

C05b 11/06



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47212

Kl. 16, I
Kl. internat. C 05 b

Stamincarbond N. V.

Heerlen, Holandia

16a 11/06

Sposób wytwarzania nawozu sztucznego

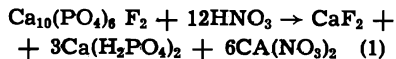
Patent trwa od dnia 30 maja 1961 r.

Pierwszeństwo: 1 czerwca 1960 r. (Holandia).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nawozu sztucznego, zawierającego azot, wapń i fosforany, którego fosforany są prawie całkowicie rozpuszczalne w cytrynianie amonowym i w znacznej części w wodzie.

Wiadomo, że przy roztwarzaniu surowego fosforanu za pomocą kwasu azotowego otrzymuje się w końcu, w zależności od ilości zużycia tego kwasu, nawóz sztuczny, zawierający albo fosforan jednowapniowy albo przy następującym zobojętnieniu za pomocą NH_3 fosforan dwuwapniowy oraz pewne ilości rozpuszczalnego w wodzie fosforanu amonowego.

Zakładając, że surowy fosforan występuje w postaci fluoroapatytu w pierwszym przypadku pracuje się według schematu reakcji:



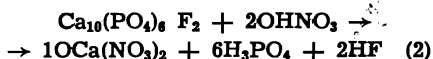
W tak otrzymanej mieszaninie cała ilość P_2O_5 występuje w postaci fosforanu rozpuszczalnego w wodzie, co ze względów gospodar-

czych jest szczególnie korzystne; wadą przy tym jest to, że nawóz ten z powodu obecności $Ca(NO_3)_2$ wykazuje obniżoną temperaturę topnienia, jest silnie higroskopijny, a w związku z tym łatwo skawala się i dlatego trudno jest rozsypywać go.

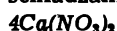
W drugim przypadku wadę związaną z obecnością azotanu wapniowego usuwa się w ten sposób, że roztwarzanie prowadzi się za pomocą takiej ilości HNO_3 , że otrzymuje się mieszaninę wolnego kwasu fosforowego i azotanu wapniowego, po czym następnie z cieczy z roztwarzania wykrystalizowuje się tyle azotanu wapniowego, że po zobojętnieniu wszystkie jony wapnia wytrącają się w postaci CaF_2 i $CaHPO_4$, a ewentualnie pozostający P_2O_5 zostaje związany jako fosforan amonu.

W zależności od stopnia oddzielenia przez schłodzenie azotanu wapniowego, a w związku z tym także od stosunku molowego $CaO : P_2O_5$, otrzymanego w cieczy z roztwarzania po odwi-

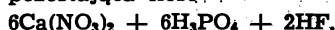
rowaniu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tworzy się w nawozie mniej lub więcej P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie. Tak np. jeżeli 40% jonów wapniowych zostaje oddzielone przy schładzaniu w postaci $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ proces przebiega według następującego równania:



schładzanie

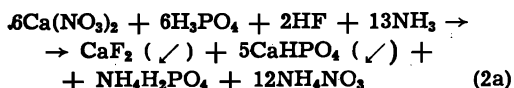


pozostająca ilość

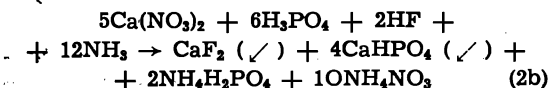


przy czym stosunek molowy $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 2$.

Jeżeli ciecz z roztwarzania o takim składzie zobojętnia się częściowo w sposób ciągły do wartości pH np. 2,5 w temperaturze około 80°C sposobem wymienionym w niemieckim opisie patentowym nr 859625, zobojętnioną masę odparuje aż do stopienia i stop ten przeprowadzi w zwykły sposób w postaci ziarnistą, otrzymuje się nawóz sztuczny według równania:



W przypadku takiego nawozu cała ilość P_2O_5 rozpuszcza się w roztworze cytrynianu amonowego, a tylko 1/6 tej ilości jest rozpuszczalna w wodzie. Jeżeli chce się zwiększyć ilość fosforanu rozpuszczalnego w wodzie, wówczas trzeba wykrystalizować większą ilość $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i np. ciecz z roztwarzania, w której stosunek molowy $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ wynosi np. 1,66 zobojętniać według poniższego równania:



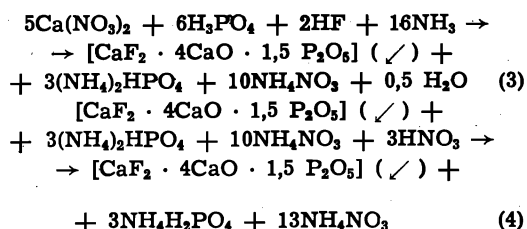
Powstaje przy tym nawóz, w którym cała ilość P_2O_5 jest rozpuszczalna w cytrynianie amonowym, a 1/3 tej ilości P_2O_5 jest rozpuszczalna w wodzie.

Przy jeszcze dalszym wykrystalizowaniu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ otrzymuje się ciecz z roztwarzania o wyższej zawartości P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie w postaci fosforanu amonu; wadą tego jest to, że przez takie wykrystalizowanie otrzymuje więcej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na tonę P_2O_5 , co jest mniej korzystne ze względów handlowych i gospodarczych, podczas gdy wyższe zawartości $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ stwarzają trudności przy prowadzeniu procesu.

Dodatek mniejszych ilości NH_3 , aniżeli wynika z równań (2a) i (2b), to znaczy ciągle zobojętnianie przy niższej wartości pH. prowadzi natomiast w większym lub mniejszym zakresie, a mianowicie w zależności od wartości pH do powstawania rozpuszczalnego w wodzie $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. W każdym razie P_2O_5 obecny w tym przypadku w postaci CaHPO_4 powoduje powstawanie bardzo lepkiej masy, którą trudno jest odparować w normalnych wyparkach obiegowych.

Według sposobu opisanego w niemieckim patencie nr 1041983 otrzymuje się nawozy sztuczne zawierające azot, wapń albo fosforany, w których fosforan w głównej części np. w połowie jest rozpuszczalny w wodzie w ten sposób, że ciecz z roztwarzania, w której stosunek molowy $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ doprowadzono przez wykrystalizowanie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lub przez dodanie H_3PO_4 do wartości ≤ 2 , zobojętnia się amoniakiem przy tak wysokiej wartości pH, że wytrąca się fluoroapatyt rozpuszczalny w cytrynianie, w którym stosunek molowy $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ wynosi około 3,3, przez co wzrasta ilość fosforanu rozpuszczalnego w wodzie, nie związanego z wapnem. W celu możliwego uniknięcia strat NH_3 po zobojętnianiu w czasie odparowywania obniżono wartość pH do około 4 przez dodanie małej ilości kwasu, przy czym fosforan dwuamonowy przechodzi w fosforan jednoamonowy.

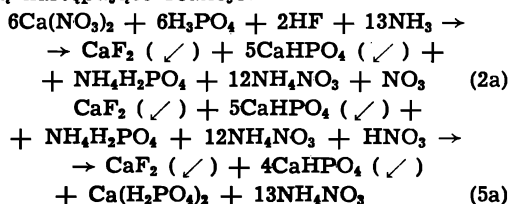
Cały proces przebiega według poniższych równań:



Sposób ten wykazuje tę wadę, że w czasie reakcji (3) należy utrzymywać wartość pH w ściśle wąskich granicach (6,5 — 7), gdyż inaczej rozpuszczalność wytrąconego fluoroapatytu w cytrynianie szybko spada. Oprócz tego w czasie zobojętniania przy stosowaniu tak wysokiej wartości pH nie przereaguje cała zawartość amoniaku. Nieprzereagowany amoniak należy wówczas odzyskiwać z mieszaniny par, co również jest kłopotliwe.

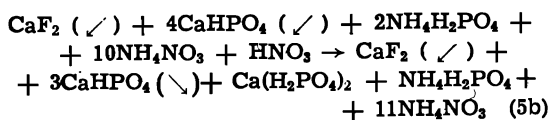
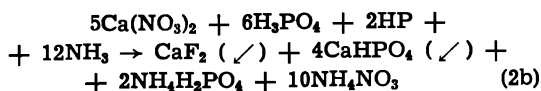
Stwierdzono, że można otrzymać w prostszy sposób nawóz zawierający azot, wapń, i fosfo-

rany, w którym fosforan w większej części rozpuszczalny jest w wodzie, jeżeli ciecz z roztworzenia, w której stosunek molowy $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ w zwykły sposób doprowadzono do wartości ≤ 2 najpierw doprowadzi się w sposób ciągły do wartości $\text{pH} = \max 3,0$, a następnie przed dalszym odparowywaniem w celu otrzymania stopu dodaje się kwasu w ilości $0,3 - 2,4$ mola na 3 mole obecnego P_2O_5 . Jako kwas można stosować mocny kwas, jak H_2SO_4 , H_3PO_4 lub HNO_3 , a najlepiej jest według wynalazku używać HNO_3 . Masy z roztworzenia otrzymane w ten sposób zachowały przy odparowywaniu niską lepkość. Można je było bez trudności odparowywać w przeciwieństwie do mas, które otrzymuje się, jeżeli CaHPO_4 nie wytrąci się całkowicie w cieczy z roztworzenia, co ma miejsce przy zobojętnianiu przy bardzo niskiej wartości pH . Prawdopodobnie przebiegają następujące reakcje:



przy czym powstaje nawóz, w którym cała ilość P_2O_5 jest rozpuszczalna w roztworze cytrynianu amonowego, a 33% tej ilości rozpuszcza się w wodzie.

Jeżeli jako substancję wyjściową zastosuje się ciecz z roztworzenia o niższym stosunku molowym $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ np. wynoszącym 1,66, wówczas ilość fosforanu rozpuszczalnego w wodzie wzrasta do 50%, co wynika z poniższych równań:



W powyższych procesach reakcyjnych po obróbce amoniakiem i przed dalszym odparowywaniem dodawano 1 mol HNO_3 na 3 mole P_2O_5 . Możliwe jest również dodawanie mniejszej albo nawet znacznie większej ilości HNO_3 np. $0,3 - 2,4$ mola na 3 mole P_2O_5 , przy czym w ostatnim przypadku większa lub mniejsza ilość fosforanu dwuwapniowego i fosforanu

jednoamonowego przechodzi w fosforan jednowapniowy i azotan amonowy, a tym samym większa ilość fosforanu staje się rozpuszczalna w wodzie. Wada dodawania zbyt dużej ilości NH_3 polega na tym, że wartość pH otrzymywanego w końcu nawozu jest bardzo niska i higroskopijność nawozu zwiększa się.

Załączony wykres przedstawia związek między stosunkiem molowym $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ w cieczy z roztworzenia częściowo zobojętnionej a zawartością procentową fosforanu rozpuszczalnego w wodzie w odniesieniu do całkowitej zawartości fosforanu. Krzywa a pokazuje ten związek dla nawozu zawierającego głównie fosforan dwuwapniowy, który wytworzono według schematów reakcji (2a) i (2b). Krzywa b odnosi się do nawozów apatytowych rozpuszczalnych w cytrynianie wytworzonych według równań (3) i (4), podczas gdy krzywe e i d odnoszą się do sposobu według wynalazku; krzywa c odnosi się do reakcji (5a) lub (5b), podczas gdy w przypadku krzywej d dodaje się tyle kwasu, np. kwasu azotowego lub innego silnego kwasu np. H_2SO_4 , po obróbce amoniakiem, że cała ilość fosforanu jednoamonowego łączy się z równoważną ilością fosforanu dwuwapniowego dając fosforan jednowapniowy i NH_4NO_3 .

Teoretycznie, w ten sposób można wytworzyć nawóz, którego zawartość P_2O_5 wykazuje 100%-wą rozpuszczalność w wodzie.

Przykład. 1000 kg mieszaniny fosforanów Kola i Konsibgha (50,6% CaO , 37,7% P_2O_5 , 3,5% F , 1,2% CO_2) roztworza się za pomocą 2650 kg kwasu azotowego (53%) w temperaturze 80°C ; otrzymuje się ciecz z roztworzenia o stosunku molowym $\text{N}/\text{CaO} = 2,47$ i stosunku molowym $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 3,40$. Po ochłodzeniu wykrystalizowuje 1160 kg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, który oddziela się przez odwirowanie od resztek cieczy z roztworzenia, w której stosunek molowy N/CaO wynosi teraz 3,02, a stosunek molowy $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,56$. Ten kwaśny roztwór macierzysty (2385 kg) wprowadza się w sposób ciągły razem ze strumieniem amoniaku do mieszaniny reakcyjnej już wstępnie traktowanej amoniakiem. Wartość pH podczas częściowego zobojętniania jest doprowadzona do wartości 2,4. Zużywa się do tego 240 kg NH_3 . W czasie tej obróbki ulatnia się 300 kg pary wodnej.

Otrzymaną masę reakcyjną zakwasza się następnie 125 kg 53%-wego kwasu azotowego. Wartość pH mierzona po rozcieńczeniu masy reakcyjnej z objętością wody wynosi przy tym 1,65. Masę odparowuje się, aż do stopienia, przy

czym odparowuje 510 kg wody. Następnie stop rozdrabnia się na ziarna i suszy, przy czym znowu ulatnia się 75 kg pary wodnej.

Otrzymuje się 1865 kg produktu końcowego o zawartości P_2O_5 20,20%. Z ilości tej 99,0% rozpuszcza się w roztworze cytrynianu amonowego, a 50% w wodzie. Zawartość azotu wynosi 20,0%, z czego 10,6% w postaci azotu amonikalnego, a 9,4% w postaci azotu azotanowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozu sztucznego, zawierającego azot, wapń i fosforany, którego fosforany są rozpuszczalne prawie całkowicie w cytrynianie amonowym i w znacznym

stopniu w wodzie w oparciu o roztwór surowego fosforanu w kwasie azotowym, który po doprowadzeniu stosunku molowego $CaO : P_2O_5$ do wartości ≤ 2 zobojętnia się w sposób ciągły za pomocą amoniaku do wartości pH max 3,0, po czym masę odparowuje aż do stopienia, granuluje i suszy, znamienny tym, że przed odparowaniem dodaje się równoważną ilość 0,3 — 2,4 mola kwasu na 3 mole obecnego P_2O_5 .

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako kwas stosuje się kwas azotowy.

Stamicarbon N. V.

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik
rzecznik patentowy

