



УКРАЇНА

(19) UA (11) 42088 (13) U

(51) МПК (2009)

C05B 1/00

C05B 21/00

C05B 11/00

C05G 1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СКЛАДНОГО МІНЕРАЛЬНОГО ДОБРИВА

1

(21) u200815243

(22) 29.12.2008

(24) 25.06.2009

(46) 25.06.2009, Бюл.№ 12, 2009 р.

(72) ЛАПІН ЄВГЕН ВАСИЛЬОВИЧ, ВОЛКОВ ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ, КЛИМЕНКО РУСЛАН МИКОЛАЙОВИЧ, ТОШИНСЬКИЙ ВОЛОДИМИР ІЛЛІЧ, ДУДКА СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, АКУЛЕНКО АНАТОЛІЙ ДАНИЛОВИЧ, СТЕПАНІЩЕНКО ВІКТОР ЛЕОНІДОВИЧ, СКОП ЛЮДМИЛА ВОЛОДИМИРІВНА, ДУДКА ВОЛОДИМИР ОЛЕКСІЙОВИЧ, ЧОПОВОЙ ОЛЕГ АНДРІЙОВИЧ

(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "СУ-МИХІМПРОМ"

2

(57) Спосіб одержання складного мінерального добрива шляхом розкладу фосфатної сировини з одержанням кислої пульпи розкладу, її нейтралізації аміаком, змішування з калієвмісною сировиною, сушіння, грануляції та класифікації, який **відрізняється** тим, що розкладання фосфатної сировини здійснюють фосфорною кислотою або її сумішшю з сірчаною кислотою при масових співвідношеннях P_2O_5/SO_3 (0,3-5):1, P_2O_5/CaO (0,5-6):1, а змішування з калієвмісною сировиною відбувається після нейтралізації кислої пульпи у реакторі.

Корисна модель відноситься до хімічної промисловості, а саме до технології виробництва складних мінеральних добрив.

Відомий спосіб одержання складного мінерального добрива (А.В. Кононов, Д.І. Євдокімова та ін. «Дослідження процесу одержання РК-добрив на основі простого суперфосфату і хлориду калію», Хімічна промисловість, 1991, №12, с.20-24), що передбачає розкладання фосфатної сировини сірчаною кислотою в об'ємному реакторі, змішування кислої пульпи розкладання з хлористим калієм, грануляцію суміші з одночасною нейтралізацією її аміаком, сушіння і класифікацію отриманого продукту.

Даний спосіб не дозволяє отримувати складні мінеральні добрива з вмістом фосфору більше 16-19% (в залежності від виду використовуваної фосфатної сировини); готовий продукт характеризується значним вмістом вільної кислотності. Виробництво добрив за даним способом супроводжується наявністю хлористого водню в технологічних газах.

Вказані недоліки частково усуваються відомим способом одержання складного добрива (Спосіб одержання складного добрива, Патент України №51441), що характеризується взаємодією в об'ємному реакторі сірчаної кислоти і фосфатної сировини з одержанням кислої пульпи розкладання, передачу кислої пульпи на нейтралізацію аміаком, змішування нейтралізованої пульпи з хлоридом

калію у сушильно-грануляційному апараті, грануляцію сировинної суміші, сушіння і класифікацію гранулята. Для забезпечення вмісту азоту в готовому продукті, передбачається введення сірчаної кислоти на стадію нейтралізації пульпи чи введення сульфату амонію до нейтралізованої пульпи.

За даним способом знижується вміст вільної кислотності в готовому продукті за рахунок збільшення мінімального значення рН пульпи.

Однак, спосіб також характеризується неможливістю отримання складних мінеральних добрив з вмістом фосфору більше 16-19% (в залежності від виду використовуваної фосфатної сировини) та неможливістю отримання добрив з вмістом поживних речовин, що відповідають співвідношенню $P_2O_5 < K_2O$. Введення калію хлористого до сушильно-грануляційних апаратів призводить до погіршення фізико-хімічних властивостей гранул готового продукту.

Цей спосіб є найближчим по технічній сутності та результату, що досягається, тому прийнятий нами як найближчий аналог.

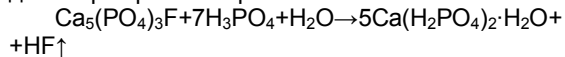
В основу даної корисної моделі поставлена мета удосконалення способу отримання складних мінеральних добрив та розширення області застосування добрива за рахунок збільшення кількості поживних речовин та асортименту добрив; поліпшення фізико-хімічних властивостей гранул.

Дана мета досягається тим, що у відомому способі одержання складних мінеральних добрив

(19) UA (11) 42088 (13) U

шляхом розкладу фосфатної сировини з одержанням кислоти пульпи розкладу, нейтралізацію її аміаком, змішування з калієвмісною сировиною, сушіння, грануляцію та класифікацію розкладання фосфатної сировини здійснюється фосфорною кислотою або її сумішшю з сірчаною кислотою при масових співвідношеннях P_2O_5/SO_3 (0,35-5):1, P_2O_5/CaO (0,5-6):1, а змішування з калієвмісною сировиною відбувається у реакторі, після нейтралізації кислоти пульпи.

Спосіб, що заявляється, передбачає введення фосфорної кислоти до реактору на стадії розкладання фосфатної сировини:



Водночас введення фосфорної кислоти забезпечує більш високий вміст фосфору й, відповідно, азоту в готовому продукті (за рахунок взаємодії аміаку з надлишковою кількістю фосфорної кислоти). Кількість застосовуваної фосфатної сировини та сірчаної кислоти визначається із масових співвідношень, що заявляються: P_2O_5/CaO становить (0,5-6):1, P_2O_5/SO_3 становить (0,35-5):1. У разі зменшення чи збільшення значень співвідношень, що заявляються, готовий продукт не відповідає вимогам по вмісту поживних речовин.

Для забезпечення рухливості пульпи, способом передбачено введення стоків системи абсорбції на розбавлення пульпи.

Кисла пульпа розкладання подається на стадію нейтралізації, що проводиться шляхом введення в пульпу аміаку (газоподібного, рідкого чи у вигляді аміачної води). Введення аміаку регламентується вмістом азоту в готовому продукті, при цьому значення рН пульпи визначається за виконання необхідної умови відсутності вільної кислотності в готовому продукті, для чого рН пульпи повинен бути не менше 3,8-4,2. Для запобігання ретроградації водорозчинних форм P_2O_5 , максимальне значення рН пульпи обмежується значенням 6.

До нейтралізованої пульпи вводиться калієвмісна сировина, після чого пульпа подається на стадію сушіння та грануляції. Необхідність введення калієвмісної сировини саме до нейтралізованої пульпи, що заявляється, обґрунтовується наступним: при введенні калієвмісної сировини до нейтралізованої пульпи, що містить певну кількість води, протікає процес часткового розчинення калієвмісної сировини, внаслідок чого пульпа набуває властивостей однорідної гетерогенної системи з рівномірним розподілом поживних речовин по усьому об'єму пульпи. Результатом цього є рівномірний розподіл поживних речовин у висушеній гранулі продукту, чого не можна отримати при введенні калієвмісної сировини до апарату СГБ.

Спосіб реалізується таким чином:

До реактору розкладання одночасно подаються фосфатна сировина, екстракційна фосфорна кислота або її суміш з сірчаною кислотою у кількостях, що забезпечують заявлені у способі масові співвідношення; при цьому кількість сірчаної кислоти не може перевищувати стехіометричну її кількість для розкладання всієї фосфатної сировини для запобігання явищу пасивації фосфатної сировини.

Внаслідок розкладання фосфатної сировини, до газової фази переходять сполуки фтору, тому передбачається проведення очищення забруднених газів.

Кисла пульпа розкладання надходить до реактора-нейтралізатора, куди одночасно подається аміак у газоподібному чи рідкому стані або у вигляді аміачної води. Введення аміаку супроводжується значним виділенням тепла, внаслідок чого з поверхні пульпи видалається певна кількість води у вигляді водяної пари. Для забезпечення вмісту азоту в готовому продукті, до реактора-нейтралізатора може вводитись додаткова кількість сірчаної кислоти. Кількість азотовмісних сполук, що вводяться до пульпи, визначається співвідношенням P_2O_5/N у готовому продукті. Нейтралізація пульпи проводиться до досягнення показника рН не менше 3,8-4,2, од. вим. рН, що є обов'язковою умовою відсутності вільної кислотності в готовому продукті.

До нейтралізованої пульпи подається калієвмісна сировина; у разі застосування калію хлористого введення його до пульпи, що має значення рН менше мінімального, що заявляється, не допустимо з причини можливого проходження конверсійних реакцій й до виділення хлороводню у газову фазу. Після перемішування пульпа, що має вигляд однорідної гетерогенної системи, спрямовується на грануляцію та сушку. Після цього продукт підлягає класифікації, й товарна фракція, після обробки кондиціонуючими добавками, передається на зберігання чи на фасовку.

Відповідно до способу, що заявляється, можливе отримання великої кількості складних мінеральних добрив із вмістом поживних речовин N [3-16]%, P_2O_5 [5-41]%, K_2O [5-40]%, зокрема добрив типу NPK марок 5:25:15, 10:20:10, 8:16:24, 8:16:20, 6:18:24, 8:21:21, 5:20:30, 5:20:5, 5:15:10, 5:20:10, 5:15:15 та ін. Для всіх вищевказаних добрив проведено лабораторні дослідження по їх отриманню, видані рекомендації до проведення промислових випробувань.

Виходячи з інтервалів технологічних параметрів, що заявляються, наводяться приклади реалізації способу. При цьому використовується екстракційна фосфорна кислота, виготовлена з фосфоритів, хімічний склад кислоти: масова частка P_2O_5 (загальн.) 25,0%, масова частка SO_3 1,5%, масова частка CaO 0,3%; фосфорит складу: масова частка P_2O_5 (загальн.) 29,0%, масова частка CaO 49,1%; сірчана кислота складу: масова частка H_2SO_4 70%; аміачна вода складу: масова частка аміаку 25%; калій хлористий: масова частка калію в перерахунку на K_2O 60%.

Нижче наводяться приклади реалізації способу.

Приклад 1

За прототипом. Отримання складного мінерального добрива типу NPK марки 5:11:11.

100кг фосфатної сировини, що містить 290кг P_2O_5 та 491кг CaO піддають взаємодії з сірчаною кислотою в кількості 1601кг, що містить 1120,7кг моногідрату, чи 915кг SO_3 ; екстракційна фосфорна кислота до реактору розкладу не вводиться. Для забезпечення рухливості пульпи до реактору до-

дається 800кг стоків системи абсорбції. При цьому масові співвідношення становлять: $P_2O_5/SO_3=0,3$, $P_2O_5/CaO=0,6$. Після проведення розкладу фосфатної сировини пульпу в кількості 3401кг піддають амонізації. Для цього здійснюється введення аміаку у вигляді аміачної води в кількості 644кг, в тому числі 161кг NH_3 . Масове співвідношення P_2O_5/N становить 2,2, водневий показник становить 4,0од. рН. Амонізовану пульпу в кількості 4045кг подають до сушильно-грануляційного апарату. До нього одночасно подається калій хлористий у кількості 483кг з ретуром готового продукту. Після проведення сушіння та грануляції отримують 2640кг готового продукту. Сума поживних елементів становить 27%. Статична тривкість гранул 26кгс/см^2 ; на поверхні гранули помітні вкраплення кристалів калію хлористого.

Приклад 2

Отримання складного мінерального добрива типу NPK марки 5:25:15.

1000кг фосфатної сировини, що містить 290кг P_2O_5 та 491кг CaO піддають взаємодії з 2296,6кг екстракційної фосфорної кислоти, що містить 574,2кг P_2O_5 , 34,4кг SO_3 та 6,9кг CaO, та з сірчаною кислотою в кількості 702,3кг, що містить 491,6кг моногідрату, чи 401,3кг SO_3 . При цьому масові співвідношення становлять: $P_2O_5/SO_3=2,0$, $P_2O_5/CaO=1,7$. Після проведення розкладу фосфатної сировини пульпу в кількості 3999кг піддають амонізації. Для цього здійснюється введення аміаку у вигляді аміачної води в кількості 838,9кг, в тому числі 209,7кг NH_3 . Масове співвідношення P_2O_5/N становить 5,0, водневий показник становить 4,2од. рН. В амонізовану пульпу вводять 859,5кг калію хлористого, перемішують та подають приготовану таким чином пульпу в кількості 5697,4кг на гранулювання та сушку в апараті СГБ. Після проведення сушіння та грануляції отримують 3438кг готового продукту складу NPK 5:25:15, що відповідає вимогам ТУ «Суперагро». Сума поживних елементів становить 45%; вільна кислотність відсутня. Статична тривкість гранул 45кгс/см^2 , поверхня гранул однорідна.

Приклад 3

Отримання складного мінерального добрива типу NPK марки 5:25:15.

1000кг фосфатної сировини, що містить 290кг P_2O_5 та 491кг CaO піддають взаємодії з 11017кг екстракційної фосфорної кислоти, що містить 2754кг P_2O_5 , 165,3кг SO_3 та 33,1кг CaO, та з сірчаною кислотою в кількості 702,3кг, що містить 491,6кг моногідрату, чи 401,3кг SO_3 . При цьому масові співвідношення становлять: $P_2O_5/SO_3=5,4$ - значення більше, ніж максимальне, що заявляється; $P_2O_5/CaO=5,8$. Після проведення розкладу фосфатної сировини пульпу в кількості 12720кг піддають амонізації. Для цього здійснюється введення аміаку у вигляді аміачної води в кількості 2927кг, в тому числі 732кг NH_3 . Масове співвідно-

шення P_2O_5/N становить 5,1, водневий показник становить 4,0од. рН. В амонізовану пульпу вводять 859,5кг калію хлористого, перемішують та подають приготовану таким чином пульпу в кількості 16506кг на гранулювання та сушку в апараті СГБ. Після проведення сушіння та грануляції отримують 6968кг готового продукту складу 9:45:7, що не відповідає необхідному вмісту поживних речовин. Вільна кислотність відсутня. Статична тривкість гранул 40кгс/см^2 , поверхня гранул однорідна.

Приклад 4

Отримання складного мінерального добрива типу NPK марки 5:25:15.

1000кг фосфатної сировини, що містить 290кг P_2O_5 та 491кг CaO піддають взаємодії з 2296,6кг екстракційної фосфорної кислоти, що містить 574,2кг P_2O_5 , 34,4кг SO_3 та 6,9кг CaO, та з сірчаною кислотою в кількості 702,3кг, що містить 491,6кг моногідрату, чи 401,3кг SO_3 . При цьому масові співвідношення становлять: $P_2O_5/SO_3=2,0$, $P_2O_5/CaO=1,7$. Після проведення розкладу фосфатної сировини пульпу в кількості 3999кг піддають амонізації. Для цього здійснюється введення аміаку у вигляді аміачної води в кількості 602кг, в тому числі 150,5кг NH_3 . Масове співвідношення P_2O_5/N становить 7,1, водневий показник становить 3,2од. рН. В амонізовану пульпу вводять 859,5кг калію хлористого, перемішують та подають приготовану таким чином пульпу в кількості 5460кг на гранулювання та сушку в апараті СГБ. Після проведення сушіння та грануляції отримують 3379кг готового продукту складу NPK 3,6:26:15, що не відповідає вимогам по вмісту поживних речовин. Вільна кислотність становить 2,1% в перерахунку на P_2O_5 з причини низького значення рН пульпи - менше мінімального значення рН, що заявляється. Статична тривкість гранул 50кгс/см^2 , поверхня гранул однорідна.

Результатом реалізації способу, що заявляється, є складні мінеральні добрива типу NPK, що містять сірку, кальцій та мікроелементи. Спосіб дозволяє отримувати добрива з високим вмістом поживних речовин, що задовольняють умовам N [3-16]%, P_2O_5 [5-41]%, K_2O [5-40], в залежності від агрохімічного стану ґрунтів, на яких передбачається використання добрив.

Складні мінеральні добрива, в залежності від вмісту поживних речовин, можуть бути застосовані на різних типах ґрунтів, чому сприяє відсутність вільної кислотності в готовому продукті та можливість виробництва добрива саме з тим співвідношенням поживних речовин, що буде оптимальним для певного виду ґрунта.

Високі показники фізико-хімічних властивостей гранул готового продукту дозволяють використовувати вказані мінеральні добрива як сировину в тукозмішувальних виробництвах.