



PATENTNI SPIS BR. 11488

Société L' Azote Français, Paris, Francuska.

Postupak za izbegavanje obrazovanja nitrita, pri proizvodjenju kalcijum nitrata.

Prijava od 16 januara 1934.

Važi od 1 juna 1934.

Traženo pravo prvenstva od 16 januara 1933 (Francuska).

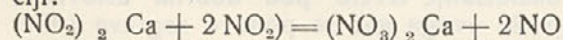
Kod postupka proizvodjenja kalcijum nitrata dejstvom gasova, koji sadrže azotne pare, na kalcijum oksid, nalazi se između ostalih teškoća i na teškoću, koja se sastoji iz činjenice, da se uvek obrazuje izvesna količina kalcijum nitrata.

Mešavina nitrata i baznog nitrata je naročito topljiva. Za vreme apsorbovanja je teško izbeći početke topljenja, a svaki početak topljenja škodi kasnijem apsorbovanju, pri čemu kalcijum gubi delimično svoje osobine poroznosti.

Za vreme apsorbovanja azotnih para uvek se obrazuje znatna proporcija nitrita.

Toplota prouzrokuje pretvaranje nitrita u nitrat uz oslobađanje NO, i, u izvesnim slučajevima, slobodnog azota, ali je ova reakcija spora i praktično nedovoljna da u dovoljnoj meri smanji količinu nitrita.

S druge strane, ovaj nitrit se u prisustvu NO₂ pretvara i nitrat prema reakciji:



Prijavilac je našao da ova reakcija zahteva ne samo prisustvo NO₂ već i izvesnu proporciju od preko 50% ukupnih azotnih para.

Da bi se potpomoglo pretvaranje nitrita u nitrat, prijavilac je sa uspehom upotrebio veoma oksidisane gasove, pri čemu je tada sadržina nitrita kod produkta stalno slabija, poroznost se održava i apsorbovanje je mnogo bolje i brže.

Ali je na žalost u industrijskoj praksi bilo teško oksidisati gasove. Ovi se proiz-

vode na visokoj temperaturi, približno na 1000°, kad su u pitanju gasovi, koji postaju u električnim pećima, i približno na 600 do 800° kad su u pitanju gasovi, koji proizlaze iz oksidisanja amonijaka.

Najpovoljnija temperatura gasova po apsorbovanju nalazi se između 250 i 350°, i ako se gasovi prosto ohlade od 600 na 350° ili čak na 250° prorocija NO₂ je veoma mala u odnosu na proporciju NO.

Prijavilac je dakle tražio način da postigne na približnoj temperaturi od 300° veoma oksidisane gasove i to, hladeći ih, ali bez pricinjanja troškova za ponovno zagrevanje. Prijavilac je najzad došao do uređaja predstavljenog šematički na priloženom nacrtu.

Gas koji je prethodno ohladjen na približno 350° dospeva kroz cev 1 u menjač 2 toplote u kojem se hladi na približno 150°. Odatle on prelazi u rashladjivač 3 sa spoljnim izvorom hladnoće: ventilisanjem ili kruženjem vode, i tu se hladi na približno 100°. Posle ovog rashladjivača gas prolazi kroz komoru 4 za oksidisanje, sa odgovarajućom zapreminom, da bi se u njoj mogao dovoljno dugo zadržati, na primer 50 do sekundi; iz ove komore izlazi oksidisan i vraća se menjaču 2 kroz koji prolazi u suprotnom smeru. Pri dodiru sa gasovima od 150° do 350° on se tu zagreva od 100 na 300° i zatim biva upućen kroz cev 5 u komore za apsorbovanje.

Naravno da komora 4 može biti izostavljena ako rashladjivač 3 ima dovoljnu zapre-

minu.

Isto tako rashladjivač 3 može biti izostavljen pod uslovom da je komori za oksidisanje dodeljena dovoljna površina da bi mogla proizvesti hlađenje gasova od 150 na približno 100°.

Ovaj uređaj može biti upotrebljen za jedan deo gasova ili za ukupnu količinu gasova. On isto tako može biti upotrebljen na prolazu gasova između dve uzastopne komore za apsorbovanje, jer je oksidisanje na približno 300° ili čak i na 200° sporo i obrazuje se manje NO₂ no što biva apsorbovano kalcijumom, proporcija NO₂ ima tako težnju da se smanji, ona ostaje dovoljna za apsorbovanje kalcijumom, ali sa proizvodnjom izvesne velike količine nitrata.

Uvećanje vremena bavljenja uvećanjem zapremina komora od 200° ili 300° ne bi dalo neku veću korist, pošto postoji ograničenje usled činjenice da površine ne mogu biti i suviše velike pošto inače gubitci toplote ne omogućuju održavanje apsorpcionih temperatura i pored brižljivosti u pogledu izolovanja celine.

Ako se ne upotrebi naročiti uređaj za oksidisanje, pre poslednjih komora, praktično je nemoguće da se dobiju gasovi jako oksidisani u NO₂ u ovim komorama. S druge strane, korisno je da se izbegne obrazovanje nitrata u povećanoj proporciji u ovim komorama. Stvarno, ako je proporcija nitrata u njima konstantno veoma mala to se neće imati bojazan da lokalno pregrevanje, kad ove komore postanu srednje komore, prouzrokuje početak topljenja i smanjenje poroznosti.

Pretvaranje nitrata u nitrat vrši se takodje samom toplotom, i u toliko brže u koliko je toplota veća. Ovo razlaganje se vrši prema dvema reakcijama:

$$3 \text{ Ca (NO}_2\text{)}_2 = \text{Ca (NO}_3\text{)}_2 + 2 \text{ Ca O} + 4 \text{ NO}$$
$$\text{ i } 2 \text{ Ca (OO}_2\text{)}_2 = \text{CaO} + \text{Ca (NO}_3\text{)}_2 + \text{NO} + \frac{1}{2} \text{ N}_2$$

koje daje mali gubitak fiksiranog azota, ali kako je u pitanju razlaganje veoma malih količina nitrata, to se proporcija tako oslobodjenog slobodnog azota može zanemariti.

Moglo se bojati da prekomerno zagrevanje ne prouzrokuje rastavljanje topljivog jedinjenja nitrata i nitrata i da neuništi poroznost. Čak se smatralo potrebnim da se u krajnjim komorama imaju temperature niže no na ulazu, da bi se izbeglo topljenje. Ovo ne postoji, pošto je proporcija nitrisanog kalcijuma, koja se nalazi u krajnjim komorama, mala i njeno topljenje ne uspeva da zapuši pore kalcijuma. Prijavilac je našao da nema nikakve nezgode da se temperatura ovih krajnjih komora popne do 350° i čak do 400°.

Pod ovim uslovima razlaganje nitrata prema gornjim dvema jednačinama jeste

brzo, više, se ne dešava da se u krajnjim komorama ima povećana sadržina nitrata, i kad ove komore kasnije dobiju bogatije gasove, fiksiranje se izvodi pod dobrim uslovima.

Kako apsorbovanje azotnih para oslobadja toplotu, to bi visoka temperatura krajnjih komora mogla biti dobivena kakvim naročito brižljivo izvedenim izolacionim sredstvom, ali je u praksi korisno, i skoro potrebno, da budu dodati uređaji za zagrevanje vazduha. Ovi uređaji za zagrevanje mogu na primer biti obrazovani iz električnih otpora, koji povećavaju temperature za nekoliko desetina stepeni.

Da bi se po volji regulisale temperature svih komora, korisno je, da se predvidi kakvo izolaciono sredstvo koje je u maloj meri nedovoljno i da se pred nekoliko komorama ili pred svima komorama upotrebe slični uređaji za zagrevanje. Ovi uređaji obrazuju odlična sredstva za regulisanje.

Radeći na gore opisani način, dobijaju se veoma male sadržine nitrata u čonoj komori, malo jače ali još uvek bezopasne u srednjim komorama, i skoro nikakve u poslednjoj komori.

Ako se ne bi upotrebilo oksidisanje na čelu, to bi se imala opasna sadržina nitrata u čonoj komori. Bez pregrevanja u poslednjim komorama, imala bi se u ovim sadržina nitrata koja se ne može zanemariti i opasna sadržina u srednjim ćelijama.

Patentni zahtjevi:

1. Postupak za smanjenje proporcije nitrata, koja postoji konstatno u toku proizvodnje kad se vrši apsorbovanje azotnih para kalcijumom, koja ometa ovu proizvodnju, naznačen time, što se koristi menjač toplote koji povratno radi i kojem su dodati rashladjivač i po potrebi komora za oksidisanje, tako, da gas bude ohlađen, a zatim ostanu izvesno dovoljno dugo vreme na dovoljno niskoj temperaturi, da bi se oksidisanje izvelo pod dobrim uslovima; posle ovoga gas se ponovo zagreva u menjaču da bi u komore za apsorbovanje dospelo sa najpovoljnijom temperaturom, pri čemu gasovi tako sadrže jaku proporciju azotnog peroksida i pretvaranje nitrata u nitrat vrši se veoma uvećanom brzišom.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se koristi drugi ili više drugih menjača i komora za oksidisanje umetnih između više ćelija tako da se ponovo oksidišu gasovi, koji su već prošli kroz više ćelija i čija je proporcija NO₂ u odnosu na proporciju NO smanjena.

3. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se vrši regulisanje temperature krajnje komore, ili poslednjih komora, na temperaturu, koja je viša od temperature čeonih komora, tako, da se brzo toplotom razlaže nitrit, koji se obrazuje u ovim komorama.

4. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se koristi uređaj za zagrevanje na primer pomoću električnog otpora, koji

je namenjen da poveća temperaturu poslednje komore ili poslednjih komora.

5. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se koristi uređaj za zagrevanje, na primer pomoću električnog otpora, koji je postavljen pred nekim komorama za apsorbovanje ili pred svima komorama i koji omogućuje da se po volji reguliše toplota ovih.

