

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65 568

Patent dodatkowy
do patentu _____

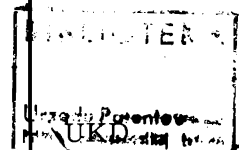
Kl. 53g, 4/04

Zgłoszono: 04.VII.1969 (P 134 596)

Pierwszeństwo: _____

MKP A23k 1/175

Opublikowano: 15.VII.1972



Współtwórcy wynalazku: Zdzisław Plet, Eugeniusz Gryglik, Stanisław Plebańczyk, Jerzy Schroeder

Właściciel patentu: Krakowskie Zakłady Przemysłu Nieorganicznego „Bonarka”, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania fosforanu paszowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fosforanu paszowego na drodze termicznej, zwłaszcza przy zastosowaniu pieca obrotowego opalanego gazem.

Wytwarzany fosforan paszowy jest fosforanem wapniowym lub sodowo-wapniowym nie zawierającym fluoru więcej jak 0,3%. Znane są sposoby odfluorowania fosforanów drogą spiekania lub topienia z różnymi dodatkami w piecu obrotowym lub fluidalnym.

Poszczególne sposoby różnią się jakością i ilością dodatków oraz temperaturą prażenia. Podstawowym dodatkiem stosowanym jest krzemionka, ponieważ wszystkim zależało na odpędzeniu fluoru głównie w postaci czterofluorku krzemu. Jako dodatek stosowany jest również kwas fosforowy lub jego kwaśne sole zwłaszcza superfosfat potrójny a również i pojedynczy. Wprowadzenie kwasu fosforowego w tej czy innej postaci ma na celu ułatwienie rozkładu surowca mineralnego. Kwas dodany wykorzystuje się całkowicie, gdyż zwiększa on ilość fosforanu w produkcie. Jeżeli jako nośnik kwasu stosuje się superfosfat wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej dalsze ilości fluoru, który ma być odpędzony łącznie z fluorem zawartym w surowcu mineralnym.

Z dodatkiem kwasu fosforowego lub superfosfatu wiąże się potrzeba dodawania wapna lub sody, gdyż wynika to ze stosunków stechiometrycznych, które winny być zachowane w celu

2

osiągnięcia wymaganego produktu. Soda jako dodatek ma również na celu wytworzenie w produkcie fosforanu sodowo-wapniowego łatwiej rozpuszczalnego, jednakże nie jest to zbyt istotne, bo organizm zwierzęcy przyswaja również orto-fosforan trójwapniowy, a jedyną przeszkodą w podawaniu takiego czy innego fosforanu jest zawartość w nim fluoru szkodliwego dla organizmu. Głównym warunkiem odfluorowania jest uniknięcie topienia masy reakcyjnej podczas prażenia, a nawet uniknięcie początkowego jej nadtopienia, co warunkuje proces spiekania. Potwierdził się przy tym fakt łatwy do przewidzenia, że im wyższa jest temperatura prażenia tym szybciej i dokładniej zachodzi odfluorowanie. Wobec tego dalsza praca poszła w kierunku badania zależności temperatury topnienia mieszaniny reakcyjnej od jej składu, aby dobrać składy nietopliwe w wysokiej temperaturze i umożliwić stosowanie wysokiej temperatury przy prażeniu. Przy tym niespodziewanie odkryto drugi fakt; Mianowicie stwierdzono, że nie jest celowe dążenie do odpędzenia fluoru w postaci czterofluorku krzemu, gdyż można go również odpędzić w postaci lotnych związków bezkrzemowych jak; POF_3 , PF_4 , PF_5 .

Pomiar temperatury topnienia różnych mieszanin zdolnych do wytwarzania fosforanu paszowego wykazał ważną zależność; na ogół im niższa jest zawartość SiO_2 tym wyższa jest temperatura topnienia. Z tego wniosek, że ogólnie sto-

sowany dodatek krzemionki nie jest potrzebny, a nawet szkodliwy. A za tym celowe jest całkowite odstąpienie od wprowadzania krzemionki jako dodatku. Nawet pożądanym jest dobór surowca oraz dodatków pod kątem widzenia jak najmniejszej zawartości krzemionki, która nie powinna w mieszaninie przekraczać 2% w przeliczeniu na suchą substancję. Jako środki do obniżenia zawartości krzemionki w masie reakcyjnej mogą służyć wszelkie znane dodatki, które nie wprowadzają krzemionki, a więc w pierwszym rzędzie soda i wapno palone ubogie w krzemionkę. Na powyższych stwierdzeniach oparto sposób według wynalazku odfluorowania surowca fosforowego w celu wytworzenia fosforanu paszowego. Stwierdzenia te zarazem pozwoliły na wyjaśnienie danych z literatury. Temperatura spiekania podawana w literaturze wynosi przeważnie około 1500°C, natomiast temperaturę 1260°C stosuje się przy zawartości 2—6% krzemionki. Zakładając, że faktycznie stosowano średnią zawartość 4% można zrozumieć na czym polegała korzyść. Mianowicie nie następowało stapianie lecz tylko prażenie. Korzyść ta, niewątpliwa w myśl powyższego, nie była w pełni wyzyskana, gdyż szła w parze z obniżeniem temperatury, co utrudniało dobre odfluorowanie.

Radykalne zmniejszenie według wynalazku zawartości krzemionki wymaga zachowania innych stosunków stechiometrycznych w mieszaninie wsadowej, ponieważ krzemionka dodawana do mieszaniny według sposobów znanych w małej części przechodzi w czterofluorek krzemu, a większość jej tworzy krzemiany wapnia bądź sodu. Dalsze próby przeprowadzane z mieszaninami o zawartości krzemionki poniżej 2% wykazały, że najlepsze rezultaty otrzymuje się, gdy stosunek CaO do P_2O_5 utrzymywany jest w określonych granicach, a mianowicie wynosi 1; 2,5—2,9 a zwłaszcza 1; 2,7—2,8. Zachowując ten stosunek uzyskuje się praktycznie tylko ortofosforan wapniowy, a więc nie powstaje piro lub meta fosforan. Ten stosunek, w zależności od składu surowca mineralnego, może być osiągnięty przy dodatku wapna palonego lub bez tego dodatku. W przypadkach, w których zależy na uzyskaniu w produkcie również fosforanu sodowo-wapniowego, wprowadza się do mieszaniny sodę zachowując stosunek $(CaO + NaO)$ do P_2O_5 jak podano powyżej dla samego wapna, to jest 1; 2,5—2,9 zwłaszcza 1; 2,7—2,9.

Według wynalazku przygotowuje się w mieszalniku mieszaninę wsadową o zawartości krzemionki poniżej 2% w przeliczeniu na suchą substancję, do której poza minerałem fosforowym dokładnie zmielonym wprowadza się następujące dodatki; kwas fosforowy, lub kwas fosforowy i superfosfat potrójny, lub kwas fosforowy i superfosfat zwykły, zachowując stosunek CaO do P_2O_5 jak podano powyżej, to jest 1; 2,5—2,9 korzystnie 1; 2,7—2,8. Jeżeli minerał zawiera zbyt dużą ilość SiO_2 należy zastosować dodatek odpowiedniej ilości wapna, a dla zachowania wzajemnego stosunku również i kwasu fosforowego lub superfosfatu.

Obniżenie zawartości krzemionki można osiągnąć wprowadzając odpowiedni dodatek sody kalcyno-

wanej zamiast dodatku wapnia. W wypadku stosowania sody kalcynowanej zachowuje się wyżej wymieniony stosunek, w którym zamiast CaO wystąpi $(CaO + Na_2O)$. Mieszaninę wsadową wprowadza się w sposób ciągły do pieca obrotowego opalanego gazem i praży do temperatury wyznaczonej dla danego wsadu, przy której nie zachodzi nawet początkowe stapianie. W większości przebadanych przypadków wysokość tej temperatury wynosiła 1400—1560°C. Otrzymany produkt prażenia poddaje się rozdrobnieniu, które zachodzi łatwiej, ponieważ produkt ten nie jest stopiony ani nadtopiony. Produkt ten, jak wykazały badania zootechniczne, nadaje się jako fosforan paszowy. Zależnie od stosowanego minerału oraz sporządzonej mieszaniny wsadowej produkt zawiera 39—45% P_2O_5 ogólnego i 38—44% P_2O_5 rozpuszczalnego w 0,4% roztworze HCl. Zawartość fluoru we wszystkich przypadkach wynosi poniżej 0,3%, a przeciętnie wynosi 0,2%.

Przykład I. 100 części wagowych koncentratu apatytu Kola, zawierającego około 1,5% SiO_2 , miesza się z 10,5 częściami wagowymi kwasu fosforowego (w przeliczeniu na 100% H_3PO_4) w mieszalniku dwuwiałowym, otrzymując mieszaninę wsadową o zawartości około 1,4% SiO_2 w przeliczeniu na suchą masę. Mieszaninę tę podaje się do pieca i praży w temperaturze około 1420°C. Otrzymuje się produkt zawierający około 42% P_2O_5 rozpuszczalnego w 0,4% roztworze HCl i około 0,15% fluoru.

Przykład II. 100 części wagowych fosforytu tunezyjskiego zawierającego około 29,3% P_2O_5 i około 2,5% SiO_2 miesza się z 15,6 częściami wagowymi kwasu fosforowego (w przeliczeniu na 100% H_3PO_4), 20,4 częściami wagowymi superfosfatu potrójnego i 10 częściami wagowymi sody kalcynowanej w mieszalniku dwuwiałowym otrzymując mieszaninę wsadową o zawartości około 1,8% SiO_2 w przeliczeniu na suchą masę. Mieszaninę tę podaje się do pieca i praży w temperaturze około 1500°C. Otrzymuje się produkt zawierający około 38% P_2O_5 rozpuszczalnego w 0,4% roztworze HCl i około 0,25% fluoru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fosforanu paszowego, przez termiczne odfluorowanie w piecu obrotowym w temperaturze 1400—1500°C surowców fosforowych w mieszaninie z dodatkami takimi jak kwas fosforowy, superfosfat, soda, wapno, **znamienny tym**, że przygotowuje się mieszaninę wsadową o zawartości krzemionki poniżej 2% SiO_2 w przeliczeniu na suchą substancję.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wprowadza się do mieszaniny wsadowej superfosfat potrójny lub kwas fosforowy bądź ich mieszaniny i ewentualnie tlenek wapniowy w stosunku CaO do P_2O_5 1; 2,5—2,9 korzystnie 1; 2,7—2,8.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że do mieszaniny wsadowej wprowadza się sodę kalcynowaną zachowując stosunek $(Na_2O + CaO)$ do P_2O_5 wynoszący 1; 2,5—2,9 korzystnie 1; 2,7—2,8.