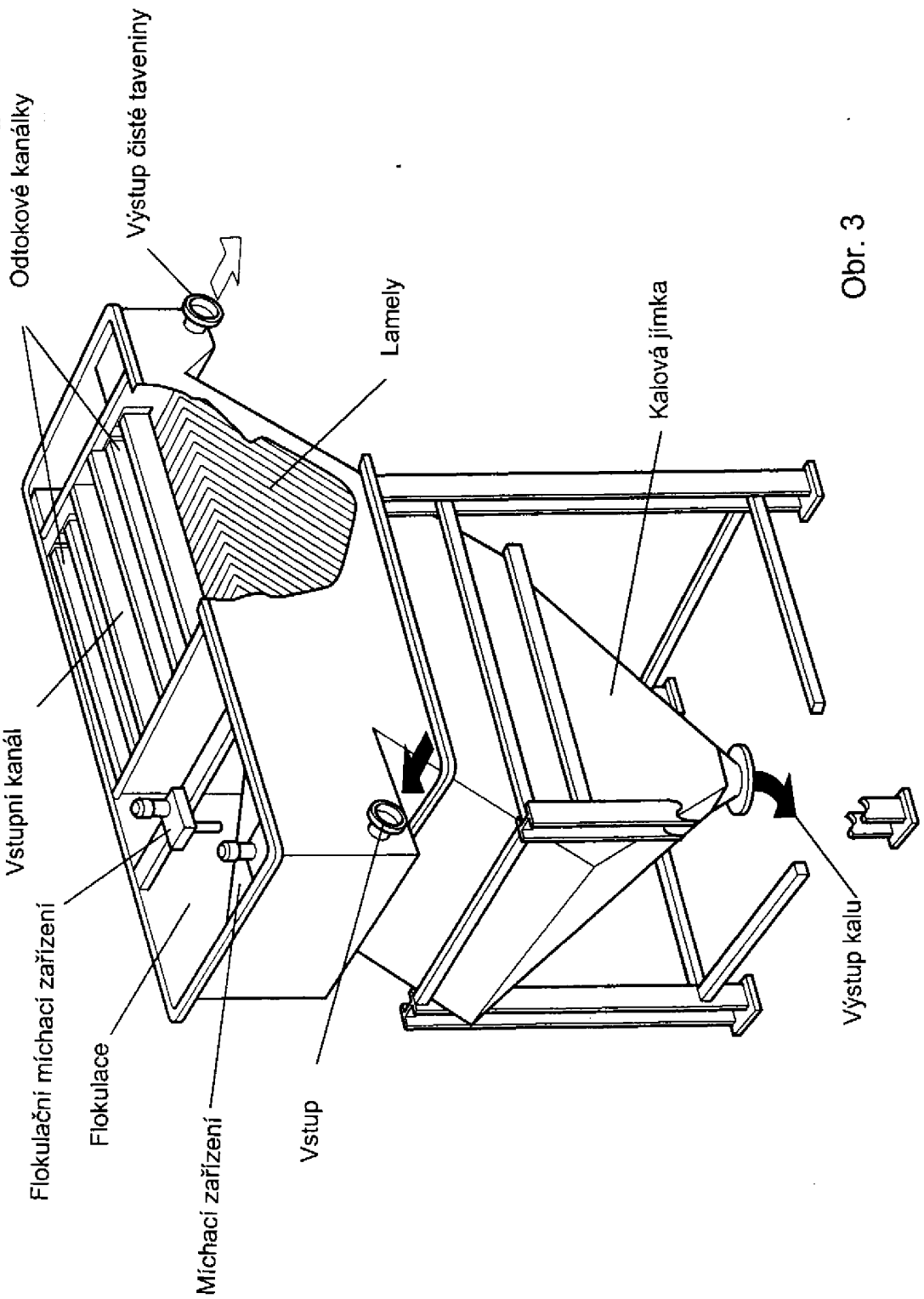


OBRÁZEK 2

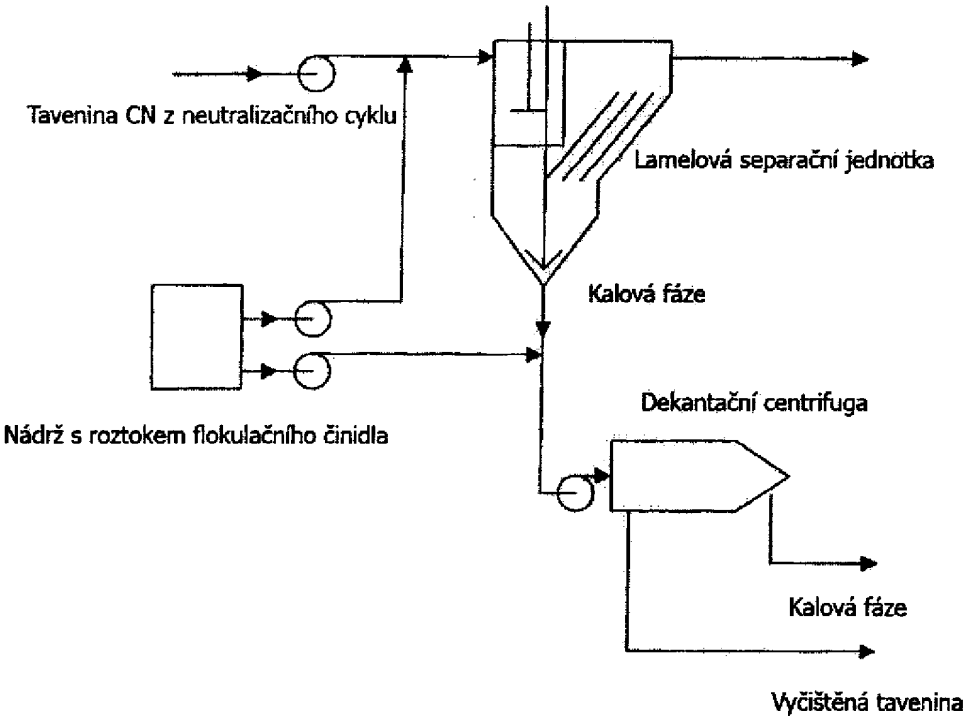
23.07.09

3/4

2009-222



Obr. 3



OBRÁZEK 4

2004-220

09-04-09
2009-222

OBRÁZEK 5

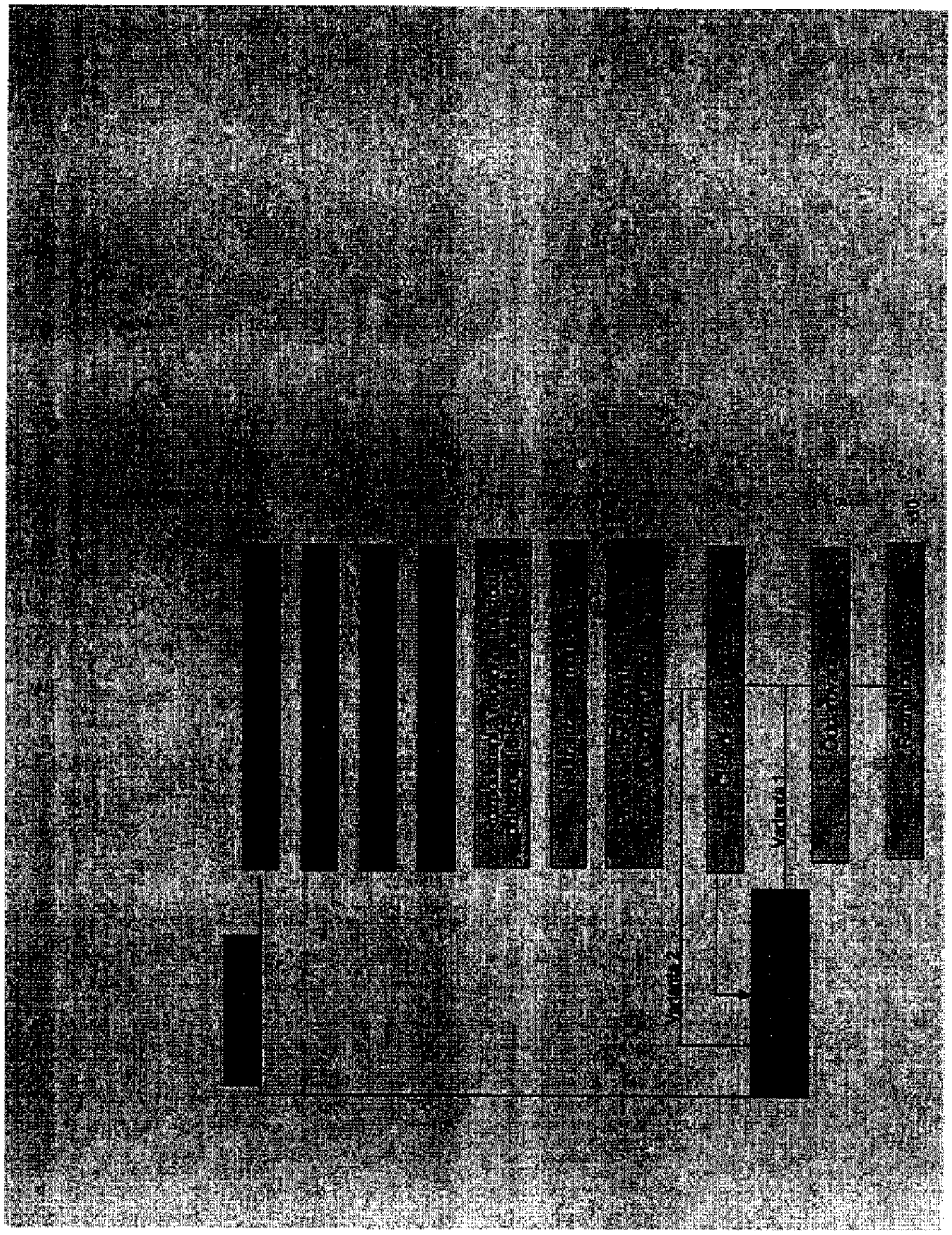
09-04-09

2009-222

OBRÁZEK 6

09-04-09

2009-222



OBRÁZEK 7