

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 036194

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.13

(21) Номер заявки
201892388

(22) Дата подачи заявки
2017.04.27

(51) Int. Cl. C05F 11/02 (2006.01)
C05G 3/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УДОБРЕНИЯ С ГУМУСОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

(31) 16167503.8

(32) 2016.04.28

(33) EP

(43) 2019.03.29

(86) PCT/EP2017/060060

(87) WO 2017/186852 2017.11.02

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
НОВИХУМ ТЕКНОЛОДЖИЗ ГМБХ
(DE)

(56) WO-A1-0037394
DE-A1-2247938
DE-C-859742
DE-C-870565

(72) Изобретатель:
Ниннеманн Хорст, Зорге Райнхард,
Лангер Петер (DE)

(74) Представитель:
Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)

(57) В заявке описан способ приготовления органического удобрения с гумусовыми свойствами путем окислительной и аммонизационной обработки бурого угля, при этом такое органическое удобрение характеризуется содержанием азота до 8 мас.% в пересчете на массу удобрения в сухом состоянии и отношением C:N в пределах от 7 до 15, отличающийся тем, что его осуществляют в непрерывном режиме, выполняя следующие стадии: а) частицы бурого угля и водный раствор аммиака диспергируют в контуре диспергирования с диспергирующим устройством, рециркуляционной емкостью и циркуляционным насосом, б) полученную на стадии а) суспензию подвергают в окислительном реакторе окислению кислородсодержащим окислителем при температуре ниже 100°C, в) полученную на стадии б) продуктосодержащую суспензию подвергают сушке при температуре выше 50°C и г) полученный на стадии в) высушенный продукт охлаждают.

036194 B1

036194 B1

Настоящее изобретение относится к способу приготовления органического удобрения с гумусовыми свойствами.

Благодаря своим химическим свойствам и своей доступности бурый уголь уже сравнительно давно стал представлять интерес в качестве исходного материала для получения веществ, соответственно смесей веществ с удобряющим действием.

В ЕР 1144342 описан способ приготовления органического удобрения с гумусовыми свойствами путем окислительной и аммонизационной обработки бурого угля, отличающийся тем, что бурый уголь переводят в водно-аммиачную смесь из суспензии и раствора со значением рН от более 9 до 12, после чего в реакторе сначала без подвода кислорода или воздуха подвергают щелочной активации, доводя при этом температуру в течение периода времени регулируемой продолжительности, составляющей до 0,5 ч, до температуры окисления ниже 100°C, а затем в реакционную смесь подводят по принципу инжектора газообразный окислитель при температуре реакции ниже 100°C, используя в качестве такого газообразного окислителя воздух или кислород под нормальным давлением или воздушно-кислородные смеси при нормальном давлении с парциальным давлением кислорода в пределах от 0,02 до менее 0,1 МПа, и в завершение прерывают подвод газообразного окислителя, прекращая тем самым реакцию, после чего реакционную смесь без дальнейшего подвода газообразного окислителя охлаждают до температуры, необходимой для последующей переработки, при продолжительности охлаждения менее 1 ч и затем путем сгущения или сушки получают органическое удобрение в виде дисперсии в водной среде с отношением C:N от 9 до 15.

Однако недостаток такого известного из ЕР 1144342 способа состоит в том, что щелочную активацию бурого угля водным раствором аммиака и последующее окисление проводят в одном и том же реакционном сосуде, т.е. в вышеуказанном реакторе. По этой причине водно-аммиачную смесь с бурым углем сначала требуется нагревать в течение определенного периода времени до благоприятной для протекания реакции окисления температуры, а по завершении окисления требуется вновь охлаждать для возможности последующей переработки. При этом прерывают подвод газообразного окислителя и таким путем прекращают реакцию.

Результаты проведенных авторами изобретения исследований по оптимизации подобной технологии свидетельствуют о том, что проведение описанного в ЕР 1144342 способа в непрерывном режиме, в котором исходные материалы, т.е. бурый уголь и водный раствор аммиака, непрерывно подают в процесс, а реакцию не требуется прерывать, невозможно по вполне очевидным причинам. Проведение же процесса в непрерывном режиме обладало бы тем преимуществом, что продукт можно было бы получать при высокой пропускной способности (производительности) по исходным материалам и при низком потреблении энергии.

Кроме того, недостаток известного из ЕР 1144342 способа состоит в том, что свойства продукта можно модифицировать лишь в ограниченных пределах. На свойства продукта, например, влияет также эффективность реакции окисления, на которую, в свою очередь, влияет средний размер частиц применяемого бурого угля. Особо мелкие частицы бурого угля имеют большую удельную поверхность и поэтому увеличивают реакционную поверхность, доступную для реакции окисления. При осуществлении описанного в ЕР 1144342 способа используют частицы бурого угля размером менее 0,4 мм. Таким диапазоном охватывается широкий интервал различных размеров частиц. Дальнейшее измельчение частиц бурого угля при осуществлении описанного в ЕР 1144342 способа не предусмотрено.

Для повышения же эффективности реакции окисления предпочтительным было бы применение частиц со средним размером не более 10 мкм и со сравнительно однородным их распределением по размерам, что позволяет легче регулировать относительное содержание гидролизуемых по различным механизмам форм, в которых азот химически связан в продукте. Однако для получения частиц с подобными размерами коммерчески доступный бурый уголь обычно требуется измельчать. В этом отношении было бы предпочтительным проводить подобное измельчение в ходе осуществления непрерывного способа приготовления органического удобрения с гумусовыми свойствами путем окислительной и аммонизационной обработки бурого угля. При осуществлении описанного в ЕР 1144342 способа проводить такое измельчение невозможно по вполне очевидным причинам.

Исходя из вышеизложенного, в основу настоящего изобретения была положена задача предложить эффективный способ приготовления органического удобрения с гумусовыми свойствами путем окислительной и аммонизационной обработки бурого угля, каковой способ обеспечивал бы возможность высокой пропускной способности по исходным материалам при низких затратах энергии, а также возможность целенаправленного влияния на свойства продукта.

Указанная задача решается согласно изобретению с помощью способа приготовления органического удобрения с гумусовыми свойствами путем окислительной и аммонизационной обработки бурого угля, при этом такое органическое удобрение характеризуется содержанием азота до 8 мас.% в пересчете на массу удобрения в сухом состоянии и отношением C:N в пределах от 7 до 15, отличающегося тем, что его осуществляют в непрерывном режиме, выполняя следующие стадии:

а) частицы бурого угля и водный раствор аммиака, а также при определенных условиях рециркульный продукт со стадии б) подают в качестве исходных материалов в контур диспергирования с дисперги-

рующим устройством, рециркуляционной емкостью и циркуляционным насосом, и эти исходные материалы диспергируют при одновременном измельчении частиц бурого угля до образования суспензии из частиц бурого угля и водного раствора аммиака, которую отбирают из контура диспергирования и подают на стадию б),

б) полученную на стадии а) суспензию подвергают в окислительном реакторе окислению кислородом, содержащим окислителем при температуре ниже 100°C с образованием при этом продуктосодержащей суспензии, которую подают полностью на стадию в) или частично на стадию в) и частично на стадию а) в качестве исходного материала,

в) полученную на стадии б) продуктосодержащую суспензию подвергают сушке при температуре выше 50°C до остаточного влагосодержания максимум 30 мас.% в пересчете на общую массу высушенного продукта,

г) полученный на стадии в) высушенный продукт охлаждают.

В описании настоящего изобретения стадия а) может также обозначаться как "стадия диспергирования", стадия б) - как "стадия окисления", стадия в) - как "стадия сушки", а стадия г) - как "стадия охлаждения".

Преимущество предлагаемого в изобретении способа перед известным из ЕР 1144342 способом состоит в том, что процесс не требуется прерывать ни в один момент времени, а можно вести в непрерывном режиме производства на протяжении 24 ч в сутки, что делает возможным высокую пропускную способность по исходным материалам при низких затратах энергии и тем самым предпочтительно для осуществления предлагаемого в изобретении способа в промышленном масштабе. Помимо этого на любой стадии можно непосредственно влиять на свойства продукта, т.е. на соотношение между формами, в которых химически связан азот, например путем измельчения частиц бурого угля на стадии диспергирования а), которое влияет на реакцию окисления на стадии б) и способствует протеканию этой реакции окисления и которое тем самым определяет в конечном итоге соотношение между формами, в которых азот химически связан в продукте, либо путем регулирования температуры и продолжительности сушки на стадии в), либо путем возможного добавления других газов, таких, например, как CO₂, на любой отдельной стадии предлагаемого в изобретении способа. Кроме того, предлагаемый в изобретении способ можно осуществлять в режиме, в котором окисление частиц бурого угля начинается уже на первой стадии и продолжается вплоть до охлаждения продукта на стадии г), что также экономически выгодно. Предлагаемый в изобретении способ позволяет далее простым путем изменять в большую или меньшую сторону ("масштабировать") объемы производства целевого продукта, чего невозможно столь просто обеспечить при осуществлении известного из уровня техники способа.

Выражение "гумусовые свойства" является специальным термином, который известен специалисту в той области техники, к которой относится настоящее изобретение. Согласно данной формулировке под этим понятием подразумевается наличие у продукта свойств, характерных для гумуса, соответственно для составляющих его гуминовых веществ. К гуминовым веществам относятся фульвокислоты, гиматомелановые кислоты, гуминовые кислоты и гумины (H.J. Fiedler и H. Reissig, "Lehrbuch der Bodenkunde", изд-во Gustav Fischer Verlag Jena, 1964, с. 174, п. 4.423). В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения под выражением "гумусовые свойства" подразумевается далее, что обозначаемое таким образом органическое удобрение большей частью состоит из гуминовых веществ. Выражение "большой частью", используемое применительно к содержанию гуминовых веществ, в данном случае означает, что гуминовые вещества составляют наибольшую массовую долю в приготовленном согласно изобретению органическом удобрении в пересчете на его массу в сухом состоянии. Сказанное, например, означает, что на долю гуминовых веществ в приготовленном согласно изобретению органическом удобрении приходится более 50 мас.%, преимущественно более 60 мас.%, предпочтительно более 70 мас.%, особенно предпочтительно более 80 мас.% в пересчете на массу этого удобрения в сухом состоянии.

Выражение "окислительная и аммонизационная обработка" также знакомо специалисту. Такая обработка предусмотрена предлагаемым в изобретении способом. Часто "окислительную и аммонизационную обработку" называют также "окислительным аммонолизом" ("аммоксидированием"). Окислительный аммонолиз был, например, уже описан у Flaig и др. в статье "Umwandlung von Lignin in Huminsäuren bei der Verrottung von Weizenstroh", Chem. Ber. 92(8), 1959, сс. 1973-1982.

Выражение "осуществление способа в непрерывном режиме" в контексте описания настоящего изобретения означает, что в ходе осуществления предлагаемого в изобретении способа непрерывно подают исходные материалы, под которыми в данном случае подразумеваются прежде всего бурый уголь и водный раствор аммиака, а также при определенных условиях рециркульный продукт со стадии б), и которые переводят или превращают, выполняя стадии а)-г), в высушенный и охлажденный продукт без возникновения необходимости в прерывании такого способа, соответственно его стадий для образования продукта и его отбора из процесса.

Термин "контур диспергирования", используемый в настоящем описании и в формуле изобретения, обозначает систему, содержащую диспергирующее устройство, рециркуляционную емкость и циркуляционный насос. При этом данный термин охватывает также вариант, в котором диспергирующее устройство и циркуляционный насос расположены в одном агрегате.

В контур диспергирования на стадии а) исходные материалы при этом непрерывно подают в таком же количестве, в котором из контура диспергирования отбирают и подают на стадию б) продуктосодержащую суспензию, и поэтому объем материала в контуре диспергирования остается в основном постоянным. Равным образом в окислительный реактор на стадии б) полученную на стадии а) суспензию непрерывно подают в таком же количестве, в котором из этого реактора отбирают окисленную продуктосодержащую суспензию, и подают ее полностью на стадию в) или частично на стадию в) и частично на стадию а) в качестве исходного материала.

Термин "суспензия" или "суспензия бурого угля", используемый в настоящем описании и в формуле изобретения, обозначает суспензию из частиц бурого угля и водного раствора аммиака, которую согласно настоящему описанию получают путем диспергирования, соответственно смешения частиц бурого угля и водного раствора аммиака, а также при определенных условиях рециклового продукта со стадии б) в диспергирующем устройстве. Термин "суспензия", используемый в настоящем описании и в формуле изобретения, охватывает также то обстоятельство, что часть бурого угля переходит в раствор, т.е. под "суспензией" согласно настоящему описанию подразумевается смесь из собственно суспензии бурого угля и его раствора в водном аммиаке. Такая смесь представляет собой коллоидно-дисперсную систему.

Понятие "средняя продолжительность пребывания", используемое в описании предлагаемого в изобретении способа, обозначает период времени, в течение которого достигается определенный результат, например образование суспензии на стадии а) или окисление суспензии на стадии б), сушка продукта окисления на стадии в), охлаждение высушенного продукта на стадии г) или образование конечного продукта при осуществлении предлагаемого в изобретении способа начиная с приготовления суспензии из частиц бурого угля и водного раствора аммиака на стадии а) и заканчивая получением охлажденного продукта на стадии г). Данное понятие не предполагает (принудительное) прерывание предлагаемого в изобретении способа, соответственно той или иной его стадии по истечении или в пределах подобного периода времени.

Сокращение "мас.%", используемое в настоящем описании и в формуле изобретения, обозначает "массовый процент" или "процент по массе" и характеризует массовую долю того или иного компонента в пересчете на общую массу. О какой именно доле какого именно компонента идет речь и на общую массу чего именно она пересчитана, в каждом случае конкретно указано в соответствующем месте настоящего описания изобретения.

Охлажденный продукт, который получают на стадии г), представляет собой собственно "удобрение с гумусовыми свойствами". Удобрение с гумусовыми свойствами согласно настоящему изобретению представляет собой вещество, соответственно смесь веществ с удобряющим действием на растения и почву и характеризуется содержанием азота до 8 мас.% в пересчете на массу удобрения в сухом состоянии и отношением C:N в пределах от 7 до 15.

Водный раствор аммиака, который используют на стадии а), получают путем растворения аммиака в воде. Водный раствор аммиака, соответственно исходные вещества для его приготовления, т.е. воду и аммиак, можно также рекуперировать из процесса реакции, прежде всего со стадии б) и стадии в), и вновь использовать при осуществлении предлагаемого в изобретении способа, что способствует повышению его экономической эффективности.

Водный раствор аммиака преимущественно имеет концентрацию до 10 мас.%, при этом она в предпочтительном варианте составляет по меньшей мере 2 мас.%, в каждом случае в пересчете на общую массу водного раствора аммиака. Более предпочтительна концентрация от 3 до 8 мас.%, а особенно предпочтительна концентрация от 4 до 6 мас.%, в каждом случае в пересчете на общую массу водного раствора аммиака.

Значение pH водного раствора аммиака составляет преимущественно от 9 до 12.

Предлагаемый в изобретении способ позволяет использовать частицы бурого угля в качестве исходного материала, размер которых не играет решающей роли, поскольку в процессе приготовления удобрения предлагаемым в изобретении способом происходит измельчение частиц бурого угля. Из практических соображений при осуществлении предлагаемого в изобретении способа используют преимущественно частицы бурого угля со средним размером более 10 мкм, при этом возможно также использование частиц бурого угля размером, например, до 10 мм. Более предпочтительны частицы бурого угля размером до 5 мм, еще более предпочтительно до 2 мм, еще более предпочтительно до 1 мм, еще более предпочтительно до 500 мкм, особенно предпочтительно до 100 мкм. Под частицами бурого угля подразумевается преимущественно буроугольная пыль с типичными средними размерами частиц от более 10 до 600 мкм, прежде всего от 200 до 300 мкм, т.е. обычная в настоящее время имеющаяся в продаже буроугольная пыль. Однако при осуществлении предлагаемого в изобретении способа возможно также, например, применение рядового бурого угля с размером частиц до 10 мм, при этом такой рядовой бурый уголь измельчают в контуре диспергирования, прежде всего в диспергирующем устройстве. Благодаря этому дополнительно расширяется спектр применения предлагаемого в изобретении способа. При необходимости слишком крупные куски бурого угля можно перед его подачей в контур диспергирования измельчать, например путем размола.

При осуществлении предлагаемого в изобретении способа можно использовать бурый уголь из различных месторождений (различного происхождения) в качестве исходного материала. Помимо этого возможно использование бурого угля в смеси с техническими лигнинами из процессов целлюлозной промышленности, а также процессов гидролиза древесины, бурого угля в смеси с лигнином, а также лигноцеллюлозным материалом из процессов паровзрывной обработки для получения волокон и бурого угля в смеси с лигноцеллюлозным материалом, таким как древесина и кора в виде частиц. Указанные смеси можно при осуществлении предлагаемого в изобретении способа использовать в предварительно приготовленном виде либо получать путем смешения отдельных компонентов и водного раствора аммиака в диспергирующем устройстве.

Под применяемым на стадии а) диспергирующим устройством одновременно подразумеваются смесительное устройство и измельчительное устройство, при этом смесь из частиц бурого угля и водного раствора аммиака, а также при определенных условиях рецикловый продукт со стадии б) перемешивается в диспергирующем устройстве при одновременном измельчении частиц бурого угля до тех пор, пока не образуется суспензия из измельченных частиц бурого угля и водного раствора аммиака. Измельчение частиц бурого угля в диспергирующем устройстве позволяет получать частицы бурого угля со сравнительно однородным их распределением по размерам, благодаря чему возможно образование особо однородной суспензии, которая подается на окисление на стадии б).

В предпочтительном варианте частицы бурого угля измельчаются в диспергирующем устройстве до среднего размера не более 10 мкм, преимущественно менее 8 мкм, особенно предпочтительно менее 6 мкм, прежде всего менее 4 мкм. Преимущество измельчения частиц бурого угля состоит в явном увеличении реакционной поверхности и получении частиц со сравнительно однородным их распределением по средней крупности, что способствует проводимой на стадии б) реакции окисления.

Под средним размером частиц согласно настоящему изобретению подразумевается среднеобъемный, т.е. усредненный по объему, размер частиц. Его согласно настоящему изобретению определяют по методу дифракции лазерного излучения, если не указано иное или если для специалиста из контекста не очевиден иной метод определения размеров частиц. При использовании метода дифракции лазерного излучения распределение частиц по размерам определяют, измеряя интенсивность рассеянного лазерного излучения, проходящего сквозь диспергированную пробу, в зависимости от угла рассеяния. Размер частиц выражают в виде диаметра шаров одинакового объема. В том случае, если по техническим причинам определение среднего размера частиц по методу дифракции лазерного излучения невозможно, размер частиц определяют с помощью микроскопа, определяя наибольший диаметр и при необходимости усредняя полученные значения.

Среднеобъемный размер частиц можно согласно настоящему изобретению определять по следующей методике.

Из циркуляционной системы отбирают пробу суспензии бурого угля (100 мл), в течение 15 мин перемешивают ее в химическом стакане магнитной мешалкой и затем в течение 10 с обрабатывают ультразвуком. Средний размер частиц в подготовленной таким путем пробе определяют по методу дифракции лазерного излучения, используя, например, анализатор размеров частиц LS200 фирмы Beckmann Coulter.

Диспергирующее устройство, которое используется при осуществлении предлагаемого в изобретении способа, имеет по меньшей мере одну камеру диспергирования, а также по меньшей мере один выпуск для жидкого материала, через который в камеру диспергирования подаются водный раствор аммиака, а также при определенных условиях рецикловый продукт со стадии б). Камера диспергирования имеет далее по меньшей мере один выпуск для диспергируемого твердого материала, через который в камеру диспергирования подаются частицы бурого угля. Помимо этого камера диспергирования имеет по меньшей мере один выпуск, через который из камеры диспергирования отводится смесь из частиц бурого угля и водного раствора аммиака.

В предпочтительном варианте измельчение частиц бурого угля осуществляется в диспергирующем устройстве с системой из ротора, статора и зубчатого венца на том и другом, которая может иметь различную ширину зазора между ротором и статором, что позволяет путем выбора соответствующей системы подобного типа задавать степень измельчения. Подобные системы известны в уровне техники и имеются в продаже.

Диспергирующее устройство, которое используется при осуществлении предлагаемого в изобретении способа, преимущественно представляет собой замкнутую систему, благодаря чему предотвращается газообмен с внешней средой.

Диспергирующее устройство может, например, представлять собой одну из моделей серии MT-VP. Такие устройства серии MT-VP представляют собой системы, которые описаны в публикации ЕР 1674151 А1, соответственно публикации ЕР 1674151 В1, которые включены в настоящее описание в качестве ссылки. Устройства серии MT-VP способны работать с производительностью от 1000 до 70000 л/ч. При этом частицы бурого угля всасываются под действием разрежения, как это более подробно в ЕР 1674151 В1, в камеру диспергирования, где они смешиваются с водным раствором аммиака. Устройства серии MT-VP позволяют всасывать частицы бурого угля в камеру диспергирования в количестве от 70 до 3500 кг/ч.

Альтернативно устройствам серии MT-VP в качестве диспергирующего устройства можно также, например, использовать устройства фирмы YTRON, в частности устройство с обозначением YTRON-ZC.

В камере диспергирования жидкость тем или иным способом приводится в движение, в результате чего происходит перемешивание частиц бурого угля и водного раствора аммиака, а также при определенных условиях рециклового продукта со стадии б) при одновременном измельчении частиц бурого угля. Камера диспергирования выполнена при этом таким образом, что режим движения потока в ней обычно носит турбулентный характер и тем самым способствует диспергированию твердого материала в жидкости. В процессе интенсивного перемешивания происходит интенсивное смачивание частиц бурого угля водным раствором аммиака. Благодаря этому прежде всего при применении бурого угольной пыли практически полностью исключается опасность комкования. В предпочтительном варианте выпуск из камеры диспергирования соединен со впуском для жидкого материала таким образом, что возможно многократное пропускание жидкости через камеру диспергирования. Подобная рециркуляция позволяет постепенно повышать концентрацию частиц бурого угля в водном растворе аммиака и/или достичь особо гомогенного распределения частиц бурого угля в водном растворе аммиака.

Дополнительно уже в диспергирующее устройство, прежде всего в его камеру диспергирования, и тем самым в поток жидкости можно добавлять окислитель. В качестве такого окислителя можно использовать, например, кислородсодержащий газ, выбранный из кислорода, обогащенного кислородом воздуха и воздуха. Помимо этого в качестве такого окислителя можно использовать, например, озон или пероксид водорода, преимущественно водный раствор пероксида водорода. Предпочтительно же добавление кислородсодержащего газа, прежде всего воздуха.

Циркуляционный насос в контуре диспергирования перекачивает через него смесь из частиц бурого угля и водного раствора аммиака. Как уже отмечалось выше, циркуляционный насос уже может быть частью диспергирующего устройства. Циркуляционный насос всасывает при этом суспензию из рециркуляционной емкости и нагнетает ее в диспергирующее устройство.

После прохождения диспергирующего устройства суспензия бурого угля вновь попадает в рециркуляционную емкость. Из нее и тем самым из контура диспергирования непрерывно отбирается полученная в диспергирующем устройстве суспензия бурого угля и подается на стадию б). Во избежание седиментации рециркуляционная емкость в предпочтительном варианте оснащена дополнительными мешалками. Под такими мешалками могут подразумеваться также мешалки для вмешивания газов, обеспечивающие возможность добавления газов, например воздуха, кислорода или CO_2 .

Интенсивное перемешивание частиц бурого угля и водного раствора аммиака, а также при определенных условиях рециклового продукта со стадии б), осуществляемое на стадии а), позволяет использовать на этой стадии а), например, до 30 мас.% частиц бурого угля на 70 мас.% водного раствора аммиака, в каждом случае в пересчете на общую массу смеси из частиц бурого угля и водного раствора аммиака. В предпочтительном варианте используют по меньшей мере 10 мас.% частиц бурого угля на 90 мас.% водного раствора аммиака, более предпочтительно по меньшей мере 12 мас.% частиц бурого угля на 88 мас.% водного раствора аммиака, еще более предпочтительно по меньшей мере 14 мас.% частиц бурого угля на 86 мас.% водного раствора аммиака, еще более предпочтительно по меньшей мере 16 мас.% частиц бурого угля на 84 мас.% водного раствора аммиака, еще более предпочтительно 18 мас.% частиц бурого угля на 82 мас.% водного раствора аммиака, еще более предпочтительно 20 мас.% частиц бурого угля на 80 мас.% водного раствора аммиака, еще более предпочтительно 25 мас.% частиц бурого угля на 75 мас.% водного раствора аммиака, в каждом случае в пересчете на общую массу смеси из частиц бурого угля и водного раствора аммиака.

Средняя продолжительность пребывания смеси из частиц бурого угля и водного раствора аммиака, а также при определенных условиях рециклового продукта со стадии б) в диспергирующем устройстве может, например, составлять до 6 ч. При такой продолжительности пребывания происходит интенсивное смачивание и измельчение частиц бурого угля. В предпочтительном варианте средняя продолжительность пребывания смеси из частиц бурого угля и водного раствора аммиака, а также при определенных условиях рециклового продукта со стадии б) в диспергирующем устройстве составляет от 30 до 300 мин, более предпочтительно от 45 до 240 мин, особенно предпочтительно от 60 до 180 мин, и лишь по истечении этого времени из контура диспергирования отбирается полученная суспензия и подается на стадию б). Средняя продолжительность пребывания рассчитывается, как это принято при проведении процесса в непрерывном режиме, на основании общего объема диспергирующего устройства и на основании объема, подаваемого в него, соответственно отбираемого из него материала (например, при объеме диспергирующего устройства 100 л и при подаче в него, соответственно отборе из него материала с расходом 25 л/ч средняя продолжительность пребывания составила бы 4 ч).

Полученная на стадии а) суспензия бурого угля обычно подается на стадию б) из рециркуляционной емкости контура диспергирования. На стадии б) суспензия, полученная на стадии а), смешивается в окислительном реакторе с кислородсодержащим окислителем при температуре ниже 100°C.

В предпочтительном варианте температура, при которой полученная на стадии а) суспензия подвергается окислению в окислительном реакторе, составляет по меньшей мере 50°C, более предпочтительно от 60 до 90°C, особенно предпочтительно от 70 до 80°C.

Под используемым на стадии б) кислородсодержащим окислителем подразумевается преимущественно кислородсодержащий (O_2 -содержащий) газ, который выбран из кислорода, обогащенного кислородом воздуха и воздуха. Альтернативно этому в качестве такого кислородсодержащего окислителя можно также использовать озон или пероксид водорода. В предпочтительном варианте кислородсодержащий окислитель вводят непосредственно в суспензию, например при использовании газообразного окислителя - путем введения газа в реакционную смесь под повышенным давлением, как это более детально описано ниже.

При использовании газа в качестве кислородсодержащего окислителя, т.е., например, кислорода, обогащенного кислородом воздуха, воздуха или озона, его в предпочтительном варианте вводят посредством газодозатора непосредственно в суспензию под повышенным давлением до 0,8 МПа (8 бар). Выражение "повышенное давление" согласно настоящему изобретению означает, что давление, под которым подают кислородсодержащий газообразный окислитель, превышает нормальное давление. Нормальное давление соответствует давлению 101325 Па или 1,01325 бар. В соответствии с этим при осуществлении предлагаемого в изобретении способа кислородсодержащий газ подают под давлением более 0,101325 МПа (более 1,01325 бар), при этом кислородсодержащий газ можно подавать под повышенным давлением величиной до 0,8 МПа (8 бар). В предпочтительном варианте кислородсодержащий газ подают под повышенным давлением по меньшей мере 0,15 МПа (1,5 бар). Более предпочтительно повышенное давление от 0,2 до 0,8 МПа (от 2 до 8 бар), еще более предпочтительно повышенное давление от 0,3 до 0,7 МПа (от 3 до 7 бар), а особенно предпочтительно повышенное давление от 0,4 до 0,6 МПа (от 4 до 6 бар).

Газодозатор может представлять собой, например, сопловую трубку ("копье"), газоподающее кольцо или мешалку для вмешивания газов, которые находятся в реакторе и контактируют с суспензией, соответственно погружены в нее. В предпочтительном варианте газодозатор представляет собой мешалку для вмешивания газов, которой суспензия одновременно может перемешиваться в реакторе, что способствует введению кислородсодержащего газообразного окислителя в суспензию и тем самым протеканию реакции окисления.

Альтернативно этому кислородсодержащий окислитель можно также добавлять в растворе, например в виде водного раствора пероксида водорода. Помимо этого газообразные окислители также можно добавлять в растворе, преимущественно в водном растворе.

Окислительный реактор обычно также работает под повышенным давлением, которое несколько ниже давления, под которым вводят кислородсодержащий газ (если используют таковой). В предпочтительном варианте окислительный реактор работает под давлением от свыше 0,101325 МПа (1,01325 бар) (нормальное давление) до 0,7 МПа (7 бар), более предпочтительно до 0,6 МПа (6 бар).

Кроме того, при окислении на стадии б) можно использовать катализаторы, повышающие активность окислителя.

В предпочтительном варианте окисление на стадии б) осуществляется кислородсодержащим газом, выбираемым из кислорода, обогащенного кислородом воздуха и воздуха. Особенно предпочтительно окисление (сжатым) воздухом, что способствует повышению экономической эффективности предлагаемого в изобретении способа.

Средняя продолжительность пребывания суспензии в окислительном реакторе составляет преимущественно от 15 до 300 мин, более предпочтительно от 30 до 240 мин, особенно предпочтительно от 45 до 120 мин. В результате окисления полученной на стадии а) суспензии кислородсодержащим окислителем за этот период времени образуется суспензия, которая содержит продукт окисления полученной на стадии а) суспензии. Полученную на стадии б) суспензию называют согласно изобретению "продуктсодержащей суспензией", которая, как следует из этого названия, содержит продукт окисления.

Перемешивание реакционной смеси в окислительном реакторе осуществляется путем ее механического перемешивания, например уже упоминавшейся выше мешалкой для вмешивания газов или иными распространенными перемешивающими устройствами, которыми может быть снабжен окислительный реактор. Механическое перемешивание реакционной смеси способствует равномерному развитию реакции окисления и предотвращает седиментацию в окислительном реакторе.

Используемый на стадии б) окислительный реактор дополнительно может быть также соединен с еще одним контуром диспергирования, в который может подаваться суспензия бурого угля и из которого она может вновь возвращаться в окислительный реактор. Дополнительные перемешивание и измельчение частиц бурого угля в еще одном контуре диспергирования способствует дальнейшей гомогенизации суспензии, что, в свою очередь, также положительно влияет на реакцию окисления и способствует ее протеканию, благодаря чему в конечном итоге возможно дальнейшее влияние на соотношение между формами, в которых азот химически связан в продукте. Такой еще один контур диспергирования может представлять собой контур, аналогичный описанному выше в отношении стадии а) предлагаемого в изобретении способа, и поэтому повторные пояснения можно опустить.

Избыточный газ (кислородсодержащий газообразный окислитель и/или аммиак) в предпочтительном варианте вновь подают непосредственно в суспензию. Избыточный газ можно также в регулируемом режиме отбирать из реактора и подавать на газоочистку, соответственно на рекуперацию аммиака. Реку-

перированный аммиак можно (повторно) использовать для приготовления его водного раствора, применяемого на стадии а). Такие меры способствуют повышению экономической эффективности предлагаемого в изобретении способа.

Как уже пояснялось выше, стадия б) отличается тем, что в реактор непрерывно подают определенный объем суспензии со стадии а), а из реактора непрерывно отбирают определенный объем продуктосодержащей суспензии и либо подают ее на сушку на стадии в), либо возвращают на стадию а). Поскольку тем самым в реактор непрерывно подают неокисленный материал, т.е. неокисленную суспензию из частиц бурого угля и водного раствора аммиака, при осуществлении предлагаемого в изобретении способа не требуется прерывать подвод газообразного окислителя, а реакцию окисления можно проводить в непрерывном режиме, не прекращая ее.

Дополнительно реактор может быть оснащен одним или несколькими перемешивающими устройствами, которые обеспечивают дальнейшее перемешивание суспензии из частиц бурого угля и водного раствора аммиака в процессе подачи в нее газа, что способствует развитию реакции окисления и предотвращает седиментацию.

Окисленная продуктосодержащая суспензия непрерывно отбирается из реактора, например, в промежуточную емкость. Такая промежуточная емкость находится под нормальным давлением. Во избежание седиментации промежуточная емкость в предпочтительном варианте оснащена дополнительными мешалками. Под такими мешалками могут подразумеваться также мешалки для вмешивания газов, обеспечивающие возможность добавления других газов, например CO_2 .

Полученную на стадии б) продуктосодержащую суспензию можно полностью подавать на стадию в). Альтернативно этому продуктосодержащую суспензию можно также частично подавать вновь на стадию а), где она смешивается с исходными материалами, т.е. частицами бурого угля и водным раствором аммиака, а частично - на стадию в). В одном из предпочтительных вариантов отводимую с этой стадии б) продуктосодержащую суспензию полностью подают на стадию в). Частичный возврат продуктосодержащей суспензии на стадию а) не является предпочтительным.

Стадия в) представляет собой стадию сушки. Сушку проводят при температуре выше 50°C , предпочтительно выше 60°C , особенно предпочтительно выше 70°C , при этом максимальная температура сушки преимущественно составляет 120°C .

Средняя продолжительность пребывания на стадии сушки обычно составляет менее 20 ч, предпочтительно менее 10 ч, особенно предпочтительно менее 8 ч.

Сушку можно проводить под нормальным или пониженным давлением, а в предпочтительном варианте ее проводят под нормальным давлением. Очевидно, что возможна также многоступенчатая сушка при давлении разных уровней на различных ступенях.

В процессе сушки образуется продукт с остаточным влагосодержанием максимум 30 мас.% в пересчете на общую массу высушенного продукта. В предпочтительном варианте высушенный продукт имеет остаточное влагосодержание 25 мас.%, особенно предпочтительно максимум 20 мас.% в пересчете на его общую массу.

Образующийся при сушке выпар (вторичный пар) из аммиака и водяного пара в предпочтительном варианте очищают путем перегонки с получением очищенной воды и аммиака, которые можно использовать для приготовления водного раствора аммиака, каковой раствор можно вновь подавать в осуществляемый по предлагаемому в изобретении способу процесс, прежде всего на стадию а). Подобный подход способствует повышению экономической эффективности предлагаемого в изобретении способа.

Путем регулирования продолжительности и температуры сушки можно модифицировать свойства продукта касательно соотношения в нем между формами, в которых химически связан азот.

В одном из предпочтительных вариантов сушку продуктосодержащей суспензии проводят в комбинированной контактно-флюидизационной сушилке (сушилке на основе технологии CFT, от англ. Combined Fluidization Technology, технология, сочетающая сушку в псевдоожиженном слое с контактной сушкой). Путем регулирования частоты вращения такой комбинированной контактно-флюидизационной сушилки возможно дальнейшее модифицирование свойств продукта касательно соотношения в нем между формами, в которых химически связан азот.

Помимо этого в процессе сушки на стадии в) и/или на стадии г) в продуктосодержащую суспензию можно целенаправленно добавлять макро- и микроэлементы, бактерии, грибы и влагоаккумулирующие средства на минеральной или синтетической основе, такие, например, как бентонит, и таким путем влиять на свойства продукта.

Макро- и микроэлементы, служащие питательными веществами для растений, представляют собой общеизвестные термины и более подробно описаны, например, у H.J. Fiedler и H. Reissig в "Lehrbuch der Bodenkunde", изд-во Gustav Fischer Verlag Jena, 1964, с. 234, раздел "Pflanzennährstoffe des Bodens". В соответствии с этим под макроэлементами, называемыми также основными питательными веществами, подразумеваются питательные вещества, которые участвуют в построении тканей тела растений и на которые при этом приходится наибольшая массовая доля. К макроэлементам относятся помимо прочего азот (N), фосфор (P) и калий (K). Под микроэлементами в данном случае подразумеваются химические элементы, которые незаменимы в отношении питания растений и обмена веществ в них, но которые в

отличие от макроэлементов необходимы лишь в малых количествах, как, например, железо (Fe), марганец (Mn) или бор (B).

Дополнительно на стадии сушки в) можно также примешивать агломерирующую добавку. Агломерирующая добавка обеспечивает агломерацию продукта в процессе сушки и получение мелкозернистого непылящего продукта. Подобный продукт особенно предпочтителен для применения в качестве удобрения.

На последней стадии предлагаемого в изобретении способа, т.е. на стадии г), охлаждают полученный на стадии в) продукт. В предпочтительном варианте охлаждение продукта на стадии г) проводят во вращающемся барабане. Он, например, имеет диаметр от 0,5 до 1,5 м и длину от 2 до 5 м и вращается со скоростью до 20 об/мин.

Дополнительно в процессе охлаждения на стадии г) также можно примешивать агломерирующую добавку, которая оказывает дальнейшее влияние на свойства продукта в отношении крупности его частиц (зернистость). Таким путем можно также повышать механическую стабильность продукта. Поэтому в предпочтительном варианте агломерирующую добавку примешивают на стадии в) и дополнительно также на стадии г).

В предпочтительном варианте высушенный продукт охлаждают до температуры ниже 50°C, особенно предпочтительно до комнатной температуры (20-30°C). Продолжительность охлаждения составляет обычно от 10 до 240 мин, преимущественно от 20 до 180 мин, особенно предпочтительно от 30 до 120 мин.

Среднюю продолжительность пребывания в системе (в которой осуществляют стадии а)-г)) можно гибко варьировать путем регулирования. Начиная с перемешивания исходных бурого угля и водного раствора аммиака на стадии а) и заканчивая получением высушенного и охлажденного продукта на стадии г) средняя продолжительность пребывания составляет обычно от 90 мин до 30 ч, преимущественно от 2 до 24 ч, особенно предпочтительно от 3 до 12 ч.

Кроме того, путем регулирования можно гибко варьировать среднюю продолжительность пребывания на каждой стадии, что позволяет целенаправленно влиять на свойства продукта в отношении общего содержания в нем азота, соотношения между формами, в которых химически связан азот, и концентрации тех или иных добавок.

Помимо этого на каждой стадии предлагаемого в изобретении способа возможен подвод дополнительных газов, например CO₂, для влияния на соотношение между формами, в которых азот химически связан в продукте.

Таким образом, в целом предлагаемый в изобретении способ позволяет целенаправленно управлять его стадиями, что относится к пропускной способности по исходным материалам и затратам энергии, а также позволяет тем самым целенаправленно регулировать свойства продукта.

Полученные предлагаемым в изобретении способом продукты (органические удобрения с гумусовыми свойствами) характеризуются содержанием азота до 8 мас.% в пересчете на массу удобрения в сухом состоянии и отношением C:N от 7 до 15, предпочтительно от 8 до 15, более предпочтительно от 9 до 15. В предпочтительном варианте содержание азота в продуктах, полученных предлагаемым в изобретении способом, составляет по меньшей мере 4 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 5 мас.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 6 мас.%, в каждом случае в пересчете на массу удобрения в сухом состоянии.

Азот присутствует в продукте в разнообразных химически связанных формах (в виде разнообразных его химических соединений). Одна часть азота присутствует связанной в аммонийной форме, которая краткосрочно доступна растениям (от 10 до 41 мас.% в пересчете на общее содержание азота в продукте). Еще одна часть азота присутствует в виде прочно органически связанных форм (в виде органического азота), которые обладают долгосрочной доступностью растениям (от 4 до 73 мас.% в пересчете на общее содержание азота в продукте). Еще одна часть азота присутствует в амидной форме, которая среднесрочно доступна растениям (от 14 до 21 мас.% в пересчете на общее содержание азота в продукте).

Формы, в которых химически связан азот, различаются между собой своей гидролизуемостью. Связанный в аммонийной форме азот легко поддается отщеплению в виде аммиака суспендированным в воде оксидом магния (MgO), тогда как органически связанные формы азота труднее поддаются гидролизу. Ту часть, которая присутствует в амидной форме, можно обычным образом гидролизовать разбавленным натровым щелоком в условиях перегонки с водяным паром. Не гидролизуемую в этих экспериментальных условиях часть составляет прочно органически связанный азот.

Пример осуществления изобретения

Из расходной емкости непрерывно отбирается буроугольная пыль с расходом 100 кг/ч и подается в диспергирующее устройство (модель Ytron ZC), которое является частью циркуляционной системы, которая помимо диспергирующего устройства содержит также рециркуляционную емкость и циркуляционный насос.

Через рециркуляционную емкость в циркуляционную систему непрерывно подается 5%-ный водный раствор аммиака с образованием в результате смеси, которая в пересчете на ее общую массу состоит на 20 мас.% из буроугольной пыли и на 80 мас.% из раствора аммиака. Эта смесь перекачивается через

циркуляционную систему при средней продолжительности пребывания в ней 180 мин, при этом происходит интенсивное перемешивание и измельчение частиц бурого угля.

Полученная суспензия бурого угля непрерывно отбирается из рециркуляционной емкости и подается в окислительный реактор.

Окислительный реактор представляет собой сосуд с полезным объемом 2,5 м³ и оснащен также мешалкой для вмешивания газов. В этом реакторе суспензия бурого угля при средней продолжительности пребывания 120 мин подвергается при перемешивании и при давлении 0,3 МПа (3 бар) и температуре 70°C взаимодействию со сжатым воздухом. Окисленная продуктосодержащая суспензия непрерывно отбирается из реактора в промежуточную емкость, которая при этом находится под нормальным давлением.

Из промежуточной емкости продуктосодержащая суспензия непрерывно переводится в комбинированную контактно-флюидизационную сушилку и подвергается в ней при средней температуре 100°C и при средней продолжительности пребывания 10 ч сушке до остаточной влажности 25 мас.% в пересчете на общую массу высушенного продукта. Средняя продолжительность пребывания вычисляется на основании объема сушилки (3000 л) и отбираемого из нее количества высушенного продукта (300 л/ч). Образовавшийся при этом выпар подвергается очистке путем промывки и перегонки. Получаемый в результате этого водный раствор аммиака возвращают в процесс. В процессе сушки к продукту примешивают агломерирующую добавку для образования агломерата.

После сушки агломерированный продукт охлаждается в медленно вращающемся барабане и при необходимости может при этом подвергаться дополнительной агломерации путем дальнейшего примешивания агломерирующей добавки. В конце стадии охлаждения продукт имеет комнатную температуру (20-30°C).

Содержание азота в полученном таким способом продукте определяют аналитическим путем.

Элементный анализ:

C 58,8%

H 5,1%

N 5,5%

S 0,7%

Формы, в которых химически связан азот (в мас.% в пересчете на общее содержание азота):

аммонийный азот 32,7 мас.%

органический азот 54,5 мас.%

амидный азот 12,7 мас.%

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ приготовления органического удобрения с гумусовыми свойствами путем окислительной и аммонизационной обработки бурого угля, при этом такое органическое удобрение характеризуется содержанием азота до 8 мас.% в пересчете на массу удобрения в сухом состоянии и отношением C:N в пределах от 7 до 15, отличающийся тем, что его осуществляют в непрерывном режиме, выполняя следующие стадии:

а) частицы бурого угля и водный раствор аммиака подают в качестве исходных материалов в контур диспергирования с диспергирующим устройством, рециркуляционной емкостью и циркуляционным насосом, и эти исходные материалы диспергируют при одновременном измельчении частиц бурого угля до образования суспензии из частиц бурого угля и водного раствора аммиака, которую отбирают из контура диспергирования и подают на стадию б),

б) полученную на стадии а) суспензию подвергают в окислительном реакторе окислению кислородсодержащим окислителем при температуре ниже 100°C с образованием при этом продуктосодержащей суспензии, которую подают полностью на стадию в) или частично на стадию в) и частично на стадию а) в качестве исходного материала,

в) полученную на стадии б) продуктосодержащую суспензию подвергают сушке при температуре выше 50°C до остаточного влагосодержания максимум 30 мас.% в пересчете на общую массу высушенного продукта,

г) полученный на стадии в) высушенный продукт охлаждают.

2. Способ по п.1, при осуществлении которого на стадии а) используют частицы бурого угля со средним размером более 10 мкм, которые измельчают в диспергирующем устройстве до частиц размером не более 10 мкм.

3. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого концентрация используемого на стадии а) водного раствора аммиака составляет до 10 мас.% в пересчете на общую массу этого водного раствора аммиака.

4. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого на стадии а) использу-

ют до 30 мас.% частиц бурого угля на 70 мас.% водного раствора аммиака, в каждом случае в пересчете на общую массу смеси из частиц бурого угля и водного раствора аммиака.

5. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого средняя продолжительность пребывания смеси из частиц бурого угля и водного раствора аммиака в диспергирующем устройстве на стадии а) составляет от 30 до 300 мин.

6. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого в суспензию из частиц бурого угля и водного раствора аммиака на стадии а) дополнительно вводят кислородсодержащий окислитель, выбираемый из кислорода, обогащенного кислородом воздуха, воздуха, озона и пероксида водорода.

7. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого в качестве используемого на стадии б) кислородсодержащего окислителя применяют кислородсодержащий газ, выбираемый из кислорода, обогащенного кислородом воздуха, воздуха и озона, или пероксид водорода.

8. Способ по п.7, при осуществлении которого в качестве используемого на стадии б) кислородсодержащего окислителя применяют кислородсодержащий газ, выбираемый из кислорода, обогащенного кислородом воздуха, воздуха и озона, который вводят в суспензию посредством газодозатора под повышенным давлением величиной до 0,8 МПа.

9. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого средняя продолжительность пребывания полученной на стадии а) суспензии в окислительном реакторе составляет от 15 до 300 мин.

10. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого окислительный реактор дополнительно соединен с еще одним диспергирующим устройством.

11. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого окислительный реактор работает под повышенным давлением величиной до 0,7 МПа.

12. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого полученную на стадии б) продуктосодержащую суспензию полностью подают на стадию в).

13. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого полученный на стадии в) выпар из аммиака и водяного пара очищают путем перегонки.

14. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого на стадии в) и/или на стадии г) дополнительно примешивают агломерирующую добавку.

15. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого в продуктосодержащую суспензию в процессе сушки на стадии в) и/или на стадии г) дополнительно добавляют макроэлементы, микроэлементы или влагоаккумулирующие средства.

16. Способ по одному из предыдущих пунктов, при осуществлении которого сушку продуктосодержащей суспензии на стадии в) проводят в комбинированной контактно-флюидизационной сушилке и/или высушенный продукт охлаждают на стадии г) во вращающемся барабане.

