

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94560

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.06.74 (P. 171985)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C05g 1/00
C05g 21/00

Int. Cl.² C05G 1/00
C05G 21/00

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
PRL - Biuro Główny

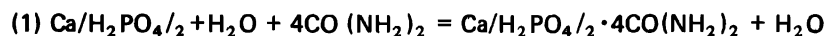
Twórcy wynalazku: Jerzy Wojcieszek, Edward Kotuła, Bronisław Szczot,
Zygmunt Mażelis, Roman Nowak

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

Sposób wytwarzania nawozów ogrodniczych typu NPKMg w postaci granulowanej i pylistej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wieloskładnikowych nawozów ogrodniczych typu NPKMg w postaci granulowanej lub pylistej z superfosfatu, związków magnezu, mocznika i soli potasowych.

Znany jest sposób wytwarzania nawozów ogrodniczych w formie pylistej, polegający na fizycznym zmieszaniu w różnych kombinacjach składników nawozowych nie reagujących ze sobą. Do mieszanek tych z reguły nie stosuje się obok siebie superfosfatu i mocznika ze względu na niekorzystne, wzajemne oddziaływanie fizykochemiczne tych nawozów, które powoduje, że wytwarza się ciastowata, lepka masa o dużej higroskopijności, według reakcji:



uniemożliwiająca praktycznie jakąkolwiek operację aplikacji rolniczej. Do mieszanek tych nie stosuje się również obok siebie superfosfatu i chlorkowych soli potasu, gdyż wskutek reakcji:



następuje obniżenie rozpuszczalności superfosfatu w wodzie oraz wydzielanie gazowego, korodującego i toksycznego chlorowodoru.

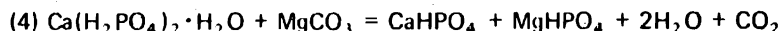
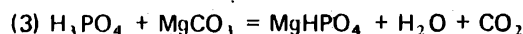
Znany jest również sposób wytwarzania nawozów polegający najpierw na łączeniu alkalicznej supertomasy-ny z superfosfatem, a następnie z mocznikiem. W tym przypadku następuje bardzo głębokie cofanie wodnorozpuszczalnego P_2O_5 aż do całkowitego zaniku rozpuszczalności w wodzie i otrzymywany w ten sposób nawóz traci bardzo na swej wartości.

Otrzymywane w znany sposób nawozy ogrodnicze wykazują w trakcie magazynowania duże skłonności do zbrzydlania się oraz rozwarstwiania na pojedyncze składniki przy mechanicznych wstrząsach, przesypaniu wysiewie itp.

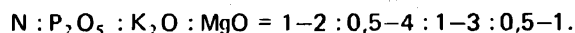
Nawozy ogrodnicze granulowane na drodze sprasowywania luźnych wieloskładnikowych mieszanin o różnych właściwościach poszczególnych komponentów, często komponentów agresywnych chemicznie – nie są znane. Znane jest natomiast stosowanie granulacji przez sprasowywanie niektórych, pojedynczych składników nawozowych na przykład chlorkowych soli potasowych. W tym przypadku drobnoziarnistą sól potasową sprasowuje się na gorąco w temperaturze do 180°C i przy wysokich ciśnieniach wynoszących ponad 5 t/cm² do aglomeratów odpornych na działanie mechaniczne, które następnie rozdrabnia się i wysegregowuje na sitach właściwą frakcję granul–łupków jako produkt końcowy.

Nawóz ogrodniczy typu NPKMg zarówno w postaci granulowanej, jak i pylistej wychodząc z superfosfatu, związków magnezu, mocznika i soli potasowych można jednak otrzymać, jeżeli zastosuje się sposób według wynalazku.

Według wynalazku najpierw działa się na superfosfat związkami magnezu, korzystnie magnezem w celu przeprowadzenia wolnego kwasu fosforowego, zawartego w superfosfacie w fosforan dwumagnezowy MgHPO_4 i pokrycia ziarn podstawowego związku tego nawozu – fosforanu jednowapniowego – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, warstewkę fosforanów dwumagnezowych i dwuwapniowych, $\text{MgHPO}_4 - \text{CaHPO}_4$. Zachodzą przy tym reakcje według uproszczonych równań:



Ta chemiczna blokada reaktywności superfosfatu związkami magnezu ma na celu uniknięcie niekorzystnych reakcji superfosfatu z mocznikiem i solą potasową, wykazanych równaniami (1 i 2). Tak wytworzoną mieszaninę PMg ujednoladnia się i pozostawia ewentualnie na kilka godzin dla pełnego przebiegu reakcji (3 i 4), a następnie wprowadza się do tej mieszaniny dalsze składniki nawozowe: mocznik i sól potasową w postaci chlorkowej lub siarczanowej w proporcjach ilościowych:



Całość homogenizuje się i ewentualnie następnie sprasowuje na walcach lub innych urządzeniach przy nacisku minimum 1,2 t/cm² w mechanicznie wytrzymałe aglomeraty NPKMg, które z kolei rozdrabnia się na przykład w młynie udarowym, odseparowuje drobnoziarniste frakcje jako podziarno, a frakcję właściwą poddaje się powierzchniowej obróbce. Obróbka ta polega na otaczaniu – ściieraniu ostrych krawędzi ziaren na przykład w wirującym bębnie, oddzieleniu wytworzonych pyłów na sicie oraz na traktowaniu usferycznionych w ten sposób granul o uziarnieniu na przykład 2–4 mm gazowym amoniakiem w ilości 2–5 kg/t surowego granulatu celem wytworzenia na ich powierzchniach warstewek fosforanu magnezowo-amonowego $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, które uszlachetniają granul NPKMg poprawiając jego własności fizyczne i mechaniczne.

W przypadku wytwarzania nawozów ogrodniczych granulowanych rozdrabnia się poszczególne składniki nawozowe przynajmniej do wielkości ziaren poniżej 1 mm, natomiast w przypadku wytwarzania nawozów ogrodniczych pylistych rozdrobnienie winno wynosić korzystnie poniżej 0,5 mm dla wszystkich składników nawozowych.

Według wynalazku korzystnym jest również prowadzenie wspólnej operacji rozdrobnienia mieszaniny superfosfatu i związku magnezu, gdyż taką mieszaninę można już bezpośrednio po zmieleniu łączyć z mocznikiem i solą potasową w określonych wyżej proporcjach ilościowych bez przetrzymywania w czasie tej mieszaniny dla przebiegu reakcji (3 i 4), z tym, że w przypadku wytwarzania nawozów ogrodniczych pylistych zabezpiecza się je, po homogenizacji, przed dostępem wilgoci przez przechowywanie w pojemnikach zamkniętych. Nadziarno po rozdrobieniu i podziarno uzyskiwane w procesie wytwarzania nawozów ogrodniczych zawraca się do procesu.

Nawozy NPKMg, wytworzone sposobem według wynalazku zawierają 45–50% składników odżywczych i należą do wysoko cenionych nawozów ogrodniczych.

Przykład 1. 473 kg superfosfatu potrójnego o uziarnieniu ϕ = poniżej 4 mm i zawartości 44–48% P_2O_5 oraz max. 4–6% H_2O adhezyjnej łączy się z 136 kg rozdrobnionego również do ϕ = poniżej 4 mm magnezytu MgCO_3 wykazującego ca 40% MgO i max. do 0,5% H_2O adhezyjnej a następnie poddaje mieszaninę PMg przemiałowi do ziaren ϕ = poniżej 1,0 mm w młynie, na przykład w dezytegratorze, gdzie wskutek intensywnych ruchów wirowych i wspólnego rozdrabniania czy rozcierania następuje jej dokładna homogenizacja oraz szybka neutralizacja – blokada superfosfatu.

Do masy opuszczającej młyn dodaje się 273 kg krystalicznego sypkiego chlorku potasu KCl-u, zawierającego ponad 60% K_2O i max. do 0,5% H_2O adhezyjnej oraz 118 kg mocznika (46% N, 0,3% H_2O adhezyjnej) przy rozdrabnianiu tych składników poniżej 1,0 mm, następnie całość ujednoladnia się w dobrym mieszalniku i poddaje sprasowaniu na walcach lub innym urządzeniu. Ciśnienie, które doprowadza do powstawania wytrzymałych mechanicznie aglomeratów, wynosi max. do 1,5–2,0 t/cm².

Otrzymane wypraski oddziela się od nie zaprasowanej masy, a następnie łamie bezpośrednio, lub w przypadku ich dużej plastyczności po samorzutnym stwardnieniu na hałdzie, w oddzielnym urządzeniu, np. w młynie udarowym, dezyntegratorze palcowym o zwolnionych obrotach itp., odbiera frakcję ziaren właściwych np. w przedziale $\phi = 2-4$ mm, a podziarno przekazuje ze świeżą nadawą do ponownego sprasowywania.

Surowy granulat $\phi = 2-4$ mm przenosi się do obrotowego bębna, obtacza ostre krawędzie, odsiewa wytworzony pylisty materiał, a pozostający produkt przetransportowuje ponownie do bębna, do którego również doprowadza się poprzez dyszę, umieszczoną w wirującej masie granul – łupków, gazowy amoniak w ilości do 3 kg na tonę granulatu. W wyniku takiego postępowania ziarna nawozu NPKMg zostają w znacznej mierze usferycznione oraz pokryte powierzchniowo warstewką fosforanu magnezowo-amonowego $MgNH_4PO_4 \cdot n H_2O$.

Uzyskany, granulowany produkt końcowy wykazuje przeciętnie: 5–6% N, 21–22% P_2O_5 , 16–17% K_2O oraz 5–6% MgO, co w uproszczonym stosunku ilościowym sprowadza się do liczb 1 : 4 : 3 : 1. Jest to nawóz ogrodniczy o łącznej sumie składników odżywczych do 49%, nadający się do zasilania warzyw poza uprawami z rodziny dyniowatych, chmielu i tytoniu.

Dla uzyskania nawozu odpowiadającego w pełni wymogom tych ostatnich roślin stosuje się w miejsce chlorkowego nawozu potasowego jego formę siarczanową – K_2SO_4 – o zawartości ca 50% K_2O i 0,5–1,0% H_2O adhezyjnej co przy analogicznym sposobie wytwarzania wpływa na zmianę ilości wprowadzanych komponentów: 448 kg superfosfatu potrójnego, 129 kg magnezytu, 112 kg mocznika oraz 311 kg siarczanu potasowego. Otrzymany w tym przypadku granulowany nawóz NPKMg o sumarycznej ilości składników odżywczych $N + P_2O_5 + K_2O + MgO$ równej około 46% zawiera średnio ponad: 5% N, 20% P_2O_5 , 15% K_2O i 5% MgO. Stosunek składników pozostaje bez zmian – 1 : 4 : 3 : 1.

Oba nawozy NPKMg – wersja chlorkowa i siarczanowa posiadają 70–80% ogólnej ilości P_2O_5 w postaci wodnorozpuszczalnej, a odczyn ich nasyconych roztworów wodnych jest bliski pH = 6–6,5.

Przykład II. Stosując surowce rozdrobnione wstępnie poniżej 1,0 mm o analogicznej jak w przykładzie I, zawartości składników podstawowych: 44–49% P_2O_5 w superfosfacie, 40% MgO w magnezycie, 50% K_2O w siarczanie potasu i 46% N w moczniku, łączy się najpierw 167 kg superfosfatu z 192 kg magnezytu, ujednoradnia dokładnie mieszaninę i pozostawia ją na ca 12 godzin najlepiej w zamkniętym zbiorniku. Po tym czasie dodaje się do zneutralizowanej i chemicznie zablokowanej mieszaniny PMg 307 kg siarczanu potasowego, 334 kg mocznika, ponownie homogenizuje całość i sprasowuje jednorodną mieszaninę NPKMg na walcach lub innych urządzeniach przy nacisku minimum $1,2 \text{ t/cm}^2$.

Dalsze operacje, analogiczne do podanych w przykładzie I, łącznie z obtaczaniem – usferycznianiem właściwej frakcji ziaren surowych i powierzchniowym traktowaniem gazowym amoniakiem, dostarczają produktu końcowego o stosunku składników podstawowych $N : P_2O_5 : K_2O : MgO = 1 : 0,5 : 1 : 0,5$ zawierającego: 15–16% N, 7–8% P_2O_5 , 15–16% K_2O oraz 7–8% MgO. Nawóz ten, niemal neutralny w roztworach wodnych i zachowujący również 70–80% ogólnego P_2O_5 w postaci wodnorozpuszczalnej, znajduje pełne zastosowanie do zasilania przede wszystkim krzewów owocowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozów ogrodniczych typu NPKMg w postaci granulowanej i pylistej z superfosfatu, związków magnezu, mocznika i soli potasowych w postaci chlorkowej lub siarczanowej, z n a m i e n n y t y m, że superfosfat najpierw traktuje się związkami magnezu, korzystnie magnezytem wprowadzonym w ilości zapewniającej przeprowadzenie wolnego kwasu fosforowego w fosforan dwumagnezowy i pokrycie ziaren fosforanu jednowapniowego warstewką fosforanów dwumagnezowych i dwuwapniowych, po czym łączy się z mocznikiem i solą potasową w proporcjach ilościowych $N : P_2O_5 : K_2O : MgO = 1-2 : 0,5-4 : 1-3 : 0,5-1$, następnie całość homogenizuje się i pakuje w hermetyczne pojemniki jako nawóz pylisty lub wytworzoną jednorodną mieszaninę NPKMg granuluje się.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że nawóz granuluje się przez sprasowywanie na walcach lub innych urządzeniach przy nacisku minimum $1,2 \text{ t/cm}^2$.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że na granule NPKMg działa się gazowym amoniakiem w ilości 2–5 kg/t surowego granulatu dla wytworzenia na ich powierzchniach warstewek fosforanu magnezowo-amonowego.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wszystkie składniki nawozowe przed zmieszaniem, rozdrabnia się do wielkości ziaren poniżej 1 mm, korzystnie poniżej 0,5 mm.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że superfosfat i związki magnezu dla skrócenia czasu przebiegu chemicznej blokady reaktywności superfosfatu rozdrabnia się wspólnie w jednej operacji.