

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50762

16c 1/06

Patent dodatkowy
do patentu _____

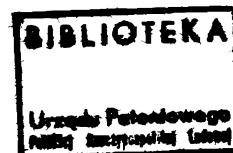
Kl. ~~10, 14~~

Zgłoszono: 06.IV.1964 (P 104 231)

MKP C 05 g 1/06

Pierwszeństwo: _____

UKD



Opublikowano: 5.III.1966

Współtwórcy wynalazku: inż. Ryszard Czekala, dr inż. Jerzy Jastrzębski,
dr inż. Henryk Zieliński

Właściciel patentu: Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze (Polska)

Sposób otrzymywania nawozu mieszanego do wzbogacania gleby

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nawozu mieszanego do wzbogacania gleby na drodze zubożniania amoniaku, zawartego w gazach z destylacji węgla lub w wodzie amoniakalnej, za pomocą kwasów mineralnych.

Od czasu kiedy synteza amoniaku wkroczyła w skalę wielkoprzemysłową, produkcja siarczanu amonu w koksownictwie i gazownictwie jest nieopłacalna. Na otrzymanie jednej tony siarczanu amonu zużywa się około 0,75 tony 100%-ego kwasu siarkowego. Kwas siarkowy w procesie oczyszczania gazu wiąże lotny amoniak na krystaliczny siarczan amonu. Stosowanie siarczanu amonowego jako nawozu azotowego ma szereg wad, ponieważ czynnym i wykorzystywanym przez rośliny składnikiem siarczanu amonu jest tylko azot w ilości 21%, reszta natomiast tj. jon SO_4 stanowi niepotrzebny balast powodujący wzrost kwasowości gleby i rzutuje w około 40%-ach na koszty wytwarzania nawozu. Poza tym kwas siarkowy 20 w przemyśle jest surowcem deficytowym i bardzo kosztownym.

Znane jest również zubożnianie amoniaku kwasem fosforowym. Nie stosowano jednak dotychczas do bezpośredniego zubożniania amoniaku z gazu koksowniczego kwasu azotowego z powodu jego silnie utleniających właściwości. Kwas azotowy z amoniakiem tworzy azotan amonowy, to jest sól o wysokiej zawartości azotu w granicach 34%. Gaz koksowniczy obok amoniaku za-

2 wiera duże ilości siarkowodoru i innych związków, dających się łatwo utleniać względnie nitrować. Wprowadzenie kwasu azotowego do bezpośredniego zubożniania amoniaku z gazu w konsekwencji 5 doprowadziłoby do dużych strat azotu i wytworzenia się wysoce szkodliwych i wywołujących korozję tlenków azotu oraz tlenków siarki. Z wyżej wymienionych powodów nie stosowano dotychczas kwasu azotowego do produkcji azotanu amonu.

Sposób według wynalazku usuwa dotychczasowe wady i trudności oraz umożliwia zastosowanie kwasu azotowego do bezpośredniego zubożniania amoniaku z gazu koksowniczego względnie z wody amoniakalnej. 15

Stwierdzono, że przez uprzednie zubożnianie amoniaku kwasem fosforowym, a dopiero następne dodanie do tego roztworu kwasu azotowego i ponowne zubożnienie go amoniakiem można przeciwdziałać szkodliwemu utleniającemu działaniu kwasu azotowego na zanieczyszczenia zawarte w gazie koksowniczym lub w wodzie amoniakalnej. Powstający w pierwszym etapie zubożniania amoniaku fosforan dwuamionowy stanowi bowiem 25 inhibitor niepożądanych ubocznych reakcji kwasu azotowego, przy czym równocześnie wzbogaca wytworzony nawóz w fosfor.

Sposób według wynalazku polega na tym, że pary amoniaku zawarte w gazie koksowniczym względnie gazowniczym albo z wody amoniakal-

nej zobojętnia się najpierw kwasem fosforowym w sytniku lub skruberze do $\text{pH} = 6 \div 7$, a następnie roztwór soli fosforowo-amonowych zadaje się w oddzielnym naczyniu reakcyjnym kwasem azotowym o stężeniu w granicach 15—65%, do momentu osiągnięcia pH roztworu $5 \div 6$, po czym roztwór kieruje się ponownie do sytnika i zobojętnia amoniakiem z gazu lub wody amoniakalnej do $\text{pH} = 7$, przy czym powyższe operacje zobojętniania i zakwaszania powtarza się tak długo, aż w roztworze obiegowym uzyska się stosunek azotu do bezwodnika kwasu fosforowego ($\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$) jak 1:1. Otrzymany końcowy roztwór poddaje się odparowaniu w celu uzyskania nawozu mieszanego w postaci soli azotanowo-amonowo-fosforowej.

Można również końcowym roztworem nasycić odpowiedni nośnik huminowy, następnie całość poddać suszeniu w temperaturze 70—100°C, aż do otrzymania mieszanego nawozu organiczno-mineralnego. W celu zwiększenia zawartości azotu i fosforu w takim nawozie, można go wielokrotnie nasycać końcowym roztworem i suszyć.

Do zobojętniania amoniaku stosuje się tani ogólnie dostępny kwas fosforowy o różnym stężeniu na przykład w granicach 15—65%, mogący zawierać zanieczyszczenia soli nieorganicznych. Jako nośnik huminowy dla roztworu azotanowo-amonowo-fosforowego stosuje się znane produkty rozkładu biochemicznego roślin jak torfy, węgle brunatne i ksylicy, które mogą być wielokrotnie nasyczone roztworem soli azotanowo-amonowo-fosforowych i suszone w temperaturze 70—100°C.

Przykład. Gaz koksowniczy lub gazowniczy zawierający pary amoniaku wprowadza się do sytnika lub skrubera zraszanego wspólnie lub przeciwnieprądowo kwasem fosforowym o stężeniu 40%-owym i roztworem soli fosforowo-amonowych z poprzedniego cyklu i zobojętnia się do $\text{pH} = 6 \div 7$, a następnie otrzymany roztwór soli fosforowo-amonowych zadaje się w oddzielnym naczyniu kwasem azotowym 50%-owym do momentu osiągnięcia pH roztworu = 5.

Uzyskany w ten sposób roztwór soli azotanowo-amonowo-fosforowych, kieruje się do sytnika i zobojętnia się amoniakiem z gazu koksowniczego

do $\text{pH} = 7$. Część tego roztworu odbierana jest następnie w sposób ciągły z sytnika lub skrubera do oddzielnego naczynia reakcyjnego w którym roztwór zakwasza się kwasem azotowym 50%-owym do $\text{pH} = 5$ i ponownie wprowadza go do zobojętniania w sytniku lub skruberze.

Po osiągnięciu w roztworze obiegowym soli azotanowo-amonowo-fosforowych stosunku azotu do pięciotlenku fosforu ($\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$) 1:1 dwie trzecie roztworu doprowadza się do dalszego przerobu na nawóz a pozostałą część wraz z 40%-owym kwasem fosforowym wprowadza do sytnika w którym roztwór już w następnym cyklu roboczym zobojętnia się amoniakiem i postępuje dalej jak wyżej opisano. Odprowadzone z obiegu dwie trzecie końcowego roztworu soli azotanowo-amonowo-fosforowych o stosunku $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$ jak 1:1 poddaje się odparowaniu, a otrzymaną sól suszy w temperaturze 70°C uzyskując nawóz mieszany azotanowo-amonowo-fosforowy zawierający do 26% azotu i do 26% pięciotlenku fosforu. Roztworem tym można nasycić również jednorazowo lub wielokrotnie nośnik huminowy susząc otrzymaną mieszaninę po każdorazowym zraszaniu końcowym roztworem.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nawozu mieszanego do wzbogacania gleby przez zobojętnianie amoniaku zawartego w gazach z suchej destylacji węgla lub w wodzie amoniakalnej za pomocą kwasów mineralnych **znamienny tym**, że amoniak zobojętnia się najpierw kwasem fosforowym, do utworzenia roztworu soli fosforowo-amonowych o $\text{pH} = 6 \div 7$, który następnie zakwasza się kwasem azotowym do $\text{pH} = 5 \div 6$ i ponownie zobojętnia się go amoniakiem do $\text{pH} = 7$, prowadząc proces zakwaszania i zobojętniania tak długo aż stosunek azotu do pięciotlenku fosforu w roztworze wyniesie 1:1, po czym roztwór albo zagęszcza się i odparowuje się do sucha, albo roztworem tym nasycza nośnik huminowy, który następnie suszy się w temperaturze 70—100°C, ewentualnie powtarzając tę czynność kilkakrotnie.