



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211483

(II) (B1)

(22) Přihlášeno 06 09 78
(21) (PV 5755-78)

(51) Int. Cl.³
C 05 B 1/02.

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 04 84

(75)
Autor vynálezu

NOVÁK MIROSLAV doc. ing., ŘÍČANY, HEGNER PAVEL ing. CSc.,
ÚSTÍ nad LABEM, CRHA MILOŠ ing., PŘEROV, BARTOŠ JÁROSLAV ing.,
ÚSTÍ nad LABEM, DANĚK ROSTISLAV, PŘEROV

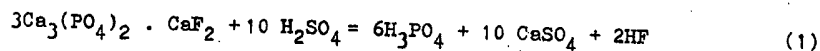
(54) Způsob výroby superfosfátu

Vynález se týká způsobu výroby superfosfátu se zlepšenými základními fyzikálně mechanickými, chemickými a fyziologickými vlastnostmi.

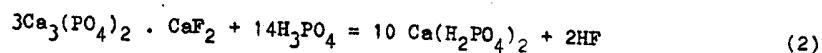
Superfosfáty jsou obecně nazývána fosforečná hnojiva získávaná rozkladem přirozených fosforečnanů vápenatých - fosforitů nebo apatitů - kyselinou sírovou nebo kyselinou fosforečnou, případně směsí těchto těchto kyselin.

Podle druhu použité kyseliny pro rozklad fosforečných surovin rozeznáváme: superfosfát jednoduchý, získávaný rozkladem kyselinou sírovou, superfosfát dvojitý, získávaný rozkladem kyselinou fosforečnou, superfosfát obohacený, získaný rozkladem směsí kyseliny sírové a fosforečné.

Vlastní rozklad fosforečných surovin (fosforitů nebo apatitů) probíhá při výrobě jednoduchého a obohaceného superfosfátu ve dvou fázích. V první fázi reaguje kyselina sírová s fosforitem nebo apatitem za vzniku kyseliny fosforečné a síranu vápenatého, což lze vyjádřit sumární rovnicí

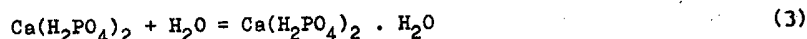


Uvolněná kyselina fosforečná ve druhé fázi reaguje s dosud nerozloženým fosforitem nebo apatitem za vzniku dihydrogenfosforečnanu vápenatého podle rovnice



Rozkladem získaná břečka se ponechává částečně vyzrát v objemných nádržích, tzv. "zracích komorách", kde dochází k dokončení průběhu první fáze reakce a k dalšímu průběhu druhé fáze reakce.

Kromě toho zde dochází k postupné hydrataci vznikajícího dihydrogenfosforečnanu vápenatého podle rovnice



V důsledku probíhajících dějů (2) a (3) dochází postupně k úbytku kapalně fáze, a tím tuhnutí břečky. Zrání ve zrací komoře trvá přibližně 60 až 120 minut a poté se ztuhlá břečka ze zrací komory vyřeže a tuhý produkt se odvádí do skladu, kde se ponechává na haldách za občasného přehazování (cca 1x týdně) dozrávat.

Při dozrávání superfosfátu probíhají dále pochody (2) a (3) a současně při přehazování superfosfátu dochází k dalšímu odpařování vlhkosti a úbytku kapalně fáze.

Získaný vyzrálý práškový superfosfát se expeduje ze skladu ke spotřebiteli k vlastní aplikaci nebo se používá pro výrobu granulovaného zboží.

Doba zrání superfosfátu ve zracích skladech je závislá na typu rozkládané fosforečné suroviny a pohybuje se při použití fosforitů od 12 do 21 dnů a při použití apatitů od 18 do 28 dnů.

Jedním ze základních kvalitativních ukazatelů užitné hodnoty superfosfátů je obsah účinné složky - asimilovatelného P_2O_5 . Tento obsah není však ve všech případech posuzován jednotně a jako základní ukazatel pro práškový superfosfát udává ČSN 65 4910 obsah vodorozpustného P_2O_5 , zatímco pro granulovaný superfosfát je základním ukazatelem obsah citrónové rozpustného P_2O_5 .

Proto při výrobě práškového superfosfátu ve snaze o dosažení maximálního stupně převedení P_2O_5 ze základní suroviny (fosforitu nebo apatitu) do formy vodorozpustné se používá většinou zvýšené množství rozkladné kyseliny sírové nebo fosforečné.

Použitím zvýšeného množství rozkladných kyselin se do systému vnáší i zvýšené množství vody. Kromě toho použití zvýšeného množství rozkladné kyseliny sírové vede i ke snížení účinné složky v konečném výrobku.

Druhým základním ukazatelem užitné hodnoty práškových superfosfátů je jejich snadná rozmetatelnost, zajišťující rovnoměrné dávkování hnojiva. Tento ukazatel však není pro nedostatek spolehlivých testovacích metod normován.

Snadná rozmetatelnost produktu je však přímo podmíněna normovaným obsahem vlhkosti. Zvýšený obsah vlhkosti v produktu vede ke snadnému vytváření hrudek zhoršujících rovnoměrnost rozmetání. Kromě toho vede zvýšený obsah vlhkosti vlivem thixotropních vlastností superfosfátu ke zhoršování jeho fyzikálně mechanických vlastností, projevujících se tím, že při rozmetání dochází na pohyblivých částech rozmetadel k jeho nalepování, a v důsledku toho k jejich značné poruchovosti.

Tato skutečnost nabývá mimořádného významu právě v současné době vysokého stupně mechanizace zemědělských prací, která klade i zvýšené požadavky na fyzikálně mechanické vlastnosti aplikovaných hnojiv.

Při výrobě granulovaných superfosfátů vede zvýšený obsah vlhkosti ke zhoršování průběhu granulace jak z hlediska granulometrického složení produktu, tak i z hlediska vlastního chodu granulárního zařízení.

Třetím nejdůležitějším základním kvalitativním ukazatelem je u superfosfátů obsah volné kyseliny fosforečné. Její zvýšený obsah má prakticky stejné důsledky jako zvýšený obsah vlhkosti, protože mezi oběma těmito ukazateli existuje přímý vztah.

Kromě toho se zvýšený obsah volné kyseliny fosforečné projevuje negativně značným okyselováním půdního roztoku, což vede ke zpomalení klíčení semen, zbrzdění růstu zejména mladých rostlin a nežádoucímu dočasnému okyselování půd. Tyto nevýhody vystupují do popředí zejména při používání vysokých dávek průmyslových hnojiv, čímž jsou při použití superfosfátů do půdy vnášeny i vysoké dávky volné kyseliny fosforečné.

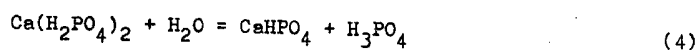
Zlepšování některých kvalitativních parametrů jednoduchého superfosfátu je v některých případech řešeno používáním nižšího než stechiometrického množství rozkladné kyseliny sírové (v ČSSR způsob výroby fosforečného hnojiva "REFOS"), které však vede především k rozkladu snadno rozložitelných součástí fosforečné suroviny, zatímco těžce rozložitelné podíly se nerozloží ani v dalším průběhu zrání.

Tato skutečnost vede k relativně nižšímu využití fosforečné suroviny. Zvýšený obsah volné kyseliny fosforečné se snižuje při granulaci její neutralizací čpavkovou vodou nebo u práškového superfosfátu před expedicí ze zracích skladů přidávkou mletého vápence.

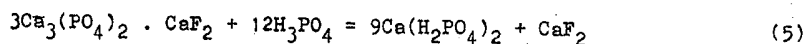
Tyto nevýhody dosavadního způsobu výroby superfosfátu v rozhodující míře odstraňuje způsob výroby superfosfátu se zlepšenými fyzikálně mechanickými, chemickými a fyziologickými vlastnostmi rozkladem fosforečných surovin jako fosforitů nebo apatitů kyselinou sírovou a/nebo fosforečnou podle předkládaného vynálezu, jehož podstatou je, že na částečně vyzrálý produkt se znovu působí jemně mletým fosforitem nebo apatitem s obsahem částic pod 0,1 mm nejmenší 60 % v množství, až do 50 % vztaženo na celkový obsah P_2O_5 v konečném produktu, získaná směs se homogenizuje a nechá dozrát.

Tímto způsobem na rozdíl od výroby fosforečného hnojiva typu "REFOS" se v první části výroby, tj. při rozkladu a zrání ve zracích komorách, rozloží a naruší prakticky veškeré součásti fosforečné suroviny a rozkladem uvolněná kyselina fosforečná reaguje s přidáním jemně mletým fosforitem nebo apatitem.

V důsledku přidávky tuhé fáze a reakce volné kyseliny fosforečné s jemně mletým fosforitem nebo apatitem dochází v produktu ke zvyšování koncentrace P_2O_5 v "kapalné fázi", a tím k rychlejšímu proreagování reakčních složek. Snížení obsahu vlhkosti vede současně k posunutí rovnováhy reakce



doleva, a tím k fyziologicky příznivému snížení obsahu volné kyseliny fosforečné. Kromě toho při použití přidávky jemně mletého fosforitu nebo apatitu dochází při aplikaci získaného produktu do půdy vlivem kongruentního rozpouštění hlavní složky superfosfátu - dihydrogenfosforečnanu vápenatého - k pozvolnému uvolňování kyseliny fosforečné podle rovnice (4), která může v půdě rozkládat další množství jemně mletého fosforitu nebo apatitu obsaženého v produktu podle rovnice



Tím dochází k využívání P_2O_5 při podstatně nižší až nulové koncentraci volné kyseliny fosforečné, což je z fyziologického hlediska pro výživu a vývoj rostlin příznivější. Tak je navrhovaným způsobem dosahováno vedle zlepšení kvalitativních parametrů i vysokého využití fosforečné suroviny.

Z výhod způsobu vynálezu lze uvést alespoň tyto. U výroby jednoduchého superfosfátu a obohaceného superfosfátu se dosahuje zvyšování obsahu účinné složky vodorozpustného nebo citrónově rozpustného P_2O_5 . Dochází k poklesu obsahu vlhkosti v produktu, vedoucímu k podstatnému zlepšení fyzikálně mechanických vlastností produktu, což se projevuje jednak při aplikaci práškového superfosfátu zlepšenou a rovnoměrnější rozmetatelností a při výrobě granulovaného superfosfátu zlepšenou granulovatelností a rovněž dochází ke snížení obsahu volné kyseliny fosforečné, vedoucímu ke snížení kyselosti produktu, což je z fyziologického hlediska pro výživu a vývoj rostlin příznivější.

Kromě shora uvedených výhod zlepšení kvalitativních parametrů vyrobených superfosfátů dochází ještě k řadě dalších příznivých vlivů ve vlastní výrobě i při jejich aplikaci.

Při výrobě jednoduchého, obohaceného i dvojitého superfosfátu se snižují specifické spotřeby rozkladné kyseliny sírové nebo fosforečné v přepočtu na obsah P_2O_5 v hotovém produktu.

Výrazně se urychluje průběh procesu zrání v důsledku sníženého obsahu vlhkosti a růstu obsahu P_2O_5 v "kapalně fázi", takže produkt lze vyskládkovat ze zracích skladů již po 7 dnech při použití fosforitů nebo 10 dnech při použití apatitů.

Pro granulaci lze používat produkt již po 6hodinovém zrání. U výroby jednoduchého a obohaceného superfosfátu dochází v důsledku zvyšování obsahu účinné složky k ekonomickým úsporám a snížení pracnosti na jednotku P_2O_5 při dopravě a aplikaci hnojiva. Vlivem urychleného procesu zrání a snížení obsahu vlhkosti dochází při zrání a granulaci ke snížování potřeb energií.

Jemně mletý fosforit nebo apatit se k částečně vyzrálému superfosfátu přidává při vyřezávání částečně vyzrálého superfosfátu ze zracích komor v průběhu dalšího zrání.

P ř í k l a d 1

100 kg mletého jordanického fosforitu s obsahem P_2O_5 31,75 % a granulometrického složení (obsah částic nad 0,19 mm 6,3 %, frakce 0,10 až 2,2 mm 91,5 %) bylo rozloženo při 70 °C 108,3 kg 61,0 % kyseliny sírové v průběhu 3 minut a necháno zrát po dobu 2 hodin při teplotě 90 °C. Potom byl produkt vyřezán a smísen s 15 kg jemně mletého jordanického fosforitu (90 % frakce pod 0,08 mm) a ponecháno dále zrát po dobu 7 dnů.

Bylo získáno 205,3 kg produktu, jehož složení je uvedeno v následující tabulce ve srovnání s produktem získaným bez přídavku mletého fosforitu:

Parametr	Normální jednoduchý práškový superfosfát	Jednoduchý práškový superfosfát s přísadou mletého fosforitu
Čelkový obsah P_2O_5	16,53 %	17,79 %
Obsah vodorozp. P_2O_5	15,04 %	16,07 %
Obsah citrónově rozpustného P_2O_5	15,48 %	16,57
Obsah volné H_3PO_4	2,50 %	0,00 %
Obsah vlhkosti	12,40 %	9,05 %
Obsah částic nad 1 mm	18,60 %	3,10 %

Příklad 2

100 kg mletého tuniského fosforitu s obsahem P_2O_5 29,95 % a následujícího granulometrického složení (obsah částic nad 0,19 mm 5,6 %, frakce 0,10 až 0,19 mm 4,8 %, frakce pod 0,1 mm 89,6 %) bylo rozloženo při 95 °C 64,1 kg 65% kyseliny sírové a 38,8 kg kyseliny fosforečné (54 % P_2O_5) a ponecháno zrát ve zrací komoře po dobu 2 hodin při teplotě 110 °C.

Potom byl produkt vyřezán a ponechán ve skladu zrát po dobu 3 dnů, smísen s 30 kg jemně mletého tuniského fosforitu (82 % frakce pod 0,08 mm) a ponechán dozrát další 4 dny.

Bylo získáno 218,2 kg produktu, jehož složení je uvedeno v následující tabulce ve srovnání s produktem bez přídavku mletého fosforitu.

Parametr	Obohacený práškový superfosfát	Obohacený práškový superfosfát s přísadou mletého fosforitu
Celkový obsah P_2O_5	26,85 %	27,45 %
Obsah vodorozp. P_2O_5	25,36 %	25,27 %
Obsah citrónově rozpustného P_2O_5	25,78 %	25,72 %
Obsah volné H_3PO_4	3,78 %	0,00 %
Obsah vlhkosti	13,16 %	9,85 %
Obsah částic nad 1,0 mm	19,25 %	5,30 %

Příklad 3

100 kg Kola-apatitu s obsahem P_2O_5 38,95 % s obsahem částic pod 0,1 mm 95,12 % bylo rozloženo v průběhu 6 minut při 80 °C 145 kg kyseliny fosforečné 54 % P_2O_5 a ponecháno zrát ve zrací komoře po dobu 2 hodin při teplotě 101 °C.

Potom byl získaný produkt vyřezán a smísen s 60 kg jemně mletého marockého fosforitu s obsahem 32,5 % a obsahem částic pod 0,08 mm 64,6 % a vzniklá směs ponechána zrát ve skladu 7 dnů.

Bylo získáno 293,5 kg produktu, jehož složení je uvedeno v následující tabulce ve srovnání s produktem získaným bez přídavku jemně mletého fosforitu:

Parametr	Obohacený práškový superfosfát	Dvojitý práškový superfosfát s přísadou jemně mletého fosforitu
Celkový obsah P_2O_5	50,10 %	46,56 %
Obsah vodorozp. P_2O_5	42,84 %	38,72 %
Obsah citrónově rozpustného P_2O_5	48,36 %	44,47 %
Obsah volné H_3PO_4	4,92 %	0,00 %
Obsah vlhkosti	10,85 %	8,63 %
Obsah částic nad 1,0 mm	6,12 %	6,12 %

Všechny procentní údaje jsou procenta hmotnostní.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby superfosfátu se zlepšenými fyzikálně mechanickými, chemickými a fyziologickými vlastnostmi rozkladem fosforečných surovin jako fosforitů nebo apatitů kyselíhou sírovou a/nebo fosforečnou, vyznačený tím, že na částečně výzrálý produkt se znovu působí jemně mletým fosforitem nebo apatitem s obsahem částic pod 0,1 mm nejméně 60 % v množství, až do 50 % vztaženo na celkový obsah P_2O_5 v konečném produktu, získaná směs se homogenizuje a nechá dozrát.