

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 532

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 16a, 5/00

Zgłoszono: 23.X.1967 (P 123 193)

Pierwszeństwo: 09.XI.1966 dla zastrz. 1—4
i 6—8
12.IV.1967 dla zastrz. 5
Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C05b 5/00

Opublikowano: 30.XI.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Ulrich Henschild, Joachim Mossone, Hans Werner Schmidt
Właściciel patentu: Kali-Chemie Aktiengesellschaft, Hannover (Niemiecka Republika
Federalna)

Sposób wytwarzania fosforanów prażonych do celów nawozowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fosforanów prażonych do celów nawozowych.

Nawozowe fosforany uzyskuje się, jak już przykładowo opisano w niemieckim opisie patentowym nr 481177, przez prażenie przy temperaturze 1100°–1300° C mieszanin, składających się z naturalnych fosforanów wapniowych i z węglanu alkalicznego, zwłaszcza z węglanu sodu. Przy roztworzeniu surowych fosforatów ubogich w kwas krzemowy, dodaje się przy tym kwas krzemowy w postaci piasku w ilości, potrzebnej do związania nadmiaru CaO. W mieszaninie przeznaczony do prażenia stosunki ilościowe surowców wyjściowych dobiera się tak, aby na 1 mol P_2O_5 , przypadał co najmniej 1 mol tlenku alkalicznego. Dodatek kwasu krzemowego jest ponadto tak obliczony, aby mógł się wytworzyć ortokrzemian wapniowy w wyniku związania przez kwas krzemowy 1 mola CaO z fosforanu trójwapniowego, zawartego w surowcu wyjściowym oraz wapnia, nie związanego z kwasem fosforowym.

Jeśli otrzymany po kalcynowaniu prażony fosforan ma wykazywać rozpuszczalność P_2O_5 w cytrynianowym roztworze Petermanna, wynoszącą ponad 90%, to w tym przypadku ogólnie stosunek alkaliów do fosforanu w mieszaninie musi wynosić około 1,2 do 2 : 1. Fosforany prażone do stosowania jako nawóz mogą być jeszcze otrzymane przy stosunku molowym $Me_2O : P_2O_5$, wynoszącym do 0,6 : 1.

Zawartość P_2O_5 , rozpuszczającego się w cytrynianowym roztworze Petermanna, jest w tym przypadku wprowadznie mniejsza, jednak otrzymane produkty wykazują jeszcze dość wysoką rozpuszczalność P_2O_5 w cytrynianowym roztworze Petermanna.

2

Proponowano już także stosowanie odpowiednich wodorotlenków alkalicznych zamiast węglanów alkalicznych. Propozycja ta nie znalazła jednak zastosowania w praktyce ze względów ekonomicznych i technologicznych. Przy wprowadzaniu bowiem mieszaniny surowego fosforytu, stałego wodorotlenku alkalicznego i piasku do gorącego pieca obrotowego, wsad spieka się w postaci grudek, w związku z czym utrudnione jest równomierne roztwarzanie surowego fosforytu. Wodorotlenek alkaliczny atakuje ponadto obmurze pieca obrotowego, wywołując jego korozję.

W związku z dużą lotnością wodorotlenków alkalicznych, zwłaszcza wodorotlenku potasowego, występują także znaczne straty tych związków. Z tego powodu związki te, łatwo wytwarzalne, nie znalazły dotąd zastosowania do celów roztwarzania.

W przypadku wprowadzenia do naturalnego fosforytu wapniowego, przykładowo fluoroapatytu, wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego, na przykład 50%-owego wagi, w ilości, wystarczającej tylko do roztwarzania, otrzymuje się względnie rozrzedzoną mieszaninę. Po wprowadzeniu tego rodzaju mieszaniny do pieca reakcyjnego, którym przykładowo może być bezpośrednio ogrzewany piec obrotowy, wytwarza się w jego górnej części podczas odparowywania wody i w czasie przemiany wodorotlenków alkalicznych w odpowiednie węglany, w wyniku działania gorących, zawierających dwutlenek węgla, piecowych gazów odlotowych, faza, w której produkt reakcji ma skłonność do spiekania się i przypiekania do ścian.

Mieszanina ta zachowuje się zatem tak, jak już wyżej

wspomniana mieszanina z surowego fosforytu i stałego wodorotlenku alkalicznego.

Sposób wytwarzania nawozowych fosforanów prażonych według wynalazku polega na tym, że wytwarza się granulaty z surowego fosforytu, z 40–75%-owego wagowo wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego i z potrzebnej ilości kwasu krzemowego, oraz z 15–70% wagowych materiału zwrotnego, otrzymywanego we wcześniejszym procesie wytwarzania prażonego fosforytu, w odniesieniu do całości mieszaniny surowca, po czym tak otrzymany granulaty poddaje się prażeniu w piecu obrotowym do maksymalnej temperatury 950–1300°C. Mogą być stosowane zarówno roztwory wodorotlenku sodu, jak również wodorotlenku potasu, jak też ich mieszaniny. W całej mieszaninie surowców należy przy tym utrzymać stosunek molowy P_2O_5 do Me_2O między 1:0,6 i 1:1,5, korzystnie między 1:1 i 1:1,4. Kwas krzemowy wprowadza się w takiej ilości, aby stosunek molowy P_2O_5 do SiO_2 wynosił między 1:0,1 i 1:0,9, korzystnie między 1:0,6 i 1:0,8.

Jako materiał zwrotny stosuje się prażony fosforan w postaci granulowanej lub fosforan zmielony, uzyskany we wcześniejszym procesie wytwarzania. Ilość dodawanego materiału zwrotnego jest uzależniona prócz stężenia użytego roztworu wodorotlenku alkalicznego również od stopnia rozdrobnienia surowego fosforytu i materiału zwrotnego, a także od sposobu wytwarzania granulatu. Wsad z materiału zwrotnego może być uzyskany z produktu gotowego, to jest z fosforanu prażonego, uzyskanego we wcześniejszym procesie przez odsianie z produktu frakcji drobnoziarnistej i gruboziarnistej. W celu otrzymania określonego układu uziarnienia konieczne jest rozdrobnienie bardziej grubego materiału.

Korzystne jest stosowanie wielkości ziarna do 20 mm. W celu wytworzenia granulatu wprowadza się (nalewa się) na materiał zwrotny, znajdujący się w odpowiednim urządzeniu do mieszania, na przykład w mieszarce bębnowej lub w granulatorze bębnowym, mieszaninę, wytworzoną z surowego fosforytu i roztworu wodorotlenku alkalicznego lub mieszaninę tę miesza się w mieszarce z materiałem zwrotnym.

Do mieszaniny surowy fosforyt-roztwór wodorotlenku alkalicznego wprowadza się jednocześnie potrzebną ilość kwasu krzemowego w postaci piasku. Wodne roztwory wodorotlenków alkalicznych 40 do 75%-owe wagowo, zwłaszcza 50 do 70%-owe wagowo dają się przeprowadzić w granulaty z 15–do 70%-wagowymi materiału zwrotnego w odniesieniu do całości mieszaniny surowców, przydatne do stosowania w procesie prażenia. Szczególnie korzystne okazało się mieszanie ewentualnie gorącej mieszaniny surowy fosforyt-roztwór wodorotlenku alkalicznego z częścią materiału zwrotnego, odprowadzonego z pieca obrotowego, a przy tym jeszcze mało schłodzonego. Podczas wytwarzania granulatu zachodzi jednocześnie zatężenie wprowadzonych wodnych roztworów wodorotlenków alkalicznych, przy czym stopień zatężenia zależy od temperatury materiału zwrotnego, wynoszącej do 1000°C.

Przy tym sposobie postępowania można uzyskać półpłynną, ziarnistą mieszaninę o wystarczającej twardości, przy zastosowaniu mniejszej ilości materiału zwrotnego niż w przypadku stosowania składników reakcji o niższych temperaturach. Oszczędność może wynosić do 60 lub 70% tej ilości materiału zwrotnego, którą należałoby wprowadzić przy zastosowaniu materiału zwrotnego, ochłodzonego do temperatury pokojowej.

Korzystnie ilość materiału zwrotnego zawiera się między 20 i 60% wagowych w stosunku do całej mieszaniny surowców i jest przy tym mniejsza im wyższa jest temperatura

składników surowca przy mieszaniu i im bardziej jest stężony stosowany roztwór wodorotlenku alkalicznego. Przy wprowadzaniu materiału zwrotnego do mieszanin roztwarzanych z surowego fosforytu i stężonych wodnych roztworów wodorotlenków alkalicznych można otrzymać zatem granulowane produkty o takiej trwałości, że nie występuje niepożądane zbrylenie w procesie piecowym.

Wynik ten nie był łatwy do przewidzenia. Przy zmieszaniu mianowicie stężonych roztworów wodorotlenków alkalicznych z surowymi fosforytami otrzymuje się również granulaty, które jednak przy temperaturze roztwarzania miękkną i zbrylają się.

Należy przyjąć, że właściwość materiału zwrotnego – ulepszania granulatu uwarunkowana jest jego wybitną zdolnością wiązania wody i dobrą chemiczną reaktywnością.

Produkty odpowiednie do procesu kalcynowania mogą być otrzymane w ten sposób, że do mieszaniny surowy fosforyt-roztwór wodorotlenku alkalicznego wprowadza się materiał zwrotny tylko do uzyskania stosunkowo miękkich granuliek, które następnie suszy się w temperaturze między 150° i 300°C.

Suszenie można przykładowo przeprowadzić w krótkiej, dołączonej do właściwego pieca obrotowego rurze obrotowej, ogrzewanej pośrednio lub bezpośrednio, przy czym do ogrzewania mogą mieć zastosowanie gazy odlotowe z pieca obrotowego. Przy wytwarzaniu granulatu okazało się zwłaszcza korzystne intensywne mieszanie składników surowca surowego to jest fosforytu, stężonego roztworu wodorotlenku alkalicznego, odpowiedniej ilości kwasu krzemowego i materiału zwrotnego w odpowiednim urządzeniu mieszalnym z przepuszczaniem zawierających dwutlenek węgla gazów odlotowych z pieca obrotowego, w którym przeprowadza się proces roztwarzania. Przez traktowanie gazami odlotowymi z pieca o temperaturze około 350 do 600°C uzyskuje się zwiększone odparowanie wody. Nie jest dlatego konieczne stosowanie ponad 65%-owych wagowo roztworów wodorotlenków alkalicznych. Sposób ten można przeprowadzić ekonomicznie przy zastosowaniu już 40 do 50%-owych wagowo wodnych roztworów wodorotlenków alkalicznych oraz przy zastosowaniu 10 do 40% wagowych materiału zwrotnego w stosunku do całości mieszaniny surowców.

Oprócz suszenia przez odpędzenie wody zachodzi mianowicie jeszcze także częściowa karbonizacja wodnych roztworów wodorotlenków alkalicznych. Korzystnym jest bardzo przede wszystkim to, że roztwory wodorotlenków alkalicznych absorbują związki alkaliczne, ulatujące w niewielkiej ilości z pieca i dzięki temu zapobiega się stratom, zwłaszcza lotnego wodorotlenku potasu.

Jednocześnie zachodzi wydajne wytrącenie cząstek pyłu i absorpcja szkodliwych gazów spalinowych, tak, że jest zbędne ewentualne nawet dodatkowe mechaniczne lub inne oczyszczenie gazów odlotowych. Częściowa karbonizacja i składniki wytrącone z pieców gazów odlotowych powodują ponadto to, że otrzymane granulaty wykazują zmniejszoną skłonność do spiekania się w piecu obrotowym.

Granulaty otrzymane sposobem według wynalazku można roztwarzać bez trudności przez prażenie przy temperaturze między 950 i 1300°C w ogrzewanym bezpośrednio piecu obrotowym, zaopatrzonym w zasadową wykładzinę.

Przy stosowaniu roztworu wodorotlenku sodu temperatury roztwarzania wynoszą korzystnie 1100 do 1250°C, a przy stosowaniu wodorotlenku potasu wynoszą one korzystnie 1000 do 1150°C.

Cały proces można przeprowadzić zarówno sposobem ciągłym jak i okresowym.

Sposobem według wynalazku można przeprowadzić w nawozowe fosforany prażone naturalne fosfority wapniowe najróżnorodniejszego pochodzenia. Przykładowo surowy fosforyt północnoafrykański, koncentrat apatytu z półwyspu Kola, fosforyt z Florydy, fosforyt Curacao.

Wytworzone sposobem według wynalazku fosforany prażone stanowią wartościowy nawóz. Potasowe fosforany prażone zawierają razem 50% P_2O_5 i K_2O i odznaczają się bardzo wysoką zawartością substancji odżywczych. Ponieważ wapń znajduje się ponadto w postaci czynnej zasadowo, przeto nawozy te nadają się zwłaszcza do gleb ubogich w wapń.

P_2O_5 zawiera się praktycznie w postaci całkowicie rozpuszczalnej.

Alkalie są tylko w większym lub mniejszym stopniu rozpuszczalne w wodzie.

Należy szczególnie podkreślić korzystne zachowanie się wytworzonego sposobem według wynalazku nawozu wapniowo-fosforowego.

Część K_2O rozpuszczalna w wodzie stanowi około 15 do 20% całej zawartości K_2O . Dopiero z pobraniem P_2O_5 przez glebę względnie rośliny, przechodzi jednocześnie pozostały K_2O do roztworu, co daje przedłużenie nawozowego działania potasu w stosunku do zwykłych nawozów potasowych, które jak wiadomo, są łatwo rozpuszczalne.

Otrzymane sposobem według wynalazku fosforany poddaje się ponadto łatwo mieleniu i przeprowadza się łatwo z małą ilością wody w trudnościieralne twarde granulki.

Dodatek soli potasowej może zmieniać zawartość K_2O w nawozie z fosforanu prażonego w mniejszym lub większym zakresie.

Przykład I. 1000 kg surowego fosforytu o zawartości 37,4% wagowych P_2O_5 zmieszano z 80 kg piasku i 830 kg gorącego 50%-owego wagowo wodnego roztworu wodorotlenku potasu. W mieszalniku Eiricha domieszano następnie 3400 kg jeszcze gorącego materiału zwrotnego. Otrzymano przy tym ziarnistą mieszaninę, wyprażono w bezpośrednio ogrzewanym piecu obrotowym z wykładziną zasadową do końcowej temperatury 1100°C. Produkt końcowy miał zawartość P_2O_5 , wynoszącą 25,6% wagowych, a zawartość K_2O , wynoszącą 23 do 25% wagowych. P_2O_5 rozpuszczał się do 98,1% w cytrynianowym roztworze Petermanna.

Przykład II. 1000 kg surowego fosforytu o zawartości 37,4% wagowych P_2O_5 zmieszano z 80 kg piasku i 690 kg gorącego 60%-owego wagowo wodnego roztworu wodorotlenku potasu. Do jeszcze gorącej mieszaniny domieszano następnie w mieszalniku Eiricha 2000 kg materiału zwrotnego. Otrzymaną przy tym mieszaninę wyprażono w bezpośrednio ogrzewanym piecu obrotowym z zasadową wykładziną do temperatury końcowej 1100°C. Produkt łatwo poddający się mieleniu zawierał 26,1% wagowych P_2O_5 i 23 do 25% wagowych K_2O . P_2O_5 rozpuszczał się do 93,9% w cytrynianowym roztworze Petermanna.

Przykład III. 1000 kg surowego fosforytu o zawartości 37,4% wagowych P_2O_5 zmieszano z 80 kg piasku i 600 kg 70%-owego wagowo wodnego roztworu wodorotlenku potasu. Do jeszcze gorącej mieszaniny domieszano w mieszalniku Eiricha 1260 kg materiału zwrotnego. Otrzymaną przy tym mieszaninę wyprażono w piecu obrotowym z zasadową wykładziną do temperatury końcowej 1100°C. Końcowy produkt zawierał 26,5% wagowych P_2O_5 i 23 do 25% wagowych K_2O . Rozpuszczalność P_2O_5 w cytrynianowym roztworze Petermanna wynosiła 95,5%.

Przykład IV. 1000 kg surowego fosforytu o zawartości 38% wagowych P_2O_5 zmieszano z 840 kg gorącego 50%-owego wagowo wodnego roztworu wodorotlenku pota-

su. Otrzymaną przy tym mieszaninę dodano do 700 kg gorącego materiału zwrotnego, który znajdował się w obrotowym mieszalniku bębnowym. Otrzymaną przy tym półciekłą mieszaninę doprowadzono do pieca obrotowego z zasadową wykładziną i wyprażono w nim do temperatury końcowej 1100°C. Produkt końcowy był porowaty i łatwy do mielenia. Zawierał on 27 do 28% wagowych P_2O_5 i 24 do 26% wagowych K_2O . P_2O_5 był rozpuszczalny w cytrynianowym roztworze Petermanna do więcej niż 94%.

Przykład V. 1000 kg surowego fosforytu o zawartości 37,4% wagowych P_2O_5 zmieszano z 80 kg piasku i 423 kg gorącego 70%-owego wagowo wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Jeszcze gorącą mieszaninę zmieszano w mieszalniku Eiricha z 450 kg materiału zwrotnego, a następnie otrzymaną ziarnistą mieszaninę wysuszono w rurze obrotowej przy temperaturze 300°C. Otrzymany przy tym produkt wyprażono w bezpośrednio ogrzewanym piecu obrotowym z wykładziną zasadową do temperatury 1150°C. Produkt końcowy, łatwo poddający się mieleniu, zawierał 28,1% wagowych P_2O_5 . P_2O_5 był rozpuszczalny do 94,1% w cytrynianowym roztworze Petermanna.

Przykład VI. 1000 kg surowego fosforytu o zawartości 37,4% wagowych P_2O_5 zmieszano z 80 kg piasku i 840 kg 50%-owego wagowo wodnego roztworu wodorotlenku potasu. Otrzymaną mieszaninę wtryskiwano stopniowo na 450 kg mielonego materiału zwrotnego znajdującego się w obrotowym mieszalniku bębnowym. Jednocześnie przeprowadzono przez mieszaninę gorące, o temperaturze około 400°C, zawierające dwutlenek węgla gazy odlotowe z pieca obrotowego, w którym przeprowadzono roztwarzanie fosforanów. Produkt wyprażono do temperatury końcowej 1130°C w bezpośrednio ogrzewanym piecu obrotowym wyłożonym zasadową wykładziną. Produkt końcowy był porowaty i łatwo poddawał się mieleniu. Zawierał 27 do 28% wagowych P_2O_5 i 24 do 26% wagowych K_2O . P_2O_5 był w więcej niż 94% rozpuszczalny w cytrynianowym roztworze Petermanna.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fosforanów prażonych do celów nawozowych przez termiczne roztwarzanie naturalnych fosforytów wapniowych za pomocą wodorotlenków alkalicznych w obecności kwasu krzemowego, znamieny tym, że przy zachowaniu stosunku molowego P_2O_5 do Me_2O między 1:0,6 i 1:1,5, korzystnie między 1:1 i 1:1,4 i molowego stosunku P_2O_5 do SiO_2 między 1:0,1 i 1:0,9 korzystnie między 1:0,6 i 1:0,8 wytwarza się granulaty z surowego fosforytu, z 40 do 75% wagowo roztworu wodorotlenku alkalicznego i z odpowiedniej ilości kwasu krzemowego oraz z 15–70% wagowych materiału zwrotnego otrzymanego we wcześniejszym procesie wytwarzania prażonego fosforytu, w przeliczeniu na mieszaninę wszystkich surowców, po czym tak otrzymany granulaty poddaje się prażeniu w bezpośrednio ogrzewanym piecu obrotowym przy maksymalnej temperaturze między 950 i 1300°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w celu wytworzenia granulatu miesza się mieszaninę surowego fosforytu i wodorotlenku alkalicznego oraz odpowiednią ilość kwasu krzemowego z możliwie jak najmniej ochłodzonym materiałem zwrotnym wychodzącym bezpośrednio z pieca obrotowego.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że materiał zwrotny stosuje się w ilości 20 do 60% wagowych w stosunku do całej mieszaniny surowców.

4. Sposób według zastrz. 1-3, znamienny tym, że granulaty wytworzony z surowego fosforytu, z roztworu wodorotlenku alkalicznego i z odpowiedniej ilości kwasu krzemowego oraz z materiału zwrotnego suszy się przed procesem prażenia przy temperaturze między 150 i 300°C.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że granulaty wytwarza się przez intensywne mieszanie składników surowcowych, surowego fosforanu, 40 do 65% wagowo roztworu wodnego wodorotlenków alkalicznych i potrzebnej ilości kwasu krzemowego oraz 10 do 40% wagowych materiału zwrotnego w stosunku do całości mieszaniny surowców z jednoczesnym przeprowadzaniem gorących, zawierających dwutlenek węgla gazów odlotowych z pieca obrotowego, w którym przeprowadza się roztwarzanie fosforanów.

6. Sposób według zastrz. 1-5, znamienny tym, że przy zastosowaniu roztworu wodorotlenku sodowego jako środka roztwarzającego granulaty wypraża się do temperatury końcowej 1100-1250°C.

7. Sposób według zastrz. 1-5, znamienny tym, że przy zastosowaniu roztworu wodorotlenku potasu jako środka roztwarzającego granulaty wypraża się do temperatury końcowej 1000-1150°C.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako roztwory alkalicznych wodorotlenków stosuje się roztwory wodorotlenków sodu, roztwory wodorotlenków potasu lub ich mieszaniny.