



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 126 373** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 05 B 11/08, C 05 D 1/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97108349/25, 20.05.1997

(46) Дата публикации: 20.02.1999

(56) Ссылки: SU 1013445 A, 23.04.83. SU 517574 A,
15.06.76. SU 952829 A, 23.08.82. GB
1166930A, 15.10.69.

(98) Адрес для переписки:
198188 Санкт-Петербург, ул.В.Алексеева 13,
ООО "Эковита"

(71) Заявитель:

Общество с ограниченной ответственностью
"Эковита"

(72) Изобретатель: Треушченко Н.Н.,
Дмитревский Б.А., Филимонов А.А., Дремов
А.В., Юрьева В.И., Рязанова В.В.

(73) Патентообладатель:

Общество с ограниченной ответственностью
"Эковита"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНО-КАЛИЙНОГО УДОБРЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению
сложных фосфорно-калийных удобрений.
Способ получения фосфорно-калийного
удобрения включает разложение фосфатного
сырья серной кислотой или ее смесью с
фосфорной кислотой, смешение
фосфорно-кислотной пульпы с калийным
реагентом, грануляцию и сушку готового

продукта, причем нейтрализацию пульпы
проводят щелочным калийсодержащим
реагентом при pH 3,1-7,5. При сокращении
количества стадий процесса снижается
кислотность пульпы до 0-0,9% P₂O₅св. и
содержание водорастворимого фтора в
готовом продукте до 0,1-0,2%, увеличивается
соотношение P₂O₅:K₂O до 1:0,5-1,32. 1 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 126 373** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 05 B 11/08, C 05 D 1/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97108349/25, 20.05.1997

(46) Date of publication: 20.02.1999

(98) Mail address:
198188 Sankt-Peterburg, ul.V.Alekseeva 13,
OOO "Ehkovita"

(71) Applicant:
Obshchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju "Ehkovita"

(72) Inventor: Treushchenko N.N.,
Dmitrevskij B.A., Filimonov A.A., Dremov
A.V., Jur'eva V.I., Rjazanova V.V.

(73) Proprietor:
Obshchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju "Ehkovita"

(54) **METHOD OF PRODUCING PHOSPHATE-POTASH FERTILIZER**

(57) Abstract:

FIELD: production of complex phosphate-potash fertilizers. SUBSTANCE: method includes decomposition of phosphate raw material with sulfuric acid or its mixture with phosphoric acid; mixing of phosphoric acid pulp with potash reagent; granulation and drying of ready-made

product. Pulp is neutralized with alkali potash-containing reagent with pH 3.1-7.5. When number of process stages is reduced, pulp acidity is reduced up to 0-0.9% of free P_2O_5 , and content of water-soluble fluorine in ready-made product, up to 0.1-0.2%, while ratio $P_2O_5:K_2O$ increases up to 1:(0.5-1.32). EFFECT: higher efficiency. 1 tbl

RU 2 126 373 C1

RU 2 126 373 C1

Предлагаемое изобретение относится к технологии получения сложных, в частности двухкомпонентных фосфорно-калийных удобрений.

Известен способ получения фосфорно-калийного удобрения путем прессования смеси простого суперфосфата и хлорида калия. Оно содержит не менее 14% P_2O_5 усв и 14% K_2O , не более 2% P_2O_5 св, 3% влаги (Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. - Л.: Химия, 1983, с.326).

Недостатком данного способа является использование готовых форм удобрений, наличие соединений хлора в готовом продукте, что приводит к удорожанию и снижению потребительских свойств удобрений.

Наиболее близким является способ получения фосфорно-калийного удобрения путем обработки природного фосфата серной кислотой с последующим смешением образовавшейся массы с хлористым калием, грануляции и сушки готового продукта, в котором обработку ведут 40 - 60%-ной серной кислотой или ее смесью с фосфорной кислотой в течение 30 - 60 мин, а образовавшуюся массу до смешения с хлоридом калия нейтрализуют известняком до остаточной кислотности 1 - 2% P_2O_5 (авт.св. СССР 1013445, 1983, Б.И. 15).

В данном способе разложение фосфатного сырья проводится при температуре 80°C в течение 30 - 60 мин, что приводит к недостаточно высокой степени разложения фосфатного сырья ($K_{разл} = 87 - 90\%$) и, соответственно, к снижению содержания усвояемого фосфора в удобрении, к потере фосфора. Нейтрализация продуктов сернокислотного разложения фосфатного сырья известняком протекает до pH 2,5 - 3, т.е. недостаточно полно с получением пульпы с остаточной кислотностью 1 - 2% P_2O_5 , при этом в процессе нейтрализации образуется растворимая в воде соль - кремнефторид кальция, которая при подщелачивании распадается с выделением четырехфтористого кремния (Позин М.Е. Технология минеральных солей. - Л.: Химия, 1983, с.225). Это приводит к тому, что практически весь содержащийся в исходном сырье фтор переходит в водорастворимое состояние и при использовании удобрений переходит в почву и растения, что снижает потребительские свойства продукции. Содержание водорастворимого фтора в удобрении составляет 0,8 - 1%. Введение калийного реагента в виде хлористого калия приводит к высокому содержанию хлора в удобрении, что ограничивает применение удобрения, так как наличие хлора отрицательно сказывается на росте и развитии хлорофобных культур, таких как табак, гречиха, виноград, овощи и зелень, выращиваемые в закрытом грунте. По своему солевому составу удобрение состоит из фосфатов кальция и хлорида калия с соотношением P_2O_5 и K_2O , равным 1:1, с достаточно низкой концентрацией питательных веществ (30 - 31%) и достаточно высокой свободной кислотностью 0,9 - 2% P_2O_5 св.

Недостатками известного способа

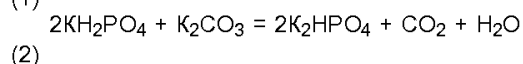
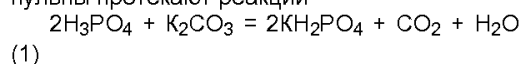
являются недостаточно высокие потребительские свойства удобрений, а именно достаточно высокая кислотность конечного продукта (0,9 - 2% P_2O_5), узкие диапазоны соотношений P_2O_5 и K_2O и концентраций питательных веществ, наличие солей хлора и водорастворимого фтора.

Задачей данного изобретения является получение удобрений с высокими потребительскими свойствами, а именно снижение содержания свободной кислотности в пульпе и удобрении, увеличение диапазонов соотношений P_2O_5 и K_2O и концентраций питательных веществ, исключение солей хлора и уменьшение количества водорастворимого фтора в удобрении.

Способ получения фосфорно-калийных удобрений включает разложение фосфатного сырья серной кислотой или ее смесью с фосфорной кислотой, смешение фосфорно-кислотной пульпы с калийным реагентом, грануляцию и сушку готового продукта, причем нейтрализацию пульпы проводят щелочным калийсодержащим реагентом при pH 3,1 - 7,5.

Изменение условий процесса достигается за счет расширения диапазона температур и концентраций кислот при разложении и нейтрализации пульпы поташом или его водным раствором до pH 3,1 - 7,5, что приводит к увеличению коэффициента разложения сырья и получению в качестве основных составляющих удобрения солей фосфатов калия с соотношением $P_2O_5 : K_2O = 1:0,5-1,32$ и концентрацией питательных веществ в диапазоне 21 - 80% в зависимости от качества используемого фосфатного сырья и количества используемой фосфорной кислоты. Это позволяет получить удобрение с высокими агрохимическими свойствами, не содержащее хлора и содержащее незначительное количество водорастворимого фтора.

При нейтрализации фосфорно-кислотной пульпы протекают реакции

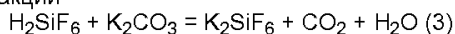


Соотношение солей по реакциям (1) и (2) и, соответственно, состав удобрения зависит от величины pH. В интервале pH 3,1 - 7,5 соотношение $P_2O_5 : K_2O$ изменяется от 1:0,5 до 1:1,32. При pH 3,1 содержание K_2O по отношению к P_2O_5 составляет 0,5. При этом часть P_2O_5 остается свободной, данное удобрение имеет слабокислую реакцию и применимо для защелаченных почв.

Увеличение количества K_2O до 0,7 по отношению к P_2O_5 приводит к образованию монокалийфосфата. Это удобрение имеет pH 3,5 и состоит из монокалийфосфата и гипса (полугидрата). Дальнейшее увеличение содержания K_2O до 1:1 по отношению к P_2O_5 приводит к образованию эквимолекулярной смеси моно- и дикалийфосфата. Это удобрение уравновешено по фосфору и калию и обладает хорошими физическими свойствами, имеет pH 6,5. При pH 7,5 соотношение P_2O_5 и K_2O в удобрении 1:1,32, при этом образуется дикалийфосфат.

Дикалийфосфат является практически безбалластным комплексным удобрением с содержанием питательных веществ до 95%, однако оно обладает плохими физическими свойствами. В присутствии гипса содержание питательных веществ снижается, но при этом значительно улучшаются физические свойства удобрений. Повышение pH выше 7,5 нецелесообразно в связи с наличием щелочности в готовом продукте и ухудшением его физических свойств.

Кроме того, при нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты, содержащей кремнефтористоводородную кислоту, поташом протекает реакция осаждения фтора в неусвояемую форму по реакции



(Гафарова А.Ф. и др. Исследование растворимости кремнефтористоводородных солей в системах $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ // Физическая химия и электрохимия. // Труды МХТИ им. Менделеева, М., 1973, вып. 75, с. 56).

Степень осаждения фтора по реакции (3), по нашим исследованиям, зависит от величины pH и в интервале pH 3,1 - 7,5 составляет 96 - 98%. Остаточное содержание фтора в водорастворимой форме с учетом растворимости кремнефторида калия в воде в пределах pH удобрения 3,1 - 7,5 не превышает 0,1 - 0,2%.

Сущность процесса поясняется примерами.

Пример 1. 1000 кг апатитового концентрата состава 38% P_2O_5 , 50% CaO, суспензируют в фосфорной кислоте в количестве 3470 кг, содержащей 16% P_2O_5 (Ж: Т = 3,47: 1), вводят 1000 кг 75%-ной серной кислоты (750 кг мнг). Процесс разложения протекает в течение 240 мин при температуре 84°C. При этом в газовую фазу выделяется 250 кг воды и 6 кг фтора. Количество пульпы составляет 5214 кг, в том числе количество гипса 1535 кг. Содержание P_2O_5 в пульпе составляет 17,2%, P_2O_5 св 16%, воды 41,5%. Коэффициент разложения составляет 98%. Пульпа направляется на нейтрализацию поташом в количестве 916 кг (648 кг K_2O). Нейтрализация происходит при температуре 120°C в течение 15 мин при pH 3,5. При этом в газовую фазу выделяется 300 кг воды и 268 кг CO_2 . Пульпа с pH 3,8 в количестве 5562 кг с влажностью 34% направляется на грануляцию и сушку в БГС. При этом испаряется 1708 кг воды. Готовый продукт в количестве 3854 кг имеет состав 24,1% P_2O_5 общ., 24% P_2O_5 усв., 16,8% K_2O , 1% воды, 0,17% F водораств. Концентрация питательных веществ составляет 40,8%. Отношение $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1:0,7$.

Пример 2. 1000 кг апатитового концентрата состава 39,4% P_2O_5 , 51,8% CaO суспензируют в 43,5%-ной P_2O_5 фосфорной кислоте в количестве 10000 кг (Ж:Т = 10:1), вводят 828 кг 93%-ной серной кислоты (700 кг мнг). Процесс разложения протекает в течение 210 мин при температуре 95°C. При этом в газовую фазу выделяется 400 кг воды и 14 кг фтора. Количество пульпы составляет 11414 кг, в том числе количество полугидрата 1316 кг. Содержание P_2O_5 в пульпе 41%,

P_2O_5 св 39%, воды 31%. Коэффициент разложения 98%. Пульпа направляется на нейтрализацию поташом в количестве 6955 кг (4736 кг K_2O). Нейтрализация происходит при температуре 100°C в течение 15 мин при pH 6,5. При этом в газовую фазу выделяется 600 кг воды и 2050 кг CO_2 . Пульпа с pH 6,5 в количестве 15711 кг с влажностью 25,2% направляется в БГС на грануляцию и сушку. При этом испаряется 3879 кг воды. Готовый продукт в количестве 11832 кг имеет состав 40,05% P_2O_5 общ., 40% P_2O_5 усв., 40% K_2O , 1% воды, 0,12% F водораств. Концентрация питательных веществ составляет 80%. Отношение $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ равно 1:1.

Пример 3. 1000 кг ковордорского апатитового концентрата состава 36% P_2O_5 , 53% CaO, 2% MgO суспензируют в абсорбционной воде в отношении 1,5:1 и направляют на смешение с 93%-ной серной кислотой в количестве 997 кг (927 кг мнг). Процесс разложения протекает в течение 180 мин при температуре 81°C. Степень разложения составляет 97%. При этом выделяется 220 кг воды и 3 кг фтора. Образуется пульпа в количестве 3267 кг, содержащая 10,7% P_2O_5 , 8% P_2O_5 св, 33% H_2O , содержание гипса 1627 кг. Пульпа направляется на нейтрализацию поташом в количестве 677 кг (461 кг K_2O). Процесс протекает при температуре 100°C при pH 7,5 в течение 20 мин. При этом выделяется 200 кг воды и 216 кг CO_2 . Пульпа в количестве 3528 кг с влажностью 30% направляется в БГС на сушку и грануляцию. При этом испаряется 961 кг воды. Готовый продукт в количестве 2567 кг имеет состав 14% P_2O_5 общ., 13,6% P_2O_5 усв., 17,9% K_2O , 1% H_2O , 0,1% F водораств. Концентрация питательных веществ составляет 31,5%. Отношение $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1:1,32$.

Пример 4. 1000 кг фосфоритного концентрата Кингисеппского месторождения состава 29,5% P_2O_5 , 42% CaO, 1,5% MgO, 6% CO_2 суспензируют в оборотной воде с отделения абсорбции с Ж:Т=1:1 и смешивают с 790 кг 93%-ной серной кислотой (735 кг мнг). Процесс разложения протекает при температуре 90°C в течение 120 мин. Степень разложения составляет 98%. При этом в газовую фазу выделяется 200 кг воды, 40 кг CO_2 и 3 кг фтора. Пульпа содержит 11,3% P_2O_5 водн., 9,4% P_2O_5 св, 30% H_2O . Эта пульпа в количестве 2520 кг направляется на смешение с 903 кг 47%-ного раствора поташа (424 кг K_2CO_3). Процесс протекает при 100°C в течение 20 мин при pH 6,5. При этом в газовую фазу уходит 135 кг CO_2 и 200 кг воды. Пульпа в количестве 3118 кг с влажностью 34% направляется на грануляцию и сушку. При этом испаряется 1067 кг воды. Готовый продукт в количестве 2055 кг имеет состав 14,3% P_2O_5 общ., 14% P_2O_5 усв., 14% K_2O , 1% H_2O , 0,13% F водораств. Концентрация питательных веществ составляет 28%. Отношение $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1:1$.

Пример 5. 1000 кг фосфоритного концентрата Кингисеппского месторождения состава 24% P_2O_5 , 38% CaO, 3% MgO, 7% CO_2 смешивают с оборотной водой с отделения абсорбции в количестве 1000 кг и с

715 кг 93%-ной серной кислотой (665 кг мнг). Процесс разложения протекает при температуре 85°C в течение 70 мин. Степень разложения составляет 97%. При этом в газовую фазу уходит 200 кг воды, 70 кг CO₂ и 3 кг фтора. Пульпа содержит 9,8% P₂O₅ водн, 6% P₂O₅ св, 33% воды, 1167 кг гипса. Пульпа в количестве 2442 кг направляется на смешение с 173 кг поташа (118 кг K₂O). Процесс протекает при 80°C в течение 15 мин при pH 3,1. При этом в газовую фазу уходит 55 кг CO₂ и 150 кг воды. Пульпа в количестве 2410 кг со свободной кислотностью 0,8% P₂O₅ и влажностью 25% направляется на грануляцию и сушку. При этом испаряется 727 кг воды. Готовый продукт в количестве 1683 кг имеет состав 14,3% P₂O₅ общ, 14% P₂O₅ усв, 7% K₂O, 0,8% P₂O₅ св, 1% воды, 0,2% F водораствор. Концентрация питательных веществ составляет 21%. Отношение P₂O₅:K₂O = 1:0,5.

В таблице приведены сравнительные показатели предлагаемого и известного методов.

Как видно из таблицы, предлагаемый процесс позволяет снизить кислотность пульпы до 0-0,9% P₂O₅ св, исключить введение карбоната кальция и хлористого калия, снизить содержание водорастворимого фтора в готовом продукте до 0,1 - 0,2% вместо 0,8 - 1 % за счет нейтрализации продуктов сернокислотного разложения поташом в интервале pH 3,1 - 7,5. Снижение величины pH ниже 3,1 нецелесообразно в

связи с высокой кислотностью продукта и более низкой степенью связывания фтора в водонерастворимую форму. Повышение величины pH более 7,5 также нецелесообразно в связи с наличием в таком продукте излишней щелочности, что ухудшает физические свойства продукта. Введение щелочного калийсодержащего реагента в интервале pH 3,1 - 7,5 приводит к уменьшению свободной кислотности продукта до 0 - 0,8% вместо 0,9 - 2%, увеличению соотношения P₂O₅: K₂O до 1:0,5-1,32 вместо 1:1 без введения вредного для растений хлора, увеличению диапазона изменения концентраций питательных веществ в удобрении от 21 до 80%. По предлагаемому методу весь фосфор в удобрении связан с калием, в известном способе - с кальцием. Количество стадий процесса уменьшилось до 3 вместо 4.

Кроме того, в предлагаемом процессе происходит более полное разложение фосфатного сырья до 97 - 98% вместо 87 - 90% за счет использования более крепкой серной кислоты, увеличения продолжительности процесса и температурного интервала.

Формула изобретения:

Способ получения фосфорно-калийного удобрения, включающий разложение фосфатного сырья серной кислотой или ее смесью с фосфорной кислотой, смешение фосфорнокислотной пульпы с калийным реагентом, грануляцию и сушку готового продукта, отличающийся тем, что нейтрализацию пульпы проводят щелочным калийсодержащим реагентом при pH 3,1 - 7,5.

Сравнительные показатели предлагаемого и известного методов

Показатели	Предлагаемый	Известный
Реагенты		
1. Фосфатное сырье	имеется	имеется
Апатитовый концентрат, % P_2O_5	38-39,4	39,4
Кингисеппский фосфоритный концентрат, % P_2O_5	24-29,5	-
Ковдорский апатитовый концентрат, % P_2O_5	34-36	-
Способ подачи		
сухой	имеется	имеется
суспензия	имеется	отсутств.
Ж.Т. суспензия	1-10:1	
2. Серная кислота	имеется	имеется
Концентрация, %	75-93	40-90
3. Фосфорная кислота	имеется	имеется
Концентрация, %	0-43,5	0-52
Разложение фосфорного сырья	имеется	имеется
1. Расход серной кислоты (мг) на 1 т фосфатного сырья	0,67-0,93	0,7-0,75
2. Температура, °C	81-95	80
3. Продолжительность, мин	70-240	30-80
4. Состав пульпы		
P_2O_5 водн., %	9,8-41	10-10,8
P_2O_5 своб., %	8-39	9,8-10,2
5. Коэффициент разложения, %	97-99	87-90
Нейтрализация	имеется	имеется
1. Реагент		
Карбонат кальция	отсутств.	имеется
Карбонат калия	имеется	отсутств.
Концентрация карбоната калия, %	47-100	-
2. Остаточная кислотность пульпы, % P_2O_5 своб	0-0,9	1-2
3. Величина pH пульпы	3,1-7,5	2,5-3
Смешение с хлористым калием	отсутств.	имеется
Грануляция и сушка	имеется	имеется
Состав готового продукта		
P_2O_5 общ.	14,3-40,05	16-16,8
P_2O_5 усв.	14-40	14-14,2
P_2O_5 св.	0-0,8	0,9-2
K_2O	7-40	14-15,9
H_2O	1	1,5-2
Солевой состав удобрения		
Фосфаты калия, %	27-90	-
Фосфаты кальция, %	-	30,6
Хлористый калий, %	-	22,2
Содержание фтора, %	-	10,6
Содержание фтора в водорастворимой форме, %	0,1-0,2	0,8-1
Содержание питательных веществ, %	21-80	30-31
Количество стадий процесса	3	4