



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 806

(21) PV 3993-86.I
(22) Přihlášeno 30 05 86

(40) Zveřejněno 14 03 89
(45) Vydáno 27.7.1990

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 05 B 11/06,
C 05 B 11/08

(75)
Autor vynálezu

VÍDENSKÝ JAN ing. CSc.,
GLASER VLADIMÍR doc. ing. CSc.,
VOSOLSOBĚ JAN prof. ing. CSc., PRAHA,
VYBÍRAL ZDENĚK ing., LOVOSICE,
VOKŘÁL VÁCLAV ing., LIBOCHOVICE,
HAVRÁNEK JOSEF ing., LOVOSICE

(54)

Způsob výroby směsi obsahující převážně kyselinu
trihydrogenfosforečnou nebo NP nebo NPK hnojiva

(57) Podstata způsobu spočívá v tom, že rozklad fosforečné suroviny se provádí kyselinou dusičnou a kyselinou sírovou nebo/a se kyseliny sírové využije k částečné úpravě poměru vápníku ku oxidu fosforečnému, přičemž vzniklý síran vápenatý se spolu s obtížně rozložitelnými složkami z fosforečné suroviny, před úpravou poměru mezi vápníkem a oxidem fosforečným přímým vymražováním, ze vzniklé suspenze oddělí. Tato fáze se v případě výroby NP nebo NPK hnojiva může přidávat zpět do vyráběného hnojiva v některé z dalších operací, po úpravě poměru vápníku ku oxidu fosforečnému, vedoucí ke vzniku konečného produktu. Účinkem navrženého způsobu výroby je omezení tvorby tzv. klků a s tím spojených technologických potíží při smísení organické a anorganické fáze při přímém vymražování rozložené břečky.

265 806

Vynález se týká způsobu výroby směsi obsahující převážně kyselinu trihydrogenfosforečnou nebo/a NP nebo/a NPK hnojiva.

Při výrobě hnojiv typu NP nebo NPK vycházející z přírodních fosfátů, využívající k úpravě poměru mezi vápníkem a oxidem fosforečným přímý vymražovací způsob, kterým se ze systému odstraní $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, se rozklad fosfátové suroviny provádí kyselinou dusičnou. Princip přímého vymražování spočívá v tom, že k podchlazení rozložené břečky dochází při jejím přímém styku s ochlazenou a s břečkou nemísitelnou kapalinou, například s benzínem. Blíže o této technologii pojednávají knihy I. Harmaniak: Priemyselné hnojivá, Alfa 1975 a V. Lakota: Výroba kombinovaných hnojiv, SNTL 1964. Za podmínek provozního režimu dochází při vymražování k tvorbě tzv. klků, které ucpávají vymražovací zařízení tím, že brání oddělování jednotlivých fází. Jednou z příčin těchto potíží jsou obtížně rozložitelné příměsi obsažené ve fosfátové surovině. Jejich odstranění z rozložené břečky je proces velmi náročný, neboť se jedná o částice velmi malých rozměrů, z nichž část má koloidní charakter.

Jak je zřejmo, spočívá nedostatek dosud používaných způsobů využívajících přímého vymražování především v tom, že nedochází před úpravou poměru mezi vápníkem a oxidem fosforečným k účinnému přečištění rozložené břečky od obtížně rozložitelných příměsí obsažených ve fosfátové surovině.

Tuto nevýhodu řeší způsob výroby směsi obsahující převážně kyselinu trihydrogenfosforečnou nebo/a NP nebo/a NPK hnojiva, vycházející z přírodních fosfátů a kyseliny dusičné,

a zahrnující úpravu poměru mezi vápníkem a oxidem fosforečným přímým vymražováním, u NP hnojiv dále amoniakalizaci vymražené břečky, u NPK hnojiv vedle amoniakalizace i kalizaci vymražené břečky, jehož podstata spočívá v tom, že rozklad fosforečné suroviny se provádí kyselinou dusičnou a kyselinou sírovou nebo/a částečná úprava poměru vápníku ku oxidu fosforečnému se provádí pomocí kyseliny sírové nebo suroviny tuto kyselinu obsahující, přičemž vzniklý síran vápenatý spolu s obtížně rozložitelnými složkami z fosfátové suroviny se ze vzniklé suspenze oddělí před úpravou poměru mezi vápníkem a oxidem fosforečným přímým vymražováním.

Základní účinek způsobu výroby podle vynálezu spočívá v tom, že dochází k omezení tvorby tzv. kfků při smísení organické a anorganické fáze. Tím se způsob výroby podle vynálezu stává oproti dosud známým způsobům výhodnějším.

Při navrženém způsobu výroby se postupuje například tak, že do prvního reaktoru rozkladného zařízení, sestávajícího ze čtyř za sebou řazených reaktorů, se dávkuje veškeré množství kyseliny dusičné a fosfátové suroviny. Kyselina sírová se dávkuje do třetího reaktoru. Vzniklý síran vápenatý se spolu s obtížně rozložitelnými složkami z fosfátové suroviny oddělí ze vzniklé suspenze filtrací a při výrobě tuhých NP nebo NPK hnojiv je možno ho přidávat zpět do hnojiva v některé z dalších operací následujících po úpravě poměru vápníku ku oxidu fosforečnému.

Výše uvedený způsob výroby je dále blíže popsán na konkrétních příkladech provedení.

Příklad 1

Ve vsádkovém míchaném reaktoru byl rozkládán při teplotě cca 60°C apatit Kola kyselinou dusičnou o koncentraci 54 % hmot. v množství odpovídajícím 10%-nímu přebytku oproti spotřební normě. Po 60ti minutách rozkladu byla přidána kyselina sírová o koncentraci 70 % hmot. v množství odpovídajícím 10 % přítomného vápníku v apatitu Kola. Rozklad

byl ukončen po 120 minutách. Síran vápenatý spolu s obtížně rozložitelnými složkami z apatitu Kola byl oddělen filtrací. Zbylý čirý filtrát po ochlazení byl smíchána dále třepán s ochlazeným benzínem. Teplota vymražování byla udržována na cca -10°C . Po ukončení třepání došlo k samovolnému rychlému oddělení benzínu od zbylé suspenze, obsahující převážně kyselinu trihydrogenfosforečnou a krystalky tetrahydrátu dusičnanu vápenatého. Ty byly dále odděleny filtrací. Produktem byl roztok, obsahující převážně kyselinu trihydrogenfosforečnou, nevymražený dusičnan vápenatý a zbylou kyselinu dusičnou.

Při vymražování rozkladem vzniklé břečky bez přídavku kyseliny sírové a oddělení pevné fáze vznikají tzv. klky v množství cca 0,5 % obj. Vzhledem k tomu, že průmyslový proces je kontinuální, dochází k postupnému zvětšování objemu těchto klků, a tím i ke vzniku technologických potíží ve vymražovacím zařízení.

Příklad 2

Proces byl veden jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo apatitu Kola byl použit fosforit Senegal.

Při vymražování rozkladem vzniklé břečky bez přídavku kyseliny sírové a oddělení pevné fáze vznikají tzv. klky v množství cca 15 % obj. Vzhledem k tomu, že průmyslový proces je kontinuální, dochází k rychlému zvětšování objemu těchto klků, a tím i k postupnému ucpání vymražovacího zařízení.

Příklad 3

Proces byl veden jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo apatitu Kola byl použit fosforit Togo.

Při vymražování rozkladem vzniklé břečky bez přídavku kyseliny sírové a oddělení pevné fáze vznikly tzv. klky v množství cca 11 % obj.

Příklad 4

265 806

Proces byl veden jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že odfiltrovaný síran vápenatý spolu s obtížně rozložitelnými složkami z apatitu Kola byl přidán do přečištěné vymražené a amoniakem na pH = 4,6 zneutralizované břečky. Produktem bylo po vysušení NP hnojivo obsahující převážně hydrogenfosforečnan vápenatý, dihydrogenfosforečnan amonný a dusičnan amonný. Téměř veškerý obsah P_2O_5 byl rozpustný v kyselině citrónové. Fyzikální vlastnosti získaného NP hnojiva byly přibližně srovnatelné s odpovídajícími typy průmyslově vyráběných hnojiv.

Příklad 5

Proces byl veden jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že odfiltrovaný síran vápenatý spolu s obtížně rozložitelnými složkami z apatitu Kola byl přidán do přečištěné vymražené a amoniakem na pH = 4,6 zneutralizované břečky spolu s chloridem draselným. Produktem bylo po vysušení NPK hnojivo. Fyzikální a chemické vlastnosti získaného hnojiva byly srovnatelné s odpovídajícími typy průmyslově vyráběných hnojiv.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby směsi, obsahující převážně kyselinu trihydrogenfosforečnou nebo/a NP nebo/a NPK hnojiva, vycházející z přírodních fosfátů a kyseliny dusičné, a zahrnující úpravu poměru mezi vápníkem a oxidem fosforečným přímým vymražováním, u NP hnojiv dále amoniakalizaci vymražené břečky, u NPK hnojiv vedle amoniakalizace i kalizaci vymražené břečky, vyznačující se tím, že rozklad fosforečné suroviny se provádí kyselinou dusičnou a kyselinou sírovou nebo/a částečná úprava poměru vápníku ku oxidu fosforečnému se provádí pomocí kyseliny sírové nebo suroviny tuto kyselinu obsahující, přičemž vzniklý síran vápenatý spolu s obtížně rozložitelnými složkami z fosfátové suroviny se ze vzniklé suspenze oddělí před úpravou poměru mezi vápníkem a oxidem fosforečným přímým vymražováním.