

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.II.1967 (P 119 160)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.IV.1970

Kl. 16 a, 11/06

MKP C 05 b 11/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Witold Janiczek, mgr Antoni Gajewski

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

**Sposób wytwarzania nawozu sztucznego na drodze roztwarzania
surowców fosforowych kwasem azotowym lub mieszaniną kwasu
azotowego z innymi kwasami mineralnymi**

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nawozów sztucznych na drodze roztwarzania surowców fosforowych kwasem azotowym lub mieszaninami kwasu azotowego z innymi kwasami mineralnymi z zastosowaniem karbamidu jako czynnika zmniejszającego straty azotu w procesie technologicznym oraz zwiększającego stabilność gotowego produktu.

Jak wiadomo jednym z głównych problemów związanych z technologią rozkładu surowców fosforowych kwasem azotowym oraz z produktami otrzymywanymi na tej drodze jest mała stabilność składnika azotanowego w środowisku kwaśnym, która powoduje poważne trudności techniczne w samym procesie roztwarzania oraz w procesie odwodnienia produktów tego rozkładu, a także niekorzystne właściwości użytkowe gotowego produktu.

W samej operacji roztwarzania, niestabilność składnika azotanowego pociąga wydzielanie się tlenków azotu, co potęgowane jest obecnością w surowcu składników redukujących i zmusza do stosowania dodatkowych operacji unieszkodliwiania gazów odlotowych. W operacji odwodnienia wydzielające się tlenki azotu powodują trudności z ich rekuperacją, a ponadto powodują częściowe przejście składnika fosforowego w formy nierozpuszczalne w wodzie.

Także gotowe produkty otrzymane na tej drodze wydzielają powoli tlenki azotu stwarzając tym samym duże zagrożenie sanitarne, korozyjne, a nawet pożarowe.

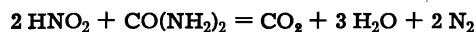
2

Znane sposoby ominięcia tych trudności w procesie odwodnienia, a także poprawy jakości produktu gotowego polegają najczęściej na tym, że produkty kwaśnego rozkładu fosforatów z udziałem kwasu azotowego poddaje się wtórnej neutralizacji np. amoniakiem. Znany jest także sposób poprawy jakości otrzymanych tą drogą nawozów, zwłaszcza zmniejszenia ich higroskopijności przez związanie zawartego w nich azotanu wapnia i kwasu azotowego na luźne związki addycyjne z karbamidem typu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, lub $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Jest także znany sposób zwalczania wydzielających się tlenków azotu z gotowego produktu przez dodanie małych ilości karbamidu najwcześniej bezpośrednio przed procesem zakrzepnięcia produktu, a najlepiej przez pokrywanie względnie obtaczanie karbamidem gotowych granulików nawozu.

Karbamid dodawany w ten sposób do produktu działa neutralizująco na wydzielające się gazowe składniki kwaśne.

Stwierdzono, że istotna rola jaką karbamid może odegrać w technologii wytwarzania nawozów na drodze rozkładu surowców fosforowych z udziałem kwasu azotowego w sensie stabilizacji składnika azotanowego zarówno w procesie technologicznym jak i w gotowym produkcie bierze się z dużej reaktywności karbamidu względem tlenków azotu i kwasu azotowego powodującej przemianę azotu

związanego z obu reagentów do azotu wolnego na przykład według reakcji:



Związek przyczynowy między dużą reaktywnością karbamidu względem tlenków azotu, a jego stabilizującym działaniem na kwas azotowy i azotany nie jest dokładnie zbadany. Przypuszczalnie działanie to polega na tym, że rozkład azotanów i kwasu azotowego jest procesem autokatalitycznym, przy czym jako ogniwa reakcji łańcuchowej występują tlenki azotu lub kwas azotawy.

Karbamid reagując z tymi produktami przerywa łańcuch autokatalizy i działa w ten sposób stabilizująco na formę azotanową. Za interpretacją powyższą przemawia między innymi to, że dokładnie odgazowany, to znaczy wolny od tlenków azotu kwas azotowy jest znacznie bardziej stabilny i nie wykazuje właściwości utleniających, zaś karbamid jest jednym z najlepszych środków służących do oczyszczania kwasu azotowego z tlenków azotu. W oparciu o podobne przesłanki, proponowano już stabilizowanie azotanu amonu przy pomocy małych dodatków karbamidu, co jest o tyle interesujące, że dodatki większych ilości karbamidu poważnie zwiększają właściwości wybuchowe saletry amonowej.

W świetle powyższego stwierdzenia celowym jest więc równomierne rozprowadzenie karbamidu jako chemicznego stabilizatora składnika azotanowego w całej masie produktu, a więc wprowadzenie go do wnętrza granulek, a nie obtaczanie nim granulek gotowych, bo zgodnie z mechanizmem jego działania, karbamid może nie tylko unieszkodliwiać wydzielające się tlenki azotu, ale ponadto może hamować sam proces wydzielania się tlenków azotu.

Można także uzyskać radykalne zmniejszenie wydzielania się tlenków azotu także w samym procesie technologicznym, dodając według wynalazku ilości mniejsze od proponowanych dotychczas ilości stechiometrycznych, a mianowicie do jednego mola karbamidu na trzy mole zużytego kwasu azotowego najpóźniej przed odwodnieniem produktu. Ponadto celowym jest dodanie całości lub części karbamidu już do samego procesu roztwarzania fosforytów, a nawet do kwasu azotowego względnie do mieszanin kwasu azotowego z innymi kwasami mineralnymi przed ich wprowadzeniem do procesu roztwarzania.

W tym ostatnim przypadku, korzystnym jest także dobranie ilości dodanego karbamidu, by nie nastąpiło wytrącanie się soli karbamidu zwłaszcza azotanu. Ponieważ reakcja między karbamidem a tlenkami azotu względnie kwasem azotawym prowadzi do wydzielania się wolnego azotu, a więc stanowi stratę azotu związanego, korzystnym jest możliwie dokładne wstępne usunięcie tlenków azotu z kwasu azotowego zwykłymi metodami, na przykład przez podgrzanie i przedmuchiwanie powietrzem lub tlenem.

Korzystnym jest także dodanie karbamidu do kwasu azotowego na pewien określony czas, korzystnie 0,5 — 10 godzin przed zastosowaniem

tego ostatniego do roztwarzania fosforytów i utrzymywanie w tym czasie roztworu w podwyższonej temperaturze 40 — 90°C, a to w celu możliwie ilościowego przereagowania tlenków azotu z karbamidem.

W przypadku kiedy receptura nawozu wymaga dodatku ilości karbamidu która dodana w całości do kwasu azotowego spowodowałaby wytrącanie się azotanu karbamidu, dawkę trzeba oczywiście podzielić na dwie części, przy czym drugą część należy dodać w późniejszych etapach, na przykład pod koniec procesu rozkładu.

Dzięki dokładnemu usunięciu tlenków azotu z kwasu azotowego oraz stabilizującemu działaniu karbamidu, uzyskuje się poważne zahamowanie rozkładu azotanów w samym procesie roztwarzania surowców fosforanowych, a ponadto nie powoduje on już wydzielania się tlenków azotu, lecz wolnego azotu, który nie jest kłopotliwy pod względem sanitarnym i korozyjnym. Prowadzenie procesu roztwarzania fosforytów w obecności karbamidu tak dalece redukuje ilość wydzielających się tlenków azotu, że można zrezygnować z absorpcji alkalicznej gazów odlotowych i zadowolić się zwykłą absorpcją wodną związków fuoru i par kwasu azotowego.

Obecność karbamidu hamuje także wydzielanie się tlenków azotu w dalszych etapach przeróbki produktów roztwarzania, zwłaszcza w procesie odwodnienia o ile występuje on w danej technologii. Także dodawanie dalszych składników nawozu, jak np. chlorku potasu i mikroelementów, a nawet małych ilości substancji organicznych, np. środków ochrony roślin do gotowego produktu jest dzięki obecności karbamidu znacznie ułatwione.

Dodatek mocznika przedłuża także żywotność niektórych tworzyw sztucznych zastosowanych do wykonania aparatury.

Poniższe przykłady ilustrują sposoby wykonania wynalazku i nie wyczerpują wszystkich możliwych wariantów.

Przykład I. Kwas azotowy o stężeniu 72% uprzednio dobrze odgazowany przez przedmuchiwanie powietrzem podgrzewa się do temperatury 50°C, zadaje karbamidem krystalicznym w ilości 2 kg na 100 kg roztworu i po wymieszaniu pozostawia na przeciąg jednej godziny utrzymując temperaturę na nie zmienionym poziomie. Następnie kwasem tym traktuje się fosforyt prażony o zawartości 34,5% P_2O_5 i 54% CaO w ilości 129,5 kg roztworu na 100 kg fosforytu. Uzyskaną pulę granulkuje się i chłodzi. Gotowe granulki pulkuje się drobno zmieloną mączką fosforytową w ilości 3% w stosunku do masy granulek. Użytkuje się produkt o zawartości 9% azotu i 15% P_2O_5 , z czego około 90% rozpuszczalne w wodzie. Produkt wykazuje dobrą stabilność w warunkach magazynowania i transportu i nie wydzielają tlenków azotu.

Przykład II. W 644 kg 50% kwasu azotowego dobrze odgazowanego i podgrzanego do 45°C rozpuszcza się 14 kg karbamidu, po czym roztwór pozostawia się w spokoju przez 2 godziny, a następnie miesza się z 365 kg kwasu fosforowego o stężeniu 55% H_3PO_4 , w którym uprzednio roz-

puszczono dalszych 14 kg karbamidu. Mieszaniną kwasów zadaje się 268 kg fosforytu o zawartości 35% P_2O_5 i 52% CaO . Pulpę poreakcyjną amonizuje się 87 kg amoniaku, po czym granuluje się i suszy, uzyskując stabilny produkt o zawartości 15% azotu i 23% P_2O_5 , z czego połowa rozpuszczalna w wodzie. W trakcie operacji roztwarzania praktycznie nie zachodzi wydzielanie się tlenków azotu.

Przykład III. 100 kg fosforytu o zawartości 30% P_2O_5 zadaje się 190 kg roztworu otrzymanego przez rozpuszczanie 5 kg karbamidu w 185 kg 50% kwasu azotowego, a następnie utrzymywano przez godzinę w temperaturze 50°C. Po zakończeniu procesu rozkładu, do otrzymanej pulpy dodaje się dalsze 17 kg karbamidu oraz odpowiednią ilość soli potasowej podyktowaną wymaganym składem produktu końcowego. Mieszaninę poddaje się operacji odwodnienia i granulowania w bębnie obrotowym przedmuchiwany ciepłym powietrzem. Uzyskuje się nawóz kompleksowy NPK o stosunku azotu do fosforu równym 1:1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozu sztucznego na drodze roztwarzania surowców fosforanowych kwasem azotowym lub mieszaniną kwasu azotowego z innymi kwasami mineralnymi zwłaszcza z kwasem siarkowym lub fosforowym z dodatkiem karbamidu jako składnika nawozu i stabilizatora **znamienny tym**, że karbamid wprowadza się

do kwasu azotowego ewentualnie z dodatkiem innych kwasów mineralnych przed roztwarzaniem i/lub w czasie roztwarzania surowca fosforanowego, albo w przypadku gdy po roztwarzaniu produkt wymaga odwodnienia karbamid wprowadza się przed procesem odwodnienia, przy czym na 3 mole kwasu azotowego stosuje się do jednego mola karbamidu.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że ilość karbamidu dodawanego do kwasu azotowego lub do mieszaniny kwasu azotowego z innymi kwasami mineralnymi zwłaszcza z kwasem siarkowym lub fosforowym dobiera się tak, aby w aktualnych warunkach stężenia i temperatury nie nastąpiło wytrącenie się soli karbamidu, zwłaszcza azotanu.

3. Sposób według zastrz. 1—2 **znamienny tym**, że z kwasu azotowego lub mieszaniny kwasu azotowego z innymi kwasami mineralnymi zwłaszcza z kwasem siarkowym lub fosforowym przed dodaniem karbamidu usuwa się wstępnie tlenki azotu przez przedmuchiwanie.

4. Sposób według zastrz. 1—3 **znamienny tym**, że karbamid dodaje się do kwasu azotowego lub do mieszaniny kwasu azotowego z innymi kwasami mineralnymi zwłaszcza z kwasem siarkowym lub fosforowym co najmniej na pół godziny przed ich wprowadzeniem do procesu roztwarzania surowców fosforanowych.

5. Sposób według zastrz. 1—4 **znamienny tym**, że po dodaniu karbamidu kwas azotowy lub mieszaninę kwasu azotowego z innymi kwasami mineralnymi zwłaszcza z kwasem siarkowym lub fosforowym utrzymuje się w temperaturze 40 — 90°C.