



Patent dodatkowy
do patentu nr 65039

Zgłoszono: 23.08.74 (P. 173658)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C05b 19/00
C05g 1/00

Int. Cl.² C05B 19/00
C05G 1/00

Twórcy wynalazku: Jerzy Wojcieszek, Maria Wojcieszek, Roman Nowak,
Katarzyna Panek

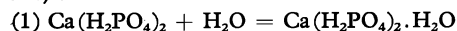
Uprawniony z patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

Sposób wytwarzania granulowanych nawozów wieloskładnikowych

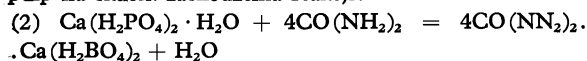
1

Przedmiotem patentu głównego Nr 65039 jest sposób wytwarzania granulowanych nawozów wieloskładnikowych, w którym materiał fosforonośny (superfosfat pojedynczy, potrójny, nitrofosfat itp), zawierający fosforan jednowapniowy poddaje się najpierw dehydratacji w temperaturze 105—130 °C, a następnie łączy odwodniony materiał z chlorem potasu oraz ewentualnymi innymi składnikami nawozowymi wprowadzając dodatkowo wodę w takiej ilości, aby jej łączna ilość nie przekraczała ilości wody maksymalnie dopuszczalnej w gotowym produkcie, po czym całość ujednoliconą masę granulkuje się, a uformowane granulki neutralizuje przez powierzchniowe traktowanie substancjami silnie alkalizującymi i jednocześnie odwadniającymi.

Wiązanie poszczególnych składników nawozowych następuje w trakcie granulacji wskutek ponownej hydratacji i krystalizacji fosforanu jednowapniowego według reakcji:

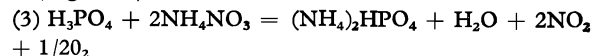


Postępując według patentu 65039 w przypadku wprowadzania do nawozu dodatkowo mocznika względnie saletry amonowej natrafiono na trudności technologiczne spowodowane niewystarczającą dehydratacją superfosfatu w temperaturach 105—130 °C oraz obecnością wolnego kwasu w odwodnionym superfosfacie. Obecność nawet małych ilości wody krystalicznej w superfosfacie prowadzi, przy dodaniu mocznika, do upłynnienia mieszaniny do lepkich pulp na skutek zachodzenia reakcji:



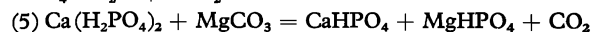
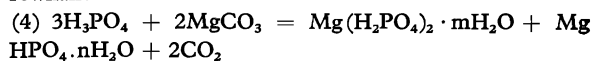
2

Wolny kwas w superfosfacie prowadzi natomiast do rozkładu saletry amonowej połączonej z wydzielaniem NO₂ według reakcji:



Usunięcie wyżej wymienionych niedogodności jest możliwe jeżeli zastosuje się sposób według wynalazku.

Według wynalazku dehydratację superfosfatów prowadzi się w temperaturze podwyższonej do 150 °C, a nawet do 170 °C przy łączeniu ich z mocznikiem oraz dodatkowo neutralizuje się je do pH=około 6 za pomocą neutralnego magnezytu MgCO₃ przy łączeniu ich z saletrą amonową. Magnezyt wiąże kwas i doprowadza do wytworzenia układu jedno i dwufosforanowych soli według przykładowych równań:



Magnezyt po doprowadzeniu do wymaganego pH środowiska przestaje reagować i można go wprowadzać w nadmiarze jako dalszy, poszukiwany szczególnie w ogrodnictwie podstawowy składnik nawozowy — Mg. Korzystnym jest, aby superfosfat poddawany dehydratacji był rozdrobniony do ziaren poniżej 4 mm. Odwodniony superfosfat następnie schładza się do temperatury poniżej 40 °C i łączy go z chlorkową solą potasową oraz z mocznikiem uzyskując mieszaninę NPK. W przypadku wprowadzania do nawozu saletry amonowej postępuje się w ten sposób, że najpierw łączy się superfosfat z naturalnym magnezylem, następnie przeprowadza się dehydratację przez ogrzanie do tempera-

tury minimum 150°C, potem schładza się i do odwodnionej oraz zneutralizowanej mieszaniny PMg wprowadza się sól potasową i saletrę amonową. Ilość odwodnionego superfosfatu w suchych, luźnych mieszaninach NPKMg czy NPK nie powinna być niższa niż 20 % całkowitej masy tych mieszanin.

Suche, luźne mieszaniny NPK lub NPKMg ujednaradnia się i rozdrabnia jednocześnie, korzystnie do uziarnienia poniżej 0,5 mm w młynie, korzystnie w dezyntegratorze, a następnie granuluje. Stwierdzono, że granulacja luźnych mieszanin NPK i NPKMg przebiega łatwiej i znacznie wydajniej, jeżeli w miejsce zimnej wody czy roztworów soli wprowadza się do zataczanej masy rozpyloną gorącą wodę o temperaturze 70—90°C. Ilość wody oblicza się z równania (1), podanego wyżej, uwzględniając jednocześnie jej pewien nadmiar, maksymalnie do 5 % w stosunku do masy zataczanej suchej mieszaniny, który przyczynia się do powstawania minimalnych ilości lepkich roztworów i uintensywnia wydajność granulacji. Proporcje ilościowe podstawowych składników: N, P₂O₅, K₂O oraz MgO w zataczanych, jednorodnych granulatach NPK i NPKMg są w znacznej mierze dowolne, a sam proces granulacji w temperaturze poniżej 40°C przebiega z zupełnie dobrą wydajnością, jeżeli odwodniony jak wyżej, superfosfat stanowi jeszcze 1/5 część ogólnej masy luźnych mieszanin. Jest to ważną zaletą procesu granulacji przez cementację.

Produkt NPK zawierający mocznik zabezpiecza się przed zbrylaniem przez pudrowanie powierzchniowe palonym magnezem, natomiast granulaty NPKMg zawierający saletrę amonową amonizuje się w końcowym etapie niewielkimi ilościami gazowego amoniaku.

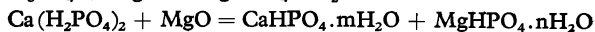
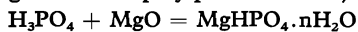
Sposób według wynalazku umożliwia łączenie mocznika i saletry amonowej z superfosfatami dając produkt NPK lub NPKMg o dobrych właściwościach użytkowych.

Przykład I. Superfosfat potrójny o zawartości 46—50% P₂O₅ i wilgotności 8—10% rozdrabnia się mechanicznie do ziaren poniżej 4 mm, odwadnia przez ogrzewanie do 160°C, a następnie po schłodzeniu do temperatur otoczenia, najlepiej w zamkniętych zbiornikach lub przepornow w tunelu chłodniczym, łączy z pozostałymi komponentami: mocznikiem i chlorkową solą potasową o uziarnieniu poniżej 1 mm. Dla otrzymania 1 tony zgranulowanego nawozu typu NPK o stosunku ilościowym składników odżywczych, np. N:P₂O₅:K₂O = 1:1:1, miesza się dokładnie ok. 300—320 kg odwodnionego superfosfatu, około 350—370 kg mocznika oraz około 260—280 kg chlorkowej, soli potasowej i rozdrabnia całość dodatkowo w młynie, np. w dezyntegratorze, do ziarna poniżej 0,5 mm.

Uzyskaną w ten sposób jednorodną mieszaninę wprowadza się do wirującego bębna — granulatora i równolegle przez dysze podaje sukcesywnie gorącą wodę o temperaturze ca 80°C w ilości ca 60 kg. W krótkim czasie zatacza się i wytrzymałe mechanicznie granule NPK, które po opuszczeniu bębna segreguje się na sicie wibracyjnym, obierając właściwą frakcję ziaren w przedziale np. 2—4 mm. Frakcję tą poddaje się następnie „opudrowywaniu” rozdrobnionym poniżej 0,075 mm, palonym magnezem w oddzielnym urządzeniu, przyjmując na około 970—980 kg surowego granulatu ca 20—30 kg tego neutralizatora.

Do tej operacji, która doprowadza do zaniku kwasowości nawozu NPK oraz do jego dodatkowego osuszenia dzięki powstawaniu wysoko uwodnionych fosforanów magnezowych — MgHPO₄·3H₂O nie stosuje się żadnego nawilżania lub co najwyżej — omywa się minimalnymi ilościami pary

wodnej o temperaturze 105—110°C powierzchnie surowych granul cellem przyspieszenia reakcji typu:



Po opudrowaniu granulowany nawóz NPK (Mg) o zawartości składników głównych powyżej: 16%N, 18%P₂O₅, 16%K₂O i (2% MgO) oraz o odczynie pH=5—6, magazynuje się bezpośrednio w workach polietylenowych. Podziarno poniżej 2 mm, oraz nadziarno powyżej 4 mm po dodatkowym rozkruszeniu, które to frakcje otrzymuje się z segregacji na sicie wibracyjnym, zwraca się do ponownego zataczania ze świeżą nadawą w obrotowym bębnie — granulatorze. Uzyskany nawóz odznacza się wyższą wytrzymałością mechaniczną na ścieranie i zgniatanie niż otrzymany na drodze konwencjonalnej, termicznej granulacji, a ponadto zawiera do 70% ogólnego P₂O₅ w formie wodnorozpuszczalnej oraz ponad 90 % w postaci przyswajalnej dla roślin.

Przykład II. 475 kg superfosfatu potrójnego, rozdrobnionego do ziaren poniżej 4 mm o zawartości 46—50 % P₂O₅ i 8—10 % H₂O — adhezyjnej łączy się z 125 kg naturalnego magnezytu zmielonego do ziaren poniżej 0,5 mm i zawierającego około 42—44 % MgO. Mieszaninę tę odwadnia się w temperaturze 150°C, schładza do temperatury poniżej 40°C, a następnie łączy z 165 kg saletry amonowej (34% N) oraz z krystaliczną, chlorkową solą potasową (60 % K₂O) w ilości 280 kg. Całość rozdrabnia się w młynie np. w dezyntegratorze do uziarnienia poniżej 0,5 mm i wprowadza ujednoliconą luźną mieszaninę NPKMg do obrotowego bębna — granulatora. Poprzez dysze rozbrzygowe nawilża się suchą wirującą masę gorącą wodą o temperaturze 80—90°C w ilości ca 70—80 kg.

Po zatoczeniu granulatu klasyfikuje się go na sicie wibracyjnym, odbiera frakcję właściwą w przedziale ziaren np. 2—4 mm, natomiast podziarno i nadziarno po dodatkowym skruszeniu łączy ze świeżą nadawą i ponownie poddaje granulacji w bębnie. Surową frakcję ziaren Ø = 2-4 mm amonizuje się powierzchniowo w oddzielnym urządzeniu, przyjmując na 1000 kg tego produktu około 2—3 kg gazowego amoniaku, który wytwarza na powierzchniach granul otoczki fosforanu magnezowo-amonowego MgNH₄PO₄·6H₂O, zabezpieczające skutecznie końcowy nawóz NPKMg przed zbrylaniem w trakcie dłuższego magazynowania.

Otrzymywany w ten sposób granulowany nawóz NPKMg o stosunku składników podstawowych N:P₂O₅:K₂O:MgO = = 1:4:3:1 i łącznej ich zawartości w granicach 52—55% należy zarówno do dobrych nawozów rolniczych, jak również jest poszukiwany w ogrodnictwie. Odczyn wodny nawozu waha się w przedziale pH=5,5—6,5 a poziom wodnorozpuszczalnego P₂O₅ osiąga wartość poniżej 80 % ogólnej ilości tego składnika w nawozie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania granulowanych nawozów wieloskładnikowych na drodze dehydratacji superfosfatu, łączenia odwodnionego materiału z chlorkiem potasu oraz ewentualnymi innymi składnikami nawozowymi, dodatkowego wprowadzania wody w takiej ilości, aby jej łączna ilość nie przekraczała ilości maksymalnie dopuszczalnej w gotowym produkcie, zgranulowania całości ujednoliconej masy i neutralizacji uformowanych granul przez powierzchniowe traktowanie substancjami silnie alkalizującymi

ijednocześnie odwadniającymi według patentu Nr 65039 **znamienny tym**, że superfosfat rozdrobniony do ziaren poniżej 4 mm odwadnia się w temperaturze 150—170 °C, następnie schładza do temperatury poniżej 40 °C i łączy z chlorkową solą potasową oraz z mocznikiem, lub najpierw łączy się superfosfat z naturalnym magnezytem i następnie ogrzewa do temperatury minimum 150 °C, schładza i do odwodnionej oraz zneutralizowanej mieszaniny PMg wprowadza się sól potasową i saletrę amonową, przy czym ilość odwodnionego superfosfatu w suchych, luźnych mieszaninach NPKMg czy NPK nie powinna być niższa niż 20 % całkowitej masy tych mieszanin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że suche luźne mieszaniny NPK lub NPKMg, ujednaradnia się i rozdrabnia jednocześnie korzystnie do uziarnienia poniżej 0,5 mm w młynie, korzystnie w dezyntegratorze, a następnie

granuluje wprowadzając do wirujących mieszanin rozpyloną, gorącą wodę o temperaturze 70—90 °C w ilościach wystarczających dla ponownej hydratacji superfosfatu zawartego w mieszaninach oraz dla wytworzenia minimalnych ilości lepkich roztworów uintensywniających granulację, przy czym ilości wody, użyte wyłącznie dla wytworzenia tych roztworów, nie powinny przekraczać 5 % masy luźnych, suchych mieszanin wprowadzanych do granulacji.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że oddzielony po granulacji surowy produkt o wymaganej frakcji ziarnowej poddaje się powierzchniowemu łączeniu z palonym magnezytem w przypadku nawozów NPK zawierających mocznik, natomiast w przypadku nawozów NPKMg zawierających saletrę amonową amonizuje się go gazowym amoniakiem.

Errata

Łam 1, wiersz 29

jest: = $4\text{CO}(\text{NN}_2)_2$.

powinno być: = $4\text{CC}(\text{NH}_2)_2$.