

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 10656

(13) С1

(46) 2008.06.30

(51) МПК (2006)

С 05G 1/00

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНО-СМЕШАННОГО УДОБРЕНИЯ

(21) Номер заявки: а 20060376

(22) 2006.04.20

(43) 2007.12.30

(71) Заявители: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"; Открытое акционерное общество "Гомельский химический завод" (ВУ)

(72) Авторы: Дормешкин Олег Борисович (ВУ); Воробьев Николай Иванович (ВУ); Гаврилюк Андрей Николаевич (ВУ); Первинкин Валерий Евгеньевич (ВУ); Людков Александр Арсеньевич (ВУ); Середа Светлана Николаевна (ВУ); Сеген Николай Николаевич (ВУ); Казак Владимир Григорьевич (РУ); Бризицкая Наталия Митрофановна (РУ); Малявин Андрей Станиславович (РУ)

(73) Патентообладатели: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"; Открытое акционерное общество "Гомельский химический завод" (ВУ)

(56) ВУ 2217 С1, 1998.

UA 62255 С2, 2005.

SU 647298, 1979.

SU 513022, 1976.

RU 2107055 С1, 1998.

UA 51441 С2, 2004.

SU 596564, 1978.

EP 0229535 А2, 1987.

ВУ 7410 С1, 2005.

UZ 2710 С, 2005.

(57)

Способ получения сложно-смешанного удобрения, содержащего азот, фосфор и калий, при котором фосфорную кислоту нейтрализуют аммиаком в присутствии серной кислоты, полученную пульпу фосфатов аммония смешивают с карбамидом, хлоридом калия и ретуром и гранулируют, **отличающийся** тем, что в качестве фосфорной кислоты используют суспензию, образующуюся при разложении фосфатного сырья в дигидратном режиме получения экстракционной фосфорной кислоты, 25-100 % карбамида вводят в суспензию до нейтрализации, нейтрализацию осуществляют в две стадии: на первой стадии - до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, равного 0,7-1,0, на второй - до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, равного 1,05-1,3, а хлорид калия смешивают с продуктом, полученным на первой стадии нейтрализации.

Изобретение относится к производству минеральных удобрений и может быть использовано для получения сложно-смешанного удобрения, содержащего азот, фосфор и калий.

Известен способ получения гранулированного сложного удобрения [1], содержащего азот, фосфор и калий, согласно которому удобрение получают путем нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,7 - 0,9$, грануляцией полученной пульпы совместно с плавом аммиачной селитры, хлористым калием и ретуром при одновременной донейтрализации до мольного соотношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1 - 1,05$ смесью фосфорной и серной кислот с последующей сушкой и классификацией.

ВУ 10656 С1 2008.06.30

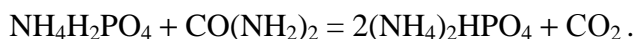
Недостатками указанного способа являются: использование в качестве азотсодержащего компонента аммиачной селитры, характеризующейся низкой термической стабильностью, взрывоопасностью и плохими физическими свойствами, в связи с чем стадия сушки продукта протекает при невысоких температурах и, соответственно, при невысокой интенсивности. Кроме того, аммиачная селитра содержит не более 35 % азота, что ограничивает возможность получения удобрений с высоким содержанием питательных веществ, а замена аммиачной селитры более концентрированным азотным удобрением - карбамидом - приводит к ухудшению физических свойств удобрения.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения сложно-смешанного удобрения [2], согласно которому удобрение получают путем нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком в присутствии серной кислоты с получением пульпы фосфатов аммония, смешения ретура, хлористого калия и азотсодержащего компонента (аммиачной селитры или карбамида), гранулированием смеси с нанесением пульпы фосфатов аммония на поверхность гранул и сушкой продукта.

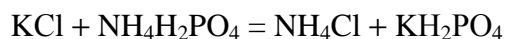
Недостатками способа являются:

неоднородность гранулометрического и химического состава продукта, связанная с существенным различием в гранулометрическом составе исходных компонентов: вводимый в твердом виде карбамид согласно ГОСТ 2081-92 имеет размеры гранул до 4 мм, размеры частиц ретура составляют менее 1 мм, а кристаллического хлористого калия - менее 0,5 мм. По этой причине на стадии смешения наблюдается сегрегация (неравномерность распределения отдельных компонентов), что приводит к снижению выхода товарной фракции и прочности образующихся гранул. Поскольку нанесение плава фосфатов аммония (согласно прототипу) осуществляется во второй части барабана фактически уже на сформировавшуюся гранулу, то выделяемое тепло гидратации и нейтрализации будет использовано на эндотермическое испарение части воды, но не влияет на равномерность распределения отдельных компонентов в грануле;

протекание побочных реакций между карбамидом, хлоридом калия и фосфатами аммония при их нанесении на поверхность гранул во второй части барабана-гранулятора, что сопровождается ухудшением физических свойств продукта. В частности, как указано в литературе [3], при взаимодействии карбамида и фосфатов аммония (дигидрофосфата аммония) происходит частичное разложение карбамида по реакции:



Хлорид калия также частично реагирует с дигидрофосфатом аммония с образованием хлорида аммония, характеризующегося плохими физическими свойствами, в результате чего физические свойства получаемых удобрений также ухудшаются:



Кроме того, на стадии сушки хлорид аммония частично разлагается с потерей аммиака.

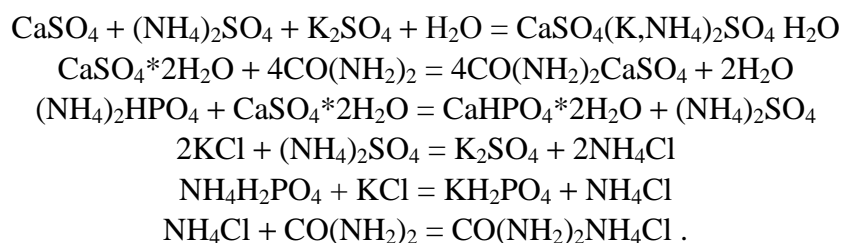
Проведенные авторами данного изобретения исследования процессов, протекающих на отдельных технологических стадиях, позволили установить, что использование на стадии нейтрализации в качестве фосфорной кислоты суспензии, образующейся при разложении фосфатного сырья в дигидратном режиме получения экстракционной фосфорной кислоты, позволит улучшить физические свойства продукта. Этот эффект, по-видимому, обусловлен тем, что в составе суспензии помимо фосфорной кислоты и некоторого количества серной кислоты в качестве основного компонента содержится дигидрат сульфата кальция, который на последующих технологических стадиях нейтрализации, гранулиро-

ВУ 10656 С1 2008.06.30

вания и сушки вступает в химические реакции с другими компонентами, входящими в состав удобрений, в результате чего механизм процесса получения сложно-смешанных удобрений, химический и фазовый состав получаемых продуктов существенно изменяются.

Так, согласно литературным данным [3], "в условиях технологического процесса с применением экстракционной фосфорной кислоты установлено образование в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ следующих твердых фаз: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KH_2PO_4 , KCl , NH_4Cl , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$, $(n\text{K},m\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ". Вводимая согласно прототипу серная кислота в процессе нейтрализации реагирует с аммиаком с образованием сульфата аммония.

Авторами экспериментально установлено, что при использовании на стадии нейтрализации суспензии, образующейся при разложении фосфатного сырья в дигидратном режиме получения экстракционной фосфорной кислоты, содержащей в качестве дополнительной фазы дигидрат сульфата кальция, и введении в суспензию от 25 до 100 % карбамида (от общего его количества), механизм процесса получения сложно-смешанных удобрений, химический и фазовый состав получаемых продуктов существенно изменяются за счет дополнительного протекания следующих реакций:



Возможность протекания этих реакций подтверждена данными рентгенофазового анализа. Улучшение физических свойств, по-видимому, обусловлено протеканием процессов аддуктообразования между введенным в ненейтрализованную суспензию карбамидом и дигидратом сульфата кальция. Образующийся тетракарбамид сульфата кальция, кроме того, обеспечивает значительное снижение скорости растворения азота из удобрений, что позволяет отнести получаемые удобрения к удобрениям пролонгированного действия. Выделяющаяся в результате образования аддукта тетракарбамида сульфата кальция свободная вода способствует улучшению подвижности суспензии, позволяет снизить количество вводимой в процесс воды и тем самым снизить энергозатраты на сушку продукта.

Улучшению физических свойств получаемых удобрений, по-видимому, также способствует связывание хлорида аммония в аддукт.

Положительный эффект от повышения конечного мольного соотношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ до 1,05-1,3 связан с более глубоким протеканием реакции нейтрализации с образованием гидрофосфата аммония, который не вступает в реакцию обменного взаимодействия с хлоридом калия а, следовательно, количество хлорида аммония в продукте снижается.

Как указано в [2], введение хлорида калия и карбамида осуществляется во вторую часть барабана-гранулятора. Однако, как показали исследования полученных согласно прототипу гранул, равномерное распределение отдельных компонентов в объеме гранулы не достигается, что отрицательно влияет на прочностные свойства гранул и выход товарной фракции.

Как установлено авторами в результате экспериментов, введение хлорида калия в частично нейтрализованную суспензию обеспечивает более равномерное распределение питательных компонентов в объеме гранул, в результате прочность гранул и выход товарной фракции возрастают. При поддержании мольного соотношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ менее 0,7 возможно протекание побочных реакций между хлоридом калия и минеральными кислотами с образованием соляной кислоты. При введении хлорида калия в суспензию, имеющую

ВУ 10656 С1 2008.06.30

мольное соотношение $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ выше 1,0, суспензия теряет текучесть, и равномерного распределения компонентов не происходит. Этот положительный эффект от введения хлорида калия в частично нейтрализованную суспензию является неожиданным, поскольку все известные технические решения предусматривают подачу хлорида калия непосредственно на стадии гранулирования.

Наличие эффекта улучшения физических свойств продукта могло быть установлено только в ходе исследований, поскольку в связи с многокомпонентностью и сложностью данной системы, возможностью протекания процессов высаливания и всаливания, данные по растворимости отдельных компонентов в системе существенно изменяются по сравнению со справочными значениями растворимости в двойных и тройных системах.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является повышение качества продукта за счет улучшения физических свойств, а также повышение выхода товарной фракции.

Поставленная задача решается тем, что способ получения сложно-смешанного удобрения, содержащего азот, фосфор и калий, включает нейтрализацию фосфорной кислоты аммиаком в присутствии серной кислоты, смешение полученной пульпы фосфатов аммония с карбамидом, хлоридом калия, ретуром и гранулирование, причем в качестве фосфорной кислоты используют суспензию, образующуюся при разложении фосфатного сырья в дигидратном режиме получения экстракционной фосфорной кислоты, 25-100 % карбамида вводят в суспензию до нейтрализации, нейтрализацию осуществляют в две стадии: на первой стадии - до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, равного 0,7-1,0, на второй - до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, равного 1,05-1,3, а хлорид калия смешивают с продуктом, полученным на первой стадии нейтрализации.

Предложенное техническое решение поясняется следующим примером.

К 313 г суспензии, образующейся при разложении фосфатного сырья в дигидратном режиме получения экстракционной фосфорной кислоты и содержащей: P_2O_5 - 18,2 %; SO_3 ОБЩ. - 17,6 %; SO_3 СВОБ. - 1,3 %; F - 1,1 %; H_2O - 37 %; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 35 %; плотность - 1,52 т/м³, добавляют 175,88 г сточной воды, содержащей: P_2O_5 - 6 %; SO_3 ОБЩ. - 6 %; F - 0,3 %; N - 3,3 %; H_2O - 79,5 % и 8,54 г водного раствора серной кислоты, содержащей 92,5 % H_2SO_4 . В образующуюся суспензию вводят 99,68 г гранулированного карбамида, содержащего 46,2 % азота, и перемешивают до полного растворения карбамида.

В результате образуется 597,1 г суспензии, содержащей: P_2O_5 - 11,31 %; N(амидная форма) - 8,7 %; SO_3 ОБЩ. - 12,07 %; SO_3 СВОБ. - 0,7 %; F - 0,665 %; H_2O - 43,16 %; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 18,35 %.

К 597,1 г суспензии добавляется 17,37 г аммиака, что соответствует нейтрализации до мольного соотношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,9$. Температура суспензии в процессе нейтрализации поддерживается в интервале 90-95 °С путем отвода избыточного количества выделяющегося тепла.

Далее в нейтрализованную суспензию при интенсивном перемешивании вводят мелкокристаллический хлорид калия, содержащий 95 % KCl в количестве 112,5 г до получения однородной подвижной массы, к которой добавляют 1,93 г аммиака до достижения мольного соотношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ в суспензии, равного 1,05.

Образующаяся суспензия гранулируется в присутствии ретура в лабораторном грануляторе барабанного типа и высушивается топочными газам при температуре продукта на выходе 90-95 °С. Возможно проведение гранулирования и сушки в едином аппарате - барабанном грануляторе-сушилке. В результате образуется 450 граммов продукта, содержащего: 67,5 г P_2O_5 усв.; 67,5 г азота и 67,5 г K_2O , что соответствует марке комплексного сложно-смешанного удобрения 15:15:15. Выход товарной фракции (-5+1 мм) - 92 %.

ВУ 10656 С1 2008.06.30

Образующийся продукт практически негигроскопичен (гигроскопичность - 0,11 ммоль воды/г-град), не слеживается. Статическая прочность гранул на раздавливание - 64,5 кг/см². Скорость вымывания азота из продукта составляет 0,064 мг/мин (при скорости вымывания азота из карбамида - 3,15 мг/мин).

Положительный эффект предлагаемого изобретения заключается в повышении качества продукта за счет улучшения физических свойств, а также повышении выхода товарной фракции.

Возможность осуществления технологического процесса согласно заявляемому изобретению подтверждена данными расширенных лабораторных испытаний, проведенных на ОАО "Гомельский химический завод", с использованием реальной суспензии, образующейся при разложении фосфатного сырья в дигидратном режиме в цехе экстракционной фосфорной кислоты.

Практическая реализация изобретения может быть осуществлена на предприятиях по производству минеральных удобрений, в частности на Гомельском химическом заводе.

Источники информации:

1. А.с. СССР 647298, МПК С 05G 1/06, С 05В 19/00, 1979.
2. Патент 2217 ВУ, МПК⁷ С 05G 1/06, С 05В 19/00, 1998 (прототип).
3. Соколовский А.А., Унаняц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. - М.: - Химия, 1977. - С. 285-287.