

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **11210**

(13) **С1**

(46) **2008.10.30**

(51) МПК (2006)

С 05В 1/00

(54)

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АММОНИЗИРОВАННОГО
ГРАНУЛИРОВАННОГО СУПЕРФОСФАТА**

(21) Номер заявки: а 20060547

(22) 2006.06.02

(43) 2008.02.28

(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); Козлова Анна Михайловна (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 1639 С1, 1997.

RU 2107053 С1, 1998.

RU 2156754 С1, 2000.

RU 95100711 А1, 1996.

SU 1799371 А3, 1993.

RU 97103027 А, 1998.

UZ 2845 С, 2005.

(57)

Способ получения аммонизированного гранулированного суперфосфата, включающий разложение фосфатного сырья серной кислотой, нейтрализацию аммиаком, гранулирование и сушку готового продукта, **отличающийся** тем, что разложение фосфатного сырья проводят в две стадии: на первой стадии используют 70-90 % от общего количества фосфатного сырья, разложение серной кислотой осуществляют в режиме, соответствующем дигидратному режиму получения экстракционной фосфорной кислоты, поддерживая при этом в образующейся фосфорнокислой суспензии соотношение Т : Ж, равное 1 : (1,7-2,5), на второй стадии в полученную суспензию вводят остальное количество фосфатного сырья, в качестве которого используют фосфориты, нейтрализацию ведут до мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$, равного 0,95-1,3.

Изобретение относится к технологии получения гранулированных минеральных удобрений и может быть использовано для получения комплексного NP-удобрения - аммонизированного гранулированного суперфосфата.

Известен способ получения аммонизированного гранулированного суперфосфата, включающий разложение фосфатного сырья серной кислотой до образования суспензии

ВУ 11210 С1 2008.10.30

влажностью 30-54 %, нейтрализацию аммиаком при мольном отношении $P_2O_5 : NH_3 = 1 : (0,15-1)$, гранулирование и сушку готового продукта [1].

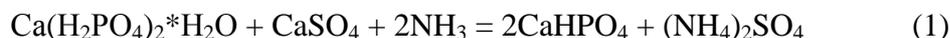
Однако известный способ не обеспечивает достаточной прочности гранул. Кроме того, при указанной влажности 30-54 % суперфосфатная суспензия теряет текучесть, в результате чего скорость и степень разложения фосфатного сырья значительно снижаются.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения аммонизированного гранулированного суперфосфата [2], согласно которому удобрение получают разложением фосфатного сырья серной кислотой, нейтрализацией аммиаком при соотношении $P_2O_5 : SO_4$, равном 0,4-0,9 до pH 3-4, гранулированием и сушкой готового продукта.

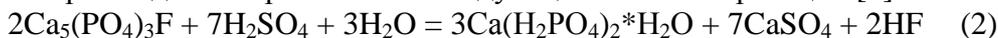
Недостатками способа являются:

образующийся на стадии аммонизации сульфат аммония является физиологически кислой солью, в результате конечный продукт приобретает физиологическую кислотность, что ограничивает его применение;

снижение содержания водорастворимых форм фосфора в продукте (ретроградация фосфора) за счет протекания на стадии аммонизации, как указано в патенте, конверсии сульфата кальция с образованием ди-кальцийфосфата, который не является водорастворимой солью:



При осуществлении технологического процесса в соответствии с прототипом [2] подаваемая на стадии разложения серная кислота с концентрацией 94 % разбавляется водой до концентрации 32-35 % и последующее разложение апатитового концентрата проводится в режиме, поточной технологии получения суперфосфатов, детально описанной в литературе, и сопровождается протеканием следующей основной реакции [3]:



Как видно из уравнения реакции (2), в продукте, образующемся на стадии разложения, фосфор присутствует главным образом в виде монокальцийфосфата и частично в виде фосфорной кислоты за счет неполноты протекания реакции (не более 5 % в пересчете на P_2O_5).

Образующийся по реакции (2) монокальцийфосфат на последующей стадии аммонизации вступает в реакцию конверсии (реакция 1), в результате чего происходит ретроградация фосфора из водорастворимой в неводорастворимую форму.

Кроме того, предлагаемый в прототипе [2] способ ограничивает использование других видов фосфатного сырья, в частности фосфоритов. Как показали проведенные нами исследования, при добавлении фосфоритов совместно с апатитом на стадии сернокислотного разложения при получении суперфосфата, согласно прототипу [2], резко снижается общая степень разложения фосфатного сырья. Данный экспериментально установленный факт, по-видимому, объясняется тем, что фосфориты - руды осадочного происхождения, являются более легкоразлагаемыми, поэтому химическая энергия серной кислоты тратится, в первую очередь, на разложение фосфоритов, а скорость и степень разложения апатита существенно снижаются. При введении фосфорита перед стадией аммонизации наблюдается существенный абразивный износ оборудования. Высокий абразивный износ оборудования при введении в технологический процесс фосфоритов, по-видимому, обусловлен наличием в их составе значительного количества силикатов. Наличие значительного абразивного износа оборудования при использовании фосфоритных руд подтверждается и литературными данными.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является улучшение физических свойств удобрения, повышение содержания водорастворимых форм фосфора в продукте, снижение абразивного износа оборудования, вовлечение в промышленную переработку фосфоритных руд.

ВУ 11210 С1 2008.10.30

Поставленная задача решается тем, что в способе получения аммонизированного гранулированного суперфосфата, включающем разложение фосфатного сырья серной кислотой, нейтрализацию аммиаком, гранулирование и сушку готового продукта, разложение фосфатного сырья проводят в две стадии: на первой стадии используют 70-90 % от общего количества фосфатного сырья, разложение серной кислотой осуществляют в режиме, соответствующем дигидратному режиму получения экстракционной фосфорной кислоты, поддерживая при этом в образующейся фосфорнокислой суспензии соотношение Т : Ж, равное 1 : (1,7-2,5), на второй стадии в полученную суспензию вводят остальное количество фосфатного сырья, в качестве которого используют фосфориты, нейтрализацию ведут до мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$, равного 0,95-1,3.

Осуществление процесса получения аммонизированного гранулированного суперфосфата при данном режиме обеспечивает достижение эффекта улучшения физических свойств продукта (снижение слеживаемости), повышение содержания водорастворимых форм фосфора в удобрении, снижение абразивного износа оборудования и вовлечение в промышленную переработку фосфоритных руд.

Проведенные авторами предлагаемого изобретения экспериментальные исследования показали, что при введении на первой стадии сернокислотного разложения неполной нормы фосфатного сырья (70-90 % от общего количества) и проведении процесса разложения серной кислотой в режиме, соответствующем дигидратному режиму получения экстракционной фосфорной кислоты, и поддержании при этом в образующейся фосфорнокислой суспензии соотношения Т : Ж, равного 1 : (1,7-2,5), с последующим добавлением на второй стадии в полученную суспензию остального количества фосфатного сырья, в качестве которого используются фосфориты, с последующей нейтрализацией до мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$, равного 0,95-1,3, механизм процесса разложения фосфатного сырья, химический и фазовый состав конечных продуктов изменяется по сравнению с прототипом.

Разложение фосфатного сырья серной кислотой при проведении процесса разложения согласно предлагаемому способу, протекает по реакции (3) с образованием суспензии, жидкая фаза которой представлена раствором фосфорной кислоты, содержащим некоторое количество непрореагировавшей серной кислоты, а твердая фаза - сульфатом кальция:



Известно, что одновременное существование в системе $\text{CaO}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ серной кислоты и монокальцийфосфата невозможно [3], поэтому при введении на второй стадии разложения фосфоритного сырья в образующуюся на первой стадии фосфорнокислую суспензию происходит дальнейшее протекание реакции (3) между фосфорной мукой и непрореагировавшей серной кислотой, содержащейся в суспензии.

Таким образом, при проведении процесса разложения, согласно предлагаемому изобретению, в продукте, образующемся на стадии разложения, основное количество фосфора находится не в виде монокальцийфосфата (как в прототипе [2]), а в виде свободной фосфорной кислоты. Данный факт подтверждается результатами рентгенофазового анализа твердой фазы продукта, основные пики которой принадлежат сульфату кальция.

Вследствие изменения механизма протекания процесса разложения, химического и фазового состава образующихся продуктов, на последующей стадии аммонизации конверсия сульфата кальция монокальцийфосфатом с образованием водонерастворимого дикальцийфосфата (реакция 1) не происходит. Отсутствие в составе продукта после стадии нейтрализации дикальцийфосфата подтверждается данными рентгенофазового анализа и объясняет факт увеличения содержания водорастворимых форм фосфора в продукте до 86-92 %.

Наличие эффекта увеличения содержания водорастворимых форм фосфора в продукте могло быть установлено только в ходе экспериментальных 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, и состав образующихся на отдельных стадиях продуктов может быть определен только экспериментально.

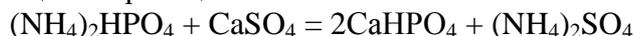
Эффект снижения абразивного износа оборудования при введении фосфоритов на второй стадии разложения в фосфорнокислую суспензию, образующуюся на первой стадии, по-видимому, объясняется частичным разложением силикатов за счет присутствия в суспензии значительного количества образовавшейся на первой стадии свободной фосфорной и гексафторкремниевой кислот. Известно, что в присутствии фторсодержащих кислот происходит процесс выщелачивания силикатов, приводящий к ослаблению кристаллической решетки и разрушению кристаллов. Кроме того, силикаты не устойчивы к действию фосфорной кислоты при повышенных температурах [4].

При увеличении количества вводимого на второй стадии разложения фосфорита свыше 30 % эффект снижения коррозионного износа оборудования не наблюдается, кроме того, по результатам анализов содержание фосфора в получаемом аммонизированном суперфосфате не соответствует требованиям технических условий на данный продукт.

Уменьшение количества вводимого на второй стадии разложения фосфорита менее 10 % не позволит осуществить переработку значительного количества фосфоритного сырья.

Выбор соотношения Т : Ж в фосфорнокислой суспензии на первой стадии разложения, равного 1 : (1,7-2,5), обусловлен необходимостью поддержания оптимальной подвижности суспензии в процессе разложения на первой и второй стадиях, необходимой для достижения высокой скорости и степени разложения и обеспечения достаточной подвижности суспензии, необходимой для ее транспортировки на последующие технологические стадии. Поддержание соотношения Т : Ж в суспензии свыше 2,5 нецелесообразно вследствие введения в систему избыточного количества жидкой фазы, которую необходимо удалять на последующей стадии сушки продукта, что потребует дополнительных энергетических расходов и приведет к удорожанию конечного продукта.

Положительный эффект от проведения стадии нейтрализации до мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,95-1,3$ обусловлен тем, что основное количество фосфора в суспензии, направляемой на стадию нейтрализации, содержится в виде свободной фосфорной кислоты, поэтому контроль мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ позволяет предотвратить протекание побочных реакций. В частности, в результате экспериментальных исследований установлено, что при увеличении мольного отношения на стадии нейтрализации более 1,3 наблюдается интенсивное образование гидрофосфата аммония с его последующей конверсией сульфатом кальция по реакции:



В результате протекания указанной реакции и образования дикальций-фосфата содержание водорастворимого фосфора в продукте снижается. Кроме того, гидрофосфат аммония является более гигроскопичной солью (ее гигроскопическая точка при 30 °С составляет 82,8 %) по сравнению с дигидрофосфатом аммония (гигроскопическая точка при 30 °С равна 91,6 %) [5].

При мольном отношении $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ менее 0,95 полной нейтрализации свободной кислотности не достигается.

Эффект улучшения физических свойств продукта, в частности снижение слеживаемости, является неожиданным. По-видимому этот эффект является следствием изменения механизма протекания процесса разложения, химического и фазового состава образующегося продукта при осуществлении процесса согласно предлагаемому изобретению. В частности, основной фазой, в виде которой содержится фосфор в продукте, по данным рентгенофазового анализа является дигидрофосфат аммония, гигроскопическая точка которого при 30 °С составляет 91,6 %, тогда как гигроскопическая точка суперфосфата, получаемого в промышленных условиях, согласно данным [5], составляет от 60,5 до 72 % (в зависимости от марки). Поскольку гигроскопичность является основной причиной явле-

ВУ 11210 С1 2008.10.30

ния слеживаемости, то увеличение гигроскопической точки обуславливает снижение слеживаемости полученного удобрения.

Предложенное техническое решение поясняется следующими примерами.

Пример 1.

90 г апатитового концентрата, содержащего 39,4 % P_2O_5 , разлагают серной кислотой в течение 1,5 ч в дигидратном режиме при соотношении Т : Ж в суспензии, равном 1 : 2,5, температуре 80 °С и интенсивном перемешивании. Количество вводимой на первой стадии разложения серной кислоты концентрацией 92,5 % равно 96,4 г. Необходимое для обеспечения оптимальной подвижности суспензии соотношение твердой к жидкой фазе обеспечивается путем дополнительного введения 322 г раствора разбавления, содержащего 56,3 г свободной фосфорной кислоты в пересчете на P_2O_5 .

В результате разложения образуется 504 г фосфорнокислой суспензии, содержащей 18,2 % P_2O_5 в виде свободной фосфорной кислоты, 17,6 % $SO_{3\text{общ.}}$, 1,3 % свободной серной кислоты в пересчете на $SO_{3\text{своб.}}$, 1,1 % фтора, 35 % $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 37 % воды.

В полученную нерасфильтрованную фосфорнокислую суспензию вводят 10 г фосфорита Егорьевского месторождения, содержащего 29 % P_2O_5 (ГОСТ 5716 марка А), и интенсивно перемешивают при температуре 60-80 °С. За счет значительного избытка фосфорной кислоты и свободной серной кислоты скорость разложения фосфатного сырья на второй стадии высокая и практически полное разложение достигается уже через 20-30 минут.

Полученную суспензию направляют на нейтрализацию. Количество введенного на стадии нейтрализации аммиака составляет 23 г, что соответствует мольному отношению $NH_3 : H_3PO_4$, равному 1,0.

Полученный нейтрализованный продукт направляют на грануляцию в лабораторный барабанный гранулятор в присутствии ретурна, а гранулы высушиваются при температуре продукта на выходе 90-95 °С и анализируются на содержание основных компонентов. Возможно проведение гранулирования и сушки в едином аппарате - барабанном грануляторе-сушилке либо сферодайзере.

Масса гранул составляет 350,2 г. Полученное удобрение по данным химического анализа содержит: 27 % P_2O_5 общего, 26,8 % P_2O_5 усвояемого, 24,85 % P_2O_5 водорастворимого, 5,3 % азота. Таким образом, содержание водорастворимых форм фосфора в полученном удобрении составляет 92 % от общего количества фосфора.

Образующийся продукт практически не гигроскопичен (гигроскопичность - 0,25 ммоль воды/г град), не слеживается. После выдерживания в стандартных условиях в кассете под нагрузкой сформированный цилиндр разрушается сразу после наложения минимальной нагрузки.

Пример 2.

70 г апатитового концентрата, содержащего 39,4 % P_2O_5 , разлагают серной кислотой в условиях, аналогичных примеру 1.

Количество вводимой на первой стадии разложения серной кислоты концентрацией 92,5 % равно 94,3 г. Необходимое для обеспечения оптимальной подвижности суспензии соотношение твердой к жидкой фазе обеспечивается путем дополнительного введения 230 г раствора разбавления, содержащего 35,1 г свободной фосфорной кислоты в пересчете на P_2O_5 .

В результате разложения образуется 385 г фосфорнокислой суспензии, содержащей 17,5 % P_2O_5 в форме свободной фосфорной кислоты, 18,0 % $SO_{3\text{общ.}}$, 6,6 % свободной серной кислоты в пересчете на $SO_{3\text{своб.}}$, 1,1 % фтора, 31 % $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 38 % воды.

В нерасфильтрованную фосфорнокислую суспензию вводят 30 г фосфорита Егорьевского месторождения, содержащего 29 % P_2O_5 (ГОСТ 5716 марка А), и интенсивно перемешивают при температуре 60-80 °С в течение 20-30 минут.

ВУ 11210 С1 2008.10.30

Полученную суспензию направляют на нейтрализацию. Количество введенного на стадии нейтрализации аммиака составляет 27,3 г, что соответствует мольному отношению $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$, равному 1,3.

Нейтрализованный продукт направляют на грануляцию в лабораторный барабанный гранулятор в присутствии ретур, а гранулы высушиваются при температуре продукта на выходе 90-95 °С и анализируются на содержание основных компонентов.

Масса гранул составляет 338,2 г. Полученное удобрение по данным химического анализа содержит: 23,0 % P_2O_5 общего, 22,5 % P_2O_5 усвояемого, 20,0 % P_2O_5 водорастворимого, 6,87 % азота, что соответствует требованиям ТУ РБ 002203714.008-95 на суперфосфат аммонизированный марки 7 : 24. Содержание водорастворимых форм фосфора в удобрении составляет 89 % от общего количества фосфора.

Образующийся продукт практически не гигроскопичен (гигроскопичность - 0,18 ммоль воды/г, град), не слеживается. После выдерживания в стандартных условиях в кассете под нагрузкой сформированный цилиндр разрушается сразу после наложения минимальной нагрузки.

Пример 3.

Разложение фосфатного сырья на первой и второй стадиях проводят согласно примеру 1. Полученную после разложения фосфорита на второй стадии суспензию массой 513,1 г направляют на нейтрализацию. Помимо суспензии на стадию нейтрализации вводится 225,5 г сточных вод, содержащих 5,88 г P_2O_5 , 118,4 г серной кислоты, концентрацией 92,5 % и 131,1 г неупаренной экстракционной фосфорной кислоты, содержащей 36,7 г P_2O_5 , 0,3 г $\text{SO}_{3\text{своб}}$. Количество аммиака, подаваемого на нейтрализацию, составляет 54,7 г, что соответствует мольному отношению $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,95$.

Полученный нейтрализованный продукт направляют на грануляцию в лабораторный барабанный гранулятор в присутствии ретур, а гранулы высушиваются при температуре продукта на выходе 90-95 °С.

Масса полученных гранул составляет 520,3 г. Удобрение по данным химического анализа содержит: 30 % P_2O_5 усвояемого, 27,3 % P_2O_5 водорастворимого, 8 % азота, что отвечает требованиям ТУ РБ 002203714.008-95 на суперфосфат аммонизированный марки 8 : 30. Содержание водорастворимых форм фосфора составляет 91 % от общего количества фосфора (по сравнению с 76 % в прототипе).

Образующийся продукт практически не гигроскопичен (гигроскопичность - 0,29 ммоль воды/г, град), не слеживается. После выдерживания в стандартных условиях в кассете под нагрузкой сформированный цилиндр разрушается сразу после наложения минимальной нагрузки.

Положительный эффект предлагаемого изобретения заключается в повышении качества продукта за счет улучшения физических свойств, повышения содержания водорастворимых форм фосфора в продукте, снижения абразивного износа оборудования, вовлечения в промышленную переработку фосфоритных руд. Снижение абразивного износа оборудования при осуществлении технологического процесса согласно заявляемому способу отмечается в ходе проведенных испытаний технологии в цехе аммонизированного суперфосфата ОАО "Гомельский химический завод".

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.

ВУ 11210 С1 2008.10.30

Источники информации:

1. А.с. СССР 1799371, МПК С 05В 1/06, 1993.
2. Патент РБ 1639, МПК⁷ С 05В 1/06, 1997 (прототип).
3. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. - Л.: Химия, 1983. - С. 139.
4. Тетеревков А.И. Оборудование заводов неорганических веществ и основы проектирования. - Мн.: Вышэйшая школа, 1981. - С. 32.
5. Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. - М.: Химия. 1977. - С. 57-58.