

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69579

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.IX.1968 (P 129 205)

Pierwszeństwo: 25.IX.1967 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 31.XII.1973

Kl. 16e,1/00

MKP C05g 1/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Wolfgang Kölling, Ursula Lammn, Walter
Wolfrom

Właściciel patentu: VEB Chemiewerk Coswig, Coswig (Niemiecka
Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania fosforowo-potasowych nawozów mieszanych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fosforowo-potasowych nawozów mieszanych.

Fosforo-potasowe nawozy mieszane są to mieszaniny rozpuszczalnych w kwasie cytrynowym, cytrynianach lub wodzie nawozów fosforowych z solami potasowymi. Służą one przeważnie do nawożenia przedsięwzięcia gleb ciężkich jak również do nawożenia pogłównego upraw zielonych.

Fosforowo-potasowe nawozy mieszane są na ogół wytwarzane metodą mieszania odpowiednich nawozów jednoskładnikowych i dostarczane na rynek przeważnie w formie zgranulowanej. Wiadomo jest, że tego rodzaju nawozy mieszane wytwarza się z dojrzałego superfosfatu, dojrzewającego 3—7 tygodni i soli potasowych, w szczególności chlorku potasowego, przez zmieszanie obu nawozów i następne zgranulowanie na urządzeniach bębnowych lub talerzowych. Proces granulacji przebiega przy tym, przy wykorzystaniu naturalnej tiksotropii superfosfatu po dodaniu niewielkiej ilości wody.

Wiadomo następnie, że w celu zwiększenia zawartości składnika pokarmowego w otrzymanym nawozie mieszanym stosuje się jako składnik nawozów mieszanych zamiast superfosfatu superfosfat podwójny. Ujemną stroną stosowania superfosfatu podwójnego jest słaba zdolność granulacji, wywołana jego niedostateczną tiksotropią, wskutek czego zachodzi konieczność dodawania obok niezbędnej do granulowania ilości wody środków pomocniczych ułatwiających granulację w postaci

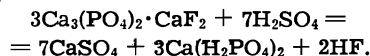
2

kwasu fosforowego, zwykłego superfosfatu lub mieszanin kwasu siarkowego z surowym fosforytem.

Fosforowo-potasowe nawozy mieszane można również wytwarzać znanym sposobem przez wspólne zakwaszanie mieszaniny fosforanu surowego i chlorku potasowego 60—70% kwasem siarkowym, przy czym niezbędny czas dojrzewania rzędu 3—7 tygodni ulega znacznemu skróceniu. Wydzielający się częściowo w czasie reakcji zakwaszania wolny kwas solny powoduje znaczne przyspieszenie procesu dojrzewania tak, że już po 24 godzinach otrzymuje się w pełni dojrzały produkt.

Ujemna strona tej odmiany sposobu polega na tym, że w wyniku silnie egzotermicznej reakcji roztworzenia przy zastosowaniu kwasu siarkowego podczas procesu mieszania i przebywania w dołach reakcyjnych temperatura wzrasta do ponad 100°C, co prowadzi do znacznych strat wskutek ulatniania się kwasu solnego z mieszaniny reakcyjnej.

W efekcie uzyskuje się niedostateczne roztworzenie, a część użytego fosforytu surowego pozostaje niewykorzystana, względnie zachodzi konieczność użycia znacznego nadmiaru kwasu siarkowego potrzebnego do utworzenia superfosfatu zgodnie z reakcją o wzorze:



W przeciwieństwie do tego w procesie zakwaszania mieszaniny surowego fosforytu i chlorku po-

tasowego 65—70% kwasem fosforowym nie uzyskuje się przy wytwarzaniu fosforowo-potasowych nawozów mieszanych w efekcie żadnego wyraźnego skrócenia czasu dojrzewania.

Ponadto, tego rodzaju mieszaniny superfosfatu podwójnego i chlorku potasowego w stanie dojrzałym okazują się trudne do granulowania i wymagają dodatku około 10% kwasu fosforowego lub 30% zwykłego superfosfatu jako środka pomocniczego ułatwiającego granulację.

Wskutek tego komplikuje się proces technologiczny granulowania, zaś w przypadku stosowania kwasu fosforowego jako środka pomocniczego do granulacji zachodzi niepożądany wzrost zawartości wolnego kwasu podczas gdy dodatek zwykłego superfosfatu lub mieszaniny kwasu siarkowego i surowego fosforytu powoduje niepożądane obniżenie zawartości składników pokarmowych.

Celem niniejszego wynalazku jest przez dodatek chlorku potasowego, służącego jednocześnie jako składnik potasowy, takie przyspieszenie szybkości reakcji roztwarzania, w procesie otrzymywania stężonych nawozów mieszanych fosforowo-potasowych na bazie superfosfatu, by podczas reakcji roztwarzania surowego fosforytu nie zachodziło ułatwienie się kwasu solnego i by uzyskiwało się produkt, który dojrzewa całkowicie w krótkim czasie i może być granulowany z wodą bez dodatku pomocniczych środków granulujących.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w reakcji roztwarzania mieszaniny surowego fosforytu i chlorku potasowego 60—70% kwasem siarkowym można zapobiec charakterystycznemu ułatnianiu się kwasu solnego z zakwaszanej mieszaniny zastępując 20—60%, najkorzystniej 40%, ilości kwasu siarkowego koniecznej do całkowitego roztworzenia fosforytu surowego kwasem fosforowym. Tworzący się w zacierze podczas reakcji roztwarzania wolny kwas solny powoduje znaczną intensyfikację roztwarzania tak, że zakwaszona mieszanina już po 24 godzinach jest całkowicie dojrzała, jeśli tylko zawartość dodanego chlorku potasowego w produkcie końcowym odpowiada stosunkowi wagowemu $P_2O_5 : K_2O$ od 1 : 0,2 do 1 : 2, najkorzystniej 1 : 1.

W tablicy zestawiono wyniki serii doświadczeń, które pokazują zależność pomiędzy osiągalnym stopniem przereagowania P_2O_5 po 24 godzinach a dodatkami chlorku potasowego przy różnym stopniu zastępowania kwasem fosforowym części kwasu siarkowego potrzebnego do roztworzenia.

Wszystkie podane w tejże tablicy wyniki uzyskano stosując 65 części wagowych H_2SO_4 na 100 części wagowych surowego fosforytu, względnie równoważną dla tego stosunku zakwaszania ilość mieszaniny H_2SO_4 i H_3PO_4 .

Zastosowany w powyższych doświadczeniach jak i w poniżej przytoczonych przykładach surowy fosforyt był to fosforyt marokański o zawartości P_2O_5 — 32,6% i następującej analizie sitowej:

0,16 mm = 20%
0,10 — 0,16 mm = 23%
0,071 — 0,10 mm = 12%
0,056 — 0,071 mm = 7%
0,056 mm = 38%

Tablica
Stosunek składników w gotowym produkcie

Ilość kwasu siarkowego zastąpionego przez kwas fosforowy w %	$P_2O_5 : K_2O = 1 : 2$						$P_2O_5 : K_2O = 1 : 1$						% P_2O_5					
	$P_2O_5 : K_2O = 1 : 0,2$			$P_2O_5 : K_2O = 1 : 1$			$P_2O_5 : K_2O = 1 : 1$			$P_2O_5 : K_2O = 1 : 1$			$P_2O_5 : K_2O = 1 : 1$			$P_2O_5 : K_2O = 1 : 1$		
	ogólny	rozpuszczonego w cytrynianie	wolny	stopień przereagowania	ogólny	rozpuszczonego w cytrynianie	wolny	stopień przereagowania	ogólny	rozpuszczonego w cytrynianie	wolny	stopień przereagowania	ogólny	rozpuszczonego w cytrynianie	wolny	stopień przereagowania	ogólny	rozpuszczonego w cytrynianie
0	18,0	16,55	6,1	92,0	14,5	12,9	5,4	88,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	25,0	23,8	7,2	92,0	19,0	18,2	5,2	93,0	14,5	13,85	4,0	93,0	14,5	13,85	4,0	93,0	14,5	13,85
40	32,0	31,0	6,4	93,0	22,65	22,4	3,4	97,4	16,0	15,7	2,7	96,0	16,0	15,7	2,7	96,0	16,0	15,7
60	36,0	34,5	7,2	88,0	25,0	24,4	3,9	93,0	17,5	17,0	2,9	92,0	17,5	17,0	2,9	92,0	17,5	17,0
100	43,0	40,5	9,3	76,3	28,0	26,6	5,5	79,6	19,0	17,95	3,9	77,9	19,0	17,95	3,9	77,9	19,0	17,95

Jak widać z tablicy, uzyskany sposobem według wynalazku po 24 godzinach stopień przereagowania P_2O_5 przez zakwaszenie mieszaniny surowego fosforytu i chlorku potasowego mieszaniną kwasu siarkowego i fosforowego jest o wiele wyższy niż przy zastosowaniu samego kwasu siarkowego lub fosforowego.

Szczególnie wpadający w oczy jest uzyskany według wynalazku efekt przy stosunku $P_2O_5 : K_2O = 1 : 1$ w zakwaszonej mieszaninie i przy zastąpieniu 40% stosowanego kwasu siarkowego kwasem fosforowym.

Przez zastosowanie sposobu według wynalazku osiąga się znaczną poprawę procesu wytwarzania mieszanych nawozów fosforowo-potasowych. W efekcie niezbędnego do osiągnięcia 93—97% stopnia przereagowania okres dojrzewania ulega redukcji do 24 godzin.

Dalszą zaletą sposobu wytwarzania według wynalazku jest to, że można sposobem tym wytwarzać skoncentrowane fosforowo-potasowe nawozy mieszane o łącznej zawartości składników pokarmowych ponad 40% dające się granulować bez dodatku środków pomocniczych na urządzeniach tałeryzowych lub bębnowych z dodatkiem 5—6% wody.

Szczególną zaletą niniejszego sposobu wytwarzania stanowi możliwość przedstawienia produkcji superfosfatu na produkcję skoncentrowanych nawozów fosforowo-potasowych na tych samych urządzeniach do roztwarzania, służących do produkcji superfosfatu, składających się z mieszalnika, dołu reakcyjnego i magazynu dojrzewalni, bez potrzeby budowy dodatkowych pomieszczeń magazynowych dla chlorku potasowego, gdyż do tego celu można wykorzystać istniejące, a dla sposobu według wynalazku praktycznie nie zbyt potrzebne, magazyny dojrzewalni.

Istotę wynalazku wyjaśniają poniższe przykłady:

Przykład I. 100 kg surowego fosforytu marokańskiego zawierającego 32,6% P_2O_5 i 120 kg chlorku potasowego zawierającego 60% K_2O zarabia się w mieszalniku roztworem 61,4 kg 63,6% kwasu siarkowego i 70,9 kg 73,4% kwasu fosforowego, co odpowiada 40% kwasu siarkowego zastąpionego przez kwas fosforowy. Temperatura zakwaszonej mieszaniny wynosi 30—60°C, najkorzystniej 50°C. Wypływająca z mieszalnika masa o temperaturze około 70°C zastyga w ciągu 5—10 minut na twardy placek, który można granulować już po kilku godzinach, najkorzystniej po 1 dniu.

Granulat mieszanego nawozu fosforowo-potasowego, po wysuszeniu w temperaturze nie wyższej niż 105°C posiada skład następujący: 22,65% P_2O_5 ogólnego; 22,4% P_2O_5 rozpuszczalnego w cytrynianie; 22,1% P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie; 3,45% P_2O_5 wolnego; 3,5% H_2O ; 22,5% K_2O ; stopień przereagowania surowego fosforytu wynosi 97,4%. Ten sam wysoki stopień przereagowania surowego fosforytu osiąga się w tym samym czasie również w przypadku sproszkowanego, nie suszonego, fosforowo-potasowego nawozu mieszanego.

Przykład II. Miesza się 100 kg surowego fosforytu marokańskiego i 24 kg chlorku potasowego z roztworem kwasów 61,4 kg 63,6% kwasu siarkowego i 70,9 kg 73,4% kwasu fosforowego zawierającego 55,4% P_2O_5 .

Papkowata mieszanina o temperaturze około 70°C zastyga po 5—10 minutach na twardy placek i wykazuje po 1-dniowym składowaniu i następnej granulacji i wysuszeniu następujący skład: 32,0% P_2O_5 ogólnego; 31,0% P_2O_5 rozpuszczalnego w cytrynianie; 6,4% P_2O_5 wolnego; 6,4% K_2O ; stopień przereagowania surowego fosforytu = 93,0%.

Przykład III. Miesza się 100 kg surowego fosforytu marokańskiego i 24 kg chlorku potasowego z roztworem kwasów 80,9 kg 48,3% kwasu siarkowego i 70,9 kg 73,4% kwasu fosforowego zawierającego 55,4% P_2O_5 o temperaturze 30—60°C.

Papkowata mieszanina o temperaturze około 50°C zastyga po 5—10 minutach na twardy placek i wykazuje po 1-dniowym składowaniu i następnej granulacji i wysuszeniu następujący skład: 16,0% P_2O_5 ogólnego; 15,7% P_2O_5 rozpuszczalnego w cytrynianie; 2,7% P_2O_5 wolnego; 32,0% K_2O .

Stopień przereagowania surowego fosforytu = 96%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania fosforowo-potasowych nawozów mieszanych przez roztwarzanie mieszaniny surowego fosforytu i chlorku potasowego kwasem mineralnym, **znamienny tym**, że roztwarzanie prowadzi się mieszaniną kwasu siarkowego i fosforowego, przy czym kwas fosforowy stanowi najkorzystniej 40% ilości kwasu siarkowego potrzebnego do roztworzenia, a chlorek potasu stosuje się w takiej ilości, aby stosunek wagowy $P_2O_5 : K_2O$ w zakwaszonej mieszaninie wynosił 1 : 0,2 do 1 : 2, a najkorzystniej 1 : 1.