



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

197290
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 05 B 17/00

(22) Přihlášeno 06 04 77
(21) (PV 2279-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 08 04 76
(P-188587) Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 15 02 83

(72)
Autor vynálezu

URBANEK ANDRZEJ, JÓZEFÓW,
RUDNICKI REMIGIUCZ, VARŠAVA,
URBANEK BARBARA, JÓZEFÓW a
MAJEWSKI BOGUSŁAW, VARŠAVA (PLR)

(73)
Majitel patentu

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, VARŠAVA (PLR)

(54) Způsob výroby fosforečných hnojiv

1

Vynález se týká nového způsobu výroby fosforečných hnojiv z přírodních apatitových kalciumfosfátových minerálů. Sloučeniny fosforu, které jsou v nich obsaženy, mají strukturu apatitu typu $A_5(PO_4)_3Z$, přičemž jsou ve vodě nerozpustné a ve skutečnosti jsou vůbec nedostupné pro rostliny.

Při výrobě fosforečných hnojiv se sloučeniny, které jsou nerozpustné ve vodě a nedostupné pro rostliny, převádějí na sloučeniny dostupné pro rostliny a rozpustné ve vodě nebo slabých kyselinách.

Jeden z dosud používaných způsobů výroby fosforečných hnojiv se skládá z aglomerace fosforečných hornin nebo apatitů se sodou, uhličitánem vápenatým a kyslíčnickem křemičitým v rotačních pecích při teplotě od 1100 do 1200 °C.

Vyrobený slínek se pak rozemílá v kulových mlýnech. Získané termofosforečnany, známé pod svými obchodními názvy jako Thomasova struska nebo superstruska, v první řadě obsahují ve vodě nerozpustný silikofosforečnan vápenatý, který se jen při vylučování organických kyselin kořeny rostlin převádí do formy dostupné pro rostliny.

Tudíž Thomasovy strusky a superstrusky jsou hnojiva, která se mají rozhazovat na podzim.

Dalším obecně používaným postupem výro-

2

by jednoduchých superfosfátů je postup, který spočívá ve zpracování ve vodě nerozpustného fosforečnanu trojvápenatého, který je obsažen v přírodních minerálech, 62 až 70% vodným roztokem kyseliny sírové.

Pro účely tohoto postupu se musí kyselina sírová nejdříve vyrobit (obvykle kontaktním postupem), uskladnit a ředit na vhodnou koncentraci. Před vlastním výrobním postupem se fosfátové suroviny pečlivě roze-mélou v kulovém mlýně, jak se smísí s kyselinou sírovou v míchacím zařízení a zavádou do výrobní komory, kde se v přítomnosti kyseliny sírové nerozpustný fosforečnan trojvápenatý převede na sloučeninu rozpustnou ve vodě, přičemž se získá sádra jako vedlejší produkt.

Ztuhlý a vysušený produkt se rozdrtí a popř. granuluje, přičemž získané hotové hnojivo se má používat časně na jaře pro rychle rostoucí rostliny.

Podle tohoto způsobu se následkem reakce kyseliny sírové s fosforečnou surovinou asi 5 % fosforu obsaženého v surové hornině převede na nerozpustné ve vodě, ale rozpustné ve slabých kyselinách bi-, tri-, tetra- a více alifatické fosforečnany a cyklické metafosforečnany, zatímco přes 90 % fosforu obsaženého v surovině je snadno ve vodě rozpustný fosforečnan jednovápenatý.

Protože ve vodě nerozpustné složky hnojiva superfosfátu jsou pomalu rozpustné v kyselinách, tvoří nejhodnotnější složku hnojiva, neboť poskytují trvalou dodávku fosforu pro půdní povrchovou vrstvu. Jejich dostupnost je až 90%, zatímco — podle 1968 Procedures, vydaných M. Niklewskim a E. Wenglikowskim z Vysoké školy hospodářských věd ve Wroclawi — využití ve vodě rozpustných sloučenin fosforu rostlinami nepřevyšuje asi 15 až 26 %. Tedy přes 75 % fosforu obsaženého v jednoduchém superfosfátu, získaného mokřým procesem, zůstává nevyužito vzhledem k rozpustnosti ve vodě a buď se vymývá pryč z pole dešťovou vodou atd., nebo podléhá retrogradačnímu procesu.

Tytéž vysoce nevýhodné vlastnosti má také tzv. trojitý superfosfát, více koncentrovaný než jednoduchý superfosfát a vyráběný reakcí roztoku vodné kyseliny fosforečné s fosforečnými surovinami.

Bylo zjištěno, že se fosforečná hnojiva mohou vyrábět z minerálních surovin zjednodušeným způsobem, který nevyžaduje ani vysoké teploty jako při tepelném postupu, ani vodný roztok kyseliny sírové nebo fosforečné, jak je to nezbytné pro mokřý postup superfosfátu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby fosforečných hnojiv z minerálních surovin, jehož podstata spočívá v tom, že minerální suroviny se rozemelou a vysuší, pak se podrobí reakci se směsí plynů obsahujících oxid sírový při teplotě v rozmezí 180—350 °C a po ukončení reakce a izolaci reakčních plynů se tuhý produkt ochladí.

Pro výrobu fosforečných hnojiv podle tohoto vynálezu se mohou použít fosforečné suroviny jakéhokoli složení, různé původní vlhkosti a různého zrnění. Může se použít plynný oxid sírový, získaný z jakéhokoli zdroje a smíchaný se vzduchem, oxidem siřičitým, dusíkem, kyslíkem nebo jinými inertními plyny. Koncentrace oxidu sírového ve směsi plynů může být v rozmezí 4 až 12 objemových %. Teplota plynné směsi může být v rozmezí 100 až 350 °C.

Podle tohoto vynálezu se výchozí minerály melou a suší a pak se podrobí působení plynné směsi, obsahující SO₃, při teplotě v rozmezí 180 až 350 °C. Když se dostane plyn obsahující kyslíčník sírový do styku se zrny suroviny, která obsahují fosfor, proběhne reakce, jejímž výsledkem jsou ve vodě nerozpustné bi-, tri- a tetrafosforečnany vápníku, stejně jako výše kondenzované lineární fosforečnany nebo metafosforečnany.

Po oddělení plynů je reakční produkt ve

formě sypkého, nehygroskopického a nehrudkujícího prášku připraven pro použití jako fosforečné hnojivo.

Přes 90 % fosforu obsaženého v takto získaném hnojivu je dostupné pro rostliny vlivem nerozpustnosti sloučenin fosforu ve vodě, ale jejich rozpustnosti ve slabých kyselinách. Využití fosforu (jako dostupného pro rostliny) obsaženého ve fosforečných hnojivech vyrobených podle tohoto vynálezu je více než třikrát vyšší než využití, které bylo zjištěno u jednoduchých a trojitých superfosfátů.

Provedení vynálezu je blíže vysvětleno v následujícím příkladu provedení.

Příklad

Do kulového mlýna se zavede 1 tuna surové fosforečnanové horniny a mele se na zrnění po 0,2 mm. Pak se surovina usuší při teplotě 350 až 450 °C v bubnové peci, otápné mazutovými spaliny, přičemž teplota výstupního plynu je 120 až 150 °C.

Vysušený materiál o hmotnosti 865 kg, jehož obsah vlhkosti byl snížen pod 1 %, se přímo z pece vede do fluidačního reaktoru, kde se dostává do styku s oxidem sírovým, který se zavádí ve formě směsi s kyslíkem a dusíkem v poměru objemovém 10:18:72, přičemž celkové množství zavedené plynné směsi je 1150 Nm³.

Plyn, který se zavádí do reaktoru, má teplotu v rozmezí od 300 do 350 °C a průměrná doba trvání reakce je 20 až 30 sekund.

Pak se materiál ochladí uvnitř chladicího válce a převede se do zásobníku, z kterého se vypouští do pytlů.

Celkem se získá 1248 kg fosforečného hnojiva ve formě suchého, nehrudkujícího a nehygroskopického prášku, následujícího hmotnostního složení:

— fosfor (převedeno na P₂O₅) — 23,5 %, což zahrnuje 2 % ve vodě rozpustného fosforu, 19,4 % fosforu rozpustného ve 2% kyselině citrónové;

—CaO	—	37,2 %
—SO ₃	—	34,1 %
—SiO ₂	—	0,61 %
—Al ₂ O ₃	—	0,31 %
—Fe ₂ O ₃	—	0,02 %
—MgO	—	0,12 %
—K ₂ O + Na ₂ O	—	0,96 %
—F	—	1,6 %
—U	—	0,003 %
—H ₂ O	—	0,4 %

volné kyseliny — žádné.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby fosforečných hnojiv z minerálních surovin, vyznačený tím, že minerální suroviny se rozemelou a vysuší, pak se podrobí reakci se směsí plynů obsahujících oxid siřový při teplotě v rozmezí 180 až 350 °C a po ukončení reakce a izolaci reakčních plynů se tuhý produkt ochladí.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije směs plynů obsahující 4 až

12 objemových % oxidu siřového.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije plyný oxid siřový smíšený s oxidem siřičitým, dusíkem a vzácnými plyny.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použijí reakční plyny obsahující oxid siřový při teplotě 100 až 350 °C.