



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

214 210

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 05 08 80

(21) PV 5404-80

(51) Int. Cl.³ C 05 B 7/00

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydané 01 06 84

(75)

Autor vynálezu TEREN JÁN ing., HUTÁR EDUARD ing., NÁDVORNÍK RÓBERT ing. CSc., JUHÁŠ MILAN
ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych

Spôsob výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych termickou dehydratáciou dihydrogénfosforečnanu urónia - CO / NH_2 / NH_3 / H_2PO_4 , pri teplote vyššej než 115°C a nižšej než 230°C termickou dehydratáciou, ktorá prebieha vo filmovej vrstve taveniny dihydrogénfosforečnanu urónia a jeho zmesi s produktami termického rozkladu, vytvorenej voľným roztekaním a/alebo mechanickým roztieraním a/alebo nanášaním taveniny do temperovaného reakčného prostredia.

Predmetom vynálezu je spôsob výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych vhodných aj pre prípravu koncentrovaných kvapalných hnojív termickou dehydratáciou dihydrogénfosforečnanu urónia $[\text{CO}/\text{NH}_2//\text{NH}_3/] \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$.

Tavenina kondenzovaných fosforečnanov amónnych, ktorá je významným medziproduktom pri príprave koncentrovaných NP a NPK kvapalných hnojív, sa dnes obvykle pripravuje predovšetkým vysokoteplotnou neutralizáciou polyfosforečnej tzv. superfosforečnej alebo trihydrogénfosforečnej kyseliny. Prevažná väčšina týchto procesov má vysoké požiadavky na kvalitu spracovávaných fosforečných kyselín a ich využitie v priemysle predpokladá použitie špeciálnych konštrukčných materiálov vyznačujúcich sa vysokou odolnosťou voči korozívnemu pôsobeniu horúcich fosforečných kyselín o vysokých koncentráciách a agresívnych horúcich reakčných zmesí. Tieto sú náročné aj na spotrebu energie a v záujme dosahovania čo najvyššieho stupňa premeny hydrogénfosforečnanov na kondenzované fosforečnany sa musia reakčné teploty pohybovať v intervale 250 až 350 °C.

Z uvedených dôvodov sa chemický a chemicko - technologický výskum výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych zameril na postupné odstraňovanie nevýhod doteraz používaných spôsobov výroby.

Všetky uvedené ťažkosti možno odstrániť, ak sa na prípravu taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych použije dihydrogénfosforečnan urónia, označovaný tiež ako fosforečnan močoviny - $[\text{CO}/\text{NH}_2//\text{NH}_3/]^{\oplus} / \text{H}_2\text{PO}_4/^{\ominus}$, ktorý kryštalizuje zo sústavy: $\text{SO}/\text{NH}_2/2 - \text{P}_2\text{O}_5$ - voda.

Možnosti využitia tejto zlúčeniny pre prípravu kondenzovaných fosforečnanov amónnych sú predmetom záujmu viacerých výskumných a výrobných spoločností vo svete. V minulom období boli už tiež vyvinuté viaceré spôsoby výroby kondenzovaných fosforečnanov amónnych, základom ktorých je termické spracovanie dihydrogénfosforečnanu urónia. Sú to predovšetkým spôsoby popísané v tejto patentovej literatúre:

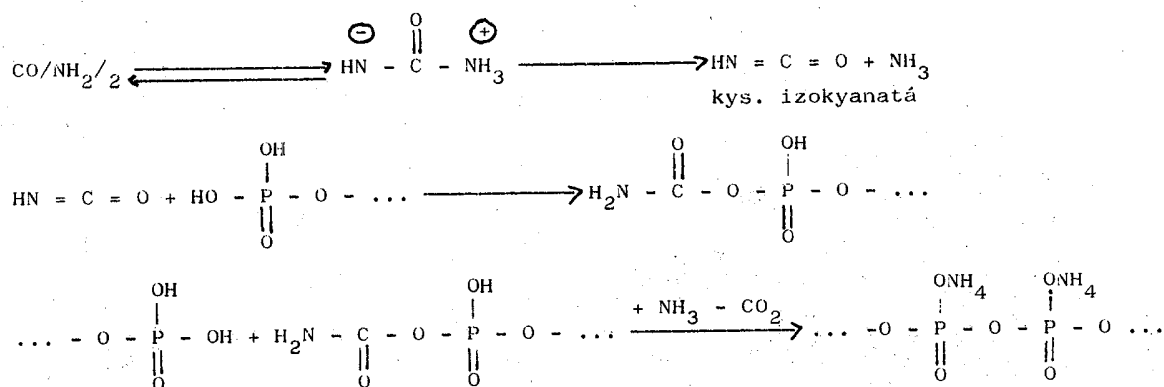
Proces vyvinutý firmou UGINE KUHLMANN S.A., Paris (francúzsky patent č. 2 076 321 /1971/, Ger. Offen č. 2 100 413 /1971/, USA patent č. 3 713 802 /1973/). Proces navrhnutý BASF A. G. (NSR patent č. 2 308 408 /1973/). Procesy vyvíjané americkým výskumným centrom NFDC - TVA, Muscle shoals - Alabama (Jones T. M., Getsinger J. G., TVA: Chem. Eng. News 53, 35, 22 /1975/, Lewis H. T.: Chem Eng. News 53, 35, 22 /1975/, Anonym: "Production of high quality fertilizers from wet - process acid via solid urea phosphate", "Field conversion of crystalline urea phosphate to urea ammonium polyphosphate clear liquid", New Developments in Fertilizer Technology, 12-th Demonstration, Oct. 18 - 19 /1978/, Muscle Shoals, Alabama). Proces vyvinutý v uplynulom období vo Výskumnom ústave agrochemickej technológie v Bratislave (čsl. AO č. 193 977 /1979/, PV 7501-77).

Aj keď spôsoby výroby podľa citovanej odbornej a patentovej literatúry umožňujú priemyselnú výrobu kondenzovaných fosforečnanov amónnych, respektíve výrobu kvapalných NP - hnojív na ich báze, ale sú pomerne komplikované a niektoré z nich neumožňujú kontinualizáciu výrobného procesu.

Teraz sa zistilo, že taveninu s vysokým obsahom kondenzovaných fosforečnanov amónnych, pri zachovaní ich optimálnej distribúcie, vhodnej pre výrobu dusíkato - fosforečných koncen-

trovaných kvapalných hnojív, je možné pripraviť kontinuálnym technickým rozkladom dihydrogénfosforečnanu urónia $[\text{CO}/\text{NH}_2//\text{NH}_3]/\text{H}_2\text{PO}_4$, pričom tepelná molekulárna dehydratácia spojená s tvorbou kondenzovaných fosforečnanov amónnych prebieha vo filmovej vrstve taveniny dihydrogénfosforečnanu urónia. Filmová vrstva sa vytvára voľným roztekaním, mechanickým roztieraním a/alebo nanášaním taveniny do reakčného prostredia temperovaného na teplotu vyššiu než 115°C a nižšiu než 230°C .

Je možno predpokladať, že za vyššie uvedených podmienok v dehydratujúcej reakčnej zmesi prebiehajú tieto základné chemické reakcie:



Termický rozklad je pomerne málo náročný na spotrebu energie, keďže uvedené reakcie začínajú v systéme prebiehať už pri teplote tesne nad bodom topenia kryštalického dihydrogénfosforečnanu urónia (117°C), pričom časť tepla potrebného pre ich priebeh je krytá neutralizačným teplom vznikajúcim pri reakcii kyslej reakčnej zmesi s amoniakom uvoľneným počas termického rozkladu.

Závislosť entalpie termického rozkladu dihydrogénfosforečnanu urónia (ΔH) v závislosti od teploty a priemernej - strednej dĺžky fosforečnanového reťazca (počtu atómov fosforu) v reakčnom produkte (ň) je uvedená v nasledujúcej tabuľke.

Priemerná-stredná dĺžka fosforečnanového reťazca v produkte získanom tepelným rozkladom $\text{CO}/\text{NH}_2//\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ (počet atómov fosforu)	Entalpia		
	H (kJ. mol P_2O_5)		
	Teplota ($^\circ\text{C}$)		
	150	175	200
1,4	123,1	140,3	157,8
1,8	105,1	121,4	134,0
2,2	102,6	117,2	128,1
2,6	104,7	118,9	127,3
3,0	125,6	139,0	148,6
3,4	143,6	156,2	166,2
3,8	161,2	181,7	183,4

Obsah kondenzovaných fosforečnanov v tavenine pripravenej spôsobom podľa vynálezu a tým aj jej rozpustnosť vo vode je možno účinne regulovať teplotou povrchu steny, na ktorej prebieha vo filmovej vrstve termický rozklad dihydrogénfosforečnanu urónia, ako aj dobou, po ktorú je reakčná zmes vystavená účinku teploty.

Nasledujúce príklady objasňujú, ale nijako neobmedzujú spôsob výroby kondenzovaných fosforečnanov amónnych podľa vynálezu.

Príklad 1

V rámci orientačnej laboratornej skúšky sa použila závitová odparka zhotovená z grafoduru, tvaru obráteného komolého kužela s plynulým žliabkom v tvare závitnice s miernym klesaním, vyfrézovaným do vnútornej zhora nadol sa zužujúcej kónickej steny. Ohrev zariadenia sa realizoval horúcim cirkulujúcim médiom v duplikátore. Rozmery použitej grafodurovej závitovej odparky boli:

- vonkajší priemer hornej kruhovej základne:	200 mm
- vonkajší priemer spodnej kruhovej základne:	140 mm
- výška odparky:	200 mm

Teplota cirkulujúceho média (silikonový olej) a teda aj teplota grafodurovej steny závitovej odparky sa udržiavala pomocou termostatu na hodnote 135 až 140 °C. Do závitovej odparky na jej hornej strane sa priemerne hodinovo dávkovalo 6 kg roztaveného dihydrogénfosforečnanu urónia pripraveného reakciou komerčnej termickej kyseliny fosforečnej obsahujúcej 52 % P_2O_5 s kryštalickou močovinou, pričom sa získalo 5,1 kg polykondenzovaného fosforečnanu amónneho vo forme spenenej taveniny.

Analýzou taveniny sa zistilo, že táto obsahovala 45 % z celkového fosforu viazaného vo forme kondenzovaných fosforečnanov amónnych. Obsah biuretu, ktorý je produktom pyrolytického rozkladu močoviny, bol 0,2 %.

Príklad 2

V rámci laboratórneho pokusu s použitím extrakčnej kyseliny fosforečnej čierneho typu charakterizovanej týmto zložením:

- obsah celkového fosforu:	55,2 %	P_2O_5	(76,215 % H_3PO_4)
- obsah síranov:	4,21 %	SO_4^{2-}	
- obsah železa:	0,27 %	Fe	(0,387 % Fe_2O_3)
- obsah horčíka:	0,56 %	Mg	(0,932 % MgO)
- obsah vápnika:	0,56 %	Ca	(0,089 % CaO)
- obsah hliníka:	0,25 %	Al	(0,472 % Al_2O_3)
- obsah fluóru:	0,46 %	F	

sa reakciou s granulovanou (prilovanou) močovinou a kryštalizačným lúhom z predošlého pokusu, pripravil kryštalický dihydrogénfosforečnan urónia (DFU). Jednotlivé zložky boli pritom v reakčnej zmesi zastúpené takto:

- extr. kys. fosforečná horeuvedeného zloženia:	28,83 % hmot.
- kryštalizačný lúh z predošlého pokusu:	57,70 % hmot.

- granulovaná (prilovaná) močovina:

13,4 % hmot.

V priebehu prípravy DFU sa udržiavala teplota reakčnej zmesi v trvaní 30 minút v rozmedzí 20 - 35 °C, pričom jej rozdelením sa získalo 35,5 hmot. % kryštalického DFU a 64,5 hmot. % kryštalizačného lúhu. Zloženie kryštalického DFU a kryštalizačného lúhu bolo takéto:

Obsah stanovovanej zložky v hmot. %

Zložka	kryštalický DFU	kryštalizačný lúh
N	17,56	9,49
P ₂ O ₅ (celk.)	44,08	19,43
Al ₂ O ₃	0,15	0,67
Fe ₂ O ₃	0,12	0,74
MgO	0,18	1,72
F	0,10	0,59
SO ₄ ²⁻	0,88	7,68

Z výsledkov chemického rozboru je zrejmé, že kryštalizáciou došlo k významnému "prečisteniu používanej extrakčnej kyseliny fosforečnej."

Uvedeným spôsobom pripravený kryštalický dihydrogénfosforečnan urónia sa v ďalšom stupni kontinuálne spracovával na taveninu kondenzovaných fosforečnanov amónnych.

Spracovaním už popísaného kryštalického DFU sa pripravilo viacero vzoriek tavenín kondenzovaných fosforečnanov amónnych, ktoré sa líšili obsahom kondenzovaných fosforečnanov v priamej závislosti od nastavených reakčných podmienok.

Z množstva experimentálnych výsledkov možno uviesť ako príklad špecifikáciu vzorky taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych pripravenej za týchto podmienok:

- teplota cirkulujúceho silikonového oleja v taviacej časti: 125 - 130 °C
- teplota steny závitnicového žliabku v dehydratačnej časti: 160 - 165 °C
- priemerná rýchlosť dávkovania DFU: 10,5 g DFU/ min.

Za hodinu (pri už uvedených experimentálnych podmienkach) sa pripravilo 454 g taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych, ktorá obsahovala priemerne

- 49,76 % celkového P₂O₅
- 10,96 % P₂O₅ v ortofosforečnej forme
- 38,80 % P₂O₅ v polykondenzovanej forme
- 19,21 % celkového N
- 10,89 % amoniakálneho N
- 8,32 % amidického N

Z výsledkov chemického rozboru vyplýva, že približne 78 % fosforu obsiahnutého vo vzorke bolo prítomného v polykondenzovanej forme.

Rozpustením získanej vzorky taveniny v 283 g vody bol pripravený roztok, ktorého pôvodne pomerne silno kyslú reakciu (pH 2,5) bolo potrebné upraviť prídavkom 16,1 g koncentrovanej

čpavkovej vody. Takto sa získalo 753,1 kvapalného NP hnojiva roztokového typu (15,9 - 28,7 - 0), ktorého merná hmotnosť pri teplote 20 °C bola rovná 1 384 kg.m⁻³ a dynamická viskozita 20 °C = 70,3 cP.

Príklad 3

V temperovanom zásobníku sa pri teplote 120 - 125 °C taval kryštalický fosforečnan močoviny pripravený z extrakčnej H₃PO₄, charakterizovaný obdobným chemickým zložením ako produkt používaný v prípade pokusu popisovaného v príklade 2. Do roztavenej taveniny čiastočne zasahoval prvý tzv. nanášací válec zo skupiny vyhrievaných dutých válcov usporiadaných obdobne ako v prípade kalandrovacieho stroja používaného v súvislosti s technológiami spracovania gúmy a plastických látok. Posledné dva zo skupiny dutých kalandrovacích válcov na povrch ktorých sa tavenina reakčná zmes vzájomným dotykcom válcov vo forme tenkého filmu nanášala, boli temperované na teplotu 160 - 180 °C. Z posledného zo skupiny válcov sa tavenina termickou dehydratáciou vzniknutých kondenzovaných fosforečnanov amónnych odstraňovala pomocou mechanickej stierky. Uvedeným spôsobom sa získala tavenina kondenzovaných fosforečnanov amónnych, charakterizovaná vysokým stupňom premeny trihydrogénfosforečnanov na kondenzované fosforečnany.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych termickou dehydratáciou dihydrogénfosforečnanu urónia - /CO/NH₂//NH₃//H₂PO₄, pri teplote vyššej než 115 °C a nižšej než 230 °C vyznačený tým, že termická dehydratácia prebieha vo filmovej vrstve taveniny dihydrogénfosforečnanu urónia a jeho zmesi s produktami termického rozkladu, vytvorenej voľným roztekaním a/alebo mechanickým roztieraním a/alebo nanášaním taveniny do temperovaného reakčného prostredia.