

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81825

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.06.1972 (P. 155788)

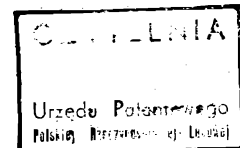
Pierwszeństwo: 05.06.1971 Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1977

MKP C05b 5/00

Int. Cl.² C05B 5/00



Twórcy wynalazku: Ulrich Hauschild, Rudolf Holst, Hans-Heinz Kaspers, Heinrich Rötger

Uprawniony z patentu: Kali-Chemie Aktiengesellschaft, Hannover (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania prażonych fosforanów metali alkalicznych rozpuszczalnych w cytrynianach

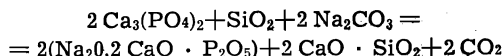
1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania skutecznych jako nawóz, prażonych fosforanów metali alkalicznych o wysokiej rozpuszczalności w cytrynianach przez rozkład termiczny w piecu obrotowym w temperaturze 900—1300°C naturalnych fosforanów wapnia za pomocą wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych w obecności potrzebnej ilości kwasu krzemowego.

Podstawowe zasady wytwarzania skutecznych jako nawóz, rozpuszczalnych w cytrynianach prażonych fosforanów metali alkalicznych w piecu obrotowym znane są już z niemieckiego opisu patentowego nr 481 177 i polegają na tym, że mieszaninę surowego fosforanu, węglanu metalu alkalicznego i kwasu krzemowego poddaje się procesowi prażenia w temperaturze około 1200°C. W prażonej mieszaninie dobiera się przy tym stosunki ilościowe substancji wyjściowych w taki sposób, że na 1 mol P_2O_5 przypada co najmniej 1 mol tlenu metalu alkalicznego i ponadto wymierza się dodatek kwasu krzemowego tak, że może się utworzyć ortokrzemian wapnia przez związanie mola CaO z obecnego w materiale wyjściowym fosforanu trójiwapiowego i nie zwiazanego z kwasem fosforowym wapna przez kwas krzemowy.

Zachodzący przy tym przypuszczalnie proces można zilustrować następującym równaniem reakcji:

2



Późniejsze rezultaty wykazały, że dla całkowitego alkalicznego rozkładu przez prażenie występujących w przyrodzie fosforanów wapnia, zwanych krótko fosforanami surowymi, korzystne jest, jeśli stosunek molowy między P_2O_5 , zawartym w surowym fosforanie, i użytym jako środek rozkładający tlenkiem metalu alkalicznego wynosi 1:1,1 do 1:1,5. Rozkładowi sprzyja obecność pary wodnej, przy czym można ją dostarczyć w ten sposób, że do wytworzenia temperatury potrzebnej do procesu rozkładu jako materiał palny stosuje się paliwo bogate w wodór, w szczególności olej. Otrzymany w ten sposób w temperaturze około 1200°C produkt prażony stanowi lekko spieczoną, nie stopioną masę porowatą, dlatego produkty te są również znane pod określeniem fosforanów spiekanych. Przy zastosowaniu sody kalcynowanej otrzymuje się silikofosforan sodowo-wapniowy, którego zawartość fosforu jest rozpuszczalna praktycznie całkowicie w 2%-wym roztworze kwasu cytrynowego, w obojętnym roztworze cytrynianu amonu i w szczególności w amoniakalnym roztworze cytrynianu amonu, z których ostatni jest nazywany również roztworem Petermann'a. Jakość, to znaczy skuteczność nawozową tych fosforanów prażonych określa się w szczególności według rozpuszczalności P_2O_5 w roztworze Petermann'a.

Jakkolwiek teoretycznie, całkiem ogólnie węglany

metali alkalicznych można stosować jako środki do rozkładu, w technice stosuje się dotychczas tylko sodę. W porównaniu z węglanem potasu soda ma tę zaletę, że jest tańsza i znacznie lepiej można się nią posługiwać. Poza tym przy zastosowaniu sody temperaturę żarzenia można podwyższyć do powyżej 1200°C bez obawy o wystąpienie procesu stapiania. W przeciwieństwie do tego przy zastosowaniu węglanu potasu nie powinna być możliwie przekroczona temperatura 1150°C. Ponadto wiadomo, że związki potasu w wymaganych temperaturach reakcji są w znacznej mierze ciekłe, tak że przy stosunkowo długich czasach rozkładu mogą wystąpić duże straty potasu. Nawozy zawierające potas wytwarza się dlatego dotychczas przez zwykłe domieszanie soli potasowych jak chlorku potasu do produktów otrzymanych przy rozkładzie sody.

Podjęmowano już niejednokrotnie próby uzyskania prażonych fosforanów potasu bezpośrednio w procesie prażenia. We francuskim opisie patentowym nr 1 189 733 zaproponowano np. wytwarzanie prażonych fosforanów przez kalcynowanie surowego fosforanu, kwasu krzemowego i w szczególności dwuwęglanu potasu jako środka do rozkładu w temperaturze 550—900°C. Jest to jednak tylko wtedy możliwe, jeśli dwuwęglan potasu zastosuje się w znacznym nadmiarze w porównaniu ze znanym rozkładem za pomocą sody. Otrzymany przy tym produkt ma stosunkowo wysoką zawartość K_2O . Z powodu niemal całkowitej rozpuszczalności K_2O w wodzie powstaje przy rozpuszczaniu silnie alkaliczne środowisko, które stwarza problemy przy nawożeniu gleby.

Według belgijskiego opisu patentowego nr 605 561 próbowano ukształtować proces wytwarzania prażonych fosforanów potasowych bardziej opłacalnie w ten sposób, że poddawano granulowaniu mieszaninę wyjściową, złożoną z surowego fosforanu i w szczególności dwuwęglanu potasu z dodatkiem wody. Jednak nawet przy zastosowaniu ulegających łatwiej rozkładowi fosforanów wapniowo-glinowych jako surowych fosforanów wyniki nie są zadowalające. Według tego opisu patentowego zaproponowano również zastosowanie stałego wodorotlenku potasu jako środka do rozkładania. Propozycji tej nie można jednak zrealizować, gdyż granulaty takie spiekają się natychmiast przy wprowadzeniu do pieca obrotowego i przyklejają się do ściany pieca.

Zastosowanie roztworów wodorotlenku potasu, np. otrzymanych podczas elektrolizy roztworów chlorku potasu, zaproponowano w niemieckim opisie patentowym, nr 1 925 539. Według niego należy ze zmienionego fosforanu surowego, ługu potasowego i piasku wytworzyć granulaty w znany sposób przez mieszanie, granulowanie, suszenie i odprowadzenie odpowiedniej ilości rozdrobnionego suchego produktu i przeprowadzić rozkład przez prażenie w temperaturze 850—1000°C. Proces ten nie jest technicznie opłacalny, co wynika już stąd, że jako korzystną formę wykonania proponuje się przeprowadzenie procesu prażenia na taśmowym aparacie spiekalniczym z dodatkiem zmielnego węgla do prażonego produktu. Należy przy

tym stosować według przykładów czas kalcynowania jednej godziny w temperaturze 950°C. Zastosowanie pieca obrotowego w tym sposobie jest niemożliwe ze względów technicznych, ponieważ wymagany warunek reakcji, mianowicie utrzymywanie temperatury prażenia np. 950°C w ciągu godziny, w piecu obrotowym prawie nie może być zrealizowany. Przy zastosowaniu pieca obrotowego należy tym samym oczekiwać tylko niecałkowitego rozkładu.

Zasadniczy punkt, który uniemożliwia użycie pieca obrotowego, polega jednak na tym, że mieszanina rozkładająca nie wytrzymuje obciążenia mechanicznego w piecu obrotowym. Badania własne wykazały mianowicie, że takie granulaty skłębiają się natychmiast po wprowadzeniu do gorącego pieca obrotowego i tworzą na ścianach pieca grube osady. Zagęszczenie produktu prowadzi już po krótkim czasie tak daleko, że dochodzi do zapchania pieca, wskutek czego konieczne jest przerwanie procesu prażenia.

W przeciwieństwie do tego ostatnio poznano sposoby, które umożliwiają stosowanie stężonych wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych jako środków do rozkładu przy wytwarzaniu prażonych fosforanów metali alkalicznych. W zasadzie procesy te polegają na tym, że mieszaniny surowego fosforanu, piasku i roztworu wodorotlenków metali alkalicznych przed wprowadzeniem do pieca obrotowego przeprowadza się w stałe granulaty lub produkty zaglomerowane, które wytrzymują obciążenie podczas przejścia przez piec i w warunkach pieca obrotowego prowadzą do otrzymania produktów o wysokiej zawartości P_2O_5 , rozpuszczalnego w cytrynianach. Szereg propozycji opiera się na tym, aby stosować do tego celu gazy odlotowe otrzymywane z procesu w piecu obrotowym, które jak wiadomo obok dwutlenku węgla i gazów obojętnych zawierają utworzone w procesie prażenia związki lotne i cząstki pyłu. Wodne roztwory wodorotlenków metali alkalicznych przed lub po zmieszaniu z surowym fosforanem i potrzebną ilością kwasu krzemowego poddaje się przy tym w odpowiedni sposób obróbce piecowymi gazami odlotowymi. Tak np. według propozycji, podanej w niemieckim opisie patentowym nr 1 266 768 przeprowadza się roztwór wodorotlenku potasu za pomocą piecowych gazów odlotowych w roztwór węglanu metalu alkalicznego o takim stężeniu, że po zmieszaniu z surowym fosforanem i potrzebną ilością piasku tworzy on granulaty nadające się do procesu prażenia.

Według niemieckiego opisu patentowego nr 1 592 690 obok zagęszczania przeprowadza się tylko częściową karbonizację roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego. Wytwarzanie granulatu przeprowadza się przez zmieszanie tego roztworu z surowym fosforanem i piaskiem przy dalszym przeprowadzaniu piecowych gazów odlotowych. Z belgijskiego opisu patentowego nr 713 005 wynika dalej, że odpowiednie produkty otrzymuje się z ciekłych do szlamowatych mieszanin wodorotlenków metali alkalicznych, surowego fosforanu i piasku przez suszenie rozpryskowe lub suszenie na taśmie gorącymi piecowymi gazami odlotowymi. Według

5

brytyjskiego opisu patentowego nr 1 159 650 proponuje się zadawać mieszaninę surowców, korzystnie w obecności piecowych gazów odlotowych, taką ilością zawróconego produktu gotowego, że powstaje ziarnisty produkt wstępny.

Według procesu opisanego w niemieckim opisie patentowym nr 1 294 977 wprowadza się część związku dostarczającego tlenek metalu alkalicznego bezpośrednio w pobliżu wlotu dla surowców do pieca obrotowego w postaci stężonego wodnego roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego, resztę wprowadza się w postaci węglanu metalu alkalicznego. Takie prowadzenie procesu możliwe jest dzięki temu, że roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego kontaktuje się z mieszaniną surowego fosforanu, węglanu metalu alkalicznego i piasku, przy czym stosunki ilościowe tej mieszaniny zależne są od rodzaju i stężenia roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego jak również od jakości surowego fosforanu i węglanu metalu alkalicznego.

Obecnie stwierdzono, że przy zachowaniu określonych warunków, cała ilość związku dostarczającego tlenek metalu alkalicznego może być wprowadzona w postaci wodnego roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego bezpośrednio do pieca obrotowego.

Sposób wytwarzania skutecznych jako nawet prażonych fosforanów metali alkalicznych o wysokiej rozpuszczalności w cytrynianach przez rozkład termiczny w piecu obrotowym w temperaturze 900—1300°C naturalnych fosforanów wapnia za pomocą wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych w obecności potrzebnej ilości kwasu krzemowego, przy czym w prażonej mieszaninie stosunki ilościowe są tak dobrane, że na 1 mol P_2O_5 przypada 1,1—1,5 mola Me_2O , to jest tlenku metalu alkalicznego, i ponadto dodatek kwasu krzemowego jest tak odmierzony, że przez związanie mola CaO z zawartego w substancji wyjściowej fosforanu trójskwapniowego i niezwiązanego z kwasem fosforowym wapnia przez kwas krzemowy może się utworzyć ortokrzemian wapnia, polega według wynalazku na tym, że 30—80% wagowo roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego wprowadza się do pieca obrotowego w taki sposób, że roztwór natrafia na materiał ogrzany do temperatury co najmniej 400°C, tak że następuje szybkie odparowanie wody, szybki przebieg reakcji składników i w wyniku ruchu obrotowego pieca dobra homogenizacja, i powstający produkt zostaje następnie całkowicie rozłożony w strefie kalcynacji pieca.

Decydujące dla możliwości przeprowadzenia procesu jest przede wszystkim dotrzymanie dwóch warunków. Roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego nie może trafiać na zbyt ściśle ograniczoną strefę, gdyż inaczej zachodzi niebezpieczeństwo tworzenia osadu mieszaniny surowców na ścianach pieca. Ponadto temperatura mieszaniny surowego fosforanu musi być tak wysoka, aby mogła nastąpić natychmiastowa reakcja wodorotlenku metalu alkalicznego z tą mieszaniną. Dokładnych temperatur w znajdującym się w ruchu piecu obrotowym nie można ściśle ustalić, tak że można podać tylko temperatury przybliżone. Stwierdzono jednak, że

6

temperatura rozkładanej mieszaniny surowego fosforanu i piasku, która jest kontaktowana z główną ilością roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego, powinna wynosić korzystnie 600—900°C.

W szczególności w tym zakresie temperatur istnieją warunki, zapewniające szybkie odparowanie wody i szybką wymianę składników reakcji. Jeśli główna część wodorotlenku metalu alkalicznego kontaktuje się z mieszaniną ogrzaną do znacznie wyższej temperatury, wówczas droga aż do wyprowadzenia produktu prażenia z pieca obrotowego może być już ewentualnie niewystarczająca, aby uzyskać całkowitą homogenizację i wysoki stopień rozkładu. Przy tym w przypadku rozkładu za pomocą roztworu wodorotlenku sodu obowiązuje bardziej górny zakres korzystnej strefy temperatur, podczas gdy w przypadku roztworu wodorotlenku potasu bardziej dogodny jest dolny zakres.

Roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego doprowadza się przede wszystkim w przypadku dużych technicznych pieców najlepiej od strony palnika do przychodzącej naprzeciw mieszaniny surowego fosforanu i piasku. Sposób nanoszenia cieczy na rozkładany materiał może być dowolnie dobrany. Należy zwracać uwagę na wystarczające rozdzielanie roztworu. Stężenie roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego, który wprowadza się do pieca obrotowego, ma tylko o tyle znaczenie, że trzeba dobierać takie środki, aby wytworzona w piecu energia wystarczyła do osiągnięcia szybkiego odparowania wprowadzonej wody. Korzystnie stosuje się 40—60% wagowo roztwory wodorotlenków metali alkalicznych. Roztwory bardziej stężone stosuje się tylko w specjalnych przypadkach.

Wprowadzane do pieca obrotowego we współpracy z gazami spalinowymi wodne roztwory wodorotlenków metali alkalicznych kontaktuje się korzystnie krótko przed, lub na początku właściwej strefy kalcynacji z mieszaniną surowego fosforanu i piasku. Do momentu wyładowania z pieca, pozostaje tym samym dla wymieszania i właściwej reakcji prażenia stosunkowo niewiele czasu. Okazało się jednak, że otrzymywane produkty mają równomierny skład i zawarty w nich P_2O_5 jest rozpuszczalny prawie w 100% w roztworze Petermann'a. Jest to tym bardziej zaskakujące, że jak wiadomo wodorotlenki metali alkalicznych w zakresie temperatur według wynalazku, w szczególności w strumieniu gazu, są łatwo lotne. Uzyskanie tak wysokiego stopnia rozkładu P_2O_5 surowych fosforanów można dlatego przypisać tylko temu, że wodorotlenki metali alkalicznych przy zetknięciu z mieszaniną surowców zostają natychmiast związane, to znaczy przeprowadzone w inną, nielotną postać chemiczną.

Jako środek do rozkładu można stosować roztwory wodorotlenku sodu lub potasu albo ich mieszaniny w każdym dowolnym stosunku. Proces wyjaśniają przykłady, w których jako surowe fosforany użyto apatyt Kola i fosforan Pebble. Można jednak podobnie poddawać rozkładowi inne występujące w przyrodzie fosforany wapnia, jak np. północno-afrykańskie fosforany surowe. Odpowiednio do użytego rodzaju fosforanu surowego i środka rozkładającego otrzymany fosforan prażony ma

skład, który zawiera się w wartościach podanych w tabeli.

Tabela

	Rozkład za pomocą roz- tworu NaOH	Rozkład za pomocą roz- tworu KOH
P_2O_5 , %	27—31	24—28
CaO, %	36—40	34—38
Na_2O , %	15—18	
K_2O , %		21—25
SiO_2 , %	7—10	6—9
P_2O_5 — rozpuszczalność (Petermann)	98	98

Sposób według wynalazku ma tę zaletę, że bez dodatkowego nakładu aparatury i energii można zastosować całkowitą ilość alkalicznego środka do rozkładu w postaci roztworów wodorotlenków metali alkalicznych, jakie utrzymuje się np. w procesie elektrolizy roztworów chlorków metali alkalicznych.

Przez odpowiedni dobór doprowadzenia poszczególnych składników reakcji do pieca obrotowego możliwe jest w ten sposób również bezpośrednie opłacalne wytwarzanie substancji nawozowych zawierających potas. Można otrzymać prażone fosforany wapnia, których zawartość substancji odżywczej, obliczonej jako P_2O_5 i K_2O , wynosi do około 50%. Ponadto substancje odżywcze są dostępne dla rośliny przez dłuższy okres czasu. K_2O występuje bowiem tylko w niewielkiej części w postaci rozpuszczalnej w wodzie, to znaczy przechodzi w większej części do roztworu dopiero przy pobraniu P_2O_5 rozpuszczalnego w cytrynianach przez glebę lub roślinę. W porównaniu z substancjami nawozowymi, wytwarzanymi metodą zmieszania, które wytwarza się przeważnie przez dodanie rozpuszczalnego w wodzie chlorku potasu, nie trzeba tutaj liczyć się ze stratami potasu przez wymywanie. Wysoka zawartość CaO, który w tych środkach nawozowych występuje w postaci zasadowo czynnej, oddziałuje korzystnie szczególnie na gleby uprawne, ubogie w wapno.

Przykład I. Do ogrzewanego bezpośrednio technicznego pieca obrotowego wprowadza się po stronie przeciwległej do palnika w sposób ciągły mieszaninę surowego fosforanu i piasku, przy czym na 1000 części wagowych apatyty Kola o zawartości 39,1% P_2O_5 przypada około 106 części wagowych piasku (98% zawartości SiO_2). Do tej mieszaniny doprowadza się naprzeciw strumieniowi materiału od strony palnika 48,7%-wy wagowo wodny

roztwór wodorotlenku sodu w taki sposób, że sucha substancja natrafia na ciecz na długości około 6—8 m i przy temperaturze materiału około 750—900°C. Ilość roztworu wodorotlenku sodu wynosi 610 części wagowych na 1000 części wagowych apatyty. Przy przejściu przez właściwą strefę rozkładu masę reakcyjną ogrzewa się maksymalnie do temperatury 1250°C, przy czym podobnie jak przy przejściu przez cały piec nie napotyka się na żadne trudności. Pył zawarty w gazie odlotowym zbiera się w znanym urządzeniu rozdzielczym i jest doprowadzany w sposób ciągły do mieszanki surowców przy wprowadzeniu do pieca. Otrzymany fosforan prażony, dający się dobrze zmielić, zawiera 29,7% P_2O_5 i 17,5% Na_2O . W roztworze Petermann'a rozpuszcza się 98,5% P_2O_5 .

Przykład II. W sposób ciągły wprowadza się mieszaninę apatyty Kola i piasku (98% SiO_2) o stosunku wagowym surowego fosforanu do piasku = 1:0,106, do bezpośrednio ogrzewanego technicznego pieca obrotowego. Od strony palnika doprowadza się jednocześnie do wychodzącego naprzeciw materiału w temperaturze materiału około 600—750°C —47,5% wagowo roztwór wodorotlenku potasu, którego ilość znajduje się w stosunku wagowym apatyty do ługu potasowego = 1:0,86. Produkt praży się do temperatury maksymalnie 1140°C. Nie występują żadnego rodzaju zakłócenia w procesie. Otrzymany, dający się dobrze zmielić prażony fosforan potasu zawiera 27,15% P_2O_5 i 23,8% K_2O . Rozpuszczalność P_2O_5 wynosi w 2%-wym roztworze kwasu cytrynowego 99,2%, w roztworze Petermann'a 98,4%. Z ogólnej ilości K_2O w wodzie w temperaturze 20°C po upływie godziny rozpuszcza się 16%.

Przykład III. Analogicznie jak w przykładzie II dozuje się mieszaninę fosforanu Florida-Pebble (34,4% P_2O_5) i piasku (98% SiO_2) o stosunku wagowym surowego fosforanu do piasku 1:0,069 w sposób ciągły do pieca obrotowego. Naniesiony na materiał o temperaturze 600—750°C —47,5% wagowo roztwór wodorotlenku potasu wymierza się w ten sposób, że uzyskuje się stosunek wagowy surowego fosforanu do ługu potasowego = 1:0,79.

W oziębionym i zmielonym fosforanie prażonym stwierdza się obecność 25,7% P_2O_5 i 23,7% K_2O . Rozpuszczalność P_2O_5 w roztworze Petermann'a wynosi 98,8%, w roztworze kwasu cytrynowego 99,3%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania prażonych fosforanów metali alkalicznych o wysokiej rozpuszczalności w cytrynianach przez rozkład termiczny w piecu obrotowym w temperaturze 900—1300°C naturalnych fosforanów wapnia za pomocą wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych w obecności potrzebnej ilości kwasu krzemowego, przy czym w mieszaninie przeznaczonej do prażenia stosunki ilościowe dobierane są w ten sposób, że na 1 mol P_2O_5 przypada 1,1—1,5 mola Me_2O (tlenku metalu alkalicznego) a dodatek kwasu krzemowego wymierza się w taki sposób, że przez połączenie mola CaO z zawartego w materiale wyjściowym fosforanu trójwapniowego i nie zwią-

9

- zanego z kwasem fosforowym wapna przez kwas krzemowy może utworzyć się ortokrzmian wapnia, **znamienny tym**, że 30—80%-wy wagowo roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego wprowadza się do pieca obrotowego na materiał roztwarzany ogrzany do temperatury co najmniej 400°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego doprowadza się do zetknięcia z materiałem roztwarzanym ogrzanym do temperatury 600—900°C.

10

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego wprowadza się w przeciuprądzie do materiału roztwarzanego od strony palnika pieca.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się 40—60%-we wagowo wodne roztwory wodorotlenków metali alkalicznych.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wodne roztwory wodorotlenków metali alkalicznych stosuje się roztwory wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu albo ich mieszaniny.