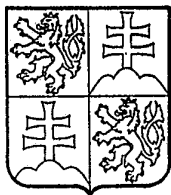


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

272 952

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 05 B 1/04

(21) PV 608-88.E

(22) Prihlásené 01 02 88

(40) Zverejnené 12 07 90

(45) Vydané 20 12 91

(75) Autor vynálezu

GABČO MILAN ing. CSc., TEREN JÁN ing. CSc.,
HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA
HEGNER PAVEL ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM,
VÁŽNY EMIL dipl. tech., ŠTEC BORIS ing., BAČÍK ZDENO. ing.,
NIKU SÍNA ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby tuhého fosforečného hnojiva

(57) Riešenie sa týka spôsobu výroby tuhého fosforečného hnojiva v ktorom podiel oxidu fosforečného z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny a z mletého fosforitu je v rozmedzí 0,8 : 1 až 1,8 : 1. Spôsob je založený na účinnej homogenizácii reakčných zložiek, pričom v závislosti od uvedeného pomeru sa do homogenizačného stupňa procesu pridáva kyselina sírová a/alebo síran amónny a/alebo voda tak, aby z celkového množstva reakčnej zmesi predstavovalo vnášané množstvo vody 8,8 až 32,0 % a vnášané množstvo síranových iónov predstavovalo 0,46 až 9,38 %. Do homogenizačného stupňa procesu sa prípadne pridávajú deriváty kyseliny lignosulfónovej. Zatuhnutá reakčná zmes sa dezintegruje účinkom mechanickej sily.

Vynález sa týka spôsobu výroby tuhého fosforečného hnojiva, v ktorom podiel P_2O_5 z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny a fosforitu je v rozmedzí 0,6 : 1 až 2,3 : 1.

V súvislosti s celosvetovým rastom cien surovín a energií sa v oblasti výroby fosforečných hnojív hľadajú spôsoby zabezpečenia ich ekonomického vstupu do rastlinnej výroby. Je známa skutočnosť, že z aplikovaných vodorozpustných fosforečných hnojív sa v prvom roku využije cca 10 - 20 % (I. Michalík, "Prijem a metabolizmus fosforu v rastlinách", Poľnohospodárstvo 2/85, séria A, VEDA - vydavateľstvo SAV, Bratislava 1985; E. C. Sample a kol., "Reaction of Phosphate Fertilizers in Soils", Chapter 11 in "The Role of Phosphorus in Agriculture" Madison, WI 53711, USA 1980). Z uvedeného dôvodu sa aj v hnojivách, v ktorých tradične uznávanou formou P_2O_5 bola forma vodorozpustná, začínajú čoraz v širšej miere uplatňovať zdroje P_2O_5 v pozvoľne účinnej forme (W. Lavers, The British Sulphur Corporation Ltd., "Factors Affecting the World Fertilizer Industry to 2000 and Beyond", Seminar on Trends and Developments in Fertilizer Industry, Istanbul (Turkey), 13-17 May 1985).

Hlavným zdrojom pozvoľne pôsobiaceho P_2O_5 je použitie práškových, jemne zomletých fosforitov "Fertilizer manual", Development and Transfer of technology, Series No. 13, UNIDO, New York, 1980; "Ground rock phosphate used for direct application", Annual Fertilizer Review 1974, Roma), upravených granuláciou (M. P. Thüning, referát prednesený v rámci VI. kongresu AGRICHEM "Chémia v poľnohospodárstve", Bratislava - jún 1984) zapracovaných do granulovaných hnojív (AO č. 254 029, AO č. 254 028, AO ZSSR č. 1 217 859, AO ZSSR č. 971 833) alebo čiastočne rozložených účinkom minerálnych kyselín (Garbachev I., Soil Science Society of America, 1981, 45, 5, 970-974; Novikov A. A.; Zavertiaeva T. I., "Technologia digifrofosa - novovo vida fosfornych udobrenij", Seminar po tendenciach i izmeneniam v proizvodstve udobrenij, Stambul (Turcia), 13-17. mája 1985; Kostadinov N., Popov P., Garbučev I., "Polučenie fosfornych udebrenij s poniženoj rastvorimosti na suštestvujuščich ustanovkach, rabotajuščich po metodu "Doora - Olivera", Seminar po tendenciach i izmeneniam v proizvodstve udobrenij, Stambul (Turcia), máj 1985).

Okrem znižovania surovínovej náročnosti vstupu fosforu do poľnohospodárskej praxe vo forme nových typov hnojív, priemysel hľadá technologické možnosti ich výroby na jestvujúcich strojnotechnologických zariadeniach, pokiaľ možno s minimálnymi úpravami.

Teraz sa zistilo, že uvedený nový typ fosforečných hnojív (čiastočne rozložených fosforitov) obsahujúcich súčasne fosfor viazaný vo forme dihydrogénfosforečnanu vápenatého, hydrogénfosforečnanu a fosforečnanu vápenatého, v ktorých podiel oxidu fosforečného pochádzajúceho z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny a z mletého fosforitu je v rozmedzí 0,6 : 1 až 2,3 : 1, je možné pripraviť spôsobom, ktorý je založený na účinnej homogenizácii mletého fosforitu s komerčnou extrakčnou trihydrogénfosforečnou kyselinou, ktorej teplota môže byť v rozmedzí 15 a 85 °C a obsah oxidu fosforečného 47 a 55 hmot. %. V závislosti od pomeru P_2O_5 z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny a z fosforitu sa do homogenizačného stupňa procesu pridáva kyselina sírová a/alebo síran amónny a/alebo voda. Množstvo vody vnesené všetkými reakčnými zložkami je 8,8 až 32,0 hmot. % a celkový obsah do procesu vnášaných síranových iónov je 0,46 až 9,38 %. Do homogenizačného stupňa procesu sa prípadne pridávajú deriváty kyseliny lignosulfónovej. Reakčná zmes sa po zatuhnutí dezintegruje účinkom mechanickej sily.

Vzniknutý produkt možno použiť v práškovej forme na priamu aplikáciu, alebo využiť ako medziprodukt pri výrobe granulovaných hnojív. V porovnaní so známymi spôsobmi výroby umožňuje nový proces výrobu fosforečných produktov v širokom rozmedzí pomerov P_2O_5 z extrakčnej H_3PO_4 a z fosforitu s obsahom celkového P_2O_5 v rozmedzí cca 32 až 42 %. Pritom podiel P_2O_5 vo vodorozpustnej forme je v rozmedzí cca 35 až 70 %. Ďalšou výhodou je možnosť realizácie tohto spôsobu na existujúcom strojnotechnologickom zariadení komorového spôsobu výroby trojitého superfosfátu. Spôsob umožňuje zabezpečiť ekonomický vstup fosforečných hnojív do poľnohospodárskej praxe.

Ďalej uvedené príklady ozrejmuju, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do laboratórneho mixéra sa predložila zhomogenizovaná zmes obsahujúca 237 g extrakčnej H_3PO_4 obsahujúcej 51,83 % P_2O_5 o teplote 65°C a 6,2 g síranu amónneho vo forme 38 % roztoku. Do mixéra sa pridalo 150 g fosforitu Jordán o veľkosti častíc 92,4 % častíc menších ako 0,25 mm a obsahu $\text{P}_2\text{O}_5 = 31,96\%$. Počas 5 s sa sústava pri 6000 otáčok/min zhomogenizovala a reakčná zmes sa preliala do nerezových zrecích nádob obsahu 0,75 l. Na vodnom kúpeli sa zmes pri teplote $80 \pm 2^\circ\text{C}$ temperovala po dobu 40 min. Po tejto dobe sa zatuhnutý produkt zo zrecích nádob mechanicky odstránil a vykonala sa jeho chemická analýza. Získal sa produkt nasledovného zloženia:

celkový obsah P_2O_5	= 42,4 %
obsah P_2O_5 ako voľná H_3PO_4	= 5,94 %
obsah P_2O_5 vodorozpustný	= 35,19 %
obsah H_2O	= 9,14 %

Príklad 2

Do laboratórneho rýchlobežného prietochného mixéra sa kontinuálne dávkovali nasledovné suroviny:

- 25 g/s mletého fosforitu o veľkosti častíc 92,4 % častíc menších ako 0,25 mm, obsahujúceho 31,96 % P_2O_5 , 50,36 % CaO a 1,14 % H_2O ,
- 20 g/s kyseliny trihydrofosforečnej o teplote 60°C obsahujúcej 51,82 % P_2O_5 , 0,65 % MgO , 2,3 % R_2O_3 a 1,48 % SO_4^{2-}

Extrakčná trihydrogénfosforečná kyselina bola zhomogenizovaná s kyselinou sírovou a vodou v množstve 7,5 h H_2SO_4 a 12,5 g H_2O na 100 g H_3PO_4 . Reakčná zmes sa zachytávala do nerezových nádob obsahu 0,75 l. Nádoby sa umiestnili do vodného kúpeľa, v ktorom sa temperovali pri teplote 75°C po dobu 30 minút. Po tejto dobe sa zatuhnutý produkt zo zrecích nádob mechanicky odstránil. Uvedeným spôsobom sa získal produkt nasledovného zloženia:

P_2O_5 - voľná	= 2,48 %
P_2O_5 - vodorozp.	= 20,61 %
P_2O_5 - citrorozp.	= 22,17 %
P_2O_5 - celkové	= 37,67 %
H_2O -	= 11,40 %

Príklad 3

Spôsobom zhodným s príkladom 1 sa realizovali všetky ďalšie experimenty. Ich rozhodujúce charakteristiky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

P. č.	Podiel P_2O_5 v produkte z H_3PO_4 a z fosforitu	Teplota H_3PO_4 ($^{\circ}C$)	Dávkovanie H_2SO_4 (100%) na 100 dielov H_3PO_4 (diely)	Dávkovanie $(NH_4)_2SO_4$ na 100 dielov H_3PO_4 (diely)	Dávkovanie H_2O na 100 dielov H_3PO_4 (diely)	Obsah P_2O_5 celkový v produkte (%)	Podiel P_2O_5 vodorozpustný v produkte z celk. P_2O_5 (%)
1.	0,6 : 1	64	7,5	15	35,5	34,2	41,7
2.	0,8 : 1	55	-	-	20	37,2	42,8
3.	0,8 : 1	85	20	17,5	20	34,6	53,8
4.	0,8 : 1	20	20	-	-	37,5	48,8
5.	0,98 : 1	60	10,5	-	-	39,3	51,4
6.	1,08 : 1	35	-	7,5	9,8	39,6	50,7
7.	1,19 : 1	65	-	-	31,8	37,5	51,7
8.	1,30 : 1	-	12,5	-	-	40,8	58,4
9.	1,46 : 1	70	-	-	22,5	39,6	54,3
10.	1,63 : 1	85	-	8,5	15,0	38,1	64,3
11.	1,80 : 1	65	-	-	18,2	41,3	60,4
12.	2,30 : 1	55	-	4,5	5,5	42,1	78,8

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby tuhého fosforečného hnojiva, v ktorom podiel oxidu fosforečného z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny a z mletého fosforitu je v rozmedzí 0,6 : 1 až 2,3 : 1 vyznačujúci sa tým, že fosforit sa účinne homogenizuje s komerčnou extrakčnou trihydrogénfosforečnou kyselinou o teplote 15 až 85 $^{\circ}C$, obsahujúcou 47 až 55 hmot. % oxidu fosforečného a v závislosti od pomeru oxidu fosforečného z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny a z fosforitu sa do homogenizačného stupňa procesu pridáva kyselina sírová a/alebo síran amónny a/alebo voda v množstve 8,8 až 32,0 hmot. % vody vnesenej všetkými reakčnými zložkami a celkový obsah do procesu vnášaných síranových iónov je 0,46 až 9,38 %.