

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 10465

(13) С1

(46) 2008.04.30

(51) МПК (2006)

С 05D 1/00

С 05В 7/00

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ БЕСХЛОРНЫХ СЛОЖНЫХ УДОБРЕНИЙ

(21) Номер заявки: а 20060251

(22) 2006.03.23

(43) 2007.10.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Дормешкин Олег Борисович; Воробьев Николай Иванович; Шатило Виктория Ивановна; Аутко Александр Александрович; Степуро Мечислав Францевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ВУ 7282 С1, 2005.

ВУ 7410 С1, 2005.

SU 724488, 1980.

SU 92163, 1950.

RU 2141462 С1, 1999.

EP 0229535 В1, 1992.

(57)

Способ получения водорастворимого бесхлорного сложного удобрения, включающий взаимодействие раствора фосфорнокислого аммония концентрацией 16-20 мас. % в пересчете на P_2O_5 , полученного путем выщелачивания аммофоса, с хлористым калием при мольном соотношении $K^+ : NH_4^+$, равном (0,75-1) : 1, и последующую кристаллизацию однозамещенных фосфатов калия и аммония, **отличающийся** тем, что 10-20 мас. % от общего количества хлористого калия вводят на стадии выщелачивания аммофоса водой, перед кристаллизацией горячий раствор фильтруют при температуре 75-95 °С и образующийся после кристаллизации осадок промывают водой.

Изобретение относится к производству минеральных удобрений и может быть использовано для получения водорастворимых бесхлорных сложных удобрений для тепличного овощеводства.

Известен способ получения водорастворимых бесхлорных сложных удобрений путем взаимодействия хлористого калия и растворов фосфорнокислого аммония при мольном соотношении 1,0-1,3 и температуре 35-85 °С с последующей кристаллизацией однозамещенных фосфатов калия и аммония при температуре от 0 до -5 °С и использованием образующегося маточного раствора для приготовления исходного раствора второго цикла [1]. Недостатками указанного способа являются: высокое содержание хлора в продукте (до 2,8 мас. %); использование исходных реагентов, в частности фосфатов аммония, реактивной квалификации, что резко увеличивает себестоимость продукта; использование маточного раствора для приготовления исходных растворов последующих циклов (до 7 циклов), что приводит к существенному возрастанию объема образующегося маточного раствора с каждым последующим циклом и увеличению содержания хлорид-иона в нем.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения водорастворимых бесхлорных сложных удобрений путем взаимодействия раствора фосфорнокислого аммония концентрацией 16-20 мас. % в пересчете на P_2O_5 , полученного путем выщелачивания аммофоса водой при

температуре 20-60 °С и хлористого калия при мольном соотношении $K^+ : NH_4^+$, равном (0,75-1):1. Кристаллизацию однозамещенных фосфатов калия и аммония осуществляют при температуре 10-20 °С, образующийся осадок дополнительно промывают раствором фосфорнокислого аммония концентрацией 16-20 мас. % в пересчете на P_2O_5 , который далее возвращают на стадию взаимодействия растворов фосфорнокислого аммония и хлористого калия. Маточный раствор после отделения кристаллов однозамещенных фосфатов калия и аммония одновременно со шламовым осадком, образующимся после выщелачивания аммофоса, используют для получения суспендированного жидкого комплексного удобрения [2].

Недостатками данного способа являются:

повышенное содержание аммонийного азота (до 5,7 мас. %) ограничивает использование получаемого продукта в тепличном хозяйстве;

использование технических солей (аммофоса и галургического хлористого калия) приводит к ухудшению качества продукта за счет повышенного содержания нерастворимых в воде соединений, что является нежелательным при использовании его в системах капельного полива, применяемых в тепличных хозяйствах.

Согласно прототипу, для промывки осадка однозамещенных фосфатов калия и аммония предусмотрено использование раствора фосфорнокислого аммония концентрацией 16-20 мас. % в пересчете на P_2O_5 , что приводит к частичному замещению фосфата калия в продукте фосфатом аммония и, следовательно, к повышению содержания азота в аммонийной форме. Содержание этой формы азота в удобрениях, применяемых в составе питательных растворов для тепличного овощеводства, должно быть минимальным [3].

Проведенные авторами данного изобретения исследования по снижению содержания иона аммония в продукте позволили установить, что при использовании в качестве промывного раствора воды достигается снижение содержания ионов хлора до 0,5 мас. % и ионов аммония до 2,0-1,5 мас. % в пересчете на азот. Эффект снижения содержания аммонийного азота обусловлен тем, что при промывке продукционного осадка водой однозамещенный фосфат аммония, имея более высокую растворимость в воде по сравнению с однозамещенным фосфатом калия, растворяется интенсивнее и в большем количестве. Однако наличие такого эффекта могло быть установлено только в ходе исследований, поскольку в связи с многокомпонентностью данной системы растворимость отдельных компонентов существенно изменяется по сравнению со справочными значениями и не может быть спрогнозировано теоретически.

Как указано в прототипе, в качестве исходного фосфорсодержащего компонента предусмотрено использование аммофоса, содержащего ряд примесей, в том числе нерастворимых [4], основная часть которых переходит в шлам на стадии выщелачивания. Однако, как показали исследования, выполненные авторами настоящего изобретения, при использовании растворов фосфорнокислого аммония, полученных выщелачиванием аммофоса водой, в конечном продукте содержание нерастворимых примесей достигает 0,3-0,5 мас. %. Присутствие в продукте нерастворимых в воде соединений обусловлено тем, что полной очистки растворов фосфорнокислого аммония от соединений железа, алюминия и фтора на стадии выщелачивания аммофоса достичь не удастся. Кроме того, в составе аммофоса присутствует также гексафторсиликат аммония, который при выщелачивании первоначально переходит в раствор фосфорнокислого аммония, а на стадии конверсии соосаждается вместе с продуктом.

Наличие вышеуказанных соединений отрицательно влияет на качество конечного продукта, так как агрохимические технологии капельного полива, применяемые в тепличных хозяйствах, не допускают наличия в составе удобрений водонерастворимых примесей.

Авторами экспериментально установлено, что частичное введение хлорида калия (от 10 до 20 % от общего количества хлорида калия) на стадии выщелачивания аммофоса водой, а также введение в технологический процесс стадии горячего фильтрования раствора при температуре 75-95 °С перед кристаллизацией однозамещенных фосфатов калия и аммония, обеспечит существенное снижение нерастворимых в воде соединений до 0,05-0,1 мас. %.

Положительный эффект от частичного введения хлорида калия на стадии выщелачивания, по мнению авторов, обусловлен взаимодействием гексафторсиликата аммония,

ВУ 10465 С1 2008.04.30

присутствующего в растворе фосфорнокислого аммония, с хлоридом калия с образованием нерастворимого осадка гексафторсиликата калия, который отделяется совместно с фторфосфатным шламом.

Положительный эффект от введения дополнительной стадии фильтрации горячего раствора при температуре 75-95 °С перед кристаллизацией однозамещенных фосфатов калия и аммония вероятно обусловлен тем, что соединения железа и алюминия присутствуют в растворе фосфорнокислого аммония в виде метастабильных аквафосфатных комплексов со сложной полимерной структурой, образующих устойчивые пересыщенные растворы. Химический состав соединений может быть представлен формулами $(\text{Fe}, \text{Al})\text{NH}_4\text{HPO}_4\text{F}_2$; $(\text{Fe}, \text{Al})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [4]. Очевидно, что в ходе проведения стадии конверсии состояние метастабильного равновесия нарушается, происходит перестройка и разрушение этих комплексных соединений, и осаждение их в виде нерастворимых фосфатов железа и алюминия. Введение дополнительной стадии горячего фильтрования раствора при температуре 75-95 °С перед кристаллизацией однозамещенных фосфатов калия и аммония позволяет выделить вышеуказанные комплексные соединения и тем самым предотвратить их соосаждение с кристаллизующимся продуктом.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является повышение качества продукта за счет снижения в нем содержания аммонийного азота и водонерастворимых примесей.

Поставленная задача решается тем, что способ получения водорастворимых бесхлорных сложных удобрений заключается во взаимодействии раствора фосфорнокислого аммония концентрацией 16-20 мас. % в пересчете на P_2O_5 , полученного путем выщелачивания аммофоса, с хлористым калием при мольном соотношении $\text{K}^+ : \text{NH}_4^+$, равном (0,75-1):1, и последующей кристаллизации однозамещенных фосфатов калия и аммония. 10-20 мас. % от общего количества хлористого калия вводят на стадии выщелачивания аммофоса водой, перед кристаллизацией горячий раствор фильтруют при температуре 75-95 °С и образующийся после кристаллизации осадок промывают водой.

Сущность предлагаемого способа заключается в следующем.

Аммофос растворяют в воде при температуре 20-60 °С и перемешивании с получением насыщенных растворов фосфорнокислого аммония (содержание фосфора в пересчете на P_2O_5 , 16-20 мас. %). В образующуюся суспензию вводят хлорид калия (от 10 до 20 % от общего количества), после чего суспензию разделяют методом фильтрации или отстаивания. Для интенсификации процесса отстаивания используют комбинацию флокулянтов. Шламовый осадок содержит (в пересчете на сухое): 43-44 мас. % P_2O_5 общ., 42-43 мас. % P_2O_5 усв., 28-30 мас. % P_2O_5 вод., 12-13 мас. % NH_4^+ . К раствору фосфорнокислого аммония с концентрацией по P_2O_5 16-20 мас. % добавляют оставшееся количество кристаллического хлорида калия до достижения требуемого мольного соотношения $\text{K}^+ : \text{NH}_4^+$ в конверсионном растворе и нагревают до полного растворения хлорида калия. Образовавшийся раствор подвергают фильтрации при температуре 75-95 °С и охлаждают при интенсивном перемешивании до температуры 10-20 °С. Выпавший кристаллический осадок отделяют методом фильтрации и промывают на фильтре водой. Продукционный осадок содержит в пересчете на сухое вещество (мас. %): N - 3,0-1,5; P_2O_5 - 48-52; K_2O - 24-28; Cl^- - не более 0,5; н.о. - не более 0,1. Это позволяет использовать его в качестве водорастворимого бесхлорного сложного удобрения для теплиц. Раствор, полученный после промывки осадка, направляется на выщелачивание аммофоса. Маточный раствор после отделения целевого продукта со шламовым осадком после выщелачивания аммофоса используется для получения различных марок СЖКУ (согласно прототипу).

Увеличение нормы вводимого на стадии выщелачивания хлорида калия свыше 20 % приводит к кристаллизации солей из раствора фосфорнокислого аммония при разделении суспензии фильтрацией или отстаиванием.

Эффект снижения содержания аммонийной формы азота в продукте достигается путем промывки осадка на стадии фильтрации водой, которая далее возвращается на стадию выщелачивания аммофоса.

ВУ 10465 С1 2008.04.30

Эффект снижения содержания в продукте не растворимых в воде веществ достигается путем частичного введения хлорида калия (до 20 % от общего количества) на стадии выщелачивания аммофоса водой, а также введения дополнительной стадии фильтрации горячего раствора непосредственно перед кристаллизацией однозамещенных фосфатов калия и аммония.

Предложенное техническое решение поясняется следующим примером.

Пример.

К 211 г аммофоса добавляют 464,2 г воды и 15 г хлористого калия (10 % от общего количества). Осуществляют выщелачивание при перемешивании в течение 1 ч при температуре 60 °С. Полученную суспензию разделяют фильтрованием.

В результате образуется 600 г раствора фосфорнокислого аммония, содержащего 16 мас. % фосфора в пересчете на P_2O_5 и 90,2 г шламового осадка, содержащего (в пересчете на сухое вещество): 43,92 мас. % P_2O_5 ОБЩ, 42,43 мас. % P_2O_5 УСВ, 28,34 мас. % P_2O_5 ВОД, 12,97 мас. % NH_4^+ .

К 600 г полученного раствора фосфорнокислого аммония добавляют 135 г твердого галургического хлористого калия (мольное соотношение $K^+ : NH_4^+ = 1:1$) при 95 °С до его полного растворения. Полученный раствор фильтруют (при этой же температуре), охлаждают при интенсивном перемешивании до 20 °С и отфильтровывают выпавшие кристаллы. Осадок после фильтрации промывают 79,5 г воды.

При этом получено 107,1 г осадка, содержащего 12,8 мас. % влаги, 132,2 г промывного фильтрата и 575,2 г маточного раствора.

Продукционный осадок после сушки содержит: 0,15 мас. % Cl , 48,6 мас. % P_2O_5 , 1,4 мас. % N , 27,8 мас. % K_2O и 0,09 мас. % н.о.

Маточный раствор содержит: 11,5 мас. % Cl , 4,1 мас. % P_2O_5 , 2,9 мас. % N , 9,0 мас. % K_2O .

Образующиеся маточные растворы и шламовые осадки утилизируются согласно способу, предложенному в прототипе.

Положительный эффект предлагаемого изобретения заключается в повышении качества получаемого продукта за счет снижения содержания азота в аммонийной форме и водонерастворимых примесей, что позволит использовать его в составе питательных растворов в системах капельного полива в тепличных хозяйствах.

Возможность осуществления технологического процесса согласно заявляемому изобретению подтверждена данными опытно-промышленных испытаний, проведенных на установке Республиканского центра проблем человека Белорусского государственного университета.

Практическая реализация изобретения может быть осуществлена на предприятиях по производству минеральных удобрений, в частности на Гомельском химическом заводе, а также на районных станциях Белсельхозхимии.

Источники информации:

1. А.с. СССР 724488, МПК С 05G 1/06, 1980.
2. Патент 7282 ВУ, МПК⁷ С 05D 1/02, С 05B 7/00, 2005.
3. Создание системы капельного полива для испытания разработанных растворимых минеральных удобрений в республике при возделывании овощных растений в малообъемной культуре: Отчет НИР. Институт овощеводства НАН Беларуси. Отв. исп. М.Ф. Степура. - Мн., 2003. - С. 14.
4. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. - М.: Химия, 1988. - С. 96-103.