



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.³ C05B 7/00
C05B 11/00
C01B 21/097

Zgłoszono: 84 07 27 (P. 248966)

Pierwszeństwo: 83 07 27 Czechosłowacja

Zgłoszenie ogłoszono: 85 04 09

Opis patentowy opublikowano: 1987 02 28

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

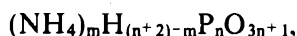
Twórca wynalazku ———

Uprawniony z patentu tymczasowego: Výskumný ústav chemické technologie,
Bratysława (Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych, umożliwiający ich produkcję również bez stężania dostępnych na rynku kwasów ortofosforowych.

Stopione, skondensowane fosforany amonowe, złożone z mieszaniny dwuwodorofosforanu amonowego i skondensowanych fosforanów amonowych o następującym charakterystycznym wzorze sumarycznym:



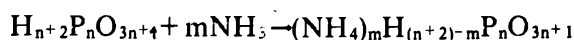
w którym $n \geq 2$, a $m \leq n + 2$, stanowią podstawowy materiał wyjściowy lub produkt pośredni do wytwarzania tak zwanych rozpuszczonych nawozów sztucznych lub ciekłych, wieloskładnikowych, zawieszinowych nawozów sztucznych.

Aczkolwiek topione, skondensowane fosforany amonowe zostały wytworzone po raz pierwszy eksperymentalnie na skalę przemysłową w związku z produkcją ciekłego nawozu sztucznego 11-33-0 ($\text{N-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$) już w 1957 r. w firmie West Kentucky Liquid Fertilizer Co. w Hopkinsville (USA), to jednak przeważająca większość wytwórców dotychczas stosuje przy produkcji tak zwanych podstawowych ciekłych azotowo-fosforowych nawozów sztucznych, obecnie już klasyczne, procesy zobojętniania kwasu polifosforowego, tzw. kwasu superfosforowego, wodą amoniakalną lub amoniakiem gazowym. Wytwarzanie skondensowanych fosforanów amonowych przez zobojętnianie kwasu polifosforowego amoniakiem można w uproszczony sposób przedstawić następująco:

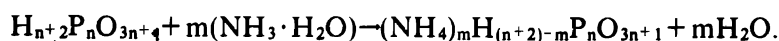
I stopień — otrzymanie kwasu polifosforowego (tzw. kwasu superfosforowego) przez odwodnienie kwasu ortofosforowego:



II stopień — zobojętnienie kwasu polifosforowego:



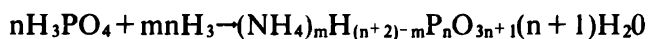
lub



Obecnie procesy te są jednak już przestarzałe, a to z tego powodu, że ich wykorzystywanie w praktyce przemysłowej jest nieefektywne pod względem energetycznym. Przy stężeniu kwasu ortofosforowego do kwasu superfosforowego niezbędne jest z jednej strony doprowadzenie do układu dużej ilości energii, z drugiej zaś strony podczas zobojętniania otrzymanego w ten sposób kwasu amoniakiem wyzwala się $1,05 \cdot 10^6$ kJ ($2,5 \cdot 10^5$ kcal) ciepła na 1 tonę stopionych skondensowanych fosforanów amonowych. Nie jest możliwe dostateczne wykorzystanie w procesie ciepła, wyzwolonego podczas zobojętniania; ok. 3/4 tego ciepła należy odprowadzać z układu na drodze chłodzenia (Egan E. P., Wakefield Z. T.: *J. Agr. Food Chem.*, 13, 1965, nr 1, s. 99–100; Kelso T. M., Stumpe J. J., Williamson P. C.: *Com. Fert.* 116, 1968, nr 3, s. 10–12, 14–16). Poza wymienioną wadą, technologia wytwarzania kwasu superfosforowego stawia niezwykle wysokie wymagania w zakresie odporności na korozję metalowych materiałów konstrukcyjnych (Meline R. S., Lee R. G., Scoot W. C.: *Use of Pipe Reactor in the Production of Liquid Fertilizers with Very High Polyphosphate Content. Fertilizer Solutions* 16, 1972, nr 2, s. 32–45; Achron F. P., Balay H. L., Kimbrough H. L.: *Commercial Uses of the Pipe Reactor Process for the Production of High Polyphosphate Liquids. Fertilizer Solutions*, March–April 1973, s. 44–54; Achron F. P., Kimbrough H. L.: *Latest Developments in Commercial Use of the Pipe Reactor Process. Fertilizer Solutions*, July–August 1974; Barber J. C.: *Storage and Containment of Phosphoric Acid and Liquid Fertilizer. Fertilizer Solutions*, September–October 1975; Achron F. P., Whight E. B., Balay H. L.: *Corrosion Problems can be alleviated with Right Materials. Fertilizer Solutions*, May–June 1976). Obecnie około 70 zakładów w St. Zjedn. Ameryki i 4 zakłady we Francji wytwarzają ciekły nawóz sztuczny typu 10–34–0 z kwasu superfosforowego, otrzymywanego w większości przypadków przez stężenie oczyszczonego, wytworzonego metodą moką tak zwanego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

Rozwój sposobów wytwarzania ciekłego azotowo-fosforowego nawozu sztucznego na bazie skondensowanych fosforanów amonowych jest ukierunkowany coraz bardziej na jak najefektywniejsze wykorzystanie ciepła, wyzwalanego podczas reakcji zobojętniania kwasu fosforowego amoniakiem, do odwadniania reagującej mieszaniny. Procesy tego typu wykazują dwie główne zalety: wyzwolone ciepło zobojętniania wykorzystuje się bezpośrednio w procesie produkcyjnym, a ponadto substancje, występujące w procesie technologicznym, odznaczają się zmniejszoną agresywnością korozyjną w stosunku do metalowych materiałów konstrukcyjnych.

Zachodzące jednocześnie zobojętnianie i odwadnianie molekularne reagującej mieszaniny można przedstawić za pomocą następującego schematu reakcji:



Bezpośredni sposób wytwarzania stopionych skondensowanych fosforanów amonowych jest chroniony przez szereg opisów patentowych (opisy patentowe St. Zjedn. Ameryki nr nr 3 375 063, 3 382 059, 3 399 032, 3 420 624, 3 429 624, 3 464 808, 3 503 706, 3 649 175, 3 650 727, 3 677 734, 3 723 086, 3 733 191, 3 788 817, 3 949 058; opisy patentowe RFN nr 1 909 438; opisy patentowe francuskie nr nr 1 386 897, 1 426 746, 1 493 803; opisy patentowe RPA nr 67/5806 oraz radzieckie świadectwo autorskie nr 220 965), które różnią się wzajemnie zwłaszcza gatunkiem zastosowanego kwasu, jego stężeniem i czystością, rodzajem użytego reaktora, sposobem prowadzenia reakcji, sposobem wychwytywania nadmiaru amoniaku z technologicznego stopnia wytwarzania stopniowych skondensowanych fosforanów amonowych, temperaturą reagujących składników, ciśnieniem roboczym, sposobem odpieniania reagującej mieszaniny itp.

Spośród sposobów wytwarzania z zastosowaniem dostępnego na rynku ekstrakcyjnego kwasu fosforowego duże rozpowszechnienie uzyskał sposób, znany pod nazwą poly-actor phase, opracowany przez firmę amerykańską Ferguson Industries Inc. Firma Swift Agricultural Chemicals rozpoczęła produkcję ciekłego azotowo-fosforowego nawozu sztucznego typu polifosforanowego z dostępnego na rynku ekstrakcyjnego kwasu fosforowego po półrocznych badaniach półtechnicznych. Uzyskane doświadczenia wykorzystała ta firma przy wykonaniu nowego zespołu do wytwarzania produktu 10–34–0 w Mont Pulaski, w stanie Illinois St. Zjedn. Ameryki. Technologia firmy Swift charakteryzuje się zastosowaniem chronionego opisami patentowymi tego reaktora rurowego (opisy patentowe St. Zjedn. Ameryki nr nr 3 464 808, 3 503 706, 3 649 175, 3 650 727 i 3 677 734). Opracowany w firmie NFDC-TVA zmodyfikowany sposób wytwarzania ciekłego nawozu sztucznego 10–34–0, który został otrzymany w dwóch stopniach na drodze reakcji ekstrak-

cyjnego kwasu fosforowego z amoniakiem (opisy patentowe St. Zjedn. Ameryki nr nr 3 382 059, 3 399 032, 3 420 624, 3 429 624, 3 464 808, 3 503 706, 2 649 175, 3 650 727, 3 677 734, 3 723 086 i 3 733 191), zweryfikowano w skali półtechnicznej również towarzystwo francuskie Kaltenbach-Gardinier (Kaltenbach et Gardinier, Paris: Chem. Ing. Techn. 42, 1970, nr 24, s. 2309; Kotlarevski I.: Production of the ammonium Polyphosphates and the Liquid fertilizers from 52–54% Phosphoric Acid. W: Sammelchrift der Vorträge des XI Internationalen Symposium über Handelsdünger. Unido, Wien 1971; Kaltenbach and Cie: 192, Grande Rue, 92 310 Sèvres (Francja); Kaltenbach Processes — Liquid Rertilizers Manufactured from Ammonium Polyphosphates (B. r./2. s.). Obecnie technologię tę wykorzystuje się w zakładzie w Mont-Notre-Dame, który wytwarza ciekłe nawozy sztuczne.

Uogólniając opublikowane informacje, można stwierdzić, że największe trudności przy bezpośrednim sposobie wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych z ekstrakcyjnych kwasów fosforowych powstają wskutek:

a) pienienia się reagującej mieszaniny (w związku z występowaniem substancji organicznych),

b) korozji urządzenia (reaktora),

c) tworzenia się narostu na ściankach reaktora (tworzenie się narostu jest uwarunkowane zawartością zanieczyszczających domieszek o charakterze zarówno nieorganicznym, jak i organicznym w przerabianym kwasie, zwłaszcza tzw. „czarnego” typu,

d) osiągnięcia żadanego stopnia przekształcenia monofosforanów w skondensowane fosforany ,

e) niedostatecznego wykorzystania amoniaku, itp. (Fleming J. D.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers-Part I-What Polyphosphates Are. Farm Chemicals 132, 1969, nr 8; Siegel M. R., Young R. D.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers-Part II-Base Materials. Farm Chemicals 132, 1969, nr 9, s. 41; Achorn F. P., Scott W. C.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers-Part III-polyphosphates in Mixtures. Farm Chemicals 132, 1969, nr 12; Huffman E. O., Newman E. L.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers-Part IV-Behavior and Outlook. Farm Chemicals, 133, 1970, nr 2; Meline R. S., Lee R. G., Scott W. C.: Use of Pipe Reactor in the Production of Liquid Fertilizers with Very High Polyphosphate Content. Fertilizer Solutions, 16, 1972, nr 2, s. 32–45; Achorn F. P., Balay H. L., Kimbrough H. L.: Commercial Uses of the Pipe Reaktor Process for the Production of High polyphosphate Liquids. Fertilizer Solutions, March–April 1973, s. 44–54; Achorn F. P., Kimbrough H. L.: Latest Developments in Commercial Use of the Pipe Reactor Process. Fertilizer Solutions, July–August 1974; Barber J. C.: Storage and Containment of Phosphoric Acid and Liquid Fertilizer. Fertilizer Solutions, September–October 1975; Achorn F. P., Whight E. B., Balay H. L.: Corrosion Problems can be Alleviated with Right Materials. Fertilizer Solutions, May–June 1976; Pratt Ch. J.: Brit. Chem. Engng. 16, 1971, s. 172; Kaltenbach et Gardinier, Paris: Chem. Ing. Techn., 42, 1970, nr 24, s. 2309; Kotlarevski I.: Production of the Ammonium Polyphosphates and the Liquid Fertilizers from 52–54% Phosphoric Acid. W: Sammelchrift der Vorträge des XI Internationalen Symposium über Handelsdünger. Unido, Wien 1971).

Wykorzystanie skondensowanych fosforanów amonowych w technologiach ciekłych nawozów sztucznych typu roztworowego umożliwiło zwiększenie stężenia produktów od pierwotnych 26–32% do 44–48% sumy czystych odżywczych substancji roślinnych ($N-P_2O_5-K_2O$). Warunkiem wytwarzania ciekłych roztworowych nawozów sztucznych o jeszcze większej zawartości odżywczych substancji roślinnych jest większe występowanie liniowo skondensowanych fosforanów (głównie z zawartością dwu- oraz trójfosforanów) w stopionej masie, stosowanej do wytwarzania produktu finalnego (Siegel M. R., Young R. D.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers-Part II— base Materials. Farm Chemicals 132, 1969, nr 9, s. 41). Dążenie do osiągania jak największej zawartości liniowych skondensowanych fosforanów amonowych w produktach reakcji kwasu fosforowego z amoniakiem gazowym jest uzasadnione również względami agrochemicznymi i agrotechnicznymi (Janiševskij F. V.: Ammoniumpolyphosphate, deren Verhalten im Boden und Effektivität im Vergleich mit Orthophosphaten. W: Sammelchrift aus dem 8. Internationalen Kongress über Mineraldünger (Sektion nr 7), Moskwa 1976; Isao Hashimoto, Lehr J. R.: Mobility of Polyphosphates in Soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37, 1973, nr 1 (Januar–Februar),

s. 36–41; Khasawneh F. E., Sample E. C., Isao Hashimoto: Reaktionen of Ammonium Ortho- and Polyphosphate Fertilizers in Soil. I. Mobility of Phosphorus. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 38, 1974, nr 3 (Mai–Juni), s. 446–451; Terman G. L.: Agronomic Results with Polyphosphate Fertilizers. Phosphorus Agric., 65, 1975, Sept., s. 21–26; Sample E. C., Soper R. J., Racz G. F.: Reactions of Phosphate Fertilizers in Soils. The Role of Phosphorus in Agriculture, Chapter 11. Am. Soc. of Agronomy, Inc. Crop Sci. Soc. of America, Inc., Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin 1980), z możliwością zastosowania ciekłych azotowo-fosforowych nawozów sztucznych jako podstawowego składnika przy produkcji stabilnych zawieszinowych nawozów sztucznych (Achron F. P.: Fert. Solutions 20, 1976, nr 1, s. 72), a także z możliwością wykorzystania ich właściwości przyłączania przy stosowaniu pierwiastków śladowych (Achron F. P., Scott W. C.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers-Part III-polyphosphates in Mixtures, Farm Chemical 132, 1969, nr 12; Huffman E. O., Newman E. L.: Polyphosphates Are Revolutionizing Fertilizers-Part IV-Behavior and Outlook. Farm Chemicals 133, 1970, nr 2; Mortvedt J. J. et al.: Micronutrients in Agriculture. Madison, Wisc., USA. Soil Sci. Soc. of America 1972; Gór-Nagy S., Kádli P., Besán J., Szántó A.: The Solubility of Micronutrients in Ammonium Polyphosphate Solutions. Hung. J. ind. Chem. Veszpreöm, 6, 1978, s. 259–174).

W związku z rozwojem procesów wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych, których podstawę stanowią reakcje zobojętniania i odwadniania przebiegające pomiędzy kwasem fosforowym a amoniakiem oraz w połączeniu z bieżącym wykorzystywaniem tych technologii w praktyce produkcyjnej, szczególnie korzystny wydaje się sposób pogłębiania odwadniania molekularnego przez oddziaływanie środków stężających.

Sposób według wynalazku stanowi dalsze rozwinięcie bezpośrednich procesów wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych.

Sposób wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych, na drodze reakcji kwasu ortofosforowego o zawartości od 32 do 64% P_2O_5 i o temperaturze od 5 do 150°C lub roztworu dwuwodorofosforanów amonowych w kwasie ortofosforowym z amoniakiem gazowym, przy czym reakcja zobojętniania i odwadniania przebiega w takich warunkach, w których średnia wartość masy właściwej ciekłych składników reakcji zawierających kwas ortofosforowy, jest co najmniej 1,5-krotnie większa, od średniej wartości masy właściwej heterogennej mieszaniny poreakcyjnej, polega według wynalazku na tym, że fazę ciekłą zawierającą kwas ortofosforowy, poddaje się przed reakcją z amoniakiem, reakcji z tlenkiem siarki i/lub reakcje zobojętniania i odwadniania przeprowadza się pomiędzy fazą ciekłą zawierającą fosfor a amoniakiem w obecności tlenków siarki i/lub w obecności produktów ich reakcji polimeryzacji lub uwodnienia, przy czym odwodnienie molekularne otrzymanej w ten sposób ciekłej fazy można ewentualnie jeszcze dodatkowo pogłębić za pomocą reakcji z mocznikiem.

Tlenki siarki (zwłaszcza trójtlenek siarki we wszystkich stanach i odmianach), produkty ich reakcji polimeryzacji (np. cykliczne cząsteczki trimeru S_3O_9 obecnego w stanie ciekłym, liniowe łańcuchy cząsteczek SO_3), stabilizowany różnymi dodatkami trójtlenek siarki, nie zwiększający swej temperatury zestalania, znany w handlu pod nazwą Sulfan, a także produkty reakcji uwadniania tlenków siarki łączą się bardzo energicznie z wodą.

Wszystkie te reakcje są ponadto wyraźnie egzotermiczne, co ma dodatni wpływ na przebieg odwadniania cieplnego, np.:



Duże powinowactwo tych związków z wodą daje się zauważyć nawet przez zwęglenie substancji organicznych.

Podczas reakcji trójtlenku siarki z amoniakiem w stanie bezwodnym powstaje w zależności od warunków reakcji sulfamid i sulfimid według reakcji:



W obecności kwasu siarkowego sulfamid może dalej polimeryzować, tworząc łańcuchowe kwasy polisulfuryloimidosiarkowe, $\text{HO-SO}_2\text{-(HN-SO}_2\text{)}_n$, lub ich sole amonowe. Aby wyeliminować podczas odwadniania molekularnego fosforanów amonowych w badanym układzie możliwość przebiegania podanych powyżej, niepożądanych reakcji ubocznych, niezbędne jest takie wyregulowanie warunków reakcji, aby nie dochodziło do zetknięcia trójtlenku siarki z amoniakiem w ośrodku bezwodnym (zawierający siarkę składnik reakcji należy dodawać bądź do fazy ciekłej, zawierającej kwas ortofosforowy, przed jej reakcją z amoniakiem, bądź też dopiero do reaktora zobojętniająco-odwadniającego, przy tym w miejscu, gdzie jest również zapewniona obecność odwadnianych składników reakcji, zawierających fosfor).

Sposób wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych na drodze reakcji zobojętniania i odwadniania kwasu ortofosforowego lub roztworu dwuwodorofosforanów amonowych w kwasie ortofosforowym z amoniakiem gazowym w obecności tlenków siarki lub w obecności produktów reakcji polimeryzacji lub uwadniania tych tlenków ma w porównaniu ze stosowanymi dotychczas procesami wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych szereg zalet. Warto wymienić przynajmniej niektóre z nich:

- do wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych można również stosować kwasy fosforowe o większej zawartości wody bez ich uprzedniego stężenia, dzięki czemu ulega znacznemu obniżeniu zapotrzebowanie procesu na energię i inwestycje;

- nie jest konieczne wstępne nagrzewanie kwasów fosforowych, stosowanych do wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych, do wysokich temperatur, w związku z czym zmniejsza się znacznie zapotrzebowanie na specjalne stale nierdzewne przy maszynowo-technologicznym rozwiązywaniu procesu wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych;

- proces umożliwia przerabianie różnych rodzajów kwasu fosforowego (kwasu ekstrakcyjnego, kwasu czarnego oraz zielonego, kwasu termicznego);

- powstawanie narostów na ściankach reaktora zobojętniająco-odwadniającego w wyniku obecności zanieczyszczeń kationowych i anionowych w przerabianym kwasie fosforowym jest znacznie mniejsze;

- przy większej zawartości siarki w produkcie reakcji zobojętniania-odwadniania zmieniają się wyraźnie jego właściwości (utracony zostaje amorficzny charakter roztopionej masy) i produkt ten nadaje się do przerobu na granulaty wysokiej jakości;

- produkt reakcji zostaje wzbogacony o dalszą, bardzo ważną wtórną odżywczą substancję roślinną, mianowicie o siarkę.

Podane poniżej przykłady powinny jedynie objaśnić wynalazek bez jakiegokolwiek ograniczania jego zakresu.

Przykład I. Podczas prowadzonej w sposób ciągły próby półtechnicznej zbadano sposób wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych według wynalazku w związku z produkcją stężonego azotowo-fosforowego ciekłego nawozu sztucznego, zawierającego siarkę, typu zawieszinowego (tzw. nawóz SPS).

Wykorzystano ekstrakcyjny kwas fosforowy tzw. typu zielonego, wytworzony z poddanych kalcynacji fosforytów, który zawierał na podstawie wyniku fotometrycznego pomiaru wagowo 47,8% całkowitej zawartości P_2O_5 . W układzie pracującej w sposób ciągły aparatury modelowej zastosowano pionowy przepływowo-warstwowy reaktor zobojętniająco-odwadniający (według czechosłowackiego świadectwa autorskiego nr PV 1016-82), przy równoległym przepływie fazy ciekłej i gazowej reagującej mieszaniny w kierunku z góry na dół.

Całkowita wysokość obudowy reaktora wynosiła 1000 mm, a średnica wewnętrzna — 120 mm. Na perforowanym dnie nośnym reaktora umieszczono uporządkowane wypełnienie, złożone z dziewięciu rzędów pierścieni o średnicy 50 mm, na tej warstwie leżała następna warstwa uporządkowanego wypełnienia, złożona z dwunastu rzędów pierścieni o średnicy 30 mm, przy czym wypełnienie reaktora zostało zamknięte od góry stosunkowo cienką warstwą wsypanych luźno pierścieni o różnych średnicach, która tworzyła tzw. warstwę oddzielającą wypełnienia reaktora. Obudowę reaktora oraz jego wypełnienie wykonano z impregnowanego grafitu. Doprowadzenie ciekłego składnika reakcji, zawierającego kwas fosforowy, a także doprowadzenie amoniaku gazowego znajdowało się powyżej warstwy wypełnienia.

Przerobiony ekstrakcyjny kwas fosforowy był dawkowany do reaktora za pomocą pompy perystaltycznej, ze zbiornika ustawionego na wadze pomostowej, poprzez wymiennik rurowy nagrzewany parą niskociśnieniową.

Tuż przed wejściem kwasu do reaktora, przez pionową rurę wypełnioną kwasem, przepuszczany jest gazowy trójtlenek siarki, który otrzymano z około 30% oleum. Reakcja dawkowanego kwasu ortofosforowego, z trójtlenkiem siarki była gwałtowna, przy czym towarzyszyło jej syczenie i tworzenie się delikatnej mgiełki.

Przeciętnie dawkowano na godzinę: 52,4 kg ekstrakcyjnego kwasu siarkowego (47,8% P_2O_5), 10,5 kg gazowego trójtlenku siarki oraz 13,6 kg amoniaku gazowego. Spieniona mieszanina reagująca o temperaturze $250^\circ C$ przepływała przez perforowane dno nośne reaktora do reaktora z roztworem, do którego dawkowano w ilości około $7,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ w sposób ciągły 15-procentową zawiesinę sodowanego bentonitu, przygotowywaną w sposób ciągły według czechosłowackiego świadectwa autorskiego nr PV 2800-81. Temperaturę mieszaniny reagującej w reaktorze z roztworem utrzymywano w granicach od 65 do $75^\circ C$ przez przepuszczanie mieszaniny przez chłodnicę. Całkowite związanie dawkowanych gazowych składników reakcji w produkcie zapewniono przez wypłukanie fazy gazowej z mieszaniny ciekłej za pomocą słabo kwaśnej mieszaniny reagującej w kolumnie absorpcyjnej z wypełniaczem.

Produkt reakcji, zawiesinowy nawóz sztuczny (nawóz SPS), charakteryzujący się składem 13,4-30-0-5S, odpływał w sposób ciągły z reaktora z roztworem poprzez zamknięcie cieczowe do zbiornika roboczego. Produkt wykazywał bardzo korzystne właściwości manipulacyjne i dobrą zdolność przechowywania, miał słabo kwaśny odczyn (wartość pH nie rozcieńczonej zawiesiny wynosiła 6,5) i w temperaturze $25^\circ C$ zawierał w 1 m^3 187 kg azotu, 418,5 kg P_2O_5 oraz 70 kg siarki w postaci, w pełni asymilowanej przez rośliny. Ponad 55% całkowitej ilości fosforu, zawartej w zawiesinie, występowało w postaci polikondensatu. Na podstawie analizy chromatograficznej na cienkiej warstwie celulozowej stwierdzono, że maksymalny stopień stężenia fosforu w produkcie reakcji odpowiadał fosforamowi czwartorzędowemu ($n=4$).

Chociaż nie określono bezpośrednio zawartości fazy stałej w wytworzonym zawiesinowym nawozie sztuczny, to jednak można założyć, że udział zawieszonych cząstek stałych w nawozie wynosił wagowo ponad 18%. Nawóz wykazywał nawet po wielotygodniowym składowaniu całkowitą stabilność zawiesiny i podczas próby produktu następowało całkowite ponowne przeprowadzenie w stan zawiesiny już po powolnym wychyleniu cylindra sedymentacyjnego.

Lepkość dynamiczna nawozu zawiesinowego wynosiła w temperaturze $20^\circ C$ $0,215 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Przykład II. W ramach prowadzonej przez szereg godzin w sposób ciągły próby na aparaturze modelowej wykorzystano ustawiony pionowo reaktor zubożniającą-odwadniający z warstwą fazy ciekłej, zmieszanej pod ciśnieniem z gazem, (wg czechosłowackiego świadectwa autorskiego nr 210 335) reaktor odznaczał się następującymi parametrami geometrycznymi:

— całkowita długość obudowy reaktora	1000 mm
— średnica wewnętrzna obudowy reaktora	125 mm
— stosunek powierzchni wewnętrznego przekroju poprzecznego obudowy reaktora w miejscu przelewu mieszaniny reagującej (F_1) do powierzchni wewnętrznego przekroju poprzecznego obudowy reaktora w miejscu doprowadzania kwasu fosforowego (F_2)	$F_1/F_2 = 1$
— odległość doprowadzenia kwasu fosforowego od dna	50 mm
— odległość przelewu mieszaniny reagującej od górnego zamknięcia (pokrywy) obudowy reaktora	100 mm
— wysokość pierścieniowej ścianki oddzielającej która oddziela ujście rur, doprowadzających gazowe składniki reakcji, od wlotu kwasu fosforowego	200 mm
— odległość ujścia prowadzonej wzdłuż tej samej osi rury, doprowadzającej trójtlenek siarki, od dna obudowy reaktora	35 mm

— odległość ujścia prowadzonej równolegle rury, do-
prowadzającej amoniak gazowy, od dna obudowy
reaktora

160 mm

Obudowa reaktora, a także rury, doprowadzające gazowe składniki reakcji, pierścieniowa ścianka oddzielająca, doprowadzenie kwasu fosforowego i odprowadzenie reagującej mieszaniny zostały wykonane z impregnowanego grafitu. Pozostałe części składowe zespołu technologicznego były identyczne jak w przykładzie I.

Do reaktora zubojetniająco-odwadniającego o wymienionej powyżej konstrukcji dawковано w sposób ciągły przy zastosowaniu warstwy fazy ciekłej, przez którą przepuszczano gaz, w następującej średniej ilości na minutę:

1071,0 g czarnego ekstrakcyjnego kwasu ortofosforowego o całkowitej zawartości wagowej P_2O_5 , równej 53,8%,

180,5 g gazowego trójtlenku siarki oraz

286,8 g amoniaku gazowego.

Temperatura dawkowanego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego na wejściu do reaktora zubojetniająco-odwadniającego wahała się podczas próby w granicach od 43 do 65°C. Gazowe składniki reakcji wchodziły do reaktora przy temperaturze, bliskiej temperaturze pokojowej. Reagująca mieszanina opuszczała reaktor zubojetniająco-odwadniający w temperaturach od 244 do 252°C. Do reaktora z roztworem dawковано przeciętnie 521,9 cm³ wody na minutę.

W podanych warunkach otrzymywano przeciętnie na godzinę około 90 l lub 123,6 kg ciekłego nawozu roztworowego SPS o następujących cechach charakterystycznych: skład 11,4–28,0–0–3,5S, wartość pH (produkt nie rozcieńczony) od 6,3 do 6,7; masa właściwa zawierała się w granicach od 1362 do 1369 kg · m⁻³ w temperaturze 20°C. Ciekły nawóz ponad 60% fosforu, związanego w postaci liniowo skondensowanych fosforanów.

Podczas próby tego ciekłego nawozu SPS zachowana została duża płynność i odpowiednie właściwości reologiczne nawet po jednomiesięcznym składowaniu w szafie chłodniczej w przeciętnej temperaturze składowania, wynoszącej –17°C.

Przykład III. W ramach próby wykorzystano zmodyfikowany reaktor zubojetniająco-odwadniający z warstwą ciekłej fazy, przez którą przepuszczano gaz, z przepływem ciekłej fazy mieszaniny reagującej w zewnętrznej części obudowy reaktora w kształcie opadającej w dół ciągłej linii śrubowej (czeskosłowackie świadectwa autorskie nr 205 849 i nr 216 856).

W pobliżu osadzonych współosiowo rur, które służyły do doprowadzania gazu amoniakalnego i trójtlenku siarki (podobnie jak podczas próby, opisanej w przykładzie II) w odległości 120 mm poniżej dolnego obrzeża przelewu mieszaniny reagującej znajdowała się pionowa rura, doprowadzająca stopiony mocznik. Mocznik był dawkowany przez tę rurę do gorącej mieszaniny reagującej za pomocą pompy zębatej, zanurzonej w zbiorniku ze stopioną masą poniżej zwierciadła roztopionego mocznika. Mocznik w badanym układzie służył jako środek stężający.

Podczas próby, trwającej szereg godzin, dawковано przeciętnie na minutę:

1100 g częściowo stężonego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o zawartości całkowitej P_2O_5 , wynoszącej 38%,

174 g gazowego trójtlenku siarki,

198,2 g amoniaku gazowego oraz

70,0 g roztopionego mocznika.

W podanych warunkach otrzymywano przeciętnie na godzinę 83,6 kg ciekłego nawozu SPS o następującym składzie: 11,6–28–0–4,7S.

Ciekły nawóz zawierał 26% fosforu, związanego w stężonej postaci, przy czym 5,7% całkowitej zawartości azotu było związane w postaci amidu.

Podczas próby ciekłego nawozu SPS została zachowana dobra płynność i odpowiednie właściwości reologiczne nawet po jednomiesięcznym składowaniu w szafie chłodniczej w średniej temperaturze składowania, równej –17°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania skondensowanych fosforanów amonowych, na drodze reakcji kwasu ortofosforowego o zawartości od 32 do 64% P_2O_5 i o temperaturze od 5 do 150°C lub roztworu dwuwodorofosforanów amonowych w kwasie ortofosforowym z amoniakiem gazowym, przy czym reakcja zobojętniania i odwadniania przebiega w warunkach, w których średnia wartość masy właściwej ciekłych składników reakcji, zawierających kwas ortofosforowy, jest co najmniej 1,5-krotnie większa, niż średnia wartość masy właściwej heterogennej mieszaniny reakcyjnej w środowisku reakcji, **znamienny tym**, że fazę ciekłą, zawierającą kwas ortofosforowy, poddaje się przed reakcją z amoniakiem, reakcji z tlenkami siarki i/lub reakcją zobojętniania i odwadniania przebiega pomiędzy zawierającą fosfor fazą ciekłą a amoniakiem w obecności tlenków siarki i/lub w obecności produktów ich reakcji polimeryzacji lub uwodnienia, przy czym odwodnienie molekularne otrzymanej w ten sposób ciekłej fazy stopionej można ewentualnie jeszcze dodatkowo pogłębić za pomocą reakcji z mocznikiem.