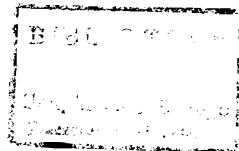


Warszawa, dnia 20 czerwca 1952 r.



C05b 11/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C05b 11/00

Nr 34878

16a, 11/00
Kl. 16, 6

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, národní podnik
(Praga, Czechosłowacja)

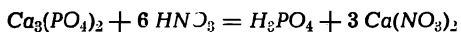
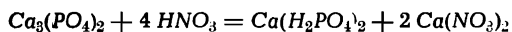
Sposób wytwarzania mieszanego nawozu fosforanowego

Udzielono z mocą od dnia 4 sierpnia 1948 r.

Pierwszeństwo: 5 sierpnia 1947 r. (Czechosłowacja)

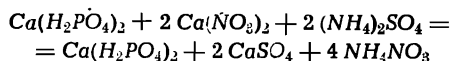
Mieszane nawozy azotowo-fosforanowe można wytwarzać przez przeróbkę naturalnych soli kwasu fosforowego za pomocą kwaśnych związków azotowych, np. za pomocą dwusiarczanu amonu, kwasu azotowego itd.

Najbardziej korzystną przeróbkę fosforanów uzyskuje się za pomocą kwasu azotowego, a jej przebieg uwiadcniają równania następujące:

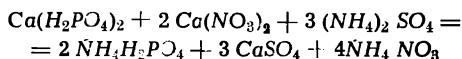


Praktyczne przeprowadzenie pierwszej z tych reakcji jest jednak trudne, ponieważ mieszanina reakcyjna jest mazista, ulega łatwo przegrzaniu, przy czym powstają straty kwasu azotowego. Suszeniu produktu towarzyszą trudności i dalsze straty, przy czym produkt końcowy jest higroskopijny, nietrwały oraz atakuje opakowanie.

Niedogodności tych można częściowo uniknąć dodając do mieszaniny reakcyjnej siarczanu amonu lub siarczanu potasu. Reakcja przebiega wówczas według równania:



lub według równania:



Powstały azotan amonu jest jednak także higroskopijny. Lepsze wyniki osiąga się stosując nadmiar siarczanu amonu, ponieważ powstająca przy tym podwójna sól $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ jest mniej higroskopijna. Korzystniej jest zamiast siarczanu amonu użyć siarczanu potasu, gdyż powstaje wtedy azotan potasu lub fosforan jednowapniowy, które to substancje nie są higroskopijne.

Ale i ten sposób wykazuje niedogodności. W celu otrzymania produktu sypkiego, należy użyć kwasu azotowego powyżej 60%-owego. Mieszanina reakcyjna staje się od samego początku zbyt gęsta, przy czym nierównomiernie wydzielające się ciepło reakcji powoduje łatwo przegrzanie masy oraz straty kwasu azotowego. Wymiana na siarczan wapnia odbywa się po-

woli i niecałkowicie, przy czym zachodzi konieczność zastosowania urządzeń mało wydajnych, np. ugniatarek.

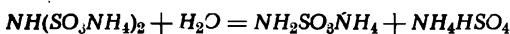
Przeróbka surowych fosforanów odbywa się znacznie łatwiej przy stosowaniu rozcieńczonego kwasu azotowego. Powstaje przy tym roztwór azotanu wapnia, zawierający zależnie od warunków reakcji fosforan jednowapniowy albo kwas fosforowy. Roztwór ten można łatwo oczyścić za pomocą przesączania, a reakcja w obecności siarczanów alkalicznych odbywa się wówczas znacznie szybciej i dokładniej. Część siarczanu zostaje jednak stracona w postaci fosforanów podwójnych, na przykład syngenitu $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i pięciowapniowego siarczanu potasu $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lub odpowiednich związków amonu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszanych nawozów azotowo-fosforanowych przez przeróbkę naturalnych surowych fosforanów za pomocą technicznego imidosulfonianu, któremu ewentualnie towarzyszy nitrylosulfonian amonu i amidosulfonian amonu, oraz sposób wytwarzania nawozów zawierających wszystkie trzy zasadnicze składniki nawozowe, a mianowicie azot, fosfor i potas, za pomocą podobnej przeróbki surowych fosforanów w obecności soli potasowych.

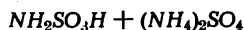
W celu wyjaśnienia chemizmu reakcji trzeba zwrócić uwagę na niektóre właściwości imidosulfonianu amonu oraz nitrylosulfonianu amonu. Nitrylosulfonian amonu jest trwały jedynie w roztworach alkalicznych. Jego wodne roztwory reagują kwaśno, ponieważ już na zimno rozkłada się on na imidosulfonian amonu i dwusiarczan amonu według równania:



Imidosulfonian amonu jest trwały także w obojętnym roztworze na zimno a przy ogrzewaniu hydrolizuje na amidosulfonian amonu i dwusiarczan amonu albo też na wolny kwas amidosulfonowy i siarczan amonu według równania:



albo też

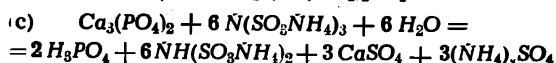
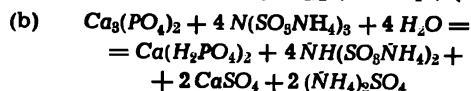
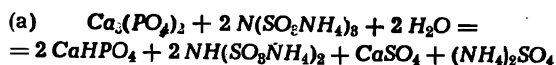


Szybkość hydrolizy zależy od wartości pH roztworu. Przez zakwaszenie roztworu hydroliza zostaje znacznie przyspieszona.

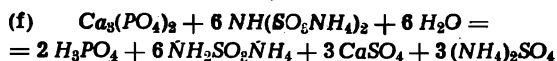
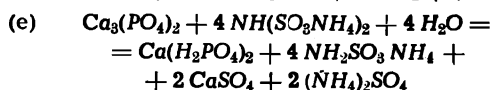
Uwalniany w czasie hydrolizy kwas amidosulfonowy jest dość trwały i dopiero po dłuższym ogrzewaniu z wodą ulega przemianie na dwusiarczan amonu według równania:



Rozkład ortofosforanu trójwapniowego za pomocą nitrylosulfonianu amonu odbywa się stopniowo według równań:



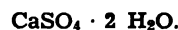
Na skutek działania ciepła reakcji mieszania ulega ogrzaniu i wówczas rozpoczyna się hydroliza imidosulfonianu amonu przy równoczesnym wytwarzaniu się siarczanu amonu i amidosulfonianu amonu, według równań:



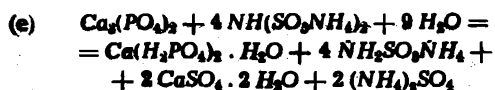
Z ortofosforanu trójwapniowego wytwarza się stopniowo fosforan drugo i pierwszorzędowy obok wolnego kwasu fosforowego. W zależności od warunków prowadzenia procesu produkt końcowy zawiera mniejszą lub większą ilość kwasu fosforowego rozpuszczalnego w cytrynianie.

W rzeczywistości warunki reakcji są jeszcze o wiele więcej skomplikowane. Techniczny imidosulfonian stanowi mieszaninę, składającą się z amidosulfonianu i nitrylosulfonianu i ewentualnie także z dwusiarczanu amonu i dlatego, praktycznie biorąc, wszystkie wymienione reakcje odbywają się obok siebie. Poza tym odbywają się jeszcze inne reakcje, jak np. reakcja uwadniania siarczanu wapnia przy równoczesnym wytwarzaniu się syngenitu amonu itd.

Sposób według wynalazku różni się znacznie od sposobu przeróbki fosforanu surowego za pomocą kwasu siarkowego, w wyniku którego, wobec znacznego stężenia kwasu siarkowego, wytwarza się głównie bezwodny siarczan wapnia to jest anhydryt. W sposobie według wynalazku natomiast, proces odbywa się za pomocą kwasów rozcieńczonych i wobec tego wytwarza się siarczan wapnia dwuwodny



W reakcjach wyżej wymienionych zużycie wody jest rzeczywiście jeszcze większe i np. równanie (e) zmienia się jak następuje:



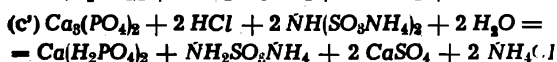
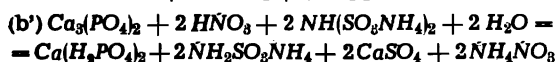
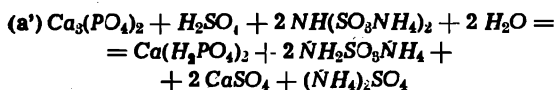
Już z tej reakcji wynikają zalety sposobu według wynalazku, a mianowicie możliwość prowadzenia procesu przy stosowaniu stosunkowo rozcieńczonych roztworów, przy czym woda wiąże się przez hydrolizę, oraz przez uwadnianie, dzięki czemu następuje szybkie stężenie mieszaniny reakcyjnej.

Przy przeprowadzaniu tej reakcji w większej skali, imidosulfonian należy stosować w nadmiarze, gdyż przy stosowaniu ilości stechiometrycznej przeróbka odbywa się wolno i niezupełnie.

Przyczyną tego jest prawdopodobnie nieznaczna zdolność do reakcji oraz gęstnienie mieszaniny reakcyjnej, które utrudnia przebieg reakcji.

Stwierdzono, że przyczyną powolnego przebiegu reakcji jest nieznaczna kwasowość mieszaniny reakcyjnej. Dwusiarczan amonu, powstały na skutek hydrolizy nitrylosulfonianu zostaje niezwłocznie zobojętniony przez fosforan wapnia, a pozostały imidosulfonian nie ulega hydrolizie w znaczniejszym stopniu nawet w temperaturze podwyższonej, ponieważ fosforan wapnia obniża kwasowość mieszaniny reakcyjnej. Aby reakcja odbywała się dostatecznie szybko, należy dodać kwasu mineralnego tyle, aby odczyn mieszaniny był stale kwaśny. Fosforan $CaHPO_4$ wykazuje reakcję obojętną, więc do mieszaniny reakcyjnej na 1 mol $Ca_3(PO_4)_2$ trzeba dodać przynajmniej 1 równoważnik kwasu mineralnego.

Do zakwaszenia mieszaniny reakcyjnej można stosować nie tylko kwas siarkowy, lecz także kwas azotowy lub kwas solny. Przy zastosowaniu dwóch równoważników wymienionych kwasów, rozkład surowego fosforanu odbywa się według następujących równań:



przy czym w przypadku użycia kwasu azotowego lub kwasu solnego zachodzi wymiana pierwotnie wytworzonego azotanu wapnia lub chlorku wapnia na siarczan wapnia i na odpowiednią sól amonu. Produkt otrzymany jest sypki, i nie jest hygroscopijny.

Podobnie, jak w przypadku przeróbki surowych fosforanów za pomocą kwasu azotowego, można i w tym przypadku przyspieszyć zagęszczenie mieszaniny przez dodatek soli potasowych, zwłaszcza siarczanu potasu i ewentualnie także kainitu. W ten sposób otrzymuje się pełny nawóz, zawierający oprócz wolnego, w wodzie rozpuszczalnego kwasu fosforowego P_2O_5 , również jego postać rozpuszczalną w cytrynianie amonu, poza tym azot w trzech postaciach, a mianowicie w postaci amoniaku, azotanu oraz sulfamidu i wreszcie potas K_2O częściowo w postaci rozpuszczalnej, a częściowo w postaci związanej w formie syngenitu.

Skład wszystkich tych nawozów można zmieniać w szerokich granicach, a tym samym można go przystosowywać do przeróżnych wymagań. Podobnie jak w przypadku superfosfatu, można za pomocą jednego zabiegu uzyskać produkt, który po krótkim dojrzewaniu można dostarczyć spożywczy. Wydajność produktu dochodzi do 95%. Wytworzone w ten sposób nawozy są trwałe, nie przyciągają wody i nie nagryzają worków.

Do przeprowadzania sposobu według wynalazku można użyć surowych fosforanów nawet mało wartościowych, trudno rozkładających się i niskoprocentowych, jak np. apatyty z Koli, kredy fosforanowej, albo surowych fosforanów o znacznej zawartości Fe_2O_3 i Al_2O_3 , których, według dotychczasowych sposobów nie można było przerabiać.

Właściwy przebieg produkcji jest niezwykle prosty. Drobnno zmielony surowy fosforan miesza się ze zmieloną solą potasową i imidosulfonianem amonu, w postaci proszku bardzo objętościowego, po czym dodaje się potrzebnej ilości kwasu rozcieńczonego i całość dokładnie miesza się, np. w ugniatacce. Masa reakcyjna gęstnieje powoli. Czas, w ciągu którego następuje zupełne stężenie, waha się i zależy od składu mieszaniny reakcyjnej. Najszybciej tężeją mieszaniny zawierające siarczan potasu, a mianowicie mniej więcej w ciągu pół godziny. W stanie półstałym można mieszaninę łatwo nadać postać ziarnistą.

Przykład I. Przeróbka bez dodatku kwasu. 42 kg zmielonego fosforanu marokańskiego, 200 kg technicznego imidosulfonianu amonu (nadmiar mniej więcej 100%-owy) i 24 litry wody, ugniatając, miesza się dokładnie, po czym całość pozostawia się w spokoju dopóki zupełnie nie stężeje. Otrzymuje się nawóz, zawierający 7,02% P_2O_5 , z czego 4,8% w postaci rozpuszczalnej w wodzie, a 1,4% w postaci rozpuszczalnej w cytrynianie. Ogólna zawartość azotu wynosi

17,57%, z czego 11,01% stanowi azot amonowy, a pozostałe 6,56% azot sulfamidowy. Wydajność wynosi 88,5%.

Wyniki te nie są jednak zadowalające, gdyż reakcja odbywa się zbyt wolno, przeróbka nie jest całkowita i stężenie zabiera wiele czasu, chociaż można je przyspieszyć dodając soli potasowych, zwłaszcza siarczanu potasu.

Przykład II. Przeróbka z dodatkiem kwasu azotowego. 20 kg fosforanu marokańskiego, 15 kg technicznego imidosulfonianu amonu, 18 kg siarczanu potasu i 13 litrów 53%-owego kwasu azotowego miesza się, ugniata i odstawia do stężenia. Uzyskany nawóz zawiera ogółem 9,53% P_2O_5 , z czego 7,93% w postaci rozpuszczalnej w wodzie i 1,34% w postaci rozpuszczalnej w cytrynianie, ponadto 2,97% azotu amonowego i 3,57% azotu w postaci azotanu potasu.

Przykład III. Przeróbka z dodatkiem kwasu solnego. 20 kg fosforanu marokańskiego, 20 kg technicznego imidosulfonianu amonu i 20 litrów stężonego kwasu solnego miesza się, ugniata i pozostawia do stężenia. Uzyskany nawóz zawiera ogółem 14,9% P_2O_5 , z czego 12,25% w postaci rozpuszczalnej w wodzie, a 0,67% w postaci rozpuszczalnej w cytrynianie, ponadto ogółem 5,58% azotu, z czego 4,17% azotu amonowego, resztę zaś azotu sulfamidowego.

Przykład IV. Przeróbka z dodatkiem kwasu siarkowego. 31 kg fosforanu marokańskiego, 20 kg technicznego imidosulfonianu amonu, 20 kg siarczanu potasu i 35 kg 30%-owego kwasu siarkowego miesza się, ugniata i pozostawia do stężenia. Produkt końcowy zawiera ogółem 11,8% P_2O_5 , z czego 6,28% w postaci rozpuszczalnej w wodzie i 3,08% w postaci roz-

puszczalnej w cytrynianie, ponadto zaś azot w ogólnej ilości 7,57%, z czego 4,55% azotu amonowego i resztę azotu sulfamidowego.

Przykład V. Przeróbka z dodatkiem kwasu solnego. 21,5 kg fosforanu „agrofos“ o 26,3%-owej zawartości P_2O_5 , 30 kg technicznego imidosulfonianu amonu, 15 kg siarczanu potasu i 18 litrów technicznego 30%-owego kwasu solnego miesza się dokładnie i pozostawia do stężenia. Uzyskany nawóz zawiera ogółem 11,3% P_2O_5 , z czego 8,0% w postaci rozpuszczalnej w wodzie, a 2,0% w postaci rozpuszczalnej w cytrynianie, przy czym wydajność wynosi 90%. Poza tym nawóz zawiera 6,99% azotu, z czego 4,82% azotu amonowego i 2,17% azotu sulfamidowego, i wreszcie 8,40% potasu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszanego nawozu fosforanowego, znamieny tym, że naturalne surowce fosforany poddaje się reakcji, w obecności wody, z technicznym imidosulfonianem amonu, zawierającym nitrylosulfonian amonu i amidosulfonian amonu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się w obecności kwasów nieorganicznych, np. kwasu siarkowego, azotowego albo solnego, w ilości wynoszącej co najmniej 1 równoważnik na 1 mol $Ca_3(PO_4)_2$.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się soli potasowych, np. siarczanu potasu.

Spolek pro chemickou
a hutní výroby, národní
podnik

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

