

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68699

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 16a,5/00

Zgłoszono: 16.IV.1968 (P 126 477)

Pierwszeństwo: 18.IV.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C05b 5/00

Opublikowano: 15.VI.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Ulrich Hauschild, Rudolf Holst, Hans-Heinz Kaspers,
Wolfgang Dahme

Właściciel patentu: Kali-Chemie Aktiengesellschaft, Hanower
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania nawozów termofosfatowych

1

Znany jest sposób wytwarzania cennych nawozów fosforowych polegający na termicznym roztwarzaniu przy temperaturze 1000–1300°C naturalnych surowych fosforanów, które składają się głównie z zawierających fluor fosforanów wapniowych o strukturze apatytu, w obecności kwasu krzemowego i związków wydzielających tlenek metalu alkalicznego, przy zachowaniu odpowiedniego stosunku wagowego podanych składników surowcowych. Jako związki wydzielające tlenek metalu alkalicznego stosowano przykładowo wodorotlenki metali alkalicznych lub węglany metali alkalicznych. Większość tych związków nadaje się do stosowania jako środki roztwarzające tylko w procesie spiekania prowadzonym w skali laboratoryjnej. Zastosowanie stałego wodorotlenku metalu alkalicznego w piecu obrotowym w skali technicznej stwarza, jak wykazały badania własne, cały szereg problemów. Zwłaszcza przy wysokich temperaturach, przykładowo, wykładzina pieca jest atakowana przez wodorotlenek metalu alkalicznego i w stosunkowo krótkim czasie ulega zniszczeniu. Ponadto mieszanina surowców składowych przy przejściu przez piec łatwo się zbryla, co uniemożliwia normalną eksploatację pieca. Jeszcze bardziej komplikuje się zagadnienie przy próbie stosowania stężonych wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych zamiast stałych wodorotlenków metali alkalicznych.

Mieszanki składające się z naturalnego fosforanu, piasku i stałych wodorotlenków metali alkalicznych mają postać od płynnej do szlamowatej. Przy bezpośrednim wprowadzeniu takich mieszanin do gorącego pieca wyłożonego wykładziną piecową powstają natychmiast wielkie narosty na ścianach pieca. Tworząca się, twarda jak beton warstwa, rośnie coraz

2

bardziej zatykając ostatecznie piec. Mniej zaburzeń w pracy pieca powodują węglany metali alkalicznych. W skali technicznej przeprowadzono dotąd roztwarzanie naturalnych fosforanów jedynie przy zastosowaniu węglanu sodu. Naturalne fosforany dają się wprowadzić roztwarzać za pomocą węglanu potasu, jednakże z różnych względów ekonomicznych, technicznych i chemicznych tego rodzaju proces nie znalazł zastosowania do wytwarzania w skali technicznej termofosfatów potasowych. Z uwagi na dużą lotność związków potasu przy wysokich temperaturach sposób staje się nieekonomiczny.

Sposób opisany we francuskim opisie patentowym nr 1 189 733, według którego prowadzi się roztwarzanie za pomocą węglanu potasu przy temperaturze 550–900°C, ma niezależnie od długiego czasu reakcji tę dużą wadę, że wymaga znacznych ilości alkaliów. Duży nadmiar alkaliów powoduje ponadto przy późniejszym użytkowaniu produktu silnie alkaliczną reakcję gleby wywołaną całkowitą rozpuszczalnością składnika K_2O . Nawozy mieszane $K_2O-P_2O_5$ wytwarza się głównie przez proste domieszanie soli potasowych do roztworzonych za pomocą sody termofosfatów. Sposób wytwarzania nawozów termofosfatowych przy zastosowaniu sody jako środka roztwarzającego daje wartościowy produkt, ma jednak tę wadę, że wprowadzony w postaci sody składnik alkaliczny jest stosunkowo drogi. W związku z tym proponowano już stosowanie w obecności pary żużli alkalicznych, chlorków lub siarczanów metali alkalicznych. Wynik nie był jednak zadowalający.

Sposób według wynalazku wytwarzania nawozów termofosfatowych przez termiczne roztwarzanie mieszanin składających się z naturalnych fosforanów, potrzebnej ilości kwasu

krzemowego i związków wydzielających tlenek metalu alkalicznego polega na tym, że wprowadza się 25–80% związku wydzielającego tlenek metalu alkalicznego w postaci stałego węglanu metalu alkalicznego i 40–70% wagowych związku w postaci wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych, po czym tak otrzymane produkty poddaje kalcynowaniu w technicznym piecu obrotowym wyłożonym zasadową wykładziną, do maksymalnej temperatury 1000–1300°C. Dla skutecznego przeprowadzenia sposobu jest ważne, aby stosunek ogółem wprowadzonego tlenku metalu alkalicznego Me_2O do P_2O_5 , zawartego w naturalnym fosforanie, w skali molowej, wynosił 1,2 : 1–1,5 : 1. Zawartość kwasu krzemowego doprowadzonego w postaci piasku winna być tak obliczona aby część CaO zawarta powyżej stosunku molowego 2 CaO : 1 P_2O_5 , była związana przez kwas krzemowy w postaci Ca_3SiO_4 .

Dla przeprowadzenia sposobu zadaje się naturalny fosforan obliczoną ilością piasku i miesza w odpowiedniej aparaturze jak ślimak łapowy lub mieszarka bębnowa z węglanem metalu alkalicznego. Stężony wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego może być wprowadzony różnymi sposobami. Według korzystnego sposobu wykonania roztwory wodorotlenków metali alkalicznych wtryskuje się ciągle przez dysze umieszczone w pierwszym segmencie pieca stanowiącym 1/3 długości na wprowadzoną do pieca mieszaninę składającą się z naturalnego fosforanu i węglanu metalu alkalicznego. Roztwory trafiają przy tym na mieszaninę podgrzaną przez gazy odchodzące ze strefy spiekania i tworzą z nią gruzłkowatą do zbrylonej masę, przeważnie jeszcze wilgotną. Przy dalszym przechodzeniu masy do strefy spiekania uzyskuje się za pomocą gazów prowadzonych przeciwnie do dalsze zestalenie granulek powodowane dosuszaniem i powierzchniową karbonizacją. Przy zetknięciu się gazów odlotowych z wtryskiwanym roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego są jednocześnie zatrzymywane związki metali alkalicznych ułatwiające się ze strefy spiekania. W związku z tym jest możliwe stosowanie jako składników alkalicznych wyłącznie lub częściowo związków potasu.

Ziarnisty produkt nie wykazuje przy dalszym przechodzeniu przez piec obrotowy skłonności do tworzenia narostów i może być bez trudności ogrzany do potrzebnej maksymalnej temperatury i roztworzony. Produkt przechodzi przez piec obrotowy bez znacznego zbrylania się i wychodzi z pieca w postaci sypkiej. Stężone roztwory wodorotlenków metali alkalicznych można również wymieszać z pozostałymi surowcami na wilgotną gruzłkowatą masę już w mieszarce poza piecem. Wytworzenie granulek przyspiesza bezpośrednie zetknięcie się składników surowca w operacji mieszania z gazami odlotowymi z procesu kalcynowania ogrzanymi przeważnie jeszcze do wielu setek stopni. Ten sposób wykonania jest szczególnie użyteczny przy stosowaniu związków potasu jako środków roztwarzających, ponieważ w tym przypadku związki zawarte w gazach odlotowych mogą być uchwycone i zawrócone do procesu.

Przy stosowaniu stosunkowo mniej stężonych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych mieszanina winna być półsucha do suchej. Dobrze roztwarzalne produkty otrzymuje się korzystnie, jeśli niezależnie od miejsca doprowadzenia roztworów wodorotlenków metali alkalicznych stężenie wodorotlenków wynosi 45–55% wagowych, a ilość alkaliów wprowadzonych w postaci wodorotlenku metalu alkalicznego zawiera w przedziale 60–35% wagowych ogólnej ilości alkaliów. Porównanie wyników prób wykazuje, że przy zastosowaniu jednakowo stężonych wodnych roztworów wodorotlenków sodowego i potasowego można stosować

w ogólnej ilości alkaliów 5–20% wagowych więcej alkaliów w postaci roztworów wodorotlenku sodowego.

Zaletą sposobu według wynalazku polega na tym, że większość składnika alkalicznego może być wprowadzona w postaci roztworów wodorotlenków metali alkalicznych, otrzymywanych przy elektrolizie chlorków metali alkalicznych. Ponieważ przy rosnącym w przemyśle zapotrzebowaniu na chlor wzrastają nieodłącznie również ilości otrzymywanych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych, ich podaż jako środków roztwarzających będzie się kształtowała coraz korzystniej. Niezbędne temperatury roztwarzania zawierają się w przedziale 1000–1300°C, korzystnie 1050–1250°C. Podczas gdy produkty bogate w sód wytwarza się często w górnym przedziale temperatur 1100–1250°C, dla termofosfatów potasowych wystarcza dolny zakres temperatury 1050–1150°C. Podany sposób prowadzi się korzystnie przy zastosowaniu ciągłego procesu roboczego. Po roztworzeniu produkt chłodzi się i następnie miele. Produkt o zawartości P_2O_5 25–30% stanowi cenny nawóz fosforowy, gdyż bardzo dobrze rozpuszcza się w 2% roztworze kwasu cytrynowego, w roztworze cytrynianu amonu i w tak zwanym roztworze Petermanna.

Przy stosowaniu związków potasu, wodorotlenku potasu i węglanu potasu produkt wzbogaca się o drugi składnik odżywczy, który w tej postaci wykazuje cenne właściwości. Zawartość K_2O w nawozie może wynosić do około 25%. Ponieważ część rozpuszczalna w wodzie K_2O wynosi około 20% ogólnej ilości K_2O tak otrzymany nawóz posiada dłuższe działanie nawozowe niż inne znane handlowe produkty. Ponadto należy podkreślić dużą zawartość CaO w termofosfatach, który w zasadowo czynnej postaci jest całkowicie wykorzystywany przy nawożeniu gleby. Przez domieszkowanie soli potasowej do gotowego termofosfatu można ustalić dowolną zawartość K_2O . Dla objaśnienia wynalazku podano poniższe przykłady. W przykładach podane procenty oznaczają procenty wagowe.

P r z y k ł a d I. 1000 kg fosforanu wapnia pochodzenia mineralnego o zawartości 37,2% P_2O_5 , zmieszano w sposób ciągły w ślimaku łapowym z 195 kg sody, 290 kg 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodu i 80 kg piasku i wprowadzono sposobem ciągłym do pieca obrotowego zaopatrzonego w zasadową wykładzinę. Mieszaninę spiekano w piecu obrotowym do maksymalnej temperatury 1270°C. Podczas przejścia przez piec nie wystąpiły żadne trudności, jak tworzenie narostów i brył. Otrzymany, ochłodzony termofosfat, zawierał 29,2% P_2O_5 i 39,6% CaO. W 2% roztworze kwasu cytrynowego P_2O_5 rozpuszczał się w 99,5%, a w roztworze Petermanna w 98,5%.

P r z y k ł a d II. Mieszaninę zawierającą na 1000 kg naturalnego fosforytu północnoafrykańskiego o zawartości 37,4% P_2O_5 , 50,8% CaO i 2,5% SiO_2 , 100 kg sody i 80 kg piasku wprowadzano ciągle za pomocą urządzenia dozującego do pieca obrotowego. Jednocześnie wewnątrz pieca wtryskiwano ciągle na mieszaninę 50% wodny roztwór wodorotlenku sodowego w ilości 435 kg roztworu na 1000 kg naturalnego fosforanu. Mieszaninę spiekano w piecu do maksymalnej temperatury 1250°C, przy tym nie tworzyły się szkodliwe narosty. Otrzymany produkt zawierał 29,1% P_2O_5 i 17,6% Na_2O . W roztworze kwasu cytrynowego rozpuszczało się 99,6% P_2O_5 , a w roztworze Petermanna 98,8% P_2O_5 .

P r z y k ł a d III. Sposobem według przykładu II wprowadzono do pieca obrotowego 1000 kg północnoafrykańskiego naturalnego fosforanu o zawartości 37,2% P_2O_5 , 50,4% CaO i 2,7% SiO_2 , razem z 210 kg sody i 80 kg piasku.

izmieszano tam sposobem ciągłym z 366 kg 50% wodnego roztworu wodorotlenku potasu, przy czym tworzy się granulaty. W toku pracy pieca nie wytworzyły się narosty na ścianach pieca, a produkt wyszedł z pieca w postaci całowicie roztworzonej. Maksymalna temperatura spiekania wynosiła 1190°C. Ochłodzony produkt zawierał 28,1% P_2O_5 , 11,5% K_2O i 38,4% CaO . P_2O_5 był rozpuszczalny w kwasie cytrynowym do 99,8%, a roztworze Petermanna do 98,2%. Produkt o ogólnej zawartości substancji odżywczych wynoszącej prawie 40% stanowi cenny nawóz.

P r z y k ł a d IV. 1000 kg fosforanu wapniowego pochodzenia mineralnego o zawartości 37,3% P_2O_5 i 50,7% CaO zmieszano w ślimaku łapowym z 165 kg sody, 171 kg 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodu i 80 kg piasku przy przepuszczaniu piecowych gazów odlotowych z procesu spiekania, a następnie wprowadzono ciągle do pieca obrotowego wyłożonego wykładziną zasadową. Mieszanina w toku pracy pieca dawała tylko nieznaczne narosty na ścianach pieca i poddano ją spiekaniu do maksymalnej temperatury 1220°C. Spiekany produkt zawierał 28,4% P_2O_5 , 38,7% CaO , 12,4% Na_2O i 7,6% K_2O . Produkt był rozpuszczalny w kwasie cytrynowym do 99,3% i w roztworze Petermanna do 98,1%.

P r z y k ł a d V. Do pieca obrotowego wprowadzano ciągle za pomocą urządzenia dozującego fosforan naturalny, węglan potasu i sodę. Wewnątrz pieca wtryskiwano na mieszaninę 50% wodny roztwór wodorotlenku potasu. Stosunki ilościowe ustalono tak, że na 100 kg apatytu z półwyspu Kola o zawartości 39,1% P_2O_5 przypadało 250 kg węglanu potasu, 100 kg piasku i 410 kg 50% wodnego roztworu wodorotlenku potasu. Mieszaninę, która przeszła przez piec obrotowy bez utworzenia narostów, spiekano do maksymalnej temperatury 1110°C. Ochłodzony i zmielony produkt spiekania zawierał 27,3% P_2O_5 i 23,8% K_2O . Rozpuszczalność P_2O_5 w 2% roztworze kwasu cytrynowego wynosiła 99,6%, a w roztworze Petermanna 98,9%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozów termofosfatowych przez termiczne roztwarzanie mieszanin składających się z naturalnych fosforanów, kwasu krzemowego i związków wydzie-

lających tlenek metalu alkalicznego, przy stosunku molowym P_2O_5 do tlenku metalu alkalicznego wynoszącym 1:1,2 – 1:1,5 i dodatku do mieszaniny SiO_2 w ilości potrzebnej do związania w postaci Ca_2SiO_4 , CaO zawartego powyżej stosunku molowego 2 CaO : 1 P_2O_5 , **znamienny tym**, że stosuje się 25–80% wagowych związku wydzielającego tlenek metalu alkalicznego w postaci stałego węglanu metalu alkalicznego i 75–20% wagowych tego związku w postaci 40–70% wagowo wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych, przy czym mieszaninę surowców poddaje się kalcynowaniu do maksymalnej temperatury 1000–1300°C w technicznym piecu obrotowym wyłożonym wykładziną zasadową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się 40–65% wagowych związku wydzielającego tlenek metalu alkalicznego w postaci stałego węglanu metalu alkalicznego i 60–35% wagowych tego związku w postaci 45–55% wagowo wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że do pieca obrotowego wprowadza się mieszaninę składającą się z naturalnego fosforanu, krzemionki i węglanu metalu alkalicznego i na mieszaninę zawartą w piecu wtryskuje się ciągle poprzez dyszę umieszczoną w pierwszym segmencie pieca obrotowego stanowiącym 1/3 jego długości stężony wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stężony wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego miesza się poza piecem z surowcami: naturalnym fosforanem, krzemionką i węglanem metalu alkalicznego.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że operację mieszania prowadzi się w obecności gorących piecowych gazów odlotowych z poprzedniego procesu kalcynowania.

6. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że przy stosowaniu związków sodu jako środka roztwarzającego roztwarzanie termiczne prowadzi się przy maksymalnej temperaturze 1100–1250°C.

7. Sposób według zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że przy stosowaniu związków potasu jako środka roztwarzającego roztwarzanie termiczne prowadzi się przy maksymalnej temperaturze 1050–1150°C.