

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

145727

Patent dodatkowy
do patentu nr 139779

Zgłoszono: 85 06 03 /P. 253792/

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 87 01 26

Opis patentowy opublikowano: 89 08 31

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
P. O. Box 1000

Int. Cl.⁴ C05B 1/04

Twórcy wynalazku: Jerzy Wojcieszek, Edward Kotuła, Jadwiga Kluczeńska-Cwalina, Waldemar Pachnia, Grażyna Kuśmierz, Marian Plebankiewicz, Czesław Siwiec, Stanisław Czerepak, Lidia Gotfryd-Skrzypczak, Władysław Semeniuk, Alfreda Plebankiewicz, Józef Kosecki, Zbigniew Szewc, Adam Pindur

Uprawniony z patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy;
Kopalnie i Zakłady Przetwórcze Siarki, "Siarkopol",
Tarnobrzeg /Polska/

SPÓSÓB WYTWARZANIA SUPERFOSFATÓW POJEDYNCZYCH W FORMIE GRANULOWANEJ

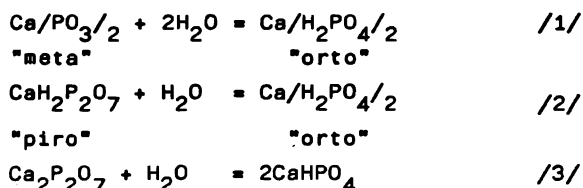
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania granulowanych superfosfatów pojedynczych otrzymanych na drodze rozkładu fosforytów kwasem siarkowym o koncentracji 80-97% H_2SO_4 według patentu nr 139 779 przez zastosowanie beztermicznej granulacji cementacyjnej. Rozkład fosforytów kwasem siarkowym o wysokiej koncentracji prowadzi do powstania półproduktów, surowych superfosfatów, których chemiczne własności pozwalają zmienić dotychczasowy sposób ich granulowania, a przede wszystkim wyeliminować dostarczanie ciepła z zewnątrz dla utwardzania i suszenia wilgotnych granulatów.

Sposób wytwarzania granulowanych superfosfatów pojedynczych, według patentu nr 139 779, polega na rozkładzie rozdrobnionych fosforytów stężonym kwasem siarkowym o stężeniu 80-97% H_2SO_4 , a uzyskany w wyniku intensywnie przebiegającej reakcji egzotermicznej produkt nawilża się wodą w ilości do 20% wagowych masy surowego superfosfatu. Nawilżony surowy superfosfat kieruje się na hałdę, gdzie następuje proces przyspieszonego dojrzewania. W trakcie procesu dojrzewania superfosfatu, trwającego 1 - 3 dni, gdy zawartość wolnych kwasów osiąga poziom 5,5 - 7,5% P_2O_5 kwasowych, superfosfat pobiera się z hałdy i kieruje go granulacji bębnowej lub talerzowej. Powstające pod wpływem ruchu obrotowego granulatora i rozpylonej wody granule, kierowane są do suszarni gdzie następuje wysuszenie, oraz utwardzenie granul.

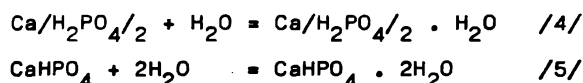
Przy tej metodzie wytwarzania superfosfatów pojedynczych granulowanych występuje konieczność odprowadzenia znacznych ilości wody użytej w procesie granulacji. Sposób wytwarzania granulowanych superfosfatów pojedynczych będący przedmiotem wynalazku eliminuje

tę niedogodność. W procesie wytwarzania granulowanych superfosfatów pojedynczych sposobem według wynalazku, większość wody niezbędnej do wywołania procesu przyspieszonego dojrzewania superfosfatu, dodaje się w czasie trwania operacji granulowania nawozu. Tak więc proces przyspieszonego dojrzewania superfosfatu surowego, zachodzący pod wpływem wody, przebiega w materiale uprzednio zgranulowanym.

Dojrzewanie zgranulowanego superfosfatu surowego pod wpływem dodatku wody łączy się z samorzutnym twardnieniem wytworzonych granул, powodując w końcowym efekcie wzrost wytrzymałości mechanicznej produktu. Samorzutna cementacja superfosfatu granulowanego otrzymanego według wynalazku jest efektem przemian chemicznych, oraz fizykochemicznych zachodzących pomiędzy surowym superfosfatem i dodaną w procesie granulacji wodą. Zakłada się, że fosforany wchodzące w skład surowego superfosfatu przechodzą pod wpływem wody w formy wyżej uwodnione według umownych reakcji:



Natomiast rekryształizacja powstających w reakcjach /1/, /2/, /3/ ortofosforanów, oraz przypuszczalne tworzenie się krystalicznych hydratów zgodnie z reakcjami /4/ i /5/:



powoduje silne twardnienie i cementację uformowanych granул.

W odniesieniu do sposobu wytwarzania granulowanych superfosfatów według patentu nr 139 779 nie zachodzi konieczność suszenia granул i odprowadzenia wody użytej do granulacji. Końcowa obróbka granulowanych superfosfatów pojedynczych otrzymanych sposobem według wynalazku polega na powierzchniowym pokrywaniu granул rozdrobnionym fosforytem, stanowiącym surowiec do wytwarzania superfosfatu, w ilości 3 - 8% wagowych w stosunku do masy granulatu, a korzystnie w ilości 4 - 5% wagowych. Na skutek tej operacji na powierzchni wilgotnych granул zachodzi reakcja chemiczna pomiędzy fosforytem a wolnym kwasem zawartym w zgranulowanym surowym superfosfacie, co doprowadza do powstawania na powierzchni granул dodatkowo twardej otoczki uwodnionego ortofosforanu jednowapniowego.

W sposobie według wynalazku stosuje się kwas siarkowy o temperaturze otoczenia i stężeniu korzystnie 90 - 95% H_2SO_4 , dodawany w 10% nadmiarze w stosunku do pełnej stechiometrii, a korzystnie w ilości odpowiadającej 105% stechiometrii. Uzyskane w wyniku rozkładu surowca superfosfaty, rozgrzane wskutek egzotermicznych przemian do temperatury około 473 K kieruje się do obrotowej komory, w której utrzymuje się podciśnienie rzędu 15 - 30 mm słupa H_2O /celem odprowadzenia kwaśnych gazów do absorpcji/. Na strumień opadającej, gorącej masy skierowuje się rozpyloną wodę w ilości 10 , 25% całej ilości użytej w procesie produkcyjnym wody. Po upływie 1 - 2 godzin usuwa się z komory surowy superfosfat i kieruje go bezpośrednio lub po dłuższym składowaniu na hałdzie do wężła granulacji bębnowej lub talerzowej. W czasie operacji granulowania superfosfatu wprowadza się pozostałą ilość wody.

Na powierzchnię wytworzonych granул nanosi się drobno zmielony fosforyt w ilości 3 - 8% wagowych w stosunku do masy granulatu, a korzystnie 4 - 5% wagowych. Uzyskany opudrowany granulát poddaje się operacji przesiewania, skąd frakcję właściwą ziaren kieruje się jako produkt do magazynu, zaś nadziarno /po rozdrobnieniu/ i podziarno zwraca do wężła granulacji razem ze strumieniem świeżego, surowego superfosfatu.

P r z y k ł a d. I. 200 części wagowych mieszaniny fosforytów Kuriba i Jordania, zmieszanych w proporcji 1:1, o zawartości 32,2% P_2O_5 rozkładano kwasem siarkowym o stężeniu 94,6% H_2SO_4 , dodanym w ilości 146 części wagowych. Uzyskano 320 części wagowych super-

fosfatu surowego, który po dowlżeniu wodą dodaną w ilości 3,20 części wagowych dojrzewał w komorze przez okres 1 godziny. Następnie po mechanicznym rozdrobnieniu superfosfatu przystąpiono do granulacji beztermicznej. Na 100 części wagowych superfosfatu dodano w trakcie granulacji 5 części wagowych wody oraz 5 części wagowych rozdrobnionego fosforytu celem opudrowania otrzymanego granulatu. Po okresie dojrzewania trwającym 5 dni uzyskano gotowy produkt o parametrach zamieszczonych w tabeli 1.

P r z y k ł a d II. 200 części wagowych fosforytu Kuriba o zawartości 31,0% P_2O_5 rozkładano kwasem siarkowym o stężeniu 94,6% H_2SO_4 dodanym w ilości 146 części wagowych. Uzyskano 315 części wagowych surowego superfosfatu. Na uzyskaną masę surowego superfosfatu rozpylono wodę w ilości 3,15 części wagowych i całość przechowywano w komorze przez okres 1 godziny celem dojrzewania. Następnie, po mechanicznym rozdrobnieniu masy surowego superfosfatu, wykonano granulację. W trakcie granulacji na 100 części wagowych superfosfatu dodano 5,8 części wagowych wody, a powstające granule opudrowano rozdrobnionym fosforytem, dodanym w ilości 4 części wagowych. Uzyskany tym sposobem granulowany superfosfat posiadał po 5-dniowym okresie dojrzewania parametry zamieszczone w tabeli 1.

P r z y k ł a d III. 200 części wagowych fosforytu Jordania o zawartości 30,7% P_2O_5 rozkładano kwasem siarkowym o stężeniu 94,6% H_2SO_4 dodanym w ilości 138 części wagowych. Uzyskano 315 części wagowych surowego superfosfatu, który dowlżono 3,15 częściami wagowymi wody i pozostawiono w komorze celem dojrzewania. Granulację przeprowadzono przez natryskanie 5,6 części wagowych wody na 100 części wagowych surowego superfosfatu. Utworzone granule opudrowano rozdrobnionym fosforytem w ilości 5 części wagowych. Parametry jakościowe produktu po 5 dniach dojrzewania zamieszczono w tabeli 1.

P r z y k ł a d IV. 200 części wagowych fosforytu Kuriba rozkładano kwasem siarkowym o stężeniu 94,6% H_2SO_4 dodanym w ilości 146 części wagowych. Po rozkładzie uzyskano 330 części wagowych surowego superfosfatu, który dowlżano w komorze 1,7 częściami wody. 100 części surowego superfosfatu zgranulowano przy użyciu 4,5 części wagowych wody i opudrowano 4 częściami rozdrobnionego fosforytu. Po 5 dniach dojrzewania produkt charakteryzował się parametrami jakościowymi zebranymi w tabeli 1.

P r z y k ł a d V. 200 części wagowych fosforytu Jordania z przykładu III, rozkładano stężonym kwasem siarkowym 94,6% H_2SO_4 dodanym w ilości 138 części wagowych. Uzyskano 320 części wagowych surowego superfosfatu, który dowlżano 1,7 częściami wody. Po wstępnym okresie dojrzewania w komorze przeprowadzono granulację. Do zgranulowania 100 części wagowych superfosfatu zużyto 4,6 części wagowych wody i 5 części wagowych rozdrobnionego fosforytu. Produkt po 5 dniach dojrzewania charakteryzował się parametrami zamieszczonymi w tabeli 1.

T a b e l a 1

Parametry jakościowe superfosfatu pojedynczego
uzyskanego według przykładów 1-5

Wyszczególnienie	Numer przykładu				
	1	2	3	4	5
Zawartość P_2O_5 og. /%/	19,2	20,3	18,5	19,0	19,6
Zawartość P_2O_5 w formie przyswajalnej /%/	18,7	18,8	17,5	18,0	18,3
Zawartość P_2O_5 w formie wolnych kwasów /%/	2,2	2,9	3,0	5,6	2,6
Zawartość wilgoci /%/	6,9	7,0	7,2	6,9	6,1
Stopień rozkładu /%/	97,8	92,5	94,3	92,4	93,6
Wytrzymałość mechaniczna na zgniatanie /G/ granulkę 2-3 mm/	640	715	670	470	620

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania superfosfatów pojedynczych w formie granulowanej na drodze rozkładu naturalnych fosforytów o zawartości minimum 30% P_2O_5 i przemiale do maksimum 50% masy jako pozostałość na sicie ϕ 0,15 mm kwasem siarkowym o stężeniu 80 - 97% H_2SO_4 , zestalenia masy poreakcyjnej, a następnie jej rozdrobnienia, korzystnie w sposób mechaniczny i granulowania, przy czym prowadzi się kontrolowane dowilżanie poreakcyjnych mas wodą w ilościach do 20% wagowych, według patentu nr 139 779, z n a m i e n n y t y m, że na strumień gorącej masy poreakcyjnej przed jej zestaleniem, kieruje się strumień rozpylonej wody w ilości 10 - 25% całej ilości wody zużytej w procesie wytwarzania superfosfatów, zaś po mechanicznym rozdrobnieniu poddaje się tę masę bezpośrednio lub po kilkudniowym przechowaniu na hałdzie znanemu procesowi granulacji, w czasie którego wprowadza się pozostałą ilość wody przewidzianej w procesie wytwarzania i świeży granulat opudrowuje się drobno zmielonym fosforytem stanowiącym 3 - 8% wagowych w stosunku do masy granulatu, a korzystnie 4 - 5% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kwas siarkowy o stężeniu 90 - 95%.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ilość użytego do rozkładu kwasu siarkowego odpowiada 100 - 110% ilości stechiometrycznej, korzystnie 100 - 105% tej ilości.