



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

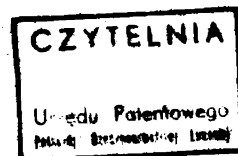
Int. Cl.⁴ C05B 17/00
C05G 1/06

Zgłoszono: 84 10 23 (P. 250156)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 08 27

Opis patentowy opublikowano: 1987 06 30



Twórcy wynalazku: Jerzy Wojcieszek, Jadwiga Cwalina, Lech Kubasiewicz,
Grażyna Kuśmierz, Maria Strawa, Zbigniew Skocz

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

Sposób wytwarzania nawozów wieloskładnikowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nawozów wieloskładnikowych na bazie fosforytów naturalnych jako komponentów fosforonośnych.

W znanych technologiach produkcji nawozów wieloskładnikowych jako komponenty fosforonośne stosuje się zwykle rozpuszczalne w wodzie superfosfaty potrójne lub fosforany amonowe. Sole te po wstępnej neutralizacji amoniakiem lub związkami wapnia czy magnezu łączą się wprost z solami potasowymi i azotowymi, dokładnie ujednorodnia przez mieszanie i w ten sposób otrzymuje pyliste nawozy wieloskładnikowe, względnie w/w shomogenizowane mieszaniny granulują się, utwardza i osusza granulaty w podwyższonych temperaturach i w końcu wysegregowuje na sitach wymagane frakcje ziarnowe jako produkty finalne.

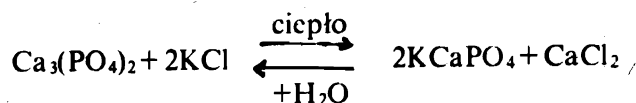
Stosowane w w/w procesach komponenty fosforonośne są drogie, albowiem otrzymuje się je na drodze energochłonnych przemian chemicznych wymagających niełatwych operacji i kosztownej aparatury, a poza tym procesy ich wytwarzania zagrażają często otoczeniu poprzez powstające lotne związki fluoru.

Jest sprawą ogólnie znaną, że fosforyty naturalne zawierają pewną ilość P_2O_5 przyswajalnego przez rośliny. Przykładowo według publikacji w J. of Agric. and Food Chem. 12, nr 4 s. 344–346 (1964) ilość P_2O_5 rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym w stosunku do P_2O_5 całkowitego wynosi po 30 minutach ekstrakcji dla fosforytów Tunis (Gafsa) — 27%, dla fosforytów Maroko — 24%, a dla fosforytów Kola — 2%. Stąd też wielu badaczy, usiłowało opracować metody produkcji nawozów wieloskładnikowych w oparciu o reakcję fosforytu z solami potasowymi. Uzyskane jednak efekty polegające na podwyższeniu zawartości P_2O_5 przyswajalnego w otrzymanym produkcie w stosunku do zawartości P_2O_5 w zastosowanej mączce fosforytowej były niewielkie. W późniejszych latach ten kierunek badań został zarzucony.

Okazało się, że naturalne fosforyty można skutecznie zastosować w miejsce superfosfatu potrójnego lub fosforanu amonowego do produkcji nawozów wieloskładnikowych jeżeli stosuje się sposób według wynalazku, w którym podstawowy składnik fosforytu, nierozpuszczalny mineral fosforanowy $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F,OH, Cl)_2$ staje się dostępny — przyswajalny dla roślin i oddziałuje podobnie jak w znanych i cenionych nawozach fosforowych typu tomasyna dzięki mechanicznej i hydrotermicznej obróbce oraz odpowiedniej recepturze luźnych mieszanin czy granulatów.

Sposobem według wynalazku rozdrabnia — rozciera się wspólnie, np. w młynie kulowym fosforyt naturalny z solą potasową, typu chlorkowego przy niewielkim dodatku pary wodnej lub gorącej wody. Otrzymane w ten sposób mieszaniny typu PK granulują się lub wykorzystuje wprost jako pyliste nawozy dwuskładnikowe, bądź też przerabia się je dalej na nawozy trójskładnikowe NPK.

Do procesu używa się korzystnie tzw. fosforytów miękkich, w których minerał fosforonośny nie uległ jeszcze pełnej apatyzacji tj. zamknięciu siatki przestrzennej jako zdecydowany kryształ — $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Do tych fosforytów należą w większości złoża w basenie morza Śródziemnego (Tunezja, Algeria, Jordania), jak również kopaliny marokańskie, zawierające P_2O_5 w granicach 28–33%. W trakcie wspólnego przemiału fosforytu z solą potasową dozuje się parę wodną lub gorącą wodę w ilości do 1% ogólnej masy mieszaniny. Stwierdzono, że ten niewielki dodatek pary wodnej, lub gorącej wody do mieszaniny w trakcie jej rozdrabniania w młynie wpływa pozytywnie na późniejszą granulację mieszaniny, a przede wszystkim na podwyższenie skuteczności rolniczej produktu finalnego. Fakt ten tłumaczy się przemianami powierzchniowymi biegnącymi według uproszczonego równania:



które doprowadzają minerał fosforanowy w fosforycie do związków przyswajalnych dla roślin (KCaPO_4) w stopniu odpowiadającym takim nawozom, jak tomasyna czy supertomasyna, a jednocześnie polepszają warunki granulacji poprzez wytwarzanie lepkich roztworów (CaCl_2).

W celu uzyskania nawozów trójskładnikowych typu NPK o założonej przykładowo proporcji składników $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O} = 1:1:1$ łączy się rozdrobnione i ujednorodnione po przemiale mieszaniny PK z komponentem azotonośnym np. z mocznikiem lub siarczanem amonu w określonych ilościach, całość homogenizuje przez dalszy przemiał, po czym mieszaniny te granulują się lub wykorzystuje bezpośrednio jako nawozy pyliste typu NPK.

Zgodnie z wynalazkiem rozdrabnianie w trakcie przemiału mieszanin PK i NPK prowadzi się do uziarnień poniżej 0,5 mm, korzystnie do uziarnień poniżej 0,1–0,2 mm w całej masie. Tak rozdrobnione mieszaniny typu PK lub NPK schładza się na hałdach. Stanowią one produkt finalny w formie pylistej.

Chcąc uzyskać nawóz w formie granulowanej poddaje się nawóz pylisty PK lub NPK granulacji. W tym celu rozdrobnione mieszaniny typu PK lub NPK dowilża się korzystnie do poziomu 2–3% H_2O adhezyjnej i sprasowuje pod ciśnieniem powyżej 1500 kg/cm^2 , korzystnie w granicach $1500\text{--}3000 \text{ kg/cm}^2$, a następnie łamie — rozbija otrzymane aglomeraty np. w młynie udarowym i segreguje je na sitach wyodrębniając frakcje o żądanym uziarnieniu np. 2–4 mm jako granulowany produkt finalny typu PK lub NPK, albo rozdrobnione mieszaniny typu PK lub NPK granulują się poprzez zataczanie w bębnach lub na talerzu granulacyjnym przy współdziałaniu gorącej wody, otrzymane granulaty utwardza się i osusza w temperaturach do 100°C w przypadku nawozów typu PK, natomiast w temperaturach do 80°C w przypadku nawozów NPK.

Sposób według wynalazku jest prosty, tani, nie daje odpadów. Można go realizować za pomocą prostej aparatury i łatwych w wykonawstwie operacji. Wytworzone tym sposobem produkty wykazują się neutralnym odczynem i nie zagrażają roślinom w jakimkolwiek stadium ich wegetacji. W glebie komponenty: azotowy i potasowy zachowują swoją pełną, 100% rozpuszczalność w wodzie, natomiast fosforyt upodabnia się w swym działaniu do wspomnianych nawozów termopochodnych — tomasyny czy supertomasyny. Sposób nadaje się szczególnie do otrzymywania nawozu NPK o zawartości 14% N, 14% P_2O_5 i 14% K_2O przy stosowaniu mocznika i 10% N, 10% P_2O_5 i 10% K_2O jeżeli składnikiem azotonośnym jest siarczan amonowy i nawozu PK o proporcji składników $\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O} = 1:1$.

Wynalazek objaśnia się w przykładach wykonania wynalazku.

Przykład I. Do młyna kulowego wprowadza się 670 kg fosforytu „Maroko“ o zawartości 29,82% P_2O_5 i 0,8% H_2O oraz 350 kg chlorkowej soli potasowej wykazującej 57,2% K_2O i 0,72% H_2O . Po 15 min. od rozruchu młyna dodaje się do ucieranej mieszaniny PK 8 kg rozpylonej, gorącej wody ($80\text{--}90^\circ\text{C}$) i prowadzi dalej rozdrabnianie do osiągnięcia przez całą masę uziarnienia poniżej

0,15 mm. Usuwa się mieszaninę PK z młyna na hałdę, skąd po wychłodzeniu pobiera się gotowy nawóz pylisty w postaci drobnej, nie pyłającej „kaszki” czy nmkrozlepów, względnie bezpośrednio z młyna przenosi tę mieszaninę do bębna obrotowego, w którym zatacza się przy współdziałaniu gorącej wody granulaty. Surowy granulaty PK utwardza się i osusza w suszarni w temperaturach ok. 100°C a następnie klasyfikuje na sitach oddzielając frakcję ziaren $\varnothing = 2-4$ mm jako produkt finalny. Podziarno ($\varnothing =$ poniżej -2 mm). oraz nadziarno ($\varnothing =$ powyżej $+4$ mm) po pokruszeniu zwraca się do granulacji łącznie ze świeżą nadawą.

Otrzymany w postaci sferycznych granulaty produkt o masie około 1 t wykazuje się zawartością w % wagowych: 19,8% P_2O_5 oraz 19,8% K_2O , i nadaje się dobrze do mechanicznego wysiewu. W glebie oddziałuje analogicznie do mieszaniny supertomasyny z solą potasową.

Przykład II. W młynie kulowym łączy się 450 kg fosforytu „Jordania” o zawartości 33,02% P_2O_5 i 1,1% H_2O oraz 250 kg chlorkowej soli potasowej zawierającej 60,3% K_2O i 0,4% H_2O . Całość masy rozdrabnia się przez około 30 min, a po tym wprowadza do wirującego młyna parę wodną nasyconą w ilości około 3,5–4 kg i dociera dowilżoną, gorącą mieszaninę PK do uziarnienia poniżej 0,2 mm. W końcu dosypuje się 320 kg mocznika krystalicznego (46% N, 0,3% H_2O), prowadzi przemiał do osiągnięcia przez mieszaninę NPK uziarnienia w całej masie poniżej 0,2 mm i usuniętą z młyna masę poddaje się bezpośredniej aglomeracji poprzez sprasowywanie pod ciśnieniem powyżej 1500 kG/cm^2 , rozbija się aglomeraty w młynie udarowym lub dezintegratorze palcowym i wysiewa na sicie ziarna w przedziale $\varnothing = 2-4$ mm jako produkt finalny.

Otrzymany w ten sposób granulaty w ilości około 1 t wykazuje procentową proporcję składników odżywczych $N:P_2O_5:K_2O = 14,6:14,6:14,6$ i może być z powodzeniem stosowany do zasilania gleby pod wszystkie uprawy polowe.

Przykład III. Do kulownika dozuje się 360 kg fosforytu „Tunezja” o zawartości 28,54% P_2O_5 i 0,68% H_2O oraz 170 kg chlorkowej soli potasowej wykazującej 60,3% K_2O i 0,4% H_2O , a następnie rozciera i ujednorodnia jednocześnie mieszaninę PK przez około 10–15 min. Po tym czasie wprowadza się do wirującej masy około 4–4,5 kg rozpylonej, ogrzanej do 80–90°C wody i kontynuuje przemiał do uziarnienia poniżej 0,1 mm.

W tym stadium przemiału dodaje się trzeci składnik — krystaliczny siarczan amonu — w ilości 500 kg zawierający 21,2% N oraz 0,2% H_2O i kończy przemiał nowopowstałej mieszaniny NPK po uzyskaniu przez nią rozdrobnienia poniżej 0,2 mm w całej masie. Po tym usuwa się mieszaninę NPK z młyna, nawilża dodatkowo wodą do około 2,5% i granuluje metodą kompaktorową, jak opisano wyżej w przykładzie II, względnie zatacza w bębnie przy współdziałaniu wody do sferycznych granulaty, które utwardza się w temperaturach max. do 80° i wysegregowuje na sitach frakcje w przedziale ziaren $\varnothing = 2-4$ mm jako produkt końcowy.

Otrzymany nawóz NPK o masie około 1 t w postaci granulaty sferycznych (zataczanie w bębnie) lub granulaty — „lupków” (sprasowywanie) wykazuje średnio w % wagowych 10,2% N, 10,2% P_2O_5 oraz 10,2% K_2O , i znajduje pełne wykorzystania rolnicze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozów wieloskładnikowych na bazie fosforytów naturalnych jako komponentów fosforonośnych i soli potasowej, **znamienny tym**, że fosforyty naturalne rozdrabnia się razem z solami potasowymi typu chlorkowego z dodatkiem w trakcie przemiału pary wodnej lub gorącej wody w ilości do 1% ogólnej masy mieszaniny, a otrzymane mieszaniny typu PK granuluje się w znany sposób lub wykorzystuje się po przemiale jako pyliste nawozy dwuskładnikowe, bądź też przerabia się je w znany sposób na nawozy trójskładnikowe NPK.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się naturalne fosforyty miękkie.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozdrabnianie w trakcie przemiału mieszanin PK i NPK prowadzi się do uziarnień poniżej 0,5 mm, korzystnie zaś do uziarnień 0,1–0,2 mm w całej masie.

4. Sposób zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy wytwarzaniu nawozu w postaci pylistej mieszaniny typu PK lub NPK po rozdrobnieniu schładza się na hałdach.