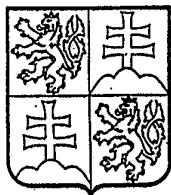


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

272 951

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁵
C 05 B 1/04

(21) PV 5209-87. J

(22) Prihlásené 09 07 87

(40) Zverejnené 12 07 90

(45) Vydané 20 12 91

(75) Autor vynálezu

GABČO MILAN ing. CSc., TEREN JÁN ing. CSc., HUTÁR EDUARD ing.,
ŠTEC BORIS ing., VÁŽNY EMIL dipl. tech., KOPINIČ VLADIMÍR ing., BRATISLAVA
HEGNER PAVEL ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM,
JUHÁŠ MILAN ing., MEŠZÁROŠ PETER ing., SIVÁK IVAN ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby trojitého superfosfátu

(57)

Riešenie sa týka spôsobu výroby práškového trojitého superfosfátu rozkladom fosforitou kyselinou sírovou a extrakčnou trihydrogénfosforečnou kyselinou. Podiel dávkovanej H_2SO_4 je 2,30 až 4,98 % a podiel aktívnych vodíkových iónov oboch kyselín zúčastňujúcich sa rozkladnej reakcie je 85 až 97,5 % ich stechiometrickej potreby. Parametre rozkladnej reakcie sa môžu upravovať tiež prídavkom vody a derivátov kyseliny lignosulfónovej.

Vynález sa týka spôsobu výroby trojitého superfosfátu.

V súvislosti s rastúcimi požiadavkami poľnohospodárskej praxe na kvalitu a obsah rastlinných živín v priemyselných hnojivách prešla výroba tuhých fosforečných hnojív od jednoduchého superfosfátu cez obohatený superfosfát k trojitému superfosfátu. Podľa existujúcich predpokladov si trojitý superfosfát udrží svoj cca 20 % podiel medzi vyrábanými fosforečnými hnojivami aj v budúcnosti (UNIDO, Fertilizer Manual, Development and Transfer of Technology, Series No. 13, New York, 1980).

Jedným z cieľov riešenia pri vývoji technológií SFT bolo v maximálne možnej miere využiť existujúce strojnotechnologické zariadenie výroby jednoduchého, resp. obohateného superfosfátu. Vzhľadom na rádovo rozdielne doby tuhnutia rozkladnej brečky a charakter reakčnej zmesi pri jednoduchom, resp. obohatenom superfosfáte v porovnaní s trojitým superfosfátom, museli byť pôvodné trojkomorové miešače - malaxéry nahradené kónickým rýchlobežným zmiešavačom s trojradovým miešadlom so štyrmi miešacími ramenami v jednom rade.

Za použitia prídavku povrchovoaktívnych látok (sulfitový výluh) sa podarilo na dobrej úrovni zvládnuť a realizovať technológiu výroby práškovitého trojitého superfosfátu.

Už v štádiu vývoja technológie sa sledovala možnosť využitia známeho poznatku, že prídavok určitého množstva silných minerálnych kyselín (sírovej, dusičnej, chlorovodíkovej) priaznivo ovplyvňuje proces výroby z hľadiska dosahovaného stupňa rozkladu fosforitu a fyzikálnochemických vlastností produktu a predovšetkým predlžuje dobu tuhnutia rozkladnej brečky, čo malo umožniť využiť existujúce zmiešavače používané pri výrobe jednoduchého a obohateného superfosfátu bez potreby inštalácie rýchlomiešačov špeciálnej konštrukcie.

Táto skutočnosť sa plne potvrdila v štádiu laboratórneho a štvrťprevádzkového výskumu (Búgel a kol., "Výskum výroby superfosfátu trojitého", Technická správa č. 74, Bratislava 1975).

Pri použití 10 až 15 % náhrady kyseliny trihydrogénfosforečnej kyselinou sírovou a dávkovanom množstve zmesnej kyseliny zodpovedajúcej 95 až 100 % stechiometricky potrebného množstva sa v laboratórnom a štvrťprevádzkovom meradle podarilo pripraviť produkt lepších fyzikálnochemických vlastností a dosiahnuť vyšší stupeň konverzie v porovnaní s prípravou produktu na báze rozkladu fosforitu samotnou trihydrogénfosforečnou kyselinou. Vzhľadom na možnosť praktického uplatnenia týchto výsledkov pri výrobe trojitého superfosfátu na technologickom zariadení výroby jednoduchého, resp. obohateného superfosfátu sa nepodarilo dosiahnuť predovšetkým vyhovujúcu dobu tuhnutia rozkladnej brečky. Pri vyššie uvedených parametroch procesu sa doby tuhnutia brečky pohybovali v rozmedzí 2,5 až 15 min. Takéto časy nezaručovali potrebnú prevádzkovú istotu pri použití klasických malaxérov - príliš krátka doba tuhnutia, ani pri použití rýchlobežného zmiešavača - príliš dlhá doba tuhnutia. Predĺženie doby tuhnutia rozkladnej brečky spôsobené prídavkom kyseliny sírovej si pri komorovom spôsobe výroby trojitého superfosfátu vyžaduje úpravy strojnotechnologického zariadenia v technologickom stupni homogenizácie surovín, resp. delené alebo viacstupňové dávkovanie surovín do procesu (Kopylev a kol., Žur. prikl. chim. 7 1402 - 1406 (1968), Orechov a kol., Agrochimija, 33 - 35, 1970; Orechov a kol., Chim. prom. 671 - 673, 1970; Šestakov a kol., Chim. prom., 5, 670 - 672, 1972; Patenty ZSSR 32 33 95; 1 000 443; 1 224 296; "SUPERPHOSPHATE/Its History, Chemistry and Manufacture" U. S. Department of Agriculture, Dec. 1964).

Technológia využívajúca na rozklad fosforitov zmes kyseliny fosforečnej a sírovej sa vyznačuje tiež tým, že s predĺžením doby tuhnutia brečky dochádza k úniku zlúčenín fluóru v množstvách vyžadujúcich následné spracovanie v absorpčnom systéme zachytávanej kyseliny hexafluorokremitovej a gélu SiO_2 . Stav výroby by si v CHZJD, k. p. vyžadoval značné investičné prostriedky na realizáciu takéhoto spracovania. Pri dobách tuhnutia rozkladnej brečky v rozmedzí cca 20 až 60 s., čo zodpovedá súčasnej výrobe SFT,

zostáva prakticky celé množstvo fluóru v produkte.

Laboratórnym overením publikovaných výsledkov (Juhás a kol., Chem. priem. č. 6, str. 286, 1978), sa potvrdilo, že so znižovaním množstva kyseliny sírovej dávkovanej do procesu rozkladu sa postupne skracujú časy tuhnutia rozkladnej brečky a pri cca 2 % náhrade H_2SO_4 sa doba tuhnutia rovná dobe tuhnutia brečky SFT pripraveného bez prídavku H_2SO_4 do rozkladu. Zároveň však dochádza k podstatnému zhoršovaniu fyzikálnochemických vlastností produktu, čo neumožňuje praktické využitie spôsobu výroby SFT s prídavkami H_2SO_4 nižšími ako 10 % zo stechiometrickej spotreby.

Teraz sa zistilo, že existujúce strojnotechnologické zariadenie tzv. komorového spôsobu umožňuje výrobu trojitého superfosfátu spôsobom, ktorý je založený na účinnej homogenizácii, dosahovanej rýchlobežným miešadlom, mletého fosforitu s extrakčnou trihydrogénfosforečnou kyselinou v prítomnosti kyseliny sírovej. Pripravená reakčná zmes sa následne podrobí rozkladnej reakcii a kryštalizácii spojenej s fázovými zmenami, pričom rozkladná reakcia a kryštalizácia prebieha v reakčnom priestore, ktorý sa otáča okolo svojej vertikálnej osi. Zatuhnutý produkt rozkladnej reakcie sa z otáčajúceho reakčného priestoru kontinuálne odstraňuje účinkom mechanickej sily. Spôsob výroby sa vyznačuje tým, že mletý fosforit sa homogenizuje s extrakčnou H_3PO_4 obsahujúcou 47 až 55 hmot. % P_2O_5 a kyselinou sírovou obsahujúcou 60 až 98 hmot. % H_2SO_4 , pritom kyseliny sa do homogenizačného stupňa dávkujú jednotlivo, alebo vo forme zmesi pri teplote 15 až 85 °C. Podiel aktívnych vodíkových iónov zúčastňujúcich sa rozkladnej reakcie predstavuje 85 až 97,5 % v porovnaní so stechiometrickou potrebou. Z celkového množstva kyselín je 2,3 až 4,98 % dávkovanej kyseliny sírovej a 95,01 až 97,70 % dávkovanej extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny. S výhodou vyššej účinnosti sa do homogenizačného stupňa procesu pridáva voda v množstve upravujúcom koncentráciu komerčnej extrakčnej H_3PO_4 na 50 až 52 hmot. % P_2O_5 . Styk reagujúcich zložiek je tiež možné zlepšiť prídavkom derivátov kyseliny lignosulfónovej.

Výhodou riešenia podľa navrhovaného spôsobu je skutočnosť, že spôsob je aplikovateľný na existujúce strojnotechnologické zariadenie výroby trojitého superfosfátu, pričom sa dosiahnu lepšie fyzikálnochemické vlastnosti produktu pri nižšej surovinovej náročnosti výroby.

Ďalej uvedené príklady ozrejmujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do laboratórneho mixéra sa predložila zmes kyseliny fosforečnej a sírovej zohriatej na teplotu 55 °C v množstve zodpovedajúcom rozkladu 150 g fosforitu nasledovného zloženia: 32,16 % P_2O_5 , 51,16 % CaO, 1,0 % H_2O , 0,85 % R_2O_3 o veľkosti častíc 99,68 % častíc menších ako 0,25 mm. Do mixéra sa jednorázove nadávkovalo 150 g fosforitu, zmes sa zhomogenizovala počas cca 5 sek. a vzniknutá brečka sa vyliala do zrecej nádoby obsahujúcej 0,75 l umiestnenej v kúpeli (teplota kúpeľa sa udržiavala v rozmedzí 85 ± 2,5 °C) kde došlo k zatuhnutiu brečky. Po 50 min. sa zatuhnutý produkt zo zrecej nádoby mechanicky odstránil. Vzorky sa skladovali v uzatvorených polyetylénových vrecúškach a stanovoval sa v nich obsah celkového P_2O_5 , citrorozpustného P_2O_5 , P_2O_5 vo forme voľnej H_3PO_4 a obsah H_2O .

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

Príklad 2

Na prevádzkovom zariadení výroby SFT sa do rýchlobežného mixéra dávkovali nasledovné množstvá surovín:

- 15 t/hod mletého fosforitu obsahujúceho 51,33 % CaO, 32,05 % P_2O_5 a 1,12 % H_2O
- 13,61 t/hod 72,48 % extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny (vyjadrené ako P_2O_5)

o teplote 55 °C.

Po 50 min. sa zo zrecej komory vyrezával produkt nasledovného zloženia:

obsah P_2O_5	vol%	= 13,57 %
" "	vodo.	= 43,43 %
" "	citro.	= 44,36 %
" "	celk.	= 48,13 %
obsah H_2O		= 11,62 %

Po trojhodinovom chode sa dávkovanie surovín upravilo nasledovne:

- 15 t/hod mletého fosforitu - dávkovanie nezmenené
- 10,85 t/hod H_3PO_4 (ako P_2O_5)
- 0,552 t/hod H_2SO_4 - 92,22 %

Kyseliny sa do procesu dávkovali o teplote 55 °C po ich zmiešaní v statickom zmiešavači. Produkt vyrezávaný zo zrecej komory mal nasledovné zloženie.

obsah P_2O_5	vol%	= 11,17 %
" "	vodo.	= 42,49 %
" "	citro.	= 43,74 %
" "	celk.	= 46,12 %
" "	H_2O	= 9,64 %

Z hľadiska fyzikálnych vlastností bol produkt suchší, menej mazľavý.

Príklad 3

Spôsobom podľa vynálezu sa na technologickom zariadení výroby SFT, doplnenom o trasu pre dávkovanie H_2SO_4 do procesu a statický prietochný zmiešavač kyselín, pripravilo v období január - marec 1988 počas overovania 8 890 t SFT (ako P_2O_5). Charakteristické parametre procesu dokumentuje tabuľka 2.

V porovnaní s klasickým spôsobom výroby SFT sa priemerne zmenil SFT vyrobený vyššie uvedeným spôsobom nasledovne:

- zvýšila sa konverzia na P_2O_5 vodo. o 2 %
- znížil sa obsah H_2O v produkte a zlepšila sa jeho sypkosť
- urýchlilo sa zretie produktu na hlade - po cca 5 dňoch je obsah P_2O_5 vol% = priemerne 5,5 %
- znížil sa obsah P_2O_5 celk. priemerne o 1,5 % v prepočte na sušinu
- zvýšil sa podiel P_2O_5 v produkte pochádzajúci z fosforitu z 24,5 % na 30 %, a tým sa znížila surovinová náročnosť výroby.

Príklad 4

SFT vyrobený spôsobom podľa príkladu 3 sa použil pri výrobe granulovaného viaczložkového hnojiva. Celkove sa s použitím uvedeného produktu vyrobilo cca 48 000 t GVH III/5. V porovnaní s SFT vyrobeným klasickým spôsobom sa v GVH zvýšil obsah P_2O_5 vodorozpustný (jedno z hodnotiteľských kritérií kvality produktu) o priemerne 3 % a znížil sa celkový obsah živín ($N + P_2O_5 + K_2O$) o 0,5 %.

Tabuľka č. 1

P. č.	Podiel H_2SO_4 z celkového množstva kyselín (%)	Konc. H_3PO_4 (% P_2O_5)	Podiel zmesi kyselín voči stechiometrii (%)	Teplota zmesi kyselín ($^{\circ}C$)	Doba tuhnutia brečky (s)	Obsah P_2O_5 v sušine produktu (%)	Konverzia na citro P_2O_5 (po 1-3 dňoch) (%)
1.	2,30	51,89	95	55	40	50,3	91,64
2.	4,98	51,89	85	40	55	50,1	91,82
3.	3,09	47,05	92,5	30	50	51,1	94,50
4.	3,90	55,0	90,0	85	30	50,8	90,51
5.	3,1	51,89	90,0	55	55	52,2	91,20
6.	3,09	52,77	87,5	24	115	51,2	91,80
7.	3,36	52,77	97,5	60	43	51,9	93,63

Tabuľka č. 2

P. č.	Dávkovaná H_3PO_4 (ako P_2O_5) t/h	Dávkovaný fosforit (ako P_2O_5) t/h	Dávkovaná H_2SO_4 t/h MH	Aktívne H^+ ióny z H_3PO_4 / H^+ ióny z H_2SO_4	obsah P_2O_5 v SFT				obsah H_2O v SFT %
					voľný %	vodo. %	citro. %	celk. %	
1.	11,32	4,34	0,4195	$\frac{15,63}{0,840}$	11,31	43,75	45,73	47,63	11,65
2.	10,54	4,35	0,4220	$\frac{14,55}{0,844}$	9,47	41,87	43,44	46,61	11,37
3.	10,45	4,83	0,510	$\frac{14,42}{1,02}$	11,03	41,58	42,50	46,44	12,20
4.	11,51	5,08	0,5960	$\frac{15,89}{1,19}$	10,75	40,61	42,48	45,42	10,26
5.	12,12	5,13	0,5640	$\frac{16,75}{1,13}$	10,87	41,75	42,50	45,70	10,70
6.	12,01	5,20	0,620	$\frac{16,76}{1,24}$	11,17	44,36	44,98	46,72	11,10
7.	11,68	5,28	0,486	$\frac{16,13}{0,970}$	9,61	40,95	41,75	45,20	10,12
8.	11,52	5,35	0,694	$\frac{15,907}{1,39}$	11,31	41,74	42,49	44,41	10,76

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby trojitého superfosfátu založený na účinnej homogenizácii zmesi mletého fosforitu, extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny a kyseliny sírovej, následnej rozkladnej reakcii a kryštalizácii pripravenej zmesi sprevádzanej fázovou zmenou, pričom rozkladná reakcia a kryštalizácia prebieha v reakčnom priestore, ktorý sa otáča okolo svojej osi a zatuhnutý produkt reakcie sa z otáčajúceho reakčného priestoru kontinuálne

odstraňuje účinkom mechanickej sily, vyznačujúci sa tým, že z celkového množstva kyselín je 2,30 až 4,98 % dávkaná kyselina sírová a 95,0 až 97,70 % dávkaná extrakčná trihydrogénfosforečná kyselina a podiel aktívnych vodíkových iónov oboch kyselín zúčastňujúcich sa rozkladnej reakcie je 85 až 97,5 % ich stechiometrickej potreby.