



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233772

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 05 B 11/06

(22) Přihlášeno 20 12 82
(21) (PV 9361-82)

(40) Zveřejněno 16 04 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

KORDIG EUGEN ing., Ústí nad Labem, VOKŘÁL VÁCLAV ing., LIBOCHOVICE,
HAVRÁNEK JOSEF ing., LOVOSICE

(54) Způsob výroby kapalného fosforečného hnojiva

Cílem vynálezu bylo nalézt technologii výroby koncentrovaného fosforečného hnojiva. Tohoto cíle se dosáhne tak, že se kyselina fosforečná neutralizuje reakcí s hořečnatou surovinou, tj. oxidem či hydroxidem hořečnatým, případně s některou solí hořčíku se slabou kyselinou atd. Neutralizace je vedena do pH 1,5 až 2,5, měřeno skleněnou elektrodou po zředění vodou 1:10.

Vynález se týká způsobu výroby kapalného fosforečného hnojiva. Kapalné fosforečné hnojivo se vyrábí z kyseliny fosforečné neutralizací amoniakem nebo reakcí s draselnými sloučeninami. Jsou známa kapalná průmyslová hnojiva NP a PK na bázi amonných a draselných ortofosforečnanů i polyfosforečnanů. Tato hnojiva se vyrábí z termické nebo extrakční kyseliny fosforečné a hlavní operací výroby bývá neutralizace kyseliny, vedena až do pH 6 až 8, neboť při této reakci jsou příslušné systémy nejvíce rozpustné ve vodě.

Z termické kyseliny fosforečné lze snadno připravit čirá kapalná fosforečná hnojiva, neboť termická kyselina fosforečná představuje technicky čistý roztok H_3PO_4 a ostatní suroviny, používané k neutralizaci, amoniak, hydroxid draselný, uhličitán draselný, jsou rovněž technicky čisté látky. Dosažitelná koncentrace P_2O_5 v těchto výrobcích vyplývá z nízkoteplotních fázových rovnováh v systémech solí $(NH_4)_2HPO_4 - NH_4H_2PO_4 - H_2O$ a $K_2HPO_4 - KH_2PO_4 - H_2O$ a činí asi 300 g/l P_2O_5 , konkrétně 8 % hmot. N a 24 % hmot. P_2O_5 při měrné hmotnosti 1,25 kg/l u NP hnojiva a 20 % hmot. P_2O_5 a 24 % hmot. K_2O při měrné hmotnosti 1,48 kg/l u PK hnojiva.

Extrakční kyselina fosforečná získávaná rozkladem přírodních fosfátů kyselinou sírovou a případným zahuštěním obsahuje příměsi, které se rozpouští ze suroviny při rozkladu. Při neutralizaci na pH 6 až 8 se tyto příměsi vyloučí ve formě sraženin a vzniklý výrobek se stabilizuje protisedimentačními přísadami, například natrifikovaným bentonitem, takže výrobek je suspenzní typ kapalného hnojiva. Stabilizovaná suspenze může ve vzhledu udržet kromě vyloučených sraženin příměsi i jemné vyloučené krystalky fosforečnanu amonného, takže výrobky tohoto typu mohou dosáhnout koncentrace 13 % hmot. N a 38 % hmot. P_2O_5 při měrné hmotnosti 1,4 kg/l, což odpovídá asi 530 g/l P_2O_5 . Nevýhodou těchto výrobků je jejich omezená skladovatelnost nebo nutnost míchání během skladování.

Jinou možností získávání koncentrovanějších kapalných fosforečných hnojiv je kondenzace, neboť polyfosforečnany jsou schopny při neutralizaci udržet příměsi ve formě komplexních sloučenin v roztoku a vykazují vyšší rozpustnost ve vodě než ortofosforečnany. Takto lze získat výrobky obsahující 10 % hmot. N a 34 % hmot. P_2O_5 při měrné hmotnosti 1,3 až 1,4 kg/l, což odpovídá až 480 g/l P_2O_5 . Nevýhodou polyfosforečnanových kapalných hnojiv je aparaturní i energetická náročnost jejich výroby.

Kyselina fosforečná, získaná rozkladem přírodních fosfátů kyselinou dusičnou, případně po úpravě poměru vápník/fosfor oddělením tetrahydrátu dusičnanu vápenatého krystalizací nebo přidávkou H_3PO_4 se k přípravě kapalných fosforečných hnojiv nepoužívá, neboť kromě jiných rozpuštěných příměsí obsahuje značné množství dusičnanu vápenatého. Při neutralizaci na pH 6 až 8 se z této kyseliny vyloučí část fosforu ve formě vodonerozpustných sloučenin vápenatých a fyzikální vlastnosti takto získané suspenze jsou nevhodné pro použití jako kapalné hnojivo. Při výrobě kapalného NP hnojiva z kyseliny fosforečné, získané rozkladem přírodních fosfátů kyselinou dusičnou by bylo proto třeba zavést čisticí operace a koprodukcí sraženého fosforečnanu vápenatého, za účelem odstranění vápenatých iontů z roztoku, který by se pak neutralizoval na pH 6 až 8 amoniakem nebo hydroxidem, případně uhličitánem draselným.

Společnou nevýhodou všech popisovaných kapalných fosforečných hnojiv je to, že nejsou míchatelné s kapalnými hnojivy obsahujícími dvojmocné biogenní prvky, vápník a hořčík, neboť při míchání se sráží ve vodě nerozpustné fosforečnany.

Rozvoj výrobních způsobů kapalných fosforečných hnojiv směřuje k výrobkům s vyšším obsahem fosforu i jiných biogenních prvků a hledají se postupy, které by umožnily zpracování kyseliny fosforečné s různými příměsemi. Podle předkládaného vynálezu lze připravit kapalné fosforečné hnojivo, jehož způsob výroby spočívá v tom, že se kyselina fosforečná, získaná např. rozkladem přírodních fosfátů kyselinou dusičnou a úpravou poměru vápník/fosfor, neutralizuje reakcí s hořčatou surovinou obsahující oxid a/nebo hydroxid hořečnatý a/nebo sůl hořčíku se slabou kyselinou jako je například uhličitán hořečnatý s tím, že je neutralizace vedena pouze do pH produktu 1,5 až 2,5, měřeno skleněnou

elektrodou po zředění vodou 1:10, tj. 10 g/100 ml. Ve srovnání se známými postupy výroby kapalných fosforečných hnojiv vidíme výhody způsobu podle vynálezu v tom, že umožňuje z technicky čistých látek získat čiré výrobky s vyšším obsahem účinných složek, zejména fosforu, takto připravené hnojivo je míchatelné s dalšími kapalnými hnojivy obsahujícími vápník a hořčík, způsob umožňuje rozpustit a udržet v roztoku řadu mikroprvků ve formě technických solí bezchelátové vazby jako např. mangan, měď, zinek. Způsob umožňuje zpracovávat značně znečištěné suroviny např. extrakční kyselinu fosforečnou, kyselinu získanou rozkladem fosfátů kyselinou dusičnou, úlety z výpalů magnezitu a to bez přidavků stabilizátorů suspenzí. Samotné technologické zařízení je nenáročné.

Způsob podle vynálezu lze z termické a extrakční kyseliny připravit kapalně fosforečné hnojivo obsahující 40 % hmot. P_2O_5 a 8 až 9 % hmot. MgO při měrné hmotnosti 1,6 kg/l, což odpovídá objemové koncentraci přes 600 g P_2O_5 /litr. Kyselá chemická reakce produktu zabráňuje vylučování středních fosforečnanů alkalických zemin z roztoků a udržuje systém ve vodorozpustné formě obdobně jako v případě výroby superfosfátu, kde pH vodního výluhu po zředění 1:10 je rovněž 1,5 až 2,5.

Tímto způsobem lze zpracovávat i kyselinu fosforečnou získanou rozkladem přírodních fosfátů kyselinou dusičnou, vymražením a oddělením vykrytalizovaného tetrahydrátu dusičnanu vápenatého. Tato kyselina obsahuje rozdílné množství rozpuštěného dusičnanu vápenatého v závislosti na stupni vymražení. Běžně se při výrobě NPK hnojiv z apatitového koncentráta kola odstraňují asi 3/4 vápníku, takže meziproduct výroby, tj. vymražená kyselina obsahuje 21 až 22 % hmot. P_2O_5 a 7 až 8 % hmot. CaO. Z takovéto kyseliny lze tedy připravit kapalně NPMg hnojivo, které obsahuje 4 % hmot. N, 17 % hmot. P_2O_5 , 5 % hmot. MgO a 6 % hmot. CaO. Při vyšším stupni vymražení, rozumí se nižší obsah oxidu vápenatého ve vymražené kaseině, lze získat kapalně hnojivo s podstatně vyšší koncentrací P_2O_5 . Snížení obsahu oxidu vápenatého lze docílit i přidavkem čisté kyseliny fosforečné.

Příklady provedení

P ř í k l a d 1

360 kg černé zahuštěné extrakční kyseliny (50 % hmot. P_2O_5) a 50 kg úletu z výpalu magnezitu (69 % hmot. MgO a 5,6 % hmot. CaO) suspendovaného ve 60 kg vody dalo po smíchání a reakci, při které se produkt samovolně ohřál nad 100 °C, 450 kg kapalného hnojiva, které po sedimentaci obsahovalo 40 % hmot. P_2O_5 a 7 % hmot. MgO, při měrné hmotnosti kapalného hnojiva 1 640 kg.m⁻³. Produkt vykazuje po zředění vodou v poměru 10 g/100 ml pH = 2,3, měřeno skleněnou elektrodou.

P ř í k l a d 2

4,6 kg zelené kyseliny, získané rozkladem apatitového koncentráta kola kyselinou dusičnou, vymražením a odstraněním vyloučených krystalů Ca (NO₃)₂ 4H₂O, obsahující 21 % hmot. P_2O_5 , 5 % hmot. N a 8 % hmot. CaO, dalo s 0,36 kg úletu (jako v př. 1) a 0,7 kg vody po reakci a filtraci produkt o měrné hmotnosti 1 500 kg.m⁻³ a obsahu 17 % hmot. P_2O_5 , 4 % hmot. N, 4 % hmot. MgO a 6 % hmot. CaO. Produkt vykazuje po zředění vodou v poměru 10 g/100 ml pH = 1,7, měřeno skleněnou elektrodou.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby kapalného fosforečného hnojiva, vyznačený tím, že se kyselina fosforečná, získaná například rozkladem přírodních fosfátů kyselinou dusičnou a úpravou poměru vápník/fosfor, neutralizuje reakcí s hořečnatou surovinou obsahující oxid a/nebo hydroxid hořečnatý a/nebo sůl hořčíku se slabou kyselinou jako je například uhličitán hořečnatý s tím, že je neutralizace vedena pouze do pH produktu 1,5 až 2,5 měřeno skleněnou elektrodou po zředění vodou 1:10, tj. 10 g/100 ml.