

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 718

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁴

C 01 F 11/38
C 01 F 5/38

(21) PV 105-88.E

(22) Přihlášeno 05 01 88

(40) Zveřejněno 12 07 89

(45) Vydáno 31 08 90

(75)
Autor vynálezu

EISLER JAN RNDr.,
MADRON FRANTIŠEK ing. CSc.,
NĚMEČEK JIŘÍ ing.,
SKALSKÝ JIŘÍ,
VÝBORNÝ JIŘÍ ing., ÚSTÍ NAD LABEM

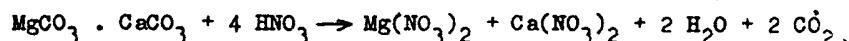
(54)

Způsob přípravy roztoku dusičnanu
vápenatého a dusičnanu hořečnatého

(57) Účelem řešení je zlepšit dosavadní způsoby rozpouštění dolomitu kyselinou dusičnou. Tohoto cíle se dosáhne tak, že se rozklad provádí kontinuálně postupně ve dvou stupních. V prvním stupni se na dolomit působí kyselinou dusičnou při nuceném souproudu kapalně a plynné fáze směrem dolů, v druhém stupni se na suspenzi částic z prvního stupně působí další kyselinou dusičnou v množství 10 až 50 % hmot. z celkového množství použitého k rozkladu.

Vynález řeší kontinuální způsob přípravy roztoku dusičnanu vápenatého a dusičnanu hořečnatého rozkladem dolomitu kyselinou dusičnou.

Dolomit je podvojný uhličitán vápenato-hořečnatý. Stykem s kyselinou dusičnou se rozkládá za vývoje oxidu uhličitého dle úhrnné stechiometrické rovnice



Rozklad dolomitu kyselinou dusičnou s sebou přináší některé technické problémy. Aby byl připraven roztok o dostatečné koncentraci, je třeba použít přiměřeně koncentrovanou kyselinu dusičnou. Při koncentraci kyseliny dusičné nad cca 30 % hmot. však při rozpouštění dochází ke znečištění odcházejícího oxidu uhličitého oxidy dusíku. Dalším problémem je dosažení vysokého stupně konverze vzhledem ke kyselině dusičné, neboť rychlost rozkladu s poklesem koncentrace kyseliny dusičné klesá. Rychlost lze sice zvětšit zvětšením teploty, současně s tím však rostou problémy s rozkladem kyseliny dusičné za vzniku oxidů dusíku. Značným problémem může být silné pění, ke kterému při rozkladu dochází.

Je známo několik způsobů rozkladu dolomitu kyselinou dusičnou. Jeden způsob je založen na vsázkovém (násadovém) rozkladu drceného dolomitu v kotlích. Na dolomit předložený v kotlích se napustí kyselina dusičná, která může být nad vrstvou dolomitu promíchávána. Nevýhodou tohoto způsobu je to, že na začátku rozkladu, kdy je kyselina dusičná koncentrovaná, dochází ke znečištění oxidu uhličitého oxidy dusíku. Dalším problémem je intenzivní pění, které má za následek potřebu zvětšeného objemu kotlů. Na konci rozkladu je kyselina již málo koncentrovaná, což zpomaluje rychlost rozkladu a dále zvětšuje požadavky na velikost kotlů. Pokud není míchání dostatečně intenzivní, malé částice dolomitu mají tendenci shromažďovat se na hladině (flotovat). Ve vzniklé pěně jsou podmínky rozkladu ještě horší, než v kapalně fázi. Dochází k rychlému vyčerpání kyseliny dusičné v okolí částic a rozklad se zastavuje.

V určitých směrech lze rozklad dolomitu v kotlích zlepšit rozemletím dolomitu na menší částice, čímž se zvětší reakční povrch. Při tomto způsobu se rozemletý dolomit vsypává do kyseliny dusičné, která je v kotlích míchána. Tímto způsobem lze zmenšit potřebný objem rozkladného zařízení. Uvedený způsob je též možno relativně snadno kontinualizovat. Rozklad se pak provádí v kaskádě míchaných reaktorů, do níž je na počátku kontinuálně vnášen mletý dolomit a kyselina dusičná a na konci kaskády je odebírán roztok dusičnanů. Tento způsob však zcela neřeší problém vývinu oxidů dusíku, je poměrně složitý a vzhledem k potřebě mletí dolomitu energeticky náročný.

Dále je znám způsob rozkladu ve věžích plněných drceným dolomitem a zkrápěných kyselinou dusičnou. Uvolněný oxid uhličitý je odváděn z hlavy rozkladné věže, takže tok kapalně a plynné fáze je protiproudý. Hlavní nevýhodou tohoto způsobu je, že veškerý oxid uhličitý vystupující z věže je v rovnováze s koncentrovanou kyselinou dusičnou, používanou na zkrápění, z čehož vyplývá znečištění oxidu uhličitého oxidy dusíku. Značné provozní problémy způsobuje ucpávání kanálků ve vrstvě dolomitu, kterými musí procházet kyselina dusičná dolu a oxid uhličitý nahoru. Rolí zde hraje to, že při rozkladu dolomitu dochází ke zmenšování velikosti částic, jejich drolení a vzniku jemného pískového podílu. To, že tok kapalně a plynné fáze je protiproudý má za následek zmenšování volného průřezu ve vrstvě dolomitu s následným zahlcováním rozkladné věže, takže provoz je pak třeba odstavit a věž vyčistit. Tento způsob rozkladu též v podstatě neřeší problém pění.

Výhodnějším se jeví způsob přípravy roztoku dusičnanu vápenatého a dusičnanu hořečnatého rozkladem dolomitu kyselinou dusičnou podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se rozklad provádí nepřetržitě ve dvou stupních tak, že v prvním stupni se na kusový dolomit působí kyselinou dusičnou při nuceném souproudu kapalně a plynné fáze směrem dolů a v druhém stupni se na suspenzi částic dolomitu v roztoku obsahujícím dusičnan hořečnatý a dusičnan vápenatý z prvního stupně působí kyselinou dusičnou v množství 10 až 50 % hmot. z celkového množství použitého k rozkladu.

Jinak řečeno, v prvním stupni dojde k částečnému rozkladu dolomitu kyselinou dusičnou a k rozdužení dolomitu na dolomitický písek, přičemž dokončení rozkladu pískového do-

lomitu se provede ve druhém stupni přidavkem další kyseliny dusičné. K transportu pískového dolomitu mezi oběma stupni se využívá vznikající roztok dusičnanů. Pro způsob podle vynálezu je charakteristický nucený souproud kapalně a plynné fáze v prvním stupni.

Kontinuální způsob podle vynálezu umožňuje dosáhnout vysokou produktivitu a standardní kvalitu produktu. Nucený souproudý tok kapalně a plynné fáze v rozkladné věži (prvním rozkladném stupni) přináší několik významných výhod. Nejenže nedochází k zahlcování věže, ale tlakové ztráty při průchodu plynu jsou velmi malé. Pěna vzniká v malém množství pouze v horní reakční části vrstvy dolomitu; ve spodní části věže, kde již reakce neprobíhá, se pak pěna rozpadá, takže na výstupu kapalně fáze z vrstvy je roztok dusičnanů bez pěny. Významné je to, že při souproudém toku kapalně a plynné fáze prakticky veškerá kyselina dusičná zreaguje, takže nejen nedochází k přechodu oxidů dusíku do plynu, ale naopak dojde k absorpci oxidů dusíku do roztoku, které do plynu přešly při jeho styku s koncentrovanou kyselinou dusičnou, v horní části věže. Oxid uhličitý odebíraný ze spodní části kolony je tak prakticky prostý oxidů dusíku. Nucený souproudý tok kapalně a plynné fáze dále zabraňuje ukládání drobných částic dolomitu vzniklých při rozkladu dolomitu, což by jinak vedlo k ucpávání vrstvy dolomitu. Významné je zjištění, že stálým stykem koncentrované kyseliny dusičné s čerstvým dolomitem v horní části věže vzniká značné množství drobných částic (písku) o velikosti částic pod cca 0,1 mm. Tento písek vytváří s kapalnou fází suspenzi, která protéká do druhého rozkladného stupně. Významným rysem takto připravené suspenze je značný měrný povrch dolomitu v suspenzi, který je řádově větší, než ve vrstvě drceného dolomitu. Vysoký měrný povrch pak umožňuje dosáhnout dostatečnou rychlost rozkladu ve druhém stupni i při relativně nízké koncentraci volné kyseliny dusičné ve druhém stupni. Je tak možno v malém objemu dosáhnout vysokou konverzi, současně však nejsou problémy se znečištěním uvolněného oxidu uhličitěho oxidu dusíku, ke kterému by došlo při větší koncentraci kyseliny dusičné ve druhém rozkladném stupni. Při nízké koncentraci kyseliny dusičné lze dokonce vyhřívat druhý stupeň až na teplotu 60 °C, čímž se dále zvětší reakční rychlost, aniž by přitom vývin oxidů dusíku dosáhl hodnoty dosahované u dosud známých způsobů rozkladu dolomitu. Mimo to se zde s výhodou využívá to, že při rozkladu v prvním stupni dochází k ohřevu v důsledku exothermní rozkladné reakce. Oba proudy oxidů uhličitěho odebírané z jednotlivých stupňů se přesto liší obsahem oxidů dusíků (v proudě z prvního stupně je koncentrace oxidů dusíku zanedbatelná). V případě potřeby lze s výhodou oba proudy oxidu uhličitěho odebírat a využívat odděleně. Z tohoto důvodu jsou oba stupně odděleny kapalinovým uzávěrem, který zamezuje mísení obou proudů oxidu uhličitěho.

Podíl kyseliny dusičné z celkového množství, který se dávákuje do druhého stupně, záleží na řadě faktorů (velikost rozkladné kolony, koncentrace kyseliny dusičné aj.) a pohybuje se v rozmezí 10 - 50 %. Dávkování lze s výhodou řídit podle pH roztoku ve druhém stupni, což však není předmětem vynálezu.

Zařízení k realizaci způsobu podle vynálezu je schematicky znázorněno na přiloženém obr. a v dalším je popsáno spolu s objasněním funkce.

První rozkladný stupeň je tvořen rozkladnou věží 1, která je ve spodní části opatřena roštěm 4 a v horní části distributorem kyseliny dusičné. Rozkladná věž 1 je vyplněna drceným dolomitem o velikosti částic 8 až 50 mm. Dolomit je zkrápěn kyselinou dusičnou, přiváděnou do rozkladné věže 1 potrubím 2. Dolomit je do rozkladné věže 1 periodicky doplňován přes dvojitý uzávěr 3, umístěný v hlavě rozkladné věže 1. Dvojitý uzávěr 3 zabraňuje úniku plynu z hlavy rozkladné věže 1, takže uvolněný oxid uhličitý je nucen proudit směrem dolů přes vrstvu dolomitu a z rozkladné věže 1 je odváděn z prostoru pod roštěm 4 potrubím 5.

Druhý rozkladný stupeň je tvořen dvěma za sebou uspořádanými reaktory 6 a 7. Do prvního míchaného reaktoru 6 je potrubím 8 dávkován zbytek kyseliny dusičné potřebný k rozložení pískového dolomitu, který ve formě suspenze v roztoku dusičnanů přitéká přes rošt 4 z rozkladné věže 1. Z druhého míchaného reaktoru 7, který slouží k doreagování (úplnému rozkladu) zbytků dolomitu, je odváděn produkt, tj. roztok dusičnanu vápenatého a dusičnanu

hořečnatého přepadem 9. Uvolněný oxid uhličitý je z míchaných reaktorů 6, 7 odváděn potrubím 10. První míchaný reaktor 6 je podle potřeby vyhříván hadem 11.

Příklad

Dolomit o složení 43,7 % hmot. $MgCO_3$, 55,5 % hmot. $CaCO_3$, 0,8 % hmot. nerozpustných zbytků a zrnění 8 až 16 mm byl rozkládán způsobem podle vynálezu v zařízení dle příloženého obr. Průměr rozkladné věže 1 byl 300 mm, výška vrstvy dolomitu byla 3000 mm. Do rozkladné věže 1 bylo potrubím 2 přiváděno 62 kg/h kyseliny dusičné o koncentraci 35 % hmot. Do prvního rozkladného reaktoru 6 bylo potrubím 8 dávkováno 41 kg/h kyseliny dusičné stejné koncentrace jako do rozkladné věže 1. Oba rozkladné reaktory 6, 7 byly stejné konstrukce. Jednalo se o míchané nádoby o objemu 0,3 m³. První rozkladný reaktor 6 byl vyhříván na teplotu 60 °C. Z přepadu 9 bylo získáno 120 kg/h roztoku dusičnanů obsahujících 20 % hmot. dusičnanu vápenatého a 17 % hmot. dusičnanu hořečnatého. Tento roztok dále obsahoval 0,5 % hmot. nezreagované kyseliny dusičné. Oxid uhličitý odebíraný potrubím 5 z prvního rozkladného stupně obsahoval 0,003 % obj. oxidů dusíku, oxid uhličitý odváděný potrubím 10 z druhého rozkladného stupně obsahoval 0,021 % obj. oxidů dusíku. Sumární koncentrace NO_x v celém objemu plynu byla 0,011 % obj.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy roztoku dusičnanu vápenatého a dusičnanu hořečnatého rozkladem dolomitu kyselinou dusičnou, vyznačující se tím, že rozklad se provádí nepřetržitě ve dvou stupních tak, že v prvním stupni se na kusový dolomit působí kyselinou dusičnou při nuceném souproudu kapalně a plynné fáze směrem dolů a ve druhém stupni se na suspenzi částic dolomitu v roztoku obsahujícím dusičnan hořečnatý a dusičnan vápenatý z prvního stupně působí kyselinou dusičnou v množství 10 až 50 % hmot. z celkového množství použitého k rozkladu.

1 výkres

