



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

216 856

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 05 B 7/00

(22) Prihlásené 29 03 79

(21) PV 2073-79

(40) Zverejnené 29 01 82

(45) Vydané 31 10 84

[75]

Autor vynálezu

TEREN Ján, Ing., HUTÁR Eduard, Ing., NÁDVORNÍK Róbert, Ing., CSc.,
JUHÁŠ Milan, Ing., Bratislava

[54] **Spôsob kontinuálnej prípravy taveniny kondenzovaných
fosforečnanov amónnych a zariadenie na prevádzanie tohoto spôsobu**

1

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych a zariadenie na prevádzanie tohoto spôsobu.

Tavenina kondenzovaných fosforečnanov amónnych, obsahujúca zmes $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a $(\text{NH}_4)_m\text{H}_{(n+2)-m}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, kde $n \geq 2$ a $m \leq n+2$, je základnou východiskovou látkou — medzi-produktom pri príprave čírych alebo suspenzných kvapalných hnojív.

V súčasnosti sú známe viaceré spôsoby jej prípravy. Najprepracovanejšie a možno povedať i najrozšírenejšie sú spôsoby, ktorých základom je atmosferická alebo tlaková neutralizácia fosforečných kyselín rôznej koncentrácie a čistoty amoniakom.

Pre výrobu taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych sa používajú najrozšírenejšie typy reaktorov, hlavne rúrkovej konštrukcie, z ktorých najrozšírenejšie sú tzv. T-reaktory. Tieto reaktory sú chránené celým radom patentov napríklad USA pat. č. 2 985 513, 3 382 059, 3 464 808, 3 502 441, franc. pat. č. 1 493 803, juhoafrický pat. č. 67/5806, DOS 1 909 438, DOS 2 114 055, DOS 2 308 716, švédsky pat. č. 366 012, čs. a. o. č. 180 802.

Rôzne modifikované rúrkové reaktory, z ktorých najznámejší je tzv. Swiftov reaktor, uvádza tiež odborná literatúra, z ktorej možno uviesť: Chem. Eng. 21(8), 60 (1972), Agric. Chem. 28, (2), 12 (1973), Fert.

2

Solns. 17, (2), 44 (1973), ISMA, Praha (1974) — Meline, R. S.: „Production of High Polyphosphate Liquid Fertilizer by the Pipe — Reactor Process“, Phosph. and Potass. 90, 25 (1977), Chem. prům. 28, 53, (5), 229 (1978).

I keď uvedené typy rúrkových reaktorov znamenajú podstatný pokrok vo vývoji zariadenia na výrobu taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych, majú určité nevýhody, z ktorých možno uviesť predovšetkým tieto:

- vyžadujú spracovanie predohriatej a do rôzneho stupňa zahustenej fosforečnej kyseliny, čo nutne vyžaduje použitie výmenníkov tepla a odparky a kladie nároky na spotrebu technologickej energie,
- zostava technologického zariadenia je značne komplikovaná a teda i relatívne náročná na obsluhu, členitosť technologických celkov zvyšuje možnosť vzniku havárie, zhoršuje celkovú energetickú bilanciu procesu a zariadenie je náročné na zastavaný priestor,
- prevažná väčšina používaných reaktorov vyžaduje dávkovanie kyseliny fosforečnej pod tlakom, čím sa zvyšujú nároky na koróznú odolnosť zariadenia, používaného na dávkovanie horúcej spracovanej kyseliny,
- obvykle neumožňujú spracovanie znečistených extrakčných fosforečných kyselín.

- lín, ktoré je nevyhnutne spojené s penením reakčnej zmesi, zapríčinené prítomnosťou organických látok ako aj s tvorbou nápekov (nánosov) na stenách reaktora, ktoré negatívne ovplyvňujú hydrodynamiku procesu,
- neumožňujú racionálne využitie neutralizačného tepla,
 - obvykle kladú zvýšené nároky na obsluhu a nie vždy zaručujú potrebnú úroveň prevádzkovej istoty výrobného zariadenia.

Všetky uvedené nedostatky sú v podstatnej miere odstránené spôsobom výroby a zariadením podľa vynálezu.

Tavenina kondenzovaných fosforečnanov amónnych sa kontinuálne pripravuje reakciou horúcej kyseliny fosforečnej alebo horúceho roztoku dihydrogénfosforečnanu amónneho v kyseline fosforečnej s plynným amoniakom za prípadného kontinuálneho pridávania 1 až 20 hmotnostných dielov močoviny na každých 100 hmotnostných dielov odlúčenej reakčnej zmesi. Podstata vynálezu spočíva v tom, že kyselina fosforečná alebo roztok dihydrogénfosforečnanu amónneho v kyseline fosforečnej sa v tenkej vrstve a/alebo filme, ešte pred reakciou s plynným amoniakom, predohreje a/alebo zahustí odparením vody mimo prostredia, v ktorom simultánne prebieha neutralizácia a čiastočná molekulárna dehydratácia a toto predohriatie a/alebo zahustenie kvapalnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú sa uskutočňuje teplom horúcej reakčnej zmesi vyhriatej uvoľneným neutralizačným teplom.

Ukázalo sa, že je obzvlášť výhodné, ak reakcia medzi kvapalnou kyslo reagujúcou a fosfor obsahujúcou zložkou a plynným amoniakom sa uskutoční spôsobom, ktorý je predmetom čs. autorského osvedčenia číslo 210 335.

Spôsob kontinuálnej prípravy taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych podľa vynálezu možno s výhodou prevádzať na zariadení, ktoré je tiež obsahom tohoto vynálezu.

Kontinuálna príprava taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych podľa vynálezu sa prevádza na zariadení, ktoré pozostáva z vertikálneho prietochného reaktora valcového tvaru opatreného prívodmi a v hornej časti jedným alebo viacerými vývodmi sa vyznačuje tým, že teleso reaktora 1 je na vonkajšej strane steny opatrené po obvode súvislým alebo prerušovaným žliabkom v tvare závitnice 2 a/alebo súvislým alebo prerušovaným vodorovným alebo šikmým drážkovaním 3, pričom priestor, v ktorom sa nachádza závitnica 2 a/alebo drážkovanie 3, je ohraničený valcovou stenou 4, ktorá je prípadne tiež na strane privrátenej k telesu reaktora 1 opatrená súvislým alebo prerušovaným vodorovným a/alebo šikmým drážkovaním 5 a stena 4 je na strane odvrátenej od telesa reaktora 1, t. j. na von-

kajšej strane opatrená súvislým alebo prerušovaným vodorovným a/alebo šikmým drážkovaním a/alebo je opatrená súvislým a/alebo prerušovaným zostupným žliabkom v tvare závitnice 6, pričom celé teleso reaktora je od vonkajšieho okolia oddelené stenou 7.

Jedno z viacerých možných modifikácií zariadenia podľa vynálezu je schématicky znázornené na obr. č. 1.

Do vertikálne situovaného reaktora kontinuálne nateká cez prívodné potrubie umiestnené v hornej časti telesa reaktora 1 a ústiace do žliabku 2 resp. drážkovania 3 v priestore ohraničenom medzikružím, tvoreným stenou telesa reaktora 1 a stenou 4 spracovávaná kyselina fosforečná alebo roztok $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ v kyseline fosforečnej 10.

Kyslo reagujúca kvapalná reakčná zložka, obsahujúca fosfor 10, steká v žliabku 2 resp. po drážkovaní 3 a prípadne 5, pričom dochádza k jej ohriatiu na teplotu bodu varu teplom reakčnej zmesi jednak vyplývajúcej objem telesa reaktora 1 a jednak stekajúcej po vonkajšom drážkovaní resp. žliabku 6.

Potrubím privádzaná kyselina fosforečná alebo roztok $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ v kyseline fosforečnej 10 steká po povrchu drážok 3 resp. 5 alebo žliabkom 2 v tenkej vrstve — filme, čím sa vytvárajú obzvlášť priaznivé podmienky pre intenzívne odparovanie vody. Takto dochádza k zahusťovaniu fosforečnej suroviny využitím neutralizačného tepla uvoľneného reakciou kyslej fosforečnej zložky 10 s plynným amoniakom 11, prebiehajúcej vo vnútri telesa reaktora 1 a tepla horúcej reakčnej zmesi 13, vytekajúcej z telesa reaktora 1 cez otvory v jeho hornej časti a stekajúcej po vonkajšom drážkovaní resp. žliabkom 6. Odparená voda vo forme vodnej pary sa odvádza v hornej časti reaktora. V priestore nad ústím vtoku kvapalnej reakčnej zložky, obsahujúcej kyselinu fosforečnú 10 v spodnej časti reaktora 1 dochádza k jej styku s predohriatým plynným amoniakom 11, ktorý sa do tejto časti reaktora zavádza zostupne (smerom zhora nadol) súsove umiestnenou prívodnou trubicou. Reakciou predohriateho plynného amoniaku 11 s horúcou kvapalnou reakčnou zložkou obsahujúcou kyselinu fosforečnú 10 sa uvoľňuje neutralizačné teplo, ktorým sa reakčná zmes 13 a teda i celé teleso reaktora vyhreje na teplotu vyššiu než 200 °C. Keďže reakčná zmes 13 vo vnútri telesa reaktora 1 pozostáva z kvapalnej fázy — taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych a plynnej fázy tvorenej prehriatou zmesou uvoľnenej vodnej pary a amoniaku, je jej merná hmotnosť podstatne nižšia než merná hmotnosť privádzanej kvapalnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú 10. Rozdiel v merných hmotnostiach umožňuje voľný nátok kvapalnej reakčnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú 10 do reakčného priestoru telesa reaktora 1 a tiež voľný

vzostupný tok (zdola nahor) reakčnej zmesi **13** reakčným priestorom.

Reakčná zmes **13** tvorená taveninou kondenzovaných fosforečnanov amónnych **14**, prehriatou vodnou parou a prebytočným amoniakom kontinuálne vyteká vývodovými otvormi umiestnenými po obvode v hornej časti reaktora **1** a steká po drážkovaní resp. žliabkom **6** zhora nadol vo forme tenkej vrstvy resp. filmu taveniny pričom dochádza k jej dôkladnému odplyneniu a ďalšej molekulárnej dehydratácii. V tejto časti zariadenia je prípadne v záujme ešte väčšieho prehlbenia molekulárnej dehydratácie taveniny vhodné uvažovať s kontinuálnym prídavkom močoviny (najvhodnejšie vo forme jej taveniny resp. vysoko koncentrovaného roztoku).

Spôsob prípravy kondenzovaných fosforečnanov amónnych a zariadenie na jeho realizáciu podľa vynálezu má celý rad výhod a predností:

- umožňuje veľmi racionálne využitie tepla uvoľňujúceho sa pri reakcii horúcej kyseliny fosforečnej s amoniakom,
- zariadenie pracuje s minimálnymi požiadavkami na spotrebu energie pri dávkovaní kvapalnej reakčnej zložky obsahujúcej kyselinu fosforečnú,
- zariadenie umožňuje veľmi kompaktné konštrukčné riešenie reakčného uzla pri znížených nárokoch na počet technologických častí zariadenia (napríklad dehydratačná časť, výmenník tepla, odparka kyseliny fosforečnej) a pri minimalizovaných požiadavkách na priestor potrebný na umiestnenie výroby,
- zariadenie je jednoduché a neobsahuje žiadne točivé súčasti,
- zariadenie sa vyznačuje veľkou prevádzkovou istotou a jeho prevádzkovanie kladie malé nároky na obsluhu.

Ďalej uvedené príklady objasňujú, ale v žiadnom prípade neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Počas viachodinového poloprevádzkového pokusu výroby taveniny kondenzačných fosforečnanov amónnych s jej priamym následným spracovaním na NP — roztok sa používal vertikálny válcový reaktor zhotovený z materiálu inertného voči koróznym účinkom horúcej kyseliny fosforečnej, amoniaku a horúcej taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych, charakterizovaný nasledujúcimi parametrami:

- dĺžka resp. výška telesa reaktora 700 mm
- vnútorný priemer telesa reaktora 90 mm

Po obvode vonkajšej steny telesa reaktora bol vyfrézovaný žliabok, ktorý vytváral neprerušovanú závitnicu vinúcu sa zostupne pod miernym sklonom (zhora nadol) prakticky kryjúci celý povrch vonkajšej steny telesa reaktora v približnej dĺžke 4 až 4,5 m. V hornej časti ústila do žliabkovej závitnice

prívod spracovávanej kyseliny fosforečnej a približne oproti bolo umiestnené hrdlo pre odvod búdovej pary uvoľnenej zo zahusťovanej kyseliny. V spodnej časti bol priestor so závitnicou spojený s vlastným reakčným priestorom, čím bol umožnený nátok zahusťovanej fosforečnej kyseliny do vnútra telesa reaktora.

Obdobným žliabkom v tvare závitnice bola opatrená po obvode tiež vonkajšia stena priestoru pre predohrev a zahustenie spracovávanej kyseliny, do ktorého cez 4 prepádové vývodové otvory umiestnené v hornej časti telesa reaktora vytekala horúca reakčná zmes — tavenina kondenzovaných fosforečnanov amónnych a ním vedená stekala smerom zhora nadol.

Celé teleso reaktora bolo uložené v plynotesnom a dokonale tepelne izolovanom valcovom púzdre, ktoré svojou spodnou časťou bolo priamo spojené so zásobníkom na rozpúšťanie taveniny, takže reaktor na prípravu taveniny a zásobník určený na kontinuálnu prípravu NP — roztoku tvorili kompaktný celok.

Ako fosforečná surovina bola používaná komerčná extrakčná kyselina fosforečná špecifikovaná takto:

- celkový obsah fosforu (stanovený spektrofotometricky) 59,4 % P_2O_5
- acidita kyselina prepočítaná ako obsah fosfor. zložky 54,5 % P_2O_5
- celkový obsah železa 0,27 % Fe
- celkový obsah hliníka 0,25 % Al
- celkový obsah horčíka 0,58 % Mg
- celkový obsah fluóru 0,34 % F

Kyselina bola dávkovaná pomocou dávkovacieho čerpadla v množstve asi 80 kg $H_3PO_4 \cdot h^{-1}$ cez prívodové hrdlo ústiace do žliabku klesajúceho po obvode telesa reaktora v tvare závitnice.

Plynný amoniak bol dávkovaný z výparníka cez prietokomer v priemernom množstve 18 kg amoniaku $\cdot h^{-1}$ prívodnou trubicou prechádzajúcou stredom reaktorového telesa a ústiacou nad dnom reaktora. Reakciou čiastočne zahusťovanej horúcej kyseliny fosforečnej s predohriatym plynným amoniakom sa reakčná zmes a teda i teleso reaktora vyhriali na teplotu 190 až 240 °C. Reakčná zmes v dôsledku rozdielu medzi jej mernou hmotnosťou a mernou hmotnosťou čiastočne zahusťovanej kyseliny voľne vtekala do vnútorného priestoru telesa reaktora, voľne vzostupne pretekala telesom reaktora a za súčasného odlučovania plynnej fázy vytekala cez štyri súmerne rozložené vývodové otvory do žliabku vonkajšej závitnice, ktorým bola v tenkej vrstve zostupne vedená po obvode horúcej vonkajšej steny odparovacej časti reaktora. Z konca závitnice stekala tavenina kondenzovaných fosforečnanov na vonkajší povrch mierne zaobleného dna reaktora a odtiaľ do kotla, v ktorom sa kontinuálne rozpúšťala za vzniku kvapalného dusíkato-fosforečného hnojiva.

Vzorka taveniny odobratá z konca žliabkovej závitnice bola charakterizovaná týmito chemickým zložením:

— celkový obsah fosforu (hmot. %)	63,3 % P_2O_5
— celkový obsah dusíka (hmot. %)	11,7 % N
— obsah fosforu viazaného ako PO_4^{3-} (hmot. %)	37,1 % P_2O_5
— obsah fosforu viazaného vo forme $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$	26,2 % P_2O_5

Konverzia t. j. podiel obsahu fosforu v kondenzovanej forme z celkového obsahu fosforu vo vzorke 41,4 %

Maximálny kondenzačný stupeň (n) obsiahnutý vo vzorke 3

Príklad 2

Pracovalo sa obdobným spôsobom popísaným v príklade 1 s tým rozdielom, že za účelom prehĺbenia molekulárnej dehydratácie sa do taveniny stekajúcej v žliabku vonkajšej závitnice pridávalo hodinove priemerne 8 až 9 kg roztavenej močoviny.

V dôsledku použitia močoviny ako chemického kondenzačného činidla dosiahlo sa absolútne zvýšenie konverzie na kondenzované formy priemerne o 10 až 12 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob kontinuálnej prípravy taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych reakciou horúcej kyseliny fosforečnej alebo horúceho roztoku dihydrogénfosforečnanu amónneho v kyseline fosforečnej s plynným amoniakom, prebiehajúcou prípadne za kontinuálneho pridávania 1 až 20 hmotnostných dielov močoviny na každých 100 hmotnostných dielov odlúčenej reakčnej zmesi, vyznačujúci sa tým, že kyselina fosforečná, alebo roztok dihydrogénfosforečnanu amónneho v kyseline fosforečnej sa pred reakciou s plynným amoniakom mimo prostredia, v ktorom prebieha neutralizačná reakcia, vo forme tenkej vrstvy a/alebo filmu predohreje a/alebo zahustí odparením vody, pričom predohriatie a/alebo zahustenie kvapalnej reakčnej zložky sa uskutočňuje pôsobením tepla horúcej reakčnej zmesi, uvoľneného neutralizačnou reakciou.

2. Zariadenie na kontinuálnu prípravu taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych spôsobom podľa 1, pozostávajúce

z vertikálneho prietochného reaktora valcového tvaru, opatreného prívodmi a v hornej časti jedným alebo viacerými vývodmi vyznačujúce sa tým, že teleso reaktora (1) je na vonkajšej strane steny opatrené po obvode súvislým alebo prerušovaným žliabkom v tvare závitnice (2) a/alebo súvislým alebo prerušovaným vodorovným alebo šikmým drážkovaním (3), pričom priestor, v ktorom sa nachádza závitnica (2) a/alebo drážkovanie (3) je z druhej strany ohraničený valcovou stenou (4), ktorá je prípadne tiež na strane privrátenej k telesu reaktora (1), opatrená súvislým alebo prerušovaným vodorovným a/alebo šikmým drážkovaním (5) a stena (4) je z opačnej — vonkajšej strany opatrená súvislým alebo prerušovaným vodorovným a/alebo šikmým drážkovaním a/alebo je opatrená súvislým a/alebo prerušovaným zostupným žliabkom v tvare závitnice (6), pričom celé teleso reaktora je od vonkajšej atmosféry oddelené stenou (7).

1 výkres

