



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.06.79 (P. 216704)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.81

Opis patentowy opublikowano: 10.12.1984

Int. Cl.³ C05B 11/02
C05G 1/06

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jerzy Schroeder, Henryk Górecki, Adam Pawelczyk,
Mieczysław Lewandowski, Antoni Kuzko

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania nawozów wieloskładnikowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nawozów wieloskładnikowych w oparciu o proces rozkładu mineralnego surowca fosforowego siarczanem amonowym i kwasem siarkowym. Sposób ten ma zastosowanie w przemyśle chemicznym.

Sposoby wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego znane z monografii A. V. Slack „Phosphoric acid”, 1963 M. Dekker New York, ME. Pozin „Technologia mineralnych solej”, M. E. Pozin „Technologia mineralnych udorieni”, Leningrad, Izd. Chimia 1970, Kopylev „Fosforowa kislota” Leningrad, Izd. Chimia 1972, polegają na rozkładzie mineralnych surowców fosforowych kwasem siarkowym.

W wyniku przebiegu tego procesu powstaje roztwór ekstrakcyjnego kwasu fosforowego o stężeniu od 28 do 30% wagowych P_2O_5 , a także krystalizuje fosfogips zawierający głównie dwuwodny siarczan wapniowy. Osad ten po odfiltrowaniu i przemyciu ewakuowany jest na składowiska.

Odfiltrowany ekstrakcyjny kwas fosforowy jest zateżniony, neutralizowany amoniakiem, a po wprowadzeniu do takiej mieszaniny soli potasowych uzyskuje się po granulacji i wysuszeniu wieloskładnikowy nawóz NPK. Sprawność fosforanowa procesu określana stosunkiem masy P_2O_5 w produkcie do masy P_2O_5 wprowadzanej do procesu z mineralnym surowcem fosforowym w dużej mierze uzależniona jest od stopnia rozkładu surowca fo-

2

sforowego, a więc zawartości w fosfogipsie nierozłożonego surowca fosforowego.

Jeżeli stosowana jest utylizacja fosfogipsu w instalacjach szeregowo połączonych z instalacją ekstrakcyjnego kwasu fosforowego w każdym przypadku zawartość P_2O_5 w fosfogipsie pogarsza własności produktów, a ponadto utrudnia przebieg procesów utylizacyjnych. Zawartość w osadzie nierozłożonego surowca fosforowego zależy głównie od reaktywności surowców fosforowych, rozwinęcia powierzchni właściwej osadu, co uzależnione jest od stopnia jego rozdrobnienia.

Zdecydowana większość mineralnych surowców fosforowych głównie pochodzenia osadowego wymaga rozdrabniania mechanicznego. Znane są i stosowane sposoby mielenia na sucho surowców fosforowych w młynach kulowych, prętowych i wibracyjnych.

Proces mielenia wymaga znacznych nakładów energetycznych (ok. 0,9 gJ/t P_2O_5), stwarzając ponadto szereg niedogodności utrudniających przebieg procesu rozkładu. Nierównomierne dozowanie surowca zmielonego wykazującego dużą podatność na zbrzylenie powoduje szereg trudności polegających na zaburzeniach w procesie rozkładu i krystalizacji, gdyż wszelkie wahania w poziomie stężenia jonu SO_4^{2-} i P_2O_5 mogą powodować blokowanie powierzchni surowca fosforowego otoczką siarczanu wapniowego a więc hamującą dalszy rozkład jego ziaren. Utrudnieniem znacznym jest wy-

stępowanie zapylenia co z jednej strony powoduje zanieczyszczenie środowiska, a z drugiej natomiast powoduje znaczne straty P_2O_5 .

Przeciwdziałanie takim efektom możliwe jest przy stosowaniu kosztownego układu transportu pneumatycznego oraz urządzeń odpylających.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 95 654 sposób rozkładu surowca fosforowego oparty na metodzie dwuwodzianowej.

W sposobie tym mineralny surowiec fosforowy poddaje się w sposób ciągły rozkładowi roztworem kwasu siarkowego i popłuczek filtracyjnych zawierających jon fosforanowy, w obecności jonów amonowych o stężeniu od 0,2—5,0% wag. w przeliczeniu na azot. Jony amonowe wprowadza się do układu w postaci albo siarczanu amonowego albo amonowych soli fosforanowych przy zachowaniu stosunku $N:P_2O_5$ w fazie ciekłej pulpy reakcyjnej w zakresie od 0,01 do 0,20.

Innym znanym rozwiązaniem z polskiego opisu patentowego nr 101 621 jest sposób wytwarzania roztworu fosforanu amonowego i kwasu fosforowego o stężeniu od 32 do 40% wagowych P_2O_5 , a więc w warunkach stężeniowych przekraczających o 6—10% P_2O_5 stężenia konwencjonalnych metod dwuwodzianowych. Efekt ten osiąga się poprzez wprowadzenie do fazy ciekłej pulpy reakcyjnej jonu amonowego, dzięki czemu przesunięciu ulega temperatura fazowego przejścia $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ w kierunku wyższych stężeń P_2O_5 .

Wymienione sposoby polegają na prowadzeniu procesu rozkładu surowca fosforowego w obecności jonu amonowego, a więc umożliwiają obniżenie zużycia kwasu siarkowego do 30% a także poprawę własności filtracyjnych osadu fosfogipsu. Wadą tych sposobów jest wzrost zawartości w osadzie nierozłożonego surowca fosforowego przy stosowaniu czasów przebywania pulpy w reaktorach rzędu 3—6 godzin, a więc takich jakie stosowane są w typowych układach reakcyjnych konwencjonalnych metod dwuwodzianowych. Z tego też względu nie jest możliwa wyższa oszczędność w zużyciu H_2SO_4 ze względu na wzrost zawartości P_2O_5 w formie nierozłożonego surowca.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nawozów wieloskładnikowych polegającego na rozkładzie mineralnego surowca fosforowego, kwasem siarkowym i siarczanem amonowym.

Istota wynalazku polega na tym, że mineralny surowiec fosforowy poddaje się procesowi mielenia na mokro z roztworem siarczanu amonowego o stężeniu od 30 do 50% wagowych $(NH_4)_2SO_4$ przy zachowaniu stosunku wagowego siarczanu do surowca od 0,1 do 0,5. Uzyskaną zmieloną mieszaninę, wraz z dodatkowym strumieniem kwasu siarkowego w ilości od 0,5 do 0,9 mola H_2SO_4 na 1 mol $(NH_4)_2SO_4$, wprowadza się do układu reaktorów — krystalizatorów, w których następuje dalszy rozkład surowca fosforowego i krystalizacja fosfogipsu.

Pulpe reakcyjną odfiltrowuje się, a fosfogips, po przemyciu w sposób przeciwny, kieruje się do przerobu na kredę i roztwór siarczanu amono-

wego, którego część w ilości od 21 do 70% wprowadza się do etapu mielenia surowca fosforowego na mokro. Pozostałą część w ilości od 30 do 70% stosuje się do przemywania przeciwnyprądowego fosfogipsu.

Uzyskane popłuczki neutralizuje się gazowym amoniakiem i po dodaniu chlorku potasowego, granulacji i suszeniu uzyskuje się nawóz wieloskładnikowy NPK.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że proces prowadzi się jednostopniowo, w trakcie mielenia surowca fosforowego na mokro w roztworze $(NH_4)_2SO_4$ i H_2SO_4 przy zachowaniu stosunku wagowego siarczanu do kwasu od 0,35 do 1,2 i stosunku wagowego surowca fosforowego do jonu siarczanego od 0,9 do 1,5, po czym do mielonej zawiesiny wprowadza się związki nieorganiczne zawierające azot i potas w ilości od 80 do 120% wagowych w stosunku do surowca fosforowego uzyskując po granulacji i wysuszeniu nawóz kompleksowy NPK.

Możliwe jest również wprowadzenie do układu roztworu siarczanu amonowego stanowiącego odpad innych technologii takich jak sposób wytwarzania kaprolaktamu bieli tytanowej, bądź akrylonitrylu.

Korzyści techniczne wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku polegają na tym, że wstępny rozkład w młynie umożliwia osiągnięcia znacznie wyższego rozkładu w procesie ekstrakcyjnym i dlatego zawartość P_2O_5 w formie nierozłożonej jest około 5-krotnie niższa niż w procesach znanych i wynosi od 0,05—0,2% wag. P_2O_5 w przeliczeniu na suchą masę fosfogipsu.

W efekcie więc prowadzonych dwustopniowo procesów uzyskuje się znacznie wyższe wykorzystanie P_2O_5 zawartego w surowcu fosforowym, nawet przy stosowaniu surowców fosforowych o niższej reaktywności. Wprowadzenie wstępnego rozkładu mechaniczno-chemicznego umożliwia znaczne obniżenie zużycia kwasu siarkowego i wykorzystanie w jego miejsce siarczanu amonowego uzyskanego w procesie konwersji fosfogipsu amoniakiem i dwutlenku węgla, co umożliwia wytwarzanie kredy o korzystnych własnościach nawozowych zamiast uciążliwego odpadu jakim jest fosfogips. W procesie tym nie tylko następuje regeneracja jonu siarczanowego, ale ponadto następuje odzysk P_2O_5 zawartego w formie nieodmytej wbudowanej w sieć krystaliczną siarczanu wapniowego oraz w formie zaadsorbowanej na powierzchni fosfogipsu.

W procesie konwersji te formy przechodzą do fazy ciekłej stanowiącej roztwór siarczanu amonowego, z którym to roztworem powracają do węzłów rozkładu. Efekt ten jak również pełniejszy rozkład surowca umożliwia osiągnięcie ogólnej sprawności procesu rzędu 98—99%, a więc znacznie przewyższającej sprawności wszystkich znanych dwuwodzianowych sposobów.

Prowadzenie procesu rozkładu surowca fosforowego przy wykorzystaniu jego aktywacji na drodze mechaniczno-chemicznego procesu mielenia na mokro umożliwia dozowanie jednorodnej zawiesiny do węzła rozkładu surowca fosforowego połączonego z krystalizacją fosfogipsu dzięki czemu

możliwe jest utrzymanie stabilnego poziomu stężenia jonu siarczanowego i P_2O_5 w fazie ciekłej pulpy reakcyjnej, dzięki czemu proces krystalizacji przebiega z tworzeniem jednorodnych kryształów fosfogipsu, co umożliwia uzyskanie osadu o niskiej zawartości P_2O_5 w formie krystalicznej, wbudowanej, zaokludowanej i zaadsorbowanej. Osad ten ma dobre własności filtracyjne, co umożliwia uzyskanie dobrze odmytego osadu zawierającego od 0,1 do 0,3% P_2O_5 w formie nieodmytej.

Stosowanie sposobu według wynalazku umożliwia skrócenie czasu mielenia o około 50% w porównaniu z mieleniem na sucho, a więc pozwala obniżyć zużycie energii na ten etap procesu.

Ponadto korzyści techniczne wynikające ze stosowania sposobu, według wynalazku, polegają na tym, że proces rozkładu struktury apatytowej surowca $/Ca_5F/PO_4/3/$ zachodzi wyłącznie w procesie mechaniczno-chemicznego procesu mielenia. W procesie tym uzyskuje się wysoką zawartość P_2O_5 w formie przyswajalnej przez rośliny, gdyż około 97—98% P_2O_5 rozpuszczalne jest w 2% kwasie cytrynowym, natomiast w wodzie rozpuszczalna jest około 90,0—91,0% w przypadku rozkładu surowca Floryda 68 BPL. Uzyskany w ten sposób nawóz może mieć zmienny skład, przy czym możliwe jest uzyskanie nawozu typu 1:1:1.

Zaletą procesów jest ponadto wyeliminowanie wytwarzania fosfogipsu oraz wysoki stopień wykorzystania surowca fosforowego, gdyż praktycznie całość P_2O_5 wprowadzana do układu przechodzi do nawozu.

W procesie mielenia stosuje się obniżoną o około 14—20% ilość jonu siarczanowego w stosunku do masy tego jonu stosowanej do rozkładu w metodzie ekstrakcyjnej. Sposób ten wymaga niezwykle uproszczonej linii technologicznej, a więc może być realizowany przy niskich nakładach inwestycyjnych.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania nawozów wieloskładnikowych w sposób dwu- i jednostopniowy.

Przykład I. Do młyna kulowego wprowadza się 1000 kg/h surowca fosforowego Floryda 70 BPL zawierającego wagowo 32,0% P_2O_5 oraz 1594 kg/h roztworu siarczanu amonowego o stężeniu 38% wagowych $/NH_4/2SO_4$. Mielenie prowadzi się w sposób ciągły przy czasie przebywania pulpy w młynie 0,5 godziny i zachowaniu stosunku wagowego mielników do masy fosforytowego surowca równego 3,5. Zmieloną mieszaninę wprowadza się w sposób ciągły do 5 reaktorów kaskadowego układu krystalizatorów, w których stosuje się cyrkulację pulpy i odbieranie ciepła reakcji przy stosowaniu chłodzenia wyparką adiabaticzną. Do pierwszego reaktora tego układu w całości wprowadza się zmieloną zawiesinę a także 450 kg/h roztworu H_2SO_4 o stężeniu 98% zmieszanego uprzednio z odfiltrowanym od fosfogipsu roztworem porozkładowym o stężeniu 4,8% N i 32% P_2O_5 w ilości 1220 kg/h.

W tym drugim etapie rozkładu, przebiega równocześnie proces krystalizacji fosfogipsu. W tym stadium procesu zachowuje się stosunek fazy cie-

klej do fazy stałej równy 2,6, a czas przebywania pulpy w reaktorze 5 godzin, uzyskując 99% stopień rozkładu surowca fosforowego.

Pulpę fosfogipsową odfiltrowuje się a filtrat zwraca się do procesu rozkładu. Przemycanie fosfogipsu od roztworu porozkładowego prowadzi się dwustopniowo, przy czym na I strefę mycia podaje się 1280 kg roztworu siarczanu amonowego o stężeniu 38% wagowych $/NH_4/2SO_4$, a uzyskany z przemycia roztwór o stężeniu 13,7% P_2O_5 , 9,87% N i 17,1 80_4^{-2} w ilości 2287 kg/h neutralizuje się gazowym amoniakiem w ilości 33,0 kg NH_3 /h wprowadza się 499 kg/h chlorku potasowego, granuluje i suszy, uzyskując 1660,7 kg/h nawozu zawierającego 18,9 P_2O_5 ; 14,0 % N; 18,9% K_2O .

Fosfogips po przemyciu roztworem siarczanu amonowego przemycia się następnie 480 kg/h wody, a uzyskane w tej strefie popuczki zawierające 10,5% P_2O_5 i 14,7% $/NH_4/2SO_4$ w ilości 685,7 kg/h zwraca się do układu krystalizatorów. Przemity w ten sposób fosfogips w ilości 2150 kg/h o wilgotności 21% przerabia się na kredę działaniem 338 kg/h dwutlenku węgla i 273 kg/h amoniaku uzyskując po odfiltrowaniu kredy 2870 kg roztworu siarczanu amonowego o stężeniu 38% $/NH_4/2SO_4$. Część tego roztworu wprowadza się do młyna w ilości 1554 kg/h, część natomiast w ilości 1276 kg/h do przemycania osadu fosfogipsu w I strefie mycia. Po odfiltrowaniu, przemycaniu i wysuszeniu uzyskuje się 964 kg/h kredy zawierającej 81,8% $CaCO_3$ i 8,3% $/NH_4/2SO_4$. W przykładzie tym uzyskuje się oszczędność 50% kwasu siarkowego w porównaniu ze znanymi sposobami dwuwodnianowymi.

Przykład II. Do młyna kulowego wprowadza się 1000 kg/h surowca fosforowego Floryda 72 BPL zawierającego 32,9% wagowych P_2O_5 oraz 305 kg/h roztworu siarczanu amonowego zawierającego 38% wagowych $/NH_4/2SO_4$.

Zmieloną mieszaninę wprowadza się do 5-reaktorowego układu krystalizatorów.

Do pierwszego z reaktorów wprowadza się także roztwór kwasu siarkowego w ilości 830 kg/h w przeliczeniu na 100% H_2SO_4 .

Roztwór ten mieszany jest uprzednio z zawracanym roztworem porozkładowym w ilości 1220 kg/h zawierającym 32% P_2O_5 i około 1,5% N. Przy zachowaniu stosunku fazy ciekłej, do stałej równego 2,6 i czasu przebywania pulpy w układzie reaktorów 5 godzin uzyskuje się stopień rozkładu równy 99%. Pulpę fosfogipsową odfiltrowuje się, a filtrat zwraca się do procesu rozkładu. Przemycanie fosfogipsu prowadzi się dwustopniowo, przy czym na I strefę mycia podaje się 1200 kg/h roztworu siarczanu amonowego, o stężeniu 38% wagowych $/NH_4/2SO_4$, a do uzyskanego z przemycia roztworu wprowadza się 1365 kg/h roztworu $/NH_4/2SO_4$ uzyskane z konwersji. Po neutralizacji gazowym amoniakiem w ilości 33,0 kg NH_3 /h wprowadza się 499 kg/h chlorku potasowego, granuluje uzyskaną mieszaninę uzyskując po wysuszeniu 2170 kg/h nawozu zawierającego 14,4% P_2O_5 , 15,7% N i 14,4% K_2O .

Dalszy tok postępowania jest taki sam jak w

przykładzie I z tą różnicą, że powstający w etapie konwersji roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dzieli się na trzy strumienie, z których pierwszy o natężeniu 305 kg/h kierowany jest do etapu mielenia surowca fosforowego, drugi w ilości 1200 kg/h stosuje się do przemywania fosfogipsu, a trzeci w ilości 1365 kg/h łączy się z roztworem uzyskanym z mycia fosfogipsu. W przykładzie uzyskuje się oszczędność 10% kwasu siarkowego.

Przykład III. Do młyna kulowego wprowadza się 1000 kg/h mineralnego surowca fosforowego o zawartości 31,01 % wagowych P_2O_5 i 45,3% wagowych CaO oraz roztwór reakcyjny w ilości 1860,9 kg/h zawierający 573,9 kg siarczanu amonowego, 426,1 kg kwasu siarkowego w przeliczeniu na 100% H_2SO_4 . Czas przebywania mieszaniny w młynie wynosi około 1 godziny. W tych warunkach powstaje produkt o zawartości formy P_2O_5 rozpuszczalnej w wodzie w wysokości 90,5% oraz o zawartości formy P_2O_5 rozpuszczalnej w 2% roztworze kwasu cytrynowego w wysokości 98% całkowitej ilości P_2O_5 w surowcu fosforowym. Otrzymany produkt mielenia wzbogaca się w azot poprzez dodanie 381,2 kg/h mocznika oraz uzupełnienia składnikiem potasowym przez zmieszanie z KCl w ilości 476,2 kg/h. Uzyskany nawóz NPK po wysuszeniu zawiera 9,5% wagowych azotu, 9,78% wagowych P_2O_5 i 9,5% wagowych K_2O .

Zawartość formy P_2O_5 rozpuszczalnej w wodzie wynosi 8,85% wagowych a formy rozpuszczalnej w 2% roztworze kwasu cytrynowego 9,58% wagowych.

Przykład IV. Do młyna wprowadza się 1000 kg/h mineralnego surowca fosforowego o zawartości 32,9% wagowych P_2O_5 i 47,0% wag. CaO oraz roztwór reakcyjny w ilości 1895 kg/h zawierający 687,4 kg siarczanu amonowego 170,2 kg kwasu siarkowego w przeliczeniu na 100% H_2SO_4 . Czas przebywania mieszaniny w młynie wynosi około 1 godziny. Otrzymany produkt mielenia wzbogaca się w azot poprzez dodanie 381,2 kg/h mocznika oraz uzupełnienia składnikiem potasowym poprzez zmieszanie z KCL w ilości 476,2 kg/h. Uzyskany nawóz NPK po wysuszeniu zawiera 11,5% P_2O_5 , 11,6% N i 10,9% K_2O .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozów wieloskładnikowych polegający na rozkładzie mineralnego surowca fosforowego siarczanem amonowym i kwasem siarkowym, **znamienny tym**, że mineralny surowiec fosforowy poddaje się procesowi mielenia na mokro z roztworem siarczanu amonowego o stężeniu od 30 do 50% wagowych $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ przy zachowaniu stosunku wagowego siarczanu do surowca od 0,1 do 0,5, a uzyskaną zmieloną mieszaninę wraz z dodatkowym strumieniem kwasu siarkowego w ilości 0,5 do 0,9 mola H_2SO_4 na 1 mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wprowadza się do układu reaktorów — krystalizatorów, po czym pulpę reakcyjną odfiltruje się, a fosfogips, po przemyciu w sposób przeciwną, kieruje się do przerobu na kredę i roztwór siarczanu amonowego, którego część w ilości 21 do 70% wprowadza się do etapu mielenia surowca fosforowego na mokro, a pozostałą część w ilości 30 do 79% stosuje się do przemywania przeciwną fosfogipsu, przy czym uzyskane w tym procesie popłuczki neutralizuje się gazowym amoniakiem i po dodaniu chlorku potasowego, granulacji i suszeniu uzyskuje się nawóz wieloskładnikowy NPK.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do etapu mielenia surowca mineralnego wprowadza się roztwór odpadowego siarczanu amonowego.

3. Sposób wytwarzania nawozów wieloskładnikowych polegający na rozkładzie surowca fosforowego kwasem siarkowym i siarczanem amonowym, **znamienny tym**, że rozkład surowca fosforowego prowadzi się jednostopniowo w trakcie mielenia go na mokro w roztworze $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i H_2SO_4 przy zachowaniu stosunku wagowego siarczanu do kwasu od 0,35 do 1,2 i stosunku wagowego surowca fosforowego do jonu siarczanowego od 0,9 do 1,5, po czym do zmielonej zawiesiny wprowadza się związki nieorganiczne zawierające azot i potas w ilości od 80 do 120% wagowych w stosunku do surowca fosforowego uzyskując po granulacji i wysuszeniu nawóz kompleksowy NPK.