

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101814

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 08.04.76 (P. 188587)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1979

Int. Cl.².

C05B 3/10

Twórcy wynalazku: Andrzej Urbanek, Remigiusz Rudnicki, Barbara Dziewulska,
Bogusław Majewski

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nawozu fosforowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nawozu fosforowego z występujących w przyrodzie minerałów fosforanowo-wapniowych grupy apatytowej. W minerałach tych fosfor występuje w postaci nierozpuszczalnych w wodzie i prawie zupełnie nieprzyswajalnych przez rośliny związków o strukturze apatytowej typu $A_5/PO_4/3Z$. Proces wytwarzania nawozów fosforowych polega na przeprowadzeniu nierozpuszczalnych w wodzie i nieprzyswajalnych przez rośliny związków fosforu znajdujących się w minerałach, w związki przyswajalne przez rośliny oraz rozpuszczalne w wodzie i w słabych kwasach.

Jeden z dotychczasowych sposobów wytwarzania nawozów fosforowych polega na spiekaniu w temperaturze 1100-1200°C surowych fosforytów lub apatytów w piecach obrotowych z sodą, wapnem i krzemionką. Wytworzony klinkier miele się następnie w młynach kulowych. Otrzymane termofosfaty znane pod nazwą handlową jako tomasyna lub supertomasyna zawierają głównie krzemofosforan wapniowy, nierozpuszczalny w wodzie, który dopiero po wydzieleniu przez korzenie roślinne kwasów organicznych zostaje przetworzony w postać przyswajalną. W związku z tym tomasyna i supertomasyna są nawozami, które rozsiewa się już jesienią.

Innym powszechnie stosowanym sposobem wytwarzania nawozów fosforowych jest sposób wytwarzania superfosfatu prostego, polegający na traktowaniu znajdującego się w minerałach nierozpuszczalnego w wodzie fosforanu trójwapniowego wodnym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu w granicach 62-70%.

Właściwy proces produkcyjny wymaga zatem wytworzenia najpierw kwasu siarkowego z reguły metodą kontaktową, zmagazynowania go i rozcieńczenia dożądanego stężenia. Surowiec fosforowy przed rozpoczęciem procesu produkcyjnego dokładnie miele się w młynie kulowym, a następnie miesza się z kwasem siarkowym w mieszalniku i wprowadza do komory produkcyjnej, w której pod działaniem kwasu siarkowego następuje przemiana nierozpuszczalnego w wodzie fosforanu trójwapniowego w postać rozpuszczalną w wodzie z jednoczesnym utworzeniem gipsu. W tym czasie masa reakcyjna krzepnie. Po wysuszeniu rozdrabnia się ją i ewentualnie granuluje, otrzymując gotowy nawóz wysiewany wczesną wiosną do roślin szybko rosnących. W sposobie tym w wyniku reakcji kwasu siarkowego z surowcem fosforowym około 5% fosforu zawartego w surowcu przechodzi w nierozpuszczalne w wodzie, a rozpuszczalne w słabych kwasach dwu-trój-cztero- i wyżej skondensowane fosforany łańcuchowe oraz pierścieniowe metafosforany, natomiast ponad 90% fosforu zawartego w surowcu przechodzi w fosforan jednowapniowy, dobrze rozpuszczalny w wodzie.

Nierozpuszczalne w wodzie składniki nawozowe superfosfatu dzięki powolnemu rozpuszczaniu się w kwasach stanowią najcenniejszy składnik tego nawozu, ponieważ przez długi czas zasilają w fosfor przypowierzchniową warstwę gleby. Są one wykorzystywane przez rośliny w 90%, natomiast, jak wynika z publikacji M. Niklewski, E. Wenglikowska: Prace naukowe WSE we Wrocławiu, Wrocław 1968 r., 108 wykorzystanie przez rośliny związków fosforu rozpuszczalnych w wodzie sięga zaledwie 15-26%. Wynika stąd, że ponad 75% fosforu zawartego w superfosfacie prostym wytworzonym metodą moką, ze względu na swą rozpuszczalność w wodzie marnuje się bezużytecznie i jest bądź spłukiwany przez opady atmosferyczne z pól, bądź też ulega procesowi retrogradacji. Tę samą wysoce ujemną właściwość ma również tzw. superfosfat potrójny, bardziej skoncentrowany od superfosfatu prostego, a wytwarzany przez działanie wodnego roztworu kwasu fosforowego na surowiec fosforowy.

Okazało się, że z surowców mineralnych można wytworzyć nawóz fosforowy w sposób prostszy, nie wymagający stosowania zarówno wysokich temperatur, jak w metodzie termicznej oraz wodnego roztworu kwasu siarkowego czy fosforowego, jak w metodach mokrych produkcji superfosfatu.

Sposób wytwarzania nawozu fosforowego z surowców mineralnych według wynalazku polega na traktowaniu surowców mineralnych, takich jak apatyt i fosforyt gazowym trójtlenkiem siarki ewentualnie w mieszaninie z innymi gazami.

Do produkcji nawozów fosforowych według wynalazku stosuje się mineralne surowce fosforowe o dowolnym składzie, różnej wilgotności początkowej i różnej granulacji. Stosowany gazowy trójtlenek siarki może pochodzić z dowolnego źródła i może być zmieszany z powietrzem, dwutlenkiem siarki, azotem, tlenem i innymi gazami obojętnymi.

Według wynalazku surowy minerał miele się i suszy, a następnie poddaje działaniu gazu reakcyjnego. W czasie zetknięcia się trójtlenku siarki zawartego w gazach z ziarnami surowca zawierającego fosfor następuje reakcja, w wyniku której otrzymuje się nierozpuszczalne w wodzie dwu-trójtlenki i czterofosforany wapnia oraz wyżej skondensowane fosforany liniowe i metafosforany. Po oddzieleniu gazów produkt reakcji w postaci sypkiego, niehigroskopijnego i niezbrylającego się proszku stanowi gotowy do użytku nawóz fosforowy.

Ponad 90% fosforu zawartego w tak wytwarzanym nawozie przyswajają rośliny dzięki temu, że fosfor występuje w postaci związków nierozpuszczalnych w wodzie, natomiast rozpuszczalnych w słabych kwasach.

Stopień wykorzystania przez rośliny fosforu zawartego w nawozie fosforowym otrzymanym sposobem według wynalazku jest więc ponad trzykrotnie wyższy od stopnia wykorzystania fosforu zawartego w superfosfacie prostym i potrójnym.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d. Do młyna pierścieniowego wprowadza się 1 t surowego fosforytu i miele do granulacji poniżej 0,2 mm. Następnie surowiec suszy się w temperaturze 350-450°C w suszarni bębnowej ogrzewanej gazami ze spalania mazutu. Temperatura gazów wychodzących wynosi 120-150°C. Wysuszony materiał w ilości 865 kg zawierający poniżej 1% wody podaje się bezpośrednio z suszarni do reaktora fluidalnego, w którym następuje zetknięcie się z trójtlenkiem siarki wprowadzonym w mieszaninie z tlenem i azotem w stosunku objętościowym jak 10:18:72 w ilości 1150 N m³. Temperatura wprowadzanego do reaktora gazu wynosi 300-350°C, a średni czas reakcji 20-30 sekund. Następnie materiał chłodzi się w bębnie chłodzącym i przekazuje do zbiornika magazynowego skąd przesypuje się do worków. Otrzymuje się 1248 kg nawozu fosforowego w postaci suchego, niezbrylającego się i niehigroskopijnego proszku o składzie wagowym: fosfor, w przeliczeniu na P₂O₅ – 23,5% (w tym 2% rozpuszczalnego w wodzie, 19,4% rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym); CaO – 37,2%, SO₃ – 34,1%, SiO₂ – 0,61%, H₂O₃ – 0,31%, Fe₂O₃ – 0,08%, MgO – 0,12%, K₂O + Na₂O – 0,96%, F – 1,6%, U – 0,003%, H₂O – 0,4%, wolne kwasy – brak.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nawozu fosforowego z surowców mineralnych zawierających fosfor, z n a m i e n n y t y m, że na surowce mineralne działa się gazowym trójtlenkiem siarki, ewentualnie w mieszaninie z innymi gazami.