



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.10.1968 (P. 129357)

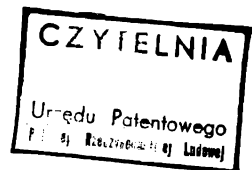
Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 12k,1/28

MKP C01c 1/28



Twórcy wynalazku: Marion Lipscomb Brown Jr., Albert Wise Green,
Elmer Ladelle Blanton

Uprawniony z patentu: Mississippi Chemical Corporation, Yazoo City,
Mississippi (Stany Zjednoczone Ameryki)

**Sposób wytwarzania stężonych roztworów wodnych
mieszaniny soli amonowych
kwasów borowego, fosforowego i siarkowego**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stężonych roztworów wodnych mieszaniny soli amonowych kwasów borowego, fosforowego i siarkowego.

Dodatek mieszaniny soli amonowych kwasów borowego, fosforowego i siarkowego według opisu patentowego St. Zjed. Am. nr 3 317 276 działa stabilizująco na granulki azotanu amonowego.

Azotan amonowy jest powszechnie stosowanym nawozem sztucznym, najczęściej w postaci granulki. Granulki azotanu amonowego podczas magazynowania kruszą się i rozsypują w pył. Zjawisko to jest związane z tworzeniem przez tę sól czterech odmian krystalicznych, różniących się między sobą objętością kryształów. Występowanie azotanu amonowego w postaci określonej odmiany zależne jest od temperatury. Wraz ze zmianą temperatury następuje transformacja jednej odmiany w drugą i wynikająca stąd zmiana objętości kryształów. Zmiana objętości kryształów powoduje kruszenie się granulki.

Mieszanina soli amonowych stabilizuje granulki azotanu amonowego i skutecznie zapobiega kruszeniu lub rozpylaniu, nawet podczas długiego magazynowania lub zmian temperatury.

Mieszaninę stabilizujących soli amonowych można wprowadzać do azotanu amonowego najkorzystniej przed granulowaniem, stosując albo rozcieńczony wodny roztwór soli, albo roztwór stężony, lub mieszaninę soli w postaci stałej.

2

Wprowadzanie do azotanu amonowego rozcieńczonego roztworu soli stabilizujących jest nieekonomiczne z powodu dużego zużycia energii na odparowanie wody, natomiast dodawanie ich w postaci stałej praktycznie uniemożliwia osiągnięcie właściwej jednorodności w stężonym gorącym azotanie amonowym, jak również powoduje blokadę urządzeń granulacyjnych.

Najkorzystniejsze wydaje się stosowanie stabilizatorów azotanu amonowego w postaci ich stężonych roztworów wodnych, ponieważ unika się nakładu energii na odparowanie wody, a jednocześnie uzyskuje się doskonale jednorodne mieszaniny roztworu azotanu amonowego z roztworem soli stabilizujących. Ten sposób wprowadzania stabilizatorów podano w opisie patentowym St. Zjed. Am. nr 3 317 276.

Jednakże przy realizacji tego sposobu napotyka się na szereg poważnych trudności związanych z wytwarzaniem jednorodnych, stężonych wodnych roztworów wymienionych soli amonowych. Jeśli do mieszaniny kwasów borowego, siarkowego i fosforowego wprowadza się amoniak następuje wytrącenie nierozpuszczalnych osadów. Takie samo zjawisko występuje jeśli do roztworu siarczanu i boranu amonowego wprowadza się kwas fosforowy. Powstawanie szlamów związane jest z tworzeniem się w stężonym roztworze nierozpuszczalnych związków kompleksowych o nieustalonym składzie.

Wszystkie próby uzyskania roztworów soli amo-

nowych o korzystnym, wysokim stężeniu, w których przeważająca część kwasu fosforowego występowała w postaci fosforanu jednoamonowego, prowadzili do otrzymania szlamu wytrąconych osadów, którego przerób i utrzymywanie w stanie homogenicznym narażało na trudności. Otrzymywane roztwory wykazywały tendencję do wytrącania osadów w czasie magazynowania, nawet jeśli były utrzymywane w bardzo wysokiej temperaturze, wynoszącej na przykład 160–190°C.

Przechowywanie roztworu w tak wysokiej temperaturze jest bardzo niekorzystne z powodu zużycia energii. Ponadto w podwyższonej temperaturze następuje szybkie parowanie wody, a w związku z tym dalsze tworzenie się osadu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stężonych roztworów wodnych mieszaniny soli amonowych kwasu borowego fosforowego, który polega na wprowadzeniu do wodnego roztworu soli amonowych kwasów fosforowego i siarkowego o stężeniu co najmniej 50% nie zawierającego wolnego kwasu fosforowego, w którym stosunek wagowy soli amonowej kwasu fosforowego do soli amonowej kwasu siarkowego wynosi co najmniej 5:1 kwasu borowego, aż do osiągnięcia stosunku wagowego kwasu borowego do soli amonowej kwasu siarkowego co najmniej 5:1, a następnie takiej ilości amoniaku, aby co najmniej 70% soli amonowej kwasu fosforowego uległo przekształceniu w fosforan dwuamonowy.

Kwas borowy dodaje się do stężonego, nie zawierającego kwasu fosforowego roztworu mieszaniny soli amonowych kwasu fosforowego i siarkowego. Jest korzystne, aby roztwór zawierał mniej niż 55% (na przykład 30–50%) wody. Stosunek wagowy soli amonowych kwasu fosforowego do soli amonowych kwasu siarkowego wynosi co najmniej 5:1, a korzystnie na przykład do 100:1 lub więcej, zaś najlepiej 10:1–30:1.

Roztwory takie otrzymuje się przez wprowadzanie amoniaku, najlepiej bezwodnego lub ewentualnie w postaci roztworu wodnego, do mieszaniny kwasów fosforowego i siarkowego. Ilość dodanego amoniaku powinna być najkorzystniej taka, aby część kwasu fosforowego, na przykład 25%, a najlepiej 30–80%, przeszła w fosforan dwuamonowy, co zabezpiecza przed obecnością w roztworze kwasu fosforowego w chwili wprowadzenia kwasu borowego. W przypadku użycia wodnego roztworu amoniaku należy stosować bardziej stężone roztwory kwasów, tak aby w końcowym roztworze zawartość wody nie była wyższa niż 55%. Mieszanina powinna być chłodzona, aby temperatura nie przekroczyła około 87,5°C.

Najkorzystniejszy sposób prowadzenia procesu polega na tym, że gazowy amoniak wprowadza się pod powierzchnią mieszaniny kwasów, którą miesza się w celu zmniejszenia strat amoniaku. Zakończenie procesu określić można przez ważenie, oznaczenie wartości pH roztworu, które powinno wynosić co najmniej 4, lecz nie więcej niż 8, bądź też na podstawie zapachu amoniaku, pojawiającego się po przeprowadzeniu całego kwasu fosforowego w fosforan jednoamonowy.

Dokładną ilość wprowadzonego amoniaku można

określić po całkowitym przeprowadzeniu wolnych kwasów w sole amonowe przez pobranie próbki roztworu i oznaczenie ilości mianowanego kwasu koniecznego do osiągnięcia wartości pH=4 oraz mianowanej zasady koniecznej do osiągnięcia wartości pH=8. Stosunek zużytego kwasu do zasady wskazuje na ilość kwasu fosforowego przeprowadzonego w fosforan dwuamonowy.

Zużycie amoniaku zależy może od zawartości kwasu siarkowego w mieszaninie. W mieszaninie o najkorzystniejszym składzie stosunek kwasu siarkowego do fosforowego wynosi 1:10–1:30 i dlatego ilość kwasu siarkowego ma tylko niewielki wpływ na zużycie amoniaku.

Kwas borowy dodaje się do mieszaniny soli amonowych w takiej ilości, aby jego stosunek wagowy do kwasu siarkowego wynosił co najmniej 5:1, na przykład 100:1 lub więcej, a najkorzystniej 10:1–30:1. Jest pożądane, aby molowy stosunek kwasu borowego do fosforowego wynosił 0,5:1–2:1, a najkorzystniej 0,5:1–1:1.

Kwas borowy wprowadza się w postaci stałej, na przykład kryształów lub proszku, lub w postaci gorących stężonych roztworów wodnych. Najkorzystniejsze jest użycie sproszkowanego kwasu borowego. Podobnie jak w poprzedniej operacji mieszanina reakcyjna powinna być dobrze mieszana i utrzymywana w temperaturze poniżej około 87,5°C. Kwas borowy powinien być równomiernie rozprowadzany w mieszaninie i nie należy dopuszczać do jego zbrylania w roztworze. W przypadku stosowania wodnych roztworów kwasu borowego ilość wprowadzonej z nimi wody powinna być taka, aby całkowita zawartość wody w mieszaninie reakcyjnej nie przekroczyła 55%.

W kolejnym etapie procesu do mieszaniny wprowadza się w opisany wyżej sposób amoniak w takiej ilości, aby przeważająca część kwasu fosforowego, na przykład 70%, a najkorzystniej co najmniej 80%, była związana w postaci fosforanu dwuamonowego. Roztwory takie charakteryzują się niższą temperaturą krzepnięcia od roztworów o odpowiadających im stężeniach, w których mniej niż 70% kwasu fosforowego występuje w postaci fosforanu dwuamonowego. Niezbędną do reakcji ilość amoniaku można określić w sposób wyżej podany. Wartość pH roztworu powinna wynosić 7–8. Cały kwas zawarty w mieszaninie jest wtedy związany w postaci soli amonowych.

Otrzymany roztwór odznacza się stosunkowo niską temperaturą krzepnięcia, wynoszącą na przykład około 15–55°C. Roztwór taki może być kierowany do instalacji produkcyjnej azotanu amonowego za pomocą pomp dozujących lub w inny sposób i doprowadzany do roztworu lub stopu azotanu amonowego. Roztwór wprowadza się do stopu lub roztworu w przewodzie doprowadzającym do rozpylaczy przy wieżach krystalizacyjnych do zbiornika, z którego zasysa się pompami roztwór kierowany do wież krystalizacyjnych do roztworu kierowanego do odparowników do zbiorników zasilających rozpryskiwacze wież krystalizacyjnych, do wodnego roztworu azotanu amonowego stosowanego albo w operacji granulowania gotowego nawozu.

Dla fachowców jest oczywiste, że możliwe są także inne miejsca wprowadzania dodatkowej mieszaniny do azotanu amonowego.

Przykład. Do zbiornika, który można okresowo ważyć, wprowadza się 1542,2 kg wody, a następnie, przy mieszaniu, 1011,5 kg kwasu fosforowego (75% H_3PO_4) i 48,1 kg kwasu siarkowego (98,0% H_2SO_4). Do otrzymanego roztworu dodaje się następnie bezwodnego amoniaku do osiągnięcia molowego stosunku NH_3 do H_3PO_4 1:1,3 lub wyższego. Zużycie amoniaku wynosi około 187,8 kg, co odpowiada przejściu całego kwasu siarkowego w siarczan amonowy. Skład roztworu można kontrolować typowymi metodami laboratoryjnymi opartymi na miareczkowaniu, na przykład przez miareczkowanie próbki standardowym kwasem do wartości $pH=4$, a następnie standardową zasadą do wartości $pH=8$. Do mieszaniny wprowadza się następnie 907,2 kg kwasu borowego w postaci proszku, po czym dodaje się amoniaku, tak aby stosunek molowy NH_3 do H_3PO_4 wynosił 1,8–2,0. Zużycie bezwodnego amoniaku wynosi około 128,8–154,2 kg, co odpowiada przejściu całego kwasu borowego w sól amonową i całego kwasu fosforowego w fosforan dwuamonowy. Końcowa wartość pH roztworu wynosi około 8. W trakcie całego procesu roztwór utrzymuje się w temperaturze nie wyższej od około 87,5°C. Końcowy roztwór zawiera 60–65% rozpuszczonych substancji stałych. Roztwór ten miesza się do czasu użycia w dalszym procesie. Jest on jednorodny w temperaturze 21°C i może być przechowywany w ciągu długiego okresu czasu.

Otrzymany roztwór wprowadza się za pomocą pompy pozującej do stopionego azotanu amonowego w wieży granulacyjnej wchodzącej w skład wysoko sprawnej instalacji produkcyjnej azotanu amonowego. Roztwór wprowadza się w ilości około 4,54 kg na tonę azotanu amonowego, co odpowiada około 0,2% stężeniu fosforanu dwuamonowego, około 0,01% stężeniu siarczanu amonowego i około 0,18% stężeniu soli kwasu borowego w przeliczeniu na kwas w stosunku do azotanu amonowego. Całość poddaje się krystalizacji w typowy sposób.

W poniższej tabeli zestawiono dane ilustrujące wzrost temperatury krzepnięcia mieszanin soli amonowych kwasów borowego, siarkowego i fosforowego przy stosunku $NH_3:H_3PO_4$ niższym od 1,7:1, to znaczy wtedy, gdy mniej niż 70% soli amonowych kwasu fosforowego stanowi fosforan dwuamonowy. W tabeli tej skróty DAS, DAP i MAP oznaczają odpowiednio siarczan dwuamonowy, fosforan dwuamonowy i fosforan jednoamonowy.

Stężenie H_3BO_3 (ilość równ.) %	Stężenie DAS	Stężenie DAP/MAP	Stężenie N_2O	Stosunek molewy NH_3/H_3PO_4	Temperatura krzepnięcia °C
19,6	2,2	31,7	46,5	2,01	około 15,5
30,3	2,0	30,3	32,4	1,71	około 46
33,0	1,75	30,8	33,0	1,24	około 77
30,2	3,2	32,9	33,7	1,64	około 75,5

Roztwór otrzymany w powyżej opisany sposób może być także doprowadzany do wieży krystaliz-

acyjnej w instalacji o mniejszej sprawności lub do urządzeń granulujących w instalacji produkcyjnej mieszanych nawozów sztucznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stężonych roztworów wodnych mieszaniny soli amonowych kwasów borowego, fosforowego i siarkowego przez nasycenie wodnych roztworów kwasów amoniakiem, **znamienny tym**, że do wodnego roztworu soli amonowych kwasów fosforowego i siarkowego o stężeniu co najmniej 50%, wolnego od kwasu fosforowego, w którym stosunek wagowy soli amonowej kwasu fosforowego do soli amonowej kwasu siarkowego wynosi co najmniej 5:1 dodaje się kwas borowy, aż do osiągnięcia stosunku wagowego kwasu borowego do soli amonowej kwasu siarkowego co najmniej 5:1, a następnie dodaje się taką ilość amoniaku, aby co najmniej 70% soli amonowej kwasu fosforowego uległo przekształceniu w fosforan dwuamonowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się bezwodny amoniak, a zawartość wody w wyjściowym roztworze mieszaniny soli amonowych utrzymuje się na poziomie 30–50%.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kwas borowy dodaje się do roztworu wyjściowego mieszaniny soli amonowych, w którym co najmniej część soli kwasu fosforowego jest w postaci fosforanu dwuamonowego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór wyjściowy mieszaniny soli amonowych otrzymuje się przez dodanie amoniaku do mieszaniny kwasów fosforowego i siarkowego w stosunku wagowym 5:1, o zawartości wody mniejszej niż 50%, wolnego od kwasu fosforowego.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że kwas borowy dodaje się do roztworu wyjściowego, aż do osiągnięcia stosunku wagowego kwasów borowego i fosforowego do kwasu siarkowego 10:1–30:1.

6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że do mieszaniny kwasów fosforowego i siarkowego dodaje się amoniak w ilości potrzebnej do przekształcenia co najmniej 30% kwasu fosforowego w fosforan dwuamonowy.

7. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że po dodaniu kwasu borowego wprowadza się amoniak w ilości potrzebnej do przekształcenia co najmniej 80% soli amonowej kwasu fosforowego w fosforan dwuamonowy.

8. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że do wyjściowego roztworu mieszanych soli amonowych o zawartości 30–50% wody dodaje się bezwodny amoniak, sproszkowany kwas borowy, a następnie amoniak, przy czym pierwszą porcję amoniaku wprowadza się do roztworu wyjściowego w ilości potrzebnej do przekształcenia co najmniej 30% kwasu fosforowego w fosforan dwuamonowy, a drugą porcję amoniaku wprowadzoną po dodaniu kwasu borowego w ilości potrzebnej do przekształcenia co najmniej 80% soli amonowej kwasu fosforowego w fosforan dwuamonowy.