

## Sposób wytwarzania nawozu mocznikowo superfosfatowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nawozu mocznikowo-superfosfatowego polegający na dodawaniu mocznika do pulpy superfosfatowej zawierającej diwodorofosforan(V) wapnia i wodzian siarczanu(VI) wapnia lub tylko diwodorofosforan(V) wapnia

Mocznik (46% mas. N) jest ważnym surowcem w procesach wytwarzania stałych granulowanych wieloskładnikowych nawozów mineralnych o stosunkowo wysokiej zawartości azotu. Występują jednak pewne ograniczenia w wykorzystaniu mocznika jako źródła azotu w otrzymywaniu kompleksowych mineralnych nawozów wieloskładnikowych. Wynika to ze znanej właściwości mocznika związanej z tworzeniem połączeń addycyjnych z różnymi związkami nieorganicznymi. Połączeniami addycyjnymi mocznika, które mogą powstawać w procesach wytwarzania nawozów w zależności od zastosowanej technologii są głównie addukty z:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Mineralne kompleksowe nawozy wieloskładnikowe wytwarza się w ciągu procesów i operacji jednostkowych takich jak: granulacja, suszenie, segregacja, chłodzenie i powlekanie, przy czym do granulatora wprowadzane być mogą suche surowce lub w formie pulpy. Dąży się do opracowania takich warunków prowadzenia procesu produkcji kompleksowych nawozów wieloskładnikowych na bazie mocznika, w których efektywność wiązania mocznika w addukty będzie jak największa. Addukty mocznika mogą być bowiem wymywane z gleby 2,7-4 razy wolniej niż wolny mocznik, co ogranicza jego straty przy nawożeniu do środowiska.

Wiadomo, że w przypadku wytwarzania granulowanych nawozów wieloskładnikowych, w których źródłem fosforu są superfosfaty wprowadzenie mocznika w etapie granulacji zaburza tę operację. Dzieje się tak, ponieważ mocznik tworząc połączenia addycyjne z uwodnionymi solami nieorganicznymi, wypiera z ich cząsteczek wodę krystalizacyjną (reakcja 1 i 2) powodującą w konsekwencji niepożądane upłynnienie mieszaniny w granulatorze.



Poszukuje się rozwiązań, umożliwiających wyeliminowanie problemów, wynikających z wydzielaniem się wody podczas reakcji superfosfatu z mocznikiem. Jednym z nich jest włączenie mocznika do kompozycji nawozowej na wcześniejszym

etapie produkcji, tj. na etapie rozkładu rudy fosforanowej. Znany jest patent francuskiej firmy Grande Paroisse (US 5409516, WO 10443), w którym prowadzi się rozkład rudy fosforanowej roztworem mocznika w kwasie siarkowym(VI). W wyniku zachodzących reakcji powstaje między innymi addukt mocznika z siarczanem(VI) wapnia (reakcja 3).

$$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + [\text{H}_2\text{SO}_4 + 3,6\text{CO}(\text{NH}_2)_2] + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} + 5,4[\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2] + \text{CaF}_2 + 0,6\text{CaSO}_4 \quad (3)$$

Niedogodnością procesu jest wprowadzanie mocznika do stosunkowo stężonego kwasu siarkowego(VI) i obecność mocznika w trakcie rozkładu fosforytu w wysokiej temperaturze (do 90<sup>0</sup>C) (US 5409516, WO 10443). Wysoka temperatura i kwasowość powodują niepożądany rozkład mocznika. Przejście części azotu amidowego w amonowy jest niekorzystne z nawozowego punktu widzenia. Oprócz tego powstały jon amonu zobojętnia część wolnego kwasu, potrzebną do rozkładu fosforytu.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P. 403028 znany jest sposób ciągłego wytwarzania granulowanych nawozów azotowo-fosforowych typu USP, który polega na tym, że reakcję rozkładu surowca fosforowego prowadzi się roztworem reakcyjnym zawierającym od 1,5 do 4,0 mola mocznika na 1 mol kwasu siarkowego(VI), w ilości odpowiadającej od 90 do 100% kwasu w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego na całkowity rozkład fosforytu, przy czym do środowiska reakcji wprowadza się wodę w ilości niezbędnej do zapewnienia jej zawartości w pulpie procesowej w zakresie 16 - 25% mas. w odniesieniu do całej masy zawiesiny, a otrzymaną pulpę procesową kieruje się bezpośrednio do wężła granulacji.

W patencie WO 42172 omówiono jednostopniowy sposób polegający na rozkładzie w temperaturze 50-110<sup>0</sup>C kwasem siarkowym(VI) mieszaniny zawierającej rudę fosforanową, mocznik, fosfogips lub bezwodny lub uwodniony siarczan(VI) wapnia. Do reaktora można też wprowadzać kwas fosforowy(V). W rozwiązaniu tym produkt z reaktora granuluje się w temperaturze 40-80<sup>0</sup>C stosując granulator bębnowy lub talerzowy.

W rozwiązaniu opracowanym przez firmę IFDC (International Fertilizer Development Center) stop lub roztwór mocznika wprowadza się do granulatora, do którego dozowane są równocześnie suche surowce takie jak: ruda fosforanowa, chlorek potasu, kizeryt, DAP (diwodorofosforan(V) amonu) oraz recykulowany produkt. Natomiast w technologii proponowanej przez Zuari Agro Chemicals Limited (ZACL)

do granulatora podaje się zobojętnioną amoniakiem mieszaninę kwasu siarkowego(VI) i fosforowego(V) oraz suche surowce takie jak: chlorek potasu, mocznik i recykulowany produkt. Należy zaznaczyć, że w wymienionych tych dwóch rozwiązaniach nie zachodzą reakcje związane z rozkładem rudy fosforanowej kwasami i tworzeniem się diwodorofosforanu(V) wapnia czy bezwodnego lub uwodnionego siarczanu(VI) wapnia. Podobnych w założeniu technologii otrzymywania kompleksowych nawozów NPK na bazie mocznika dotyczą opracowania firmy Tennessee Valley Authority czy Norsk Hydro.

Według patentu PL 93893 możliwe jest wytworzenie nawozu wieloskładnikowego mocznikowo-superfosfatowego po uprzedniej dehydratacji superfosfatu w temperaturze 150-170°C i następnie połączeniu produktu dehydratacji w temperaturze 40°C z chlorkiem potasu i mocznikiem. Według rozwiązania proponowanego w patencie PL 65934 rozdrobniony superfosfat miesza się intensywnie z mocznikiem, dodaje sól potasową i całość miesza się ponownie w temperaturze 110-130°C przez 1-2 h, studzi i rozdrabnia do wymaganej wielkości cząstek. W patencie PL 147104 proponuje się otrzymywanie nawozu mocznikowo-superfosfatowego w wyniku mieszania rozdrobnionych surowców: mocznika, superfosfatu, siarczanu(VI) potasu, magnezytu i/lub dolomitu w odpowiednich proporcjach i granulowania mieszaniny w bębnie granulacyjnym za pomocą wody, tak by zawartość wilgoci utrzymywała się w granicach 4-12% mas.. Uzyskany granulát ogrzewa się do temperatury 90°C, suszy, chłodzi i segreguje.

Nawóz fosforowo-azotowy według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera mocznik związany w addukty z diwodorofosforanem(V) wapnia i/lub siarczanem(VI) wapnia i/lub kwasem fosforowym(V) i innymi solami nieorganicznymi.

Sposób wytwarzania nawozu mocznikowo-superfosfatowego, według wynalazku, polegający na dodawaniu mocznika do pulpy superfosfatowej zawierającej diwodorofosforan(V) wapnia i wodzian siarczanu(VI) wapnia lub tylko diwodorofosforan(V) wapnia otrzymanej w wyniku rozkładu rudy fosforanowej kwasem siarkowym(VI) lub fosforowym(V) lub ich mieszaniną według znanych rozwiązań technologicznych i następnie granulacji mieszaniny znanymi technikami bez lub w obecności dodatków zawierających makro- czy też mikroelementy z zawrotem produktu, następnie suszeniu, segregacji i chłodzeniu produktu, charakteryzuje się tym,

że do ochłodzonej do temperatury 40-70°C pulpy superfosfatowej przed granulacją dodaje się mocznik w ilości odpowiadającej stosunkowi masowemu N do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> od 0,5:1 do 2,5:1 i miesza się reagenty w czasie wystarczającym do rozpuszczenia mocznika. Korzystnie przed granulacją pulpę superfosfatową wraz z mocznikiem poddaje się zagęszczaniu przez odparowanie wody w celu usunięcia części wody uwolnionej w przebiegu reakcji 1 i/lub 2.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się nawóz mocznikowo-superfosfatowy zawierający mocznik związany w addukty z diwodorofosforanem(V) wapnia i/lub siarczanem(VI) wapnia i/lub kwasem fosforowym(V) i innymi solami nieorganicznymi.

Zaletą proponowanego rozwiązania jest prowadzenie rozkładu surowca fosforowego w odpowiednio wysokiej temperaturze umożliwiającej uzyskanie wysokiego stopnia przereagowania w trakcie wytwarzania pulpy, a także obniżenie stopnia rozkładu mocznika w wyniku wprowadzania go do ochłodzonej pulpy. Ponadto płynną pulpę otrzymaną po wprowadzeniu mocznika można zagęścić przez odparowanie części wody np. w wyparce, regulując tym samym ilość wody podawaną z tą pulpą do granulatora. Stanowi to dodatkową zaletę proponowanego rozwiązania w stosunku do dodawania mocznika bezpośrednio do granulatora, w którym możliwości usunięcia wody są ograniczone. Płynna pulpa przed granulacją stwarza większe możliwości technologiczne regulowania bilansu wodnego niż materiał stały w granulatorze i suszarni.

Niższa temperatura pulpy podawanej do granulatora to niższa temperatura granulacji i lepsze warunki do krystalizacji adduktów mocznika. Związki te nie występują bowiem w fazie ciekłej, tylko w stałej. Z reakcji 1 i 2 tworzenia adduktów można wyprowadzić odwrotne reakcje hydrolizy tych związków. Zatem addukty tworzą się w miarę odparowywania wody z pulpy (np. w czasie granulacji). W miarę odparowywania wody faza ciekła, zawierająca m.in. mocznik, ulega zateżeniu i w pewnym momencie rozpoczyna się krystalizacja mocznika. Jeżeli na granicy faz obecne są wymienione sole, to mocznik wypadający z roztworu wchodzi z nimi w reakcje, tworząc połączenia addycyjne. Jednocześnie z tworzeniem adduktów uwalnia się jednak woda krystalizacyjna, która uzupełnia odparowaną wodę. Zatem ilość wody przez dłuższy czas pozostaje na zbliżonym poziomie, bo jest buforowana uwalnianą wodą krystalizacyjną. Wynikają stąd zakłócenia w przebiegu granulacji, bowiem granula

przez dłuższy czas zachowuje podwyższoną wilgotność, co pozwala jej zbyt długo obtaczać się podziarnem i kleić do innych granul, co skutkuje powstaniem granulatu o zbyt dużej ilości nadziarna.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania i rysunku, który przedstawia przykładowy dyfraktogram nawozu mocznikowo-superfosfatowego otrzymanego sposobem według wynalazku, który zawiera addukty mocznika z diwodorofosforanem(V) wapnia, kwasem fosforowym(V) i siarczanem(VI) wapnia oraz półwodzian i dwuwodzian siarczanu(VI) wapnia.

#### Przykład I

Do pulpy superfosfatowej zawierającej 12,8% mas.  $P_2O_5$  całkowitego otrzymanej według znanego rozwiązania w wyniku rozkładu surowca fosforowego kwasem siarkowym(VI) w temperaturze  $90^\circ C$  zawierającej diwodorofosforan(V) wapnia i dwuwodzian lub półwodzian siarczanu(VI) wapnia po jej ochłodzeniu do temperatury  $50^\circ C$  dodano mocznik w stosunku masowym N do  $P_2O_5$  jak 2,5 do 1 mieszano reagenty do rozpuszczenia mocznika i tak uzyskaną pulpę mocznikowo-superfosfatową o składzie 7,9% mas.  $P_2O_5$  ogólnego (6,1% mas.  $P_2O_5$  przyswajalnego) i 18,7% mas. N mocznikowego skierowano do granulatora. W wyniku granulacji przeprowadzonej znanymi technikami uzyskano produkt, w którym mocznik występował w formie adduktów głównie typu:  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ ,  $CaSO_4 \cdot 4CO(NH_2)_2$

#### Przykład II

Do pulpy superfosfatowej zawierającej 13,5% mas.  $P_2O_5$  całkowitego otrzymanej według znanego rozwiązania w wyniku rozkładu surowca fosforowego kwasem siarkowym(VI) w temperaturze  $90^\circ C$  zawierającej diwodorofosforan(V) wapnia i dwuwodzian lub półwodzian siarczanu(VI) wapnia po jej ochłodzeniu do temperatury  $40^\circ C$  dodano mocznik w stosunku masowym N do  $P_2O_5$  jak 1 do 1, mieszano reagenty do rozpuszczenia mocznika i tak uzyskaną pulpę mocznikowo-superfosfatową skierowano do granulatora. W wyniku granulacji przeprowadzonej znanymi technikami uzyskano produkt zawierający 13,8% mas.  $P_2O_5$  ogólnego (10,9% mas.  $P_2O_5$  przyswajalnego) i 11,5% mas. N mocznikowego, w którym mocznik występował w formie adduktów głównie typu:  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ .  $CaSO_4 \cdot 4CO(NH_2)_2$ .

### Przykład III

Do pulpy superfosfatowej zawierającej 20,4% mas.  $P_2O_5$  całkowitego o temperaturze  $80^\circ C$  otrzymanej według znanego rozwiązania w wyniku rozkładu surowca fosforowego mieszaniną kwasu siarkowego(VI) i kwasu fosforowego(V) zawierającej diwodorofosforan(V) wapnia i dwuwodzion lub półwodzion siarczanu(VI) wapnia po jej ochłodzeniu do temperatury  $60^\circ C$  dodano mocznik w stosunku masowym N do  $P_2O_5$  jak 1 do 1, mieszano reagenty do rozpuszczenia mocznika i tak uzyskaną pulpę mocznikowo-superfosfatową skierowano do granuladora. W wyniku granulacji przeprowadzonej znanymi technikami uzyskano produkt zawierający 20,2% mas.  $P_2O_5$  całkowitego (19,0% mas.  $P_2O_5$  przyswajalnego) i 18,8% mas. N mocznikowego, w którym mocznik występował w formie adduktów głównie typu:  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ ,  $CaSO_4 \cdot 4CO(NH_2)_2$ ,  $H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$ .

### Przykład IV

Do pulpy superfosfatowej zawierającej 36,4% mas.  $P_2O_5$  całkowitego o temperaturze  $90^\circ C$  otrzymanej według znanego rozwiązania w wyniku rozkładu surowca fosforowego kwasem fosforowym(V) zawierającej diwodorofosforan(V) wapnia po jej ochłodzeniu do temperatury  $70^\circ C$  dodano mocznik w stosunku masowym N do  $P_2O_5$  jak 1,2 do 1 mieszano reagenty do rozpuszczenia mocznika i tak uzyskaną pulpę mocznikowo-superfosfatową zawierającą 18,8% mas.  $P_2O_5$  całkowitego (15,7% mas.  $P_2O_5$  przyswajalnego) i 22,2% mas. N mocznikowego skierowano do granuladora. W wyniku granulacji przeprowadzonej znanymi technikami uzyskano produkt, w którym mocznik występował w formie adduktu typu  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ ,  $CaSO_4 \cdot 4CO(NH_2)_2$ .